

論文の内容の要旨

## Reactions of Diruthenaborane Complexes with Phosphorus-containing Compounds: Syntheses and Characterization

(ジルテナボラン錯体とリンを含む化合物の反応：合成とキャラクタリゼーション)

PANGAN, LOURDES N

ホウ素やその水素化物であるボラン類の研究は主としてcontracted topologyによってキャラクタライズされる、幾何的な側面によるところが大きい。それは、ホウ素がその電子不足性の結果、カゴ状に集まり、架橋水素や様々な原子が形成した三角形によって構成されるクラスター化合物を形成する性質があるためである。ボランクラスターにおいては、電子が局在化した通常の結合やその共鳴した形に加えて、三中心二電子結合もまた存在する。

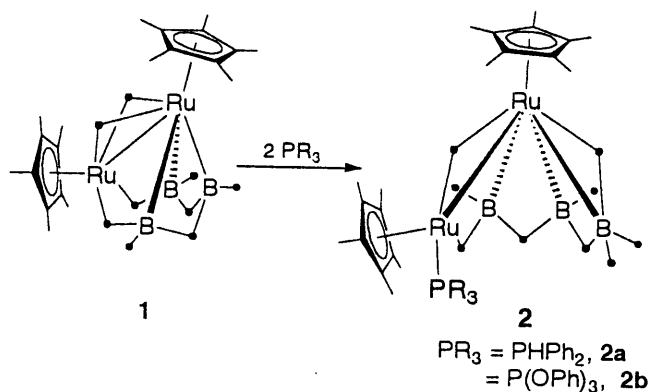
ボランの化学を研究する上で、最も重要な要素は多面体骨格電子対理論 (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, PSEPT) とWade則である。これらはクラスター化合物の構造を予見したり、あるいは反対に観測の結果得られた構造を説明するための経験的な格好の手段となる。これらの規則によれば、ホウ素水素化物やその誘導体のヘテロボラン化合物において、その骨格原子は完全に、あるいはそれに近い形で三角多面体を構成するような配置をとる。このことから、 $n$ 個の頂点を持つ閉じた多面体構造のクラスターは、その結合性分子軌道全てを占有するためには  $(n+1)$  個

の電子対を必要とすることが導かれる。またそれらの多面体において、各頂点は一つの末端水素原子を有したホウ素フラグメントBHによって占められている。

メタラボランは、金属（典型元素、遷移元素、ランタノイドおよびアクチノイド問わず）を含むフラグメントにボランフラグメントが結合しているホウ素水素化物の誘導体である。メタラボランの形成において、金属フラグメントはそのアイソローバルな関係にあるBH部位と置き換わることが可能である。このメタラボランの化学は金属クラスターおよびボランクラスターの化学の両方に密接な関係がある。さらに加えて、ジメタラボランクラスターについては、特に金属-金属結合の存在がこのクラスターに大変興味深い多様性を与える。金属間の結合は柔軟な遷移金属の結合の特性を持つだけでなく、“共働的な反応性”によってボラン部位の反応性にも大きな変化を与える。本研究では、ジメタラボランクラスターの分解反応や、リンを含む配位子を用いてメタラボランクラスターからボランフラグメントを取り除いていくことによって、金属-ホウ素間の相互作用の多様性に関して非常に意義深い知見を得ることが出来た。

ジルテナボランクラスター *nido*-[(Cp\**Ru*)<sub>2</sub>(μ-H)(B<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (**1**)は7個の骨格電子対を有し、ピラミッド型のペンタボラン(9), B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>と同様な構造をしている。**1**において、B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>の底面にあるうちの一つおよび頂点のBH部位は、それぞれアイソローバルなCp\**Ru*Hフラグメントによって置き換わっている。Cp\**Ru*HはBHフラグメントと同じ形の3つの軌道と2つの電子を有するフラグメントである。

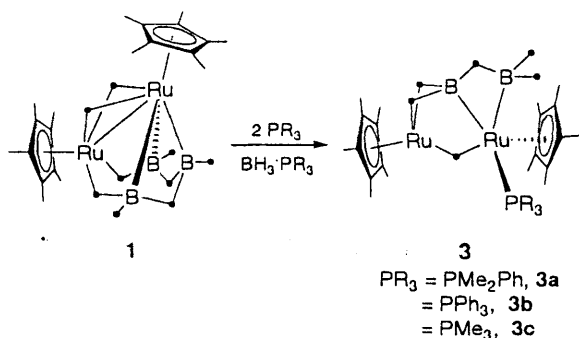
室温において、クラスター**1**はPPh<sub>2</sub>やP(OPh)<sub>3</sub>のような塩基のルテニウムへの配位によって、そのピラミッド型構造が開く反応を起こした (Scheme 1)。これらの反応によって骨格電子対が8つの *arachno*-[(Cp\**Ru*)<sub>2</sub>(μ-H)(B<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)(PR<sub>3</sub>)] (PR<sub>3</sub> = PPh<sub>2</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>) (**2**)が得られた。室温ではクラスター**1**



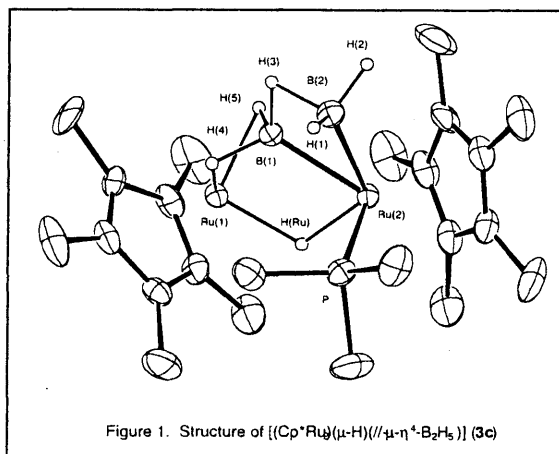
Scheme 1

と2の間に動的平衡が存在する。<sup>11</sup>B NMRにより、1のリン化合物による2への変換は約90%の収率で進行することがわかる。しかしながら化合物2は不安定であり、窒素雰囲気下においても単離することはできなかった。分光学的データは、錯体2が化合物1のホスフィンおよびホスファイトによる骨格分解反応（後述）において、中間体として含まれていることを示している。

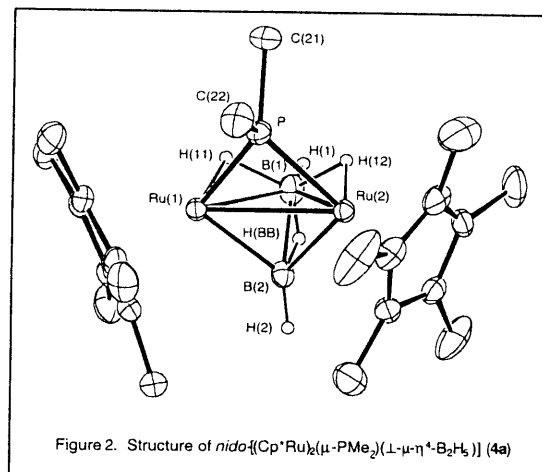
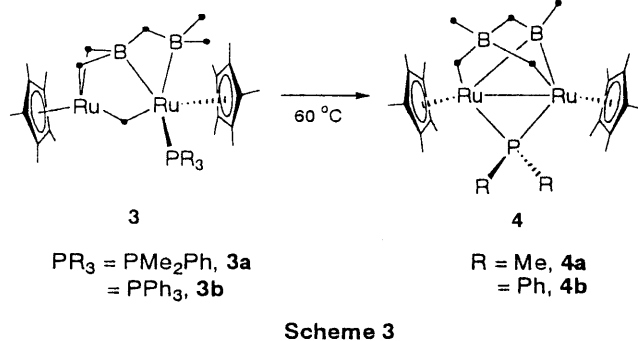
また、リン化合物として三級ホスフィン、PMe<sub>2</sub>Ph, PPh<sub>3</sub>を用いた場合、穏やかな反応条件でクラスター1の骨格構造の解裂が進行する（Scheme 2）。すなわち、1と2等量のPR<sub>3</sub>との反応によって、6つの骨格電子対を有する化合物 [(Cp\*Ru)<sub>2</sub>(μ-H)(//μ-η<sup>4</sup>-B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(PR<sub>3</sub>)] (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>2</sub>Ph, PPh<sub>3</sub>) (3) が中程度の収率で得られる。この反応は1からモノボランBH<sub>3</sub>のフラグメントが引き抜かれ、ホスフィンと配位化合物BH<sub>3</sub>·PR<sub>3</sub>を形成することによって開始される。錯体3は、6つの骨格電子対（sep）を持つ、電子不足な化学種である。この電子数からは3に対して四面体型の構造が期待されるが、以前合成されたPMe<sub>3</sub>配位子を含む誘導体3cのX線構造解析により、より開いた構造を持つことが確認されている（Figure 1）。3における配位子B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>はユニークなparallel型のη<sup>4</sup>-配位様式をとっている。この配位様式は、1つの閉じたBBRu三中心二電子結合と、2つのBHRu結合によって特徴付けられる。



Scheme 2

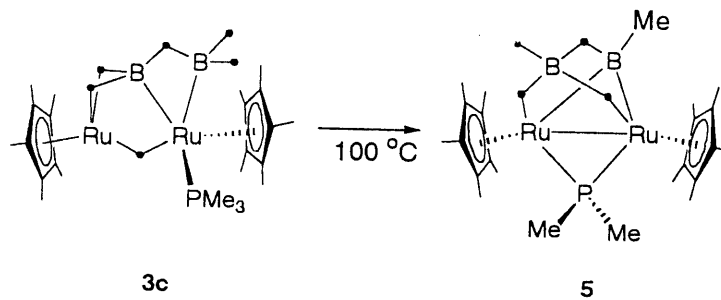


錯体3の60 °C、トルエン中での熱分解反応は骨格電子対6のホスフィド架橋錯体nido-[(Cp\*Ru)<sub>2</sub>(μ-PR<sub>2</sub>)(⊥-μ-η<sup>4</sup>-B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (R = Me, Ph) (4)を与える（Scheme 3）。本反応はPMe<sub>2</sub>PhやPPh<sub>3</sub>配位子から一つのフェニル基がベンゼン分子として脱離する過程を伴う。この珍しい反応は、フェニル基が存在することに加えて、二つのルテニウム中心による"共働的な反応性"にも起因すると考えられる。X線結晶構造解析を用いた研究によって、クラスター4は四面体型のメタラボラン骨格を有し



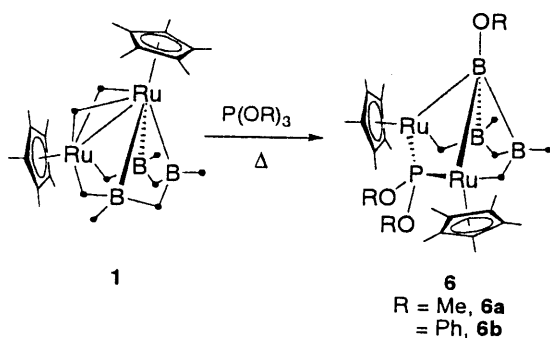
ていることが明らかになった (Figure 2) . 錯体**4**は化合物**3**と同様に、6sepを有している。しかし**3**とは異なり、この化合物はその電子数から期待される*nido*型 (四面体型) 構造をとっている。注目すべきことに、錯体**4**の生成に際して、B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>配位子はRu-Ru結合に対して平行型のμ-η<sup>4</sup>-配位から新規な直交型μ-η<sup>4</sup>-配位へと変化している。この変化はヒドリド配位子の脱離と架橋ホスフィド配位子の形成の結果、Ru-Ru結合が短縮したことによると考えられる。ホスフィド配位子はルテニウム原子に強く配位し、2つの金属中心を効果的に架橋する。さらにまた、化合物**4**は溶液中ではユニークな動的挙動を示す。このダイナミックな挙動には、BH<sub>4</sub>フラグメント中の三つのプロトンが低温でもスクランプリングを行っている過程が含まれている。この過程により、BH<sub>4</sub>フラグメントのうち、B-H-B架橋水素を除くすべてのプロトンが、化学的に等価になる。そして、高温では二つのB-H-Ru架橋のプロトンがB-B-Ru面を経由して転位する。この動きは、Ru-Ru-P三員環に対するCp\*配位子のflip-flopを伴っている。またこれは、ホスフィド配位子のswingingをも引き起こしており、これによりホスフィド上のメチル基はNMRタイムスケール上で化学的に等価となる。

他方で、フェニル基を持たない[(Cp\*Ru)<sub>2</sub>(μ-H)(//-μ-η<sup>4</sup>-B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] (**3c**)の熱分解反応では、全く異なった化学が観測される。この反応では、*nido*-[(Cp\*Ru)<sub>2</sub>(μ-PMe<sub>2</sub>)(L-μ-η<sup>4</sup>-B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (**5**)が得られることが分かった (Scheme 4) . これにより、本反応ではP-C (sp<sup>3</sup>) 結合が活性化され、メチル基がリンからホウ素への転位を起こしていることが明らかになった。



Scheme 4

$P(OMe)_3$ や $P(OPh)_3$ といった垂リン酸エステルが存在下でクラスター**1**の熱分解を行ったところ、*nido*-[1-OR-2,3-(Cp\* $Ru$ ) $_2$ { $\mu$ -P(OR) $_2$ }(B $_3$ H $_5$ )] (**6**)が得られた (Scheme 5)。クラスター**6**は、形式的にペンタボラン(9)のB $_2$ H $_3$ 部分を、アイソローバルな [(Cp\* $Ru$ ) $_2$ { $\mu$ -P(OR) $_2$ }]フラグメントで置換した形の化合物である。また、**6**の生成は、アルコキシ基のリンからホウ素への転位を伴う、ルイス塩基によって触媒されたメタラボランクラスターの再配列反応の初めての例である。一般に、ボランテージが軟らかい酸であるのに対し、アルコキシ基は硬い塩基であると考えられる。この点で本反応は、通常とは非常に異なる反応系を与えている。**6a** (R = Me)の分子構造をFigure 3に示す。クラスター**6a**は歪んだ四角錐構造をとっている。ルテニウム中心は2および3の位置を占めており、ジメチルホスフィド配位子によって架橋されている。ホウ素は四角錐底面の残った2つの頂点に位置しており、アルコキシ基の転位によって生じたB(OR)グループはアピカル位を占めている。



Scheme 5

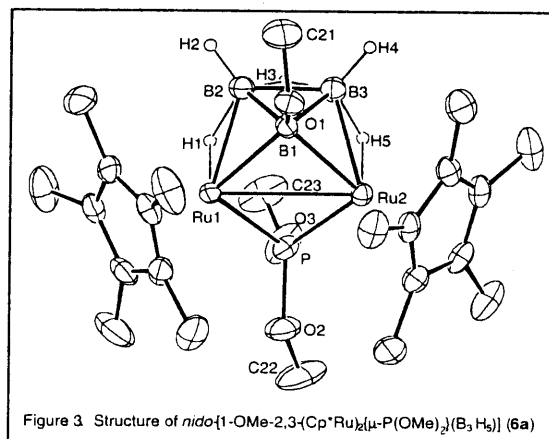


Figure 3 Structure of *nido*-[1-OMe-2,3-(Cp\* $Ru$ ) $_2$ { $\mu$ -P(OMe) $_2$ }(B $_3$ H $_5$ )] (**6a**)

本研究における一連の反応の化学に関して、リン配位子の塩基性や求核性が反応経路の決定に大きな役割を演じていると考えられる。更にまた、(Cp\**Ru*)<sub>2</sub>フラグメントも同様にメタラボランの骨格変化において重要な位置を占めている。つまり、(Cp\**Ru*)<sub>2</sub>部位はクラスターの拡張、解裂あるいは再配列反応のような、ボランの変形反応が起きる、分子の配位表面のような役割を果たしうる。言い換えれば金属-金属結合は分子構造の変化に対して結合性を変化させることで敏感に応答する能力があり、これはすなわちボラン部位の電子的要請に反応することで遷移金属の結合の柔軟性を明確に示しているのもと言える。このことはおそらく、本研究で得たジルテナボラン錯体におけるさまざまなRu-Ru結合距離によって最もよく示される：2.812(2) Å (1); 3.008(1) Å (3c); 2.802(1) Å (4a); 2.893(1) Å (6a)。他方、B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>フラグメントも同様にその電子不足性の議論において、結合能の多様性を示している。そして、本研究において平行型および直交型という、二つのユニークなB<sub>2</sub>H<sub>5</sub>フラグメントの配位様式が示された。