

論文の内容の要旨

論文題目 N-ヘテロ環状カルベンの硫黄およびボラン付加物と 6, 7 族遷移金属カルボニル錯体との光反応

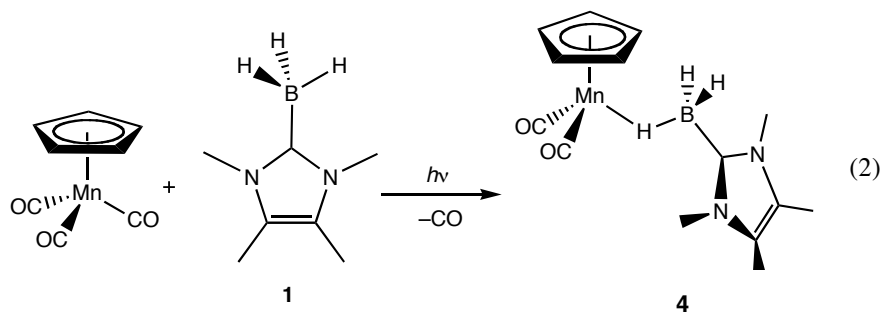
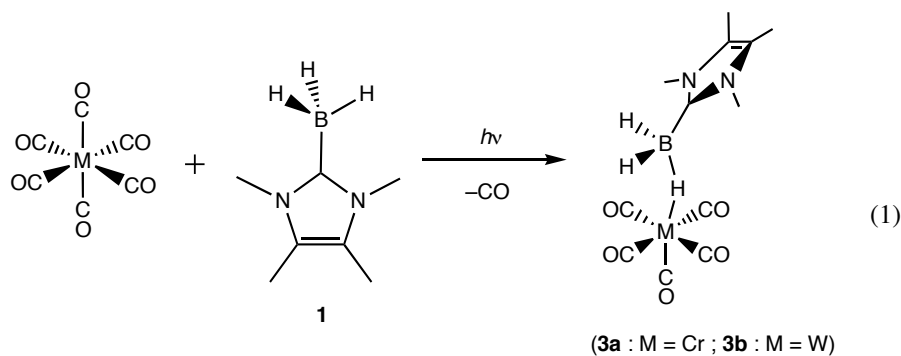
氏名 齊藤 和也

【緒言】 N-ヘテロ環状カルベンはホスフィンなどに代わる電子供与性の配位子として近年幅広く用いられている。その特徴は強い電子供与性、5 員環の平面構造、および環上の置換基の多様性にある。一方、 σ 結合の電子が 2 電子供与体として金属に配位する σ 錯体は、金属中心に対する不完全な酸化的付加と見なすこともできる、大変興味深い化学種である。当研究室では、ボラン-ルイス塩基付加物と遷移金属カルボニル錯体との光反応によって、B-H-M 3 中心 2 電子結合を持つボラン σ 錯体 $[M(\eta^1\text{-BH}_3\text{-L})]$ ($M = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{CpMn}(\text{CO})_2$; L = Lewis base) の生成を報告してきた。このボラン σ 錯体では、金属からの π 逆供与はほとんど存在しないため、より電子供与性の強いルイス塩基をホウ素上に入れることにより錯体が安定化すると考えられる。本研究では、ルイス塩基として 1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリリデンが付加したボラン (1) を用いることにより、以前当研究室で合成された σ 錯体よりも安定化された錯体の合成を一つの目的とした。

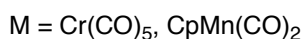
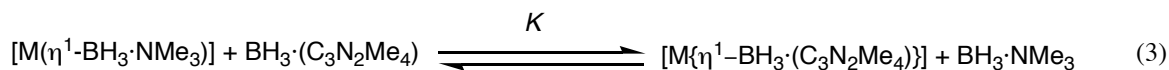
また、N-ヘテロ環状カルベンが硫黄原子と結合したイミダゾリンチオンは、生体分子との相互作用が注目されている。また、近年ではイミダゾリンチオンが構成分子となっている 3 脚および 2 脚の配位子、トリスメルカプトイミダゾリルボレートおよびビスメルカプトイミダゾリルボレートが、やわらかいアニオン性配位子として金属酵素活性部位モデルへの応用が注目されている。本研究では前述のカルベンボランと等電子的なイミダゾリンチオン(2) を用い、新規な遷移金属錯体を合成し、その構造を詳細に検討し、等電子的な関係にある 1 と 2 の錯体形成における類似点と相違点を明らかにすることを目的とした。

【実験と結果】 本研究では、N-ヘテロ環状カルベンの付加したボランとして、1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリリデンボラン ($\text{BH}_3\cdot(\text{C}_3\text{N}_2\text{Me}_4)$ (1))を用い、また、N-ヘテロ環状カルベンの付加した硫黄として、1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリン-2-チオン ($\text{S}(\text{C}_3\text{N}_2\text{Me}_4)$, (2))を用いた。

1. **1** の存在下で, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{W}(\text{CO})_6]$, $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ のベンゼン- d_6 溶液中, 光照射を行った結果, 一酸化炭素の発生が観測され, ボラン σ 錯体 $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-BH}_3\cdot\text{tmim})]$ (**3a** : $\text{M}=\text{Cr}$; **3b** : $\text{M}=\text{W}$), $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-BH}_3\cdot\text{tmim})]$ (**4**) の生成が確認された (式(1), (2)). これらの錯体は ^1H NMR においてただ一種類の BH シグナルを示す。これは他のボラン錯体と同様に, 金属に配位した架橋水素とホウ素上の末端水素が高速で交換しているフラクショナルな挙動を示唆する。



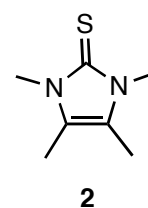
2. 生成したボラン σ 錯体の安定性を調べるために, **1** とトリメチルアミンボランとの存在下で, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ のベンゼン- d_6 溶液中, 光照射を行った。生成する 2 種類のボラン σ 錯体の混合物は, ボラン σ 錯体の容易に配位子交換を起こす性質から, 式(3)の平衡を反映している。NMR スペクトルのシグナル強度比から, 平衡定数およびギブス自由エネルギーを求めた。その結果, 式(3) は生成系の方が $8.7\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ 安定であり, 本研究で用いたカルベンボラン **1** は, これまでに知られているうち, 最も熱力学的に安定なボラン σ 錯体を与えることが明らかになった。



3. カルベンボラン **1** の特性をより詳しく理解するために, Gaussian 98 による理論計算を行った。その結果, カルベンボラン **1** の BH_3 部位は, アミンボラン, ホスフィンボランに比べてより強く負電荷を帯びていることが分かった。このことは, カルベンボランの σ 錯体が, 他のルイス塩基ボラン付加物

のσ錯体より安定である結果を支持するものである。

4. 6 属遷移金属カルボニル錯体 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ および $[\text{W}(\text{CO})_6]$ と **2** の混合物にジクロロメタン溶媒中光照射を行った。このとき一酸化炭素の発生が確認され、溶液の色に変化が見られた。反応溶液から溶媒を留去して析出した固体を再結晶し、単核チオン錯体 $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{S}(\text{C}_3\text{N}_2\text{Me}_4)\}]$ (**5a** : $\text{M} = \text{Mo}$; **5b** : $\text{M} = \text{W}$) を得た。また、 $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ と **2** のヘキサン/THF 混合溶媒からは複核チオン錯体 $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-S}(\text{C}_3\text{N}_2\text{Me}_4)\}]$



(**6**)を得た。X線結晶構造解析によりその構造を決定し(図1, 2), **5, 6**の錯体では金属が負、ヘテロ環が正の電荷をもつ共鳴構造の寄与が大きく、硫黄原子は sp^3 混成に近いことが示唆された。この結果から、**1**のホウ素原子と**2**の硫黄原子がアイソローバルな関係にあり、その遷移金属錯体の構造も似通っている事が明らかになった。

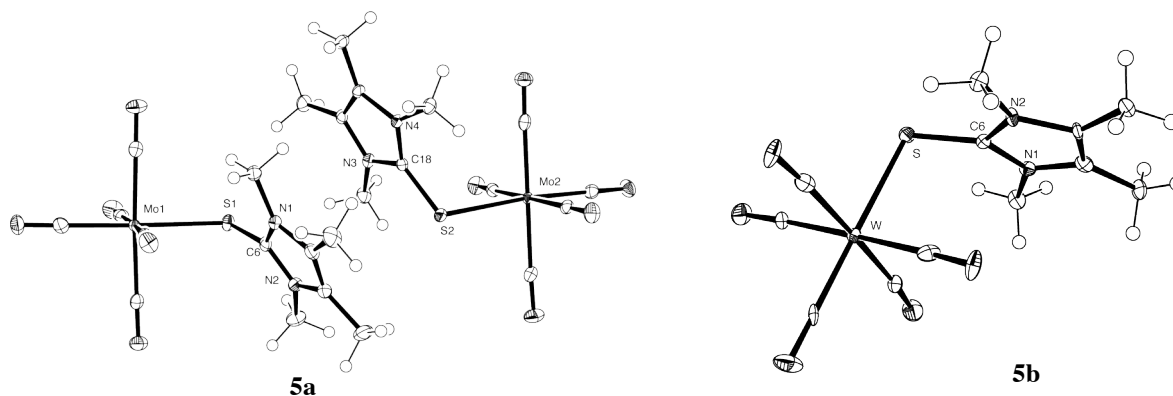


図1 **5a, 5b** の ORTEP 図

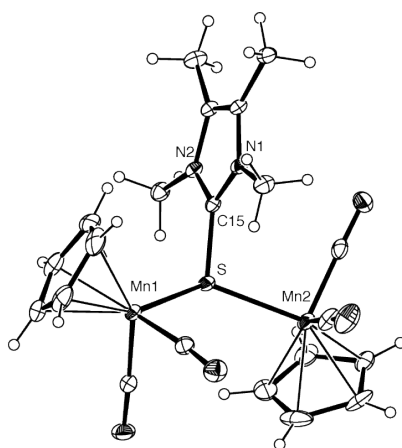


図2 **6** の ORTEP 図