

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	PSiP-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と反応
Title(English)	
著者(和文)	喜来直裕
Author(English)	Naohiro Kirai
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9019号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9019号, Conferred date:2013/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 24 年度 学位論文

PSiP ピンサー型配位子を有するポリルパラジウム錯体の合成と反応

東京工業大学大学院理工学研究科
化学専攻 博士課程

喜来 直裕

目次

序論	1
----	---

本論

第 1 章「 <i>PSiP</i> ピンサー型パラジウム錯体触媒を用いたアルケンの脱水素ボリル化反応の開発」	
---	--

緒言	16
本論 第 1 節	25
第 2 節	37

第 2 章「 <i>PSiP</i> ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と、その生成機構の解明」	
--	--

緒言	58
本論 第 1 節 5 配位ボリルパラジウム錯体の合成	60
第 2 節 5 配位ボリルパラジウム錯体の異性化に関する速度論解析	75
第 3 節 <i>PSiP</i> ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の生成機構解明	88
第 4 節 <i>PSiP</i> ピンサー型パラジウム触媒を用いる非対称ジボロン合成法の開発	113

総括	119
----	-----

引用文献	125
------	-----

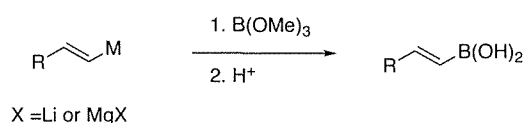
Experimental Section	127
----------------------	-----

序論

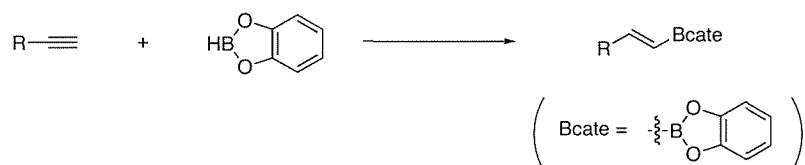
有機ボロン酸は、水や空気に対して安定で長期保存も可能であり、有機ホウ素化合物の中でも特に取り扱いやすい化合物である。これらの化合物はただ安定だけでなく、ホウ素原子上の空の p 軌道を利用してボラートを形成することにより炭素求核剤としても機能し、様々な結合形成が可能となる。例えば、酸化反応によるアルコール合成や転位反応による炭素-炭素結合形成、さらには Petasis 反応に代表される求核付加反応や鈴木-宮浦反応といったクロスカップリング反応など多様な分子変換が可能であり、有用な合成中間体として広く利用されている¹。

これら有機ボロン酸の調製法としては、有機リチウム、マグネシウム反応剤とホウ酸トリアルキルとの求核置換反応による合成法や、不飽和結合のヒドロホウ素化反応による合成法が古くから利用されている (Scheme 1, 2)。

Scheme 1



Scheme 2

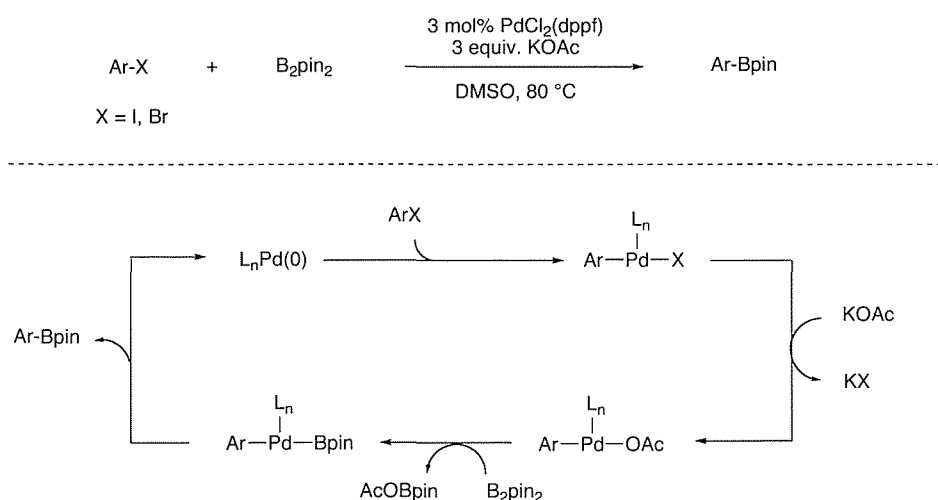


しかし近年、医薬品や機能性材料の開発研究において有機ボロン酸の合成中間体としての重要性が高まるにつれ、従来法では合成困難な有機ボロン酸の合成法開発や、より効率的な合成法の開発が求められるようになってきた。なかでも大きく発展したのは、遷移金属錯体触媒を用いる有機ボロン酸合成法であろう。現在、様々な金属触媒を用いることで多岐にわたる反応が可能となっており、例えばイリジウム触媒など

を用いる炭素-水素結合の直接ボリル化反応²や、白金触媒によるアルキンのジボリル化³など、実用的なボロン酸誘導体合成手法が数々報告されている。本序論では、遷移金属錯体の中でも特に酸化還元能に富み多様な反応を可能とするパラジウム触媒に着目し、これを用いるボロン酸誘導体合成反応について、これまでの研究を概説する。

パラジウム触媒を用いるボロン酸合成反応のなかで広く利用されているのは、ハロゲン化アリールやハロゲン化アルケニルとジボロンとのカップリング反応によりボロン酸誘導体を得る、石山-宮浦ボリル化反応であろう⁴。この反応では、ハロゲン化アリールの 0 価パラジウム錯体への酸化的付加により生成するパラジウム(II)錯体から、添加剤である KOAc とパラジウム上のハロゲン配位子とが交換しパラジウムアセタート錯体となった後、ジボロンとのトランスメタル化が進行することでアリール(ボリル)パラジウム錯体が生成する。これが、炭素-水素結合の還元的脱離を起こすことでアリールボロン酸エステルが得られると共に、0 価パラジウム錯体が再生し反応が触媒的に進行する(Scheme 3)。

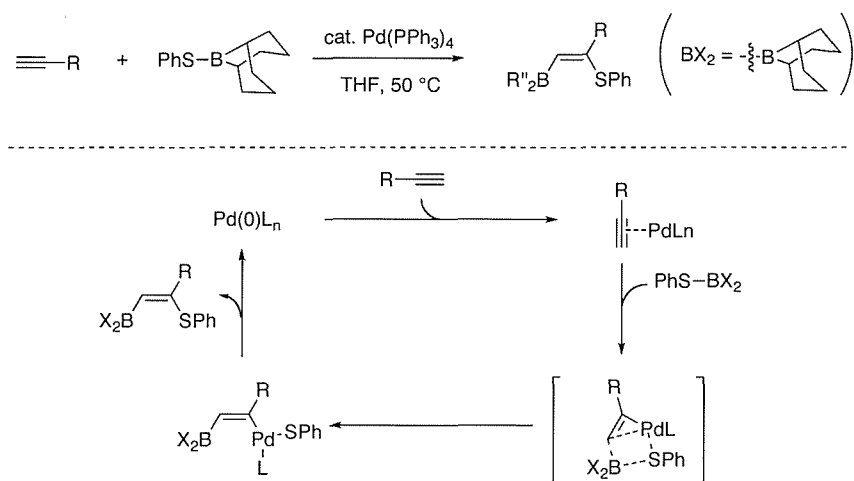
Scheme 3



Scheme 1 に挙げたような、有機マグネシウム、リチウム反応剤とホウ酸トリアルキルとの反応も、有機ハロゲン化物を有機ボロン酸に変換する合成反応であるが、その高い求核性と塩基性から官能基許容性に乏しく、反応性官能基を有するボロン酸を合成する際にはそれらの保護が必要となる。一方、石山・宮浦ホウ素化はその穏和な反応条件から官能基許容性が高く、エステルやケトン、アミン部位を有する基質にも適用可能である。また有機ハロゲン化物としては高反応性の臭化物やヨウ化物に加え、最近ではフェノールから容易に合成可能なその代替品であるトリフラート誘導体や、さらには安価な塩化物も、配位子として電子供与能の高い $t\text{-Bu}_3\text{P}^5$ やカルベン配位子⁶ を用いることにより反応基質として用いるようになり、実用性を兼ね備えた優れた合成反応となっている。

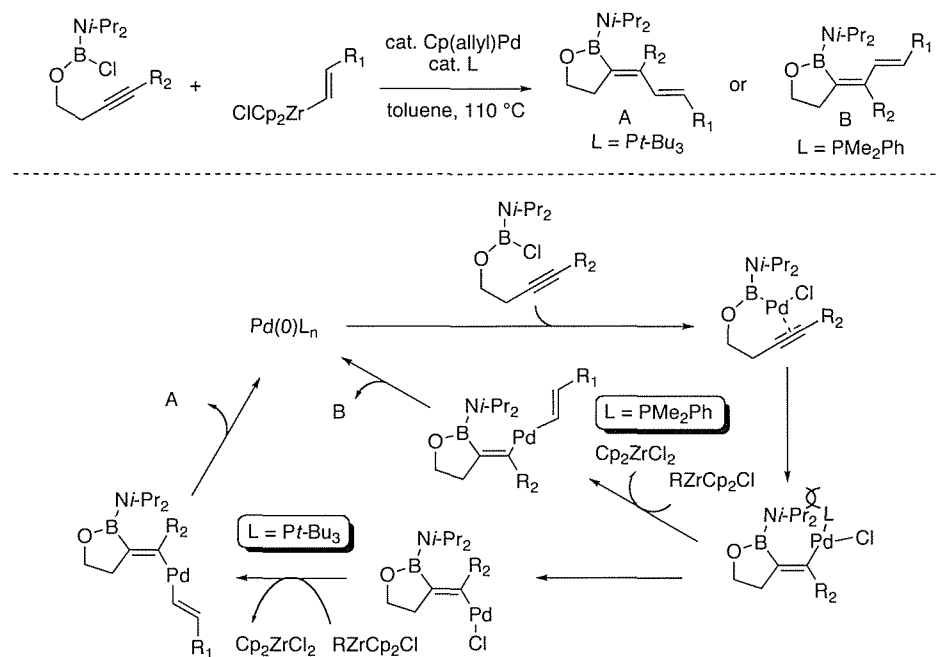
これとは異なる形式のパラジウム触媒ボリル化反応として、ホウ素-ヘテロ原子結合の不飽和炭化水素への付加反応が挙げられる。これは一般には、ホウ素-ヘテロ原子結合がパラジウム(0)錯体に酸化的付加し、そのホウ素-パラジウム結合へ不飽和分子が挿入した後、ヘテロ原子-炭素結合の還元的脱離が起こることで進行するものと考えられる。このような反応として最初に報告されたのは、チオボランのアルキンへの付加反応である (Scheme 4)⁷。触媒量の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 存在下、アルキンに対してチオボランが位置選択的に付加し、*cis*-付加体が得られる。著者らは先述した酸化的付加を経由する反応機構を想定していたものの、後に諸熊らが行った理論計算によると、チオボランの $\text{Pd}(0)$ への酸化的付加が実際には起こりにくく、アセチレン配位錯体とチオボランとの擬似メタセシス反応を経てビニルパラジウム錯体が生成し、還元的脱離により生成物を与える経路が提唱されている⁸。

Scheme 4

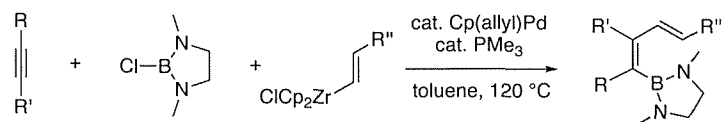


一方、ハロゲン-ホウ素結合はパラジウム(0)錯体へ酸化的付加を容易に起こすことが知られている。杉野目らは、分子内にアルキン部位を有するクロロボランから生成するボリルパラジウム(II)錯体へのアルキン挿入を利用して、立体選択的なアルケニルボロン酸エステル誘導体の合成手法を開発した(Scheme 5)⁹。アルキン挿入後に生じるアルケニル(クロロ)パラジウム(II)錯体からハロゲン化アルケニルが還元的脱離することは困難であり、有機ジルコニウム反応剤を添加しそのトランスメタル化を経由することで、ホウ素含有1,3-ジエン誘導体を高立体選択的に合成することに成功している。さらにこの反応では用いる配位子の嵩高さにより、生成物の立体選択性を制御することができるため、同一の基質から2種の立体異性体を高選択的に作り分けることが可能である。この後、この反応はクロロボランとアルキンの分子間反応、並びに分子内にアルケン部位を持つクロロボランを用いた反応へと展開されている(Scheme 6, 7)¹⁰。

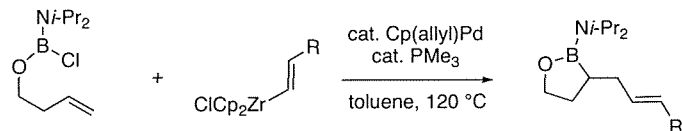
Scheme 5



Scheme 6

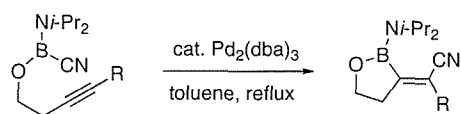


Scheme 7



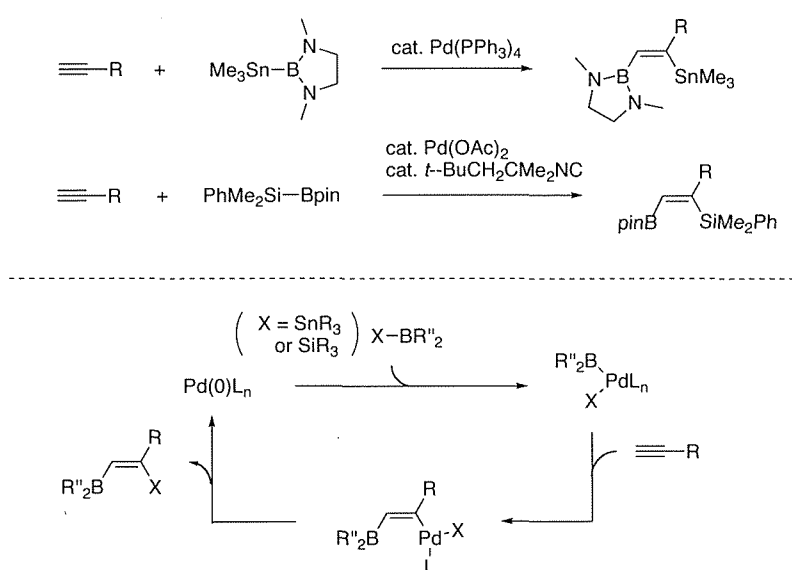
さらに分子内にアルキン部位を有するシアノボランを用いた場合、先と同様の機構でアルケニル(シアノ)パラジウム(II)錯体が生成する(Scheme 8)¹¹。この場合挿入反応の後、還元的脱離が問題なく進行するためシアノアルケンを高収率で得ることができる。またこの反応も分子間反応にまで展開されている¹²。

Scheme 8



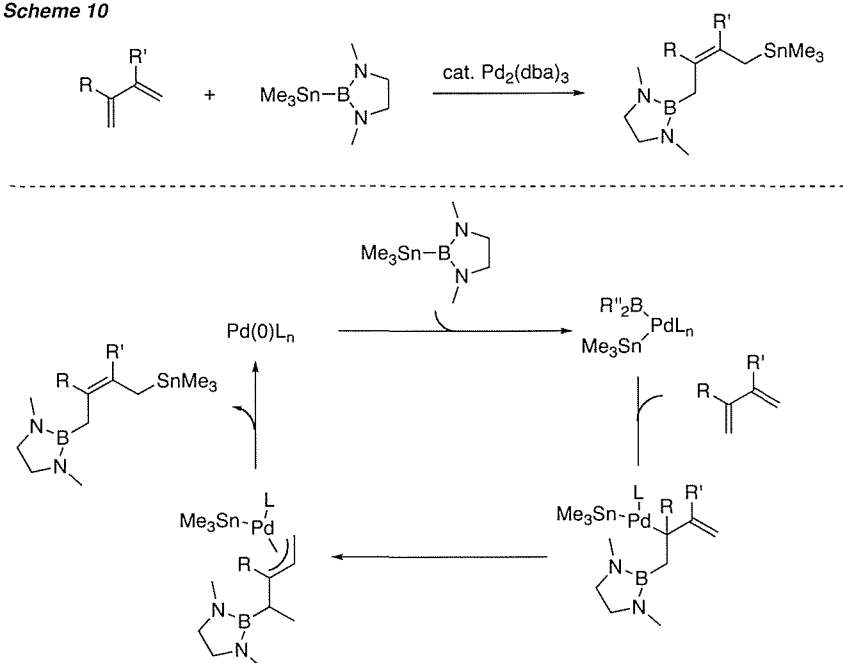
一方、上述のチオボランやハロボランなどだけでなく、より分極の小さいホウ素-スズ、あるいはホウ素-ケイ素結合化合物も同様の反応を起こすことが報告されている¹³。スタニルボランやシリルボランとアルキンに対し種々のパラジウム錯体を作作用させることで、ホウ素-スズ結合やホウ素-ケイ素結合がアルキンに対して付加したアルケンが生成する(Scheme 9)。これらの化合物は後の官能基変換や、さらなる炭素-炭素結合形成が可能な炭素-ホウ素結合、あるいは炭素-スズ(ケイ素)結合を併せ持っていることから、合成中間体として有用性が極めて高い。

Scheme 9

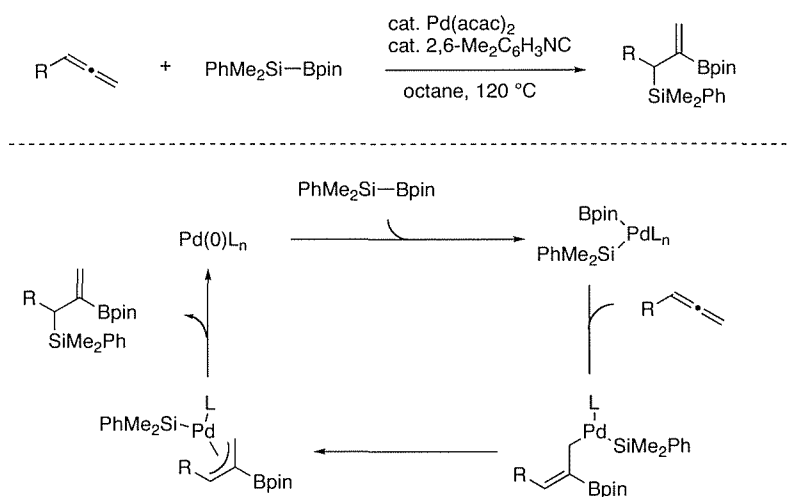


これらのスタニルボリル化やシリルボリル化反応は、アルキン以外の不飽和炭化水素との反応にも適用可能である。例えば、1,3-ジエンのスタニルボリル化や、エンインやアレシ、アルケシのシリルボリル化反応なども報告されている (Scheme 10, 11)。

Scheme 10



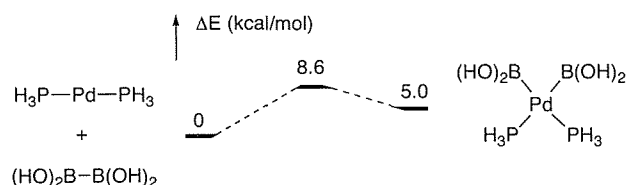
Scheme 11



一方、同様のインターエレメント結合であるホウ素-ホウ素結合に関しては、不飽和炭化水素への付加反応はパラジウム触媒を用いてはほとんど報告されていない。これは、パラジウムと同族の白金錯体がジボロンの酸化的付加に対し極めて高活性であることを考えると、いささか意外である。諸熊らが行った理論計算によると、0 価パラジウム錯体に対するジボロンの酸化的付加の活性化障壁は十分低いものの、生成物が不安定な吸熱反応であり熱力学的に不利であるためであると説明されている

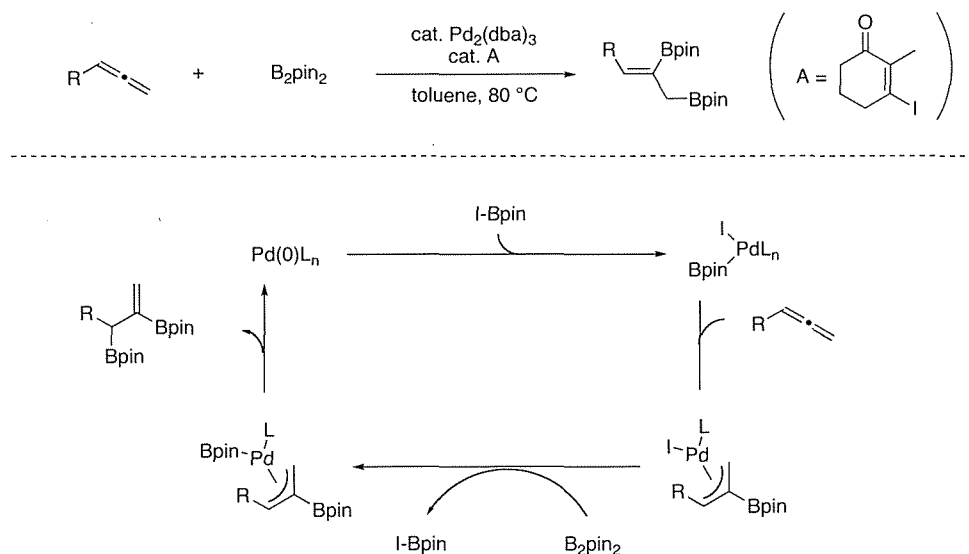
(Scheme 12)¹⁴。

Scheme 12



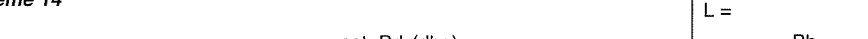
しかし 2001 年 Cheng らは、ヨウ化物共存下で $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 触媒を用いると、アレンに対するジボロンの付加反応が進行することを報告した(Scheme 13)¹⁵。しかし、推定反応機構はこれまでのものとは異なり、ヨードボランが 0 価パラジウム錯体へ酸化的付加を起こした後、ホウ素-パラジウム結合へのアレンの挿入とジボロンとのトランスメタル化を経由して π -アリル(ボリル)パラジウム錯体が生成し、これが還元的脱離を起こすことでジボリル化体が得られるものと考えられている。

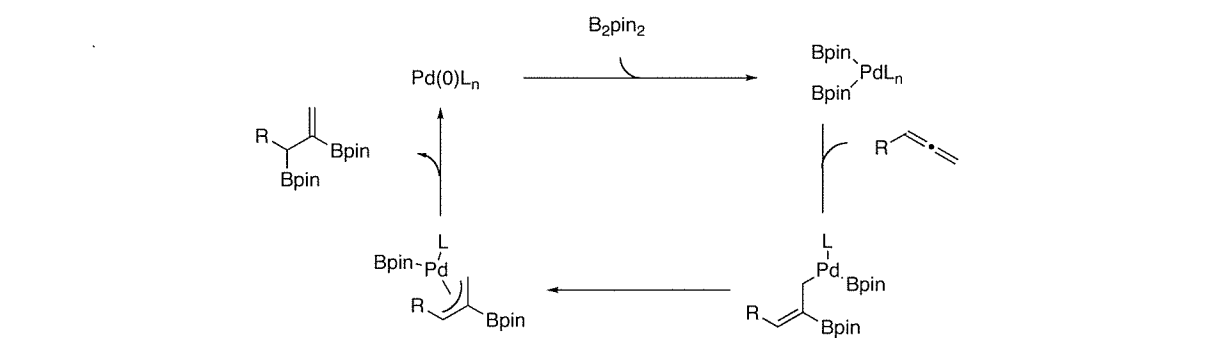
Scheme 13



ジボロンの酸化的付加を経由する付加反応を実現した初めての例は、2004 年に Morken らによって報告された(Scheme 14)¹⁶。ここでは PCy_3 のような電子豊富なホスフィン配位子を用いることでジボリルパラジウム(II)を安定化させることが鍵であり、アレンの挿入、続く還元的脱離によりジボリル化体が収率よく得られる。挿入の位置選択性は高く、アレンの内部側二重結合がジボリル化された生成物が選択的に生

Scheme 14



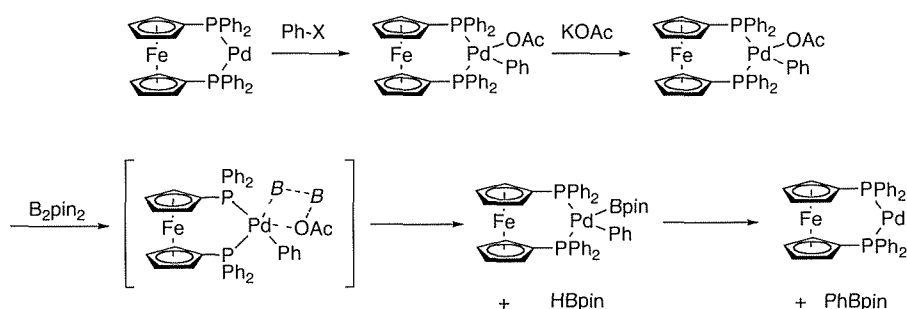


以上のように、パラジウム触媒を用いた代表的なボリル化反応を概説した。含ホウ素化合物の高い有用性から触媒的ボリル化反応の開発は極めて重要であり、特にここで紹介したパラジウム触媒反応は、多様な形式で、しかも合成化学的に有用なホウ素化合物を簡便に合成できることから、大きな注目を集めている。

ところで、このようにパラジウム触媒を用いたボリル化反応は数多いものの、その反応機構に着目すると、鍵活性種であるボリルパラジウム錯体の発生法については大きく分けて二通りしかない。一つ目は、石山・宮浦ホウ素化で利用されているようなヒドロキシ、アルコキシ、アセタート等酸素原子が結合した 2 価パラジウム塩とジボロンとのトランスメタル化反応である (Scheme 15)。石山・宮浦ホウ素化では、最初の酸化的付加で生じるハロゲン化パラジウム錯体がアセタート錯体へと変換された後、ジボロンとのトランスメタル化を起こすとされている。すなわち、酸素原子とホウ素

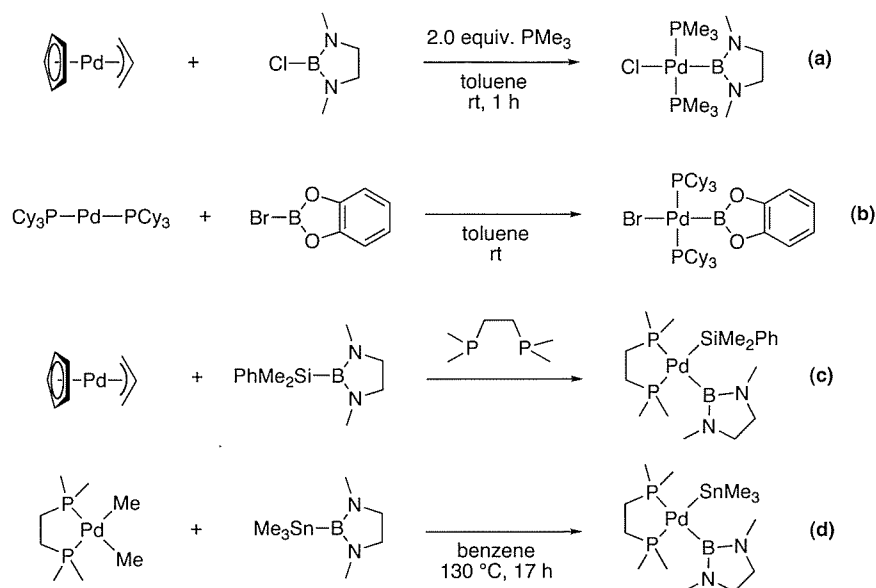
原子との親和性が非常に重要であると考えられている。ただし、この過程が進行して生じるアリール（ボリル）パラジウム錯体は速やかに還元的脱離を起こすことが理論化学計算によっても支持されており、このようなボリルパラジウム錯体を単離した例はこれまで報告されていない。

Scheme 15



ボリルパラジウム錯体のもう 1 つの発生法は、0 価パラジウム錯体へのホウ素-ヘテロ元素結合の酸化的付加反応である。この過程については錯体化学的にも実証されており、ボリル錯体の単離・構造決定も成されている。例えば、0 価パラジウム錯体等価体として機能するアリル(シクロペンタジエニル)パラジウム錯体やジメチルパラジウム錯体に、ハロボラン、シリルボラン、スタニルボランを作用させることで、対応するボリルパラジウム(II)錯体の単離構造決定が報告されている (Scheme 16, (a)~(d))¹⁸。

Scheme 16

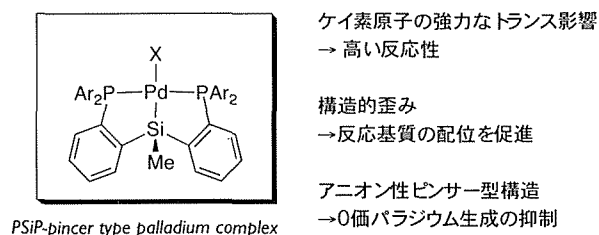


またこのようにして得られたボリル錯体については、その挿入反応に対する反応性も実証されている。Scheme 16 (a), (c)に示したボリル錯体に対しアルキンを作用させると挿入反応が進行し、対応するアルケニルパラジウム錯体が生成することが明らかとなっている。

以上のように、パラジウム触媒を用いたボリル化反応のほとんどにおいて、ボリルパラジウム(II)錯体が鍵中間体として想定されているものの、その発生方法は大きく分けて2通りと、非常に限られている。また、ボリル錯体の単離例、その構造や反応性に関する知見自体が非常に少ないのが現状である。従って、新しいボリルパラジウム錯体を創製し、その構造や反応性について詳細に検討することは、錯体化学的にも、また合成化学的にも非常に大きな意義を持つ。また、そのような研究からボリル錯体の新しい発生法を確立することができれば、それはボリル化反応の新しい触媒サイクルを提案することにつながる。すなわち、新しい形式の触媒的ボリル化反応の開発へと展開できるものと期待できる。

一方、当研究室では最近、リン-ケイ素-リンの三座ピンサー型配位子を有するパラジウム錯体を独自に設計・合成し、その特徴を生かした錯体反応・合成反応の開発を推し進めている(Figure 1)。*PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体は、そのピンサー型構造に起因し、有機基 X が常にケイ素原子のトランス位に位置する。そのため、ケイ素原子の強力なトランス影響によりそのパラジウム-X 結合の反応性は大きく向上し、挿入反応に対する反応性や求核性が向上している (特徴①)。さらに、中心に sp^3 ケイ素、連結部位に sp^2 炭素を持つフェニレン架橋構造により、その平面 4 配位構造は歪みを受けている。この構造的な歪みは、反応基質の配位による構造変化を促進し、故に本錯体の反応性がさらに向上することが期待できる (特徴②)。また、中心のアニオン性ケイ素は、そのピンサー構造により還元的脱離による 0 価パラジウムの遊離を防ぎ、副反応を抑制することができる (特徴③)。

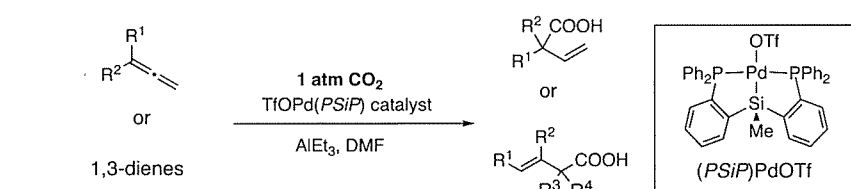
Figure 1



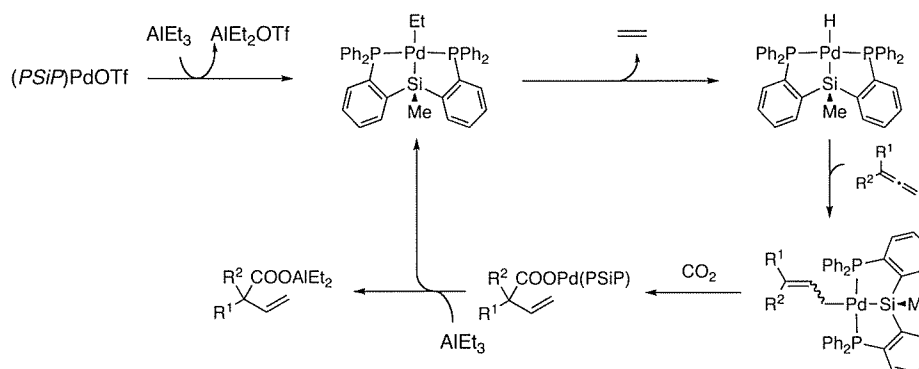
当研究室ではこのような *PSiP*-ピンサー型パラジウム触媒の特徴を利用し、新しい二酸化炭素固定化反応として、常圧二酸化炭素雰囲気下でのアレンや 1,3-ジエンのヒドロカルボキシ化反応の開発に成功している(Scheme 17)¹⁹。これらの反応では、系中でトリフラート錯体と $AlEt_3$ とから生じる *PSiP*-ヒドリドパラジウム錯体が鍵活性種として機能する。すなわち、トリフラート錯体と $AlEt_3$ とのトランスメタル化、続く β -水素脱離によりヒドリドパラジウム錯体が生成し、アレン又はジエンのヒドロメタル化が進行することで、求核的な σ -アリルパラジウム錯体が生成する。生じた *PSiP*-ピンサー型 σ -アリルパラジウム錯体は高い反応性を有しており、不活性な求電子剤である二酸化炭素に対しても求核付加を容易に起こすことができる。二酸化炭

素への求核付加によりパラジウムカルボキレート錯体が生成し、これが AlEt_3 とトランスメタル化を起こすことでカルボン酸のアルミニウム塩を与えると同時に、生じたエチルパラジウム錯体から β -水素脱離により鍵活性種であるヒドリドパラジウム錯体が再生する。このような、単純な不飽和炭化水素を原料とする二酸化炭素固定化反応はこれまでほとんど例が無く、本反応は有機合成反応としても非常に有用性の高いものとなっている。

Scheme 17



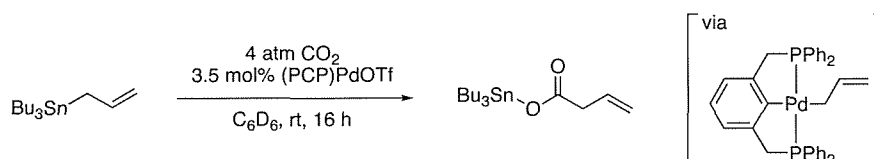
General mechanism of PSiP -pincer type Pd catalyzed hydrocarboxylation of allenes



この PSiP -配位子を有するパラジウム錯体の高い反応性は、Scheme 18 に示す類似の PCP -ピンサー型パラジウム錯体との反応性の違いから見て取れる。 PCP -配位子を有するパラジウム錯体触媒を用いたアリルスズ化合物のカルボキシル化反応では、パラジウム錯体とアリルスズとのトランスメタル化反応により、 σ -アリルパラジウム錯体が生成し、これが二酸化炭素に対して求核付加を起こす²⁰。しかし、Scheme 17 に示した PSiP -配位子を有するアリルパラジウム錯体を用いた場合、この反応は 1 気圧の二酸化炭素雰囲気下で進行するのに対し、 PCP -配位子を有するアリルパラジウム錯体は 4 気圧の二酸化炭素雰囲気下で反応を行う必要がある。これはケイ素原子の

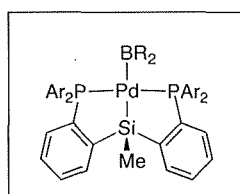
強力なトランス影響により、*PCP*-配位子を有するアリルパラジウム錯体に比べ、*PSiP*-配位子を有するアリルパラジウム錯体の求核性が大きく向上しているためと考えられる。

Scheme 18



ここで筆者は、これまでの当研究室での検討において鍵活性種として機能しているヒドリドパラジウム錯体に着目し、これに対し何らかのホウ素化合物を作用させることで、ボリルパラジウム錯体を調製できないか、と考えた。すなわち、*PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の創製である (Figure 2)。

Figure 2

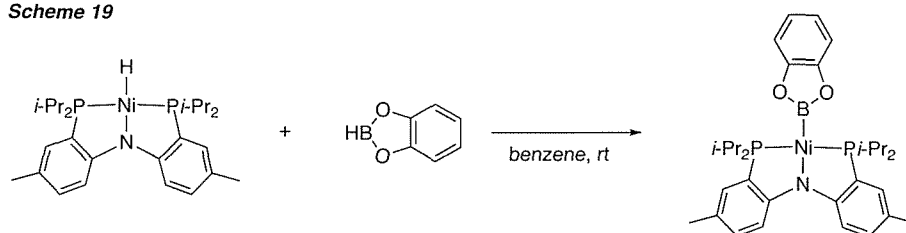


PSiP-pincer type borylpalladium complex

これまでピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成例は無く、その反応性には大きな興味を持たれる。特にピンサー型配位子の特徴により、そのボリル基は従来のボリルパラジウム(II)錯体とは異なり、還元的脱離を起こしにくいと考えられる。これは本想定錯体がもつ最大の特徴であり、これまでのボリルパラジウム錯体の反応とは一線を画する反応開発が可能になるのではないかと期待した。また、先に述べたようにシリル基のトランス影響と、ピンサー骨格の構造歪みによる高い反応性の発現も期待できる。

ただし、先に述べたように、これまでヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物からボリルパラジウム錯体を合成した例は知られていない。しかしながら文献調査の結果、最近 Mindiola らによって、反応機構は不明ながら、Scheme 19 に示すアミドピンサー型ヒドリドニッケル錯体がボランと反応し、ボリル錯体を与えることが報告されていることがわかった²¹。従って、同族のパラジウム錯体であっても同様に、ヒドリド錯体とボランやジボロンといったホウ素化合物との反応が進行し、ボリル錯体が合成可能であるものと期待した。

Scheme 19



以上の背景と考察に基づき筆者は、**PSiP** ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と、その反応性を利用した触媒反応の開発を目的として研究を開始した。以下、その検討結果について述べる。

第1章 *PSiP* ピンサー型パラジウム錯体触媒を用いたアルケンの脱水素ボリル化反応の開発

緒言

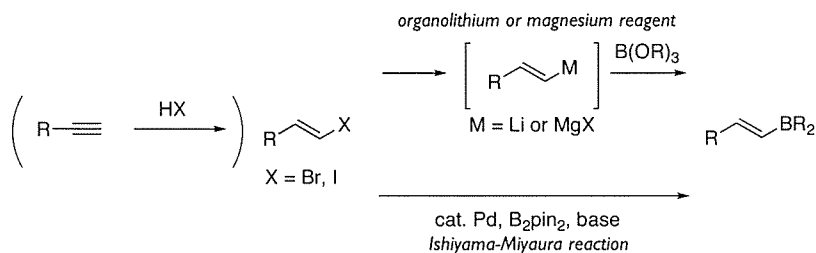
アルケニルボロン酸は、その安定性、官能基共存性、並びに鈴木-宮浦反応に代表される信頼性の高い変換反応により、数あるアルケニル金属の中でも特に合成化学的に有用な化合物である。

アルケニルボロン酸エステルの一般的な合成法として有機リチウム反応剤、並びに Grignard 反応剤とトリアルコキシボランとの反応により合成する手法や、パラジウム触媒を用いたハロゲン化アリールやアルケニルとジボロンとのカップリング反応(石山-宮浦ホウ素化反応)が挙げられる (Scheme 20, (a))。しかしこれらの反応ではアルキン等からハロゲン化アルケニルを調製する必要がある。さらに前者は反応性の高いリチウム反応剤や Grignard 反応剤を用いるため官能基許容性が低く、直接用いることのできる基質に限りがある。またアルキンのヒドロホウ素化反応もアルケニルボロン酸エステルの代表的な合成法として古くから用いられている手法であるが (Scheme 20, (b))、この手法では β, β -2 置換アルケニルボロン酸エステルや中員環アルケニルボロン酸エステルなどは合成することができない。

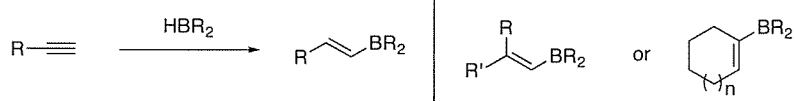
一方、脱水素ボリル化反応は形式的にはアルケンの C-H 結合を直接ホウ素化する反応であり、入手容易なアルケンをそのまま基質として利用できるため非常に効率的なアルケニルボロン酸合成法である (Scheme 20, (c))。脱水素ボリル化反応を用いればヒドロホウ素化反応では合成することの出来ない、 β, β -2 置換アルケニルボロン酸エステルや中員環アルケニルボロン酸エステルなども合成可能であり、多様な置換形式のアルケニルボロン酸エステルを合成できる可能性を秘めた反応である。

Scheme 20

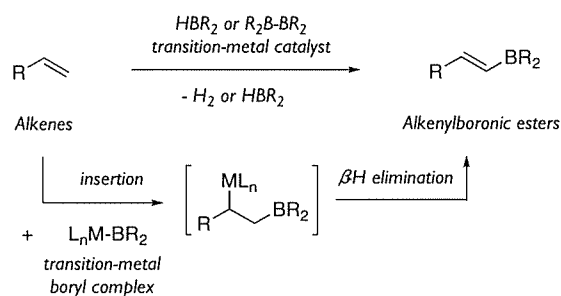
(a) From Alkenyl halides



(b) Hydroboration of alkynes

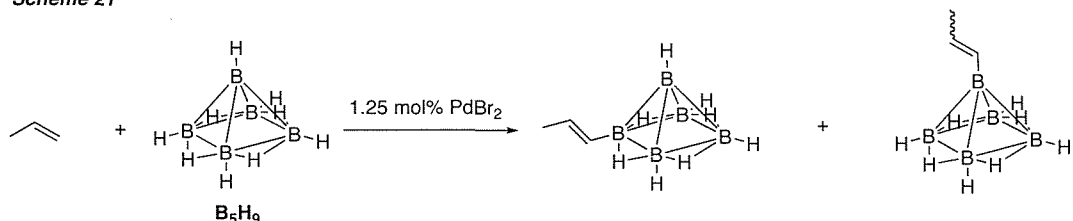


(c) Dehydrogenative borylation



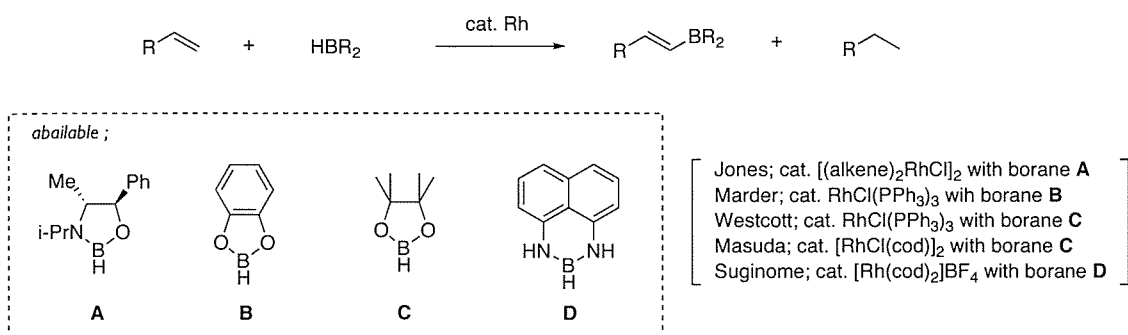
遷移金属錯体触媒を用いた脱水素ボリル化反応は 1983 年、パラジウム触媒とボロンクラスター(B₅H₉)を用いて初めて報告された(Scheme 21)²²。アルキンのヒドロホウ素化反応によるアルケニルホウ素化合物の合成はそれ以前より知られていたが、アルキンに比べてより入手容易、且つ取り扱いも容易なアルケンからの直接的合成を可能にした初めての例として非常に重要な反応である。しかしこの反応では B₅H₉ 以外のボランは検討されておらず、他の一般的なボランに関しても適用可能かは不明である。さらに基質として用いたプロペンの半分は反応系中で生じるパラジウムジヒドリド錯体によりプロパンへと還元されてしまうため、アルケンを過剰量用いる必要がある。

Scheme 21

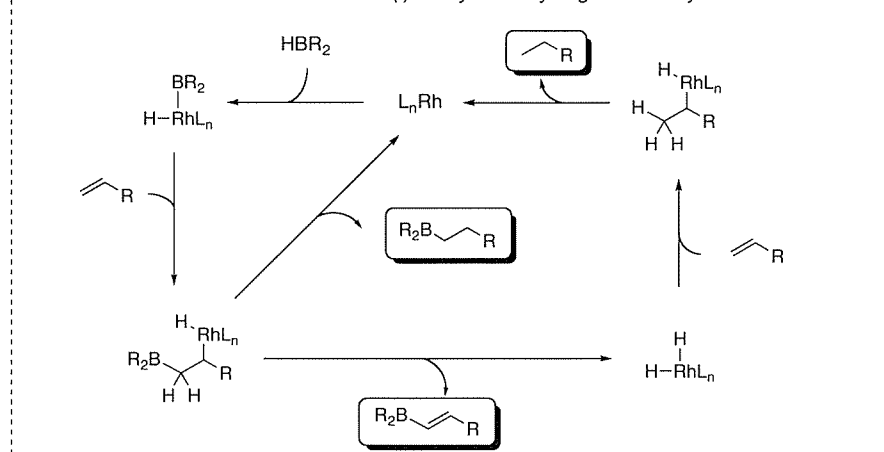


これに続いて、触媒的脱水素ボリル化反応を利用したアルケニルボロン酸エステル合成がカテコールボランとロジウム錯体を用いて Lloyd-Jones らによって報告された²³。これ以降、ロジウム触媒を用いた脱水素ボリル化反応は他の研究者によっても数多く報告され、用いることのできるボランも、反応性の比較的高いカテコールボランに限らず、ピナコールボランやジアミノボラン等も適用可能となった (Scheme 22)²⁴。しかし先に示したボロンクラスターを用いた反応と同様に、ボランをホウ素源とした脱水素ボリル化反応は共通してアルケンの水素化が併発する、という問題がある。このため収率よくアルケニルボロン酸エステルを得るには過剰量のアルケンを用いなければならない。Scheme 23 にロジウム触媒とボランを用いた脱水素ボリル化反応の一般的な触媒サイクルを示す。これらの反応では、まずボランの 1 価ロジウム錯体への酸化的付加によりボリルヒドリド錯体が生成する。これがアルケン挿入、続く β -水素脱離を起こすことで、アルケニルボロン酸エステルが生成するとともに、ジヒドリド錯体が得られる。ここで生じたジヒドリド錯体がアルケンと反応することで、副反応である水素化が進行する。さらにこの反応のもう 1 つの問題点として、ボリルヒドリド錯体のアルケンの挿入反応により生成するアルキル錯体から β -水素脱離が進行するよりも還元的脱離が速い場合、ヒドロホウ素化体が副生することが挙げられる。

Scheme 22



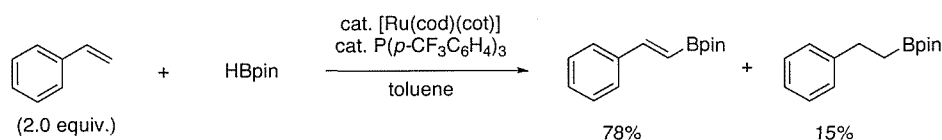
Scheme 23. General mechanism of Rh(I)-catalyzed dehydrogenative borylation with borane



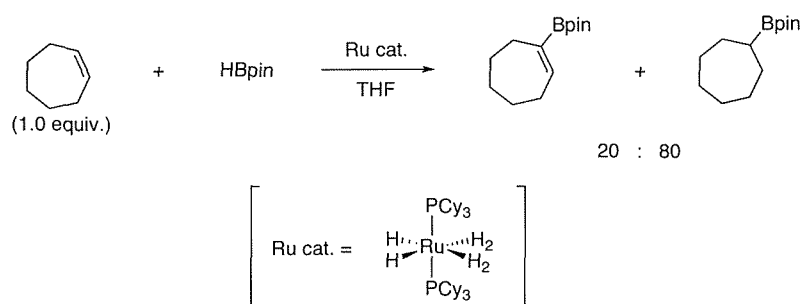
このようなボランをホウ素源とする脱水素ボリル化反応は、ロジウム触媒の他にもルテニウムやチタン触媒を用いて報告されている^{25,26}。しかしこれらの触媒を用いても、ロジウム触媒を用いた時と同様に、アルケンの水素化、もしくはヒドロホウ素化を抑制するのは困難である。

特にルテニウム触媒を用いた脱水素ボリル化反応では、ヒドロホウ素化反応が進行しやすく、選択的にアルケニルボロン酸を合成した例は報告されていない(Scheme 24, 25)。

Scheme 24

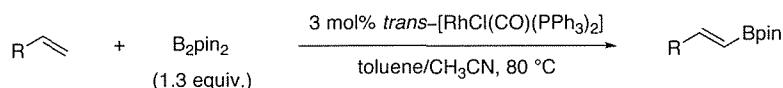


Scheme 25



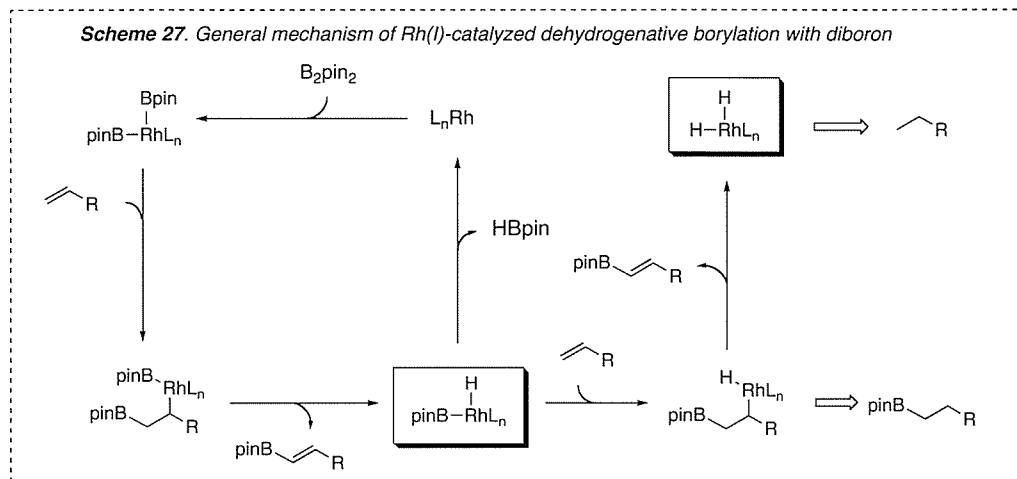
一方、ホウ素源としてジボロンを用いることで、より選択的な脱水素ボリル化反応が達成されている²⁷。Marder らはロジウム触媒を用い、トルエン/アセトニトリル共溶媒中で反応を行うことで、アルケニルボロン酸エステルを高選択的に得ることに成功している(Scheme 26)。しかし本反応の様にジボロンをホウ素源としても、基質によりアルケンのヒドロホウ素化反応や水素化の進行が確認されている。

Scheme 26



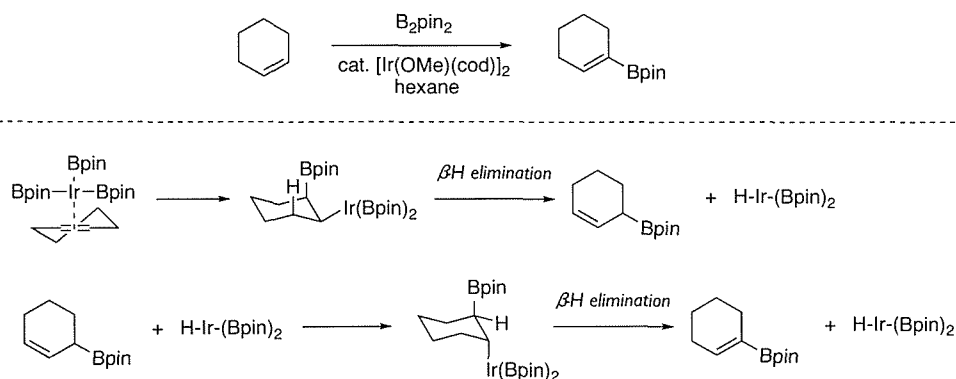
本反応ではまずジボロンの 1 価ロジウム錯体への酸化的付加によりジボリルロジウムが生成する(Scheme 27)。ジボリルロジウムへのアルケン挿入、 β -水素脱離によりアルケニルボロン酸エステルとボリルヒドリド錯体が生成する。ボリルヒドリド錯体からボランが還元的脱離を起こせば 1 価ロジウム錯体が再生し、望みのアルケニルボロン酸エステルのみを与える触媒サイクルとなる。しかしボリルヒドリド錯体はボランを用いる脱水素ボリル化反応の中間体であり、これに対してアルケン挿入が進行

することで、ヒドロホウ素化反応と水素化反応が併発してしまう。



また、ジボロンをホウ素源とするイリジウム触媒を用いた脱水素ボリル化反応も報告されている (Scheme 28)²⁸。しかし、この触媒系は環状アルケンにしか適用できず、直鎖のアルケンを経質として用いた場合、複数の生成物が得られることも明らかとなっている。本反応の活性種は、トリス(ボリル)イリジウム錯体であると推測されており、これが環状アルケンに挿入反応を起こしたのち β -水素脱離によってアリルボロン酸エステルとヒドリドイリジウム錯体が生成する。このヒドリドイリジウム錯体によって、アリルボロン酸エステルの異性化が進行して、アルケニルボロン酸エステルが最終的に生成したと考えられる。実際、反応初期ではアリルボロン酸エステルの生成が確認されている。このように本系でもボリル(ヒドリド)錯体の生成が推定されており、これによってヒドロホウ素化反応が併発する。そのため本系は大過剰量のアルケンを経質として用いている。

Scheme 28



以上の反応例で示した様に、副反応であるアルケンのヒドロホウ素化反応と水素化反応は、ボリルヒドリド錯体、及びジヒドリド錯体により引き起こされる。よって副反応を完全に抑制するには、ボリルヒドリド錯体、並びにジヒドリド錯体が生成しない新たな触媒系を構築する必要がある。

最近 Szabó らによって、 NCN -ピンサー型パラジウム触媒とジボロンに加え、 $\text{Ph}_2\text{I(TFA)}_2$ を再酸化剤として用いる、これまでの手法とは異なる形式の脱水素ボリル化反応が開発されている (Scheme 29)²⁹。本反応は次のように進行すると考えられている。まず $\text{Ph}_2\text{I(TFA)}_2$ により 2 価パラジウム錯体が酸化され生成する 4 価パラジウム錯体とジボロンとでトランスメタル化が進行しモノボリルパラジウム錯体が生成する。この錯体に対してアルケン挿入、続く β -水素脱離が進行することで目的とするアルケニルボロン酸エステルが得られると言うものである。本触媒サイクルではボリルヒドリド錯体、並びにジヒドリド錯体は生成しないために、アルケニルボロン酸エステルのみが選択的に得られる。しかし、化学量論量以上の酸化剤を添加する必要があることに加え、収率良くアルケニルボロン酸エステルを得るには、アルケンを溶媒として用いるか、大過剰(20 倍モル量)用いる必要があるなど改善すべき点が多い。

Reaction scheme for the synthesis of α,β -unsaturated esters:

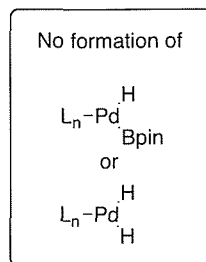
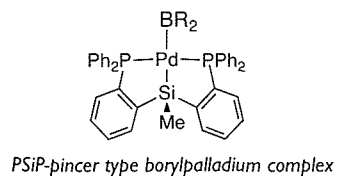
Alkenes + B_2pin_2 (excess or neat) $\xrightarrow[\text{PhI(TFA)}_2, 20^\circ\text{C}]{\text{cat.}}$ $R-CH=CH-Bpin$

Proposed catalytic cycle:

- Starting material: $Me_2N-Pd-NMe_2$ (with a benzene ring)
- Reaction with $PhI(TFA)_2$ forms a complex: $Me_2N-Pd(NMe_2)(PhI)(TFA)_2$
- Reaction with B_2pin_2 forms a complex: $Me_2N-Pd(NMe_2)(PhI)(Br)(Bpin)(TFA)$ (with loss of $TFA-Bpin$)
- Reaction with $R-CH=CH-Bpin$ forms a complex: $Me_2N-Pd(NMe_2)(PhI)(Br)(Bpin)(R-CH=CH-Bpin)$ (with loss of TFA^-)
- Regeneration of the catalyst: $Me_2N-Pd(NMe_2)(PhI)(Br)(Bpin)(R-CH=CH-Bpin) + TFA-H \rightarrow Me_2N-Pd(NMe_2)(PhI)(Br)(Bpin)(TFA) + R-CH=CH-Bpin$

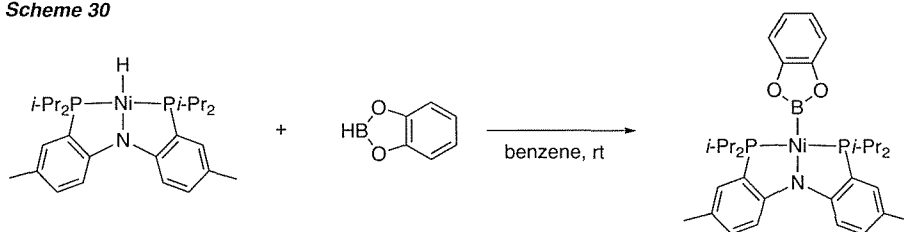
序論で述べたように、当研究室では *PSiP*-ピンサー型配位子を有するパラジウム錯体の合成に成功している。筆者は、本ピンサー型配位子がアニオン性の L_2X 型配位子であることに着目した。すなわち本ピンサー配位子を有する 2 価パラジウム錯体は、すでにアニオン性配位子であるシリル基を有するため、あと一つしかアニオン性配位子を持つことができない。よって *PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体を発生させることができれば、それはモノボリルパラジウム錯体にしかなり得ず、必然的にボリルヒドリド錯体や、ジヒドリド錯体が生成しない触媒サイクルを構築できるものと考えた(Figure 3)。

Figure 3



この *PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体を発生させる手法として、序論で述べたように Scheme 30 に示すアミドピンサー型ヒドリドニッケル錯体とボランからのボリル錯体調製法に着目した。これまでヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物からボリルパラジウム錯体を合成した例は報告されていないが、この結果は同族のパラジウムでもヒドリド錯体とボランやジボロン等のホウ素化合物との反応によりボリル錯体が合成できる可能性があることを示している。

Scheme 30

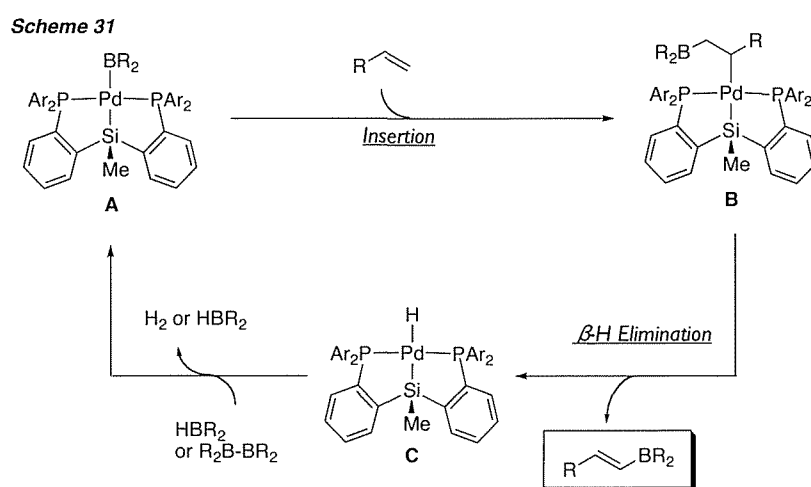


以上の考えをもとに、第 1 章では *PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体を用いた脱水素ボリル化反応の開発を目指して検討を行った。以下、その詳細について述べる。

本論

第 1 節

PSiP-ピンサー型パラジウム触媒を用いる脱水素ボリル化反応を開発するにあたり、次に示すような脱水素ボリル化反応の触媒サイクルを設計した(Scheme 31)。すなわち平面四配位ボリルパラジウム錯体 **A** へのアルケン挿入によりアルキルパラジウム錯体 **B** が生成する。続いて錯体 **B** から β -水素脱離が進行し、アルケニルボロン酸とヒドリドパラジウム錯体 **C** が生成する。ヒドリドパラジウム錯体とボランやジボロン等の各種ホウ素源との反応により、ボリル錯体を再生できれば、本触媒サイクルが成立する、というものである。

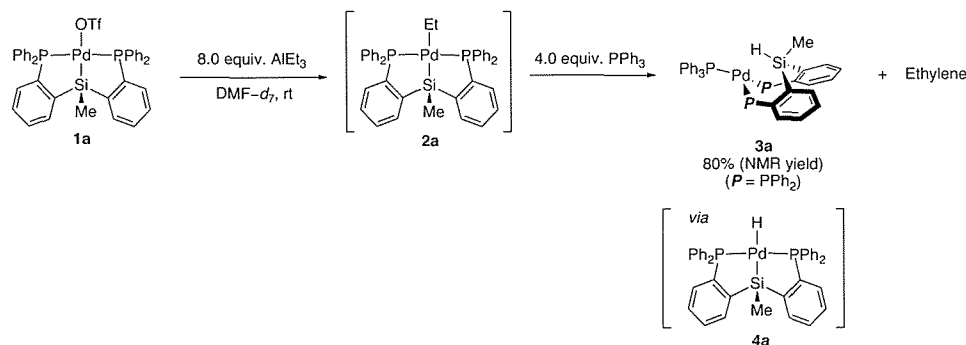


本反応ではボリル(ヒドリド)パラジウム錯体ではなく、モノボリルパラジウム錯体を活性種とするため、挿入反応によって生成するアルキルパラジウム錯体 **B** からヒドロホウ素化体が生成することはない。すなわち β -水素脱離のみが選択的に進行しアルケニルボロン酸エステルが得られると期待できる。さらにジヒドリド錯体も生成し得ない本触媒サイクルでは、アルケンの水素化も起こらないため、従来法のようにアルケンを過剰量用いる必要がないと期待できる。

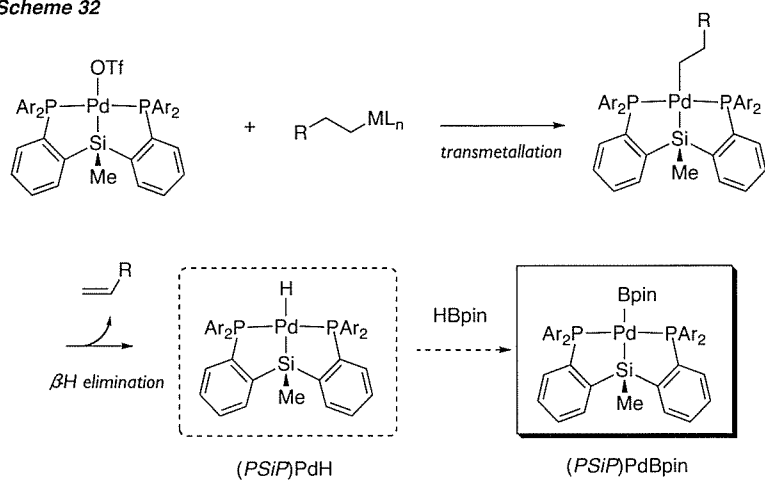
想定した触媒的脱水素ボリル化反応を実現するためには、「①ヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物との反応によるボリルパラジウム錯体の発生」、「②Pd-B 結合へのアルケン挿入」、「③ β -水素脱離によるアルケニルボロン酸誘導体の生成とヒドリドパラジウム錯体の再生」、の 3 つの鍵段階を実現する必要がある。特に 1 つ目の「ヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物との反応」は、緒言で述べたようにニッケル錯体では例があるものの、パラジウム錯体では未だ報告のない反応である。そこでこれらの各段階について、パラジウム錯体を化学量論量用いて検討を行うこととした。

まず、「①ヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物との反応」を検討した。緒言で示したアミドピンサー型ヒドリドニッケル錯体とボランとの反応を参考に、まず *PSiP*-ピンサー型ヒドリドパラジウム錯体とピナコールボラン(以下 **HBpin** と略す)との反応を検討することとした。また、*PSiP*-ピンサー型ヒドリドパラジウム錯体については、パラジウムトリフラート錯体に対し、トリエチルアルミニウムなどのアルキル金属反応剤を作用させ、トランスメタル化によるアルキルパラジウム錯体の生成と続く β -水素脱離を利用して、反応系中で発生させることとした(Scheme 2)*。

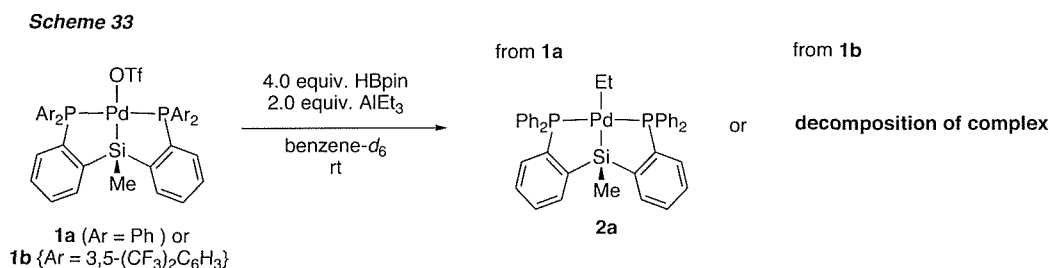
* パラジウムトリフラート錯体 **1a** に対して、室温下、 AlEt_3 を作用させるとエチルパラジウム **2a** が発生し、さらにこれに PPh_3 を加えるとエチレンの放出を伴いシラン配位錯体 **3a** が生成することが当研究室のこれまでの検討で明らかとなっている。



Scheme 32

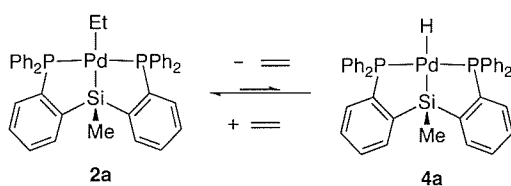


パラジウムトリフラート錯体 **1a** に対し、4 倍モル量の HBpin 存在下、重ベンゼン溶媒中室温で 2 倍モル量の AlEt₃ を作用させ、³¹P NMR により反応を追跡した。その結果、観測されたのはトリフラート錯体 **1a** と AlEt₃ とのトランスメタル化によって生成したエチルパラジウム錯体 **2a** のみであった*。さらにリン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有するトリフラート錯体 **1b** を用いて本反応を検討したが、この場合、錯体の分解が進行するのみであった。



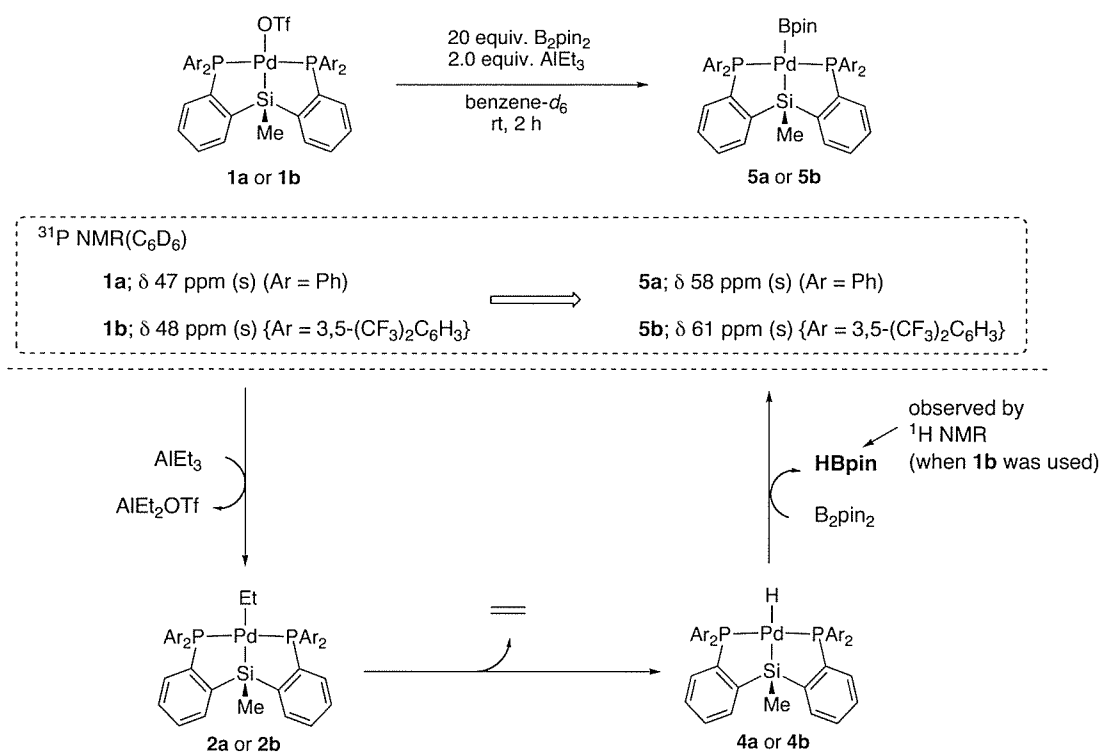
このようにボランをホウ素源としてボリルパラジウム錯体の合成を試みたが、その生成を確認することはできなかった。そこでボリル錯体の調製に頻繁に用いられるジボロンを本反応に適用してみることにした。パラジウムトリフラート錯体 **1a** に対し、20 倍モル量の B₂pin₂ 存在下、重ベンゼン溶媒中室温で 2 倍モル量の AlEt₃ を作用させ、³¹P NMR により反応を追跡すると、トリフラート錯体 **1a** が消失し、新たなホスフィン配位錯体 **5a** が生成することがわかった(Scheme 34)。トリフラート錯体 **1a** が δ = 47 に singlet ピークとして観測されたのに対し、新たな錯体は δ = 58 に若

* リン原子上にフェニル基を持つ *PSiP* ピンサー型エチルパラジウム錯体と、β-水素脱離が進行して生成するヒドリドパラジウム錯体には平衡があり、反応する基質が無い場合、より熱力学的に安定なエチルパラジウム錯体が観測されることが当研究室のこれまでの検討で明らかとなっている。



干低磁場シフトした singlet ピークを与えた。このことから、新たな錯体 **5a** もまた、左右対称なピンサー構造を有する 2 価パラジウム錯体であることが示唆された。さらに本反応をリン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有するトリフレート錯体 **1b** を用いて行ったところ、 ^{31}P NMR で先と同様に新たな錯体 **5b** と、 ^1H NMR においてピナコールボランの生成が確認された(^{31}P NMR 錯体 **1b**; $\delta = 48$, 錯体 **5b**; $\delta = 61$)^{*}。またピンサー部位の積分値と対応したピナコールボラン由来のメチル基のピーク(^1H NMR $\delta = 0.70$, 12 H)の存在も確認できたことから、新たに生成した錯体 **5a**, **5b** は目的の *PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体であると考えた。

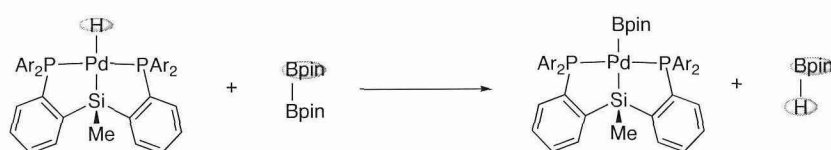
Scheme 34



^{*} 理由は定かでないが、リン原子上にフェニル基を有するトリフレート錯体 **1a** を用いた時は、ピナコールボランの生成は確認できていない。

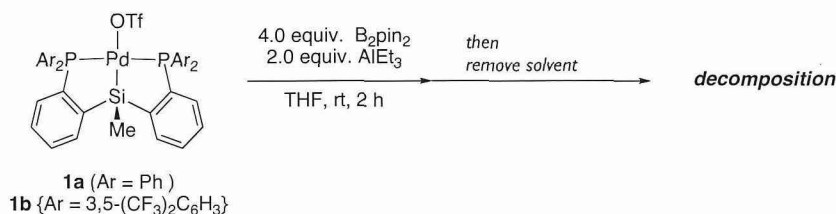
ボリルパラジウム錯体 **5b** の生成とともに HBpin の副生が確認できたことから、ボリル錯体の生成機構は以下のように考えている。まずトリフレート錯体と AlEt₃ とのトランスメタル化反応によりエチルパラジウム錯体が生成し、これが速やかに β-水素脱離を起こすことでヒドリドパラジウム錯体が生成する。続いて詳細な機構については二章で論ずるが、ヒドリド-パラジウム結合とホウ素-ホウ素結合との間で交換反応が進行することにより、ボランとボリル錯体 **5a**, **5b** が生成したと考えている (Scheme 35)。序論で述べたように、従来のボリルパラジウム錯体の合成法は、そのほとんどがホウ素-ヘテロ元素結合の 0 価パラジウムへの酸化的付加によるものか、またはジボロンと 2 価パラジウム塩とのトランスメタル化反応に基づくものであり、ヒドリドパラジウムとジボロンとの反応はこれまで報告がない。よって本反応は、新しい形式のボリルパラジウム錯体調製法として、ボリル錯体の化学を深める上で非常に有益な知見である。

Scheme 35



続いて、ここで観測されたボリル錯体の単離精製を試みた。しかし、**1a**, **1b** いずれのトリフレート錯体を用いた場合にも反応溶媒を留去した段階で、錯体の分解が ¹H NMR から確認され、これらを単離することができなかった (Scheme 36)。

Scheme 36



錯体が分解した原因は明らかでないが、系中に存在するアルミニウム反応剤が影響していると推測し、本反応に他の金属反応剤を用いることができるか検討することと

した。そこで、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を持つクロロパラジウム錯体 **6b** を原料として、重ベンゼン溶媒中室温で種々の金属反応剤を作用させ、ボリル錯体 **5b** の生成を ^{31}P NMR で確認することとした(Table 1)。 ZnEt_2 を用いると、ボリル錯体 **5b** の生成は確認されず、錯体の分解だけが進行した(entry 1)。一方、 $i\text{-PrMgCl}$ 、 LiBEt_3H を用いた場合、 AlEt_3 を用いた際に生成したものと同一のボリル錯体 **5b** の生成を確認することができた(entries 2, 3)。しかし、 $i\text{-PrMgCl}$ を用いた場合、反応の進行は遅く、 LiBEt_3H を用いた場合、少量の構造不明の錯体が副生していた。そこでさらに他の金属反応剤を検討した結果、 $n\text{-BuLi}$ を作用させた場合、ボリル錯体 **5b** が速やかに、かつ定量的に生成することが明らかとなった(entry 4)*。

* $n\text{-BuLi}$ を用いた場合、 AlEt_3 を用いたときと異なり、HBpin の生成は確認できなかった。よってこの場合ボリルパラジウム錯体の生成は $n\text{-BuLi}$ と B_2pin_2 とから生成したボラートとパラジウム錯体とのトランスメタル化により生成したものと考えている。実際、 B_2pin_2 に対して、室温下 THF 中で等モル量の $n\text{-BuLi}$ を作用させた後、反応溶液を濃縮して得られた固体の ^{11}B NMR を確認すると B_2pin_2 ($\delta = 30$)に加えて 5~10ppm に 2 種類のシグナルが観測された。アリアルボロン酸エステルと $n\text{-BuLi}$ から生成するボラートもこの領域にシグナルを与えることが報告されており、新たに観測された 2 種類のシグナルは B_2pin_2 のボラートと考えられる。さらにここで得られた白色固体とパラジウムトリフレート錯体 **1b** を反応させると、ボリルパラジウム錯体 **5b** が生成することも確認している。

同様に $i\text{-PrMgCl}$ を用いた時も、HBpin の生成は確認できなかったが、 LiBEt_3H を用いた時は HBpin の生成を確認している。

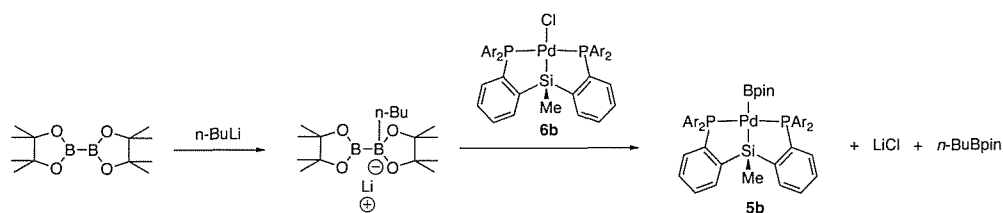
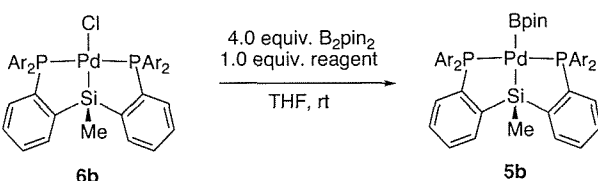
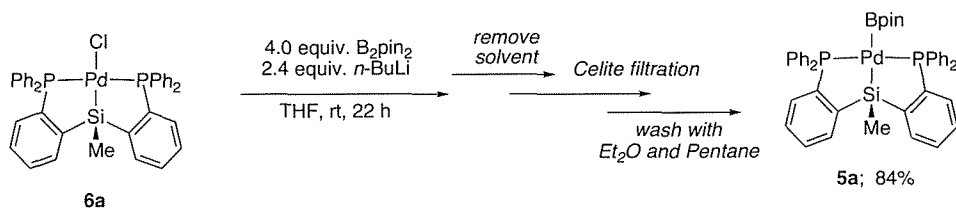


Table 1

		
entry	reagent	results from ^{31}P NMR
1	ZnEt_2	complex mixture
2	$i\text{-PrMgCl}$	6b + 5b (0.83 : 1)
3	LiBEt_3H	5b + trace amount of unknown complex
4	$n\text{-BuLi}$	5b only

そこで最も効率よくボリル錯体を生成した $n\text{-BuLi}$ を用いる条件を採用し、ボリルパラジウム錯体の単離を試みた。リン上にフェニル基を持つクロロ錯体 **6a** に対し、4 倍モル量の B_2pin_2 存在下、THF 中室温で 2.4 倍モル量の $n\text{-BuLi}$ を作用させ、22 時間後に反応溶液を濃縮した。続いてこれをトルエンに溶解させた後、セライト濾過することでリチウム塩を除いた。溶媒濃縮後得られた固体の ^1H NMR を確認したが、錯体の分解は全くみられなかった。そこで過剰量の B_2pin_2 を除くため、得られた固体をジエチルエーテルとペンタンで洗浄したところ、目的のボリルパラジウム錯体 **5a** を 84% と高収率で単離することに成功した(Scheme 37)*。

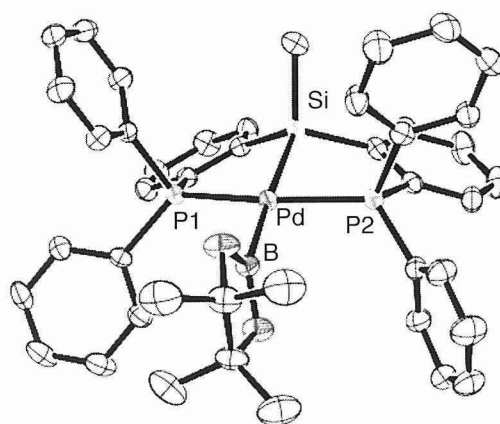
Scheme 37



錯体 **5a** のジエチルエーテル溶液から、ペンタンをリザーバー液とした蒸気拡散法により良好な単結晶を作成し、X 線結晶構造解析を行うことで、その構造が目的のボ

* なおボリル錯体 **5b** も同様の手法で合成し、その単離を試みたが、その溶解性が高く B_2pin_2 との分離が困難であったため、単離することができなかった。

リルパラジウム錯体であることを明らかとすることができた。その ORTEP 図と、代表的な原子間距離、並びに結合角を Figure 4 に示す。

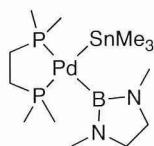


length (Å)	angles (deg)
Pd-B : 2.117(5)	P1-Pd-Si : 82.55(4)
Pd-Si : 2.380(1)	P1-Pd-B : 100.5(1)
P1-Pd : 2.262(1)	P2-Pd-Si : 81.95(4)
P2-Pd : 2.257(1)	P2-Pd-B : 95.1(1)
	P1-Pd-P2 : 162.36(4)
	Si-Pd-B : 177.0(1)

Figure 4. ORTEP plot of **5a** (Hydrogen atoms are omitted for clarity.)

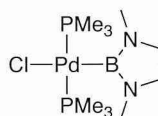
Figure 5. Structure and Pd-B bond length of reported borylpalladium complexes

structure



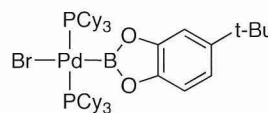
2.08 Å

M. Tanaka
Organometallics
1996, 15, 5450



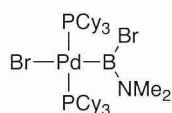
2.04 Å

M. Tanaka
Organometallics
2001, 20, 2956



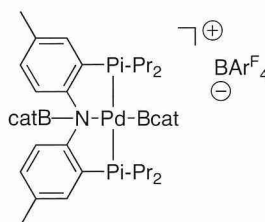
1.97 Å

H. Braunschweig
Eur. J. Inorg. Chem.
2008, 1462



2.01 Å

H. Braunschweig
Eur. J. Inorg. Chem.
2008, 1462



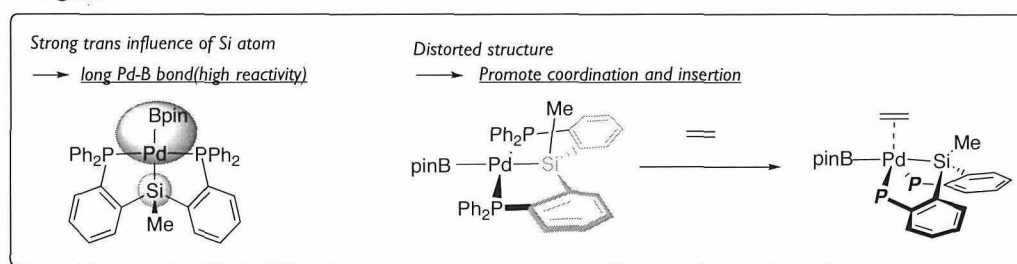
1.99 Å

O. Ozerov
Inorg. Chem
2011, 50, 7980

錯体 **5a** のパラジウムとホウ素原子間の結合距離は $2.11 \text{ \AA}$ であり、これまで報告されているボリルパラジウム錯体の中で最も伸張していることがわかった。これは、トランス位に位置するケイ素原子の強力なトランス影響によるものであると考えている。またケイ素-パラジウム-ホウ素原子のなす角がほぼ 180° であるのに対し、2つのリン原子とパラジウム原子のなす角は 162° と若干折れ曲がっており、本錯体がやや歪んだ平面四配位構造を有していることがわかる。これは本ピンサー配位子母骨格の剛直なジアリールシリル基に起因するものであると考えている。

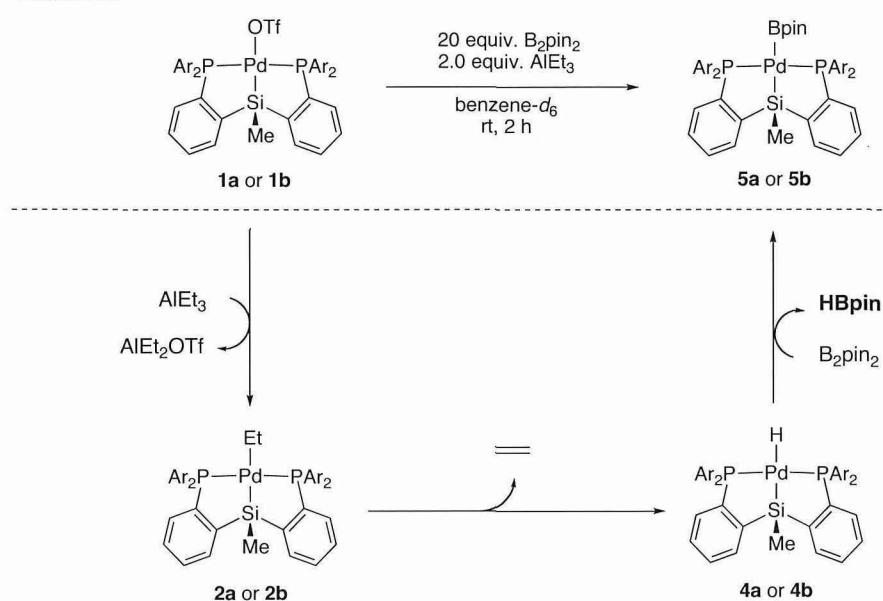
以上の構造解析から明らかとなった、長い *B-Pd* 結合長と平面四配位構造の歪みは、このボリルパラジウム錯体がホウ素化反応剤として高い反応性を有していることを期待させる結果である。すなわち、*B-Pd* 結合の伸張は高い反応性に寄与し、また歪んだ構造はアルケン分子の配位による構造変化を容易にし、その反応を促進するものと考えられる(Figure 6)。

Figure 6



以上のようにトリフラート錯体、ジボロン、 AlEt_3 から生成した錯体がボリルパラジウム錯体であることを明らかとした(Scheme 38)。ピナコールボランの生成を確認できたことから、この錯体はヒドリドパラジウムとジボロンとの反応により生成したと考えられる。すなわち想定触媒サイクルの一つである、「① ヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物との反応によるボリルパラジウム錯体の発生」、を実現することができた。

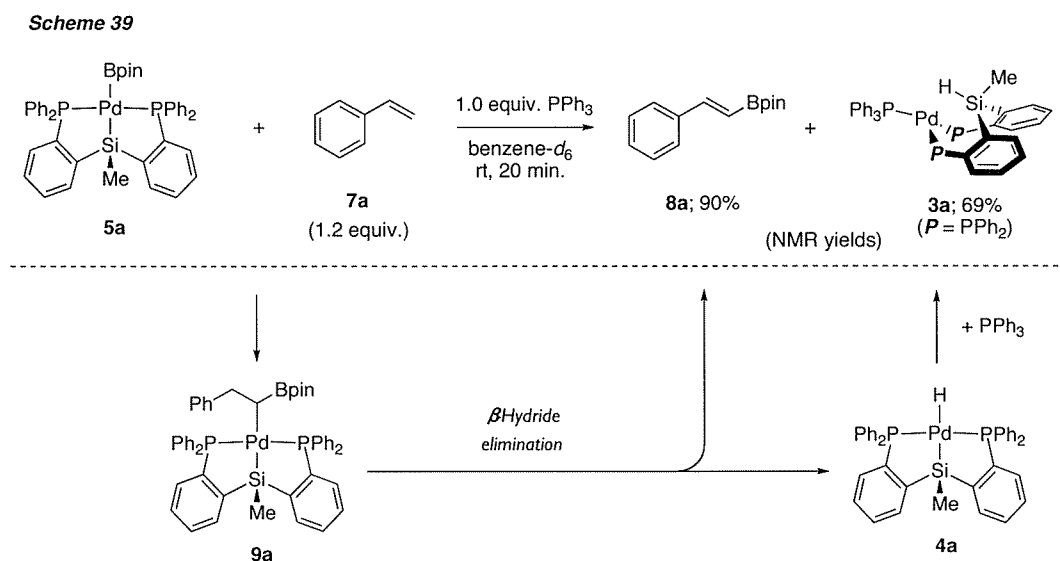
Scheme 38



そこで次に、本ボリル錯体とアルケンとの反応を試み、残りの鍵段階「②Pd-B 結合へのアルケン挿入」、「③ β -水素脱離によるアルケニルボロン酸誘導体の生成とヒドリドパラジウム錯体の再生」、について検討を行うこととした。

単離したボリル錯体 **5a** に対して、重ベンゼン溶媒中室温で、等モル量の PPh_3 存在下、1.2 倍モル量のスチレン **7a** を作用させた。なおここでは PPh_3 存在下で反応を行っているが、これはアルケン挿入後の β -水素脱離により生成するヒドリドパラジウム錯体が極めて不安定であるため、これを PPh_3 が配位した安定なシラン配位錯体 **3a** として捕捉することを考えたからである。 ^{31}P , ^1H NMR により反応を追跡した結

果、反応は室温下速やかに進行し、20 分後に測定した ^1H NMR ではボリル錯体は全く確認されず、スチリルボロン酸エステル **8a** とシラン配位錯体 **3a** がそれぞれ 90%、69%の収率で生成していることがわかった(Scheme 39)。



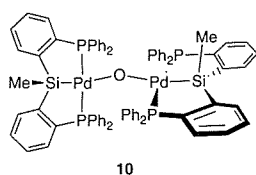
スチリルボロン酸エステル **8a** は、*B*-Pd 結合へスチレンが挿入して生じるアルキルパラジウム錯体 **9a** から β -水素脱離が進行することで生成したものと考えられ、またシラン配位錯体は、これによって生じるヒドリドパラジウム錯体 **4a** が PPh_3 によって捕捉されたものと考えられる。すなわち、鍵反応②,③が室温条件下で速やかに進行することが明らかとなった。

以上の検討から、ホウ素源としてジボロンを用いることで、①ヒドリドパラジウム錯体とホウ素化合物との反応によるボリルパラジウム錯体の発生、②Pd-B 結合へのアルケン挿入、③ β -水素脱離によるアルケニルボロン酸誘導体の生成とヒドリドパラジウム錯体の再生、という 3 つの素反応が室温条件下で速やかに進行することを見いだした。またボリル錯体の構造解析にも成功し、そのシリルピンサー型配位子の構造的特徴から、ホウ素化反応剤として高い反応性を持つことが期待できることもわかった。これらは、緒言で想定したアルケンの脱水素ボリル化反応が触媒的に、かつ効率的に進行する可能性を示す重要な錯体化学的知見である。

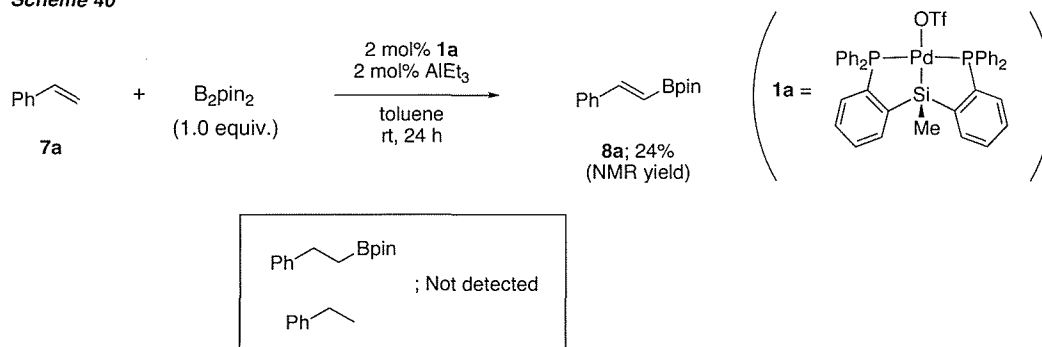
第 2 節

第 1 節で得た錯体化学的知見を基に、触媒的脱水素ボリル化反応の検討を行った。なお以下の触媒反応は全て、室温下での反応はアルゴンで置換されたグローブボックス中で、加熱条件のものは閉鎖系で行っている*。2 mol%のパラジウムトリフラート錯体 **1a**、並びに 2 mol%の AlEt_3 存在下、スチレン **7a** と等モル量の B_2pin_2 との反応をトルエン中、60 °Cで行った。加熱開始から 6 時間後に粗生成物の ^1H NMR を確認すると、目的とするスチリルボロン酸エステル **8a** が 24%の収率で生成しており、脱水素ボリル化反応が触媒的に進行していることがわかった(Scheme 40)。また、 ^1H NMR や GC-MS により解析した結果、未反応のスチレン、生成物、ピナコールボランが検出されたものの、スチレンのヒドロホウ素化反応や水素化が進行した化合物は全く確認されなかった。

* 触媒活性種であるボリル錯体が微量の水分でも加水分解を受ける可能性が考えられたため、加熱条件は閉鎖系で検討した。実際、単離したボリル錯体 **5a** を溶解させた重ベンゼン溶液に対して、0.5 倍モル量の水を添加すると、HBpin とピナコールのメチル基を持たないパラジウム錯体 **10** が生成することを確認している。錯体 **10** の良好な単結晶が得られなかったため、その構造決定には至っていないが、おそらく酸素原子で架橋されたパラジウム錯体であると推測している。この錯体 **10** に対して重ベンゼン溶媒中、 B_2pin_2 を作用させても、ボリル錯体 **5a** の生成は確認できなかった。すなわち加水分解は触媒失活経路のひとつであると考えられる。



Scheme 40



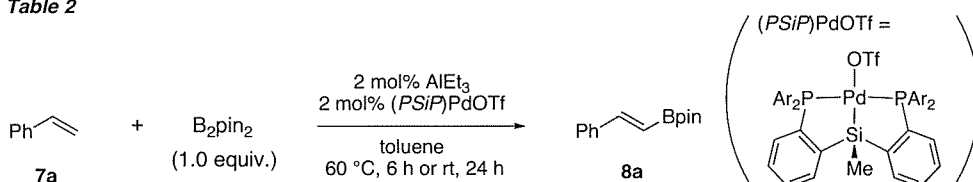
すなわち本反応では、従来の脱水素ボリル化反応の問題点であったヒドロホウ素化反応や水素化といった副反応を起こさず、脱水素ボリル化反応のみが選択的に進行していることがわかった。これは第一節冒頭で想定した通り、アニオン性ピンサー型ボリルパラジウム錯体を活性種とすることで、ボリル(ヒドリド)錯体やジヒドリド錯体の生成を抑制できたためと考えられる。

このようにピンサー型パラジウム錯体 **1a** を用いることで、スチレンの脱水素ボリル化反応が触媒的かつ選択的に進行することがわかった。しかし、アルケンが比較的高活性なスチレンであるにも関わらず、その触媒効率は低かった。そこで触媒活性の向上を目的に、リン原子上の置換基を変更した *PSiP*-ピンサー型錯体を種々合成し、それぞれの触媒活性を比較することとした。

先と同様の条件でスチレンの脱水素ボリル化反応を検討した結果、電子供与基であるメトキシ基を芳香環のパラ位に導入した錯体 **1c** を用いると、ボロン酸エステル **8a** の収率は 7%と、錯体 **1a** を用いた場合よりもさらに低下した(entry 1, Table 2)。また、嵩高い *o*-トリル基を有するパラジウム錯体 **1d** を用いた場合、ボロン酸エステル **8a** は全く生成しなかった(entry 2)。次にフェニル基よりも電子不足なフリル基や芳香環のパラ位に電子求引基であるトリフルオロメチル基を導入した錯体 **1e**、並びに **1f** を用いて検討した。錯体 **1e** を用いても錯体 **1a** に比べ、ボロン酸エステル **8a** の

収率は低下したが、錯体 **1f** は非常に高い触媒活性を示し、スチリルボロン酸エステル **8a** が定量的に生成していることを粗生成物の ^1H NMR から確認できた(entriss 3, 4)。さらにリン原子上の芳香環の 3 位と 5 位にトリフルオロメチル基を導入したより電子不足なパラジウム錯体 **1b** を用いて反応を行うと、室温下でも 24 時間後には反応が完結しており、スチリルボロン酸エステル **8a** を 92%と高収率で単離することができた(entry 6)。すなわち、より電子不足な錯体とすることで、触媒活性が大きく向上することが明らかとなった。

Table 2



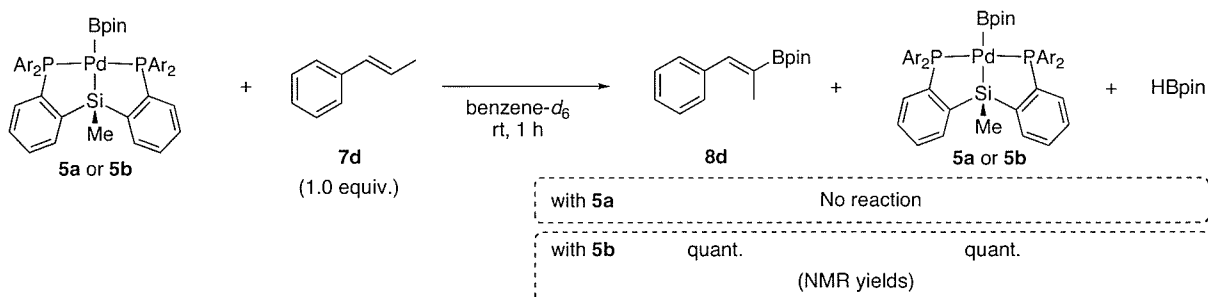
(PSiP)PdOTf			
entry	(Ar ring on P atom)	temp.	yield ^a
1	1c , (4-MeOC ₆ H ₄)	60 °C	7%
2	1d , (2-MeC ₆ H ₄)	60 °C	0%
3	6e , (2-furyl)	60 °C	12% ^b
4	1f , (4-CF ₃ C ₆ H ₄)	60 °C	quant.
5	1b , (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)	60 °C	quant.
6	1b , (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)	rt	92% ^c

^a NMR yield. ^b(PSiP)PdCl was used. ^c Isolated yield.

この要因のひとつとして、より電子不足な錯体とすることでアルケン挿入の効率が大きく向上したことが考えられる。実際、リン原子上にフェニル基をもつ単離したボリル錯体 **5a** は、前節 Scheme 39 で示したようにスチレンの挿入反応は速やかに起こしたものの、二置換アルケンである *trans*-β-メチルスチレン **7d** を作用させても、室温下では全く反応しなかった。一方、リン原子上の芳香環の 3 位と 5 位にトリフルオロメチル基を導入したボリル錯体 **5b** を、クロロ錯体 **6b** と B₂pin₂、*n*-BuLi から反応系中で発生させ、これに対し等モル量の *trans*-β-メチルスチレン **7d** を室温下作用させると、20 分後にはすでに反応が完結し、ボロン酸エステル **8d** が定量的に生成

していることを確認した*。

Scheme 41



以上の結果を踏まえ、非常に活性の高かったトリフラート錯体 **1b** を用いて、本反応の基質適用範囲を検討した (Table 3)。まず各種スチレン類について検討した結果、 α 位に置換基を有する α -メチルスチレン **7b** 及び、1,1'-ジフェニルエチレン **7c** との反応は、わずか 1 mol% の錯体 **1b** と AlEt₃ を用いることで、室温下で速やかに進行し、対応するアルケニルボロン酸エステル **8b**、並びに **8c** が、それぞれ高収率で得られることがわかった (entries 1, 2)。化合物 **8b** に関しては *E* 体の異性体のみが選択的に得られた。また *trans*- β -メチルスチレン **7d** との反応も同じ条件で進行し、フェニル基の β 位にボリル基が導入されたアルケニルボロン酸エステル **8d** が単一の位置、及び立体異性体として高収率で得られた (entry 3)。

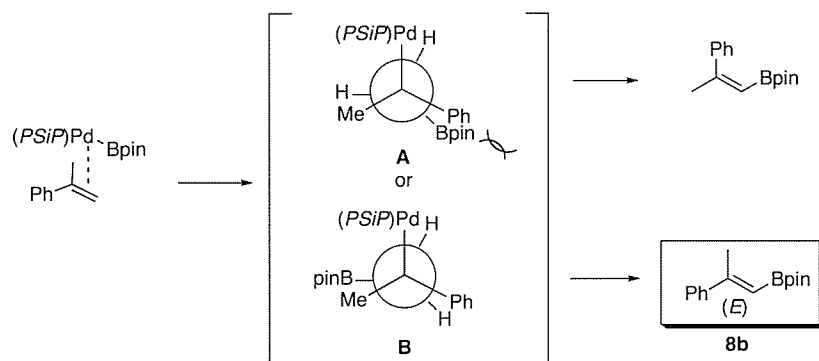
* 上記検討から、電子不足な錯体とすることで、アルケン挿入の効率が大きく向上していることは確かである。一方、ヒドリド錯体と B₂pin₂ との反応に関しても同様に反応効率が向上した可能性もあるが、これについてはヒドリド錯体の不安定さのため現在のところ確認することができていない。

Table 3

$\text{Ph}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)-\text{H} + \text{B}_2\text{pin}_2 \xrightarrow[\text{toluene, rt, 24 h}]{1 \text{ mol\% AlEt}_3, 1 \text{ mol\% } \mathbf{1b}} \text{Ph}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)-\text{Bpin}$			
entry	styrene	product	yield
1			87% (<i>E</i> only)
2			quant.
3			89% (<i>E</i> only)

化合物 **8b**、**8d** はそれぞれ単一の立体異性体として得られたが、その選択性は次のように考えられる。 α -メチルスチレン **7b** の場合、ボリルパラジウム錯体への挿入反応により生成するアルキルパラジウム錯体が β -水素脱離を起こす際には 2 通りの配座 A, B が考えられるが、このうち嵩高いフェニル基がボリル基との立体反発を避けた配座 B から β -水素脱離が進行することで *E* 体の **8b** が選択的に得られたものと考えている (Scheme 42)。

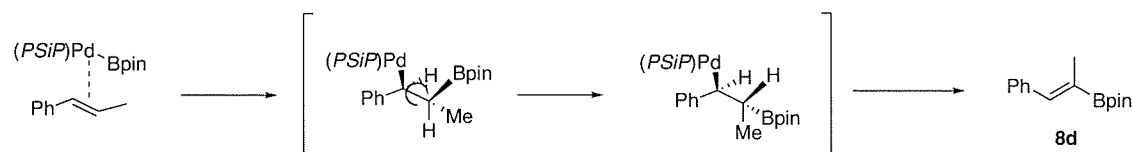
Scheme 42



また *trans*- β -メチルスチレンとの反応では、まず LUMO の軌道係数の大きい β 位の炭素上に、ボリル基が結合するように挿入反応が進行し、位置選択性が発現する。

続いて β -水素脱離が起こるためには、炭素-炭素結合が回転し、パラジウムと β 位の水素が重なるエクリップス配座となる必要がある。これによりメチル基とフェニル基の位置関係は *E* から *Z* へと反転し、今回得られた *Z* 体のアルケニルボロン酸エステルが選択的に生成したものと考えている(Scheme 43)。

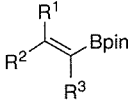
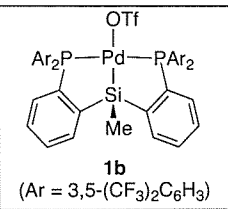
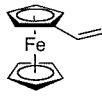
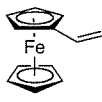
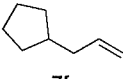
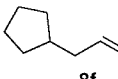
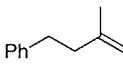
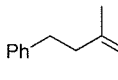
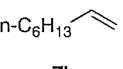
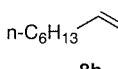
Scheme 43



続いてスチレン以外の単純アルケンに関しても、本反応に適用可能であるか検討した(Table 4)。スチレンと同様に電子的に活性化されたビニルフェロセン **7e** を基質とした場合も、5 mol%の触媒 **1b** を用いて 60 °Cで反応を行うことで対応するアルケニルボロン酸エステル **8e** を 93%と高収率で得ることができた(entry 1)。さらに本反応は、より反応性の低い単純アルケンにも適用可能であり、アリルシクロペンタン **7f**、並びに 1-メチル-1'-フェネチルエチレン **7g** から良好な収率で対応するアルケニルボロン酸エステル **8f**、並びに **8g** を得ることができた(entries 2, 3)。直鎖末端アルケンである 1-オクテン **7h** を基質として用いた場合、内部アルケンへの異性化が併発したが、アルケンに B_2pin_2 に対して 3 倍モル量用いることでアルケニルボロン酸エステル **8h** を高収率で得ることができた(entry 4)*。さらに中員環アルケンであるシクロヘプテン **7i** との反応も問題なく進行し、対応するアルケニルボロン酸エステル **8i** を 98%と高収率で得ることができた(entry 5)。なお環状アルケンのボリル化反応の機構については後述する。

*末端単純アルケンの脱水素ボリル化反応により得られるアルケニルボロン酸エステルはシリカゲルカラムでの精製時に容易に脱ホウ素してしまった。そのためこれらはカラム本体と溶媒を-40 °C以下に冷却した条件でカラム精製を行った。

Table 4

Alkene	+	B ₂ pin ₂ (1.0 equiv.)	$\xrightarrow[\text{toluene, rt, 24 h or 60 } ^\circ\text{C, 6 h}]{\text{x mol\% AlEt}_3, \text{ x mol\% (PSiP)PdOTf } \mathbf{1b}}$		 1b (Ar = 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)
entry	alkene	x / mol%	temp.	product	yield
1	 7e	5	60 °C	 8e	93% (E only)
2	 7f	10	60 °C	 8f	43% (E only)
3	 7g	5	rt	 8g	82% (E : Z = 37 : 63)
4 ^{a, b}	 7h	5	rt	 8h	87% (E : Z = 93 : 7)
5	 7i	5	60 °C	 8i	98% (Z only)

a; 3 equiv. 1-octene was used. b; The reaction was carried out in THF

従来報告されている脱水素ボリル化反応の多くにおいては、官能基を有するアルケンを用いた反応はほとんど検討されていない。そこで次に本反応の官能基許容性について検討することとした(Table 5)。アリルシラン**7j**、並びにビニルシラン**7k**を基質として反応の検討を行った結果、そのケイ素部位を損なうことなく、対応するケイ素含有アルケニルボロン酸エステル**8j**、及び**8k**を高収率で得ることができた(entries 1, 2)。これらの化合物は種々の官能基変換や、炭素-炭素結合形成が可能なケイ素部位と、ホウ素部位を併せ持っており、ビルディングブロックとして有用な化合物である。また本反応にはシリルエーテルのように極性官能基を持つ基質**7l**も適用可能である(entry 3)。さらにクロロ基、シアノ基、カルボン酸無水物、スルホン、イミド基を有する基質**7m~7q**を用いて反応を行っても、これら官能基を損なうことなく対応するアルケニルボロン酸エステル**8m~8q**を良好な収率で得ることができ、本反応は高い

官能基許容性を有していることがわかった(entries 3~8)。0価パラジウム錯体が生成する触媒系では、ハロゲン化物や酸無水物等の官能基を有する基質が適用できないことが多いのに対し、本触媒系は価数の変化しない2価パラジウム錯体による触媒サイクルであるため、上記のような高い汎用性を実現できたと考えている。

Table 5

$$R-CH=CH_2 + B_2pin_2 \xrightarrow[\text{toluene, 60 } ^\circ C, 6 \text{ h}]{\begin{matrix} x \text{ mol\% AlEt}_3 \\ x \text{ mol\% } \mathbf{1b} \end{matrix}} R-CH=CH-Bpin$$

(1.0 equiv.)

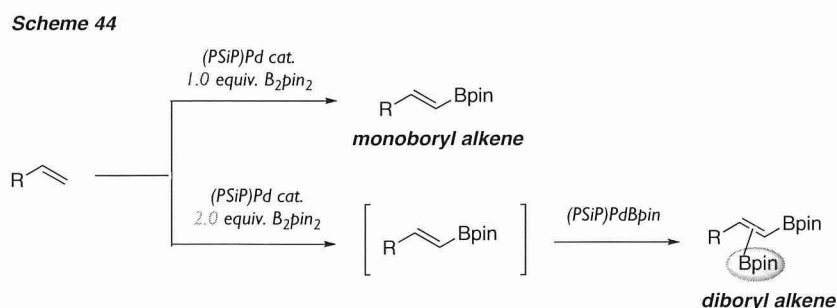
1b
(Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃)

entry	alkene	x / mol%	product	yield	E : Z
1 ^a		1		84% ^b	87 : 13
2 ^c		10		88%	E only
3		10		62%	88 : 12
4 ^c		10		53% ^d	92 : 8
5		5		64% ^d	62 : 38
6		5		87%	86 : 14
7		5		70%	56 : 44
8		10		91%	E only

^a rt, 24 h. ^b (Z)-isomer was obtained as a mixture with a small amount of 1-propenyl(triphenyl)silane and some isomers. ^c 2.0 equiv. B₂pin₂. ^d NMR yield.

以上のように第一節で得られた錯体化学的知見を基に、アルケン類の触媒的脱水素ボリル化反応を開発することに成功した。ピンサー配位子のリン原子をより電子不足にすることで、鍵活性種であるボリルパラジウム錯体のアルケン挿入に対する反応性を大幅に向上させることに成功し、様々なアルケンと等モル量のジボロンからモノボリルアルケン合成することができた。

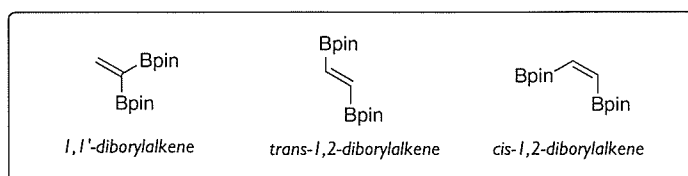
ここで筆者は、本 *PSiP* ピンサー型ボリルパラジウム錯体の挿入反応に対する高い反応性を利用することで、脱水素ボリル化反応によりジボリルアルケン合成できないかと考えた。すなわち本反応を 2 倍モル量の B_2pin_2 を用いて行い、モノボリルアルケンの脱水素ボリル化反応がさらに進行すれば、ジボリルアルケンが得られると期待できる (Scheme 44)。



ジボリルアルケンは、その置換形式で Figure 7 に示した 3 種に分けることができる。(なお以下では 1,1'位にボリル基を持つものを 1,1'-ジボリルアルケン、1,2 位にボリル基を持つもののうち、ボリル基同士がトランスのものを *trans*-1,2-ジボリルアルケン、シスのものを *cis*-1,2-ジボリルアルケンと表記する)。これらいずれのジボリルアルケンも、そのホウ素部位の変換により多様な多置換アルケン合成できるため、非常に有用なビルディングブロックとして医薬品合成、並びに機能性材料合成等、幅広い利用が期待できる。よってこれらを位置、及び立体選択的に合成することができ

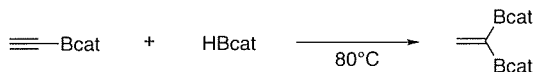
る手法を開発することができればその有用性は極めて高い。

Figure 7

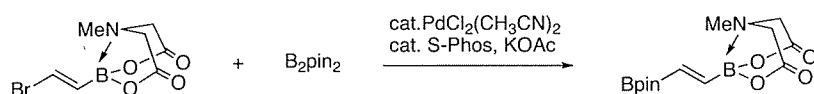


これまで報告されているジボリルアルケンの合成法としては、ボリルアルキンのヒドロホウ素化反応やハロゲン化アルケニルボロン酸誘導体の石山・宮浦ホウ素化反応などにより、段階的にボリル基を導入する手法、あるいはリチウムトリボリルメタンやリチウムハロアルケンなどを用いる手法が知られている (Scheme 45~48)³⁰。しかし、前者はジボリルアルケン合成するのに多段階を要し、後者は官能基許容性に難のある有機金属反応剤を用いる必要がある。

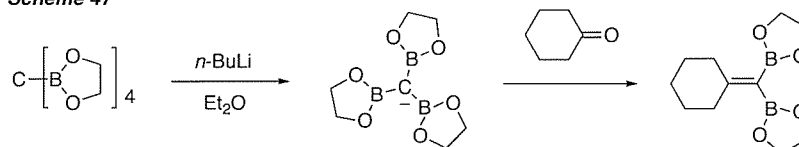
Scheme 45



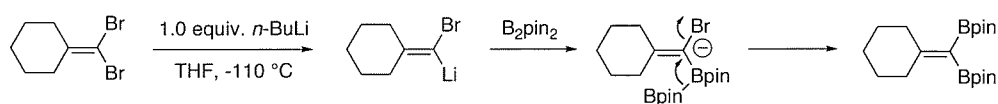
Scheme 46



Scheme 47

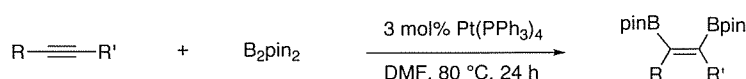


Scheme 48

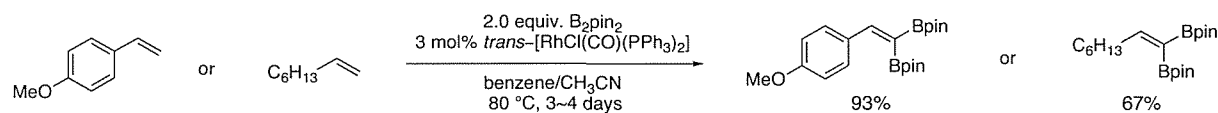


よって遷移金属触媒を用いて有機化合物に一挙に2つのボリル基を導入できれば、従来法に取って代わる有用な合成反応となると期待できるが、このような合成手法は白金触媒を用いたアルキンのジボリル化反応と、ロジウム触媒を用いた脱水素ボリル化反応による合成法しか報告されていない。さらに前者の反応は*cis*-1,2-ジボリルアルケンしか合成できず、後者の反応は1,1'-ジボリルアルケンを合成できるものの、触媒活性が低い上、その基質一般性に関して*p*-メトキシスチレンと1-オクテンのわずか2例しか検討されていない(Scheme 49, 50)³¹。

Scheme 49



Scheme 50

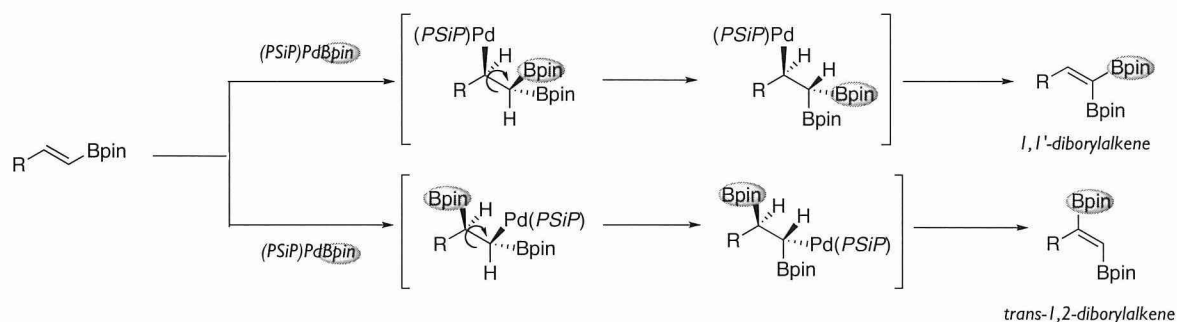


入手容易なアルケンから単工程でジボリルアルケンを選択的に合成することができれば、本反応の合成反応としての有用性も格段に向上すると考えられる。そこで以下、2倍モル量のB₂pin₂を用いてアルケンの連続脱水素ボリル化反応によるジボリルアルケン合成法の開発を目指して検討を行った。

まず実際に反応の検討を行うにあたり、以下のことを考えた。脱水素ボリル化反応により、ジボリルアルケンを合成する場合、脱水素ボリル化反応で主生成物として得られる*trans*体のモノボリルアルケンへの挿入反応の位置選択性により、1,1'-ジボリルアルケンと、*trans*-1,2-ジボリルアルケンが生成する可能性がある(Scheme 51)。この位置選択性は用いるアルケンの電子的要因等に依存すると考えられる。そこでまず、

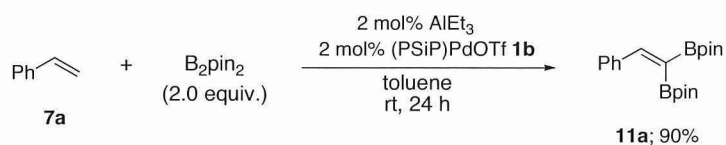
電子的に活性化されたスチレン**7a**と、単純アルケンであるトリフェニルアリルシラン**7j**を基質として反応の検討を行った。

Scheme 51



まずスチレン**7a**に対し2倍モル量のジボロン存在下、トルエン溶媒中室温下トリフラート錯体**1b**と AlEt_3 を2 mol%作用させた。その結果、粗生成物の ^1H NMRからはモノボリルアルケン**8a**や α 位にボリル基の導入された1,2-ジボリルアルケンの生成は全く確認されず、代わりに1,1'-ジボリル化が進行した β, β' -ジボリルスチレン**11a**を単離収率90%で得ることができた(Scheme 52)*。

Scheme 52



続いて末端単純アルケンであるトリフェニルアリルシラン**7j**を基質として反応を行っても同様に1,1'-ジボリルアルケンが得られるか検討した。トリフェニルアリルシラン**7j**に対し2倍モル量の B_2pin_2 存在下、トルエン溶媒中60 $^\circ\text{C}$ でトリフラート錯体**1b**と AlEt_3 を5 mol%作用させた。反応開始から6時間後、溶媒を留去したのち、粗生成物の ^1H NMRを確認すると、この場合もモノボリルアルケン**8j**は確認されず、代わ

* 生成物の位置選択性に関しては、既知の化合物と ^1H NMRが一致したことから決定した。

りにジボリルアルケンのもと考えられる単一のビニルプロトンがsingletピークとして $\delta = 6.12$ に観測された。1,1'-ジボリルアルケンであるならば、ビニルプロトンはメチレンプロトンとカップリングしてtripletピークとして観測されるため、この場合生成したジボリルアルケン**12j**は1,2-ジボリルアルケンであると考えられた。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでジボリルアルケン**12j**を90%の収率で得ることができた(Scheme 53)。さらにジボリルアルケン**12j**の良好な単結晶がヘキサンから再結晶を行うことで得られ、そのX線結晶構造解析により、その構造ならびに幾何配置が*trans*-1,2-ジボリルアルケンであることを確認した(Figure 8)。すなわちこの場合、スチレンの反応とは位置選択性が完全に逆転し、1,2-ジボリルアルケンが位置選択的に、かつ*trans*選択的に生成したことになる。

Scheme 53

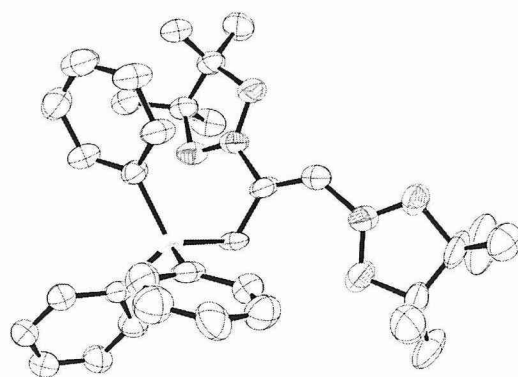
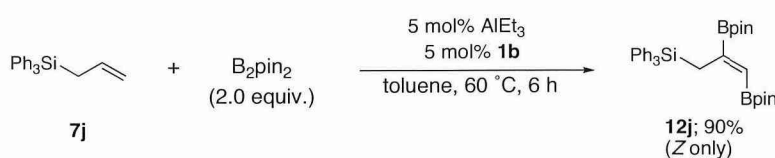


Figure 8. ORTEP plot of compound **12j**

このように電子的に活性化されたアルケンからは1,1'-ジボリルアルケンが、そうではない末端アルケンからは*trans*-1,2-ジボリルアルケンが選択的に得られることが明らかとなった。続いてこの位置選択性が他のアルケンに対しても適用できるか検討を行

った。まずスチレンと同様に電子的に活性化されたビニルフェロセン**7e**や*N*-ビニル
 フタルイミド**7q**を基質として反応の検討を行った(Table 6)。この場合、高収率でジ
 ボリルアルケンを得るには、ピンサー配位子のジアリールシリル骨格にトリフルオロ
 メチル基を導入し、さらに活性を向上させたトリフラート錯体**1g**を用いる必要があっ
 たものの、対応する1,1'-ジボリル化体**11e**, **11q**を高収率かつ単一の位置異性体として
 得ることができた。なおいずれの場合も、粗生成物の¹H NMRではジボリルアルケン
 が高選択的に生成していた。

Table 6

$ \text{R-CH=CH}_2 + \text{B}_2\text{pin}_2 \xrightarrow[\text{toluene, 60 } ^\circ\text{C, 6 h}]{\text{x mol\% AlEt}_3, \text{x mol\% (PSiP)PdOTf } \mathbf{1g}} \text{R-CH(Bpin)-CH}_2\text{(Bpin)} $						
1,1'-diborylalkene 1g Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃						
entry	alkene	x	temp.	product	yield	di:mono ^b
1	7e	5	60 °C	11e	92%	≥50 : 1
2 ^a	7q	5	60 °C	11q	94%	29 : 1

a; 3.0 equiv. B₂pin₂. b; The ratio of diborylalkene and monoborylalkene determined by crude ¹H NMR

次に各種単純末端アルケンを用いて1,2-ジボリル化反応の基質適用範囲を検討した。
 直鎖末端アルケンである1-オクテン**7h**を反応基質として用いた場合、10 mol%のトリ
 フラート錯体**1b**と3倍モル量のB₂pin₂を要したものの、*trans*-1,2-ジボリルアルケン
12hを良好な収率で得ることができた(entry 1, Table 7)。この場合*trans*-1,2-ジボリ
 ルアルケン**12h**が優先して得られたものの、*cis*-1,2-ジボリルアルケンも生成していた

(*E* : *Z* = 19 : 81)*。この位置選択性は他の単純アルケンにも一般的にみられ、アリルシクロペンタン**7f**やトリメチルアリルシラン**7r**を反応基質として用いても、対応する1,2-ジボリルアルケン**12f**, **12r**が選択的に、且つ良好な *trans* 選択性で得られた (entries 2,3)。特にトリメチルアリルシラン**7r**は高い反応性を示し、わずか1 mol%の触媒を用いてジボリルアルケン**12r**を82%と高収率で単離することに成功した。既に示したトリフェニルアリルシラン**7r**から合成したジボリルアルケン**12r**も含めて、これら化合物は多段階の炭素-炭素結合形成反応を施すことができるため非常に有用な化合物である。さらに本反応もモノボリルアルケン合成と同様に優れた官能基許容性を示し、シリルエーテル、クロロ、酸無水物を持つ脂肪族一置換アルケン**7l**~**7o**から、これら官能基を損なうことなく対応するジボリルアルケン**12l**~**12o**を良好な収率で合成できることもわかった (entries 4~6)。また以上の検討すべてにおいてモノボリルアルケンの生成はほとんど確認できず、ジボリルアルケンのみを選択的に得ることができた。

* この際、少量副生している *cis*-1,2-ジボリルアルケンの幾何配置は文献既知の化合物との比較と、ビニルプロトンとアリル位のプロトン間に *noe* 相関がみられたことより決定した。

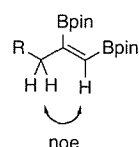
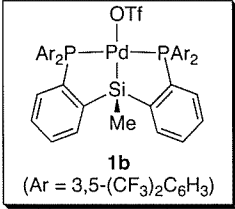


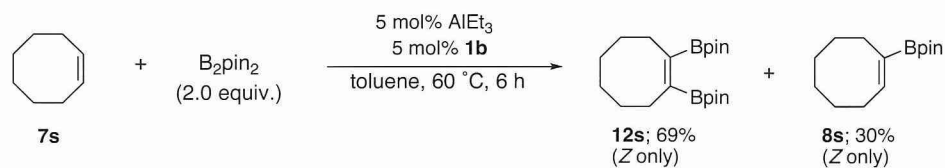
Table 7

$R-CH=CH_2 + B_2pin_2$ (2.0 equiv.) $\xrightarrow[\text{toluene, 60 } ^\circ\text{C, 6 h}]{\begin{matrix} x \text{ mol\% } AlEt_3 \\ x \text{ mol\% } \mathbf{1b} \end{matrix}}$ $R-CH=CH-Bpin$  1b (Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃)						
entry	alkene	x / mol%	product	yield	<i>E</i> : <i>Z</i>	<i>di</i> : <i>mono</i> ^c
1 ^{a,b}	 7h	10	 12h	63%	19 : 81	≥50 : 1
2 ^a	 7f	10	 12f	85%	22 : 78	≥50 : 1
3	 7r	1	 12r	82%	4 : 96	≥50 : 1
4	 7l	10	 12l	68%	11 : 89	≥50 : 1
5	 7m	10	 12m	49%	11 : 89	≥50 : 1
6	 7o	10	 12o	52%	<i>Z</i> only	≥50 : 1

a; 3.0 equiv. B₂pin₂. b; The reaction was carried out in THF.c; The ratio of diborylalkene and monoborylalkene was determined by crude ¹H NMR.

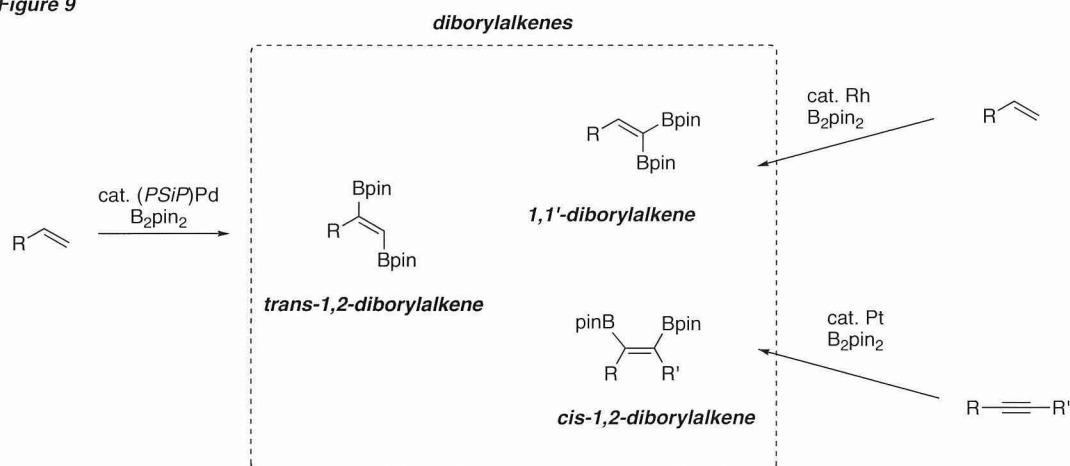
さらに興味深いことに本反応は環状アルケンであるシクロオクテン**7s**にも適用可能であり、これまで合成例のない*cis*-1,2-ジボリル化体**12s**が選択的に得られることも明らかとなった(Scheme 54)。ただしこの場合、モノボリルアルケン**8s**が30%得られている。このような中員環アルケンの脱水素ボリル化反応は、これまで他の金属を用いても報告されているが、今回のようにジボリルシクロアルケンを合成した例はなく、本反応の一つの特徴と言える。

Scheme 54



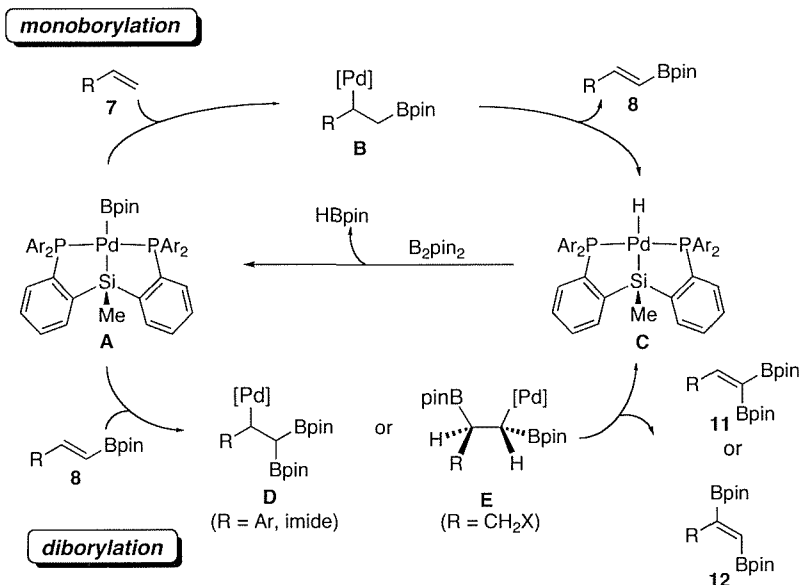
既に述べたように、遷移金属触媒を用いて一挙に2つのボリル基を有機化合物に導入する手法は、白金触媒を用いたアルキンのジボリル化反応とロジウム触媒を用いた脱水素ボリル化反応しか報告されていない。これらの反応で得られるジボリルアルケンは *cis*-1,2-ジボリルアルケン、もしくは1,1'-ジボリルアルケンのみである。さらに段階的にボリル基を導入する手法も含めても *trans*-1,2-ジボリルアルケンの一般的な合成法はないため、従来のジボリルアルケン合成法の相補的役割を果たす本手法は極めて有用である(Figure 9)。

Figure 9



最後に、本触媒反応の推定反応機構を以下に示す(Scheme 55)。パラジウムトリフ
 ラート錯体 **1b** と AlEt_3 、ジボロンとの反応で生成するボリルパラジウム錯体 **A** 対
 してアルケン **7** が挿入反応を起こすことで、アルキルパラジウム錯体 **B** が生成する。
 アルキルパラジウム錯体の β -水素脱離が進行することでアルケニルボロン酸エステ
 ル **8** とヒドリドパラジウム錯体 **C** が生成する。ヒドリドパラジウム錯体 **C** がジボロ
 ンと反応し、ボランの生成とともにボリルパラジウム錯体 **A** が再生する、というも
 のである。ジボロンが 2 倍モル量以上存在する場合、モノボリルアルケンの脱水素ボ
 リル化がアルケンの置換基に依存して位置選択的に進行し、電子求引基を有するアル
 ケンからは 1,1'-ジボリルアルケン **11** が、それ以外のアルケンからは 1,2-ジボリルア
 ルケン **12** が得られたと考えている。

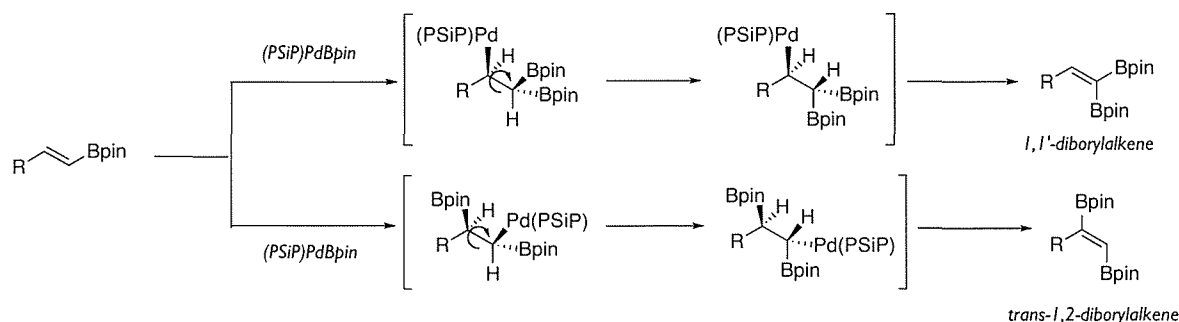
Scheme 55



ここで得られた *trans*-1,2-ジボリルアルケンの立体選択性は次のように考えている。
 アルケン挿入と β -水素脱離は、一般にシン付加/シン脱離で進行することを踏まえる
 と、ここで得られた *trans*-1,2-ジボリルアルケンは *trans*-モノボリルアルケンから、
cis-1,2-ジボリルアルケンは *cis*-モノボリルアルケンから生成したと考えられる

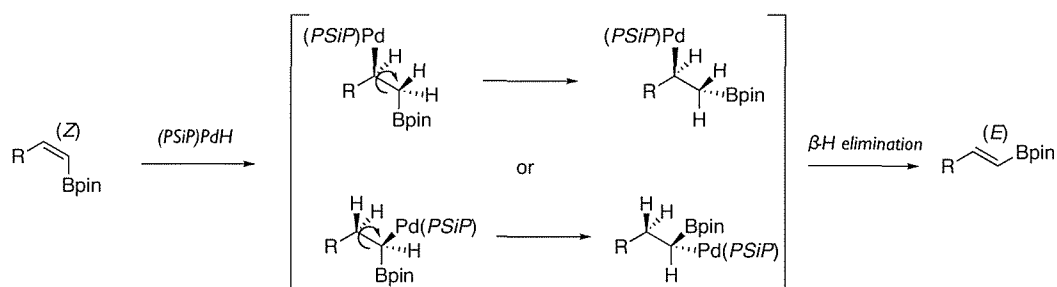
(Scheme 56)。すなわちモノボリルアルケンの *E/Z* 比がジボリルアルケンの *Z/E* 比に転写されると考えられる。

Scheme 56



しかしジボリルアルケンの立体選択性は、一部の基質ではモノボリルアルケンの立体選択性と比べて向上している。例えばトリフェニルアシルシラン**7j**のモノボリル化体**8j**は*E/Z*混合物として得られるのに対し(*E*: *Z* = 87:13)、ジボリルアルケン**12j**は*Z*体のみが単一の立体異性体として得られる。正確な理由は不明であるが、これは系中で生成するヒドリドパラジウム錯体による*cis*-モノボリルアルケンから*trans*-モノボリルアルケンへの異性化が進行するためであると考えている(Scheme 57)。

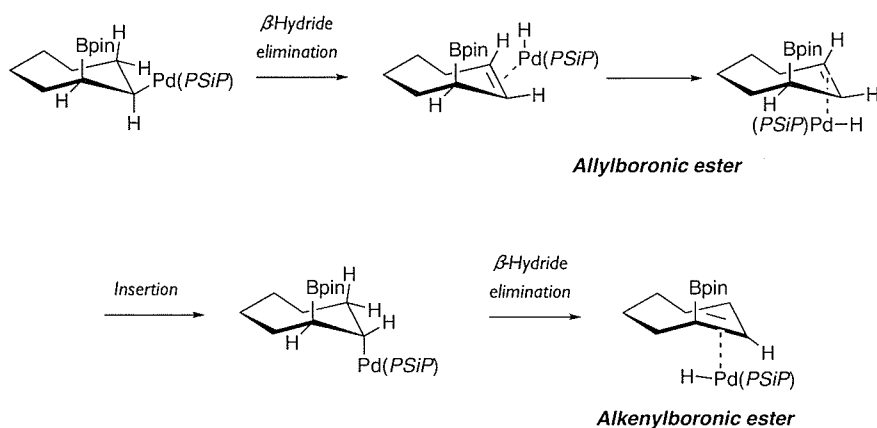
Scheme 57



また中員環アルケンを用いた場合は、これとは異なる機構でアルケニルボロン酸エステルが得られたと考えている。シクロヘプテン**7i**のモノボリル化を例にとると、アルケンのボリル錯体への挿入により生成するアルキル錯体では、パラジウムとホウ素の α 位水素とがシスを取りえないため直接 β 水素脱離によりアルケニルボロン酸エステルが生成するとは考えにくい。よってシクロヘプテン**7i**の反応では、まずア

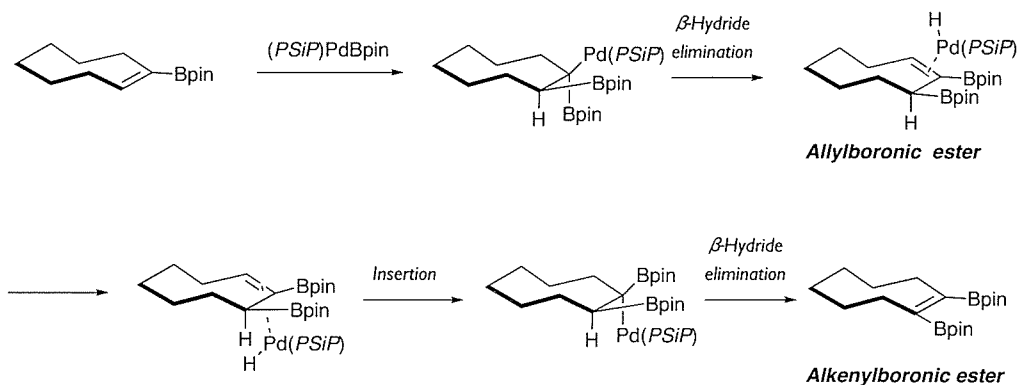
入反応を起こし、続く β -水素脱離により化合物 **8i** が得られたと考えている (Scheme 58)。

Scheme 58



シクロオクテン**7s**を基質とした場合に得られた *cis*-1,2-ジボリルアルケン**12s**も、モノボリルアルケン**8s**の生成が確認できていることから、まずモノボリルアルケンへの挿入反応と β -水素脱離によりアリルボロン酸エステルが生成したのち、これが速やかにヒドリドパラジウム錯体に挿入反応を起こし、続く β -水素脱離により化合物 **12s** が得られたと考えている (Scheme 59)*。

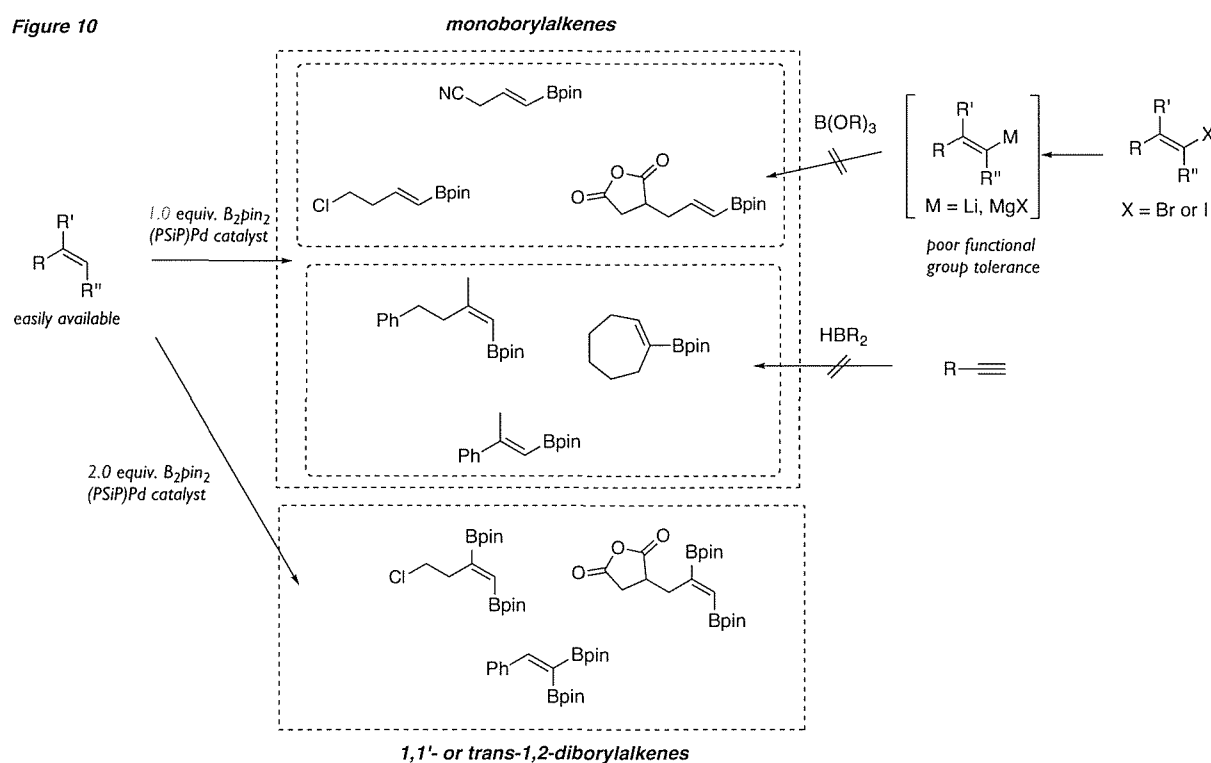
Scheme 59



* シクロヘプテンを基質としてもジボリル化反応の検討を行ったが、この場合複数のジボリルアルケンの混合物となった。それぞれの単離構造決定には至っていないが、おそらくアリルボロン酸エステルも含まれており、これは上記の機構を支持する結果である。

以上、第2節では、アルケン類の触媒的脱水素ボリル化反応の開発と、連続脱水素ボリル化反応によるジボリルアルケンの合成を達成した。本反応は反応性官能基の有無に関わらず、さまざまな入手容易なアルケンを経験として用いることができる。またアルキンのヒドロホウ素化反応では合成できない β, β' -2置換アルケニルボロン酸エステルや中員環アルケニルボロン酸エステルの合成にも本反応を適用することで、本反応の合成反応としての有用性を示すことができた。さらに共通のアルケンを出発原料として、用いるジボロンの量を等モル量から2倍モル量に変更するだけで、有機合成化学的に有用なモノボリルアルケンとジボリルアルケンを経験に作り分けることに成功した(Figure 10)。

Figure 10



本反応の成功の鍵は、アニオン性ピンサー型配位子により、副反応の原因となるボリル(ヒドリド)錯体とジヒドリド錯体の生成を抑制したことである。これにより本手法では、従来法と異なりアルケンの量を等モル量に抑えることができ、ジボリルアルケン合成へと展開することができたと考えている。

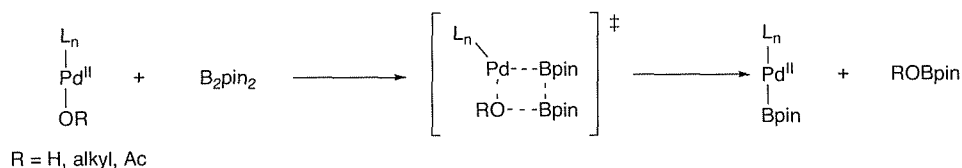
第2章: *PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と、その生成機構の解明

緒言

序論で述べたように遷移金属ボリル錯体は合成化学的に有用な触媒的ボリル化反応における鍵活性種であり、その発生活は触媒サイクルを成立させる上で非常に重要な鍵となる。例えばパラジウム触媒を用いる触媒的ボリル化反応は石山-宮浦ホウ素化反応や、不飽和結合のボリルシリル化反応など数多いが、これまで報告されているボリルパラジウム錯体の発生活は大きく分けて次に示す2種類しかない。

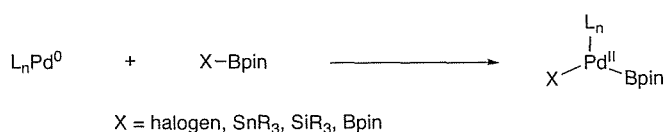
① 2価パラジウム塩(ヒドロキシ、アルコキシ、アセタート錯体のように酸素原子がパラジウム原子に結合したものに限る)とジボロンとのトランスメタル化反応 (Scheme 60)

Scheme 60



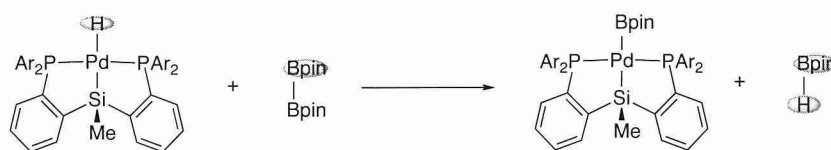
②ホウ素化合物(ジボロン、シリルボラン、スタニルボラン、ハロボラン等)の0価パラジウムへの酸化的付加反応(Scheme 61)

Scheme 61



これに対し、第 1 章「脱水素ボリル化反応の開発」で筆者が見いだしたのは、上記 2 種類のいずれにも当てはまらない、水素-パラジウム結合とホウ素-ホウ素結合間での交換反応によるボリルパラジウム錯体調製法である(Scheme 62)。

Scheme 62



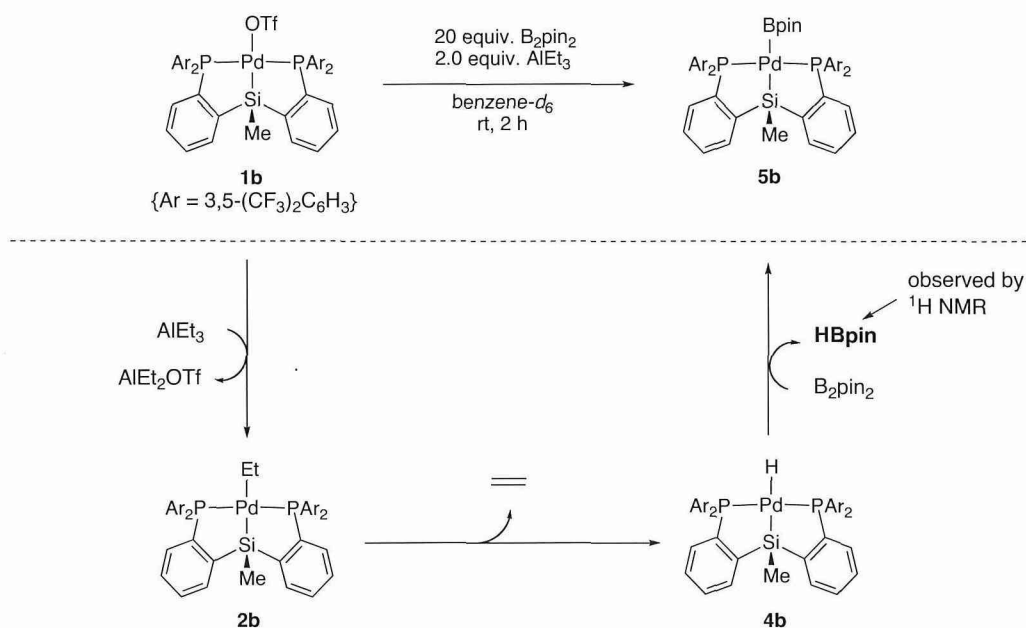
このボリルパラジウム錯体生成反応を詳細に検討し、その最適条件、並びにその生成機構を明らかにすることができれば、ボリルパラジウム錯体の新しい発生法として確立できる可能性も期待できる。この知見は、単にボリルパラジウム錯体の化学を深めるだけでなく、パラジウム触媒を用いた新しい触媒的ボリル化反応の実現へとつながる大きな可能性を秘めている。

そこで第 2 章ではボリルパラジウム錯体の生成機構を詳細に明らかにすることを目的として以下検討を行った。

第 1 節; 5 配位ボリルパラジウム錯体の合成

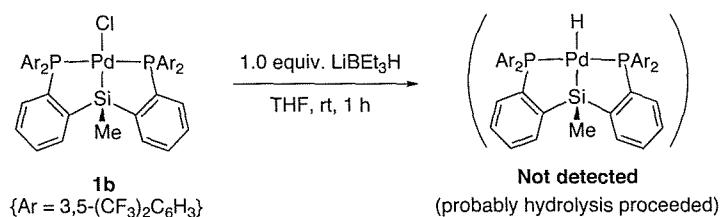
第 1 章では B_2pin_2 存在下、リン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を持つパラジウムトリフラート錯体 **1b** に対して $AlEt_3$ を作用させると、HBpin の放出と共に平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5b** が生成することを示した(Scheme 63)。

Scheme 63



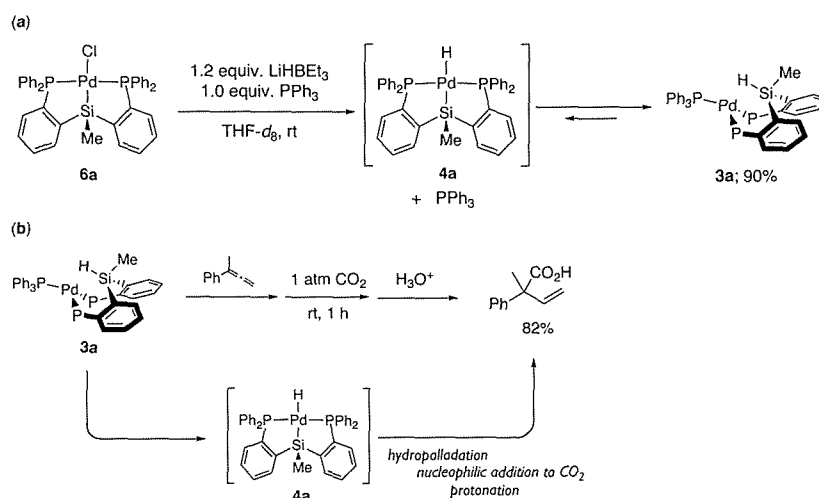
HBpin の生成は、トリフラート錯体 **1b** と $AlEt_3$ とのトランスメタル化、続く β -水素脱離により生成するヒドリド錯体 **4b** と B_2pin_2 との反応によりボリル錯体 **5b** が生成したことを強く支持するものである。しかし、このヒドリド錯体 **4b** は非常に不安定であり、単離どころかその生成を確認することも困難である。実際、トリフラート錯体 **1b** に対して、重ベンゼン中室温下で $LiBEt_3H$ を作用させたが、トリフラート錯体 **1b** の消失は確認出来たものの、生成するヒドリド錯体 **4b** の分解、もしくは微量の水分による加水分解が進行してしまい、その生成を確認することができなかった(Scheme 64)。このためヒドリド錯体 **4b** と B_2pin_2 との反応を直接観測するには現在のところ至っていない。

Scheme 64



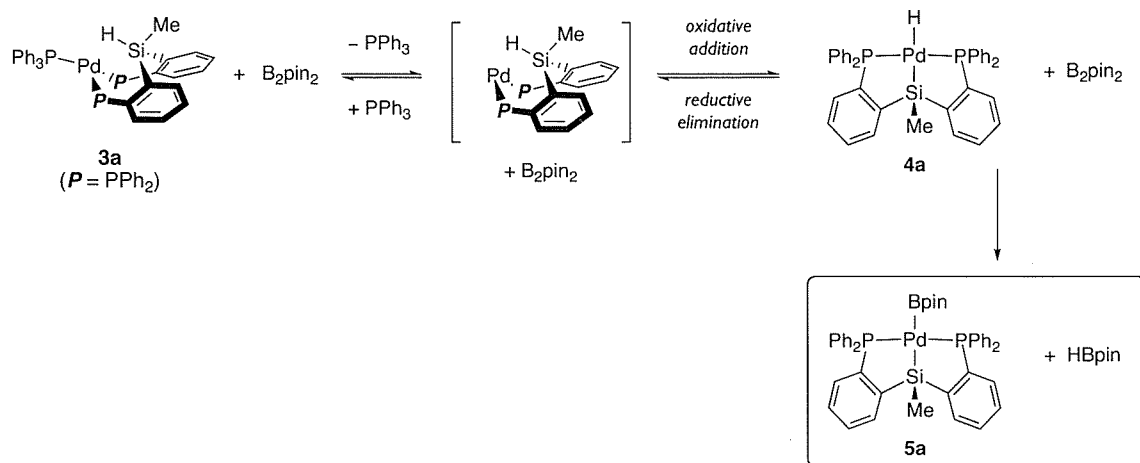
そこで本反応に関して更なる知見を得るため、ヒドリドパラジウム錯体等価体として機能するシラン配位0価パラジウム錯体 **3a** と B₂pin₂ との反応を検討することとした。本錯体は室温下、溶液中で PPh₃ が解離し、パラジウムに対してシランが酸化的付加を起こすことで、ヒドリドパラジウム錯体 **4a** が可逆的に生成することが当研究室のこれまでの検討で明らかとなっている*。よってこのシラン配位錯体 **3a** に対して B₂pin₂ を作用させれば、系中でヒドリドパラジウム錯体が生成した後これが B₂pin₂ と反応することで、第1章で単離構造決定に成功した平面四配位ボリルパラジウム錯

* クロロ錯体 **6a** に対し、PPh₃ 存在下 LiBEt₃H を作用させると、ヒドリドパラジウム錯体が生成した後に、シランが還元的脱離を起こして生成する0価錯体が PPh₃ によって捕捉されたシラン配位錯体 **3a** が生成する(a)。一方、シラン配位錯体 **3a** にアレンを作用させた溶液を、二酸化炭素雰囲気下におくと、プロトン化の後にアレンのヒドロカルボキシル体が高収率で得られる(b)。この結果はシラン配位錯体 **3a** が溶液中室温で、ヒドリドパラジウム錯体等価体として機能することを示している。



体 **5a** が得られるものと考えた(Scheme 65)。

Scheme 65



そこでシラン配位錯体 **3a** に対して 2 倍モル量の B_2pin_2 を、重ベンゼン中室温下作用させた。反応開始から 24 時間後 ^{31}P NMR で反応系中を観測すると、シラン配位錯体 **3a** は消失したものの、予想に反し平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a** ($\delta = 58$) の存在は確認できず、その代わりに $\delta = 26$ (d, $J = 20$ Hz, 2P)と $\delta = 23$ (t, $J = 20$ Hz, 1P)にお互いにカップリングした 2 種類のピークを与える新たな錯体 **13a** の生成が確認できた(Scheme 66)。2 種類のピークのカップリングパターンから $\delta = 26$ のピークは等価な 2 つのリン原子、 $\delta = 23$ のピークはこれらとは非等価なリン原子のものとわかる。従って新たに生成した錯体 **13a** はピンサー配位子の 2 つのリン原子と PPh_3 が配位した錯体であることが強く示唆された。また ^1H NMR ではピナコールボリル基由来の新たなメチル基のピーク($\delta = 0.94$, 12 H)の存在も確認できた。ピンサー配位子、 PPh_3 、ボリル基を持つことを踏まえると、ここで得られた錯体 **13a** の可能性として、5 配位のボリルパラジウム錯体、もしくはこれからシリルボランが還元的脱離した 0 価パラジウム錯体が考えられた(Figure 11)。

Scheme 66

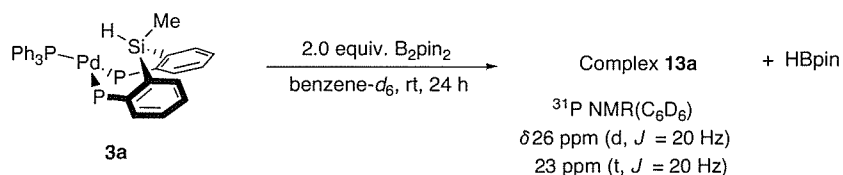
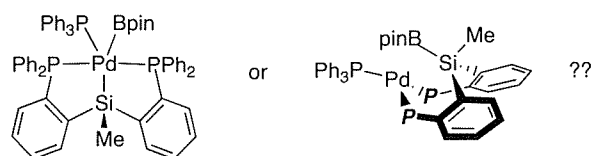


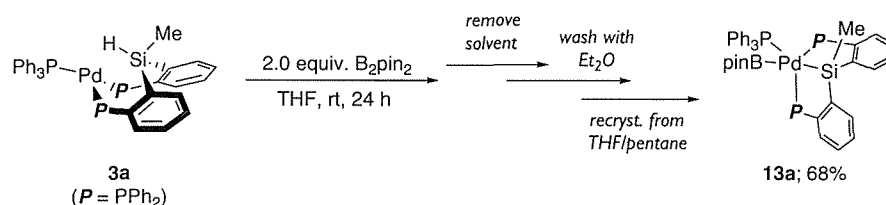
Figure 11

13 =



そこで錯体 **13a** の構造を決定するため、その単離を試みた。THF 中室温下で、シラン配位錯体 **3a** と 2 倍モル量の B_2pin_2 を 24 時間反応させた後、反応溶液を濃縮して得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し過剰に存在する B_2pin_2 を取り除いた。続いてジエチルエーテルに溶解しなかった固体に THF を加えることで均一の溶液とした。その後、この溶液にペンタンをゆっくりと加え、2 液拡散法により $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で結晶化を行うことで錯体 **13a** を 68% の収率で単離することができた (Scheme 67)。さらに本錯体の単結晶 X 線結晶構造解析にも成功し、本錯体がシリル基とボリル基がシスに位置する 5 配位ボリルパラジウム錯体であることが明らかとなった。Figure 12 にその ORTEP 図と代表的な原子間結合距離、並びに結合角を示す。

Scheme 67



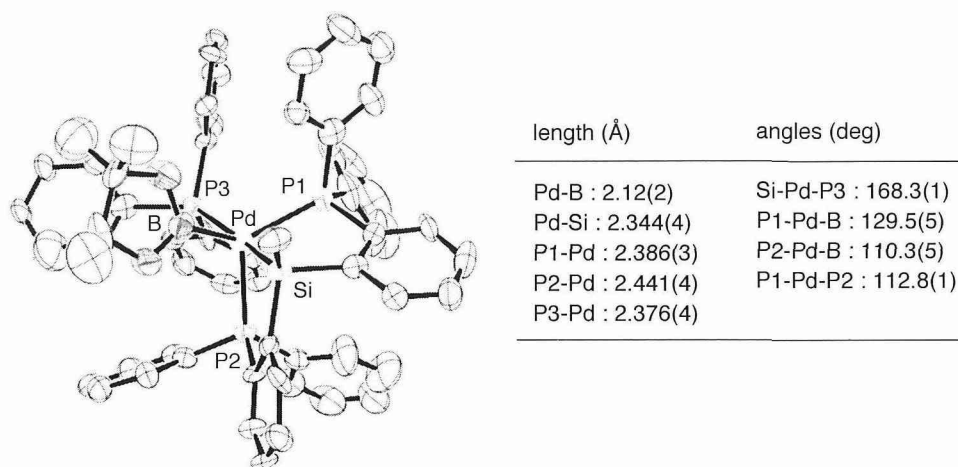


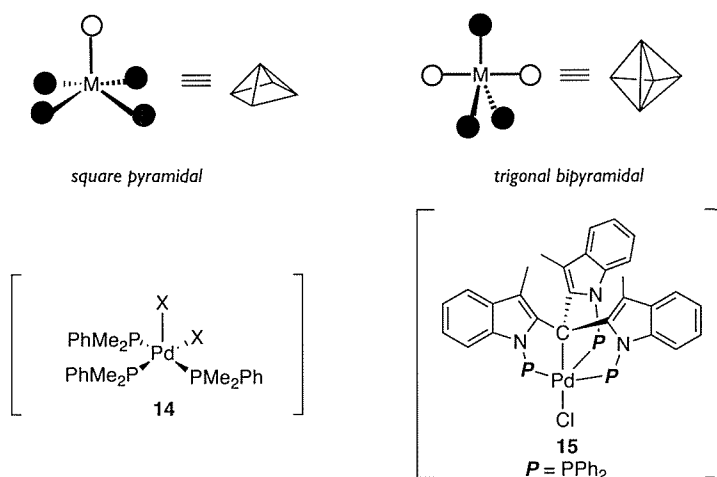
Figure 12. ORTEP plot of **13a** (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

2価パラジウム錯体は一般に4配位構造をとりやすく、このような5配位錯体は通常不安定である。そのためこれまで報告されている5配位パラジウム錯体の例は4配位錯体に比べると圧倒的に数が少ない。さらに、これまで報告されているものに限ると、5番目の配位子が配位しやすい電子不足なカチオン性錯体が多く、錯体**13**のように、ホスフィン配位子が3つ配位した中性の錯体は比較的珍しい。正確な理由は明らかではないが、剛直なジアリールシリル基を骨格に持つ*PSiP*-ピンサー型配位子が配位した平面4配位錯体は完全な平面構造からやや歪んでおり、5配位構造をとることで、この歪みを解消できることが5配位構造を有利にした要因のひとつと考えている。

続いて合成に成功した5配位ボリル錯体**13**の構造的な特徴に着目した。一般に5配位錯体は三方両錐型構造か四角錐型構造をとることが知られている(Figure 13)。今回単離に成功した錯体**13**と同様に3つのホスフィンが配位した中性錯体を例に挙げると、 $\text{PdX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)**14**は一つのハロゲン配位子が弱く配位した四角

錐型構造を有しており*、一方 4 座配位子を持つ錯体 **15** では架橋構造により比較的強くホスフィンが配位できるために三方両錐型構造を有している³²。

Figure 13



本錯体の結晶状態での構造からトポロジーパラメーターの平均値を算出すると、その値は 0.84 であり、結合角から考えると本錯体は結晶状態で歪んだ三方両錐型構造であると言える[†]。

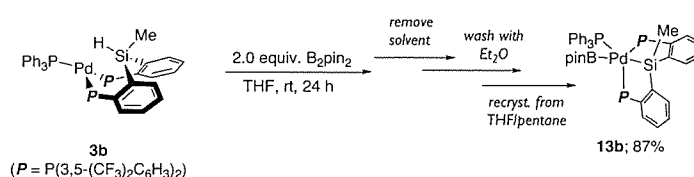
* $PdX_2(PR)_3$ のような 5 配位錯体の例はあるものの、これらは溶液中で 4 配位錯体との解離平衡がある。錯体 **13a** のように溶液中でも全てのリン原子がパラジウムに配位している例は更に少ない。

† トポロジーパラメーターとは、5 配位化合物の配座を決定する際用いられるパラメーターである。axial 位の 2 つの原子のなす角度を θ_{ax} 、equatorial 位の原子のなす角度を θ_{eq} とすると、トポロジーパラメーターは $TP = (\theta_{ax} - \theta_{eq}) / 60^\circ$ と定義される。完全な三方両錐型構造は $TP = 1$ であり、四角錐型構造は $TP = 0$ である。

一方、リン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有する 5 配位ボリルパラジウム錯体 **13b** を同様に合成し、その溶液中での挙動を調べた結果、本錯体は溶液中で四角錐型構造をもつことを支持する結果が得られた*。

すなわち錯体 **13b** は、室温下 ^{31}P NMR にて、 $\delta = 27$ (brs, 2P)と $\delta = 21$ (t, $J = 20$ Hz, 1P)に 2 つのピークを示すが、これを -78°C で観測したところ $\delta = 27$ に観測されたピンサー配位子由来のピークが $\delta = 44$ (brs)と $\delta = 12$ (brs)に、それぞれ非等価に観測されることがわかった(Figure 15)。 $\delta = 12$ に観測されたリン原子は、その化学シフトからパラジウムへの配位が比較的弱いリン原子であると考えられる。よって、低温下で観測された錯体は $\delta = 12$ に対応するリン原子を頂点とする四角錐型構造であると結論した†。室温下でこのピークがブロードした singlet のピークとして観測されたのは、四角錐型錯体の鏡像異性体 **A**, **B** の間に速い平衡が存在するためと考えられる(Scheme 68)。この異性化の詳細な機構は明らかではないが、ひとつの可能性として次のようなことを考えている。Scheme 68 を用いて説明すると、5 配位ボリルパラジウム錯体 **13b** は、ピンサー配位子の一方のリン原子 **P2** を頂点としその他の原

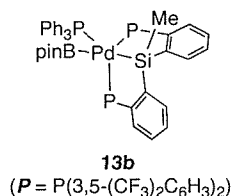
* 5 配位ボリルパラジウム錯体 **13b** は、リン原子上にフェニル基を持つ錯体 **13a** と同様に THF 中室温下で、シラン配位錯体 **3b** と 2 倍モル量の B_2pin_2 を 24 時間作用させることで 87% と高収率で合成できた。またその構造は、リン原子上がフェニル基の錯体 **13a** と同様であった(実験項参照)。



† リン原子上がフェニル基の 5 配位ボリルパラジウム錯体 **13a** の ^{31}P NMR においては、ピンサー配位子の 2 つのリン原子を非等価なものとして観測することができなかった。しかし -78°C 以下では $\delta = 26$ のピンサー配位子に対応するピークがブロードすることを確認しており、これも 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有する錯体 **13b** と同様に四角錐型構造をとっているものと考えられる。

子を底辺とする四角錐型錯体 **A** から、P2 がパラジウムに近づくとともに、P3-パラジウム結合を軸としてホウ素-パラジウム結合が上方向に回転することで生成する P1 を頂点とする四角錐型錯体 **B** へと異性化が進行する、というものである。

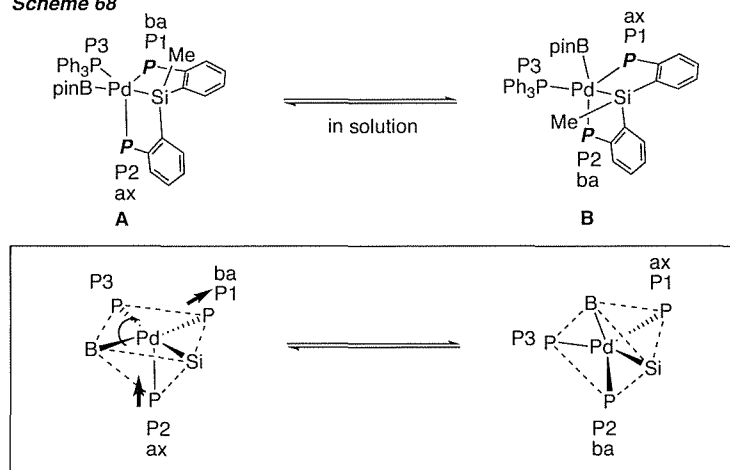
Figure 15



³¹P NMR spectra (in C₆D₆) of complex **13b**

at rt	27 ppm (brs, PSiP) 21 ppm (t, J = 20 Hz, PPh ₃)
at -78 °C	44 ppm, 12 ppm (brs, PSiP) 20 ppm (brs, PPh ₃)

Scheme 68



本錯体のさらなる構造的知見を得るため、リン原子上のフェニル基をメチル基に、ピナコールをエチレングリコールに置き換えたモデル錯体 **16** を用いて密度汎関数法により構造最適化を行ったところ、本錯体が四角錐型構造を有することを支持する結果を得た(なお計算は汎関数を MPW1PW91 とし、基底関数としてパラジウム原子には LANL2DZ を、他の原子に関しては 6-31G**を適用した)。構造最適化により得られた最安定構造を Figure 17 に示す。

モデル錯体 **16** のパラジウム原子と各原子間との結合距離は錯体 **13a** のものと非常に良く似ており、この場合もリン原子 P2 との距離がリン原子 P1 と比べ 0.09 Å 伸張している。さらにこの錯体のパラジウム原子とエカトリアル面の 3 つの原子(P1, P2, B)のなす結合角 P1-Pd-B は 143.8° であり、P2-Pd-B、P1-Pd-P2 結合と比べて広がっており、四角錐型に近い構造を有していた。以上の結果から、5 配位ボリルパラジウム錯体 **13a** は溶液中で四角錐型錯体である、と結論した。

Figure 16

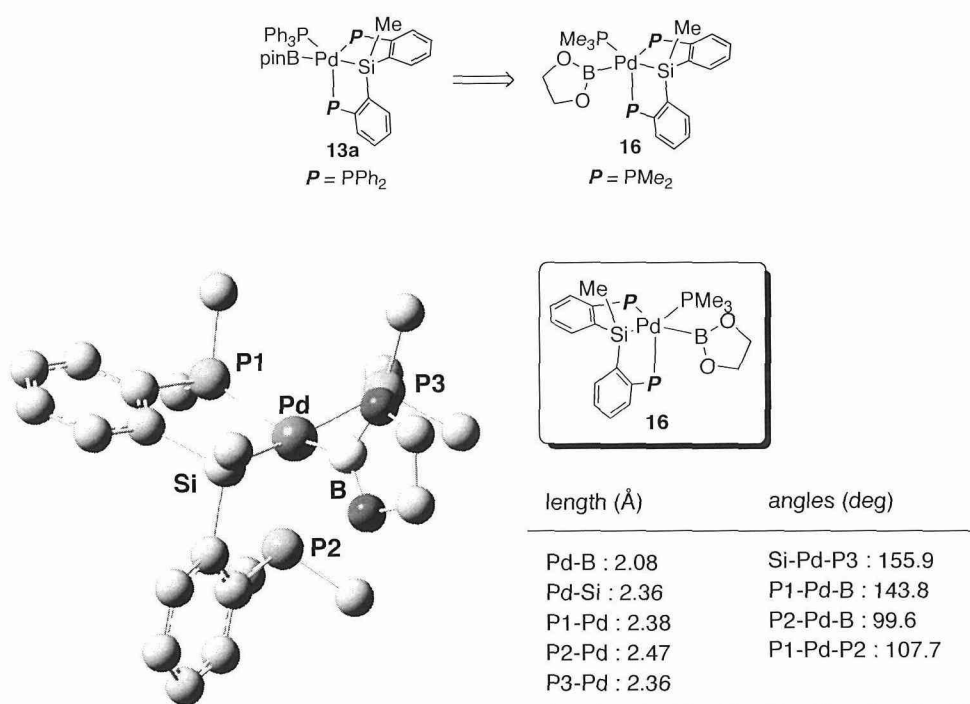
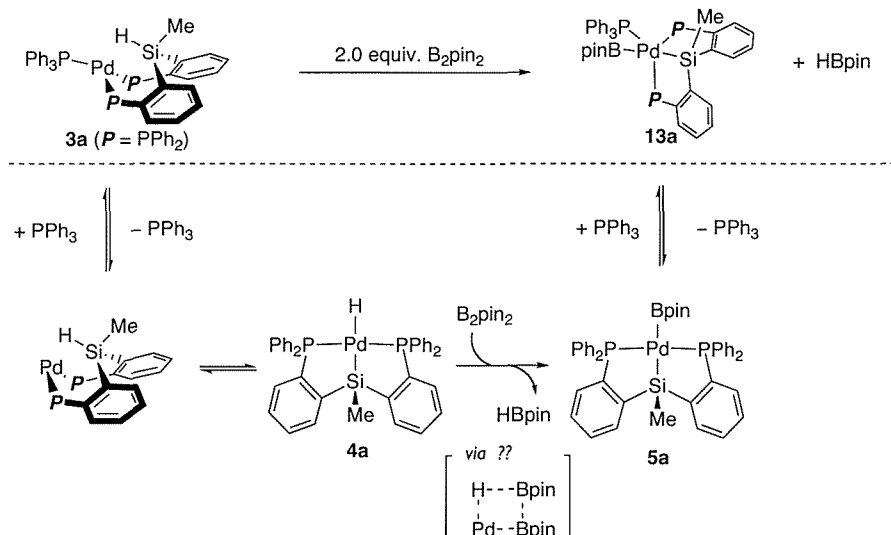


Figure 17 DFT optimized structure of **16** (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

以上のように合成例の少ない 5 配位パラジウム錯体を安定に単離することに成功した。さてここで得られた 5 配位ボリルパラジウム錯体 **13a** の生成機構であるが、筆者は次のように想定した。まずシラン配位錯体 **3a** から PPh_3 が解離したのち、0 価パラジウムがシランへと酸化的付加を起こすことで平面 4 配位ヒドリドパラジウム錯体 **5a** が生成する。これとジボロンとの σ -結合メタセシス様の反応により平面 4 配位ボリル錯体が生成した後に、再び PPh_3 が配位することで得られた、というもの

である(Scheme 69)。

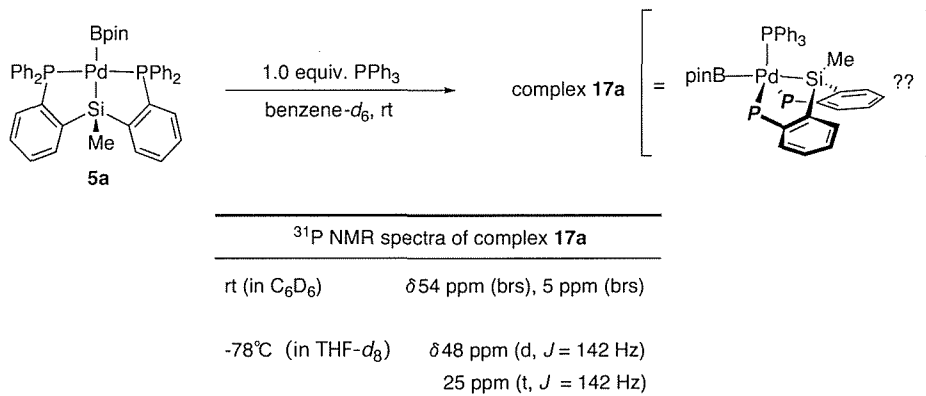
Scheme 69



上記推定機構が正しいならば、第一章で単離に成功した平面 4 配位ボリルパラジウム錯体 **5a** に対して PPh_3 を作用させれば、5 配位錯体 **13a** が得られるはずである。そこで錯体 **5a** に対して、重ベンゼン中室温下、等モル量の PPh_3 を作用させた。 ^{31}P NMR で反応系中を観測した結果、非常に興味深いことに、原料錯体 **5a** に対応する 58 ppm のピークは消失したものの、代わりに新たな錯体 **17a** のピーク (54 ppm(brs), 5 ppm(brs)) が観測され、5 配位ボリル錯体 **13a** に対応するピークは全く観測されなかった(Scheme 70)。続いてここで得られた錯体 **17a** を THF 中で先と同様に調製し、徐々に温度を低下させながら ^{31}P NMR を観測すると、 $\delta = 54$ のピークはしだいに高磁場側へ、 $\delta = 5$ のピークは低磁場側へとシフトし、 $-78^\circ C$ では $\delta = 48$ (d, $J = 142$ Hz, 2P), $\delta = 25$ (t, $J = 142$ Hz, 1P) にお互いにカップリングした 2 種のピークが観測された。さらに $-98^\circ C$ まで温度を下げて観測しても、ピンサー配位子に由来するリン原子 ($\delta = 48$) は等価なものとして観測された。先に単離した 5 配位ボリルパラジウム錯体の $^2J_{PP}$ は $J = 20$ Hz であったのに対し、今回得られた錯体 **17a** の $^2J_{PP}$ はこれに比べて非常に大きい値 ($J = 142$ Hz) となっていることを踏まえると、錯体 **17a** はす

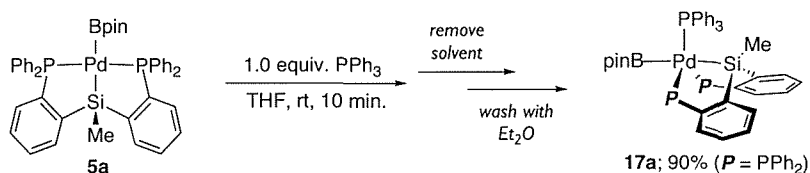
すべてのリン原子がエカトリアル平面上にあり、シリル基とボリル基がトランスに位置する 5 配位ボリル錯体であると考えられた*。すなわち予想に反して、錯体 **13a** のジアステレオマーが生成していることになる。

Scheme 70

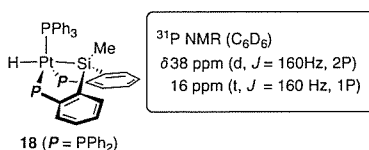


そこで錯体 **17a** の構造決定を行うため、その単離を試みた。平面 4 配位ボリル錯体 **5a** に対して等モル量の PPh₃ を THF 中室温下で作用させた後、10 分後に溶液を減圧下で留去した。ここで得られた薄く黄色づいた固体をジエチルエーテルで洗浄することで錯体 **17a** を 90% の収率で単離することができた (Scheme 71)。

Scheme 71



* 当研究室ですでに単離構造決定に成功しているシリル基とヒドリドがトランスに位置する 5 配位白金ヒドリド錯体 **18** においても 3 つのリン原子が同一エカトリアル面上に位置し、²*J*_{PP} が *J* = 160 Hz と大きい値となることが明らかとなっている。



さらに錯体 **17a** の THF 溶液から、ペンタンをリザーバー液として蒸気拡散法により結晶化を試みたところ、X 線結晶構造解析に適した良好な単結晶が得られ、この錯体がシリル基とボリル基がトランスの 5 配位ボリルパラジウム錯体であることを確認した。Figure 18 にその ORTEP 図と、代表的な結合長と結合角を示す。

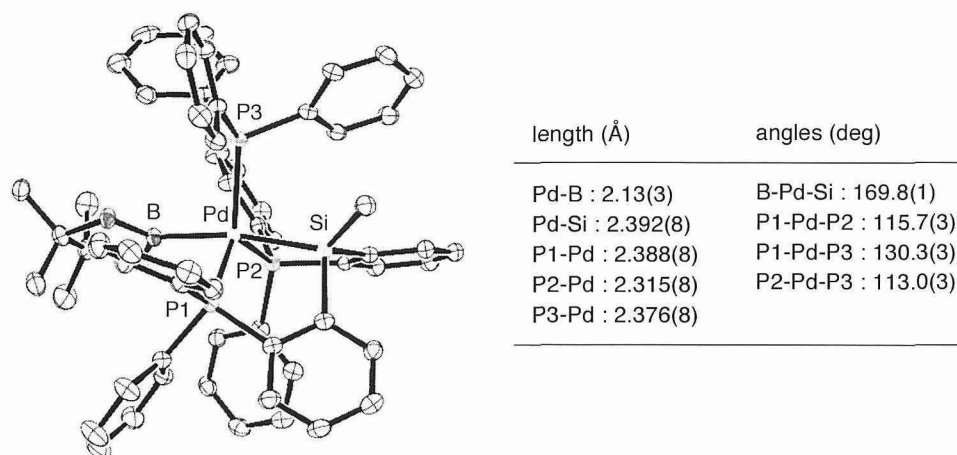
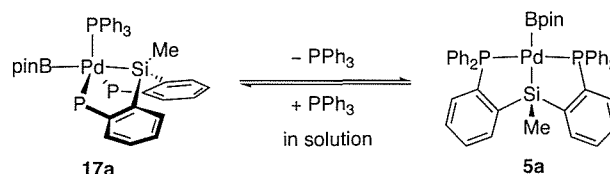


Figure 18. ORTEP plot of **17a** (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

溶液中では等価に観測されたピンサー配位子の 2 つのリン原子であるが、結晶状態では P1-Pd 結合長は P2-Pd 結合長より約 0.07 Å 伸張しており、完全に等価なものではなかった。

また錯体 **17a** の ^{31}P NMR を 60 °C で観測すると、 $\delta = 58$ にシャープな singlet ピークが観測された。これは平面四配位ボリル錯体 **5a** と同じものであり、高温ではほぼトリフェニルホスフィンが解離した四配位状態で存在しているものと考えられる。錯体 **17a** の ^{31}P NMR では室温下でブロードした singlet ピークが観測されたが、これは室温下では 5 配位錯体 **17a** と、これから PPh_3 が解離した平面四配位錯体 **5a** との間に速い平衡が存在するためと考えられる (Scheme 72)。低温下では PPh_3 の解離が遅くなり、その結果五配位錯体として観測されたものと考えられる。

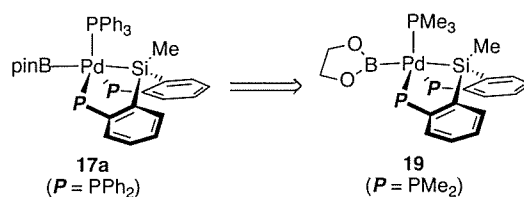
Scheme 72



続いてこの錯体に関しても構造的知見を得るため、モデル錯体 **19** の構造最適化を密度汎関数法(MPW1PW91、基底関数としてパラジウム原子には LANL2DZ を、他の原子に関しては 6-31G**を適応した)により行った(Figure 19)。その結果、錯体 **13a** と異なり本錯体は三方両錐型構造を有していることが明らかとなった。Figure 20 に構造最適化により得られた最安定構造を示す。

モデル錯体 **19** のエカトリアル面の 3 つのリン原子とパラジウムの結合距離はほぼ等しく、さらにその 3 つの結合角もすべてほぼ 120° であった。すなわち溶液中の挙動と同じくピンサー配位子の 2 つのリン原子は等価である。ケイ素-パラジウム-ホウ素原子のなす角は 170.8° とやや折れ曲がってはいるものの、これは完全な三方両錐型構造に非常に近い。結晶状態ではピンサー配位子の 2 つのリン原子は等価ではなかったが、NMR で観測された挙動と、モデル錯体の最安定構造から、錯体 **19** は溶液中でも三方両錐型構造を有している、と結論づけた。

Figure 19



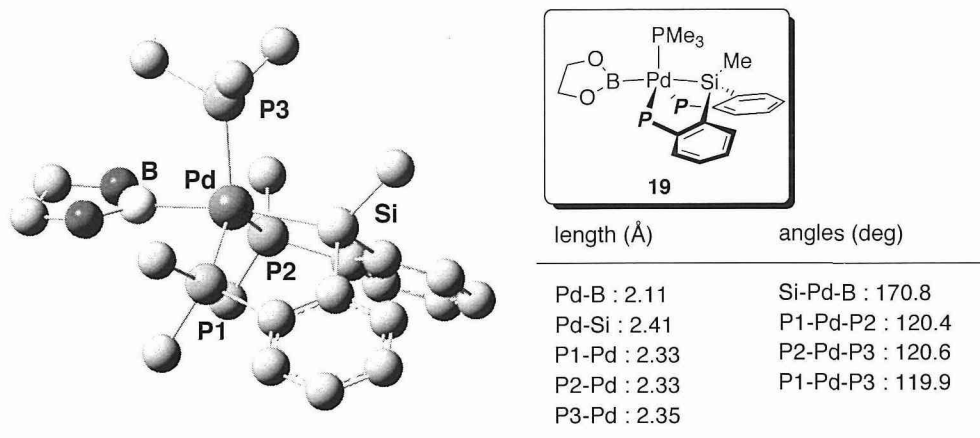
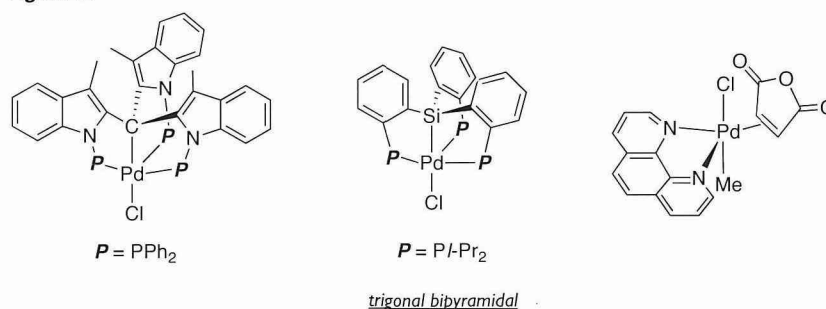


Figure 20. DFT optimized structure of **19** (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

通常、2価パラジウム錯体は平面四配位構造を好むため、五配位パラジウム錯体の多くは5番目の配位子が弱く配位した四角錐型構造を有している。実際、すでに単離した五配位ボリルパラジウム錯体 **13a** や、Figure 13 で示した錯体 **14**($\text{PdX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$)は一つの配位子が弱く配位した四角錐型構造であった。多座配位子を持つものや、アルケン錯体の中には三方両錐型構造を有している5配位パラジウム錯体が報告されているものの、その例は少なく(Figure 21)³³、三方両錐型構造の5配位ボリルパラジウム錯体 **17a** は非常に珍しい例である。

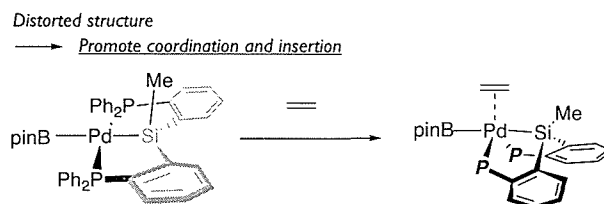
Figure 21



このように *PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体は、5番目の配位子が配位しやすいという特徴を有しており、これは第一章で開発した脱水素ボリル化反応においてアルケンの配位が促進され、挿入反応に高い活性を示したひとつの要因ではないかと

考えられる(Scheme 73)。

Scheme 73

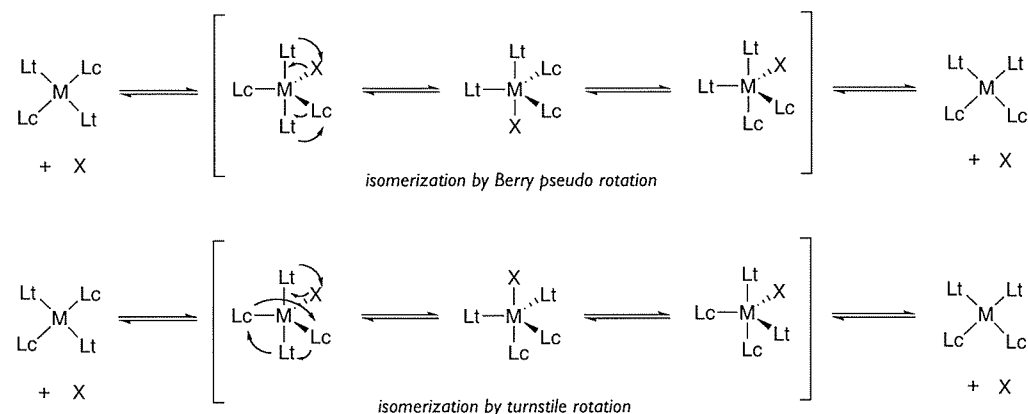


以上、本節ではヒドリドパラジウム等価体として機能するシラン配位錯体 **3a** と B_2pin_2 との反応により、5 配位ボリルパラジウム錯体 **13a** を単離することに成功した。さらに平面 4 配位ボリル錯体 **5a** にトリフェニルホスフィンを作用させると、錯体 **13a** のジアステレオマーである錯体 **17a** が生成することも見いだし、その単離と構造決定にも成功した。

第2節: 5 配位ボリルパラジウム錯体の異性化に関する速度論解析

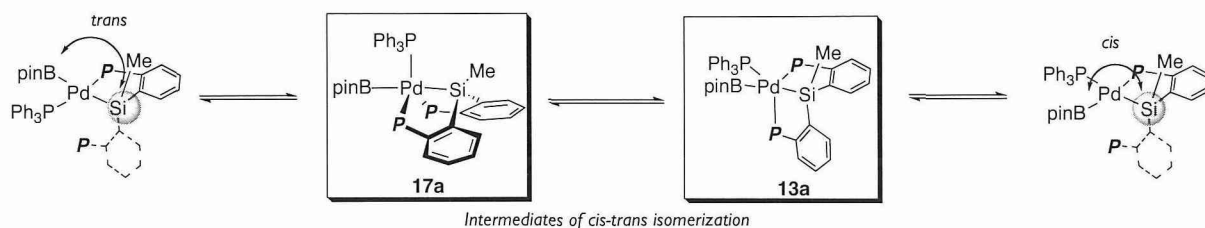
前節では5配位パラジウム錯体の2種のジアステレオマーを安定に単離することに成功した。このような5配位パラジウム錯体は単に例が少ないというだけでなく、平面四配位錯体における会合的な機構によるシス-トランス異性化の中間体として考えられている重要な錯体である。この異性化は、平面四配位錯体に配位子や溶媒分子がもう一分子配位することで生じる5配位錯体が、Berry 擬回転³⁴、もしくは木戸回転 (Turnstile rotation)³⁵により、そのジアステレオマーに異性化し、再び5番目の配位子が解離することで進行する (Scheme 74)。一般に5配位パラジウム錯体は4配位錯体よりも不安定であり、かつこの5配位錯体の異性化は速やかに進行するため、5配位パラジウム錯体を安定に、しかもそのジアステレオマーを作り分けた例はこれまでにない。

Scheme 74



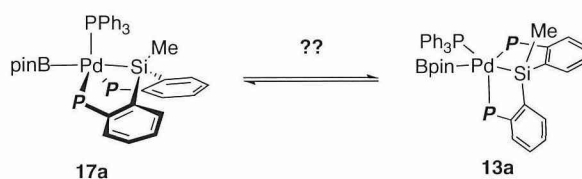
今回得られた2種の5配位ボリルパラジウム錯体 **13a, 17a** は、シス-トランス異性化で想定されている2種の5配位中間体であると見なすことができる (Scheme 75)。これら2種の5配位ボリルパラジウム錯体は、非常に不安定で単一の幾何異性体として単離することが難しいシス-トランス異性化の中間体を双方とも安定に作り分けることに成功した例として、錯体化学的に非常に意義のあるものと考えられる。

Scheme 75



ここで筆者は、これら 2 種の 5 配位ボリルパラジウム錯体がこのような 5 配位の状態でシス-トランスの異性化を実際に起こすかどうかに興味をもった(Scheme 76)。

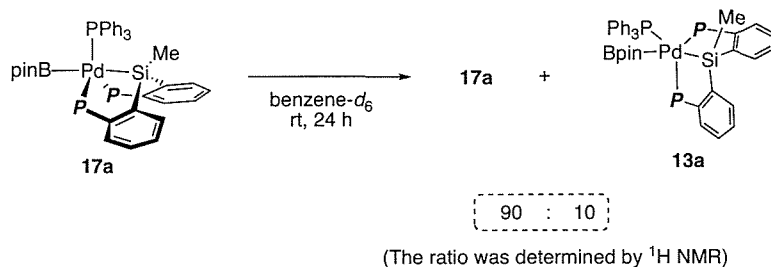
Scheme 76



そこで本節では 5 配位ボリルパラジウム錯体の異性化挙動について検討し、これらが実際に熱的に異性化反応を起こす 5 配位錯体のジアステレオマー対であることを実証した。以下その詳細について述べる。

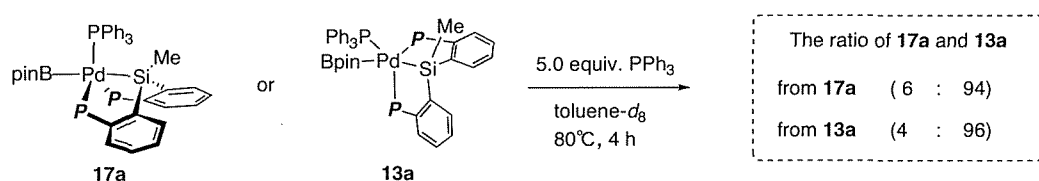
以下では 5 配位ボリルパラジウム錯体 **13a** をシス錯体 **13a**、5 配位ボリルパラジウム錯体 **17a** をトランス錯体 **17a** と表記する。まず、それぞれの 5 配位ボリルパラジウム錯体の熱的異性化が進行するか検討を行った。トランス錯体 **17a** は、室温下で容易に単離できるほど安定な錯体であったが、トランス錯体 **17a** の重ベンゼン溶液を室温下で 24 時間放置したところ、その ^1H NMR から、シス錯体が 10%生成していることが確認された(Scheme 77)。すなわち、このトランス錯体 **17a** は室温下、非常にゆっくりではあるもののシス錯体 **13a** へと異性化を起こすことが明らかとなった。

Scheme 77



そこで次に、加熱条件での挙動を確認することとした。トランス錯体 **17a**、並びにシス錯体 **13a** を、5 倍モル量の PPh_3 存在下重トルエン中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間加熱した結果、トランス錯体 **17a** はほぼ消失し、シス錯体 **13a** へと 94% 変換されていた。一方、シス錯体 **13a** はその 4% がトランス錯体 **17a** へと変換されていたものの、ほとんどが変化せずに残っていた (Scheme 78)*。すなわち、トランス錯体とシス錯体が可逆な熱的異性化を起こすこと、並びにその平衡はシス錯体に大きく偏っていることが明らかとなった。双方からの異性化反応でトランス錯体 **17a** : シス錯体 **13a** = 約 5 : 95 となったことから、これが本条件下における平衡値であると考えている。

Scheme 78

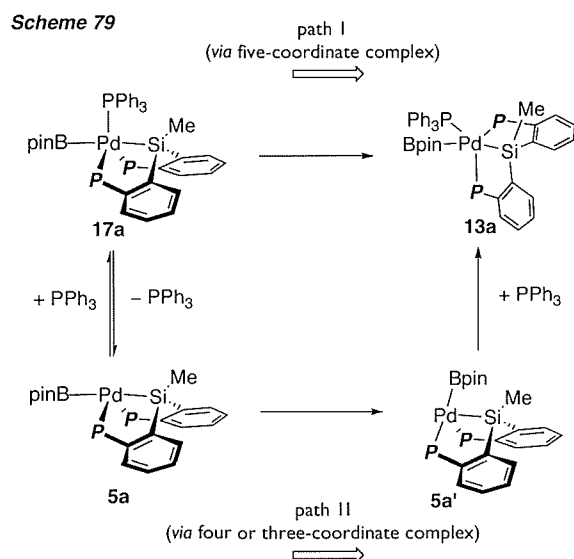


次に筆者は、このトランス錯体 **17a** からシス錯体への熱的異性化反応の機構を明らかにとすべく反応速度論的な検討を行うこととした†。まず筆者は異性化機構として

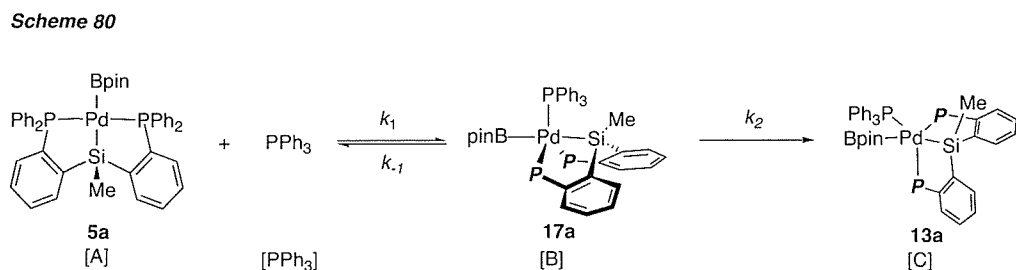
* なお PPh_3 を添加しない場合、相当量の錯体の分解が確認され、異性化反応の正確な速度を求めることができなかった。またこの場合、加熱後の ^{31}P NMR からパラジウムに配位していないピンサー配位子由来のピークが $\delta = -12\text{ ppm}$ に観測されている。

† トランス錯体 **17a** とシス錯体 **13a** の平衡は大きくシス錯体に偏っていることから、逆反応がトランス錯体の異性化反応に及ぼす影響はほとんど無視してよいと考えた。

次の 2 つの可能性を考えた。すなわち①5 配位ボルルパラジウム錯体からの直接異性化、②PPh₃ が解離して生じる 4 配位錯体(あるいはさらにピンサー配位子のリン原子が一つ解離した 3 配位錯体)を経る異性化、である(Scheme 79)。



まず 5 配位錯体から異性化が進行すると想定した場合、トランス錯体 **17a** の濃度変化は次の式で表される(Scheme 80)。(なおここでは平面四配位ボルル錯体の濃度を [A]、PPh₃ の濃度を [PPh₃]、トランス錯体 **17a** の濃度を [B]、シス錯体 **13a** の濃度を [C]とした。)



$$\begin{aligned}\frac{d[B]}{dt} &= k_1[A][PPh_3] - k_{-1}[B] - k_2[B] \\ &= k_1[A][PPh_3] - [B](k_{-1} + k_2)\end{aligned}$$

前節でのトランス錯体 **17a** の構造解析から、NMR のタイムスケールにおいて、その PPh_3 配位子は室温においても速い解離平衡にあることがわかっている。一方、トランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への異性化は、先の Scheme 78 に示したように加熱条件を必要とし、室温下ではほとんど進行しない。したがって、本反応は前駆平衡反応であり、しかもその平衡反応の速度は、異性化反応よりも遥かに速く、 $k_1, k_{-1} \gg k_2$ が成り立つ。よって上式は

$$= k_1[\text{A}][\text{PPh}_3] - k_{-1}[\text{B}]$$

となる。トランス錯体[B]に関して平衡が成り立っているので

$$\begin{aligned} = k_1[\text{A}][\text{PPh}_3] - k_{-1}[\text{B}] &\approx 0 & \therefore [\text{B}] &= \frac{k_1[\text{A}][\text{PPh}_3]}{k_{-1}} \\ & & &= K[\text{A}][\text{PPh}_3] \quad (1) \end{aligned}$$

となる。

さらに、反応系中に存在する原料錯体の総量を $[\text{x}]$ ($[\text{x}] = \text{平面四配位ボリル錯体}[\text{A}] + \text{トランス錯体}[\text{B}]$) であらわすと

$$[\text{x}] = [\text{A}] + [\text{B}]$$

となる。

これを式(1)に代入すると

$$[\text{B}] = \frac{K[\text{PPh}_3][\text{x}]}{1 + K[\text{PPh}_3]}$$

である。よって C の生成速度は

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}] = \frac{k_2 K[\text{PPh}_3][\text{x}]}{1 + K[\text{PPh}_3]} \quad (2)$$

と表される。

なお、5 倍モル量の PPh_3 をトランス錯体 **17a** に加えた場合はピンサー配位子のリン原子に対応するピークが 48 ppm にブロードした singlet ピークとして観測された。これは低温でのトランス錯体 **17a** を観測したときとほぼ同じ値であり(48 ppm)、5

倍モル量の PPh_3 を加えれば、室温下平衡は大きくトランス錯体 **17a** に偏っていると考えられる。

$$\text{このように平衡がトランス錯体に大きく偏っている場合は、} K[\text{PPh}_3] = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \gg 1$$

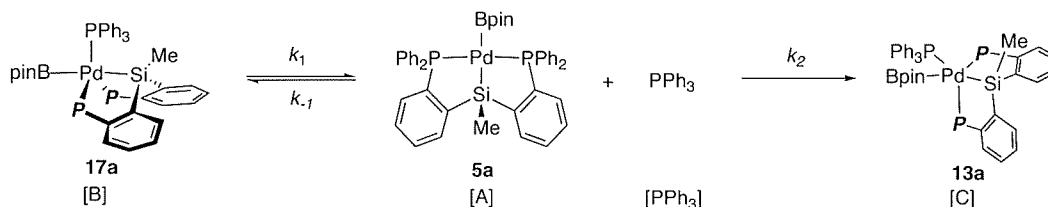
且つ $[\text{x}] \equiv [\text{B}]$ となるので

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} \equiv k_2[\text{x}] = k_2[\text{B}] \quad (2')$$

と表せる。すなわち、この場合異性化反応はトランス錯体 **17a** に一次の速度式となり、その速度は PPh_3 の濃度に依存しない。

一方、 PPh_3 の解離を伴う 4 配位(もしくは 3 配位)錯体からの異性化反応は次の式で表される(Scheme 81)。(ここでは 4 配位の場合を示す)

Scheme 81



先と同様に前駆平衡反応であると考えたと

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -k_{-1}[\text{A}][\text{PPh}_3] + k_1[\text{B}] - k_2[\text{A}] \\ &= -[\text{A}](k_{-1}[\text{PPh}_3] + k_2) + k_1[\text{B}] \approx 0 \\ \Leftrightarrow -[\text{A}](k_{-1}[\text{PPh}_3] + k_2) + k_1([\text{x}] - [\text{A}]) &\approx 0 \\ \therefore [\text{A}] &= \frac{k_1[\text{x}]}{k_1 + k_{-1}[\text{PPh}_3] + k_2} \\ &= \frac{k_1[\text{x}]}{k_1 + k_{-1}[\text{PPh}_3]} \quad (\because k_1, k_{-1} \gg k_2) \end{aligned}$$

が成り立つ。

よってシス錯体 **C** の生成速度は式(3)のように表される。

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = \frac{k_1 k_2 [x]}{k_1 + k_{-1} [PPh_3]} \quad (3)$$

この場合、反応は PPh_3 の濃度に逆一次となる。すなわち、反応速度が PPh_3 に依存しなければ、トランス錯体 **17a** の異性化反応は 5 配位状態からの直接異性化であることが支持される。さらに 5 配位状態からの直接異性化反応であれば、単分子反応であるため活性化エントロピーが 0 に近い値をとる。一方 PPh_3 の解離を伴う場合、正の大きな値となるはずである。そこでこの 2 点に着目して、以下速度論解析を行った。

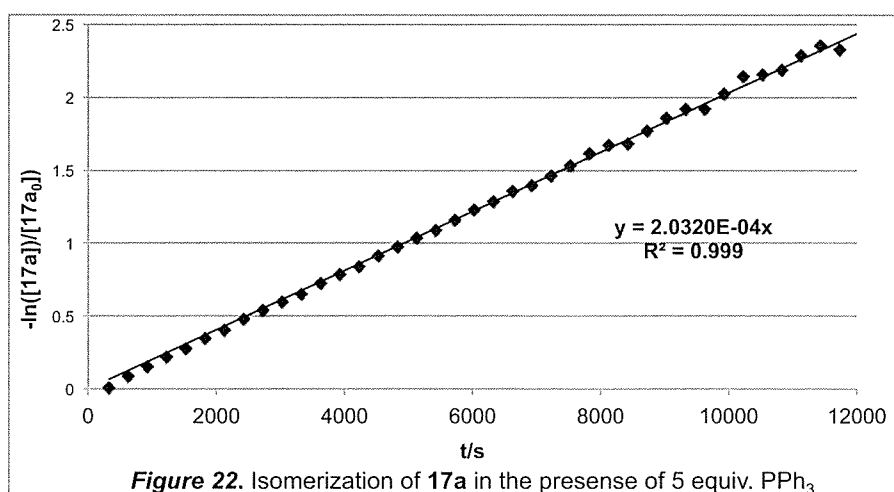
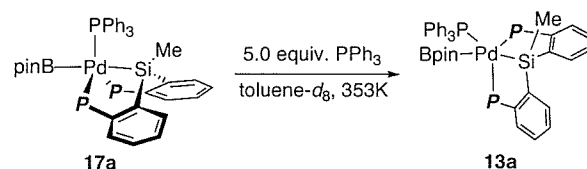
まずトランス錯体 **17a** の 5×10^{-3} mM 重トルエン溶液に 5 倍モル量の PPh_3 を添加した (2.5×10^{-2} mM) NMR サンプル管を 353 K に加熱し、その経時変化を ^1H NMR で追跡した (Scheme 82)*。時間に対してトランス体 **17a** の濃度変化の自然対数を式(4)に従いプロットしたところ、良い直線性が得られた (Figure 22)†。これより本反応はトランス錯体 **17a** について 1 次反応であることがわかった。さらにその近似直線の傾きから、反応速度定数を求めると $k_{obs} = 2.03 \times 10^{-4} s^{-1}$ であった

$$-\ln \frac{[17a]}{[17a_0]} = k_{obs} t \quad (4)$$

*以下の検討は全て YOUNG バルブ付き NMR 試料管とベンゾフェノンケチルで乾燥した重トルエンを用いてサンプルを調製した。また NMR で表示される温度と実際の溶液サンプルの温度には誤差があるため、測定前に必ず熱電対を用いて実際の温度を測定した後、補正を行っている。

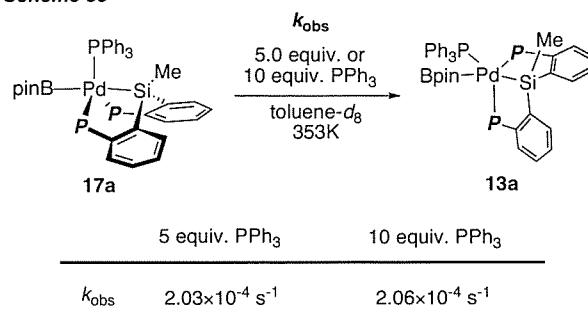
† PPh_3 を添加することで錯体の分解はほとんど確認できなかったことから、時間 t におけるトランス錯体の濃度は、 ^1H NMR から算出したトランス錯体 **17a** とシス錯体 **13a** の比から算出した。

Scheme 82



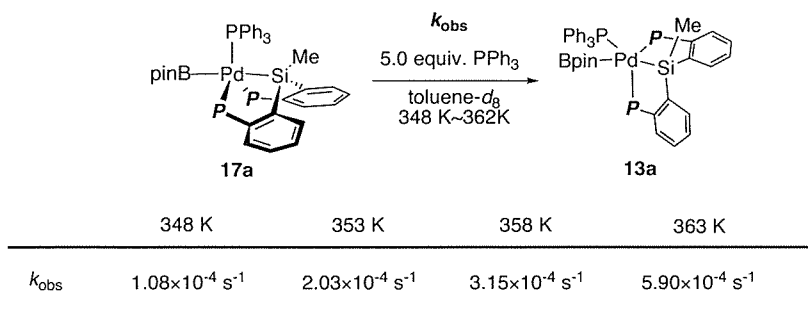
さらに同じ温度で PPh_3 の添加量を 10 倍モル量に変更した場合も、同様に反応はトランス錯体 **17a** について 1 次で進行し、反応速度定数は $k_{\text{obs}} = 2.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの結果は本異性化反応の速度がホスフィンの濃度に依存しないことを示している (Scheme 83)。先に示したように、 PPh_3 の解離を伴い、4 配位または 3 配位錯体から異性化が進行するならば、 PPh_3 の添加量を増やすことで反応速度は低下するはずである。しかし今回は PPh_3 の濃度に 0 次であった。すなわち少なくとも 5 倍モル量以上の PPh_3 存在下では、平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a** とトランス錯体 **17a** との平衡は、大きくトランス錯体に偏っており、ここで得られた反応速度定数 k_{obs} は 5 配位トランス錯体 **17a** からの直接異性化反応のものであると考えられる。

Scheme 83

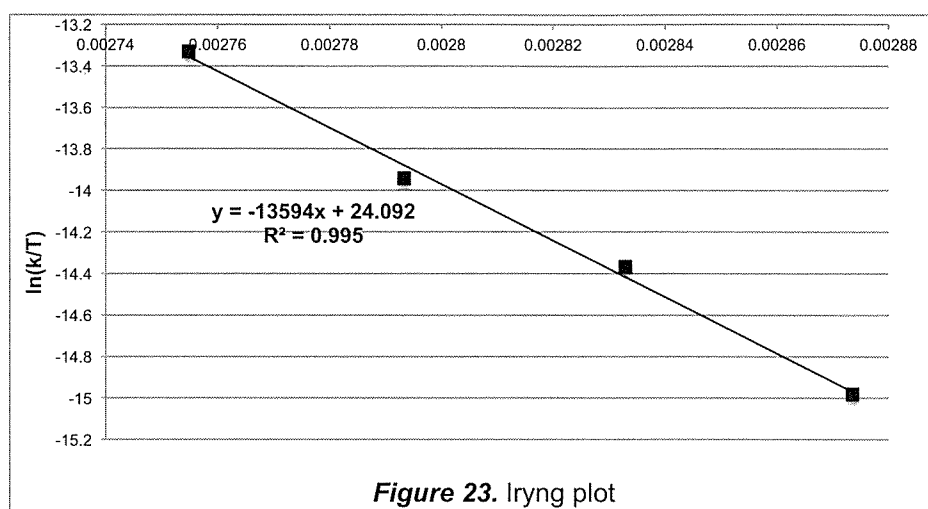


そこで次に、5 倍モル量の PPh₃ 存在下、反応速度定数の温度依存性を調べることにした。348K、358K、363K でトランス錯体 **17a** の異性化反応を検討し、その速度定数を求めたところ $k_{obs} = 1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (348K), $3.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (358K), $5.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (363K) であることがわかった(Scheme 84)。

Scheme 84



さらに、ここで得られた反応速度定数をもとにアイリングプロットを行った結果、Figure 23 に示すように良い直線性が得られ、その直線の傾き(b/a)と切片(c)から、式 (5), (6),(7)に従い各活性化パラメーターと 298K での活性化自由エネルギーを算出した。



$$\frac{b}{a} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad \therefore \Delta H^\ddagger = -\frac{b}{a} R \quad (5)$$

$$c = \ln\left(\frac{\kappa k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \therefore \Delta S^\ddagger = R \left\{ c - \ln\left(\frac{\kappa k_B}{h}\right) \right\} \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

(R = 気体定数、 h = プランク定数、 κ = 透過係数、 k_B = ボルツマン定数)

トランス錯体 **17a** の異性化における活性化パラメーター

$$\Delta H^\ddagger = 27.0 \text{ kcal/mol}$$

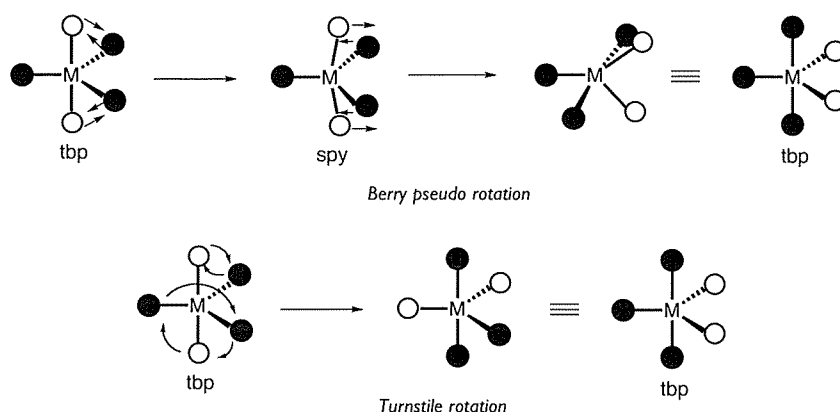
$$\Delta S^\ddagger = 0.66 \text{ e. u. (e.u. = J/K} \times \text{mol)}$$

$$\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 26.8 \text{ kcal/mol}$$

その結果、トランス錯体 **17a** のシス錯体 **13a** への異性化における活性化エントロピーは、0 に近い値となり、本異性化反応が単分子反応であることを強く支持する結果を得た。反応速度が PPh_3 の濃度に依存しなかったことと併せて考えると、トランス錯体 **17a** の異性化は当初想定した 2 つの異性化機構の内、①の 5 配位錯体から直接進行したものと結論した。

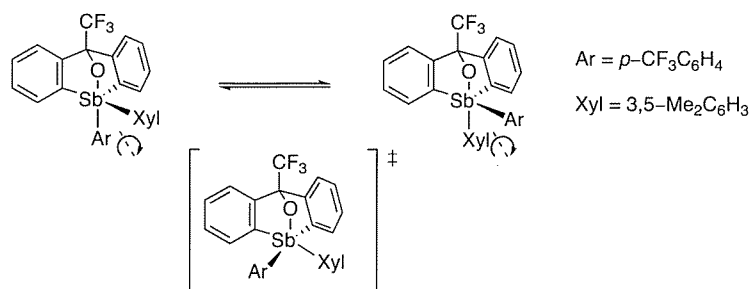
さてここから 5 配位錯体の異性化機構に関して考察したい。5 配位錯体の異性化は Berry 擬回転機構 (Berry pseudo rotation)、もしくは木戸回転機構 (Turnstile rotation) により進行する (Scheme 85)。一般に木戸回転機構の回転障壁は Berry 擬回転機構に比べて高く、三方両錐型構造の 5 配位化合物の異性化は Berry 擬回転により進行すると考えられている。しかしトランス錯体 **17a** の異性化に関しては、剛直な 3 座配位子を有するため、Berry 擬回転が抑制され木戸回転による異性化が進行したと考えられる。

Scheme 85



実際、剛直な三座配位子を有する 5 配位アンチモン化合物は木戸回転により異性化が進行すると報告されている (Scheme 86)³⁶。また理論計算により、この異性化は四角錐型の遷移状態を経て進行することも明らかとなっている。

Scheme 86



これを踏まえると、トランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への異性化も同様に、三方両錐型のトランス錯体 **17a** からケイ素原子を頂点とする四角錐型の遷移状態 **TS** を経て、シリル基とボリル基がシスの三方両錐型錯体 **13a'** が生成すると考えられる (Scheme 87)。ここで生じる三方両錐型錯体 **13a'** は平衡状態にある 2 種の四角錐型シス錯体 **A** と **B** の鏡像異性体の丁度中間構造であり、速やかにシス錯体 **13a** になるものと考えた。シス錯体 **13a** は熱力学的に安定であり、平衡はシス錯体に大きく偏る。この熱的安定性は前節のモデル錯体の計算結果からも妥当であることがわかっている (Figure 24)。

Scheme 87

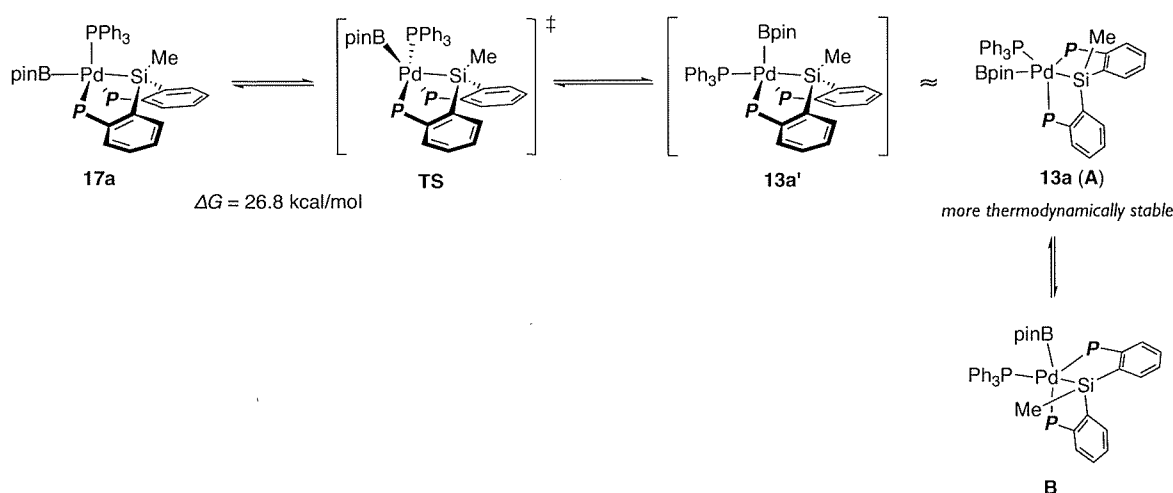
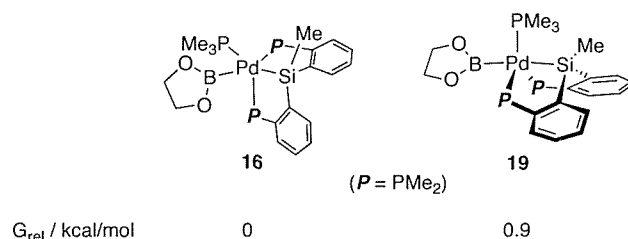


Figure 24



これまでも平面四配位パラジウム錯体の異性化反応が 5 配位錯体の木戸回転により進行している、と主張している報告はあるものの³⁷、2 種の 5 配位錯体のジアステレオマーを単離し、その木戸回転による異性化反応を直接観測した例はなく、今回

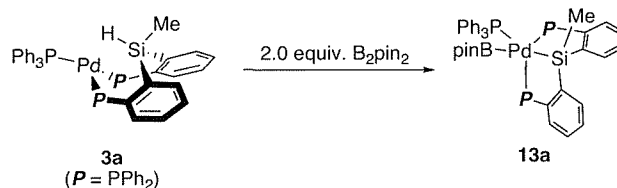
の速度論解析により得られた知見は錯体化学的に非常に重要なものと考えられる。

以上本節では、*PSiP* ピンサー型配位子を有する 5 配位ボリルパラジウム錯体の異性化反応について検討した。その結果、トランス錯体 **17a** とシス錯体 **13a** が相互に異性化可能な 5 配位錯体であること示すことができた。その平衡は大きくシス錯体 **13a** に偏っており、速度論解析から 5 配位錯体からの直接異性化であることを明らかとした。すなわち今回筆者が合成に成功した 2 種の 5 配位ボリルパラジウム錯体 **17a,13a** は、実際に異性化を起こしうる 5 配位錯体であり、通常不安定で観測さえも困難なこれら錯体を安定に単離し、更にその異性化挙動を明らかとした本研究は非常に意義深いものである。

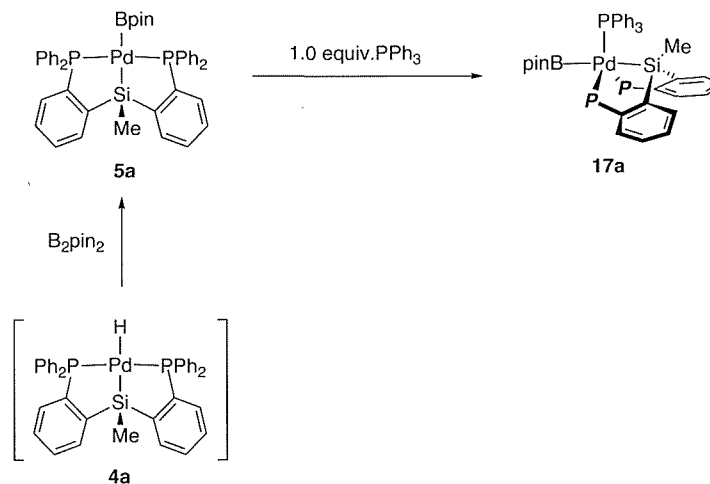
第 3 節: *PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の生成機構解明

第 1 節では、異なる合成法により 2 種のボリルパラジウム錯体のジアステレオマーを作り分けることに成功した。すなわち、シラン配位錯体 **3a** と B_2pin_2 との反応ではシス錯体 **13a** が選択的に得られ、一方ヒドリドパラジウムと B_2pin_2 から調製可能な平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a** と PPh_3 との反応ではトランス錯体 **17a** が選択的に得られる(Scheme 88, 89)。

Scheme 88



Scheme 89



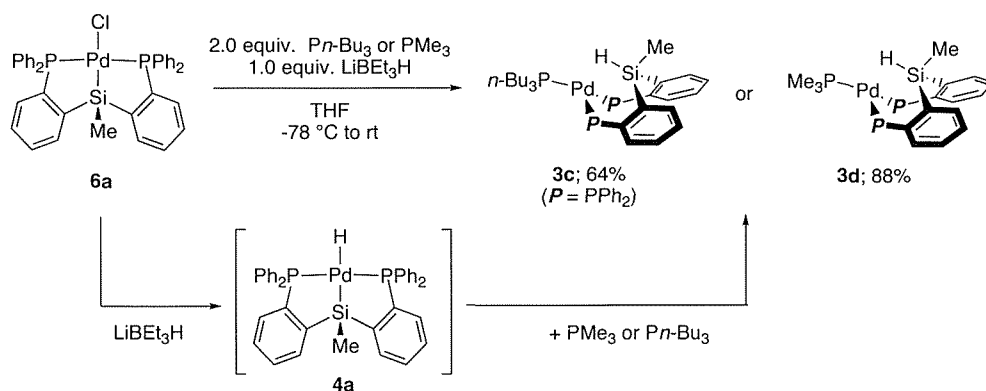
当初筆者は、シラン配位錯体 **3a** がヒドリドパラジウム錯体等価体として機能し、 B_2pin_2 との反応を起こすことを期待して Scheme 88 を検討した。しかし、得られた錯体 **13a** はトリフラート錯体を還元して調製したヒドリドパラジウム錯体経由の反応(Scheme 89)とは異なるジアステレオマーであり、その生成機構に大変興味をもた

れた。そこで本章では、このシラン配位錯体と B_2pin_2 による 5 配位ボリル錯体生成反応についての反応機構を明らかとするべく、より詳細に検討を行った。

第 1 節で示したようにシラン配位錯体 **3a** に対して、2 倍モル量の B_2pin_2 を作用させ、THF 中室温下で 24 時間攪拌すると、シス錯体 **13a** が選択的に得られる (Table 8, entry 1)。そこでまず、本反応に対し、錯体上のモノホスフィン配位子(**3a** では PPh_3) が与える影響について検討することとした。そこで錯体 **3a** の PPh_3 を $Pn-Bu_3$ 、 PMe_3 に変更したシラン配位錯体 **3c**, **3d** を新たに合成し、 B_2pin_2 との反応を検討した。

なお $Pn-Bu_3$ 、 PMe_3 の配位したシラン配位錯体 **3c**, **3d** は、対応するモノホスフィン配位子存在下、クロロ錯体 **6a** を $LiBET_3H$ で還元することで合成した (Scheme 90)。

Scheme 90



まず $Pn-Bu_3$ の配位したシラン配位錯体 **3c** と B_2pin_2 との反応を検討した。シラン配位錯体 **3c** に対し、重ベンゼン中室温下で、2 倍モル量の B_2pin_2 を作用させ、24 時間後の ^1H NMR を確認した。その結果、反応は完結していなかったものの、興味深いことに、シス錯体 **13c** が 29%生成したのに加え、トランス錯体 **17c** が 16%生成

していることが明らかとなった(Table 8, entry 2)*。さらに PMe_3 の配位したシラン配位錯体 **3d** の場合、シス錯体 **13d** はほとんど生成しておらず、トランス錯体 **17d** が主生成物として得られることがわかった(entry 3)。

Table 8



The ratio of complexes (Determined by ^1H NMR)				
entry	PR_3	(3	: 17	: 13)
1	PPh_3	1	1	≥ 98
2	$\text{P}n\text{-Bu}_3$	55	16	29
3	PMe_3	35	65	≤ 1

すなわち、シラン配位錯体と B_2pin_2 との反応において、シス錯体とトランス錯体の生成比は用いるモノホスフィン配位子に大きく依存しており、 $\text{P}n\text{-Bu}_3$ 、 PMe_3 と、その配位能が高くなるにつれトランス錯体の生成比が向上することが明らかとなった(Figure 25)。

* $\text{P}n\text{-Bu}_3$ の配位したシス錯体 **13c** の単離構造決定は行っていないものの、その ^{31}P NMR の化学シフト値、カップリング定数が他のシス錯体と類似のものであったことから、これと決定した。また Table 8 でごく少量生成している PMe_3 の配位したシス錯体 **13d** は、トランス錯体 **17d** の異性化により合成したシス錯体 **13d** と、 ^1H NMR が一致したことよりこれと決定した。なおトランス錯体 **17c**, **17d** の合成は後述する。

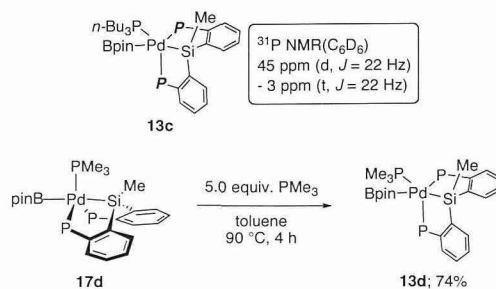
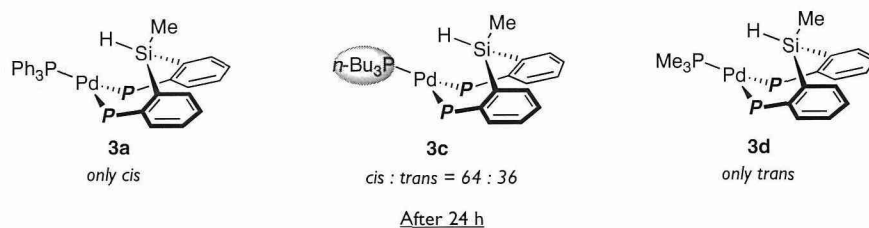
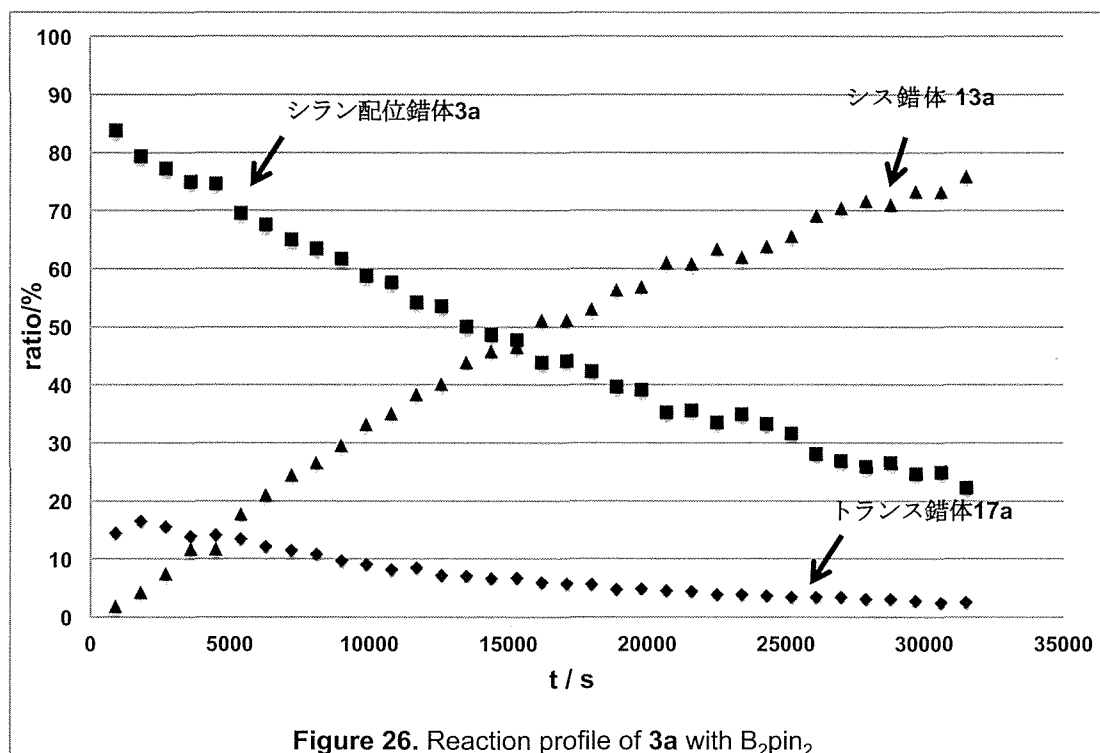
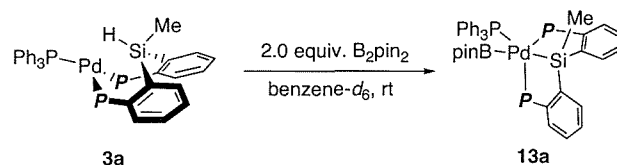


Figure 25



次に筆者は PPh_3 が配位したシラン配位錯体 **3a** と B_2pin_2 との反応の経時変化を観測した (Scheme 91)。シラン配位錯体 **3a** に対し、重ベンゼン中室温下で、2 倍モル量の B_2pin_2 を作用させ、15 分おきに反応系中を ^1H NMR にて観測した結果を Figure 26 に示す。その結果、非常に興味深いことに反応開始 15 分後の段階ではシラン配位錯体は約 15% 消失しているものの、最終的に主生成物となるシス錯体 **13a** はほとんど確認できず、逆にトランス錯体 **17a** が約 14% 生成していることがわかった。その後、トランス錯体 **17a** の生成量は、反応開始 30 分後に約 17% に増大するものの、これを境に次第に減少し、反応開始から 9 時間後にはほとんど確認できなくなった (約 2%)。24 時間後にはシラン配位錯体 **3a** とトランス錯体 **17a** がほぼ完全に消失し、一方シス錯体 **13a** は時間の経過とともに生成比が向上した。

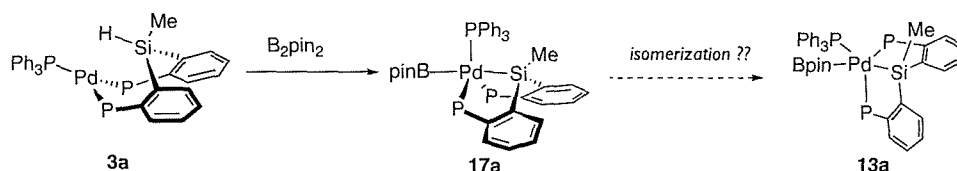
Scheme 91

Figure 26. Reaction profile of **3a** with B_2pin_2

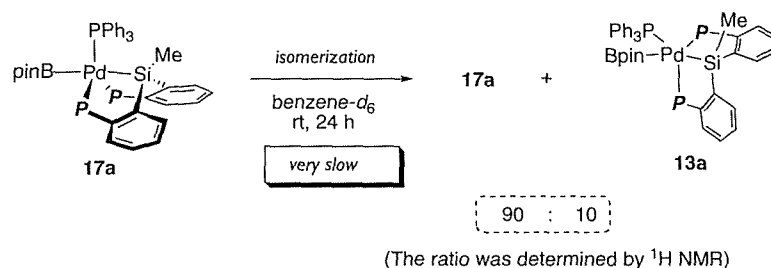
このように、 PPh_3 が配位したシラン配位錯体 **3a** と B_2pin_2 との反応でも、反応初期ではトランス錯体 **17a** が優先して生成するが、反応の進行とともに減少していくことがわかった。本反応で錯体の分解等はほとんど見られなかったことから、この結果はシラン配位錯体と B_2pin_2 から最初に生じたトランス錯体は何らかの経路でシス錯体へと変換されていることを示している。このトランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への変換経路として、第2節で述べたような5配位状態からの直接異性化反応がまず考えられる(Scheme 92)。しかし、トランス錯体 **17a** を重ベンゼン中室温下で24時間放置しても、シス錯体 **13a** への変換率はわずか10%であった(Scheme 93)。すなわち、この直接異性化反応は室温下では非常に遅く、24時間後にシス錯体が高収率で

得られるという本結果を説明することができない。

Scheme 92

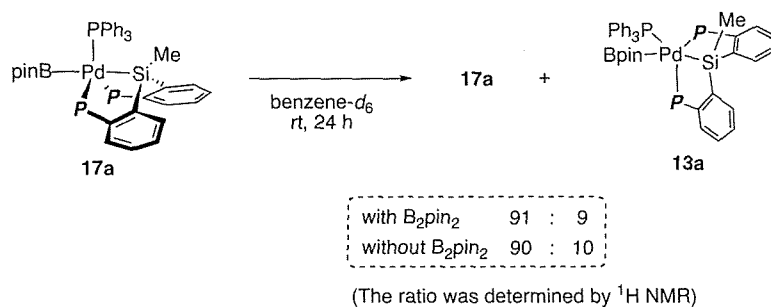


Scheme 93

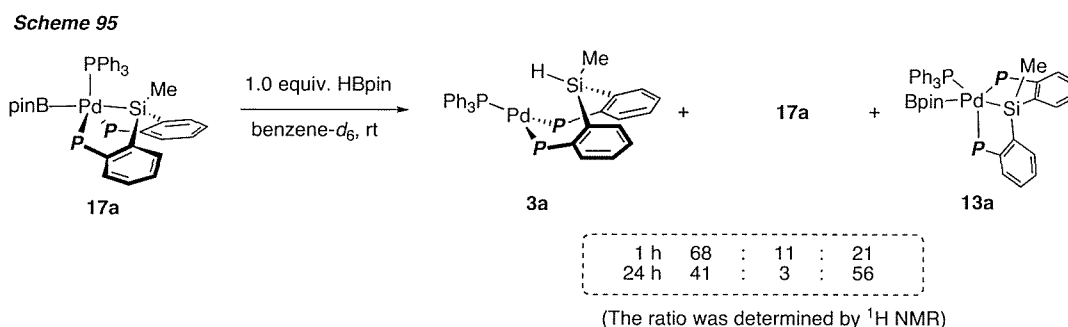


そこで筆者は、反応系中に存在する B_2pin_2 、あるいはボリル錯体の生成とともに副生する $HBpin$ によって、トランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への変換が起きている可能性を考えた。そこで、単離したトランス錯体 **17a** と B_2pin_2 、 $HBpin$ との反応を検討することとした。まず PPh_3 の配位したトランス錯体 **17a** に対し、重ベンゼン中室温下、2 倍モル量の B_2pin_2 を作用させ、そのシス錯体への変換を ^1H NMR にて観測したものの、シス錯体 **13a** の生成比は(91 : 9)であり、 B_2pin_2 を加えなかった場合とほとんど変化なかった(Scheme 94)。よって系中に存在する B_2pin_2 は、トランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への変換に関与していないことがわかった。

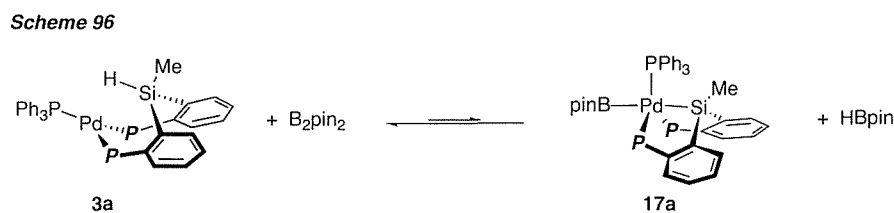
Scheme 94



続いて、HBpin がトランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への変換を促進している可能性を検証することとした。トランス錯体 **17a** に対し重ベンゼン中室温下、等モル量の HBpin を作用させ、 ^1H NMR により反応を追跡したところ、非常に興味深いことに反応開始 1 時間後の時点で、原料のトランス錯体 **17a** は約 90% 消失し、シス錯体 **13a** が 21% 生成するとともに、シラン配位錯体 **3a** が主生成物として観測されることがわかった。さらに 24 時間後には、トランス錯体 **17a** はほぼ消失し、シス錯体の生成比がさらに向上していた (Scheme 95)。

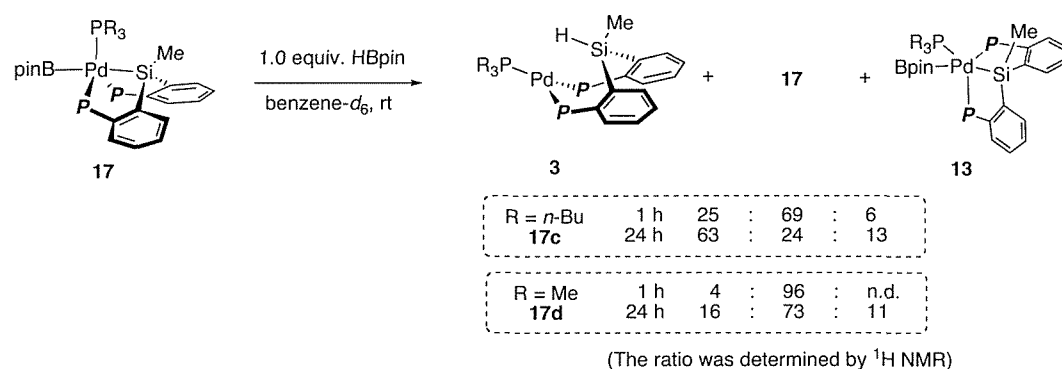


すなわち、これらの結果は、シラン配位錯体と B_2pin_2 からトランス錯体 **17a** と HBpin が生成する反応は可逆反応であり、しかもその平衡はシラン配位錯体に大きく偏っていることを示している (Scheme 96)。



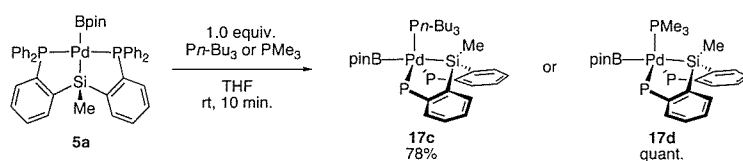
そこで次に、 $Pn\text{-Bu}_3$ の配位したトランス錯体 **17c** と PMe_3 の配位したトランス錯体 **17d** に対し、等モル量の HBpin を重ベンゼン中室温下作用させた(Scheme 97)*。まず $Pn\text{-Bu}_3$ の配位したトランス錯体 **17c** を用いたところ、反応開始 1 時間後にシラン配位錯体が 25%生成していたものの、 PPh_3 が配位した錯体 **17a** を用いた場合と異なり、約 70%の原料錯体が主成分として残っていた。また PMe_3 の配位したトランス錯体 **17d** を用いた場合、1 時間後ではシラン配位錯体への変換はほとんど観測されず、さらに 24 時間後でも原料のトランス錯体 **17d** が 73%残ったままであり、シラン配位錯体 **3d**、シス錯体 **13d** の生成比はそれぞれ 16%, 11%にとどまった。

Scheme 97



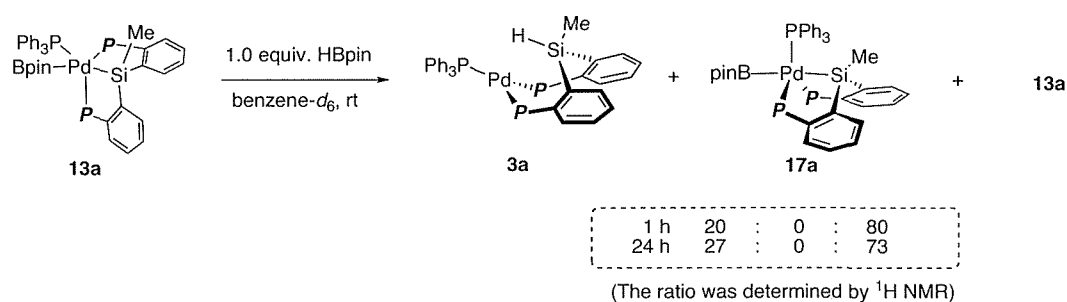
このように、トランス錯体生成反応が可逆であり、しかもその逆反応の起こりやすさがモノホスフィン配位子によって大きく変化することが明らかとなった。すなわち、配位能の弱い方が逆反応を起こしやすく、その起こりやすさは $\text{PPh}_3 > Pn\text{-Bu}_3 > \text{PMe}_3$ の順となる。

* トランス錯体 **17c**, **17d** はともに、平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a** に対して等モル量のモノホスフィン配位子を作用させて合成した。



そこで次にシス錯体 **13a** と HBpin との反応についても、シラン配位錯体 **3a** を生成する逆反応が進行するかの検討を行った。PPh₃ の配位したシス錯体 **13a** に対して重ベンゼン中室温下、等モル量の HBpin を作用させたところ、シス錯体、シラン配位錯体の生成比は、1 時間後に **13a** : **3a** = 80 : 20、24 時間後では **13a** : **3a** = 73 : 27 となった(Scheme 98)。すなわちシス錯体 **13a** も HBpin との反応によりシラン配位錯体 **3a** へともどる経路があるものの、トランス錯体 **17a** に比べかなり起こりにくく、その平衡がシス錯体に大きく偏っていることがわかった。なおこの際、トランス錯体は全く生成していない。

Scheme 98



これまでの検討から、

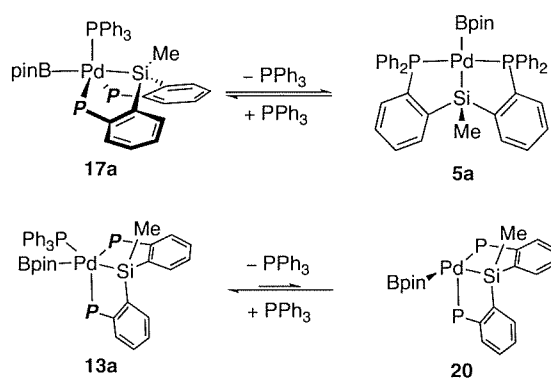
- 1) トランス錯体生成反応は可逆である。
- 2) シス錯体生成反応も可逆である。しかしトランス錯体と比べてシラン配位錯体に戻りにくい。
- 3) トランス錯体と HBpin との反応は、モノホスフィン配位子が PPh₃ > P*n*-Bu₃ > PMe₃ の順に速い ことがわかった。

筆者はこれらの理由として、HBpin との反応はホスフィン配位子が解離した 4 配位ボリルパラジウム錯体から進行しており、その解離反応が HBpin との反応性に大きく影響していると考えた。

すなわち、すでに 1 節で述べたように様に、トランス錯体 **17a** は室温下溶液中で

PPh₃ の解離した平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a** と速い平衡にある。一方、シス錯体 **13a** では PPh₃、ピンサー配位子の 2 つのリン原子共に比較的強くパラジウムに配位しており、このような解離平衡は NMR からは観測できない。よってトランス錯体 **17a** の方が HBpin との反応に活性な 4 配位錯体が発生しやすく、HBpin との反応による逆反応が起こりやすいものと考えた(Scheme 99)*。P*n*-Bu₃、PMe₃ が配位した錯体に関しても同様のことが成り立つと考えられる。

Scheme 99



トランス錯体からのモノホスフィンの解離しやすさは、これらの ³¹P NMR からわかる。PMe₃ の配位したトランス錯体 **17d** は、ピンサー配位子と PMe₃ に対応する 2 種のピークを δ = 50 (d, *J* = 168 Hz, 2P)と δ = -28 (t, *J* = 168 Hz, 1P)にお互いにカップリングしたものとして与える。すなわち溶液中でも 5 配位錯体に平衡が大きく偏っていることがわかる。同様に、P*n*-Bu₃ の配位したトランス錯体 **17c** も、溶液中室温下でピンサー配位子のリン原子と P*n*-Bu₃ に対応するピークはカップリングしたものとして観測される。ただし PMe₃ よりも P*n*-Bu₃ の方が、一般的に配位能は低いため、トランス錯体からのモノホスフィン配位子の解離しやすさは PPh₃ > P*n*-Bu₃ >

*シラン配位錯体の ³¹P NMR からは、ピンサー配位子のリン原子、PPh₃ 共にお互いカップリングしてパラジウムに配位したものと観測されていることから、それぞれが比較的強く配位していることがわかる。

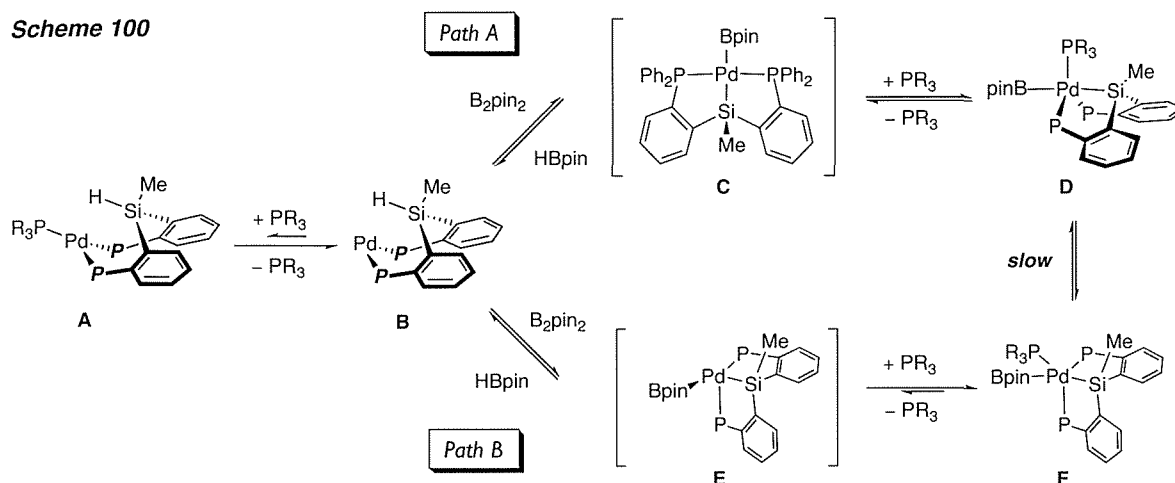
PMe₃ の順であり、これにより HBpin との反応の進行しやすさが大きく左右されていると考えられる。

また PPh₃ の配位したシラン配位錯体 **3a** と B₂pin₂ との反応では、まず最初にトランス錯体 **17a** が生成することと併せて考えると、得られる 5 配位ボリルパラジウム錯体のジアステレオ選択性が、モノホスフィン配位子の種類によって大きく異なったことも説明できる。すなわち、トランス錯体から解離が起こりにくい PMe₃ を用いた場合、シラン配位錯体 **3d** と B₂pin₂ との反応で最初に生成するトランス錯体 **17d** が逆反応をあまり起こすことなく安定に存在するため、トランス錯体が選択的に得られた。一方、モノホスフィン配位子が解離しやすい PPh₃ の場合、シラン配位錯体 **3a** と B₂pin₂ から最初に生じるトランス錯体 **17a** が逆反応によりシラン配位錯体へと戻り、最終的に最も安定なシス錯体に落ち着く。P*n*-Bu₃ の配位したシラン配位錯体 **3c** の場合はこれらの中間であり、シス錯体 **13c** とトランス錯体 **17c** が得られたと考えられる。

さてここまでで、トランス錯体生成経路の可能性と、各トランス錯体の安定性を考えることで、生成する錯体の選択性を説明できることがわかった。一連の結果から、筆者が考えるシラン配位錯体と B₂pin₂ との反応経路を以下にまとめて示す (Scheme 100)。まず、シラン配位錯体 A からモノホスフィンが解離して生じる錯体 B から、2通りの反応(Path A、Path B)で B₂pin₂ との反応が進行する。Path A からはシリル基とボリル基がトランスの平面四配位ボリルパラジウム錯体 C が、Path B からはシリル基とボリル基がシスの 4 配位錯体 E が生成する。錯体 C がモノホスフィン配位子に捕捉されれば、5 配位トランス錯体 D が、錯体 E が捕捉されれば、5 配位シス錯体 F が生成する。前述の検討から Path A と Path B では、Path A の方が起こりやすく、優先してトランス錯体が生成する。しかし、モノホスフィン配位子の解離が起こりや

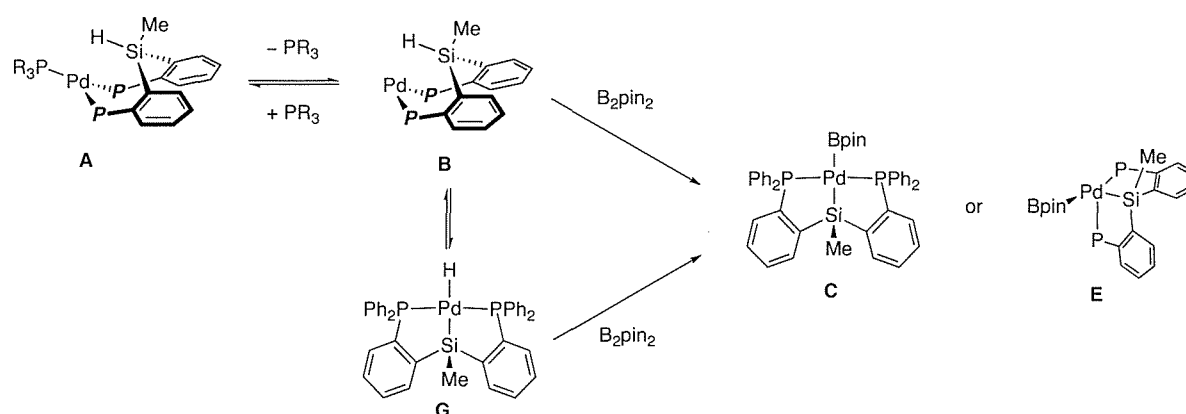
すい場合には、逆反応によって再び錯体 **B** を経由して、最終的に安定なシス錯体 **F** へと変換される。

Scheme 100



それでは錯体 **B** と B_2pin_2 との反応によりトランス錯体 **D** とシス錯体 **F** が生成する 2 通りの反応経路とは、いったいどのようなものだろうか?これに関して筆者は、シラン配位錯体からモノホスフィン配位子が解離した錯体 **B** がヒドリドパラジウム錯体 **G** と平衡にあることを考え、それぞれが B_2pin_2 と反応する経路が存在するのではないかと考えた(Scheme 101)。すなわち、これら錯体 **B** と **G** の内、一方がシリル基とボリル基がトランスの平面四配位錯体 **C** を、もう一方がシリル基とボリル基がシスの 4 配位錯体 **E** を与える、というものである。

Scheme 101



そこでこの可能性を以下 DFT 計算により検証した。

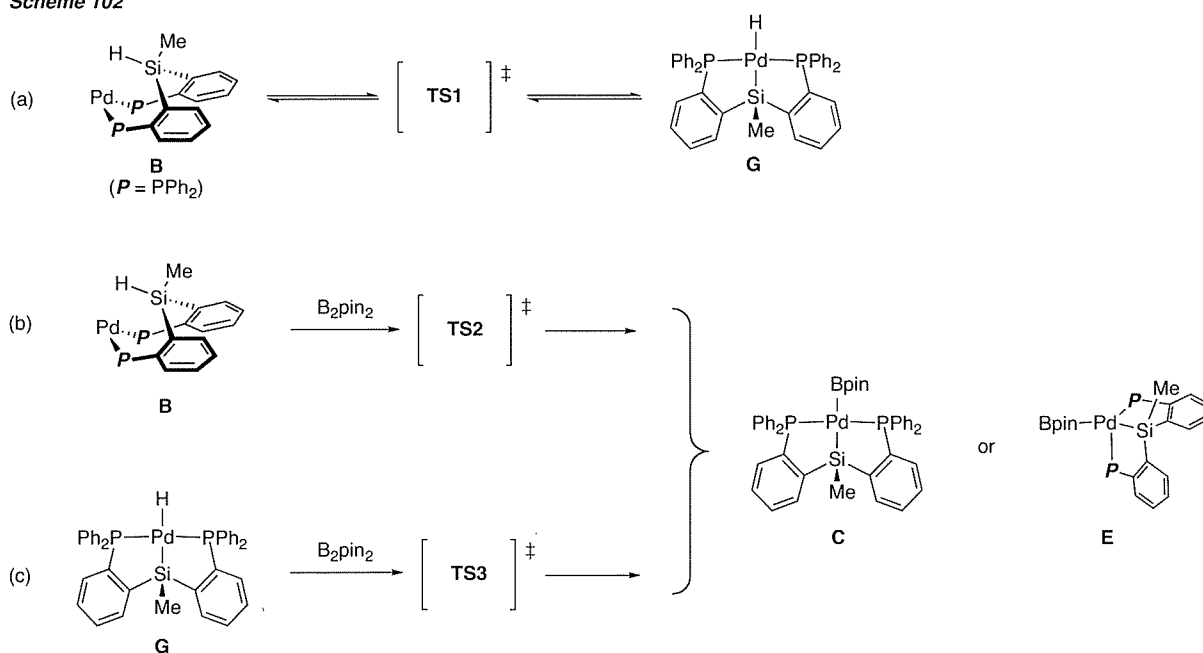
理論化学計算により明らかとしたい点は以下の 3 つである (Scheme 102)。

(a) シラン配位錯体 **B** からのヒドリドパラジウム錯体生成

(b) シラン配位錯体 **B** とジボロンとの反応

(c) ヒドリドパラジウム錯体 **G** とジボロンとの反応

Scheme 102

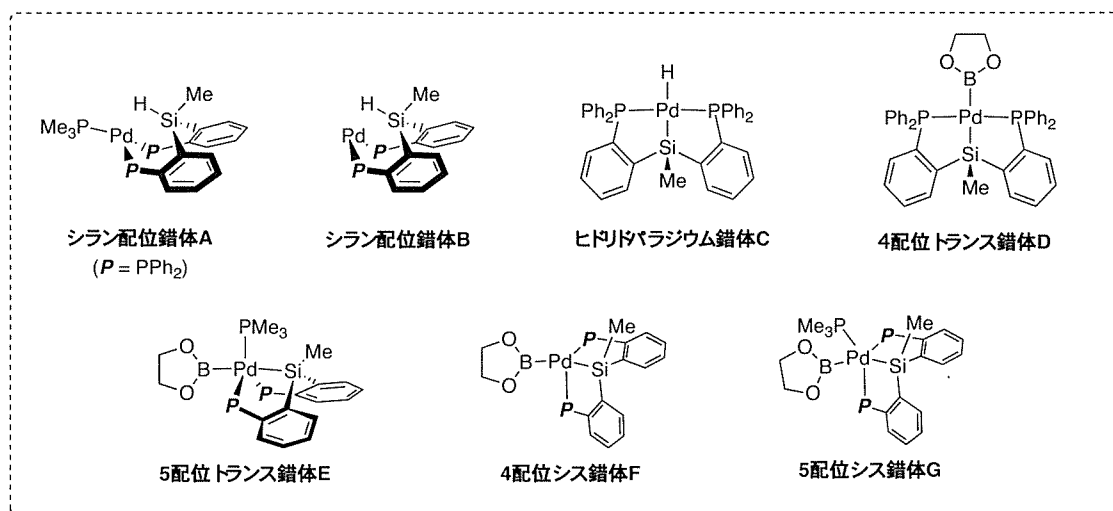


先に想定した反応機構を支持するには、①(a)~(c)の 3 つの反応の活性化障壁が室温下でも十分進行し得るものであること、②(b), 又は(c)の反応から、一方が平面四配位ボリルパラジウム錯体 **C**、もう一方がシリル基とボリル基がシスの 4 配位ボリル錯体 **E** を与えること、③さらにこの内、平面四配位ボリルパラジウム錯体 **C** が生成する経路が速度論的に有利な経路であり、かつ逆反応も可能であることの 3 つの点を満たす必要がある。

計算手法としては密度汎関数法を用い、汎関数として MPW1PW91 を適用した。基底関数として、パラジウム原子には LANL2DZ を、その他の原子に関しては 6-31G(d,p)を適用した。またパラジウム原子については、その内核電子を有効内核ポテンシャルで置き換え、溶媒効果は加味せず気相中での計算を行った。計算は全て、ホウ素上のピナコールをエチレングリコールへと簡略化し、モノホスフィン配位子として PMe_3 を有する錯体について計算を行った。なおピンサー配位子のリン原子上置換基はフェニル基として計算した*。

なおここで改めて計算に用いた各錯体の表記と呼称を以下のように定義する (Figure 28)。

Figure 28

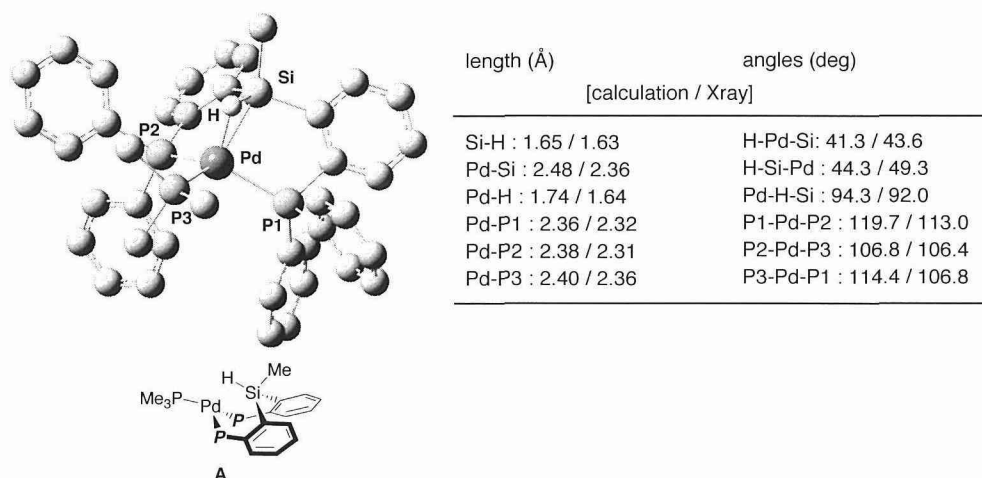


上記計算手法を用いて、まずはシラン配位錯体 A の構造最適化を行った。まず X線により得られた構造を初期構造として計算を行ったところ、Figure 29 に示す構造

*最初はピンサー配位子のリン原子上をメチル基に簡略化したモデル錯体を用いて、構造最適化と遷移状態探索を行い、それぞれの構造を求めた。その後、それらの構造を元にリン原子上の置換基をフェニル基に変更して、いくつかの配座について計算を行い、その内最も安定になったものを最適構造として今回示している。

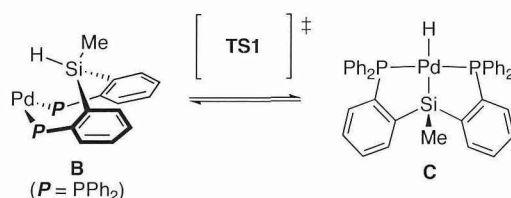
を得ることができた。鍵となる H-Si, Pd-Si, H-Pd 結合長はそれぞれ 1.65, 2.48, 1.74 Å となっており、X 線の結果と比べると Pd-Si, H-Pd 結合長が若干伸張しているもののおおむね同じ構造であることがわかった。これにより、本計算手法の妥当性を確認できた*。

Figure 29



そこで同様の計算手法で、(a)~(c)の 3 つの反応の遷移状態探索を行った。まず(a)のシラン配位錯体 **B** からヒドリドパラジウム錯体 **C** が生成する過程に関して計算を行った結果を示す(Scheme 103)。

Scheme 103

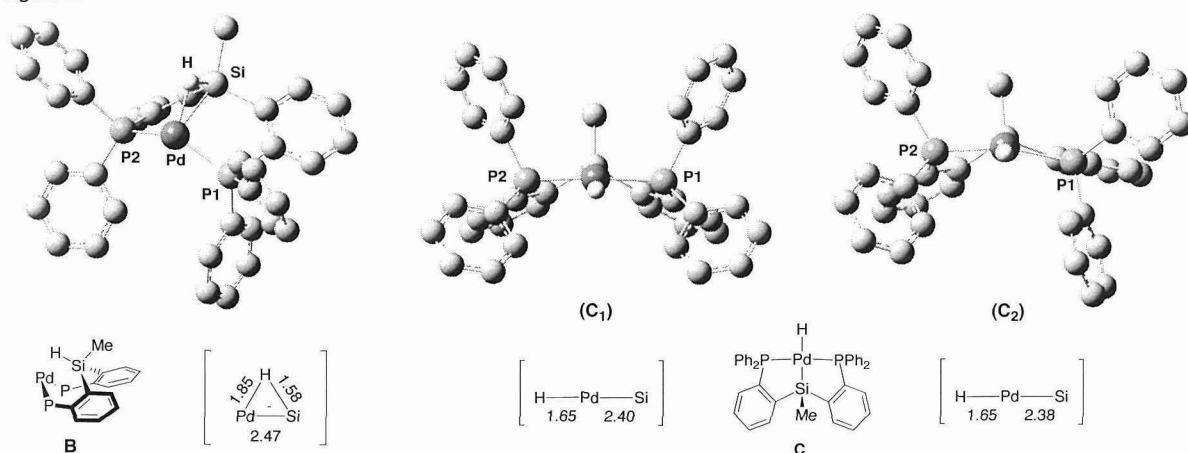


まずシラン配位錯体 **B**、ヒドリドパラジウム錯体 **C** について構造最適化を行ったところ、Figure 30 に示す安定構造が求まった。ヒドリドパラジウム錯体 **C** に関して

* なお、汎関数として一般的に用いられる B3LYP を適用しシラン配位錯体 **A** の構造最適化を行うと、Si-H 結合がパラジウムに配位していない平面 3 配位型パラジウム錯体として安定構造が求まった。そのため今回は汎関数として MPW1PW91 を用いた。

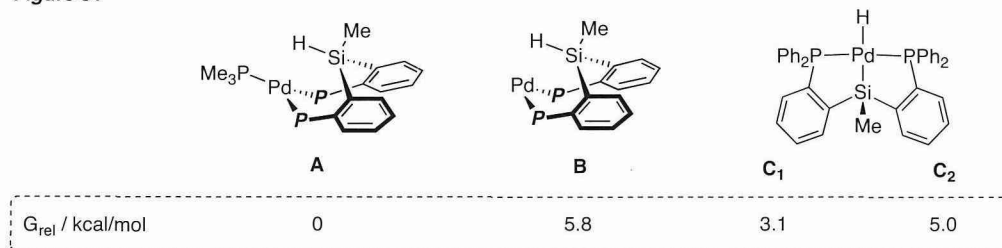
は、配位子骨格とリン原子上置換基がほぼ左右対称な錯体 **C**₁ と、左右非対称になった錯体 **C**₂ の 2 種類の安定構造が存在し、対称な **C**₁ の方が、1.9 kcal/mol 安定であった。またシラン配位錯体 **B** の Si-H 結合距離と Pd-H 原子間の距離を、PMe₃ の配位したシラン配位錯体 **A** と比べると、Si-H 原子間は短くなっているのに対し(シラン配位錯体 **A**; 1.65 Å, シラン配位錯体 **B**; 1.58 Å)、Pd-H 原子間は伸張している(シラン配位錯体 **A**; 1.74 Å, シラン配位錯体 **B**; 1.85 Å)。よって PMe₃ が解離することでパラジウム原子の電子密度が低下し、ケイ素-水素 σ* 軌道への逆供与が弱まっていると考えられる。またシラン配位錯体 **A** を基準とする各錯体の相対エネルギーは Figure 31

Figure 30



に示す通りである。この内、シラン配位錯体 **A** が最も安定であった。

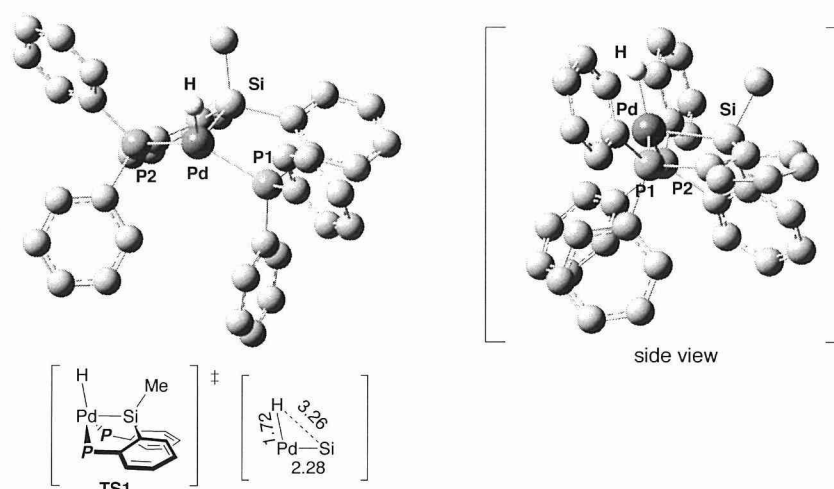
Figure 31



続いてシラン配位錯体 **B** からヒドリドパラジウム錯体 **C** への変換反応の遷移状態探索を行った結果、Figure 32 のような遷移状態 **TS1** が求まった。この構造の基準

振動の計算を行うと、虚数の振動数が 1 つだけ存在することがわかり、これが遷移状態であることが明らかとなった。遷移状態 **TS1** における Si-H 原子間の距離は 3.26 Å であり、この間には相互作用はほとんどないと考えられる。一方、Pd-H 原子間距離は 1.72 Å とヒドリドパラジウム錯体 **C** に比べるとやや伸張しているものの(ヒドリド錯体 **C**₁, **C**₂ の Pd-H 結合長; 1.65 Å)、この間にはすでに結合が形成されているものと考えられる。また Pd-Si 原子間の距離は 2.28 Å であり、これはヒドリド錯体 **C** のものより短く(**C**₁; 2.40 Å, **C**₂; 2.38 Å)、ほぼ結合が出来上がっていると考えられる。すなわち、遷移状態 **TS1** はヒドリド(シリル)錯体であり、ヒドリド配位子がシリル基のトランス位へ移動している状態であると言える*。

Figure 32

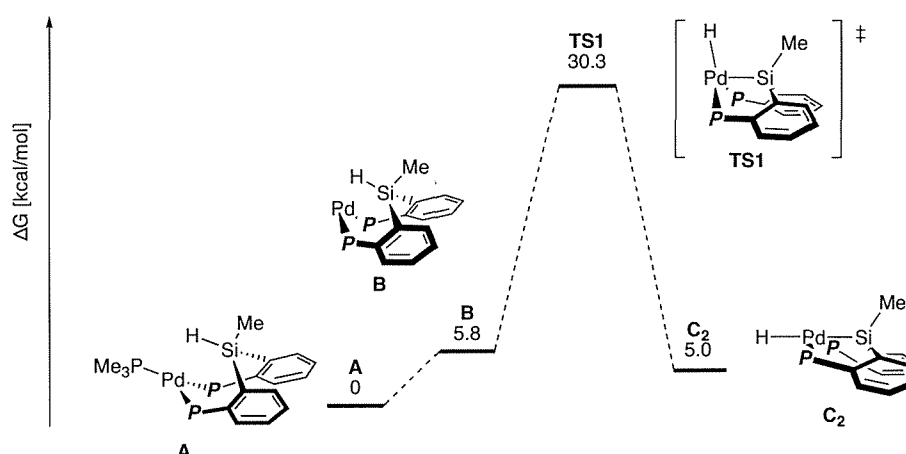


また、遷移状態 **TS1** から固有配座計算(IRC 計算)を行うことで、シラン配位錯体 **B** とヒドリドパラジウム錯体 **C**₂ に収束することを確認した。すなわちシラン配位錯体 **B** とヒドリドパラジウム **C** は、この **TS1** に対応する生成物である。本反応経路においては、シランの酸化的付加により、ケイ素原子とヒドリド配位子がシスの中間体が生成するのではなく、直接これらがトランスのヒドリド錯体が生成する。これはすなわちトランス酸化的付加であり、このような例は非常にめずらしい。

* 実際、**TS1** で得られた虚数の振動モードはヒドリドが移動していく様子に対応していた。

以上の計算結果から得られたシラン配位錯体 **A** からヒドリドパラジウム錯体 **C** への変換過程におけるエネルギープロファイルを図 33 に示す。この反応に要するエネルギーはシラン配位錯体 **A** を基準とすると $\Delta G = 30.3 \text{ kcal/mol}$ であり、やや高いものの溶媒効果を加味しなければならない実際の系では、進行可能なものと考えられる*。シラン配位錯体 **B** とヒドリドパラジウム錯体 **C₂** の安定性はほぼ等しく、シラン配位錯体とジボロンとの反応条件下で、双方が十分生成しうることが明らかとなった。

Figure 33

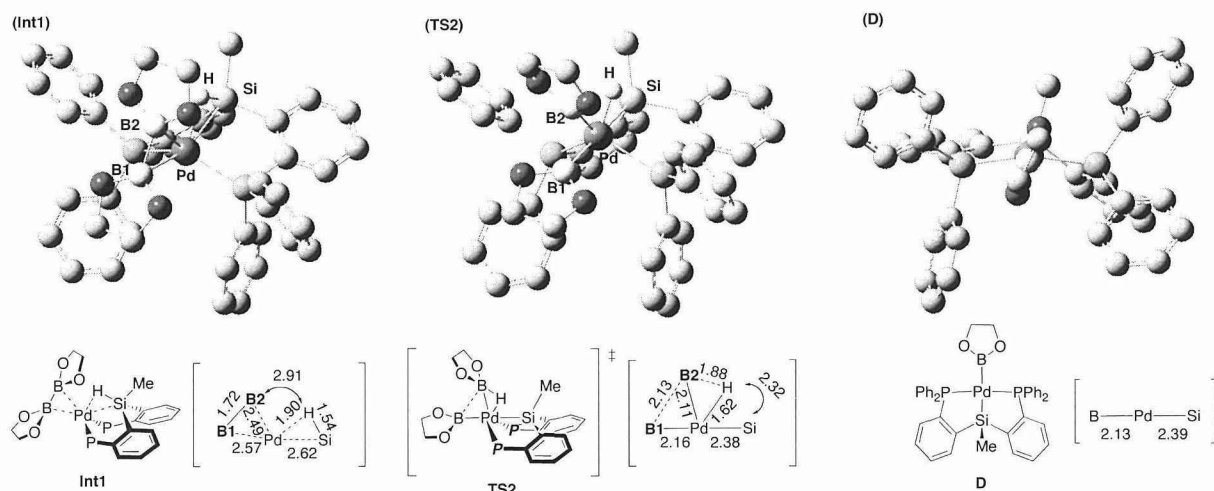


続いて(b)のシラン配位錯体 **B** とジボロンとの反応の遷移状態探索を行った。その結果、Figure 34 に示す遷移状態 **TS2** が求まり、またその反応生成物としてシラン配位錯体 **B** にジボロンが配位した中間体 **Int1** と、左右非対称の 4 配位トランス錯体 **D** が安定構造として得られた。すなわち、**TS2** を経由しシラン配位錯体 **A** から 4 配位トランス錯体 **D** へと至る経路が存在することがわかった。遷移状態 **TS2** のパラジウム原子と 2 つのホウ素原子 B1, B2、水素原子との距離はそれぞれ 2.16, 2.11, 1.62 Å

* なお PPh_3 の配位したシラン配位錯体は、今回計算に用いた PMe_3 が配位したシラン配位錯体 **A** より、2.2 kcal/mol 不安定であることも明らかとなっている。よって PPh_3 の配位したシラン配位錯体を用いた場合の方が、ヒドリド錯体への変換が起こりやすいと考えられる。

であり、4 配位トランス錯体 **D**、及びヒドリド錯体 **C** の Pd-B、Pd-H 結合距離に近かった(4 配位トランス錯体 **D** の Pd-B 結合長; 2.13 Å、ヒドリド錯体 **C** の Pd-H 結合長; 1.65 Å)。よって、遷移状態 **TS2** は 4 価パラジウム錯体であると考えている。これに加えてホウ素原子 B2 と水素原子間の距離 B2-H は、1.88 Å とかなり近づいており、遷移状態 **TS2** は 4 価パラジウム錯体から B-H 結合が形成されボランが脱離しようとしている状態であると見て取れる*。すなわち、この反応は 0 価パラジウム錯体であるシラン配位錯体 **B** から、ケイ素-水素結合とホウ素-ホウ素結合の 2 つの結合を一挙に切断し 4 価パラジウムとなった後、ボランの脱離により 2 価パラジウム錯体を与える、とみなすことができる。このような 2 つの σ 結合の切断をほぼ同時に起こす酸化的付加は非常にめずらしく興味深いものである。

Figure 34

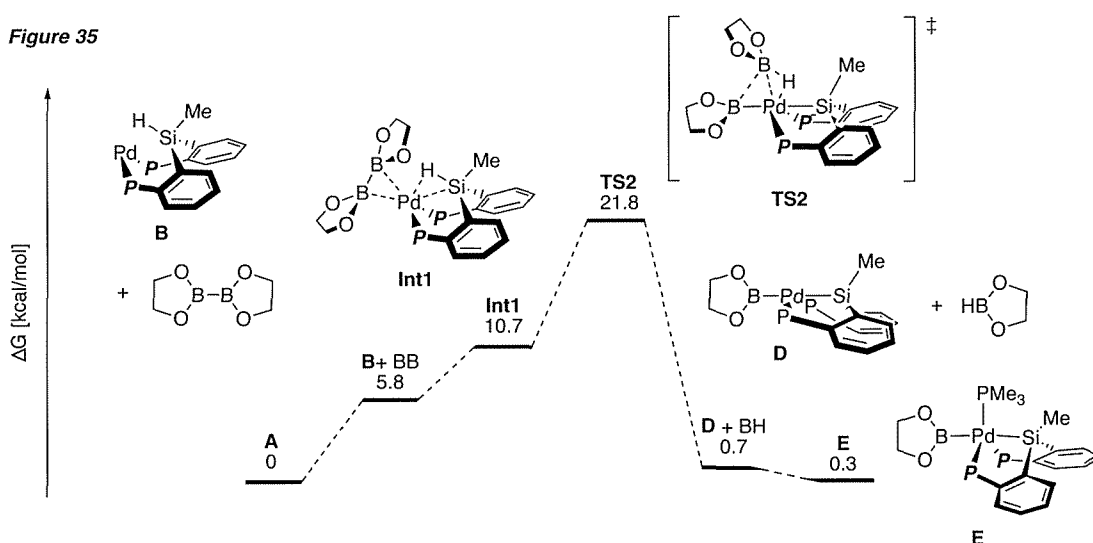


この結果から得られたシラン配位錯体 **B** とジボロンとの反応のエネルギープロファイルを Figure 35 に示す。シラン配位錯体 **A** を出発物質とした場合、この反応に要するエネルギーは $\Delta G = 21.8$ kcal/mol であり、シラン配位錯体 **A** とジボロンの反応は室温下で速やかに進行すると考えられる。この反応で生じる 4 配位トランス錯体

* 事実、**TS2** の虚数の振動モードは、B-H 結合が形成されていくような動きであった。

D に PMe_3 が配位すれば 5 配位トランス錯体 **E** が得られる。また逆反応に要するエネルギーは $\Delta G = 22.1 \text{ kcal/mol}$ であり、これも十分室温下で進行する。シラン配位錯体 **A** と 5 配位トランス錯体 **E** の自由エネルギーを比較すると、シラン配位錯体 **A** の方が 0.3 kcal/mol 安定になっている。これは PMe_3 の配位したシラン配位錯体を用いた時、5 配位トランス錯体が主生成物として観測されたことと矛盾があるかもしれないが、この差はわずかである。さらに密度汎関数法は弱い相互作用を計算するには不向きで、実際のエネルギーと差が生じることもあるため、シラン配位錯体についても構造はよく再現していたものの、エネルギーに関しては若干のずれが生じているのではないかと考えている。

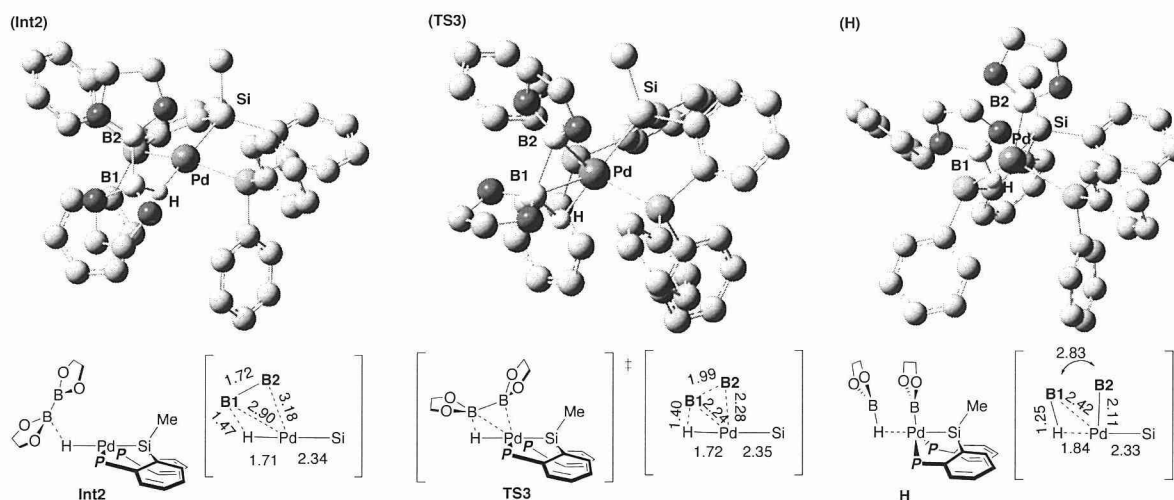
Figure 35



以上のようにシラン配位錯体 **B** とジボロンとの反応はトランス錯体 **D** を与える経路であり、かつ室温下で可逆的に進行する反応であることが明らかとなった。続いて(c)のヒドリドパラジウム錯体 **C** とジボロンとの反応の遷移状態探索を行った。その結果、遷移状態 **TS3** が求まった(Figure 36)。**TS3** におけるパラジウムと各ホウ素原子 B1, B2 との距離は、先ほどの遷移状態 **TS2** に比べると伸張しており(Pd-B1; $2.24 \text{ \AA}$, Pd-B2; $2.28 \text{ \AA}$)、**TS3** は水素-パラジウム結合と、ホウ素-ホウ素結合との間で 4 員

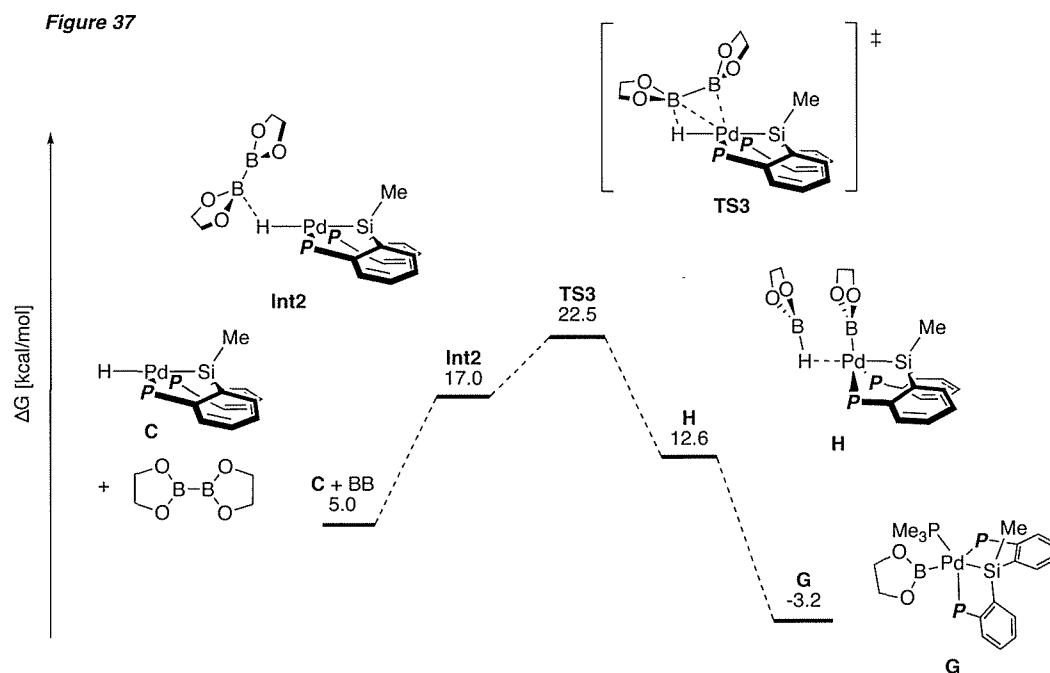
環を形成した σ 結合メタセシス様の遷移状態であると考えられる。さらに、この反応生成物としてジボロンがヒドリド配位子に配位したような中間体 **Int2** と、4 配位シス錯体 **F** にボランが配位した錯体 **H** も求めた(Figure 36)。錯体 **H** からボランが解離すれば想定した 4 配位シス錯体 **F** が得られる。すなわち、**TS3** を経由しヒドリドパラジウム錯体 **C** から 4 配位シス錯体 **F** へと至る経路が存在することがわかった。これまで報告されているボリルパラジウム錯体の調製法として、酸素原子の結合した 2 価パラジウム塩とジボロンとのトランスメタル化反応が一般に知られているが、この反応の進行にはホウ素原子の高い酸素親和性が寄与している。一方、ここで見い出された反応はヒドリドパラジウム錯体とジボロンとのトランスメタル化反応であり、ホウ素原子の酸素親和性を利用しない新しいタイプのボリルパラジウム種生成反応と考えられる。

Figure 36



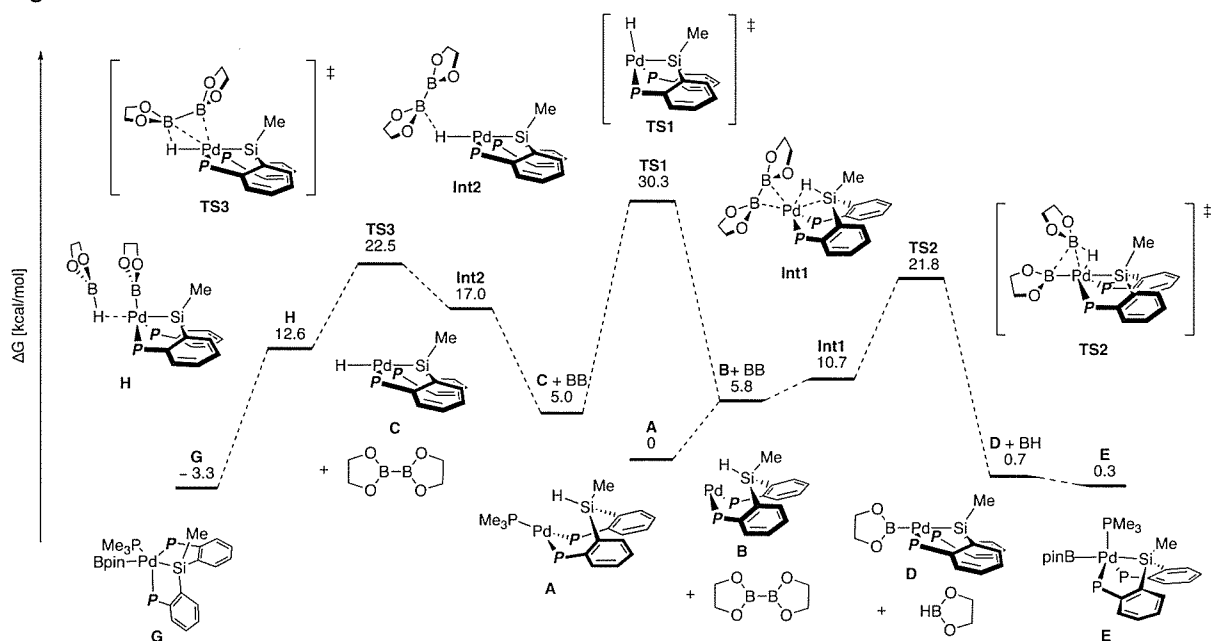
この結果から得られたヒドリドパラジウム錯体 **C** とジボロンとの反応のエネルギープロファイルを Figure 37 に示す。ヒドリド錯体 **C** を出発し、この反応の進行に必要なエネルギーは 17.5 kcal/mol である。よってこの反応も室温下で速やかに進行する。この中間体から **TS3** を経て錯体 **H** を与える活性化障壁は非常に低くわずか

5.5 kcal/mol であり、中間体 **Int2** が生成すれば速やかにボラン配位錯体 **H** が生成する。生じる錯体 **H** のボランが PMe_3 に置き換わることで、5 配位シス錯体 **F** が得られる。5 配位シス錯体は非常に安定で、出発原料のシラン配位錯体 **A** より 3.2 kcal/mol も安定であった。



以上理論化学計算により得られた(a)~(c)の反応を1つにまとめたエネルギープロフィールを Figure 38 に示す。

Figure 38



これから読み取れることは以下の3つである。

① シラン配位錯体 **A** を出発すると速度論的に最も有利なのは、ジボロンが配位した中間体 **Int1**、**TS2** を経て 4 配位トランス錯体 **D** とボランを与える経路である。よってシラン配位錯体と B_2pin_2 との反応の速度論的生成物がトランス錯体であるという実験事実と一致する*。

② 上記の逆反応の活性化自由エネルギーは $\Delta G = 21.1 \text{ kcal/mol}$ であり、シラン配位錯体 **B** とジボロンとの反応により 4 配位トランス錯体 **D** が生成する経路は室温下で可逆である。これも各 5 配位トランス錯体とボランとの反応でシラン配位錯体が生成したことと一致する†。

* PMe_3 が配位した 5 配位トランス錯体 **E** は 4 配位トランス錯体 **D** より 0.4 kcal/mol 安定であり、 PMe_3 存在下本反応を行うことで、トランス錯体を得ることができる。

† なお PPh_3 が配位した 5 配位トランス錯体、並びにシス錯体の自由エネルギーはまだ求められていないが、モノホスフィン配位子が変わることで、これらの安定性が変化し、ボランとの反応の進行しやすさに違いが現れたと考えられる。

③速度論的生成物である 5 配位トランス錯体 **E** からのシラン配位錯体 **B**、**A** への逆反応が起こるうち、その一部は **TS1** を経てヒドリド錯体 **C** へと変換され、**TS3** を経由しジボロンと反応することで、系全体において最も熱力学的に安定な 5 配位シス錯体 **G** が得られる。これは、特に PPh_3 が配位したシラン配位錯体 **3a** を用いた場合、速度論的生成物であるトランス錯体 **17a** が、徐々にシス錯体へと変換されていく結果と一致する。

以上のように、シラン配位錯体 **B** とヒドリド錯体 **C** の平衡反応を考慮することで

- ①シリル基とボリル基がシス、及びトランスのボリルパラジウム錯体 **D**、**F** を与える 2 通りの経路があること、
- ②5 配位トランス錯体 **E** を与える経路の方が速度論的に有利であり、なおかつ可逆反応であること、
- ③5 配位シス錯体 **G** は熱力学的に最安定であること、

を明らかにすることができた。これらの結果は、先の想定機構をおおむね支持するものである。

なおいくつかの点については今後より詳細な検討が必要となる。具体的には

1) シラン配位錯体 **A** と 5 配位トランス錯体 **E** のエネルギー差

PMe_3 をモノホスフィン配位子とした場合、シラン配位錯体 **3d** と B_2pin_2 との反応ではトランス錯体 **17d** が高選択的に得られ、またトランス錯体 **17d** からシラン配位錯体 **3d** への戻りもほとんど起こらないことがわかっているものの、計算結果ではシラン配位錯体 **A** と 5 配位トランス錯体 **E** のエネルギー差はほとんどなく、むしろシラン配位錯体 **A** の方が若干安定になった。同じく 5 配位トランス錯体 **E** と 4 配位トランス錯体 **D** のエネルギー差もわずか 0.4 kcal/mol であり、 PMe_3 の配位したトラン

ス錯体 **17d** は、 ^{31}P NMR ではほぼ PMe_3 が配位した 5 配位状態として観測された結果を考慮すると、このエネルギー差は小さすぎると考えられる。これに関しては計算方法について他の可能性を検討する。あるいは実際の系と同じようにホウ素上をピナコールに変更したり、溶媒効果を加味したより高精度な計算を行う必要がある。

2) PMe_3 と PPh_3 との挙動の違い

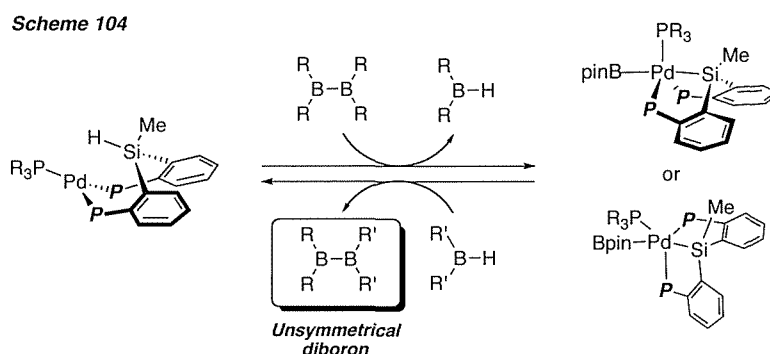
上記反応に関して PPh_3 をモノホスフィン配位子とすると、トランス錯体 **17a** からシラン配位錯体への逆反応が非常に起こりやすく、平衡はシラン配位錯体 **3a** 側に大きく偏っていた。今回、 PPh_3 の配位した 5 配位トランス錯体 **17a**、シス錯体 **13a** に関しては計算を行っていないので、その挙動の違いを検証することはできなかったが、今後検討して実験結果と整合性がとれるか確認したい。

以上、計算化学的手法によって、シラン配位錯体と B_2pin_2 との反応における先の想定機構を支持することができた。理論計算で明らかとなった 2 種のボリルパラジウム錯体生成経路はいずれも、これまで報告されていない新しいものであり、ボリルパラジウム錯体の化学を深める非常に重要な知見である。また、このような 2 種のボリルパラジウム錯体生成機構が存在する鍵となっているのは、*PSiP*-ピンサー型ヒドリドパラジウム錯体とシラン配位錯体との可逆反応である。すなわち、本配位子骨格とケイ素-水素結合の動的挙動によって、今回のユニークな 5 配位錯体の作り分けが実現できたものと考えている。

今回明らかとしたヒドリドパラジウムとジボロンからのボリルパラジウム錯体調製法は、*PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体以外の、他の配位子を有するパラジウム錯体にも適用できる可能性を秘めている。そのため、今後この知見により従来のボリルパラジウム錯体調製法だけでは成し得なかった、新しいパラジウム触媒を用いるボリル化反応が大きく展開されると期待される。

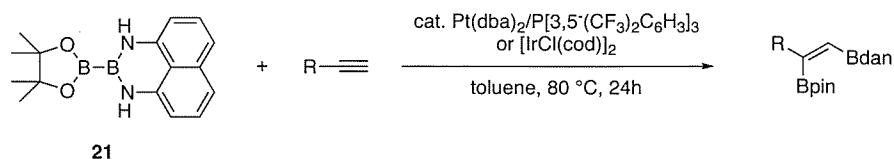
第 4 節; *PSiP*-ピンサー型パラジウム触媒を用いる非対称ジボロン合成法の開発

前節ではシラン配位錯体とジボロンの反応には 2 種類の反応経路が存在すること、また双方とも可逆な反応であることを明らかとした。ここで筆者は、この可逆性を利用すれば次に示すような非対称ジボロンの合成が行えるのではないかと考えた (Scheme 104)。すなわち、シラン配位錯体存在下、対称ジボロン($R_2B \cdot BR_2$)と、これとはホウ素上の置換基の異なるボラン(HBR'_2)を作用させると、まずジボロン由来のボリル基 BR_2 を持つトランス、もしくはシス錯体が生成した後、これがボラン(HBR'_2)と反応することでシラン配位錯体と非対称ジボロン($R_2B \cdot BR'_2$)が生成する、というものである。

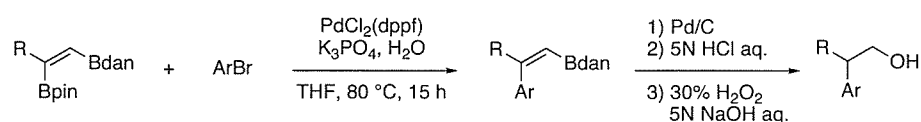


非対称ジボロンの合成反応への利用は少ないものの、最近 Scheme 105 に示した白金触媒と、ピナコールとジアミノナフタレンをホウ素上に有する非対称ジボロン **21** ($((pin)B \cdot B(dan))$) を用いたアルキンの選択的ジボリル化反応が報告されている³⁸。ここで得られるジボリルアルケンの 2 種のホウ素原子は、クロスカップリングに対して活性が異なるため、まずピナコールボロン酸エステル部位のみを選択的に変換することができる。さらにジアミノナフタレンの除去の後、もう一方のホウ素原子も変換可能である (Scheme 106)。

Scheme 105

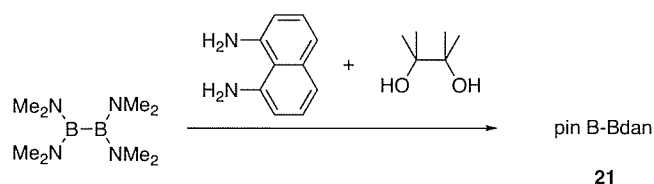


Scheme 106



非対称ジボロンはそもそも合成例自体が少ないが、これまで報告されているものはすべてジボロンのエステル交換を利用する合成法である。例えば、 $(pin)B-B(dan)$ **21** はテトラキス(ジメチルアミノ)ジボロンに対して、ピナコールとジアミノナフタレンを順次作用させることで合成されている(Scheme 107)。しかし、このような手法は用いるジオールやアミンの種類によっては、対称ジボロンが副生してしまい非対称ジボロンのみを選択的に得るのが困難となる可能性がある。一方、筆者の考えた手法はパラジウム錯体のリン原子上や、ケイ素原子上の置換基を適宜選択することで、パラジウム錯体とジボロン、もしくはボランとの反応性を制御できると考えられ、従来法では選択的合成が困難であった非対称ジボロンも合成可能になるものと考えた。

Scheme 107



そこで以下、本反応が実際に実現可能であるか検討を行った。

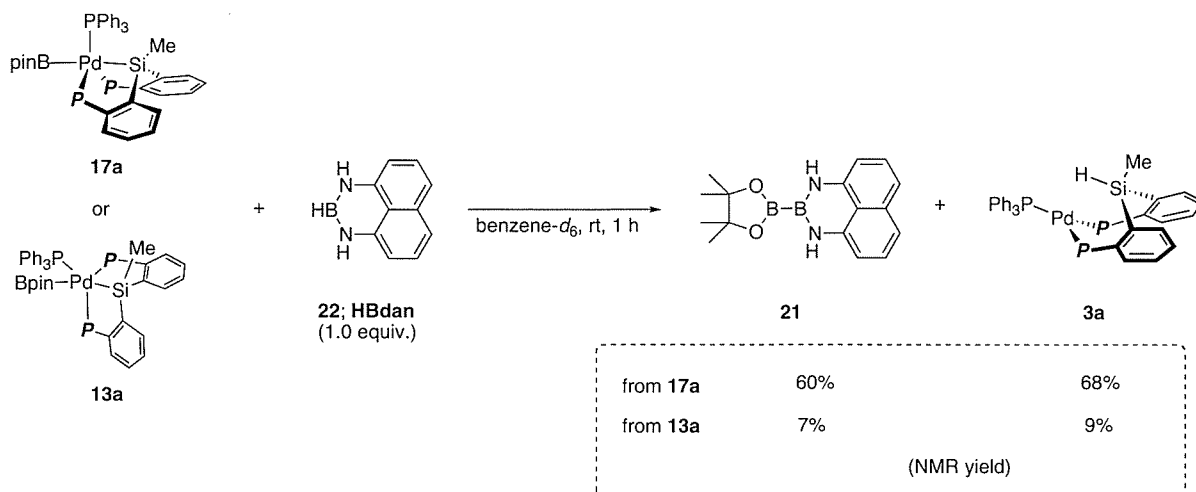
筆者は対称ジボロンから非対称ジボロンを合成するには、シラン配位錯体に対する反応性が、原料である対称ジボロンよりも、生成物である非対称ジボロンの方が大きく低下するような反応剤の組み合わせを用いる必要があると考えた。そこで着目したのは先に述べた **pinB-Bdan21** である。ジアミノナフタレンを持つホウ素原子は窒素原子の非共有電子対の流れ込みにより、ルイス酸性が低下しており、これによりパラジウムへの配位が弱まる、すなわちジボロンの反応性が低下しているものと考えた。そこでまずは対称ジボロンとして **B₂pin₂** を、ボランとして **HBdan22** を用いて検討を行うこととした。

すでに **Bpin** の配位したトランス錯体 **17a**、並びにシス錯体 **13a** が **HBpin** と反応し、**B₂pin₂** の生成とともにシラン配位錯体を与えることを確認しているが、推定した触媒サイクルが成立するためには、双方が **HBpin** 以外のボランとも反応する必要がある。そこでまず、単離したトランス錯体 **17a**、並びにシス錯体 **13a** に対して、**HBdan22** を作用させた(Scheme 108)。トランス錯体 **17a** に対して、2 倍モル量の **HBdan22** を重ベンゼン中作用させたのち、1 時間後の NMR を確認すると、トランス錯体 **17a** はすべて消失し、**pinB-Bdan 21** が 60%の収率で、シラン配位錯体 **3a** が 68%の収率で生成していることがわかった*。一方、シス錯体 **13a** と **HBdan** との反応も、その進行は遅かったもののシラン配位錯体 **3a** と **pinB-Bdan21** が生成することが明らかとなった†。

* なおこの際、**Bdan** を持つシス錯体と考えられる錯体が 27%の収率で生成していた。これはシラン配位錯体 **3a** と **pinB-Bdan21** が反応して生成したと考えられる。

† この場合、シス錯体 **13** が約 60%残っていることを確認している。

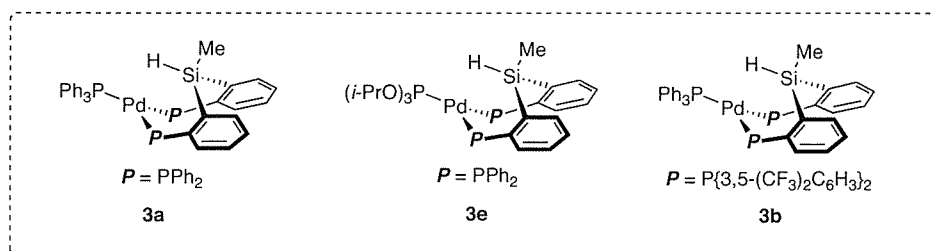
Scheme 108



以上の結果と、シラン配位錯体 **3a** は B_2pin_2 と反応して、トランス錯体 **17a**、もしくはシス錯体 **13a** を与える、と言うすでに得られている知見から、本反応は十分に触媒化可能であると考えた。

そこで Figure 39 に示す 3 種のシラン配位錯体 **3a**, **3b**, **3e** を用いて触媒反応の検討を行った (Table 9)。ここで $P(Oi-Pr)_3$ の配位したシラン配位錯体 **3e** を新たに合成したのは、モノホスフィン配位子の配位能を低下させることで、熱力学的に安定なシス錯体と、ボランとの反応を促進し、触媒活性が向上することを期待したためである。

Figure 39



まず 10 mol% のシラン配位錯体 **3a** 存在下 B_2pin_2 に対し、トルエン中室温下当モル量の HBdan**22** を作用させた。反応開始から 24 時間後、粗生成物の ^1H NMR を確

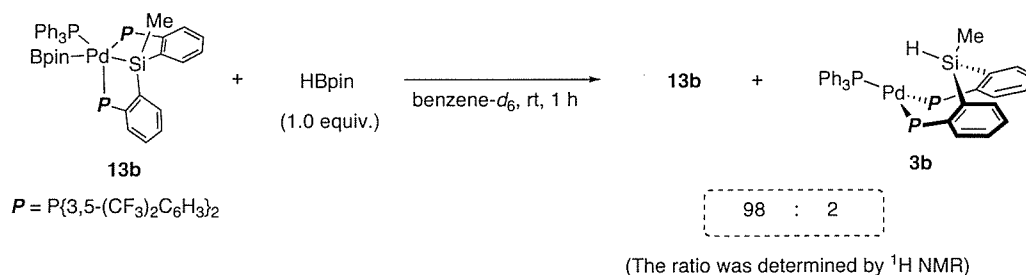
認すると、pinB-Bdan**21** が 61%の収率で生成していることを確認した(entry 1)。続いて $\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の配位したシラン配位錯体 **3e** を用いると、pinB-Bdan**21** の収率が 74%にまで向上することが明らかとなった(entry 2)。一方、リン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有するシラン配位錯体 **3b** を用いた場合、60 °Cに加熱して反応を行っても pinB-Bdan**21** はほとんど生成しておらず、原料の HBdan**22** が回収されるのみであった(entry 3)。これはリン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有する 5 配位ボリルパラジウム錯体からの PPh_3 の解離が起こりにくく、その結果 HBdan**22** との反応が抑制されたためと考えている。実際、リン原子上に 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を有するシス錯体 **13b** に対して、室温下等モル量の HBpin を作用させたが、1 時間後の NMR ではシラン配位錯体 **3b** の生成はほとんど確認できなかった(Scheme 109)。

Table 9

B ₂ pin ₂	+	HBdan 22 (1.0 equiv.)	10 mol% Pd cat. toluene rt, 24h or 60 °C, 6 h	pinB—Bdan 21
entry		catalyst	temp./ °C	yield /% ^a
1		3a	rt	61
2		3e	rt	74
3		3b	60	trace

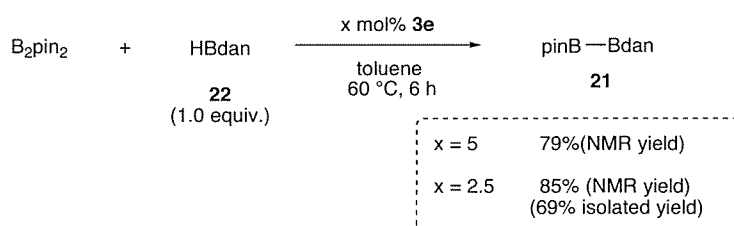
a; NMR yield.

Scheme 109



続いて 3 種類のシラン配位錯体の内、最も高収率で pinB-Bdan21 を与えた P(O*i*-Pr)₃ の配位したシラン配位錯体 3e の触媒量を下げて、反応の検討を行った。その結果、触媒量を 5 mol%、さらに 2.5 mol% にまで下げても好収率で pinB-Bdan21 が得られることが判明し、2.5 mol% のシラン配位錯体 3e を用いた場合、NMR 収率では 85%、さらにこれを単離することにより 69% の収率で pinB-Bdan21 を得ることに成功した (Scheme 110)*。

Scheme 110



以上のように本節では、*PSiP*-ピンサー型ポリルパラジウム錯体生成反応の可逆性に着目し、対称ジボロンである B₂pin₂ と、これとはホウ素上の置換基の異なる HBdan22 から非対称ジボロン pinB-Bdan21 を良好な収率で合成することに成功した。本反応はホウ素-ホウ素結合、並びにホウ素-水素結合の切断と再結合を経る非対称ジボロン合成法であり、従来法とは異なる非常にユニークな手法である。現在のところ B₂pin₂ と HBdan22 の組み合わせしか反応の検討を行っていないが、今後更なる錯体の最適化を行い、様々なジボロンとボランとの組み合わせにより非対称ジボロンが合成可能な反応へと発展させていきたいと考えている。

* このように触媒量を下げることで収率が向上した 1 つの要因として、副生物の生成が抑制されたことが考えられる。粗生成物には目的物の pinB-Bdan21 と HBdan22 以外の少量の副生物の生成が確認されており、この生成量は触媒量を下げると低下することが分かっている。現在のところこの副生物の単離構造決定は行えていないが、B₂dan₂ ではないかと推測している。

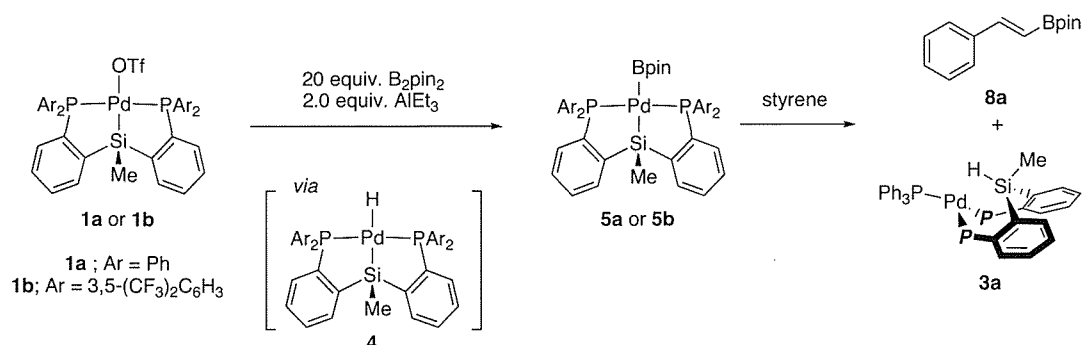
総括

本博士論文は、「*PSiP* ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と反応」と題し、*PSiP* ピンサー型パラジウム錯体の高い反応性に着目し、*PSiP* ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の発生法の確立と、これを鍵活性種とする新規触媒反応の開発を目的として検討を行った結果について述べたものである。

第 1 章「*PSiP* ピンサー型パラジウム錯体触媒を用いたアルケンの脱水素ボリル化反応の開発」では、*PSiP* ピンサー型ボリルパラジウム錯体が、ヒドリドパラジウム錯体とジボロンとから合成できることを見だし、この発生法を利用してアルケンの脱水素ボリル化反応の開発を行った。

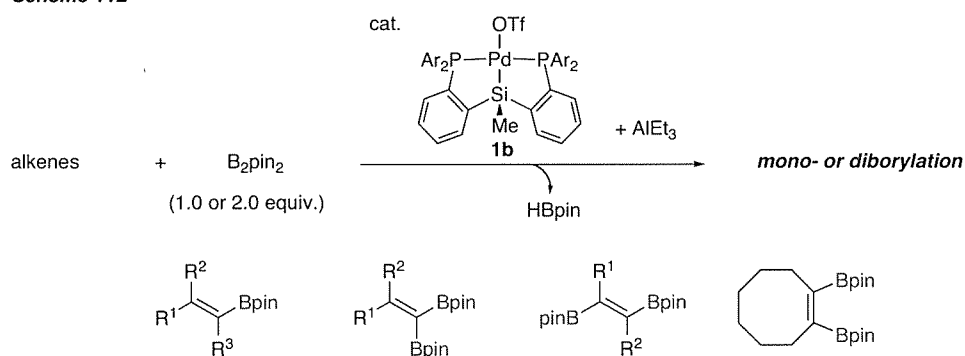
第 1 節ではトリフラート錯体 **1a**, **1b** に対し、 B_2pin_2 存在下 $AlEt_3$ を作用させると平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a**, **5b** が生成することを明らかとした。さらに錯体 **5a** の単離構造決定にも成功し、これが PPh_3 存在下スチレンと室温下速やかに反応し、挿入反応、 β -水素脱離を経てスチリルボロン酸エステル **8a** とヒドリドパラジウム錯体等価体であるシラン配位錯体 **3a** を与えることを見いだした(Scheme 111)。

Scheme 111



第2節では、第1節で得られた錯体化学的知見を元にアルケンの脱水素ボリル化反応の開発を行った(Scheme 112)。これまで報告されているアルケンの脱水素ボリル化反応は、アルケンのヒドロホウ素化、並びに水素化が併発するためにアルケンを過剰量用いなければならなかった。今回、筆者はアニオン性三座ピンサー型配位子を持つパラジウム錯体を用いることにより、これら副反応の起因となるボリル(ヒドリド)錯体やジヒドリド錯体が生成しない触媒サイクルの構築に成功し、種々のアルケンと等モル量のジボロンから、多様なアルケニルボロン酸エステルを高収率で合成することに成功した。さらに *PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体の高い反応性により、本反応を2倍モル量以上のジボロンを用いて行くと、モノボリルアルケンの脱水素ボリル化反応がアルケン上の置換基に依存して位置選択的に進行し、1,1-ジボリル、並びに *trans*-1,2-ジボリルアルケンが得られることも見いだした。入手容易なアルケンとジボロンから、合成化学的に有用なモノボリルアルケンとジボリルアルケンを作り分けることのできる本反応は、極めて優れた合成反応である。

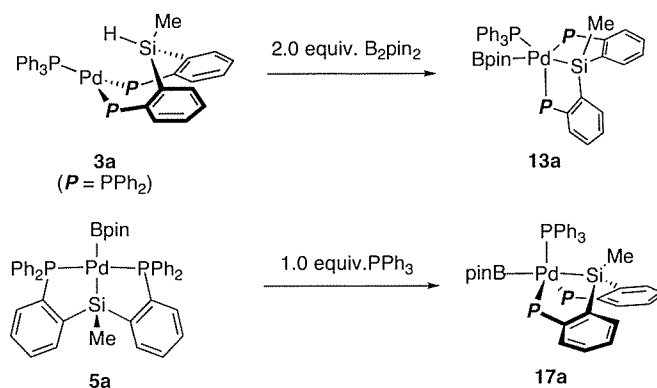
Scheme 112



第2章「*PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と、その反応機構の解明」では、*PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体の生成機構に関して、実験化学と計算化学の両面から、その解明を目指し検討を行った。

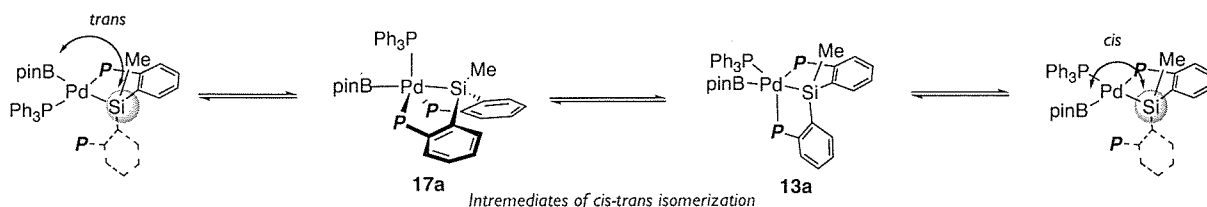
第1節ではヒドリドパラジウム錯体等価体として機能するシラン配位錯体 **3a** とジボロンから5配位ボリルパラジウム錯体(シス錯体)**13a** が選択的に得られることを見いだした(Scheme 113)。これに加えて平面四配位ボリルパラジウム錯体 **5a** に対し、等モル量の PPh_3 を作用させるとシス錯体 **13a** のジアステレオマーであるトランス錯体 **17a** が得られることも見いだした。

Scheme 113



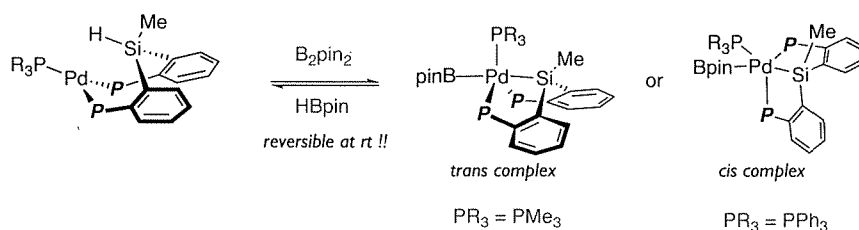
第2節では5配位ボリルパラジウム錯体の熱的異性化に関して速度論解析を行った。その結果、トランス錯体 **17a** からシス錯体 **13a** への熱的異性化反応が、5配位状態から木戸回転により進行することを明らかとした(Scheme 114)。このような5配位錯体は平面四配位パラジウム錯体のシス-トランス異性化反応における中間体と推定されており、今回の例は非常に不安定な2種の異性体を安定に単離した例として、錯体化学的に非常に重要な知見である。

Scheme 114



第 3 節ではシラン配位錯体とジボロンとの反応に関してより詳細な検討を行った (Scheme 115)。その結果、生成する 5 配位ボルルパラジウム錯体のジアステレオ選択性は、用いるモノホスフィン配位子の配位能に依存することが明らかとなった。すなわち、配位能の高い PMe_3 の配位したシラン配位錯体 **3d** を用いると、トランス錯体 **17d** が高選択的に生成し、モノホスフィン配位子の配位能が低下するにつれてシス錯体の選択性が向上することを示した。単離した各種トランス錯体と HBpin との反応から、この反応は可逆であり、ジアステレオ選択性はトランス錯体からのモノホスフィン配位子の解離しやすさに起因することも示した。配位能の高いモノホスフィン配位子を用いるとトランス錯体の安定性が向上し、これが選択的に得られる。一方、配位能がこれより低い PPh_3 が配位したシラン配位錯体 **3a** を用いると、反応初期ではトランス錯体 **17a** が主生成物として得られるが、時間の経過とともに、より熱力学的に安定なシス錯体 **13a** に落ち着くことを明らかとした。

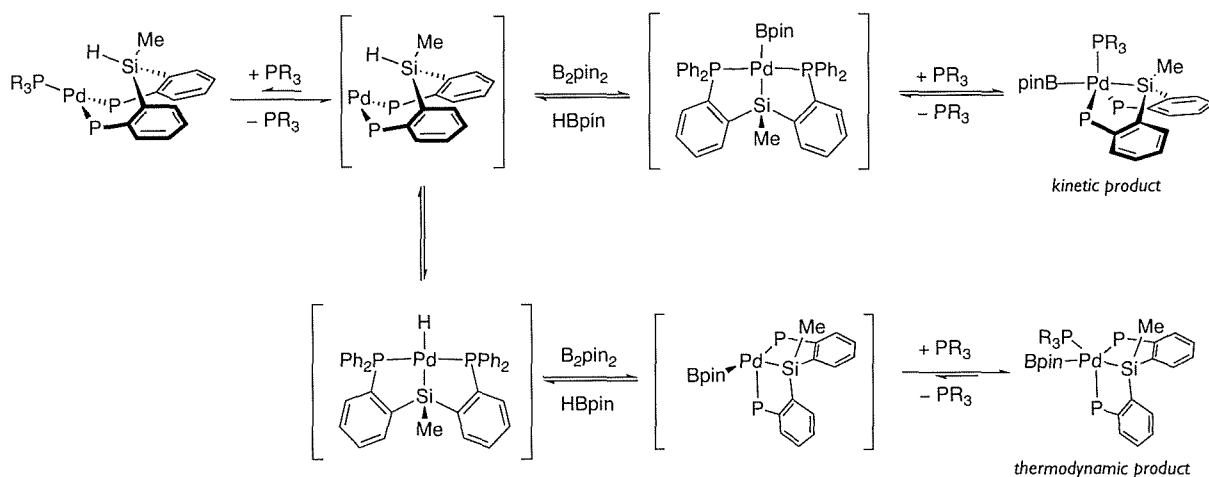
Scheme 115



DFT 計算によるトランス錯体とシス錯体の生成経路の解析を行ったところ、2 種のボルルパラジウム錯体生成経路が存在することが明らかとなった (Scheme 116)。この内、速度論的に有利なのはシラン配位錯体とジボロンとの反応によるトランス錯体を与える経路である。ここから逆反応が進行し、シラン配位錯体からヒドリドパラジウム錯体への変換が進行すると、これがジボロンと反応し、熱力学的に最安定なシス錯体を与える。このような 2 種のボルルパラジウム錯体生成機構が存在する鍵となっているのは、 PSiP -ピンサー型ヒドリドパラジウム錯体とシラン配位錯体との可逆反応であり、これらの研究成果はボルルパラジウム錯体の化学を深める意義深いものと言

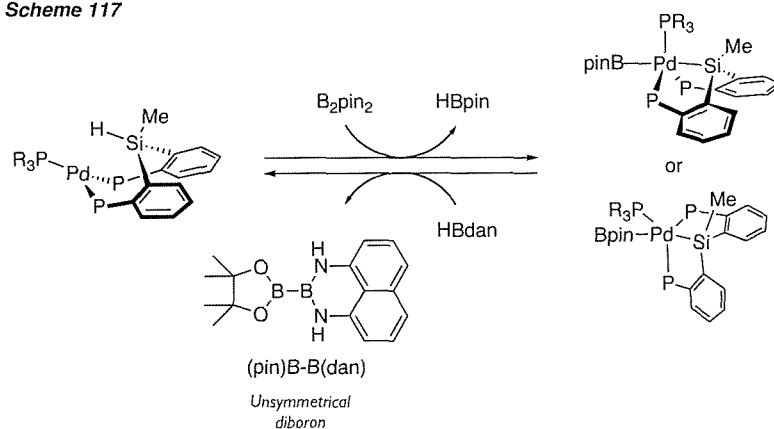
える。

Scheme 116



最後に第4節では、ボリルパラジウム錯体生成反応の可逆性を利用することで、対称ジボロンとボランからの非対称ジボロン合成法の開発を行った(Scheme 117)。すなわち、シラン配位錯体を触媒とすることで、入手容易な B_2pin_2 と HBdan から合成化学的に有用な非対称ジボロン pinB-Bdan を合成することに成功した。これまで報告されている非対称ジボロン合成法は、エステル交換等により合成するものであるが、今回開発に成功したのはパラジウム触媒によるホウ素-ホウ素結合、並びにホウ素-水素結合の切断と再結合を利用したものであり、これまでとは異なるユニークな合成法である。

Scheme 117



以上、本博士論文では *PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の発生法の確立と、これを鍵活性種とする新規触媒反応の開発を目的として行った研究成果について述べた。すなわち、*PSiP*-ピンサー型ヒドリドパラジウム錯体とジボロンとから *PSiP*-ピンサー型ボリルパラジウム錯体が発生することを見だし、この調製法を利用したアルケンの脱水素ボリル化反応に成功した。またボリルパラジウム錯体の生成機構解明を通して、この反応が可逆反応であることを利用した非対称ジボロン合成法の開発にも成功した。今回明らかとした新規ボリルパラジウム錯体発生法を基盤として、パラジウム触媒を用いる新たなボリル化反応の開発へと展開されるものと期待できる。

引用文献

- ¹ Hall, D. *Boronic Acids*, Wiley, Weinheim, **2005**.
- ² Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastati, R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390.
- ³ Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018.
- ⁴ Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- ⁵ Ishiyama, T.; Ishida, K.; Miyaura, N. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 9813.
- ⁶ Billingsley, K. L.; Barder, T. E.; Buckwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5359.
- ⁷ Ishiyama, T.; Nishijima, K.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7219.
- ⁸ Cui, Q.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1383.
- ⁹ Daini, M.; Yamamoto, A.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2918.
- ¹⁰ (a) Daini, M.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5224.; (b) Daini, M.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4758.
- ¹¹ Suginome, M.; Yamamoto, A.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6358.
- ¹² Suginome, M.; Yamamoto, A.; Murakami, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2380.
- ¹³ Reviews see (a) Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435. (b) Beletskaya, I.; Moberg, C., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320. and references are therein.
- ¹⁴ Cui, Q.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 742-751.
- ¹⁵ Yang, F. Y.; Cheng, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 761-762.
- ¹⁶ Burks, H. E.; Liu, S.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8766-8773.
- ¹⁸ (a) Onozawa, S.; Tanaka, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 2956-2958. (b) Onozawa, S.; Tanaka, M. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2002**, *60*, 826-836. (c) Onozawa, S.; Hatanaka, Y.; Sakakura, T.; Shimada, S.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 5450-5452. (d) Braunschweig, H.; Radacki, K.; Rais, D.; Uttinger, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162-165. (e) Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K.; Uttinger, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1462-1466.
- ¹⁹ (a) Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254-15255. (b) Takaya, J.; Iwasawa, N. *Organometallics* **2009**, *28*, 6636-6638. (c) Takaya, J.; Sasano, K.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1698-1701.
- ²⁰ Johansson, R.; Wendt, O. F. *Dalton Trans.* 2007, 488.
- ²¹ Adhikari, D.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Chem. Commun.* **2007**, 4489-4491.
- ²² Davan, T.; Corcoran, E. W.; Sneddon, L. G. *Organometallics* **1983**, *2*, 1693.
- ²³ J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 866-878.
- ²⁴ (a) Brown, J. M.; Lloyd-Jones, G. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 710. (b) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T. *Organometallics* **1993**, *12*, 975. (c) Brown, J. M.; Lloyd-Jones, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 866. (d) Murata, M.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2585. (e) Vogels, C. M.; Hayes, P. G.; Shaver, M. P.; Westcott, S. A. *Chem. Commun.* **2000**, 51. (f) Iwadate, N.; Suginome, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 558. (g) Kondoh, A.; Jamison, T. F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 907.
- ²⁵ (a) Murata, M.; Kawakita, K.; Asana, T.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 825. (b) Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 1191. Boryl transfer reaction between two alkenes using vinylboronate as a B-source was reported. See: (c) Marciniak, B.; Jankowska, M.; Pietraszuk, C. *Chem. Commun.* **2005**, 66.
- ²⁶ (a) Motry, D. H.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6615. (b) Motry, D. H.; Brazil, A. G.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2743.

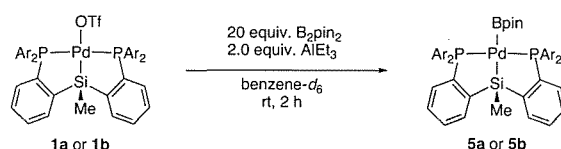
- ²⁷ (a) Coapes, R. B.; Souza, F. E. S.; Thomas, R. L.; Hall, J. J.; Marder, T. B. *Chem. Commun.* **2003**, 614. (b) Mkhaliid, I. A. I.; Coapes, R. B.; Edes, S. N.; Coventry, D. N.; Souza, F. E. S.; Thomas, R. L.; Hall, J. J.; Bi, S.-W.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Dalton Trans.* **2008**, 1055. See also, (c) Vogels, C. M.; Hayes, P. G.; Shaver, M. P.; Westcott, S. A. *Chem. Commun.* **2000**, 51. (d) Geier, S. J.; Chapman, E. E.; McIsaac, D. I.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 788.
- ²⁸ (a) Olsson, V. J.; Szabó, K. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6891. (b) Olsson, V. J.; Szabó, K. J. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3129. (c) Olsson, V. J.; Szabó, K. J. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7715.
- ²⁹ Selander, N.; Willy, B. K.; Szabó, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4051.
- ³⁰ (a) Hata, T.; Kitagawa, H.; Masai, H.; Kurahashi, T.; Shimizu, M.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 790. (b) Matteson, D. S. *Synthesis* **1975**, 147. and references cited therein. (c) Gu, Y.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 373. (d) Bayer, M. J.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1293. (e) Lee, S. J.; Gray, K. C.; Paek, J. S.; Burke, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 466.
- ³¹ (a) Coapes, R. B.; Souza, F. E. S.; Thomas, R. L.; Hall, J. J.; Marder, T. B. *Chem. Commun.* **2003**, 614. (b) Mkhaliid, I. A. I.; Coapes, R. B.; Edes, S. N.; Coventry, D. N.; Souza, F. E. S.; Thomas, R. L.; Hall, J. J.; Bi, S.-W.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Dalton Trans.* **2008**, 1055.
- ³² (a) Faves, R.; Roulet, R. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1598. (b) Ciclosi, M.; Lloret, J.; Estevan, F.; Lahuerta, P.; Sanau, M.; Prieto, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6741.
- ³³ (a) Tsay, C.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13975. (b) Albano, V. G.; Castellari, C. *Organometallics*, **1900**, 9, 1269.
- ³⁴ (a) Berry, R. S. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933. (b) Berry, R. S. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 447.
- ³⁵ Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Gillespie, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 703.
- ³⁶ Matsukawa, S.; Yamamichi, H.; Yamamoto, Y.; Ando, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3418-3419.
- ³⁷ Casares, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5428-5431.
- ³⁸ Iwadate, N.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2548.

Experimental Section

General: All operations except workup and purification were performed under an argon atmosphere. ^1H and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker DRX-500 (500 MHz for ^1H , 125 MHz for ^{13}C and 202 MHz for ^{31}P) spectrometer or a JEOL ECX-500 (500 MHz for ^1H , 125 MHz for ^{13}C and 202 MHz for ^{31}P , 160 MHz for ^{11}B , 100 MHz for ^{29}Si) or a JEOL ECX-400 (400 MHz for ^1H , 100 MHz for ^{13}C and 158 MHz for ^{31}P), a JEOL Lambda-400 (400 MHz for ^1H and 100 MHz for ^{13}C) spectrometer in CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, C_7D_8 or C_6D_6 (99.8% atom enriched, Acros Co., Ltd.). Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm) downfield from tetramethylsilane and are referenced to residual solvents (d_{H} 7.26 and d_{C} 77.0 for chloroform, d_{H} 3.58 (OCH_2) and d_{C} 67.4 (OCH_2) for tetrahydrofuran, d_{H} 7.15 and d_{C} 128.6 for benzene, d_{H} 2.09 for toluene). IR spectra were recorded on an FT/IR-460 plus (JASCO Co., Ltd.). Silica Gel 60 (Kanto Chemical Co., Inc.) was used for flash column chromatography. Merck Kieselgel 60 F₂₅₄ (0.25 mm thickness, coated on glass 20×20 cm²) plate was used for analytical thin layer chromatography (TLC), and Wakogel B-5F coated on glass in a thickness of 0.9 mm was used for preparative TLC. Elemental analyses were performed on an elementar vario MICRO. THF, Et₂O, pentane and toluene were purified by solvent purification system of Glass-Contour. Benzene-*d*₆ and toluene-*d*₈, THF-*d*₈ were purchased from ACROS chemicals, and degassed by freeze-dry technique for benzene-*d*₆ or dried and degassed by benzophenone ketyl for toluene-*d*₈ and THF-*d*₈. AlEt₃ (0.95 M solution in toluene) was purchased from Kanto Chemicals. Pd complexes **1a**, **6a**ⁱ, **3a**ⁱⁱ was prepared according to a previously reported method. 2-Bromo-5-(trifluoromethyl)iodobenzene **23b** was prepared according to a literature procedureⁱⁱⁱ. Alkenes **7l**^{iv}, **7m**^v, borane **22**^{vi} were known compounds in literature and others were commercially available.

Chapter 1-1

Observation of *PSiP*-pincer type borylpalladium complexes **5a** or **5b** by NMR (Scheme 34)



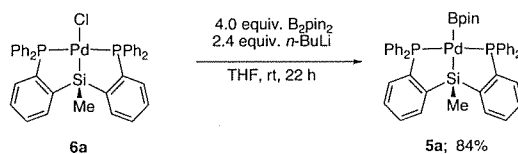
To a solution of *PSiP*-pincer type palladium triflate complex **1a** (8.2 mg, 0.01 mmol), B₂pin₂ (50.2 mg, 0.20 mmol) in benzene-*d*₆ (0.5 ml) was added AlEt₃ (0.95 M in toluene, 21 μl , 0.02 mmol) at room temperature in a sealed NMR tube. After 2 h, disappearance of **1a** and formation of a new

phosphine-palladium complex was confirmed by ^1H and ^{31}P NMR, which was deduced to be borylpalladium **5a** by comparison of its NMR spectra with those of isolated **5a**. Generation of borylpalladium **5b** under similar conditions was confirmed according to the same procedure as described above. In this case, generation of HBpin was confirmed by the observation of its characteristic resonance of H-B by ^1H NMR at $\delta = 3.1$ -4.3 as a broadening quartet, which was identical to that of authentic sample in benzene- d_6 .

Spectral data of 5a: ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) $\delta = 0.27$ (3H, s), 0.87 (12H, s), 6.90-7.10 (14H, m), 7.19-7.26 (4H, m), 7.64-7.70 (4H, m), 7.82-7.89 (4H, m), 8.17 (2H, d, $J = 7.7$ Hz).; ^{31}P NMR (benzene- d_6 , 202 MHz) $\delta = 58.3$ (s).

Spectral data of 5b: ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz) $\delta = -0.04$ (3H, s), 0.65 (12H, s), 7.17-7.22 (2H, m), 7.47 (2H, t, $J = 7.3$ Hz), 7.62 (2H, t, $J = 7.3$ Hz), 7.97-8.02 (4H, m), 8.05-8.10 (4H, m), 8.15 (4H, brs), 8.37 (2H, d, $J = 7.3$ Hz).; ^{31}P NMR (THF- d_8 , 202 MHz) $\delta = 62.2$ (s).

Procedure for the synthesis of PSiP-pincer type borylpalladium complex 5a(Scheme 37).



To a solution of *PSiPPdCl* complex **6a** (487 mg, 0.69 mmol) and B_2pin_2 (702 mg, 2.77 mmol) in THF (20 ml) was added *n*-BuLi (1.56 M in hexane, 1.0 ml, 1.56 mmol) at room temperature. After 20 h, solvent was removed under reduced pressure. The obtained solid was dissolved in toluene, then passed through a pad of Celite to remove LiCl. After removing toluene, obtained solid was reprecipitated from Et_2O solution by adding pentane to give pure **5a** (461 mg, 0.58 mmol) in 84%.

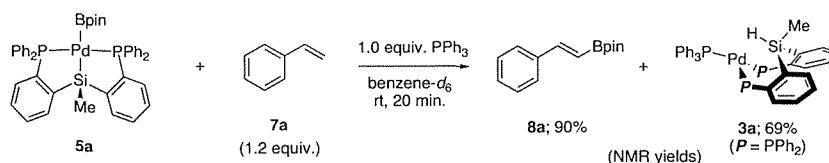
IR (ATR) 3053, 2971, 1435, 1097 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) $\delta = 0.27$ (3H, s), 0.87 (12H, s), 6.90-7.10 (14H, m), 7.19-7.26 (4H, m), 7.64-7.70 (4H, m), 7.82-7.89 (4H, m), 8.17 (2H, d, $J = 7.7$ Hz).; ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz) $\delta = 5.47$, 25.6, 81.2, 128.4 (t, $J = 4.8$ Hz), 129.1-129.3 (m), 129.9, 130.4-130.6 (m), 133.6, 134.3 (t, $J = 7.2$ Hz), 134.5 (t, $J = 7.2$ Hz), 134.9 (t, $J = 12$ Hz), 135.5 (t, $J = 22$ Hz), 138.3 (t, $J = 23$ Hz), 148.0 (t, $J = 25.2$ Hz), 155.8 (t, $J = 26.4$ Hz).; ^{31}P NMR (benzene- d_6 , 202 MHz) $\delta = 58.3$ (s).; ^{11}B NMR (THF- d_8 , 125 MHz) $\delta = 48.2$ (brs); $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100 MHz) $\delta = 63.9$ (brt, $J = 13.4$ Hz).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{BO}_2\text{P}_2\text{PdSi}$: C, 64.63; H, 5.42. Found: C, 64.48; H, 5.37.

Crystal data for 5a

formula	C ₄₃ H ₄₃ BO ₂ P ₂ PdSi	V/Å	6007.0(8)
<i>M</i>	799.06	<i>Z</i>	6
<i>T</i> /K	123(2)	<i>D</i> / g cm ⁻³	1.325
crystal system	triclinic	μ (Mo K α)/cm ⁻¹	0.71075
space group	<i>P</i> -1	reflections collected	74880
<i>a</i> /Å	8.5513(6)	unique reflections	27365
<i>b</i> /Å	22.4101(16)	refined parameters	1403
<i>c</i> /Å	32.205(3)	GOF on <i>F</i> ²	1.074
α /deg	82.629(3)	<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.0617
β /deg	85.393(3)	<i>wR</i> 2 (all data) ^b	0.1726
γ /deg	79.455(3)		

^a *R*1 = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b *wR*2 = $[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

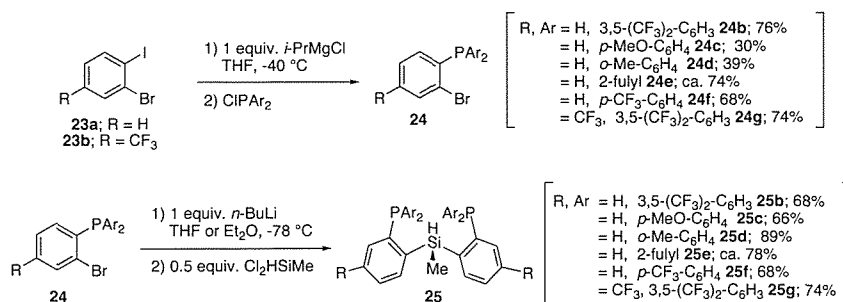
Reaction of the borylpalladium 5a with styrene (Scheme 39)

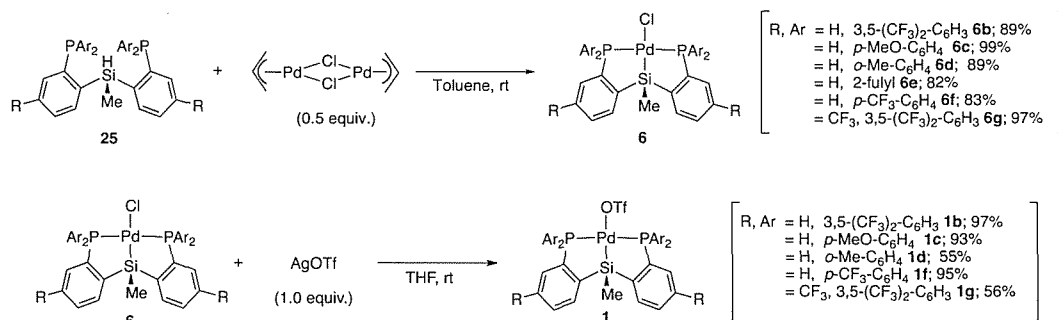


To a solution of isolated borylpalladium **5a** (8.1 mg, 0.01 mmol) and PPh₃ (3.2 mg, 0.012 mmol) in benzene-*d*₆ (0.5 ml) was added styrene **7a** (1.8 μ l, 0.015 mmol) at room temperature. After 20 min, formation of **8a** and η^2 -(Si-H)Pd(0) complex **3a** were confirmed by ¹H NMR. These spectral data were identical to those of authentic samples. The yields were determined by ¹H NMR using trimethoxybenzene (2.1 mg, 0.012 mmol) as an internal standard.

Chapter 1-2

Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type palladium complex 1





Representative procedure for the synthesis of 2-bromo-diarylphosphine **24**

To a stirred solution of *o*-bromiodobenzene (2.1 ml, 16.7 mmol) in THF (50 ml) was added dropwise a solution of *i*-propylmagnesium bromide (1.7 M in Et₂O, 10 ml, 17 mmol) at -40 °C. After 1 h, bis(di(3,5-trifluoromethyl)phenyl)phosphine chloride (8.50 g, 17.2 mmol) was added at -40 °C. The mixture was stirred for 40 min at the same temperature, and then allowed to stand at room temperature for 12 h. Saturated aqueous solution of ammonium chloride was added and the reaction mixture was extracted with Et₂O three times. The combined organic layer was washed with water and sat. NaCl aq. and dried over magnesium sulfate. After the solvent was removed under reduced pressure, the obtained crude product was purified by silica gel column chromatography (hexane, *R_f*=0.5) to give **24b** (7.82 g, 12.8 mmol) in 76% yield.

2-Bromophenyl-bis[(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)phosphine] **24b**

IR (ATR) 3066, 1616, 1352, 1274 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 6.68-6.72 (1H, m), 7.33-7.36 (2H, m), 7.68-7.73 (5H, m), 7.95 (2H, s); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ = 122.9 (q, *J* = 272 Hz), 123.8 (quintet, *J* = 3.6 Hz), 128.4, 129.9 (d, *J* = 32 Hz), 131.9, 132.5 (qd, *J* = 33, 6.6 Hz), 133.5 (d, *J* = 21 Hz), 133.80, 133.9 (d, *J* = 18 Hz), 134.8 (d, *J* = 9.0 Hz), 138.2 (d, *J* = 18 Hz); *Anal.* Calcd for C₂₂H₁₀BrF₁₂P: C, 43.09; H, 1.64. Found: C, 43.23; H, 1.60.

24c~24f was prepared according to the procedure described for the preparation of **24b**.

2-Bromophenyl-bis(4-methoxyphenyl)phosphine **24c**

IR (ATR) 1245, 1019 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 3.82 (6H, s), 6.77 (1H, dt, *J* = 7.5, 2.9 Hz), 6.90 (4H, d, 8.6 Hz), 7.14-7.24 (2 H, m), 7.22 (4H, dd, *J* = 8.6, 7.5 Hz), 7.57 (1H, ddd, *J* = 7.5, 3.4, 1.7 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ = 55.1, 114.3 (d, *J* = 8.4 Hz), 126.9 (d, *J* = 7.2 Hz), 127.2, 129.5 (d, *J* = 30 Hz), 129.8, 132.9, 134.1, 135.4 (d, *J* = 22 Hz), 139.9 (d, *J* =

12 Hz), 160.4.; ^{31}P NMR(CDCl_3 , 202 MHz) $\delta = -7.7$ (s).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrO}_2\text{P}$: C, 59.87; H, 4.52. Found: C, 59.80; H, 4.62.

2-Bromophenyl-bis(2-methylphenyl)phosphine 24d

 **24d** was known compounds in literature, and its spectral data were in good agreement with literature values^{vii}.
Ar = *o*-Me- C_6H_4

2-Bromophenyl-di(furan-2-yl)phosphine 24e

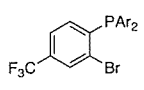
 This compound was inseparable from unknown byproduct, so used for the next step without further purification.

24e
Ar = 2-furyl
 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) $\delta = 6.45$ (2H, m), 6.77 (2H, dd, $J = 3.1, 1.5$ Hz), 7.11 (1H, ddd, $J = 7.5, 3.5, 2.0$ Hz), 7.15-7.30 (2H, m), 7.53 (1H, ddd, $J = 7.9, 4.2, 1.5$ Hz), 7.68 (1H, d, $J = 1.5$ Hz).

2-Bromophenyl-bis(4-trifluoromethylphenyl)phosphine 24f

 IR (ATR) 1323 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) $\delta = 6.73$ (1H, dt, $J = 6.4, 2.7$ Hz), 7.24-7.29 (2H, m), 7.38 (4H, t, $J = 7.4$ Hz), 7.63 (4H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.62-7.67 (1H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) $\delta = 123.9$ (q, $J = 272$ Hz), 125.6 (quintet, $J = 3.6$ Hz), 127.8, 130.0 (d, $J = 32$ Hz), 131.0, 131.3 (q, $J = 32$ Hz), 133.3 (d, $J = 2.4$ Hz), 134.2 (d, $J = 20$ Hz), 134.3, 136.8 (d, $J = 9.6$ Hz), 140.1 (d, $J = 14$ Hz).; ^{31}P NMR(CDCl_3 , 202 MHz) $\delta = -5.2$ (s).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{BrF}_6\text{P}$: C, 50.34; H, 2.53. Found: C, 50.46; H, 2.65.

2-Bromo-4-(trifluoromethyl)phenyl-bis[(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)]phosphine 24g

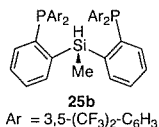
 IR (ATR) 1352, 1322, 1274 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) $\delta = 6.94$ (1H, brs), 7.59 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.72 (4H, d, $J = 6.8$ Hz), 7.85 (1H, dd, $J = 8.3, 3.8$ Hz), 7.98 (2H, s).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) $\delta = 122.8$ (q, $J = 272$ Hz), 123.1 (q, $J = 270$ Hz), 124.2 (quintet, $J = 3.6$ Hz), 128.4 (q, $J = 3.5$ Hz), 130.2 (brs), 130.9 (q, $J = 33$ Hz), 132.8 (qd, $J = 34, 6.9$ Hz), 133.5 (brd, $J = 22$ Hz), 133.7, 134.4 (d, $J = 2.0$ Hz), 136.8 (d, $J = 13.5$ Hz), 137.0 (d, $J = 17.9$ Hz).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_9\text{BrF}_{15}\text{P}$: C, 40.55; H, 1.33. Found: C, 40.84; H, 1.47.

Representative procedure for the synthesis of bis(*o*-(diaryl)phosphinophenyl)methylsilane 25

To a stirred solution of (*o*-bromophenyl)diarylphosphine **24b** in Et_2O (100 ml) was added *n*-butyllithium (1.58 M sol. in hexane, 3.94 ml, 6.23 mmol) at -78°C . After 1 h, dichloromethylsilane (0.34 ml, 3.3 mmol)

was added at the same temperature, and the mixture was allowed to stand at room temperature for 12 h. Saturated aqueous solution of ammonium chloride was added and the reaction mixture was extracted with Et₂O three times. The combined organic layer was washed with water and sat. NaCl aq. and dried over magnesium sulfate. After the solvent was removed under reduced pressure, the obtained crude solid was washed with hexanes to give **25b** as a white solid (2.47 g, 2.22 mmol) in 68% yield.

Bis[2-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphinophenyl]methylsilane **25b**



IR (ATR) 2117, 1352, 1278 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 0.82 (3H, d, *J* = 3.7 Hz), 5.65-5.71 (1H, m), 7.12 (2H, dd, *J* = 7.4, 3.9 Hz), 7.38-7.47 (12H, m), 7.65 (2H, d, *J* = 7.4 Hz), 7.79 (2H, s), 7.83 (2H, s); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ = -3.7 (t, *J* = 6.6 Hz), 122.8 (q, *J* = 272 Hz), 122.88 (q, *J* = 272 Hz), 122.97 (br), 123.2 (br), 130.2, 131.2, 132.1 (brq, *J* = 22 Hz), 132.4 (brd, *J* = 20 Hz), 132.9 (brd, *J* = 22 Hz), 134.2, 137.2 (d, *J* = 18 Hz), 139.2, 139.3 (d, *J* = 9.1 Hz), 140.0 (d, *J* = 18 Hz), 144.6 (d, *J* = 3.5 Hz), 145.0; *Anal.* Calcd for C₄₅H₂₄F₂₄P₂Si: C, 48.66; H, 2.18. Found: C, 48.96; H, 1.99.

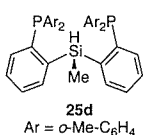
25c~25g were prepared according to the procedure described for the preparation of **25b**.

Bis[2-bis(4-methoxyphenyl)phosphinophenyl]methylsilane **25c**



IR (ATR) 2145, 1242 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 0.63 (3H, d, *J* = 4.0 Hz), 3.75 (6H, s), 3.78 (6H, s), 5.48-5.54 (1H, m), 6.73 (4H, d, *J* = 8.6 Hz), 6.77 (4H, d, *J* = 8.6 Hz), 6.99 (4H, dd, *J* = 8.6, 7.5 Hz), 7.03 (4H, dd, *J* = 8.6, 7.5 Hz), 7.06-7.10 (2H, m), 7.20-7.28 (4H, m), 7.56-7.61 (2H, m); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ = -2.63 (t, *J* = 7.2 Hz), 55.0, 113.8 (t, *J* = 8.4 Hz), 127.9, 128.9 (d, *J* = 8.4 Hz), 129.3, 133.4, 134.9 (t, *J* = 22 Hz), 136.6 (d, *J* = 16 Hz), 143.9 (d, *J* = 46 Hz), 144.9 (d, *J* = 12 Hz), 159.7 (d, *J* = 17 Hz); ³¹P NMR (CDCl₃, 202 MHz) δ = -13.8 (s); *Anal.* Calcd for C₄₁H₄₀O₄P₂Si: C, 71.70; H, 5.87. Found: C, 71.70; H, 5.84.

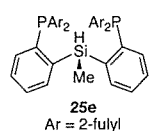
Bis[2-bis(2-methylphenyl)phosphinophenyl]methylsilane **25d**



IR (ATR) 2122, 744 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 0.44 (3H, d, *J* = 5.4 Hz), 2.15 (6H, s), 2.22 (6H, s), 5.49-5.56 (1H, m), 6.67 (2H, dd, *J* = 7.5, 2.9 Hz), 6.70 (2H, dd, *J* = 7.5, 2.9 Hz), 6.90-6.94 (1H, m), 7.01 (2H, t, *J* = 7.5 Hz), 7.03 (2H, t, *J* = 7.5 Hz), 7.09-7.24 (14H, m), 7.59 (2H, d, *J* = 8.1 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ = -3.07 (t, *J* = 8.4 Hz), 21.2 (d, *J* = 21 Hz), 125.8 (d, *J* = 2.4 Hz), 127.7, 128.3 (d, *J* = 8.4 Hz), 129.5, 129.8, 133.1 (d, *J* = 31 Hz), 134.2, 135.6 (d, *J* = 12 Hz), 136.0 (d, *J* = 12 Hz), 136.8 (d, *J* = 17 Hz), 142.1 (d, *J* = 14.4), 142.2 (d, *J* = 9.6 Hz), 142.4 (d, *J* =

16 Hz).; ^{31}P NMR(CDCl_3 , 202 MHz) δ = -24.5 (s).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Si}$: C, 79.07; H, 6.47. Found: C, 78.97; H, 6.64.

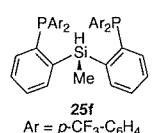
Bis[2-di(furan-2-yl)phosphinophenyl)methylsilane 25e



This compound was inseparable from unknown byproduct, so used for the next step without further purification.

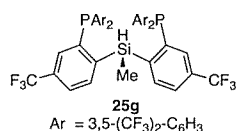
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 0.71 (3H, d, J = 3.7 Hz), 5.60-5.68 (1H, m), 6.19-6.23 (2H, m), 6.31 (2H, d, J = 3.2 Hz), 6.30-6.35 (2H, m), 6.42 (2H, d, J = 3.2 Hz), 7.27-7.40 (4H, m), 7.50- 7.64 (8H, m).

Bis[2-bis(4-trifluoromethylphenyl)phosphinophenyl)methylsilane 25f



IR (ATR) 2139, 1320 cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ = 0.75 (3H, d, J = 4.0 Hz), 5.51-5.58 (1H, m), 7.01-7.06 (2H, m), 7.09 (4H, t, J = 7.6 Hz), 7.11 (4H, t, J = 7.6 Hz), 7.31-7.36 (4H, m), 7.42 (4H, d, J = 8.0 Hz), 7.45 (4H, d, J = 8.0 Hz), 7.67-7.73 (2H, m); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = -3.15 (t, J = 8.4 Hz), 123.9 (q, J = 270 Hz), 125.1 (brs), 129.2, 130.2, 130.6 (q, J = 32 Hz), 130.7 (q, J = 32 Hz), 133.4 (d, J = 19 Hz), 134.2, 137.0 (d, J = 18 Hz), 141-142 (m), 144 (d, J = 2.9 Hz), 145 (d, J = 2.9 Hz).; ^{31}P NMR(CDCl_3 , 202 MHz) δ = -11.0 (s).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Si}$: C, 58.72; H, 3.37. Found: C, 58.56; H, 3.53.

Bis{2-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphino-4-(trifluoromethyl)phenyl}methylsilane 25g



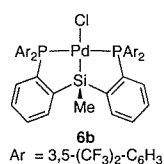
IR (ATR) 2205, 1354, 1324, 1278 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 0.85 (3H, d, J = 3.8 Hz), 5.70-5.75 (1H, m), 7.33 (2H, brs), 7.37-7.44 (8H, m), 7.65 (2H, d, J = 7.8 Hz), 7.79 (2H, dd, J = 7.8, 2.2 Hz), 7.85 (2H, s), 7.89 (2H, s).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = -3.95 (t, J = 6.8 Hz), 122.57 (q, J = 272 Hz), 122.66 (q, J = 272 Hz), 123.0 (q, J = 272 Hz), 123.7 (br), 123.8 (br), 126.7 (br), 130.2 (br), 132.3 (brd, J = 25 Hz), 132.6 (brq, J = 38 Hz), 132.8 (brd, J = 21 Hz), 133.6 (q, J = 33 Hz), 137.67 (d, J = 17 Hz), 137.3 (d, J = 16 Hz), 138.4 (d, J = 16 Hz), 140.9 (d, J = 11 Hz), 148.3, 148.7.; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{22}\text{F}_{30}\text{P}_2\text{Si}$: C, 45.28; H, 1.78. Found: C, 45.38; H, 1.54.

Representative procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type palladium chloride 6

To a stirred solution of silane **25b** (3.33 g, 3.00 mmol) in THF (40 ml) was added $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (579 mg, 1.58 mmol) at room temperature. After 2 h, the solvent was removed under reduced pressure and the

resulting solid was washed with toluene and pentane to give **6b** as a white solid (3.64 g, 2.91 mmol) in 97% yield.

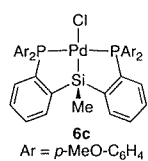
Palladium chloride 6b



IR (ATR) 1356, 1276 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 0.38 (3H, s), 7.40-7.48 (2H, m), 7.65 (2H, dd, J = 7.6, 7.6 Hz), 7.78 (2H, dd, J = 7.6, 7.6 Hz), 7.94-7.98 (6H, m), 8.03 (2H, s), 8.14-8.19 (4H, m), 8.28 (2H, d, J = 7.6 Hz).; *Anal.* Calcd for C₄₅H₂₃ClF₆P₂PdSi: C, 43.19; H, 1.85. Found: C, 43.36; H, 1.91.

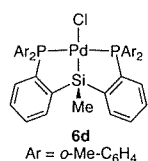
6c-6g was prepared according to the procedure described for the preparation of **6b**

Palladium chloride 6c



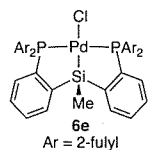
IR (ATR) 1251, 1276 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = 0.15 (3H, s), 3.81 (6H, s), 3.82 (6H, s), 6.92 (4H, d, J = 8.4 Hz), 6.97 (4H, d, J = 8.4 Hz), 7.43-7.49 (8H, m), 7.53-7.59 (2H, m), 7.62-7.68 (4H, m), 8.12 (2H, d, J = 7.4 Hz).; ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 45.7 (s).; *Anal.* Calcd for C₄₅H₄₇ClO₈P₂Si: C, 59.50; H, 4.75. Found: C, 59.55; H, 5.05.

Palladium chloride 6d



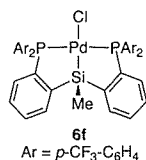
IR (ATR) 1111, 803, 750 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = -0.38 (3H, s), 2.47 (6H, s), 2.84 (6H, s), 6.51 (2H, brs), 6.82-7.10 (6H, m), 7.16 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.28-7.36 (6H, m), 7.39 (2H, t, J = 8.1 Hz), 7.40 (2H, t, J = 8.1 Hz), 7.57 (2H, t, J = 7.2 Hz), 8.17 (2H, d, J = 7.6 Hz).; ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 39.5 (s).; *Anal.* Calcd for C₄₁H₃₉ClP₂PdSi: C, 48.48; H, 5.15. Found: C, 48.78; H, 5.13.

Palladium chloride 6e



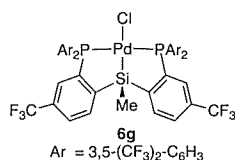
IR (ATR) 1112, 1010, 758 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = 0.47 (3Hs), 6.51-6.55 (4H, m), 7.16 (2H, d, J = 3.4 Hz), 7.45 (2H, J = 3.4 Hz), 7.56 (2H, t, J = 7.4 Hz), 7.61 (2H, t, J = 7.1 Hz), 7.76 (2H, d, J = 7.1 Hz), 8.07 (2H, d, J = 7.4 Hz), 8.14-8.20 (2H, m).; ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 8.40 (s).; *Anal.* Calcd for C₂₉H₂₃ClO₄P₂Si: C, 52.19; H, 3.47. Found: C, 52.40; H, 3.76.

Palladium chloride 6f



IR (ATR) 1320, 1109, 1059 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = 0.23 (3H, s), 7.44-7.48 (2H, m), 7.09 (2H, td, *J* = 7.7, 1.4 Hz), 7.64-7.71 (10H, m), 7.74 (4H, d, *J* = 8.1 Hz), 7.88-7.84 (4H, m), 8.22 (2H, d, *J* = 7.4 Hz); ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 47.9 (s); *Anal.* Calcd for C₄₁H₂₇ClF₁₂P₂PdSi: C, 50.27; H, 2.78. Found: C, 50.41; H, 3.08.

Palladium chloride 6g

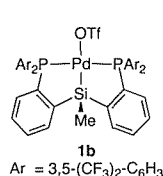


IR (ATR) 1357, 1322, 1278 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 0.54 (3H, s), 7.69 (2H, brs), 7.91-7.95 (4H, m), 8.01-8.06 (4H, m), 8.08 (2H, s), 8.12-8.16 (4H, m), 8.41 (2H, d, *J* = 7.8 Hz); *Anal.* Calcd for C₄₇H₂₁ClF₃₀P₂PdSi: C, 40.68; H, 1.53. Found: C, 40.86; H, 1.49.

Representative procedure for the synthesis of PSiP-pincer type palladium trifluoromethanesulfonate 1

To a stirred solution of palladium chloride **6b** (2.50 g, 2.00 mmol) in THF (40 ml) was added AgOTf (518 mg, 2.02 mmol) at room temperature. After 1 h, the mixture was filtered through a short pad of Celite and the solvent was removed from the filtrate under reduced pressure. The obtained solid was purified by recrystallization from THF/pentane to give **1b** as a white solid (2.67 g, 1.95 mmol) in 97% yield.

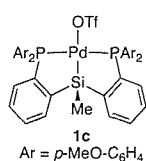
Palladium trifluoromethanesulfonate 1b



IR (ATR) 1358, 1279, 1125 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 0.39 (3H, t, *J* = 1.7 Hz), 7.46-7.53 (2H, m), 7.65-7.72 (2H, m), 7.77-7.84 (2H, m), 7.86-7.93 (4H, m), 8.06 (2H, s), 8.12 (2H, s), 8.14-8.21 (4H, m), 8.25 (2H, d, *J* = 7.6 Hz); *Anal.* Calcd for (C₄₆H₂₃F₂₇O₃P₂PdSSi)₂•C₄H₈O: C, 41.14; H, 1.94; S, 2.29. Found: C, 41.44; H, 2.16; S, 2.15.

1c~1g was prepared according to the procedure described for the preparation of **1b**.

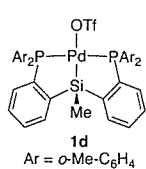
Palladium trifluoromethanesulfonate 1c



IR (ATR) 1252 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = 0.26 (3H, s), 3.81 (6H, s), 3.83 (6H, s), 6.91 (4H, brs), 6.99 (4H, brs), 7.34-7.52 (8H, m), 7.52-7.62 (2H, m), 7.63 (4H, brs), 8.06 (2H, d, *J* = 7.4 Hz); ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 44.8 (s); *Anal.* Calcd for

(C₄₂H₃₉F₃O₇P₂PdSSi)₂•C₄H₈O: C, 54.07; H, 4.43; S, 3.28. Found: C, 54.22; H, 4.71; S, 2.98.

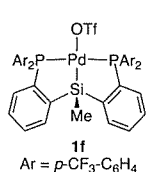
Palladium trifluoromethanesulfonate **1d**



IR (ATR) 1231, 1217, 1153, 1027 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = -0.34 (3H, s), 2.55 (6H, s), 2.81 (6H, s), 6.52 (2H, brs), 6.81-6.89 (2H, m), 7.00-7.12 (4H, m), 7.15 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 7.29-7.40 (6H, m), 7.42 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 7.44 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 7.62 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 8.16 (2H, d, *J* = 7.4 Hz); ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 34.1 (s).; *Anal.* Calcd for

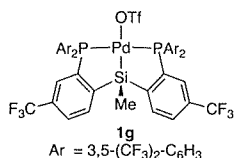
C₄₂H₃₉F₃O₃P₂PdSSi•C₄H₈O: C, 57.56; H, 4.75; S, 3.51. Found: C, 57.73; H, 5.03; S, 3.21.

Palladium trifluoromethanesulfonate **1e**



IR (ATR) 1321, 1120, 1060 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ = 0.32 (3H, s), 7.42-7.50 (2H, m), 7.55-7.82 (16H, m), 7.84-7.92 (4H, m), 8.17 (2H, d, *J* = 7.8 Hz).; ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 202 MHz) δ = 46.9 (s).; *Anal.* Calcd for C₄₆H₃₅F₁₅O₄P₂PdSSi•C₄H₈O: C, 47.41; H, 3.03; S, 2.75. Found: C, 47.83; H, 3.26; S, 2.47

Palladium trifluoromethanesulfonate **1g**



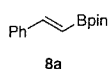
IR (ATR) 1358, 1323, 1279 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 0.49 (3H, t, *J* = 1.6 Hz), 7.73-7.77 (2H, m), 7.88-7.92 (4H, m), 8.09 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 8.12 (2H, s), 8.17-8.22 (6H, m), 8.39 (2H, d, *J* = 8.0 Hz).; *Anal.* Calcd for

(C₄₈H₂₁F₃₃O₃P₂PdSSi)•C₄H₈O: C, 39.70; H, 1.86; S, 2.04. Found: C, 39.55; H, 1.73; S, 1.88.

General procedure for the dehydrogenative monoborylation of alkenes (even entries in Table 2~5)

To a solution of bis(pinacolato)diboron (50.8 mg, 0.20 mmol) and palladium catalyst **1b** (2.7~27.3 mg, 0.002~0.02 mmol) in toluene (2.0 ml) were added AlEt₃ (0.95 M in toluene, 2.0~21.0 μl, 0.02~0.02 mmol) and an alkene **7** (0.20 mmol) at room temperature in a 30 ml two-necked flask equipped with three-way stopcock. The mixture was stirred for 24 h at room temperature or for 6 h at 60 °C. After the solvent was removed under reduced pressure, the resulting crude product was purified by silica-gel column chromatography (hexanes/AcOEt) to give alkenylboronic ester **8** (43%~93%). In most cases, column chromatography was carried out at low temperature (ca. -40 °C) since some alkenylboronic esters were unstable to protodeboration on the silica-gel.

(*E*)-2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)styrene **8a**

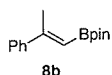


(*E* only) 105.8 mg, 0.46 mmol from 0.50 mmol of **7a**

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 1.31 (12H, s), 6.16 (1H, d, *J* = 9.1 Hz), 7.27-7.35 (3H, m), 7.39 (1H, d, *J* = 9.1 Hz), 7.48 (2H, d, *J* = 7.9 Hz).

Spectral data were in good agreement with literature values^{viii}.

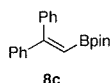
(*E*)-2-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-propene **8b**



(*E* only) 106.6 mg, 0.437 mmol from 0.50 mmol of **7b**

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 1.32 (12H, s), 2.41 (3H, s), 5.76 (1H, s), 7.27-7.34 (3H, m), 7.48-7.52 (2H, m).; Spectral data were in good agreement with literature values^{ix}.

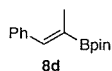
2,2'-Diphenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)etene **8c**



64.1 mg, 0.20 mmol from 0.20 mmol of **7c**

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 1.18 (12H, d), 6.03 (1H, d), 7.27-7.36 (10H, m).; Spectral data were in good agreement with literature values^x.

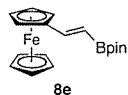
(*Z*)-1-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-propene **8d**



(*Z* only) 108.2 mg, 0.443 mmol from 0.50 mmol of **7d**

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 1.32 (12H, s), 1.99 (3H, s), 7.22-7.27 (2H, m), 7.32-7.40 (4H, m).; Spectral data were in good agreement with literature values^{xi}.

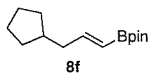
(*E*)-2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocene **8e**



62.8 mg, 0.186 mmol from 0.20 mmol of **7e**

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ = 1.30 (12H, s), 4.11 (5H, s), 4.27 (2H, s), 4.43 (2H, s), 5.72 (1H, d, *J* = 18.2 Hz), 7.22 (1H, d, *J* = 18.2 Hz).; Spectral data were in good agreement with literature values^{xii}.

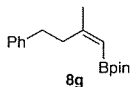
(E)-3-Cyclopentyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-propen 8f



(*E* : *Z* = 93 : 7) 20.6 mg, 0.0872 mmol from 0.20 mmol of **7f**

IR (neat) 2951, 1637, 1362, 1318, 1145 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) (*E*)-isomer: δ = 1.09-1.16 (2H, m), 1.26 (12H, m), 1.44-1.62 (4H, m), 1.70-1.78 (2H, m), 1.87-1.94 (1H, m), 2.16 (2H, td, J = 6.9, 1.5 Hz), 5.41 (1H, dt, J = 17.9, 1.5 Hz), 6.62 (1H, dt, J = 17.9, 6.9 Hz).; Characteristic resonances of the (*Z*)-isomer: 2.39 (1H, t, J = 8.0 Hz), 5.33 (1H, d, J = 13.0 Hz), 6.40-6.47 (1H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.8, 25.1, 32.4, 39.0, 42.4, 83.0, 154.1 (the olefinic carbon atom connected to B is missing); *Anal.* Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BO}_2$: C, 71.20; H, 10.67. Found: C, 71.08; H, 10.40.

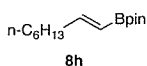
2-Methyl-4-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-butene 8g



(*E* : *Z* = 37 : 63) 44.8 mg, 0.165 mmol from 0.20 mmol of **7g**

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.26 ((*Z*), 12H, s), 1.28 ((*E*), 12H, s), 1.91 ((*Z*), 3H, s), 2.04 ((*E*), 3H, s), 2.38-2.43 ((*E*), 2H, m), 2.66-2.75 ((*Z*), 4H, m), 2.75-2.79 ((*E*), 2H, m), 5.17 ((*Z*), 1H, s), 5.21 ((*E*), 1H, s), 7.15-7.20 (both isomers, 2H, m), 7.23-7.30 (both isomers, 3H, m).; Spectral data were in good agreement with literature values^{xiii}.

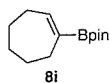
1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-octene 8h



40.6 mg, 0.170 mmol from 0.20 mmol of **7h**

IR (neat) 2926, 1638, 1361, 1318, 1143 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) (*E*)-isomer: δ = 0.82-0.92 (3H, m), 1.27 (12H, s), 1.22-1.34 (6H, m), 1.36-1.44 (2H, m), 2.14 (2H, q, J = 8.1 Hz), 5.43 (1H, d, J = 18.8 Hz), 6.62 (1H, dt, J = 18.8, 8.1 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 14.1, 22.6, 24.8, 28.2, 28.9, 31.7, 35.8, 83.0, 154.8 (the olefinic carbon atom connected to B is missing). Characteristic resonances of the (*Z*)-isomer: 2.33-2.42 (2H, m), 5.32 (1H, d, J = 13.4 Hz), 6.38-6.46 (1H, m).; Spectral data of both isomers were in good agreement with literature values^{xiv}.

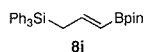
1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-cycloheptene **8i**



43.7 mg, 0.197 mmol from 0.20 mmol of **7i**

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.26 (12H, s), 1.43-1.50 (4H, m), 1.71-1.77 (2H, m), 2.20-2.28 (4H, m), 6.77 (1H, t, J = 5.6 Hz).; Spectral data were in good agreement with literature values^{xv}.

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyltriphenylsilane **8j**

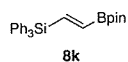


(*E* : *Z* = 75 : 25) (*Z*)-Isomer was obtained as a mixture with a small amount of 1-propenyl(triphenyl)silane and some isomers of alkeneylbornoic ester (less than 4%).

(*E*)-**8j**: 53.5 mg, 0.126 mmol from 0.20 mmol of **7j**

IR (neat) 2975, 1622, 1427, 1358, 1325 cm^{-1} ; (*E*)-isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.22 (12H, s), 2.56 (2H, d, J = 8.0 Hz), 5.34 (1H, d, J = 17.7 Hz), 6.73 (1H, dt, J = 17.7, 8.0 Hz), 7.33-7.37 (6H, m), 7.39-7.43 (3H, m), 7.49-7.52 (6H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.67, 24.79, 82.8, 127.8, 129.6, 134.3, 135.7, 150.0 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; (*Z*)-isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.14 (12H, s), 2.93 (2H, d, J = 8.5 Hz), 5.26 (1H, d, J = 13.3 Hz), 6.58 (1H, dt, J = 13.3, 8.5 Hz), 7.32-7.41 (9H, m), 7.51-7.56 (6H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 21.5, 24.8, 82.6, 127.7, 129.4, 134.6, 135.9, 150.6 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BO}_2\text{Si}$: C, 76.05; H, 7.33. Found: C, 76.07; H, 7.09.

(*E*)-2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)triphenylvinylsilane **8k**

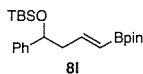


(*E* only)

72.6 mg, 0.176 mmol from 0.20 mmol of **7k**

IR (neat) 3066, 2965, 1588, 1427, 1325, 1261 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.28 (12H, s), 6.38 (1H, d, J = 21.7 Hz), 7.33-7.37 (6H, m), 7.38-7.43 (3H, m), 7.51-7.54 (6H, m), 7.58 (1H, d, J = 21.7 Hz).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.8, 83.5, 127.8, 129.5, 133.8, 136.1, 150.5 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BO}_2\text{Si}$: C, 75.72; H, 7.09. Found: C, 75.58; H, 6.93.

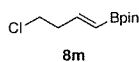
4-*tert*-Butyldimethylsiloxy-4-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-butene **8l**



(*E* : *Z* = 88 : 12) 48.4 mg, 0.125 mmol from 0.20 mmol of **7l**

IR (neat) 2957, 2929, 2857, 1638, 1361, 1321, 1257 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = -0.13 ((*E*), 3H, s), -0.11 ((*Z*), 3H, s), 0.01 ((*E*), 3H, s), 0.02 ((*Z*), 3H, s), 0.87 (both isomers, 9H, s), 1.25 (both isomers, 12H, s), 2.42-2.48 ((*E*), 1H, m), 2.52 ((*E*), 1H, dt, J = 14.2, 7.0 Hz), 2.72-2.87 ((*Z*), 2H, m), 4.70 ((*E*), 1H, dd, J = 8.0, 4.6 Hz), 4.72-4.75 ((*Z*), 1H, m), 5.41 ((*Z*), 1H, d, J = 13.5 Hz), 5.46 ((*E*), 1H, d, J = 18.1 Hz), 6.39-6.44 ((*Z*), 1H, m), 6.64 ((*E*), 1H, dt, J = 18.1, 7.0 Hz), 7.20-7.32 (both isomers, 5H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = -4.9, -4.6, 18.3, 24.70, 24.74, 25.8, 47.7, 74.8, 83.0, 125.8, 127.0, 128.0, 145.2, 151.2 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{BO}_3\text{Si}$: C, 68.03; H, 9.60. Found: C, 67.89; H, 9.31.

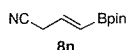
4-Chloro-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-butene **8m**



(*E* : *Z* = 92 : 8) 19.5 mg, 0.107 mmol from 0.20 mmol of **7m**

IR (neat) 2978, 1638, 1362, 1319, 1140 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) (*E*)-isomer: δ = 1.27 (12H, s), 2.62 (2H, q, J = 7.0 Hz), 3.57 (2H, t, J = 7.0 Hz), 5.55 (1H, d, J = 18.0 Hz), 6.57 (1H, dt, J = 18.0, 7.0 Hz).; Characteristic resonances of the (*Z*)-isomer: 2.87 (2H, q, J = 7.5 Hz), 5.52 (1H, d, J = 13.0 Hz), 6.40-6.48 (1H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.8, 38.6, 42.8, 83.3, 148.8 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BClO}_2$: C, 55.47; H, 8.38. Found: C, 55.23; H, 8.08.

4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-butenenitrile **8n**

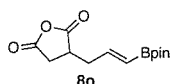


(*E* : *Z* = 62 : 38) The (*E*)-isomer was roughly purified by silica gel column chromatography at low temperature, and its spectral data are shown below. On the other hand, the (*Z*)-isomer was not obtained after column chromatography probably due to its instability to silicagel. Therefore, the yield and the *E*:*Z* ratio of **8n** were determined by ^1H NMR of the crude mixture using tetrachloroethane as an internal standard.

(*E*)-isomer: IR (neat) 2979, 1643, 1362, 1330, 1279, 1138 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.27 (12H, s), 3.19-3.22 (2H, m), 5.87 (1H, d, J = 17.8 Hz), 6.42 (1H, dt, J = 17.8, 5.0 Hz).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 23.2, 24.7, 83.7, 116.5, 138.6 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; (*Z*)-isomer:

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.27 (12H, s), 3.54 (2H, dd, J = 7.1, 1.6 Hz), 5.65 (1H, brd, J = 11.7 Hz), 6.30-6.38 (1H, m).;

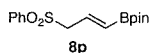
3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyldihydrofuran-2,5-dione **8o**



(E : Z = 86 : 14) A part of the (E)-isomer was purified by silica gel column chromatography at low temperature, and its spectral data are shown below. Most of (E)- and (Z)-isomer were obtained as a mixture with some unidentified compounds derived from the Pd-complex after column chromatography, and therefore the yield and the E : Z ratio of **8o** were determined by ^1H NMR of the crude mixture using tetrachloroethane as an internal standard.

(E)-isomer: IR (neat) 2979, 1861, 1774, 1364 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.27 (12H, s), 2.48-2.56 (1H, m), 2.70 (1H, dd, J = 18.9, 6.6 Hz), 2.77-2.93 (1H, m), 3.07 (1H, dd, J = 18.9, 9.9 Hz), 3.22-3.29 (1H, m), 5.57 (1H, d, J = 17.9 Hz), 6.47 (1H, dt, J = 17.9, 6.6 Hz).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.74, 24.77, 33.4, 36.4, 39.6, 83.5, 146.3, 169.6, 173.0 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BO}_5$: C, 58.68; H, 7.20. Found: C, 58.64; H, 6.90.; Characteristic resonances of (Z)-isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 5.62 (1H, d, J = 13.5 Hz), 6.29-6.36 (1H, m).

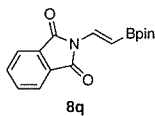
3-Phenylsulfonyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-propene **8p**



(E : Z = 56 : 44) 42.3 mg, 0.137 mmol from 0.20 mmol of **7p**

IR (neat) 2979, 1629, 1447, 1421, 1308, 1281, 1263 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.14 ((Z), 12H, s), 1.23 ((E), 12H, s), 3.88 ((E), 2H, d, J = 7.5 Hz), 4.34 ((Z), 2H, d, J = 7.8 Hz), 5.51 ((E), 1H, d, J = 16.9 Hz), 5.66 ((Z), 1H, d, J = 13.4 Hz), 6.36-6.43 ((Z), 1H, m), 6.49 ((E), 1H, dt, J = 16.9, 7.5 Hz), 7.49-7.65 (both isomers, 3H, m), 7.84-7.90 (both isomers, 2H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) (E)-isomer: δ = 24.7, 62.6, 83.6, 128.4, 129.0, 133.8, 137.3, 138.7 (the olefinic carbon atom connected to B is missing). (Z)-isomer: 24.7, 58.7, 83.4, 128.6, 128.8, 133.4, 136.6, 138.6 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BO}_4\text{S}$: C, 58.46; H, 6.87; S, 10.40. Found: C, 58.28; H, 6.59; S, 10.61.

N*-Vinyl-2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phthalimide **8q*



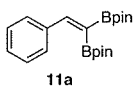
(*E* only) 54.1 mg, 0.181 mmol from 0.20 mmol of **7q**

IR (neat) 2978, 1725, 1625, 1345, 1309 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.30 (12H, s), 6.45 (1H, d, J = 16.9 Hz), 7.47 (1H, d, J = 16.9 Hz), 7.74-7.78 (2H, m), 7.88-7.91 (2H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.8, 83.4, 123.8, 131.6, 133.7, 134.7, 166.2 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BNO}_4$: C, 64.24; H, 6.07; N, 4.68. Found: C, 64.16; H, 5.80; N, 4.42.

General procedure for the dehydrogenative diborylation of alkenes (Scheme 52~53, Table 6, 7)

To a solution of bis(pinacolato)diboron (101.6 mg, 0.40 mmol) and the palladium catalyst **1b** (2.7~27.3 mg, 0.002~0.02 mmol) or **1g** (3.0~30.0 mg, 0.002~0.02 mmol) in toluene (2.0 ml) were added AlEt_3 (0.95 M in toluene, 2.0~21.0 μl , 0.02~0.02 mmol) and an alkene **7** (0.20 mmol) at room temperature in a 30 ml two-necked flask equipped with three-way stopcock. The mixture was stirred for 24 h at room temperature or 6 h at 60 $^\circ\text{C}$. After the solvent was removed under reduced pressure, the resulting crude product was purified by silica-gel column chromatography (hexanes/AcOEt) to give diborylalkenes **11** or **12** (48%~92%).

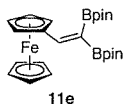
2,2'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)styrene **11a**



161 mg, 0.451 mmol from 0.50 mmol of **7a**

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.28 (12H, s), 1.31 (12H, s), 7.25-7.31 (3H, m), 7.46-7.50 (2H, m), 7.71 (1H, s).; Spectral data were in good agreement with literature values^{xvi}.

2,2'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocene **11e**

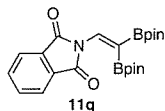


43.2 mg, 0.0923 mmol from 0.10 mmol of **7e**

IR (neat) 2977, 1597, 1460, 1409, 1389, 1370, 1346, 1313, 1286, 1262, 1236 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.27 (12H, s), 1.35 (12H, s), 4.14 (5H, s), 4.26 (2H, s), 4.51 (2H, s), 7.46 (2H, s).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.87, 24.88, 68.9, 69.4, 69.6, 82.9, 83.3, 84.1, 154.3 (the olefinic carbon atom

connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $C_{24}H_{34}B_2FeO_4$: C, 62.13; H, 73.9. Found: C, 62.02; H, 7.09.

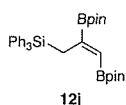
***N*-Vinyl-2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phthalimide 11q**



73.1 mg, 0.172 mmol from 0.20 mmol of **7q**

IR (neat) 2973, 1728, 1628, 1329, 1306 cm^{-1} ; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ = 1.27 (12H, s), 1.36 (12H, s), 7.53 (1H, s), 7.72-7.76 (2H, m), 7.85-7.89 (2H, m).; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ = 24.8, 25.3, 83.3, 83.5, 123.8, 131.7, 134.5, 134.8, 166.2 (the olefinic carbon atom connected to B is missing).; *Anal.* Calcd for $C_{22}H_{29}B_2NO_6$: C, 62.16; H, 6.88; N, 3.29. Found: C, 62.01; H, 6.59; N, 2.99.

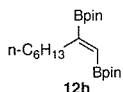
(*Z*)-2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyltriphenylsilane 12j



(*Z* only) 88.8 mg, 0.161 mmol from 0.20 mmol of **7j**

IR (neat) 2980, 1604, 1427, 1338, 1313, 1249, 1134 cm^{-1} ; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ = 0.97 (12H, s), 1.02 (12H, s), 3.12 (2H, s), 6.12 (1H, s), 7.27-7.37 (9H, m), 7.47-7.52 (6H, m).; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ = 23.0, 24.5, 4.7, 82.5, 83.4, 127.3, 129.0, 135.2, 136.5 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing).; *Anal.* Calcd for $C_{33}H_{42}B_2O_4Si$: C, 71.75; H, 7.66. Found: C, 71.65; H, 7.40.

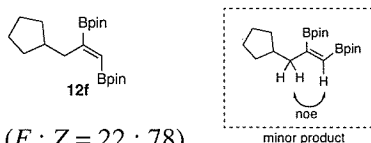
1,2-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-octene 12h



46.1 mg, 0.127 mmol from 0.20 mmol of **7h**

IR (neat) 2977, 2927 1323, 1141 cm^{-1} ; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) (*Z*)-isomer: δ = 0.82-0.92 (3H, m), 1.24 (24H, s), 1.20-1.44 (8H, m), 2.46 (2H, t, J = 8.1 Hz), 6.23 (1H, s); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ = 14.1, 22.5, 24.7, 24.8, 29.0, 30.5, 31.7, 33.6, 82.8, 83.4 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing).; HRMS Calcd for $C_{20}H_{39}B_2O_4$, $M+H$ 365.3034, found 365.3011. Characteristic resonances of the (*E*)-isomer: δ = 2.21 (2H, t, J = 8.1 Hz), 5.84 (1H, s).; Spectral data of (*E*)- isomer were in good agreement with literature values^{xvii}.

3-Cyclopentyl-1,2-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-propene 12f



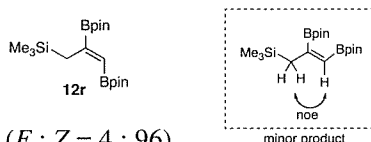
(*E* : *Z* = 22 : 78)

The geometry of the minor product was confirmed to be *E* by the observation of an NOE between the methylene protons and the olefinic proton.

61.6 mg, 0.170 mmol from 0.20 mmol of **7f**

IR (neat) 2977, 2946, 1615, 1329, 1308, 1136 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.14-1.30 (both isomers, 2H, m), 1.237 ((*Z*), 12H, s), 1.242 ((*Z*), 12H, s), 1.26 ((*E*), 12H, s), 1.31 ((*E*), 12H, s), 1.42-1.76 (both isomers, 6H, m), 1.87-1.99 (both isomers, 1H, m), 2.23 ((*E*), 2H, d, J = 7.4 Hz), 2.47 ((*Z*), 2H, d, J = 7.4 Hz), 5.83 ((*E*), 1H, s), 6.24 ((*Z*), 1H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) (*E*)-isomer: δ = 24.87, 24.89, 24.98, 32.6, 39.0, 46.4, 83.2, 83.6 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing). (*Z*)-isomer: 24.7, 24.8, 25.00, 32.1, 39.3, 40.8, 82.8, 83.4 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing); *Anal.* Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_4$: C, 66.34; H, 10.02. Found: C, 66.09; H, 9.73.

2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyltrimethylsilane 12r



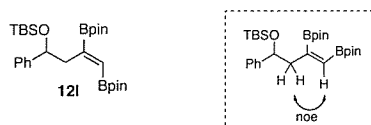
(*E* : *Z* = 4 : 96)

The geometry of the minor product was confirmed to be *E* by the observation of an NOE between the methylene protons and the olefinic proton.

60.2 mg, 0.164 mmol from 0.20 mmol of **7r**

IR (neat) 2978, 1602, 1309, 1247 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) (*E*)-isomer: δ = 0.02 (9H, s), 1.30 (24H, s), 1.79 (2H, s), 5.62 (1H, s). (*Z*)-isomer: -0.01 (9H, s), 1.24 (24H, s), 2.21 (2H, s), 6.07 (1H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) (*Z*)-isomer: δ = -1.30, 24.8, 24.9, 26.0, 82.6, 83.5 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing); *Anal.* Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_4\text{Si}$: C, 59.04; H, 9.91. Found: C, 59.01; H, 9.61.

4-*tert*-Butyldimethylsiloxy-4-phenyl-1,2-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-butene 12l



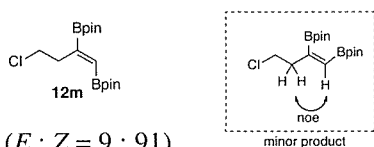
(*E* : *Z* = 11 : 89)

The geometry of the minor product was confirmed to be *E* by the observation of an NOE between the methylene protons and the olefinic proton.

69.9 mg, 0.136 mmol from 0.20 mmol of **7l**

IR (neat) 2979, 2925, 2855, 1616, 1471, 1346, 1328, 1311 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = -0.16 ((*E*), 3H, s), -0.15 ((*Z*), 3H, s), -0.01 ((*Z*), 3H, s), 0.01 ((*E*), 3H, s), 0.84 (both isomers, 9H, s), 1.20 ((*Z*), 12H, s), 1.23 ((*Z*), 12H, s), 1.25 ((*E*), 12H, s), 1.29 ((*E*), 12H, s), 2.48-2.58 ((*E*), 2H, m), 2.73 ((*Z*), 1H, dd, J = 12.2, 6.4 Hz), 3.00 ((*Z*), 1H, dd, J = 12.2, 7.6 Hz), 4.80 ((*E*), 1H, dd, J = 7.6, 5.6 Hz), 4.85-4.89 ((*Z*), 1H, m), 5.82 ((*E*), 1H, s), 6.34 ((*Z*), 1H, s), 7.14-7.18 (both isomers, 1H, m), 7.22-7.32 (both isomers, 4H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) (*Z*)-isomer: δ = -4.67, -4.57, 18.3, 24.7, 24.8, 24.9, 25.0, 26.0, 44.9, 75.5, 82.9, 83.4, 126.4, 126.5, 127.6, 145.8 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{O}_5\text{Si}$: C, 65.38; H, 9.41. Found: C, 65.22; H, 9.14.

3-Chloro-1,2-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-butene **12m**



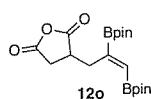
(*E* : *Z* = 9 : 91)

The geometry of the minor product was confirmed to be *E* by the observation of an NOE between the methylene protons and the olefinic proton. This compound was obtained as a mixture with **8m** and dechlorinated product of **7m** (**12m**:**8m**:dechlorination = 85:13:2).

37.2 mg, 0.097 mmol from 0.20 mmol of **2h**

IR (neat) 2979, 1610, 1371, 1313, 1138 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) (*E*)-isomer: δ = 1.27 (24H, s), 2.66 (2H, t, J = 7.5 Hz), 3.56 (2H, t, J = 7.5 Hz), 6.01 (1H, s). (*Z*)-isomer: δ = 1.24 (12H, s), 1.25 (12H, s), 2.92 (2H, t, J = 7.3 Hz), 3.59 (2H, t, J = 7.3 Hz), 6.42 (1H, s).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) (*Z*)-isomer: δ = 24.7, 24.8, 36.3, 45.0, 83.2, 83.7 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{ClO}_4$: C, 56.11; H, 8.54. Found: C, 56.03; H, 8.26.

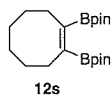
(*Z*)-3-(2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyl)dihydrofuran-2,5-dione **12o**



(*Z* only) 46.3 mg, 0.118 mmol from 0.20 mmol of **7o**

IR (neat) 2978, 1860, 1777, 1348, 1326, 1308, 1279, 1261 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.27 (24H, s), 2.81-2.93 (3H, m), 2.99 (1H, dd, J = 12.7, 5.3 Hz), 3.36-3.43 (1H, m), 6.48 (1H, s).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.68, 24.74, 24.78, 24.80, 33.3, 34.4, 40.7, 83.6, 84.1, 170.7, 173.6 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{O}_7$: C, 58.21; H, 7.71. Found: C, 57.92; H, 7.45.

(Z)-1,2-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-cyclooctene 12s

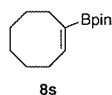


(Z only)

49.7 mg, 0.137 mmol from 0.20 mmol of **7s**

IR (neat) 2977, 2926, 1616, 1472, 1378, 1335, 1298 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.27 (24H, s), 1.40-1.45 (4H, m), 1.46-1.53 (4H, m), 2.29-2.34 (4H, m).; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 24.8, 26.4, 28.8, 29.2, 83.1 (the olefinic carbon atoms connected to B are missing).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_4$: C, 66.34; H, 10.02. Found: C, 66.15; H, 9.74.

1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-1-cyclooctene 8s

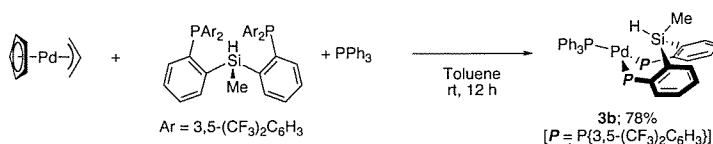


(Z only) 17.2 mg, 0.0728 mmol from 0.20 mmol of **7s**

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.25 (12H, s), 1.40-1.52 (8H, m), 2.18-2.30 (4H, m), 6.58 (1H, t, J = 8.0 Hz).; Spectral data were in good agreement with literature values^{xviii}.

Capter 2-1

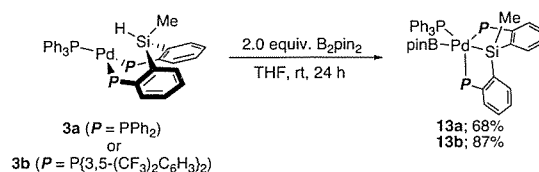
Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type palladium complexes **3b**.



To a stirred solution of bis(*o*-(diarylphosphino)phenyl)methylsilane **25b** (444 mg, 0.40 mmol) and PPh₃ (105 mg, 0.40 mmol) in Toluene (20 ml) was added CpPd(C₃H₅) (85 mg, 0.40 mmol) at room temperature. After 12 h, the reaction mixture was passed through a pad of Celite and then the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was recrystallized from THF-pentane at -30 °C afforded complex **3b** (464 mg, 0.31 mmol) in 78% yield.

IR (ATR) 1352, 1277, 1128 cm⁻¹; ¹H NMR (benzene-*d*₆, 500 MHz) δ = 0.60 (1H, dtq, *J* = 28.2, 10.1, 2.0 Hz) 1.22 (3H, d, *J* = 2.0 Hz) 6.75-8.10 (9H, m), 7.03-7.10 (4H, m), 7.21 (6H, m), 7.43 (2H, s), 7.52-7.57 (4H, m), 7.57 (2H, s), 7.62-7.67 (4H, m), 7.86 (2H, d, *J* = 7.4 Hz); ¹³C NMR (THF-*d*₈, 125 MHz, 253 K) δ = 5.10 (t, *J* = 7.2 Hz), 123.0 (brs), 123.3 (brs), 123.9 (q, *J* = 272 Hz), 124.1 (q, *J* = 272 Hz), 128.7, 128.8, 129.8, 130.5, 131.4 (brs), 132.2 (qt, *J* = 32, 3.6 Hz), 132.3 (qt, *J* = 32, 3.6 Hz), 133.1 (brs), 133.3, 133.9, 134.1, 135.1 (t, *J* = 12 Hz), 137.1, 137.3, 141.2, 142.4 (t, *J* = 18.0 Hz), 142.5 (t, *J* = 18 Hz), 142.9 (t, *J* = 11 Hz), 153.7 (td, *J* = 23, 7.2 Hz), 154.4 (td, *J* = 23, 7.2 Hz); ³¹P NMR (benzene-*d*₆, 202 MHz) δ = 29.4 (1P, brs), 37.0 (2P, d, *J* = 11 Hz); ²⁹Si NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) δ = -3.83 (d, *J* = 60 Hz (¹H-decoupled); brdd, *J* = 117, 60 Hz (non ¹H-decoupled); *Anal.* Calcd for C₆₃H₃₉F₂₄P₃PdSi: C, 51.15; H, 2.66. Found: C, 51.05; H, 2.67.

Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type borylpalladium complexes **13a** and **13b**.



Bis(pinacolate)diboron(203 mg, 0.80 mmol) and complex **3a** (374 mg, 0.40 mmol) were mixed in THF (20 ml) and the mixture was stirred for 24 h at room temperature. After removal of solvent under reduced pressure, the resulting solid was washed with ether to remove excess diboron.

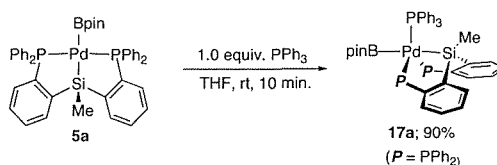
Recrystallization of remaining solids from THF-pentane at -30 °C to give complex **13a** (290 mg, 0.27 mmol) as pale yellow crystalline solids in 68% yield.

IR (ATR) 1478, 1433, 1093 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) δ = 0.94 (12H, s), 1.21 (3H, s), 6.72-7.10 (35H, m), 7.45-7.52 (2H, m), 7.69-7.80 (4H, m), 7.78 (2H, d, J = 5.8 Hz); ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 253 K) δ = 4.41 (t, J = 6.0 Hz), 26.6, 82.5, 127.9, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 128.7, 129.0, 132.3, 133.2 (t, J = 7.2 Hz), 133.7 (t, J = 12 Hz), 134.9 (t, J = 7.2 Hz), 135.1, 135.2, 138.3 (t, J = 4.8 Hz), 138.5 (t, J = 4.8 Hz), 139.7, 140.4 (t, J = 13.2 Hz), 145.8-146.7 (m), 158.0-159.0 (m); ^{31}P NMR (benzene- d_6 , 202 MHz, 300 K) δ = 23.5 (1P, d, J = 20 Hz), 26.4 (2P, d, J = 20 Hz), 23.5 (1P, d, J = 20 Hz); ^{11}B NMR (THF- d_8 , 125 MHz) δ = 44.6 (brs); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100 MHz, 253 K) δ = 22.4 (brd, J = 120 Hz); *Anal.* Calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{58}\text{BO}_2\text{P}_3\text{PdSi}$: C, 69.03; H, 5.51. Found: C, 68.78; H, 5.64.

Complex **13b** was prepared according to the procedure described for the preparation of complex **13a**. 70.2 mg, 0.044 mmol, 87% yield from 74.3 mg (0.05 mmol) of complex **3b** and 25.6 mg (0.10 mmol) of B_2pin_2 .

IR (ATR) 1350, 1276, 1129, 1093 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) δ = 0.83 (12H, s), 1.18 (3H, s), 6.74-7.00 (21H, m), 7.34 (4H, d, J = 6.0 Hz), 7.57 (2H, s), 7.64 (2H, s), 7.76 (2H, d, J = 7.4 Hz), 7.98-8.10 (4H, d, J = 6.0 Hz); ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 253 K) δ = 4.0 (t, J = 6.0 Hz), 26.1, 83.6, 123.3, 123.9, 124.0 (q, J = 272 Hz), 124.2 (q, J = 272 Hz), 128.6, 128.8, 130.2, 130.4, 131.1, 131.2, 131.3, 131.6-133.1 (m), 134.3, 134.5, 134.6, 136.3, 136.6, 141.6 (t, J = 12 Hz), 143.5 (d, J = 7.2 Hz), 143.5 (d, J = 7.2 Hz), 144.2, 157.7 (d, J = 6.0 Hz), 158.3 (d, J = 6.0 Hz); ^{31}P NMR (benzene- d_6 , 202 MHz, 298K, δ = 21.0 (1P, d, J = 16 Hz), 27.7 (2P, brs); 195K, 11.2 (1P, brs), 19.8 (1P, brs), 44.1 (1P, brs); ^{11}B NMR (THF- d_8 , 160 MHz) δ = 41.2 (brs); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ = 26.4 (brd, J = 109 Hz); *Anal.* Calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{O}_2\text{P}_3\text{PdSi}$: C, 51.62; H, 3.14. Found: C, 51.52; H, 3.17.

Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type borylpalladium complexes **17a**.



Complex **5a** (601 mg, 0.75 mmol) and PPh_3 (197 mg, 0.75 mmol) were mixed in THF (15 ml) and the mixture was stirred for 10 min. at room temperature. After removal of solvent under reduced pressure, the resulting solid was washed with ether to afford complex **17a** (714 mg, 0.67 mmol) in 90% yield.

IR (ATR) 1433, 1095 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) δ = 0.28 (3H, s), 0.83 (12H, s), 6.92-7.06 (27H, m), 7.18-7.26 (4H, m), 7.35-7.41 (6H, m), 7.84-7.91 (4H, m), 8.13 (2H, d, J = 8.1 Hz); ^{13}C NMR

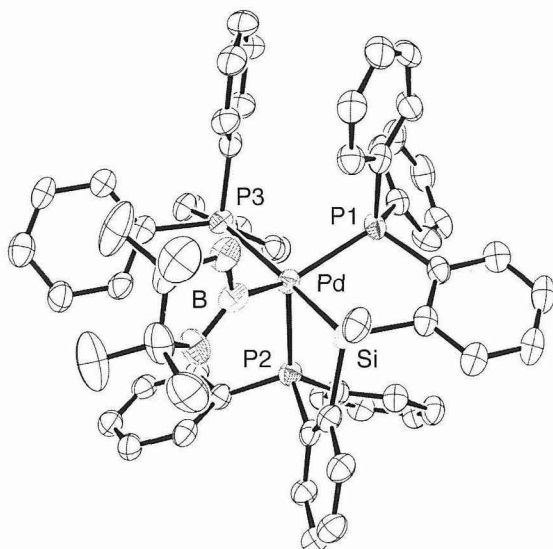
(THF-*d*₈, 125 MHz) δ = 4.6, 25.7, 81.6, 128.2, 128.7 (d, J = 7.2 Hz), 128.8-129.0 (m), 129.1, 129.3, 130.0 (d, J = 14 Hz), 133.4, 134.2-134.8 (m), 136.7 (brt, J = 20 Hz), 139.1, 139.9 (brt, J = 20 Hz), 148.2(t, J = 23 Hz), 157.0, (t, J = 26 Hz); ³¹P NMR (benzene-*d*₆, 202 MHz, 300K) δ = 5.1 (1P, brs), 54.2 (2P, brs), (THF-*d*₈, 195K) 25 (1P, t, J = 142 Hz), 48 (2P, d, J = 142 Hz).; ¹¹B NMR (THF-*d*₈, 125 MHz) δ = 51.5 (brs).; ²⁹Si{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) δ = 60.9 (brs).; *Anal.* Calcd for C₆₁H₅₈BO₂P₃PdSi: C, 69.03; H, 5.51. Found: C, 69.01; H, 5.70.

Crystal data for **13a**, **13b**, **17a**

	13a	13b · C ₅ H ₁₂	17a · THF
formula	C ₆₁ H ₅₈ BO ₂ P ₃ PdSi	C ₇₄ H ₆₂ BF ₂₄ O ₂ P ₃ PdSi	C ₆₃ H ₆₆ BO ₃ P ₃ PdSi
<i>M</i>	1061.28	1677.45	1133.46
<i>T</i> /K	123(2)	123(2)	123(2)
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Pn</i>	<i>P21/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	12.084(6)	11.984	24.922(3)
<i>b</i> /Å	17.047(8)	14.243	13.0423(12)
<i>c</i> /Å	12.463(6)	42.841	34.076(4)
α /deg	90.00 °	90.00	90.00
β /deg	92.255(10)	95.42	100.4611(17)
γ /deg	90.00°	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	2565.34(2)	7279.76	10892.1(19)
<i>Z</i>	2	4	8
<i>D</i> _c / g cm ⁻³	1.374	1.531	1.343
μ (Mo-K α)/cm ⁻¹	0.7103	1.54186	0.71075
reflections collected	19271	84217	65437
unique reflections	9458	13300	12445
refined parameters	627	962	638
GOF on <i>F</i> ²	0.995	1.124	1.123
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.0963	0.0674	0.0532
<i>wR</i> 2 (all data) ^b	0.2625	0.1887	0.1301

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

ORTEP plot and of **13b** (Hydrogen and CF₃ atoms are omitted for clarity)



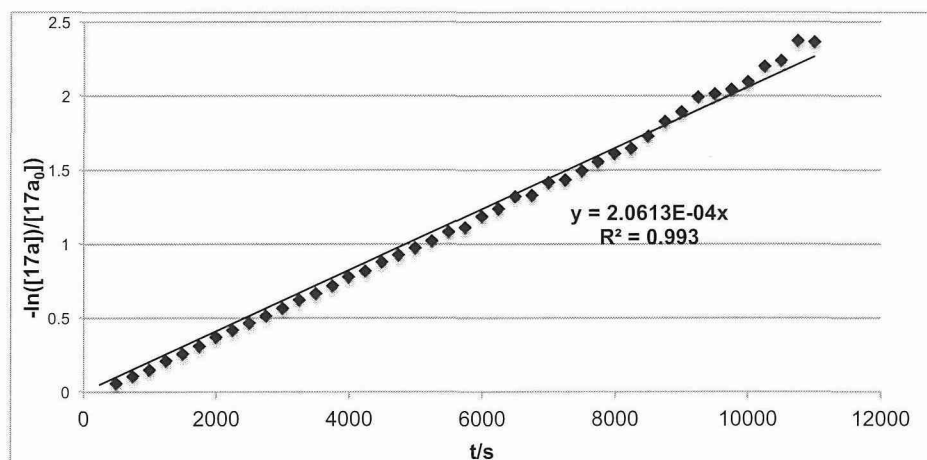
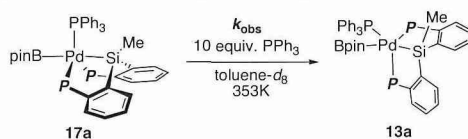
length (Å)	angles (deg)
Pd-B : 2.122(7)	Si-Pd-P3 : 164.09(5)
Pd-Si : 2.353(15)	P1-Pd-B : 132.2(2)
Pd-P1 : 2.367(14)	P2-Pd-B : 104.9(2)
Pd-P2 : 2.442(14)	P1-Pd-P2 : 112.5(5)
Pd-P3 : 2.368(14)	

Chapter 2-2

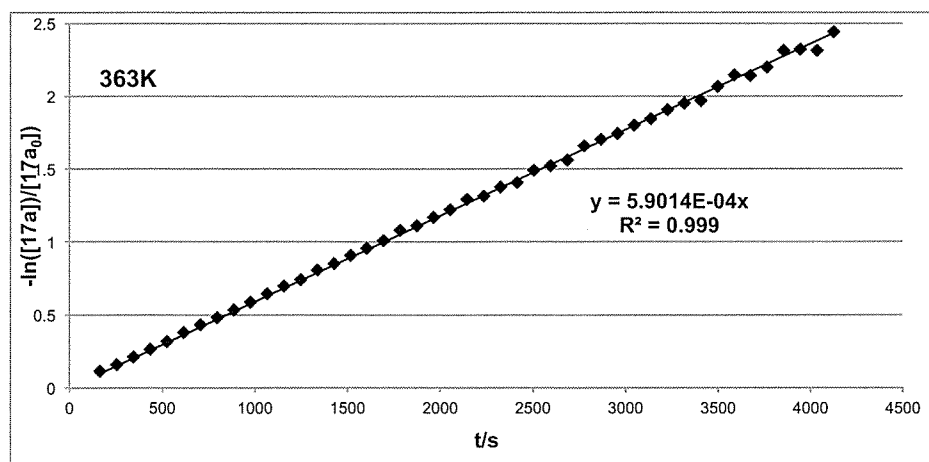
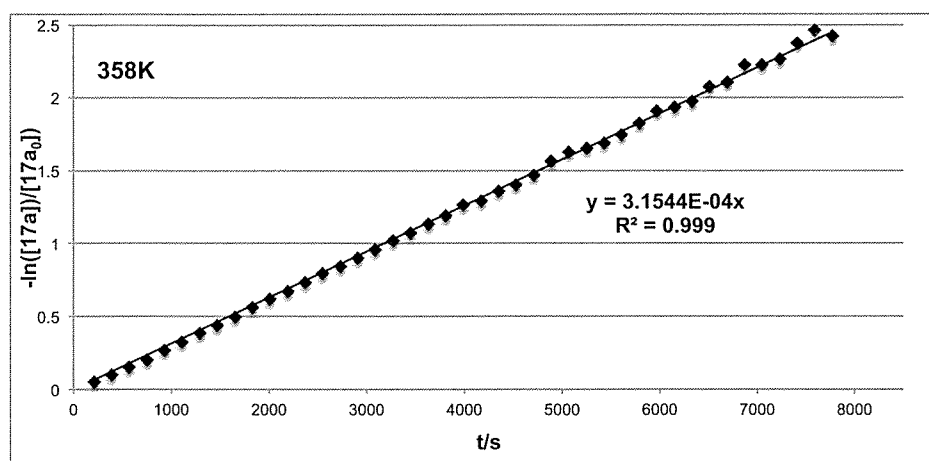
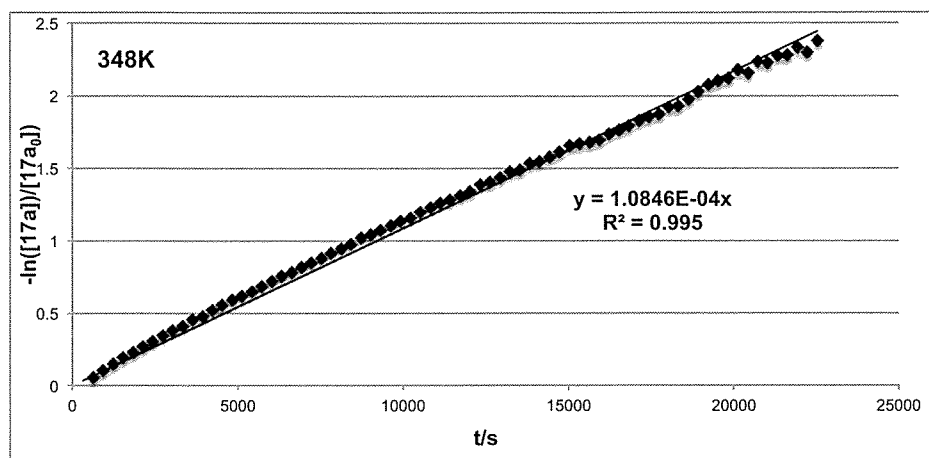
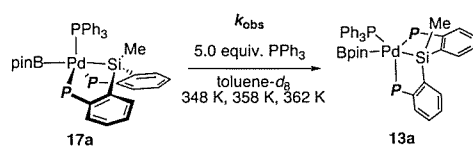
Kinetic measurements for the stereomutation between **17a** and **13a**

Complex **17a** (5.3 mg) was dissolved in toluene-*d*₈ (0.50 mL) and were sealed in NMR tubes. Kinetic measurements of stereomutation processes were carried out with a JEOL EX-500 spectrometer by monitoring the isomer ratio from the integration of ¹H NMR signals in a variable temperature mode, and the specified temperatures were maintained throughout each set of measurements. The observed temperatures were calibrated using the thermoelectric couple. The range of temperature of the rate measurements was 75-90 °C. The data were analyzed based on first-order kinetics. The activation parameters were calculated from the Eyring plot of the rates at four different temperatures.

Stereomutation of **17a** in the presence of 10 equiv. PPh₃ at 353K

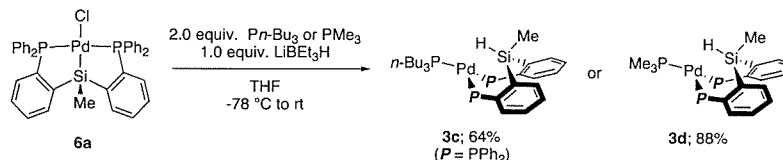


Stereomutation of 17a in the presence of 5 equiv. PPh₃ at 348, 358, 363K



Chapter 2-3

Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type palladium complexes **3c** and **3d**.



To a mixture of ClPd(*PSiP*) **16a** (707.7 mg, 1.0 mmol) and PMe₃ (1.0M sol in toluene, 2.0 ml, 2.0 mmol) in THF (50 ml) was added LiBHEt₃ (1.0 M sol. in THF, 1.0 ml, 1.0 mmol) at -78 °C. The mixture was allowed to stand at room temperature for 3.5 h, then solvent was removed under reduced pressure. The obtained solid was dissolved by toluene and passed through a pad of Celite. After removing solvent, obtained solid was recrystallized from THF-pentane to afford **3d** in 88% yield (662.6 mg, 0.88 mmol).

IR (ATR) 1583, 1478, 1432, 1420, 1101, 949 cm⁻¹; ¹H NMR (benzene-*d*₆, 500 MHz) δ = -0.90 (1H, tdq, *J* = 36.9, 9.4, 2.0 Hz), 0.99 (9H, d, *J* = 5.4 Hz), 1.25 (3H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.82 (4H, t, *J* = 7.4 Hz), 6.91-6.97 (4H, m), 7.00 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 7.05-7.10 (4H, m), 7.13 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 7.39-7.43 (2H, m), 7.74-7.79 (4H, m), 8.0 (2H, d, *J* = 7.4 Hz).; ¹³C NMR (THF-*d*₈, 125 MHz) δ = 7.26 (t, *J* = 8.4 Hz), 22.1 (dt, *J* = 13, 4.8 Hz), 128.0, 128.2, 128.5 (t, *J* = 3.6 Hz), 128.6 (t, *J* = 3.6 Hz), 128.9, 129.2, 132.8, 132.9 (t, *J* = 7.2 Hz), 133.5 (t, *J* = 9.6 Hz), 133.7 (t, *J* = 12 Hz), 139.4 (t, *J* = 7.2 Hz), 143.8 (t, *J* = 13 Hz), 146.7 (t, *J* = 11 Hz), 146.8 (t, *J* = 11 Hz), 156.0-157.4 (m).; ³¹P NMR (benzene-*d*₆, 202 MHz) δ = -32.4 (1P, s), 39.6 (2P, s); ²⁹Si NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) δ = 5.52 (brd, *J* = 94 Hz (¹H-decoupled); brdd, *J* = 100, 92 Hz (non ¹H-decoupled)).; *Anal.* Calcd for C₄₀H₄₁P₃PdSi: C, 64.13; H, 5.52. Found: C, 63.90; H, 5.53.

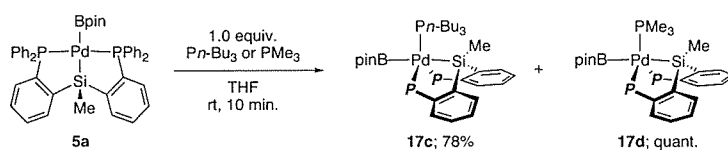
Complex **3c** was prepared according to the procedure described for the preparation of complex **3d**.

56.0 mg, 0.064 mmol, 64% yield from 70.7 mg (0.10 mmol) of complex **6a** and 50 μl (0.20 mmol) Pn-Bu₃ and 0.1 ml LiBHEt₃ (1.0 M sol. in THF, 0.1 mmol).

IR (ATR) 1584, 1478, 1433, 1089 cm⁻¹; ¹H NMR (benzene-*d*₆, 500 MHz) δ = -0.80 (1H, tdq, *J* = 35.6, 9.4, 2.0 Hz), 1.12-1.21 (6H, m), 1.24 (3H, d, *J* = 2.0 Hz), 1.28-1.42 (12H, m), 6.88 (4H, t, *J* = 7.4 Hz), 6.91 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 6.92-6.99 (4H, m), 7.02 (4H, t, *J* = 7.4 Hz), 7.08-7.16 (6H, m), 7.34-7.38 (2H, m), 7.74-7.78 (4H, m), 7.98 (2H, d, *J* = 7.4 Hz).; ¹³C NMR (THF-*d*₈, 125 MHz) δ = 6.6 (t, *J* = 8.4 Hz), 14.2, 25.5, 27.5 (d, *J* = 3.6 Hz), 28.6 (d, *J* = 11 Hz), 128.1, 128.2, 128.3-128.6 (m), 128.7, 129.0, 132.7, 133.2 (t, *J* = 7.2 Hz), 133.3 (t, *J* = 8.3 Hz), 133.5 (t, *J* = 12 Hz), 139.6 (t, *J* = 7.2 Hz), 143.1 (t, *J* = 13 Hz), 147.5 (td, *J* = 19, 9.5 Hz), 155.9 (td, *J* = 30, 8.4 Hz), 156.5 (td, *J* = 30, 8.4 Hz).; ³¹P NMR (THF-*d*₈,

202 MHz) $\delta = 3.4$ (1P, s), 37.8 (2P, s); ^{29}Si NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) $\delta = 3.70$ (brd, $J = 82$ Hz (^1H -decoupled); brdd, $J = 113, 82$ Hz (non ^1H -decoupled)).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{P}_3\text{PdSi}$: C, 67.23; H, 6.79. Found: C, 67.19; H, 6.97.

Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type borylpalladium complexes **17c and **17d**.**



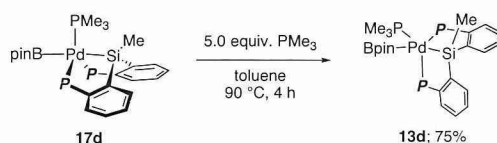
Complex **17d** (399.5 mg, 0.50 mmol) and PMe_3 (1.0 M in toluene, 0.5 ml, 0.50 mmol) were mixed in THF (10 ml) and the mixture was stirred for 10 min. at room temperature. After removal of solvent under reduced pressure, the resulting solid was analytically pure **17d** (438.6 mg, 0.50 mmol) in quantitatively.

IR (ATR) 1480, 1432, 1097 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene-*d*₆, 500 MHz) $\delta = 0.84$ (12H, s), 0.87 (9 H, d, $J = 6.9$ Hz), 1.03 (3H, s), 6.91 (4H, t, $J = 7.5$ Hz), 6.95-7.02 (4H, m), 7.02 (2H, t, $J = 7.5$ Hz), 7.14 (4H, t, $J = 7.5$ Hz), 7.23-7.34 (8H, m), 7.89-7.96 (4H, m), 8.23 (2H, d, $J = 6.9$ Hz); ^{13}C NMR (THF-*d*₈, 125 MHz) $\delta = 5.1$ (d, $J = 4.8$ Hz), 22.0 (d, $J = 15$ Hz), 25.9, 81.8, 127.8 (t, $J = 5$ Hz), 128.3 (t, $J = 4$ Hz), 128.4, 128.7, 129.2, 133.0-133.3 (m), 133.6-134.0 (m), 141.8-142.3 (m), 148.8 (t, $J = 19$ Hz), 159.2 (t, $J = 33$ Hz); ^{31}P NMR (benzene-*d*₆, 202 MHz) $\delta = -28.7$ (1P, t, $J = 168$ Hz), 50 (2P, d, $J = 168$ Hz).; ^{11}B NMR (THF-*d*₈, 160 MHz) $\delta = 40.7$ (brs).; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) $\delta = 54.9$ (brs).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{BO}_2\text{P}_3\text{PdSi} \cdot 1/2\text{C}_5\text{H}_{12}$: C, 63.93; H, 6.42. Found: C, 64.00; H, 6.62.

Complex **17c** was prepared according to the procedure described for the preparation of complex **17d**. 78.0 mg, 0.078 mmol, 78% yield from 79.8 mg (0.10 mmol) of complex **5a** and 25 μl (0.10 mmol) Pn-Bu_3 .

IR (ATR) 1480, 1432, 1097 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene-*d*₆, 500 MHz) $\delta = 0.62$ -0.80 (6H, brs), 0.95 (12 H, s), 0.90-1.20 (15H, m), 1.45-1.65 (6H, brs), 6.75-6.90 (4H, brs), 6.88-6.98 (6H, m), 7.04-7.24 (12H, m), 7.98-8.06 (4H, brs), 8.11 (2H, d, $J = 8.1$ Hz).; ^{13}C NMR (THF-*d*₈, 125 MHz) $\delta = 5.3, 14.2, 25.5, 26.3, 27.3$ (brs), 30.1 (brs), 82.0, 127.7-128.4 (m), 128.8, 129.1, 133.1 (t, $J = 12$ Hz), 133.5, 133.7 (t, $J = 6$ Hz), 134.3 (t, $J = 7$ Hz), 141.5 (brt, $J = 18$ Hz), 141.7-142.4 (brs), 148.0 (t, $J = 18$ Hz), 160.1 (t, $J = 33$ Hz); ^{31}P NMR (benzene-*d*₆, 202 MHz) $\delta = -28.7$ (1P, t, $J = 168$ Hz), 50 (2P, d, $J = 27$ Hz).; ^{11}B NMR (THF-*d*₈, 160 MHz) $\delta = 42.4$ (brs).; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-*d*₈, 100 MHz) $\delta = 60.1$ (brs).; *Anal.* Calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{BO}_2\text{P}_3\text{PdSi}$: C, 65.97; H, 7.05. Found: C, 66.16; H, 7.09.

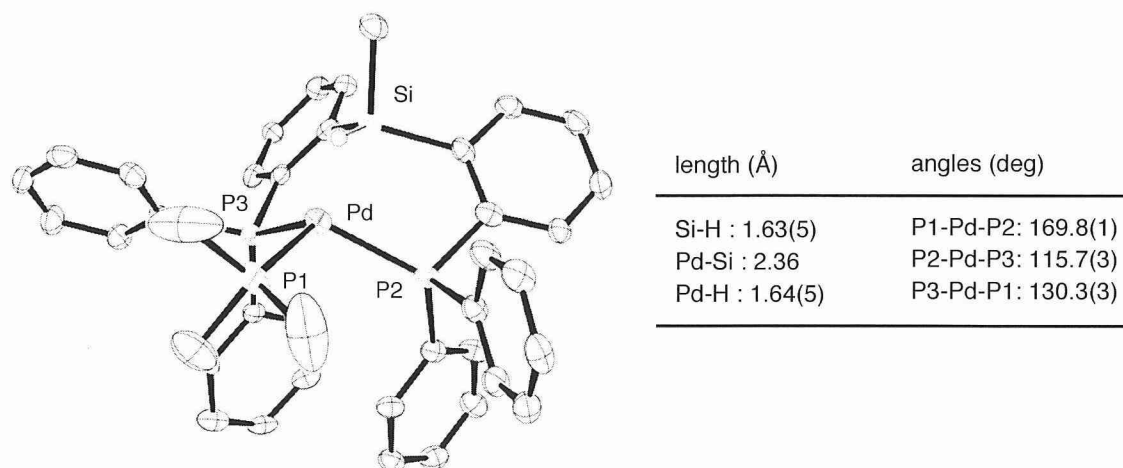
Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type borylpalladium complex **13d.**



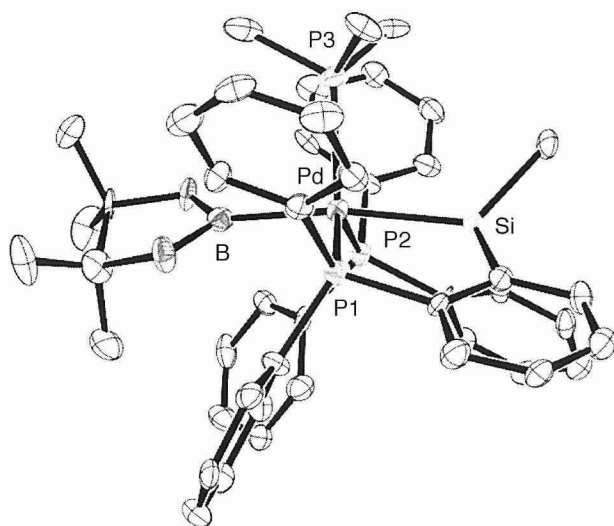
Complex **17c** (175 mg, 0.20 mmol) and PMe_3 (1.0 M in toluene, 1.0 ml, 1.0 mmol) were mixed in Toluene (6 ml) and the mixture was stirred for 4 h at 90 °C. After the solvent was removed under reduced pressure, the resulting crude product was recrystallized from Et_2O /pentane to afford **13d** (131 mg, 0.15 mmol) in 75%.

IR (ATR) 1480, 1433, 1097 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) δ = 0.97 (9H, d, J = 5.4 Hz), 1.04 (3 H, s), 1.25 (12H, s), 6.82-6.94 (12H, m), 6.97 (2H, t, J = 8.1 Hz), 7.03-7.09 (4H, m), 7.17 (2H, t, J = 8.1 Hz), 7.29-7.33 (2H, m), 7.80 (2H, d, J = 5.4 Hz), 8.22-8.29 (4H, m).; ^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ = 3.9, 20.2 (dt, J = 18, 5.4 Hz), 26.9, 82.2, 127.7, 128.2 (t, J = 4.3 Hz), 128.7, 129.1, 131.7, 132.6 (t, J = 6.4 Hz), 133.4 (t, J = 12 Hz), 135.2 (t, J = 10 Hz), 140.7, 141.0 (t, J = 14 Hz), 146.9 (t, J = 17 Hz), 147.0 (t, J = 17 Hz), 158.6 (td, J = 23, 8.6 Hz), 159.3 (td, J = 23, 8.6 Hz).; ^{31}P NMR (benzene- d_6 , 202 MHz) δ = -26.6 (1P, t, J = 27 Hz), 30.1 (2P, d, J = 27 Hz).; ^{11}B NMR (THF- d_8 , 160 MHz) δ = 44.9 (brs); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ = 30.2 (br dt, J = 136, 13 Hz).; Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{BO}_2\text{P}_3\text{PdSi}$: C, 63.13; H, 5.99. Found: C, 63.42; H, 6.27.

ORTEP plot of **3d** (Hydrogen atoms except Si-H are omitted for clarity)

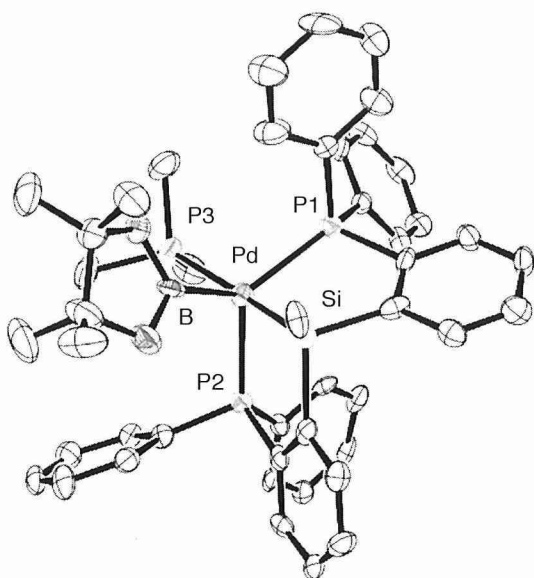


ORTEP plot of **17d** (Hydrogen atoms are omitted for clarity)



length (Å)	angles (deg)
Pd-B : 2.12(8)	B-Pd-Si : 169.7(2)
Pd-Si : 2.396(2)	P1-Pd-P2 : 131.68(6)
P1-Pd : 2.312(2)	P1-Pd-P3 : 113.81(6)
P2-Pd : 2.304(2)	P2-Pd-P3 : 113.66(6)
P3-Pd : 2.350(2)	

ORTEP plot of **13d** (Hydrogen atoms are omitted for clarity)



length (Å)	angles (deg)
Pd-B : 2.10(1)	Si-Pd-P3 : 170.15(8)
Pd-Si : 2.325(2)	P1-Pd-B : 126.3(3)
P1-Pd : 2.368(2)	P2-Pd-B : 107.9(3)
P2-Pd : 2.399(2)	P1-Pd-P2 : 121.58(7)
P3-Pd : 2.350(2)	

Crystal data for 3d, 13d, 17d

	3d	17d · C ₅ H ₁₂	13d
formula	C ₄₀ H ₄₁ P ₃ PdSi	C ₅₁ H ₆₄ BO ₂ P ₃ PdSi	C ₄₆ H ₅₂ BO ₂ P ₃ PdSi
<i>M</i>	749.13	947.23	875.14
<i>T</i> /K	123(2)	123(2)	123(2)
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> 21/ <i>a</i>
<i>a</i> /Å	12.801(5)	14.434(3)	18.318(4)
<i>b</i> /Å	15.247(5)	17.568(3)	11.536(2)
<i>c</i> /Å	18.462(8)	19.135(4)	21.045(5)
α /deg	90.00	90.00	90.00
β /deg	100.959(6)	95.823(4)	95.183(4)
γ /deg	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	3538(2)	4827.3(18)	4428.9(16)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> _c / g cm ⁻³	1.406	1.303	1.366
μ (Mo-K α)/cm ⁻¹	0.71075	0.71073	0.71073
reflections collected	25407	28998	26106
unique reflections	8078	8460	7773
refined parameters	414	542	532
GOF on <i>F</i> ²	0.937	0.940	0.945
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.0594	0.1195	0.1296
w <i>R</i> 2 (all data) ^b	0.1512	0.1604	0.1625

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

Computational Details

General. All calculations were performed with the Gaussian 09 program package (revision B.01)^{xix}.

In all the calculations, the temperature was set to 298.15K.

Table S1. Energies of all reported structures on the reaction of hydride palladium with diboron calculated at the MPW1PW91/{Lanl2dz + 6-31G(d,p)} level of theory in the gas-phase.

Structure	Energies (in hartree)			Relative Energies (in kcal/mol)		
	E+ZPC	H	G	Δ (E+ZPC)	Δ H	Δ G
BB	-507.734106	-507.723671	-507.770903			
BH	-254.453583	-254.448055	-254.482012			
PMe ₃	-460.962677	-460.955076	-460.991941			
A	-2988.372054	-2988.325202	-2988.454706			
A +BB	-3496.10616	-3496.048873	-3496.225609	0.00	0.00	0.00
B	-2527.378545	-2527.339645	-2527.453585			
B+BB+PMe ₃	-3496.075328	-3496.018392	-3496.216429	19.35	19.13	5.76
Int1	-3035.126123	-3035.075835	-3035.216617			
Int1+PMe ₃	-3496.0888	-3496.030911	-3496.208558	10.89	11.27	10.70
TS2	-3035.112191	-3035.062613	-3035.198982			
TS2+PMe ₃	-3496.074868	-3496.017689	-3496.190923	19.64	19.57	21.77
D	-2780.669308	-2780.625404	-2780.750614			
D+BH+PMe ₃	-3496.085568	-3496.028535	-3496.224567	12.92	12.76	0.65
E	-3241.655939	-3241.604359	-3241.743129			
E+BH	-3496.109522	-3496.052414	-3496.225141	-2.11	-2.22	0.29
TS1	-2527.340735	-2527.302065	-2527.414438			
TS1+BB+PMe ₃	-3496.037518	-3495.980812	-3496.177282	43.07	42.71	30.33
C	-2527.379796	-2527.341024	-2527.454776			
C+BB+PMe ₃	-3496.076579	-3496.019771	-3496.21762	18.56	18.26	5.01
Int2	-3035.118337	-3035.068812	-3035.206554			
Int2+PMe ₃	-3496.081014	-3496.023888	-3496.198495	15.78	15.68	17.01
TS3	-3035.111676	-3035.062864	-3035.197804			
TS3+PMe ₃	-3496.074353	-3496.01794	-3496.189745	19.96	19.41	22.51
H	-3035.124216	-3035.074187	-3035.213591			
H+PMe ₃	-3496.086893	-3496.029263	-3496.205532	12.09	12.31	12.60
G	-3241.661337	-3241.609595	-3241.748847			
G+BH	-3496.11492	-3496.05765	-3496.230859	-5.50	-5.51	-3.29

TableS2. Cartesian coordinates (in Å) of all structures reported in the paper and calculated at the MPW1PW91/{Lanl2dz + 6-31G(d,p) level of theory.

BB (Bis(ethyleneglycolato)diboron)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	5	0	0.000000	0.000000	-0.851326
2	5	0	0.000000	0.000000	0.851326
3	8	0	-0.615922	0.962199	1.606978
4	8	0	0.615922	-0.962199	1.606978
5	8	0	-0.615922	-0.962199	-1.606978
6	8	0	0.615922	0.962199	-1.606978
7	6	0	-0.469485	-0.610723	-2.982766
8	6	0	0.469485	0.610723	-2.982766
9	6	0	0.469485	-0.610723	2.982766
10	6	0	-0.469485	0.610723	2.982766
11	1	0	-0.057907	-1.462772	-3.529784
12	1	0	-1.456220	-0.380492	-3.396276
13	1	0	1.456220	0.380492	-3.396276
14	1	0	0.057907	1.462772	-3.529784
15	1	0	1.456220	-0.380492	3.396276
16	1	0	0.057907	-1.462772	3.529784
17	1	0	-0.057907	1.462772	3.529784
18	1	0	-1.456220	0.380492	3.396276

BH(Ethyleneglycolborane)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	5	0	1.223226	0.000000	0.000000
2	8	0	0.482964	1.144615	0.000000
3	8	0	0.482964	-1.144615	0.000000
4	6	0	-0.895224	0.772493	-0.000001
5	6	0	-0.895224	-0.772493	0.000001
6	1	0	2.410059	0.000000	0.000000
7	1	0	-1.377734	1.193462	0.886287
8	1	0	-1.377732	1.193461	-0.886290
9	1	0	-1.377734	-1.193462	-0.886287
10	1	0	-1.377732	-1.193461	0.886290

PMe₃

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.000025	-0.000042	-0.600173
2	6	0	-1.493701	-0.658841	0.278182
3	1	0	-2.374853	-0.084582	-0.018609
4	1	0	-1.662590	-1.697349	-0.017260
5	1	0	-1.396271	-0.614855	1.367770
6	6	0	1.317538	-0.963974	0.278171
7	1	0	1.260235	-2.014404	-0.017771
8	1	0	2.301333	-0.591560	-0.018090
9	1	0	1.231344	-0.900654	1.367763
10	6	0	0.176196	1.622892	0.278135
11	1	0	1.114621	2.098342	-0.017848
12	1	0	-0.638141	2.288812	-0.017993
13	1	0	0.164502	1.516423	1.367699

A

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	46	0	0.011956	-0.676434	-0.881760
2	1	0	-0.057349	-0.048779	-2.497703
3	15	0	0.046322	-3.049267	-1.123988
4	15	0	-2.005487	0.041191	0.150796
5	15	0	2.020606	0.010181	0.175658
6	14	0	0.011380	1.534717	-1.942832
7	6	0	0.545243	2.193322	-3.645255
8	1	0	-0.151796	1.873570	-4.425369
9	1	0	1.530712	1.786887	-3.892575
10	1	0	0.628649	3.283833	-3.682528
11	6	0	-1.751927	2.187297	-1.628735
12	6	0	-2.606357	1.565799	-0.700732
13	6	0	-3.891119	2.069272	-0.468539
14	1	0	-4.547354	1.569309	0.237127
15	6	0	-4.341008	3.195890	-1.147120
16	1	0	-5.340507	3.576903	-0.963930
17	6	0	-3.508358	3.820697	-2.071763
18	1	0	-3.856585	4.693269	-2.615601
19	6	0	-2.233078	3.317376	-2.306957
20	1	0	-1.604420	3.808293	-3.043942
21	6	0	1.172450	2.481007	-0.733779
22	6	0	2.005932	1.851750	0.206079
23	6	0	2.807991	2.608844	1.066667
24	1	0	3.440777	2.112466	1.795381
25	6	0	2.782653	3.997395	1.013580
26	1	0	3.397501	4.577545	1.694220
27	6	0	1.965813	4.637176	0.085004
28	1	0	1.937103	5.721367	0.039609
29	6	0	1.181095	3.882952	-0.780625
30	1	0	0.543594	4.400599	-1.492345
31	6	0	-0.373197	-3.762718	-2.773261
32	1	0	0.304811	-3.353407	-3.525190
33	1	0	-1.388971	-3.467907	-3.044752
34	1	0	-0.303989	-4.855115	-2.781681
35	6	0	1.649241	-3.897024	-0.784401
36	1	0	1.576803	-4.980437	-0.922655
37	1	0	1.946461	-3.688014	0.245857
38	1	0	2.425597	-3.501417	-1.442177
39	6	0	-1.065082	-4.035721	-0.032150
40	1	0	-0.969813	-5.110364	-0.216862
41	1	0	-2.101375	-3.732575	-0.191957
42	1	0	-0.808392	-3.830645	1.009657
43	6	0	-3.503588	-1.029026	0.001971
44	6	0	-4.450686	-1.225214	1.011128
45	1	0	-4.322263	-0.745824	1.975487
46	6	0	-5.560967	-2.038693	0.790456
47	1	0	-6.284455	-2.184960	1.586187
48	6	0	-5.746691	-2.655746	-0.442128
49	1	0	-6.612822	-3.286838	-0.611644
50	6	0	-4.812600	-2.459610	-1.457902
51	1	0	-4.950489	-2.935481	-2.423563
52	6	0	-3.697381	-1.660321	-1.234088
53	1	0	-2.957402	-1.517506	-2.017316
54	6	0	-2.012043	0.505431	1.929969
55	6	0	-1.831054	-0.506151	2.884189
56	1	0	-1.739409	-1.538612	2.561153
57	6	0	-1.766113	-0.203769	4.239079
58	1	0	-1.638424	-1.002790	4.962039
59	6	0	-1.847396	1.120845	4.665484
60	1	0	-1.790521	1.358979	5.722593
61	6	0	-1.997156	2.135458	3.725532

62	1	0	-2.053951	3.170660	4.046225
63	6	0	-2.085978	1.831758	2.368327
64	1	0	-2.213909	2.631879	1.648163
65	6	0	3.586033	-0.309852	-0.756203
66	6	0	3.479072	-0.828667	-2.049478
67	1	0	2.488379	-1.062858	-2.431651
68	6	0	4.613975	-1.029100	-2.833013
69	1	0	4.513405	-1.429931	-3.836577
70	6	0	5.871617	-0.716280	-2.328417
71	1	0	6.757655	-0.873727	-2.934764
72	6	0	5.990520	-0.196467	-1.040590
73	1	0	6.969162	0.053603	-0.643714
74	6	0	4.856934	0.009477	-0.262118
75	1	0	4.963445	0.416166	0.737968
76	6	0	2.456971	-0.472981	1.892418
77	6	0	3.343539	-1.525066	2.156578
78	1	0	3.875065	-2.001422	1.339567
79	6	0	3.563189	-1.960077	3.460701
80	1	0	4.259132	-2.772445	3.644374
81	6	0	2.900917	-1.353116	4.523457
82	1	0	3.076453	-1.688681	5.540239
83	6	0	2.008291	-0.314253	4.270983
84	1	0	1.477581	0.161774	5.088681
85	6	0	1.780555	0.117144	2.968740
86	1	0	1.069472	0.916764	2.789076

B

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-2.127974	0.204934	0.349289
2	46	0	-0.002412	-0.282763	1.088842
3	15	0	2.164482	0.219394	0.364924
4	14	0	0.005632	-2.422048	-0.145832
5	1	0	0.124050	-2.098862	1.393608
6	6	0	-2.656372	-1.244321	-0.669608
7	6	0	1.298772	-1.784074	-1.412354
8	6	0	0.405988	-4.275124	0.000393
9	6	0	2.209484	-0.722220	-1.220808
10	6	0	1.329143	-2.451087	-2.646146
11	6	0	-1.766868	-2.322095	-0.864461
12	6	0	-2.226749	-3.409645	-1.625141
13	6	0	2.211196	-2.089833	-3.659526
14	1	0	0.635059	-3.266462	-2.830955
15	6	0	3.104544	-1.044368	-3.454266
16	1	0	2.196705	-2.620147	-4.606370
17	6	0	3.099961	-0.366532	-2.239944
18	1	0	3.796449	-0.750302	-4.236756
19	1	0	3.785028	0.461166	-2.087201
20	6	0	-3.502988	-3.438104	-2.177388
21	1	0	-1.578472	-4.266153	-1.780630
22	6	0	-4.368884	-2.369701	-1.970502
23	1	0	-3.823655	-4.297667	-2.757299
24	6	0	-3.943721	-1.282756	-1.216195
25	1	0	-5.371341	-2.384783	-2.385530
26	1	0	-4.624466	-0.455308	-1.044074
27	1	0	-0.340809	-4.786615	0.614526
28	1	0	1.375382	-4.384706	0.495567
29	1	0	0.473501	-4.795449	-0.959563
30	6	0	3.631617	-0.385261	1.294460
31	6	0	5.779374	-1.273893	2.862559
32	6	0	4.559680	-1.293987	0.778052
33	6	0	3.788404	0.063524	2.613103
34	6	0	4.858182	-0.368999	3.387236

35	6	0	5.624676	-1.737030	1.560432
36	1	0	4.450141	-1.659033	-0.237280
37	1	0	3.063352	0.754465	3.033759
38	1	0	4.968053	-0.007870	4.404550
39	1	0	6.335086	-2.445692	1.147068
40	1	0	6.609475	-1.619743	3.469570
41	6	0	2.677616	1.913734	-0.132136
42	6	0	3.302094	4.518709	-0.943058
43	6	0	1.668233	2.789095	-0.548525
44	6	0	4.002422	2.362980	-0.111856
45	6	0	4.310412	3.660769	-0.512904
46	6	0	1.980256	4.079350	-0.962266
47	1	0	0.635681	2.451724	-0.535709
48	1	0	4.793287	1.700515	0.224543
49	1	0	5.340761	4.000854	-0.488491
50	1	0	1.186516	4.743328	-1.288339
51	1	0	3.544927	5.529419	-1.254656
52	6	0	-2.344443	1.635765	-0.784343
53	6	0	-2.444890	3.899126	-2.443259
54	6	0	-2.386457	1.498840	-2.175445
55	6	0	-2.337535	2.927338	-0.236891
56	6	0	-2.398141	4.047241	-1.057742
57	6	0	-2.433345	2.623452	-2.996691
58	1	0	-2.380681	0.510819	-2.621740
59	1	0	-2.285099	3.054847	0.840202
60	1	0	-2.404494	5.037874	-0.614571
61	1	0	-2.463486	2.497301	-4.074044
62	1	0	-2.486856	4.773077	-3.084719
63	6	0	-3.520549	0.404025	1.537005
64	6	0	-5.571312	0.552662	3.439733
65	6	0	-4.683175	1.136232	1.272224
66	6	0	-3.395109	-0.241537	2.772366
67	6	0	-4.416255	-0.174691	3.714478
68	6	0	-5.700419	1.210513	2.219550
69	1	0	-4.788468	1.663426	0.329654
70	1	0	-2.484412	-0.793637	2.988431
71	1	0	-4.305132	-0.682127	4.667060
72	1	0	-6.595513	1.784789	2.003354
73	1	0	-6.365108	0.613222	4.176928

Int1

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-2.172639	0.109447	0.141860
2	46	0	-0.012964	-0.503602	-0.516702
3	15	0	2.086143	0.282358	0.211088
4	14	0	-0.077405	1.531962	-2.169070
5	1	0	0.146255	0.011777	-2.334580
6	6	0	-2.778173	1.447527	-0.987827
7	6	0	1.020070	2.579545	-1.005987
8	6	0	0.436622	2.096578	-3.908996
9	6	0	1.931577	2.101642	-0.042990
10	6	0	0.891755	3.969417	-1.152148
11	6	0	-1.906602	2.011668	-1.942695
12	6	0	-2.419438	3.015329	-2.781359
13	6	0	1.624776	4.861587	-0.376506
14	1	0	0.187998	4.369724	-1.877420
15	6	0	2.525909	4.375433	0.564719
16	1	0	1.489745	5.930802	-0.504960
17	6	0	2.677219	3.002581	0.725838
18	1	0	3.104813	5.059989	1.176148
19	1	0	3.372793	2.623362	1.467423
20	6	0	-3.735662	3.454158	-2.687069

21	1	0	-1.780149	3.459126	-3.537972
22	6	0	-4.582762	2.888018	-1.741261
23	1	0	-4.099201	4.227783	-3.355868
24	6	0	-4.102619	1.889968	-0.901735
25	1	0	-5.614670	3.213932	-1.660953
26	1	0	-4.772713	1.438977	-0.178218
27	1	0	-0.214439	1.662371	-4.673441
28	1	0	1.455729	1.746962	-4.100009
29	1	0	0.440041	3.182732	-4.038506
30	5	0	0.283878	-2.772208	-1.498940
31	5	0	0.307895	-2.945687	0.215993
32	8	0	-0.784073	-3.277481	0.988848
33	8	0	1.498224	-3.137775	0.891319
34	8	0	-0.839035	-2.927105	-2.290454
35	8	0	1.441829	-2.792807	-2.243641
36	6	0	-0.433574	-2.878020	-3.656910
37	6	0	1.101433	-2.973432	-3.613891
38	6	0	1.194445	-3.442570	2.250710
39	6	0	-0.314711	-3.738978	2.252322
40	6	0	3.644562	-0.142010	-0.666394
41	6	0	5.966374	-0.920782	-2.026966
42	6	0	4.443706	0.808991	-1.309210
43	6	0	4.015347	-1.492985	-0.723111
44	6	0	5.174393	-1.873902	-1.389903
45	6	0	5.595696	0.419369	-1.989087
46	1	0	4.168798	1.857520	-1.279033
47	1	0	3.388302	-2.241726	-0.250565
48	1	0	5.452290	-2.922384	-1.422569
49	1	0	6.204918	1.168106	-2.485320
50	1	0	6.865518	-1.222867	-2.554300
51	6	0	2.566972	0.170506	1.983101
52	6	0	3.139263	0.025235	4.722364
53	6	0	1.550046	0.332841	2.932732
54	6	0	3.871592	-0.072050	2.422561
55	6	0	4.152820	-0.149521	3.785493
56	6	0	1.836407	0.271592	4.291807
57	1	0	0.530210	0.502519	2.600260
58	1	0	4.668839	-0.206591	1.699839
59	1	0	5.169101	-0.344295	4.112871
60	1	0	1.036984	0.410149	5.012272
61	1	0	3.361723	-0.032760	5.782939
62	6	0	-2.224600	0.924012	1.790721
63	6	0	-2.100896	2.083986	4.345311
64	6	0	-2.133263	2.311571	1.940189
65	6	0	-2.239988	0.124116	2.942745
66	6	0	-2.190022	0.699643	4.207580
67	6	0	-2.067592	2.884541	3.208180
68	1	0	-2.112015	2.949032	1.063234
69	1	0	-2.301317	-0.955101	2.843403
70	1	0	-2.220540	0.065227	5.087873
71	1	0	-1.994999	3.962959	3.304042
72	1	0	-2.058238	2.533404	5.331849
73	6	0	-3.612911	-1.034203	0.219677
74	6	0	-5.776797	-2.811330	0.168280
75	6	0	-4.707437	-0.847495	1.073590
76	6	0	-3.608380	-2.130764	-0.648482
77	6	0	-4.688871	-3.007953	-0.676870
78	6	0	-5.781819	-1.731540	1.047492
79	1	0	-4.716348	-0.017344	1.772344
80	1	0	-2.748758	-2.307438	-1.286841
81	1	0	-4.670620	-3.856390	-1.353064
82	1	0	-6.622544	-1.576333	1.716132
83	1	0	-6.614236	-3.501358	0.149901
84	1	0	1.589707	-2.201945	-4.214181
85	1	0	1.469246	-3.950947	-3.943725
86	1	0	-0.777643	-1.935548	-4.094627
87	1	0	-0.899533	-3.703742	-4.200601

88	1	0	-0.531954	-4.809109	2.339384
89	1	0	-0.844805	-3.216539	3.052958
90	1	0	1.449397	-2.579514	2.872450
91	1	0	1.796158	-4.296479	2.572554

TS2

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	2.125042	-0.221029	0.066013
2	46	0	-0.078383	0.652344	-0.697739
3	15	0	-1.971152	-0.506857	0.157011
4	14	0	0.023175	-1.205557	-2.182362
5	1	0	0.275432	1.104368	-2.219592
6	6	0	2.725335	-1.412955	-1.213957
7	6	0	-0.955160	-2.604339	-1.310436
8	6	0	-0.628746	-1.113441	-3.954661
9	6	0	-1.811498	-2.291481	-0.242437
10	6	0	-0.835086	-3.950068	-1.682551
11	6	0	1.829081	-1.796494	-2.227573
12	6	0	2.297051	-2.652275	-3.236150
13	6	0	-1.524052	-4.950981	-1.004272
14	1	0	-0.172761	-4.226251	-2.498556
15	6	0	-2.357865	-4.623349	0.062926
16	1	0	-1.402584	-5.988735	-1.298817
17	6	0	-2.506037	-3.293597	0.442387
18	1	0	-2.887701	-5.402531	0.601240
19	1	0	-3.152030	-3.035575	1.275623
20	6	0	3.603774	-3.127596	-3.235529
21	1	0	1.631822	-2.944569	-4.043937
22	6	0	4.476468	-2.751309	-2.217503
23	1	0	3.944528	-3.784154	-4.029982
24	6	0	4.039043	-1.894298	-1.214707
25	1	0	5.499356	-3.113601	-2.211754
26	1	0	4.731128	-1.584748	-0.439165
27	1	0	-0.007841	-0.448428	-4.560868
28	1	0	-1.644974	-0.710233	-3.948331
29	1	0	-0.662979	-2.095198	-4.438071
30	5	0	-0.349766	2.644617	-1.341517
31	5	0	-0.272122	2.242535	0.751616
32	8	0	0.772728	2.495699	1.619531
33	8	0	-1.446482	2.818532	1.205287
34	8	0	0.612572	3.634534	-1.509761
35	8	0	-1.563081	3.039419	-1.876355
36	6	0	0.054167	4.661515	-2.323761
37	6	0	-1.454777	4.399313	-2.275238
38	6	0	-1.217093	3.349247	2.510001
39	6	0	0.309916	3.372720	2.644488
40	6	0	-3.570346	-0.025601	-0.607679
41	6	0	-5.978995	0.818539	-1.754086
42	6	0	-4.403598	-0.940981	-1.257909
43	6	0	-3.948653	1.322074	-0.546351
44	6	0	-5.150663	1.734764	-1.109205
45	6	0	-5.600864	-0.517611	-1.831178
46	1	0	-4.119875	-1.985595	-1.319493
47	1	0	-3.292276	2.042600	-0.071028
48	1	0	-5.435465	2.780443	-1.054474
49	1	0	-6.237265	-1.236912	-2.336441
50	1	0	-6.912507	1.146843	-2.199617
51	6	0	-2.359629	-0.486951	1.952751
52	6	0	-2.824644	-0.517645	4.713073
53	6	0	-1.288877	-0.519241	2.852311
54	6	0	-3.666344	-0.462080	2.450463
55	6	0	-3.895205	-0.474943	3.824409

56	6	0	-1.520504	-0.542089	4.223708
57	1	0	-0.271263	-0.521136	2.475391
58	1	0	-4.505414	-0.423681	1.764358
59	1	0	-4.913410	-0.451178	4.199142
60	1	0	-0.677941	-0.577996	4.906259
61	1	0	-3.005972	-0.528994	5.782979
62	6	0	2.294065	-1.158961	1.635302
63	6	0	2.354314	-2.529963	4.083239
64	6	0	2.221915	-2.555638	1.671663
65	6	0	2.380164	-0.455656	2.846372
66	6	0	2.420325	-1.138033	4.057899
67	6	0	2.249277	-3.233720	2.887735
68	1	0	2.147246	-3.116642	0.746404
69	1	0	2.416774	0.628757	2.831641
70	1	0	2.505864	-0.580265	4.985332
71	1	0	2.193406	-4.317314	2.897122
72	1	0	2.384103	-3.061053	5.028841
73	6	0	3.518042	0.977419	0.165765
74	6	0	5.619048	2.828200	0.134305
75	6	0	4.686777	0.738823	0.899510
76	6	0	3.408148	2.160367	-0.569982
77	6	0	4.456451	3.075869	-0.589035
78	6	0	5.729899	1.659568	0.883460
79	1	0	4.778628	-0.160031	1.500348
80	1	0	2.490857	2.376232	-1.106348
81	1	0	4.354187	3.991512	-1.162178
82	1	0	6.629219	1.463419	1.458560
83	1	0	6.432898	3.546101	0.123158
84	1	0	-1.945366	4.540745	-3.241433
85	1	0	-1.956837	5.033455	-1.534531
86	1	0	0.454940	4.571506	-3.340200
87	1	0	0.336474	5.639543	-1.926015
88	1	0	0.728700	4.370600	2.473808
89	1	0	0.656090	3.014284	3.617157
90	1	0	-1.687712	2.688275	3.244965
91	1	0	-1.670844	4.340395	2.586679

D

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-2.258220	0.076665	-0.086964
2	46	0	-0.014202	-0.259049	-0.370657
3	15	0	2.209061	0.116909	0.033308
4	14	0	0.039988	2.114313	-0.682903
5	6	0	-2.759686	1.842113	-0.318549
6	6	0	1.380781	2.727746	0.530452
7	6	0	0.532125	2.775498	-2.397076
8	6	0	2.390026	1.783454	0.818900
9	6	0	1.481541	3.992257	1.120703
10	6	0	-1.725306	2.791294	-0.417153
11	6	0	-2.085206	4.144054	-0.505773
12	6	0	2.534626	4.311792	1.974690
13	1	0	0.716699	4.738930	0.927261
14	6	0	3.522306	3.369601	2.246487
15	1	0	2.581228	5.293890	2.434900
16	6	0	3.452555	2.105333	1.667374
17	1	0	4.338486	3.611792	2.919280
18	1	0	4.209859	1.363459	1.899993
19	6	0	-3.417695	4.542236	-0.504341
20	1	0	-1.312496	4.901653	-0.604191
21	6	0	-4.429445	3.586084	-0.437232
22	1	0	-3.670893	5.595317	-0.576871
23	6	0	-4.101833	2.238274	-0.347235

24	1	0	-5.470865	3.890150	-0.459502
25	1	0	-4.891468	1.495249	-0.301755
26	1	0	-0.169828	2.421442	-3.157322
27	1	0	1.532286	2.431601	-2.673166
28	1	0	0.530432	3.870581	-2.422129
29	5	0	0.053765	-2.387452	-0.358653
30	8	0	-0.270164	-3.311410	0.628762
31	8	0	0.507064	-3.051896	-1.496569
32	6	0	0.383721	-4.460421	-1.305186
33	6	0	0.089775	-4.620991	0.190693
34	6	0	3.279725	0.144982	-1.451871
35	6	0	4.843620	0.085207	-3.766072
36	6	0	4.264485	1.114881	-1.661883
37	6	0	3.073559	-0.851021	-2.415854
38	6	0	3.859200	-0.879743	-3.563166
39	6	0	5.042936	1.082898	-2.816741
40	1	0	4.415165	1.901147	-0.929559
41	1	0	2.293597	-1.592887	-2.264267
42	1	0	3.694631	-1.653412	-4.305904
43	1	0	5.802038	1.842003	-2.974694
44	1	0	5.448933	0.063749	-4.666393
45	6	0	3.079368	-1.011908	1.188475
46	6	0	4.316939	-2.699765	3.040016
47	6	0	2.323004	-1.650335	2.176554
48	6	0	4.458107	-1.238537	1.124963
49	6	0	5.072552	-2.080848	2.047994
50	6	0	2.942321	-2.484221	3.101941
51	1	0	1.246279	-1.512704	2.193626
52	1	0	5.049926	-0.767455	0.346767
53	1	0	6.141722	-2.256357	1.988015
54	1	0	2.347063	-2.974911	3.864783
55	1	0	4.797353	-3.357170	3.757348
56	6	0	-2.712258	-0.255943	1.663383
57	6	0	-3.344769	-0.855897	4.324219
58	6	0	-3.234184	0.729321	2.507186
59	6	0	-2.492788	-1.543948	2.171001
60	6	0	-2.816591	-1.839201	3.490351
61	6	0	-3.546799	0.428356	3.831182
62	1	0	-3.394801	1.734728	2.136652
63	1	0	-2.042325	-2.305008	1.542877
64	1	0	-2.643472	-2.840748	3.870416
65	1	0	-3.947798	1.203855	4.475567
66	1	0	-3.589486	-1.088467	5.355545
67	6	0	-3.472542	-0.890247	-1.059303
68	6	0	-5.252125	-2.329053	-2.663448
69	6	0	-4.746545	-1.215998	-0.582846
70	6	0	-3.090893	-1.310651	-2.337501
71	6	0	-3.980018	-2.019534	-3.138512
72	6	0	-5.631489	-1.932378	-1.383885
73	1	0	-5.039184	-0.926532	0.421474
74	1	0	-2.084980	-1.096873	-2.687020
75	1	0	-3.674679	-2.340851	-4.128755
76	1	0	-6.616267	-2.185749	-1.005128
77	1	0	-5.942993	-2.889094	-3.285045
78	1	0	-0.731415	-5.314331	0.391663
79	1	0	0.969065	-4.955309	0.752512
80	1	0	1.309001	-4.955454	-1.612303
81	1	0	-0.432574	-4.838720	-1.930843

E

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	46	0	-0.029628	-0.537261	-0.713489

2	15	0	-0.125409	-1.718415	-2.746448
3	15	0	-1.976705	0.287179	0.298303
4	6	0	-1.932499	2.128526	0.363040
5	6	0	-1.043582	2.762025	-0.522943
6	6	0	-0.989091	4.162467	-0.503155
7	1	0	-0.305037	4.681447	-1.169611
8	6	0	-1.774960	4.907104	0.370989
9	1	0	-1.703239	5.990487	0.378634
10	6	0	-2.647779	4.261182	1.244378
11	1	0	-3.257907	4.837109	1.932796
12	6	0	-2.729490	2.873017	1.239440
13	1	0	-3.401233	2.368831	1.926881
14	14	0	0.004869	1.669901	-1.703743
15	6	0	-0.628917	2.169437	-3.432827
16	1	0	-0.561094	3.251926	-3.587418
17	1	0	-1.684273	1.899711	-3.534500
18	1	0	-0.075362	1.685795	-4.242660
19	15	0	2.075130	0.154815	0.157908
20	6	0	2.716647	1.624519	-0.772794
21	6	0	1.804207	2.307705	-1.597562
22	6	0	2.271111	3.423035	-2.309313
23	1	0	1.593949	3.961168	-2.966787
24	6	0	3.590474	3.851449	-2.208988
25	1	0	3.928943	4.711814	-2.778164
26	6	0	4.478690	3.167844	-1.382550
27	1	0	5.512035	3.490009	-1.303711
28	6	0	4.041353	2.060529	-0.664772
29	1	0	4.743812	1.525478	-0.035754
30	6	0	-3.522999	-0.094547	-0.621116
31	6	0	-3.864835	-1.444176	-0.793729
32	1	0	-3.217526	-2.213875	-0.381967
33	6	0	-5.012330	-1.792167	-1.497626
34	1	0	-5.272229	-2.839302	-1.617287
35	6	0	-5.822530	-0.803772	-2.056216
36	1	0	-6.713413	-1.078351	-2.611548
37	6	0	-5.481470	0.534966	-1.899391
38	1	0	-6.105533	1.310347	-2.332020
39	6	0	-4.340922	0.890509	-1.180208
40	1	0	-4.089416	1.937819	-1.053261
41	6	0	-2.437916	-0.175659	2.019929
42	6	0	-3.761027	-0.352947	2.438945
43	1	0	-4.573183	-0.250041	1.727460
44	6	0	-4.043425	-0.671047	3.765348
45	1	0	-5.073868	-0.810750	4.076208
46	6	0	-3.010461	-0.807954	4.688213
47	1	0	-3.232921	-1.054448	5.721441
48	6	0	-1.691121	-0.630924	4.278538
49	1	0	-0.877326	-0.733267	4.988798
50	6	0	-1.405817	-0.324226	2.952183
51	1	0	-0.375548	-0.207623	2.633300
52	6	0	3.488657	-1.029577	0.109554
53	6	0	3.410421	-2.103925	-0.778776
54	1	0	2.496633	-2.232495	-1.348777
55	6	0	4.463012	-3.004828	-0.907194
56	1	0	4.384246	-3.833214	-1.604030
57	6	0	5.608440	-2.851121	-0.131795
58	1	0	6.429112	-3.554906	-0.224583
59	6	0	5.690454	-1.797727	0.774984
60	1	0	6.574172	-1.679955	1.393792
61	6	0	4.638744	-0.894172	0.896747
62	1	0	4.706323	-0.092809	1.624955
63	6	0	2.140541	0.744843	1.900889
64	6	0	1.995773	2.101534	2.210612
65	1	0	1.908332	2.832106	1.413937
66	6	0	1.964661	2.524906	3.536751
67	1	0	1.850875	3.581034	3.758095
68	6	0	2.084708	1.602978	4.571733

69	1	0	2.068465	1.935878	5.604320
70	6	0	2.223282	0.249183	4.272951
71	1	0	2.317682	-0.477979	5.073561
72	6	0	2.241418	-0.180622	2.949627
73	1	0	2.320299	-1.237939	2.722382
74	5	0	-0.152367	-2.300397	0.431798
75	8	0	0.754900	-2.703949	1.401717
76	8	0	-1.206597	-3.210821	0.362243
77	6	0	0.347499	-3.956918	1.946183
78	6	0	-1.077030	-4.161725	1.418358
79	1	0	1.036083	-4.737636	1.603881
80	1	0	-1.247810	-5.169574	1.030142
81	1	0	-1.833683	-3.950604	2.181411
82	1	0	0.392129	-3.914277	3.037710
83	6	0	-1.639459	-1.481398	-3.763691
84	1	0	-1.599391	-2.076162	-4.681656
85	1	0	-2.516392	-1.768579	-3.181429
86	1	0	-1.739813	-0.426743	-4.022317
87	6	0	1.187401	-1.354223	-3.989773
88	1	0	1.048971	-1.939585	-4.904196
89	1	0	1.168018	-0.291701	-4.236907
90	1	0	2.169638	-1.576827	-3.568283
91	6	0	-0.039853	-3.559687	-2.707967
92	1	0	-0.138750	-3.989074	-3.709691
93	1	0	0.914462	-3.874253	-2.278843
94	1	0	-0.834221	-3.933637	-2.060564

TS1

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	2.123556	0.072855	-0.272435
2	46	0	-0.038627	-0.222047	-1.172178
3	15	0	-2.149026	0.152569	-0.221689
4	14	0	-0.139151	-2.006312	0.238004
5	1	0	-0.010461	-0.820982	-2.788405
6	6	0	2.610377	-1.402310	0.703654
7	6	0	-1.331815	-1.614293	1.675236
8	6	0	-0.755247	-3.517071	-0.696538
9	6	0	-2.264490	-0.586849	1.452362
10	6	0	-1.334902	-2.256159	2.918068
11	6	0	1.597069	-2.348714	0.920635
12	6	0	1.916203	-3.518663	1.623959
13	6	0	-2.224319	-1.868286	3.918103
14	1	0	-0.619190	-3.046267	3.125579
15	6	0	-3.126270	-0.832022	3.690214
16	1	0	-2.200937	-2.362338	4.884172
17	6	0	-3.151938	-0.190958	2.454500
18	1	0	-3.802216	-0.516006	4.478052
19	1	0	-3.836241	0.634949	2.286254
20	6	0	3.201620	-3.730383	2.112237
21	1	0	1.160022	-4.282788	1.781869
22	6	0	4.196339	-2.779191	1.893851
23	1	0	3.432857	-4.642281	2.653302
24	6	0	3.904667	-1.619899	1.183894
25	1	0	5.201634	-2.947583	2.265651
26	1	0	4.686826	-0.892893	0.992841
27	1	0	-0.087199	-3.732143	-1.532500
28	1	0	-1.753411	-3.330940	-1.098622
29	1	0	-0.803678	-4.392446	-0.038608
30	6	0	-3.612030	-0.479794	-1.133542
31	6	0	-5.750585	-1.460227	-2.640426
32	6	0	-4.891160	-0.568777	-0.569943
33	6	0	-3.411356	-0.895980	-2.453330

34	6	0	-4.480960	-1.380759	-3.203104
35	6	0	-5.954255	-1.056531	-1.321591
36	1	0	-5.058515	-0.267528	0.458362
37	1	0	-2.404549	-0.849032	-2.866385
38	1	0	-4.315995	-1.703106	-4.225918
39	1	0	-6.941779	-1.125998	-0.877234
40	1	0	-6.582016	-1.842655	-3.223678
41	6	0	-2.464355	1.939843	0.007550
42	6	0	-2.786301	4.695125	0.358709
43	6	0	-1.567248	2.662707	0.806490
44	6	0	-3.512777	2.613528	-0.625772
45	6	0	-3.670017	3.986297	-0.448507
46	6	0	-1.734390	4.029898	0.986639
47	1	0	-0.734060	2.150906	1.278648
48	1	0	-4.206017	2.066936	-1.255233
49	1	0	-4.486483	4.500359	-0.944899
50	1	0	-1.033588	4.576183	1.608773
51	1	0	-2.911480	5.764430	0.493532
52	6	0	2.364520	1.494313	0.861376
53	6	0	2.475651	3.733348	2.548562
54	6	0	2.331594	1.340311	2.252549
55	6	0	2.443858	2.788518	0.327476
56	6	0	2.502767	3.896893	1.165252
57	6	0	2.388747	2.452373	3.087563
58	1	0	2.264000	0.347601	2.684599
59	1	0	2.467883	2.928820	-0.748668
60	1	0	2.571578	4.890682	0.734980
61	1	0	2.369428	2.315033	4.163822
62	1	0	2.524395	4.598248	3.201712
63	6	0	3.476446	0.288041	-1.498172
64	6	0	5.497151	0.460574	-3.419621
65	6	0	4.701843	0.889496	-1.182953
66	6	0	3.266592	-0.212142	-2.786728
67	6	0	4.278075	-0.128890	-3.740211
68	6	0	5.706717	0.973423	-2.140927
69	1	0	4.865155	1.308353	-0.195063
70	1	0	2.295413	-0.642191	-3.026854
71	1	0	4.106469	-0.517764	-4.738554
72	1	0	6.652416	1.443154	-1.890519
73	1	0	6.281838	0.529741	-4.166114

C

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-2.257249	0.134974	0.262684
2	46	0	-0.004431	0.208113	0.662339
3	15	0	2.235769	0.195601	0.195440
4	14	0	0.055153	-1.833623	-0.528927
5	1	0	-0.046216	1.641235	1.498503
6	6	0	-2.720975	-1.283849	-0.818092
7	6	0	1.498805	-1.626843	-1.767327
8	6	0	0.386264	-3.451644	0.413803
9	6	0	2.499438	-0.707282	-1.392279
10	6	0	1.675480	-2.324931	-2.968280
11	6	0	-1.668876	-2.077337	-1.317316
12	6	0	-1.999468	-3.107175	-2.209657
13	6	0	2.790487	-2.113465	-3.774550
14	1	0	0.923476	-3.036727	-3.295005
15	6	0	3.768076	-1.199487	-3.388431
16	1	0	2.894108	-2.656228	-4.708910
17	6	0	3.624406	-0.496389	-2.196396
18	1	0	4.634835	-1.026895	-4.017914

19	1	0	4.373645	0.233302	-1.903815
20	6	0	-3.316348	-3.351028	-2.585031
21	1	0	-1.219299	-3.753715	-2.601019
22	6	0	-4.347167	-2.584050	-2.046412
23	1	0	-3.543538	-4.154471	-3.278665
24	6	0	-4.050739	-1.555975	-1.158694
25	1	0	-5.378707	-2.789913	-2.312773
26	1	0	-4.855010	-0.965620	-0.730561
27	1	0	-0.377347	-3.605472	1.181504
28	1	0	1.358834	-3.403005	0.911417
29	1	0	0.383261	-4.325682	-0.245602
30	6	0	3.271831	-0.652519	1.438558
31	6	0	4.774871	-1.871930	3.453062
32	6	0	4.339846	-1.491809	1.109182
33	6	0	2.953802	-0.438472	2.786109
34	6	0	3.707812	-1.041331	3.787253
35	6	0	5.086259	-2.099429	2.115414
36	1	0	4.579120	-1.680986	0.068126
37	1	0	2.107354	0.195340	3.035199
38	1	0	3.455633	-0.870002	4.828414
39	1	0	5.910584	-2.754156	1.852587
40	1	0	5.358673	-2.347754	4.234123
41	6	0	3.065014	1.808152	-0.077097
42	6	0	4.223810	4.307857	-0.550764
43	6	0	2.395610	2.762913	-0.851796
44	6	0	4.313309	2.120123	0.464833
45	6	0	4.888175	3.368136	0.228990
46	6	0	2.976106	4.001200	-1.092813
47	1	0	1.410834	2.538015	-1.249749
48	1	0	4.839867	1.391276	1.071310
49	1	0	5.856797	3.602083	0.658446
50	1	0	2.449375	4.733746	-1.695399
51	1	0	4.670917	5.279768	-0.731494
52	6	0	-2.694857	1.631618	-0.724872
53	6	0	-3.290737	3.985855	-2.121544
54	6	0	-3.295511	1.574832	-1.985509
55	6	0	-2.382479	2.882986	-0.175948
56	6	0	-2.689173	4.049342	-0.865500
57	6	0	-3.586948	2.747980	-2.680321
58	1	0	-3.532573	0.617319	-2.434103
59	1	0	-1.868926	2.928402	0.779006
60	1	0	-2.445659	5.010743	-0.425265
61	1	0	-4.045017	2.687475	-3.662141
62	1	0	-3.516963	4.897859	-2.664242
63	6	0	-3.484874	0.119250	1.614845
64	6	0	-5.305535	-0.018968	3.728722
65	6	0	-4.731684	0.744468	1.512736
66	6	0	-3.151789	-0.559883	2.791088
67	6	0	-4.061086	-0.633845	3.840576
68	6	0	-5.637642	0.672604	2.566982
69	1	0	-4.985794	1.300632	0.616233
70	1	0	-2.171589	-1.017816	2.882664
71	1	0	-3.793463	-1.160751	4.750297
72	1	0	-6.602102	1.162497	2.482843
73	1	0	-6.012309	-0.069629	4.550372

Int2

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			Z
			X	Y		
1	15	0	-2.341273	0.227602	-0.002661	
2	15	0	2.110221	0.602562	0.190376	
3	14	0	-0.159679	1.953425	-1.436643	
4	6	0	-2.890968	1.864530	-0.641627	

5	6	0	1.209605	3.071969	-0.719425
6	6	0	0.156908	1.822799	-3.301849
7	6	0	2.249714	2.426403	-0.025011
8	6	0	1.290271	4.463002	-0.871508
9	6	0	-1.911063	2.680392	-1.235290
10	6	0	-2.314243	3.925316	-1.740589
11	6	0	2.356765	5.187432	-0.349499
12	1	0	0.503587	4.996671	-1.395767
13	6	0	3.378332	4.531520	0.334323
14	1	0	2.390593	6.265591	-0.470073
15	6	0	3.325895	3.152259	0.496201
16	1	0	4.207935	5.094717	0.748703
17	1	0	4.111504	2.643485	1.045375
18	6	0	-3.634773	4.350705	-1.650441
19	1	0	-1.591453	4.570247	-2.231812
20	6	0	-4.594184	3.525875	-1.066114
21	1	0	-3.921852	5.318852	-2.048274
22	6	0	-4.225190	2.281564	-0.570538
23	1	0	-5.628443	3.848175	-1.006269
24	1	0	-4.977542	1.632054	-0.135521
25	1	0	-0.584758	1.170782	-3.770314
26	1	0	1.148934	1.404087	-3.491451
27	1	0	0.103658	2.803310	-3.786981
28	46	0	-0.062268	-0.055729	-0.241901
29	1	0	0.005675	-1.489180	0.697130
30	5	0	0.333911	-2.877410	0.335340
31	5	0	0.614699	-2.948598	-1.362315
32	8	0	1.610463	-3.726993	-1.910480
33	8	0	-0.070980	-2.253696	-2.350751
34	8	0	1.487478	-3.161639	1.135189
35	8	0	-0.792688	-3.573882	0.905277
36	6	0	0.999351	-3.552735	2.399255
37	6	0	-0.342569	-4.215786	2.081506
38	6	0	0.432961	-2.645740	-3.626345
39	6	0	1.683786	-3.479416	-3.309037
40	1	0	-0.219593	-5.292480	1.894857
41	1	0	1.711595	-4.227117	2.885169
42	1	0	0.859036	-2.672527	3.045238
43	1	0	-1.074536	-4.096847	2.890024
44	1	0	1.706852	-4.429571	-3.850065
45	1	0	-0.334308	-3.228633	-4.148149
46	1	0	2.609813	-2.935613	-3.524678
47	1	0	0.652960	-1.755593	-4.220930
48	6	0	3.481558	-0.118509	-0.780585
49	6	0	5.468736	-1.334872	-2.321190
50	6	0	4.218347	0.633517	-1.701162
51	6	0	3.738605	-1.489711	-0.640203
52	6	0	4.732439	-2.087666	-1.408288
53	6	0	5.208972	0.024490	-2.467568
54	1	0	4.024001	1.694316	-1.816617
55	1	0	3.161890	-2.090597	0.059495
56	1	0	4.919746	-3.149970	-1.295940
57	1	0	5.778411	0.616119	-3.176948
58	1	0	6.241674	-1.807588	-2.918542
59	6	0	2.587890	0.329695	1.936784
60	6	0	3.230973	0.053621	4.641555
61	6	0	3.920083	0.174475	2.332274
62	6	0	1.579469	0.330109	2.905299
63	6	0	1.901917	0.199579	4.252060
64	6	0	4.237733	0.036111	3.680465
65	1	0	4.707745	0.142348	1.586753
66	1	0	0.542039	0.411476	2.595324
67	1	0	1.110772	0.200182	4.994375
68	1	0	5.273270	-0.091307	3.978244
69	1	0	3.481174	-0.056466	5.691619
70	6	0	-2.679404	0.258861	1.797321
71	6	0	-3.075164	0.186832	4.562192

72	6	0	-3.061463	1.413734	2.483725
73	6	0	-2.480623	-0.935335	2.506551
74	6	0	-2.687631	-0.966502	3.880512
75	6	0	-3.256658	1.375245	3.863422
76	1	0	-3.206096	2.344011	1.945751
77	1	0	-2.151381	-1.828627	1.980217
78	1	0	-2.539369	-1.894484	4.422987
79	1	0	-3.552242	2.277596	4.388498
80	1	0	-3.231419	0.157771	5.635627
81	6	0	-3.565509	-0.966740	-0.649339
82	6	0	-5.417245	-2.732086	-1.764270
83	6	0	-3.237962	-1.694321	-1.796497
84	6	0	-4.816724	-1.147769	-0.048454
85	6	0	-5.738974	-2.025376	-0.607853
86	6	0	-4.166615	-2.569777	-2.352185
87	1	0	-2.243395	-1.604576	-2.221172
88	1	0	-5.061883	-0.620596	0.867995
89	1	0	-6.705924	-2.164084	-0.135569
90	1	0	-3.904158	-3.138749	-3.237854
91	1	0	-6.136223	-3.420489	-2.196183

TS3

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-2.136197	-0.461652	-0.134648
2	15	0	2.090104	-0.513750	-0.154282
3	14	0	0.021544	-0.137367	2.107025
4	6	0	-2.685605	-0.854913	1.575310
5	6	0	1.081256	-1.729064	2.091338
6	6	0	0.694858	0.990336	3.466930
7	6	0	1.990338	-1.907622	1.034532
8	6	0	0.983576	-2.741927	3.052777
9	6	0	-1.737191	-0.672074	2.593729
10	6	0	-2.131766	-0.920101	3.916043
11	6	0	1.749070	-3.901480	2.957697
12	1	0	0.280002	-2.639921	3.874513
13	6	0	2.632636	-4.069061	1.894301
14	1	0	1.645992	-4.682105	3.704939
15	6	0	2.758065	-3.070606	0.932594
16	1	0	3.218512	-4.978601	1.809706
17	1	0	3.439528	-3.201462	0.097703
18	6	0	-3.423079	-1.343843	4.213915
19	1	0	-1.426533	-0.766112	4.728175
20	6	0	-4.349969	-1.527554	3.189818
21	1	0	-3.712028	-1.521810	5.244985
22	6	0	-3.983891	-1.280373	1.871617
23	1	0	-5.360434	-1.849296	3.419614
24	1	0	-4.714179	-1.398068	1.077806
25	1	0	0.012769	1.824794	3.647783
26	1	0	1.666255	1.394018	3.171888
27	1	0	0.824494	0.443906	4.406924
28	46	0	-0.016965	0.601596	-0.127025
29	1	0	-0.074004	1.069219	-1.778870
30	5	0	0.091524	2.416179	-1.429829
31	5	0	-0.015961	2.782994	0.520299
32	8	0	1.074497	3.454649	1.031456
33	8	0	-1.191531	3.236723	1.096177
34	8	0	1.323945	2.898332	-1.933507
35	8	0	-0.967565	3.148189	-2.017374
36	6	0	1.045262	3.791203	-2.995129
37	6	0	-0.405763	4.215553	-2.756131
38	6	0	-0.897914	4.322472	1.970360
39	6	0	0.639383	4.382600	2.019211

40	1	0	-0.460959	5.144007	-2.170266
41	1	0	1.747386	4.630075	-2.972874
42	1	0	1.158431	3.273015	-3.957331
43	1	0	-0.967934	4.363703	-3.682920
44	1	0	1.032048	5.375336	1.781116
45	1	0	-1.340357	5.238380	1.564324
46	1	0	1.039255	4.082422	2.992865
47	1	0	-1.347652	4.132749	2.949018
48	6	0	3.571534	0.421893	0.396997
49	6	0	5.806461	1.921538	1.158277
50	6	0	4.525499	-0.119818	1.266213
51	6	0	3.738347	1.728904	-0.077203
52	6	0	4.856773	2.466642	0.298337
53	6	0	5.636635	0.628724	1.645090
54	1	0	4.398908	-1.124287	1.654720
55	1	0	2.989510	2.172531	-0.726192
56	1	0	4.976415	3.478611	-0.074302
57	1	0	6.367582	0.199758	2.322927
58	1	0	6.672349	2.504749	1.455010
59	6	0	2.631523	-1.293836	-1.723258
60	6	0	3.342391	-2.567856	-4.109137
61	6	0	3.965241	-1.314361	-2.142033
62	6	0	1.655688	-1.907389	-2.516574
63	6	0	2.011468	-2.548377	-3.697276
64	6	0	4.315860	-1.947421	-3.332314
65	1	0	4.728368	-0.830844	-1.542054
66	1	0	0.615600	-1.874468	-2.207450
67	1	0	1.245226	-3.025905	-4.298902
68	1	0	5.352935	-1.952980	-3.651720
69	1	0	3.618484	-3.059709	-5.036163
70	6	0	-2.147457	-2.078185	-1.004406
71	6	0	-1.993877	-4.504598	-2.400126
72	6	0	-2.085416	-3.291755	-0.313418
73	6	0	-2.118088	-2.094304	-2.406346
74	6	0	-2.051917	-3.298963	-3.097341
75	6	0	-2.006200	-4.495895	-1.009399
76	1	0	-2.098744	-3.298020	0.770894
77	1	0	-2.154174	-1.158985	-2.956648
78	1	0	-2.045117	-3.295571	-4.182590
79	1	0	-1.957550	-5.429498	-0.458748
80	1	0	-1.937604	-5.444155	-2.939558
81	6	0	-3.580081	0.407640	-0.860967
82	6	0	-5.796012	1.815056	-1.822426
83	6	0	-3.618352	1.802706	-0.776588
84	6	0	-4.658900	-0.276339	-1.436600
85	6	0	-5.760240	0.425939	-1.915276
86	6	0	-4.725779	2.498260	-1.253596
87	1	0	-2.781426	2.343091	-0.349165
88	1	0	-4.634741	-1.357490	-1.523101
89	1	0	-6.588947	-0.113137	-2.362860
90	1	0	-4.742260	3.580997	-1.188648
91	1	0	-6.654033	2.362274	-2.199447

H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-1.974231	-0.730053	-0.277836
2	15	0	2.126115	-0.468205	-0.184561
3	14	0	-0.046231	0.484950	2.060173
4	6	0	-2.616725	-0.690714	1.452998
5	6	0	1.052283	-1.077639	2.287868
6	6	0	0.495293	1.656056	3.450984
7	6	0	1.951661	-1.525216	1.304673

8	6	0	0.930607	-1.840837	3.457522
9	6	0	-1.804414	-0.131420	2.456577
10	6	0	-2.318207	-0.074149	3.760040
11	6	0	1.655323	-3.014867	3.640023
12	1	0	0.234523	-1.528625	4.231683
13	6	0	2.526863	-3.453647	2.646789
14	1	0	1.530511	-3.593955	4.549730
15	6	0	2.677316	-2.707913	1.482322
16	1	0	3.085754	-4.374883	2.776341
17	1	0	3.353852	-3.048593	0.704828
18	6	0	-3.587217	-0.555992	4.064962
19	1	0	-1.721122	0.368232	4.552431
20	6	0	-4.376684	-1.111644	3.062244
21	1	0	-3.963151	-0.491618	5.081374
22	6	0	-3.891718	-1.175189	1.760968
23	1	0	-5.369989	-1.484915	3.289477
24	1	0	-4.516899	-1.590952	0.977596
25	1	0	-0.227193	2.460757	3.609604
26	1	0	1.457112	2.107084	3.194379
27	1	0	0.620485	1.116220	4.395080
28	46	0	0.019988	0.785349	-0.253879
29	1	0	-0.044114	1.189979	-2.045780
30	5	0	0.139849	2.422079	-2.028770
31	5	0	-0.542480	2.570968	0.708822
32	8	0	0.281366	3.687291	0.769943
33	8	0	-1.828889	2.886834	1.107611
34	8	0	1.360403	2.951096	-2.353389
35	8	0	-0.894871	3.311177	-2.184768
36	6	0	1.182677	4.359208	-2.504215
37	6	0	-0.336182	4.537891	-2.655160
38	6	0	-1.916358	4.293874	1.312428
39	6	0	-0.457673	4.766950	1.338728
40	1	0	-0.725814	5.367998	-2.061581
41	1	0	1.567257	4.855123	-1.608678
42	1	0	1.743473	4.703934	-3.375785
43	1	0	-0.638937	4.683855	-3.697256
44	1	0	-0.292226	5.677175	0.755592
45	1	0	-2.481998	4.737544	0.485739
46	1	0	-0.097171	4.945836	2.357907
47	1	0	-2.451131	4.496556	2.243656
48	6	0	3.615359	0.543462	0.204429
49	6	0	5.862171	2.143998	0.696278
50	6	0	4.533343	0.193271	1.200704
51	6	0	3.830132	1.712393	-0.535590
52	6	0	4.951591	2.500143	-0.295238
53	6	0	5.647714	0.991600	1.446163
54	1	0	4.375317	-0.701503	1.792559
55	1	0	3.108744	2.014843	-1.287185
56	1	0	5.107597	3.402264	-0.878134
57	1	0	6.347980	0.710423	2.226178
58	1	0	6.731030	2.765210	0.888418
59	6	0	2.755246	-1.624419	-1.468688
60	6	0	3.564830	-3.435725	-3.446054
61	6	0	4.093218	-1.683144	-1.870913
62	6	0	1.825760	-2.476915	-2.077159
63	6	0	2.229828	-3.382955	-3.050292
64	6	0	4.492569	-2.582256	-2.857522
65	1	0	4.824370	-1.024760	-1.414984
66	1	0	0.781547	-2.430935	-1.784219
67	1	0	1.497354	-4.043142	-3.502894
68	1	0	5.533285	-2.614843	-3.163647
69	1	0	3.879002	-4.136014	-4.213171
70	6	0	-1.882921	-2.528156	-0.648888
71	6	0	-1.507967	-5.239854	-1.281982
72	6	0	-1.705326	-3.479856	0.361504
73	6	0	-1.852562	-2.956511	-1.985005
74	6	0	-1.679128	-4.300548	-2.297184

75	6	0	-1.515936	-4.822776	0.045004
76	1	0	-1.714362	-3.170672	1.400755
77	1	0	-1.975755	-2.233478	-2.785669
78	1	0	-1.677122	-4.614002	-3.336392
79	1	0	-1.378227	-5.544832	0.843181
80	1	0	-1.367478	-6.287698	-1.525318
81	6	0	-3.429308	-0.182281	-1.264601
82	6	0	-5.619831	0.808654	-2.704583
83	6	0	-3.530690	1.183134	-1.553873
84	6	0	-4.438837	-1.045410	-1.708890
85	6	0	-5.525073	-0.552077	-2.425572
86	6	0	-4.621633	1.673279	-2.265348
87	1	0	-2.754017	1.860528	-1.216787
88	1	0	-4.371989	-2.109072	-1.506361
89	1	0	-6.298140	-1.233569	-2.765972
90	1	0	-4.683899	2.734408	-2.483213
91	1	0	-6.466223	1.191385	-3.265666

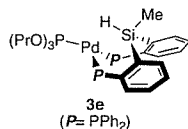
G

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	46	0	0.078287	-0.822051	-0.239252
2	14	0	0.038120	-0.568591	2.100430
3	15	0	-1.928134	0.665291	-0.140982
4	15	0	2.145175	0.392314	-0.098809
5	15	0	0.138547	-1.735696	-2.427693
6	5	0	-0.553366	-2.648595	0.520029
7	8	0	0.211417	-3.803158	0.342465
8	8	0	-1.785938	-2.976646	1.069204
9	6	0	-0.474682	-4.909662	0.924682
10	6	0	-1.898174	-4.393371	1.165095
11	6	0	0.616221	-1.807514	3.419514
12	1	0	0.702384	-1.341475	4.406508
13	1	0	1.602228	-2.197893	3.153400
14	1	0	-0.074892	-2.650938	3.498911
15	6	0	1.140673	0.989497	2.393942
16	6	0	2.038314	1.442575	1.407848
17	6	0	2.805832	2.594458	1.606674
18	1	0	3.481223	2.940658	0.830331
19	6	0	2.688311	3.315123	2.790959
20	1	0	3.275599	4.216053	2.937592
21	6	0	1.815120	2.876729	3.783202
22	1	0	1.716417	3.438319	4.706974
23	6	0	1.058160	1.725690	3.583300
24	1	0	0.366308	1.410564	4.359967
25	6	0	-1.729383	-0.025707	2.566009
26	6	0	-2.583070	0.499196	1.580162
27	6	0	-3.871862	0.931681	1.909144
28	1	0	-4.515690	1.350027	1.141516
29	6	0	-4.338797	0.824464	3.213802
30	1	0	-5.343249	1.153778	3.459767
31	6	0	-3.510954	0.293494	4.199953
32	1	0	-3.869960	0.203256	5.220640
33	6	0	-2.223134	-0.120171	3.875285
34	1	0	-1.593093	-0.536356	4.656433
35	6	0	3.586917	-0.687529	0.303847
36	6	0	4.856823	-0.167381	0.586325
37	1	0	5.028233	0.902926	0.535783
38	6	0	5.903680	-1.012661	0.934701
39	1	0	6.882607	-0.597719	1.152032
40	6	0	5.694341	-2.389027	1.012411
41	1	0	6.512033	-3.047320	1.287746
42	6	0	4.434650	-2.912931	0.744192

43	1	0	4.262280	-3.982228	0.811631
44	6	0	3.383486	-2.067126	0.392185
45	1	0	2.390014	-2.466625	0.204848
46	6	0	2.809377	1.491155	-1.415835
47	6	0	3.869131	1.105223	-2.245844
48	1	0	4.401960	0.181708	-2.047559
49	6	0	4.256220	1.900699	-3.322399
50	1	0	5.082163	1.584231	-3.951326
51	6	0	3.594833	3.095153	-3.587052
52	1	0	3.899912	3.715933	-4.422874
53	6	0	2.533050	3.485443	-2.773147
54	1	0	2.004168	4.411728	-2.972830
55	6	0	2.137557	2.687844	-1.705875
56	1	0	1.293735	2.995581	-1.097733
57	6	0	-3.269143	-0.013137	-1.194119
58	6	0	-4.085508	-1.054511	-0.735837
59	1	0	-3.983028	-1.405024	0.284555
60	6	0	-5.010431	-1.654787	-1.586165
61	1	0	-5.636949	-2.457942	-1.211440
62	6	0	-5.136758	-1.231247	-2.906298
63	1	0	-5.862569	-1.697585	-3.564172
64	6	0	-4.319434	-0.206214	-3.377606
65	1	0	-4.404241	0.130070	-4.406034
66	6	0	-3.388688	0.390323	-2.532479
67	1	0	-2.754928	1.184696	-2.914895
68	6	0	-2.108475	2.498785	-0.339470
69	6	0	-3.202653	3.145671	-0.923524
70	1	0	-4.021326	2.566235	-1.335601
71	6	0	-3.257277	4.536747	-0.980857
72	1	0	-4.113050	5.019709	-1.442033
73	6	0	-2.229939	5.304632	-0.442231
74	1	0	-2.276765	6.387775	-0.485845
75	6	0	-1.144564	4.672084	0.159088
76	1	0	-0.341890	5.257840	0.595340
77	6	0	-1.082673	3.283401	0.203918
78	1	0	-0.236187	2.799739	0.682718
79	1	0	0.025529	-5.191836	1.858023
80	1	0	-2.291464	-4.664944	2.148221
81	1	0	-2.601808	-4.750337	0.404141
82	1	0	-0.439130	-5.765700	0.245227
83	6	0	-1.259510	-2.803303	-2.961844
84	1	0	-1.123757	-3.158680	-3.987851
85	1	0	-1.318394	-3.662253	-2.290706
86	1	0	-2.196198	-2.247867	-2.891172
87	6	0	0.257267	-0.546520	-3.827251
88	1	0	0.346034	-1.058531	-4.790350
89	1	0	-0.635903	0.080709	-3.837903
90	1	0	1.124246	0.100403	-3.678694
91	6	0	1.569492	-2.841882	-2.753136
92	1	0	2.500388	-2.288956	-2.613327
93	1	0	1.543880	-3.655373	-2.025766
94	1	0	1.541367	-3.251299	-3.767516

Chapter 2-4

Procedure for the synthesis of *PSiP*-pincer type palladium complexes **3e**



Complex **3e** was prepared according to the similar procedure described for the preparation of complex **3d**.

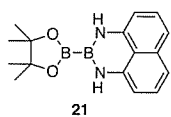
80.2 mg, 0.091 mmol, 45% yield from 141.7 mg (0.20 mmol) of complex **6a** and 68 μ l (0.30 mmol) $\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ and 0.2 ml LiBHET_3 (1.0 M sol. in THF, 0.20 mmol).

IR (ATR) 1584, 1479, 1433, 1379, 1367, 1104 cm^{-1} ; ^1H NMR (benzene- d_6 , 500 MHz) δ = -0.53 (1H, tdq, J = 33.6, 9.4, 2.0 Hz), 1.05 (18H, d, J = 6.7 Hz), 1.10 (3H, d, J = 2.0 Hz), 4.77 (3H, dq, J = 8.7, 6.0 Hz), 6.86 (4 H, t, J = 7.4 Hz), 6.89 (2H, t, J = 7.4 Hz), 6.92-7.01 (8H, m), 7.04-7.11 (6H, m), 7.28-7.33 (2H, m), 7.82-7.89 (6H, m); ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz) δ = 5.63 (t, J = 7.2 Hz), 24.6 (d, J = 3.5 Hz), 67.9 (d, J = 7.2 Hz), 127.9, 128.3, 128.3-128.6 (m), 129.1, 132.5, 132.6 (t, J = 6.0 Hz), 133.6 (t, J = 12 Hz), 134.4 (t, J = 10 Hz), 139.6 (t, J = 8.3 Hz), 141.7 (t, J = 13 Hz), 146.6 (t, J = 17 Hz), 146.7 (t, J = 17 Hz), 154.8 (td, J = 26, 12 Hz), 155.4 (td, J = 26, 12 Hz); ^{31}P NMR (benzene- d_6 , 202 MHz) δ = 36.9 (2P, s), 161.0 (1P, s); ^{29}Si NMR (THF- d_8 , 100 MHz) δ = 0.63 (brd, J = 113 Hz (^1H -decoupled); brt, 113 Hz (non ^1H -decoupled)); *Anal.* Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{O}_3\text{P}_3\text{PdSi} \cdot 1/2\text{C}_5\text{H}_{12} \cdot 1/2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: C, 63.55; H, 6.76. Found: C, 63.48; H, 6.49.

Typical procedure for the unsymmetrical diborone synthesis

The mixture of bis(pinacolato)diboron (25.4 mg, 0.10 mmol), borane **22** (16.8 mg, 0.10 mmol) and palladium catalyst **3e** (2.1 mg, 0.0025 mmol) in toluene (2.0 ml) were heated for 6 h at 60 $^\circ\text{C}$. After the solvent was removed under reduced pressure, the resulting crude product was purified by preparative TLC on silica-gel (hexanes/AcOEt = 4 : 1) to give unsymmetrical diborone **21** (20.3 mg, 0.069 mmol).

2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3-dihydro-1H-naphtho[1,8-de][1,3,2]diazaborine **21**



^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 1.28 (12H, s), 6.16 (2H, brs), 6.25 (2H, d, J = 8.1 Hz), 6.97 (2H, d, J = 8.1 Hz), 7.06 (2H, t, J = 8.1 Hz).

Spectral data were in good agreement with literature values^{xx}.

-
- ⁱ Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254-15255.
- ⁱⁱ Takaya, J.; Iwasawa, N. *Organometallics* **2009**, *28*, 6636.
- ⁱⁱⁱ García-Fortanet, J.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8108-8111.
- ^{iv} Hiebel, M.-A.; Pelotier, B.; Piva, O. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7874-7878.
- ^v Denis, J. S.; Oliver, J. P.; Dolzine, T. W.; Smart, J. B. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 315-323.
- ^{vi} Iwadate, N.; Suginome, M. *J. Orgmet. Chem.* **2009**, *694*, 1713.
- ^{vii} Reisinger, C. M.; Nowack, R. J.; Volkmer, D.; Rieger, B. *Dalton Trans.* **2007**, *2*, 272.
- ^{viii} Morrill, C.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6031-6034.
- ^{ix} Murata, M.; Kawakita, K.; Asana, T.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 825-829.
- ^x Itami, K.; Tonogaki, K.; Ohashi, Y.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4093-4096.
- ^{xi} Kim, H. R.; Jung, I. G.; Yoo, K.; Jang, K.; Lee, E. S.; Yun, J.; Son, S. U. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 758-760.
- ^{xii} See ref 9.
- ^{xiii} Wang, C.; Tobrman, T.; Xu, Z.; Negishi, E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4092-4095.
- ^{xiv} Murata, M.; Kawakita, K.; Asana, T.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 825-829.
- ^{xv} Takagi, J.; Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8001-8006.
- ^{xvi} Moody, R. J.; Matteson, D. S. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 265-270.
- ^{xvii} Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018.
- ^{xviii} Selander, N.; Willy, B.; Szabó, K. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4051-4053.
- ^{xix} M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision B.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- ^{xx} Iwadate, N.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜りました、本学教授の岩澤伸治先生に心から御礼申し上げます。

また、数々の貴重な御助言を頂きました本学准教授の草間博之先生に深く感謝致します。

さらに絶えず的確な御助言と御激励の言葉を頂きました本学助教の鷹谷絢博士に深く感謝致します。

また研究室での生活、あらゆる機会において、助言を頂くとともに励まして下さった、本学特任助教の小野公輔博士に深く感謝致します。

同期として共に勉学、研究に励んだ大井勲氏、只見聡氏、水野肇氏に感謝いたします。

一緒に研究を行った岩澤・草間研究室の皆様に心より御礼申し上げます。

最後に、常に温かい目で私を見守り、何不自由なく研究を行えるように配慮して下さいました家族に心より感謝致します。

2012年2月15日

1. “Efficient Synthesis of Diborylalkenes from Alkenes and Diboron by a New PSiP-pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation”, Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12980.
2. “Two Reversible σ -Bond Methathesis Pathways for Boron–palladium Bond Formation: Selective Synthesis of Isomeric Five-Coordinate Borylpalladium Complexes”, Kirai, N.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *in press*.
3. “PSiP-Pincer Type Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes and 1,3-Dienes”, Kirai, N.; Iguch, S.; Ito, T.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* *accepted*.