

分子内カルベン配位子を有するリチウムアミドを触媒とする二酸化炭素のヒドロホウ素化反応

(埼玉大院理工) ○渡邊 亮太・中田 憲男

Hydroboration Reaction of CO₂ Catalyzed by a Lithium Amide Bearing an Intramolecular Carbene Ligand (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University.*) ○Ryota Watanabe, Norio Nakata

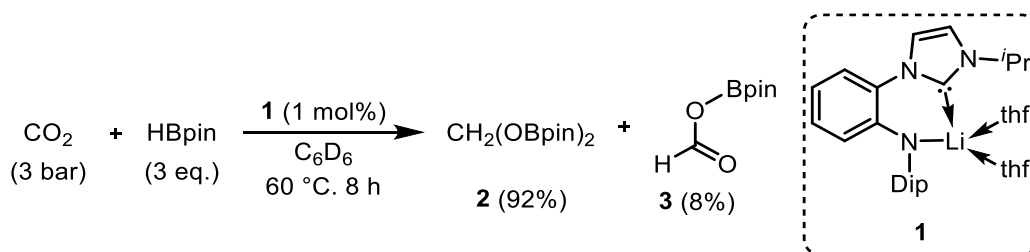
The hydroboration reaction with carbonyl compounds is one of the important reactions in organic chemistry and provides the corresponding alcohol precursors. Recently, hydroboration reaction catalyzed by s-block species was extensively explored. However, the hydroboration of carbon dioxide (CO₂) remains limited. Here, we present the reduction reaction of CO₂ catalyzed by a lithium amide bearing an amino-linked NHC ligand.

In the presence of 1 mol% of lithium amide **1**, 3 equivalents of pinacolborane (HBpin) were reacted under pressurized CO₂ atmosphere (ca. 3 bar). The reaction was completed at 60 °C within 8 h, resulting the selective formation of bis(boroxy)methane **2** in 92% NMR yield. We also describe DFT calculations for the elucidation of the reaction mechanism in the hydroboration reaction.

Keywords : Hydroboration reaction; Carbon dioxide; Lithium amide; N-Heterocyclic carbene

カルボニル化合物のヒドロホウ素化反応は、有機化学において重要な反応の1つであり、対応するアルコール前駆体を与える還元反応である。近年、s-ブロック元素化学種を触媒とするヒドロホウ素化反応が盛んに研究されているが、二酸化炭素 (CO₂) を還元する触媒の例は依然として少ない。本発表では、アミノ基が結合した N-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子^{1,2)}を導入したリチウムアミド **1** を触媒とする CO₂ の還元反応について報告する。

1 mol%の **1** 存在下、3 当量のピナコールボラン (HBpin) を加圧下の CO₂ 雰囲気下 (ca. 3 bar) で作用させたところ、60 °C、8 時間で選択的な還元反応が進行し、対応するビス(ボロキシ)メタン **2** を NMR 収率 92% で与えた (ホルモキシボラン **3** の NMR 収率は 8%)。本発表では、DFT 計算による反応機構の考察についても併せて報告する。



1) Cross, W. B.; Daly, C. G.; Ackerman, R. L.; George, I. R.; Jutzi, K. S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 495–505.

2) Kobayashi, Y; Nakaya, K; Takahashi, S; Watanabe, R; Nakata, N. *Chem. -Eur. J.* **2025**, e202501396.