

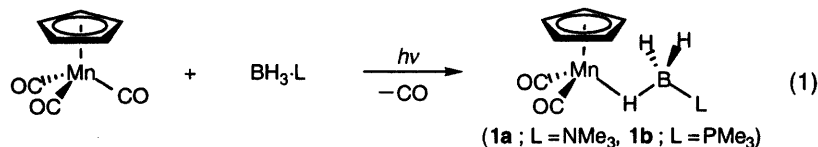
論文の内容の要旨

論文題目 5 族および 7 族遷移金属錯体と
ボランールイス塩基付加物の反応

氏名 柿澤 多恵子

アルカン、シランおよび水素分子の E-H σ 結合 (E = CR₃, SiR₃, H) が金属に 3 中心 2 電子結合で配位した錯体は σ 錯体と呼ばれている。一般に σ 錯体は、配位子中の E-H σ 結合から金属の空の d 軌道への σ 供与と、満たされている金属 d 軌道から配位子の E-H σ^* 軌道への π 逆供与によって安定化されている。そして、金属から E-H 結合への π 逆供与が更に強くなると完全な酸化的付加が進行する。従って、 σ 錯体は、アルカンの C-H 活性化などの酸化的付加を伴って進行する様々な触媒反応の中間体として注目を集めている。

本研究では、[CpMn(CO)₃] とボランールイス塩基付加物 BH₃·L (L = NMe₃, PMe₃) との光反応により、ボランの B-H σ 結合が金属に配位したボラン σ 錯体 [CpMn(CO)₂(η^1 -BH₃·L)] (**1a** = NMe₃, **1b** = PMe₃) の合成に成功した (式 1)。



得られた **1a** および **1b** の構造を Figure 1 に示す。**1a**、**1b** の Mn-H-B 結合角は、それぞれ 142(3)°、129(3)° であり、架橋 B-H 結合の配位様式は end-on 型に近いことがわかった。

一般に、E-H σ 結合が金属中心に対してアプローチする際、E-H σ 結合は end-on 型から side-on 型の配位様式となった後、完全な酸化的付加が進行する。

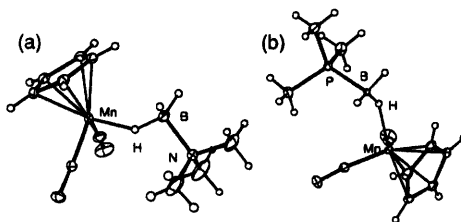


Figure 1. **1a** (a) と **1b** (b) の ORTEP 図。代表的な結合距離 (Å) および結合角 (deg). **1a**: Mn···B 2.682(3), Mn-H(brid) 1.65(4), B-H(brid) 1.19(4), B-N 1.611(4); Mn-H(brid)-B 142(3). **1b**: Mn···B 2.573(2), Mn-H(brid) 1.81(4), B-H(brid) 1.01(4), B-P 1.952(2); Mn-H(brid)-B 129(3).

これまでに知られているシラン σ 錯体 [CpMn(CO)₂(SiHR₃)] の E-H 結合の配位様式は side-on 型であり、酸化的付加がかなり進行した状態の σ 錯体に分類される。それに対し、**1** は end-on 型の配位様式を持ち、酸化的付加の初期状態に相当する非常に特徴的な σ 錯体であることが分かった。

また、**1** の架橋 B-H 結合の配向から、金属から B-H σ* 軌道への π 逆供与の寄与が極めて少ない配位であることが推定された。本研究では、**1a** のモデル化合物 [CpMn(CO)₂(η¹-BH₃·NH₃)] をもとに Fenske-Hall 分子軌道計算を行ない、**1** の結合の性質を明らかにした。得られた結合ダイアグラムを Figure 2 に示す。計算の結果、ボラン-金属間の結合は B-H σ 軌道から [CpMn(CO)₂] フラグメントの LUMO (a₁) への σ 供与によって成されていることが分かった。

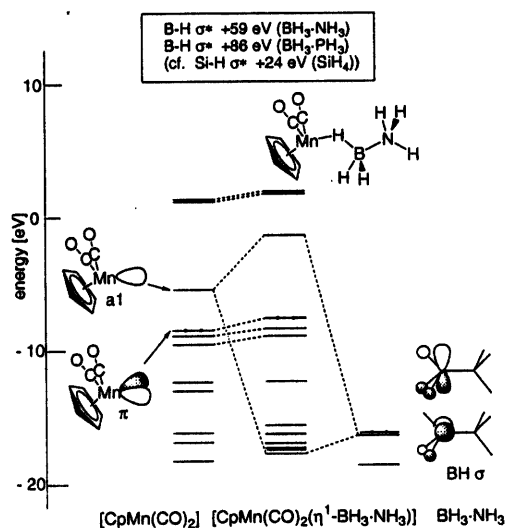


Figure 2. Fenske-Hall 分子軌道計算から得られる [CpMn(CO)₂(η¹-BH₃·NH₃)] の結合ダイアグラム

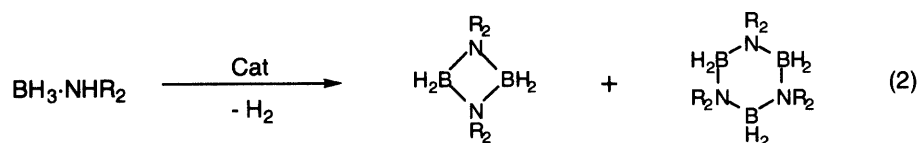
また、錯体の HOMO は $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ フラグメントの HOMO であり、錯形成に際して全く安定化していないことが分かった。すなわち、金属の d 軌道から B-H σ^* 軌道への π 逆供与は見られなかった。B-H σ^* 軌道への π 逆供与が起こりにくい理由としては、B-H σ^* 軌道のエネルギーレベルが非常に高いことがあげられる。これは、金属から Si-H σ^* 軌道への π 逆供与によって安定化するシラン σ 錯体 $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{SiHR}_3)]$ とは逆の傾向を示している。

IR スペクトルでは、**1** の νCO (**1a**: 1927, 1820 ; **1b**: 1918, 1839 cm^{-1}) は、 $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ に比べ 100 cm^{-1} 近く低波数側にシフトしていた。これらの値は、シラン錯体 $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{HSiR}_3)]$ の CO 吸収のシフト (20-60 cm^{-1}) に比べて非常に大きく、マンガン上の電子密度がシラン錯体に比べてボラン錯体の方が高いことを示している。この結果もボラン配位子がマンガンに対して σ 供与で結合し、 π 逆供与を殆ど受けていないことを支持している。

1 の NMR を測定した結果、**1** は溶液中で金属-ホウ素間を架橋した B-H 結合とホウ素上の末端 B-H 結合が高速で交換するフラクショナルな性質を持つことが分かった。また、配位したボランのフラクショナルな性質は低温でフリーズすることが本研究により明らかになった。温度可変 $^1\text{H-NMR}$ の融合温度から求めた **1** の活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger は 40 kJ mol^{-1} (**1a**, 253 K) および 30 kJ mol^{-1} (**1b**, 193 K) であった。 ΔG^\ddagger の値は、より電子供与性の高いルイス塩基を導入した **1a** の方が高いことが分かった。

マンガンと同族であるレニウムを中心金属として持つ $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ を用いたボラン σ 錯体の合成を試みた。 $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ および $\text{BH}_3\cdot\text{L}$ (L = NMe_3 , PMe_3) を含むベンゼン- d_6 に照射した結果、ボラン σ 錯体 $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-BH}_3\cdot\text{L})]$ の生成が NMR で確認された。また、この系ではベンゼン- d_6 中の C-D 結合およびボランの B-H 結合の活性化を伴ったボラン類の H-D 交換反応が進行し、 $\text{BH}_{3-x}\text{D}_x\cdot\text{L}$ (L = NMe_3 , PMe_3 ; $x = 1 \sim 2$) の生成も確認した。

$[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ および第二級アミンボラン $\text{BH}_3\cdot\text{NHR}_2$ をベンゼン- d_6 中で反応させた結果、脱水素を伴ったボランのカップリング反応が進行し、アミノボラン 2 量体 $[\text{BH}_2\text{NR}_2]_2$ および 3 量体 $[\text{BH}_2\text{NR}_2]_3$ が生成した (式 2)。



我々のグループでは、 $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) を用いた同様のアミンボランの脱水素カップリング反応を既に報告している。しかし、本研究により $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ も触媒活性を持つことが分かった。また、第一級アミンボラン $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_2\text{Me}$ のカップリング反応では、 $[\text{M}(\text{CO})_6]$ 触媒を用いた場合イミノボラン 3 量体 (N, N', N'' -トリメチルボラジン) $[\text{BHNMe}]_3$ が生成するのに対し、 $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ を用いた場合はアミノボラン 3 量体 $[\text{BH}_2\text{NHMe}]_3$ が生成した。従って、本研究により目的の生成物に合わせた触媒の選択が可能であることが示された。

また、 $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ と $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ とのベンゼン- d_6 中での光反応によるボラン σ 錯体 $[\text{CpV}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-BH}_3\cdot\text{NMe}_3)]$ の合成を試みたが、 $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ の 2 量化が進行し、ボラン σ 錯体の生成は見られなかった。しかし、 $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ は第二級アミンボラン $\text{BH}_3\cdot\text{NHR}_2$ の脱水素カップリング反応に対しては高い活性を持つことが分かった。 $[\text{M}(\text{CO})_6]$ および $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ を触媒として用いる場合には中圧水銀灯による強い光照射が必要であったのに対し、 $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ は室内蛍光灯程度の弱い光照射でも触媒として機能することが分かった。また、第一級アミンボラン $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_2\text{Me}$ のカップリング反応では、 $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ を用いた場合と同様に、アミノボラン 3 量体 $[\text{BH}_2\text{NHMe}]_3$ が生成した。今後の課題として、ボランの脱水素反応の反応機構の解明および、より高分子量の無機化合物の合成への展開が望まれる。

無機化合物の脱水素カップリング反応は、均一系遷移金属触媒が有機高分子化学だけでなく無機高分子化学を大きく発展させる可能性からも興味深い研究分野である。また、ボラン σ 錯体の合成・単離、その結合様式の詳細な検討および錯形成に関わる軌道の相互作用の解明は、今後のボラン化学の発展だけでなく、酸化的付加を伴って進行する様々な触媒反応の解明および触媒設計を行なうための重要な指針になることが予想される。