

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550056

研究課題名（和文）遷移金属-ボランシグマ錯体を経由するホウ素化合物の脱水素カップリング反応

研究課題名（英文）Dehydrocoupling Reactions of Boron Compounds via a Transition Metal-Borane  $\sigma$  Complex

研究代表者 河野 泰朗（KAWANO YASURO）

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：10262099

研究成果の概要（和文）：遷移金属-ボランシグマ錯体を中間体とするホウ素化合物の脱水素カップリング反応について検討を行った。その結果 (1)中心金属の電子密度の高いハーフサンドイッチ型錯体もこの反応に対して触媒活性を示すが、その活性は低い事を見出した。(2) 電子豊富なルテニウム錯体を用いて、反応中間体である第2級アミンボラン錯体およびアミノボランシグマ錯体を単離する事に成功した。(3) 重水素ラベリング実験により、反応の途上、金属の配位圏内で何が起きているのかを詳細に明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：We investigated dehydrocoupling reactions of boron compounds, which proceed via a transition metal-borane  $\sigma$  complex. In this study, we obtained the following results. (1) Half-sandwich carbonyl complexes showed a low catalytic activity in this type of reactions, (2) Reaction intermediates, secondary amine-borane complexes and aminoborane  $\sigma$  complexes, were isolated using an electron-rich ruthenium system, and (3) Behaviors of borane in the coordination sphere in the course of the reaction was clarified by deuterium labeling experiments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度	-	-	-
年度	-	-	-
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学（4603）

キーワード：遷移金属錯体，ホウ素，触媒，光化学反応，ボラン

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体の存在下で第2級または第1級アミン-ボラン付加物を熱または光反応させると、効率よく水素が発生して、アミノボラン類を与える反応が見出されていた。申請

者も独立に、ボラン-第2級アミン付加物を触媒量の第6族金属カルボニル錯体と共に光照射すると、ホウ素および窒素上から水素が脱離し、アミノボランが生成することを見出していた。

この反応は含ホウ素セラミックスの前駆体

となる化合物の新しい合成法となるばかりでなく、反応中に水素が効率よく発生することから、化学的な水素貯蔵体としてのホウ素化合物の可能性を示唆しており、燃料電池などの新しいエネルギーシステム開発への波及効果などの期待から、注目を集めていた。

## 2. 研究の目的

申請者は、ボラン-第2級アミン付加物を第6族金属カルボニル錯体と共に照射すると、ホウ素および窒素上から水素が脱離し、アミノボランが生成することを見出した。反応は錯体を触媒量用いても効率良く進行する。ボラン・アミン付加物中の窒素上の置換基が小さい場合、アミノボランは二量体として得られる。この反応は、途中でホウ素-窒素共有結合が形成されていることから、金属錯体に触媒されるボラン-アミン付加物の脱水素カップリング反応と見ることができる。生成物のアミノボランは、BNセラミックスの前駆体となり得る有用な化合物である。この反応を追跡すると、反応中にボランシグマ錯体の存在が観測され、この化学種が中間体として関与していることが強く示唆される。本研究では、このボランシグマ錯体が関与する、アミノボランの脱水素カップリング反応について詳細な検討を行なった。この脱水素カップリング反応の詳細を検討することは、無機ポリマー合成への基礎的な研究となり得る。また反応中に水素ガスが発生することから、この反応をうまく制御できれば、ボラン・アミン付加物を「安全な水素貯蔵庫」として、水素を効率良く取り出すことのできる系として利用できる可能性がある。したがって、本研究は燃料電池など新しいエネルギーシステム開発への波及効果も持っている。

## 3. 研究の方法

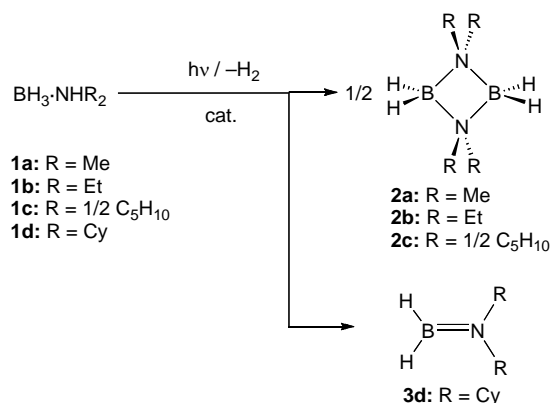
ホウ素化合物の脱水素カップリング反応について詳しい知見を得るため、以下の方法で研究を遂行した。

- (1) 中心金属の電子密度が比較的高い、ハーフサンドイッチ型カルボニル錯体  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ 、 $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ 、および  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  によって触媒される脱水素カップリング反応を検討した
- (2) この反応の機構にアプローチするために、ボラン脱水素カップリング反応において中間体として存在が推定される、第2級アミノボランのシグマ錯体およびアミノボランのシグマ錯体を単離することを試みた。
- (3) 重水素ラベルしたホウ素化合物を用いて脱水素反応を行ない、この反応の機構にアプローチした。

## 4. 研究成果

研究成果について、研究方法に記した3つのアプローチに基づいて以下に述べる。

(1) 6族金属カルボニル錯体に比較して中心金属の電子密度が高いハーフサンドイッチ型マンガン錯体  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  の存在下で第2級アミノボラン  $\text{BH}_3\text{-NHMe}_2$  (**1a**) に照射したところ、6族金属錯体を用いた時と同様に脱水素カップリング反応が進行し、アミノボラン **2a** が生成した (スキーム 1)。様々な置換基を持つ第2級アミノボラン **1b-d** を用いた場合にも反応が進行して、対応するアミノボランを与えた。ただし反応はやや遅く、用いたマンガン錯体の触媒活性は低いことが分かった。またハーフサンドイッチ型クロム錯体  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  もボランの脱水素カップリングに対して触媒活性を示したが、やはり活性はやや低いものであった。これらの結果から、ホウ素化合物の脱水素カップリング反応においては、より電子密度の低い金属錯体がより高い触媒活性を持つことが強く示唆された。

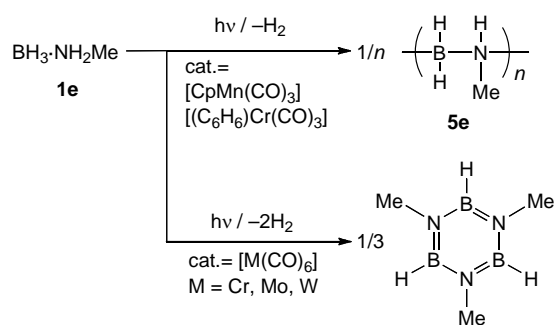


スキーム 1. ハーフサンドイッチ型錯体が触媒するホウ素化合物の脱水素反応: cat. =  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$

用いたハーフサンドイッチ型錯体が触媒する脱水素反応について、DFT法による理論計算を行ない、反応機構を推定した。その結果、6族金属を用いた時と同様に、金属に対してボランがBH結合を通して配位したシグマ錯体が中間体として存在していることが明らかになった。ボランは、電子不足な金属中心に対して安定な錯体を作ることが以前の研究で明らかになっていることから、今回見出した触媒活性の傾向は、中間体の生成しやすさという観点から説明できる。

ホウ素化合物として第1級アミノボラン  $\text{BH}_3\text{-NH}_2\text{Me}$  (**1e**) を用いた場合、ハーフサンドイッチ型錯体による脱水素反応によってアミノボランポリマー  $[\text{BH}_2\text{NHMe}]_n$  (**5e**) が得られた。この結果は、触媒として6族金属を

用いた際にボラジン誘導体が得られる事と大きく異なっている (スキーム 2)。

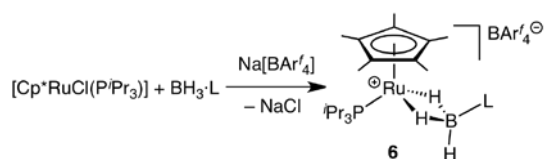


スキーム 2. 第 1 級アミンボラン  $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_2\text{Me}$  (1e) の脱水素反応

バナジウム錯体  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  を触媒として用いると、室内の蛍光灯によって反応が進行するという興味ある結果が得られた。これより、ホウ素化合物の脱水素反応の開始を様々な条件でコントロールできる可能性が示された。

(2) 脱水素カップリング反応の中間体として存在が推定される、第 2 級アミンボランのシグマ錯体および脱水素で生じるアミノボランのシグマ錯体を単離し、その構造を明らかにする事を試みた。ここでは先の研究に基づき、電子豊富な金属錯体を用いて脱水素反応を遅くして、中間体を安定化する目的で、極めて電子豊富なルテニウム錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]$  を前駆体として用いた。

第 2 級アミンボラン  $\text{BH}_3\cdot\text{NHMe}_2$  (1a) の存在下、 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]$  からクロロ配位子を Na イオンで引き抜くことにより配位不飽和種を発生させたところ、ボランが二座配位した錯体 **6** が生成した。ホウ素化合物として第 3 級アミンボランやホスフィンボランを用いても対応する錯体を得られた (スキーム 3)。



スキーム 3.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]$  とホウ素化合物の反応:  $\text{BH}_3\cdot\text{L} = \text{BH}_3\cdot\text{NHMe}_2$  (1a),  $\text{BH}_3\cdot\text{NHiPr}_2$ ,  $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ ,  $\text{BH}_3\cdot\text{quinuclidine}$ ,  $\text{BH}_3\cdot\text{PMe}_3$ ,  $\text{BH}_3\cdot\text{PMePh}$

錯体 **6** は赤色結晶として単離され、X 線回折による構造解析を行なう事にも成功した。図 1 にその一例として  $\text{BH}_3\cdot\text{NHMe}_2$  が配位した錯体の分子構造を示す。

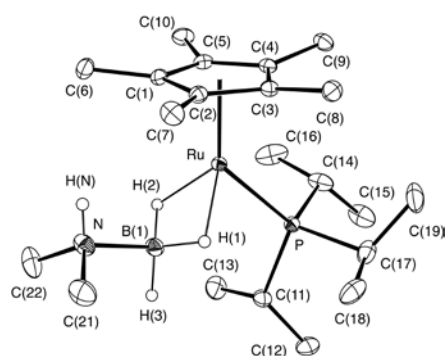


図 1.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-BH}_3\cdot\text{NHMe}_2)]^+$  の分子構造

錯体 **6** は溶液中で、配位 BH と末端 BH とが高速でその位置を入れ替える動的挙動を示す。この過程は単座型ボラン配位子を含む遷移状態を経由して起こる事が DFT 計算により明らかにできた (図 2)。

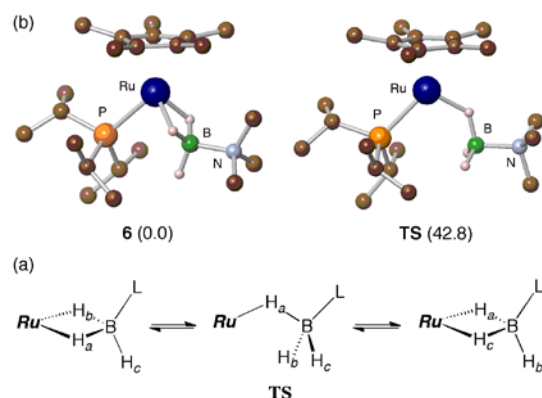
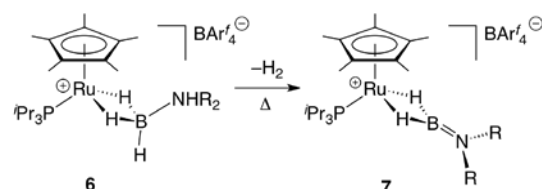


図 2. 錯体 **6** の動的過程 (a) と定留点の構造 (b)

興味深い事に、得られた錯体のうち第 2 級アミンボランが配位した化合物は、加熱により脱水素を起こし、アミノボラン錯体、 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-BH}_2\text{=NR}_2)]^+$  (**7**,  $\text{R} = \text{Me, } ^i\text{Pr}$ ) に変化した (スキーム 4)。錯体 **7** は現在のところ構造解析に適した結晶として得ることができていないが、その構造は DFT 計算による構造最適化で推定している (図 3)。



スキーム 4.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-BH}_3\cdot\text{NHMe}_2)]^+$  (**6**) の脱水素反応によるアミノボラン錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-BH}_2\text{=NR}_2)]^+$  (**7**) の生成

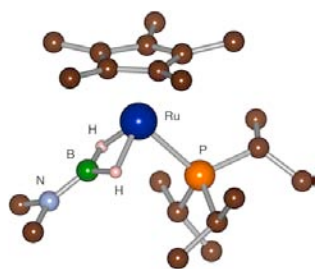
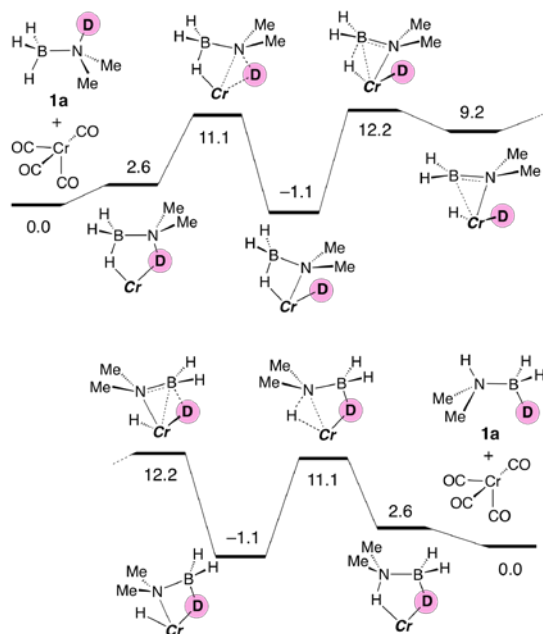


図 3.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-BH}_2\text{=NMe}_2)]^+$  の DFT 最適化構造

この研究を通して、脱水素反応において、ボランが金属の配位圏内でどのような挙動をするのかという問題に対して回答を示すことができたのではないかと考えている。

### (3) 重水素ラベリングによる脱水素カップリングの反応機構の検討

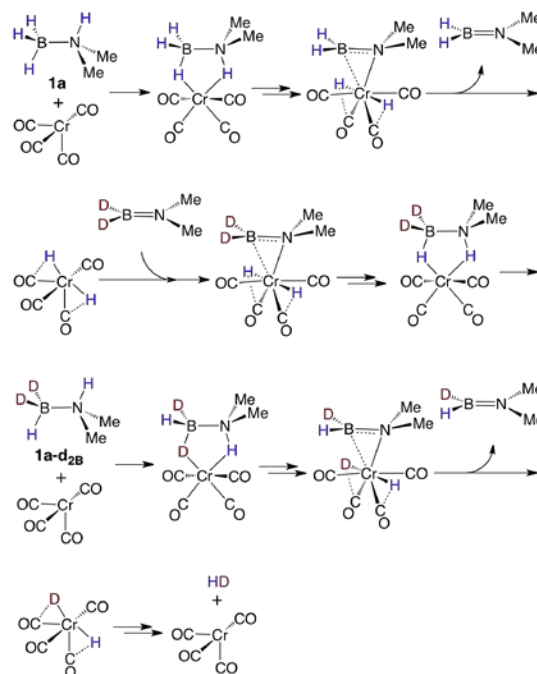
窒素上を重水素ラベルしたボラン  $\text{BH}_3\text{-NDMe}_2$  を用いて  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  による脱水素カップリングを行なったところ、HD に加えて  $\text{H}_2$  および少量の  $\text{D}_2$  の発生が観測され、ホウ素上がラベルされたアミノボラン  $[\text{BHDNMe}_2]_2$  の生成が確認された。この現象は、申請者が以前提案した脱水素反応の機構に基づいて説明できる。すなわち、アミンボランの NH および BH が金属上に移動することで生じたアミノボラン配位子が、金属上で B-D 結合および NH 結合を形成しながらアミンボランを再生することにより H/D 交換が起こると考えられる (スキーム 5)。



スキーム 5. ボランの脱水素カップリング反応における分子内 H/D 交換の機構

さらに  $\text{BH}_3\text{-NHMe}_2$  を  $\text{BD}_3\text{-NDMe}_2$  との混合

物を脱水素させたところ、分子間でも H/D スクラムブルが起こり、HD の発生とともに  $[\text{BHDNMe}_2]_2$  が生成していることもわかった。これは中間体のアミノボラン錯体が系中に存在するアミノボランとの間で配位子交換を起こし、続いて金属上でアミンボランを再生する過程により起こると考えられる。



スキーム 5. ボランの脱水素カップリング反応における分子間 H/D 交換の機構

このように、申請者が提案してきた反応機構を支持する実験事実を与えるとともに、脱水素反応において、金属の配位圏内で何が起きているのかを示す事ができた。

以上のように、申請者は本研究を通して、新しいエネルギーシステムとの関連も深いホウ素化合物の脱水素カップリングについてアプローチしてきた。この研究を通して、この反応における効率の良い触媒の開発と、反応機構の解明の両方に対してアプローチできたと考えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) Taeko Kakizawa, Yasuro Kawano, Kohsuke Naganeyama, Mamoru Shimoi, Dehydrocoupling Reactions of Secondary and Primary Amine-Borane Adducts Catalyzed by Half-sandwich Carbonyl Complexes,  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ ,

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ , and  $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ , *Chem. Lett.* 査読あり, **2011**, *40*, 171–173.

- (2) Yasuro Kawano, Mikio Uruichi, Mamoru Shimoi, Seitaro Taki, Takayuki Kawaguchi, Taeko Kakizawa, Hiroshi Ogino, Dehydrocoupling Reactions of Borane–Secondary and Primary Amine Adducts Catalyzed by Group-6 Carbonyl Complexes: Formation of Aminoboranes and Borazines, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読あり, **2009**, *131*, 14946–14957.

〔学会発表〕(計1件)

浅香 俊貴, 河野 泰朗, 下井 守: 新規二座配位型陽イオン性ボランシグマ錯体の合成と性質, 第59回錯体化学討論会(2009.9月, 長崎)

〔図書〕(計1件)

中沢浩, 小坂田耕太郎, 上野圭司, 岡崎雅明, 河野泰朗, 松坂裕之, 水田勉: 錯体化学選書(6) 「有機金属化学」第9章, 9-1 「M–BR<sub>2</sub>錯体」, 153–173頁(三共出版, 2010)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河野 泰朗 (KAWANO YASURO)  
東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号: 10262099

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

下井 守 (SHIMOI MAMORU)

研究者番号: 30092240