

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750063

研究課題名（和文）鉄触媒を用いた脱水素カップリングによる 14 族元素-ホウ素結合生成反応の創製

研究課題名（英文）Development of dehydrogenative group 14 element-boron bond formation reaction catalyzed by an iron complex

研究代表者

板崎 真澄 (ITAZAKI MASUMI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60382032

研究成果の概要（和文）：14 族元素配位子をもつ鉄錯体 $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{GePh}_3)(\text{py})$ に対して、ピナコールボラン HBpin との量論反応をおこなうとヒドリド鉄(IV)錯体 $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})(\text{GePh}_3)(\text{Bpin})$ が生成することを見出した。一方、ピナコールボランに対して 3 当量のトリエチルシランとの反応を 10 mol% の $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Me})$ を触媒として無溶媒、光照射条件下、5 °C で 3 日間行くと目的物である 14 族元素-ホウ素結合を有するシリルボラン $\text{Et}_3\text{Si-Bpin}$ およびボラシロキサン $\text{Et}_3\text{Si-O-Bpin}$ が得られた。

研究成果の概要（英文）：Reaction of $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{GePh}_3)(\text{py})$ with HBpin afforded the iron(IV) hydrido complex $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})(\text{GePh}_3)(\text{Bpin})$. On the other hand, photoreaction of HBpin with 3 equimolar amount of Et_3SiH for 3 days at 5 °C in the presence of 10 mol% of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Me})$ yielded the desired $\text{Et}_3\text{Si-Bpin}$ and $\text{Et}_3\text{Si-O-Bpin}$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学

1. 研究開始当初の背景

高価で希少金属である白金、パラジウム、ロジウムなどを用いて 20 年以上の長きに渡り改良を重ねることで、水素-炭素結合の切断が達成され、触媒的有機合成反応は飛躍的に発展してきた。しかし、希少金属は枯渇の懸念があるため、それらを用いない効率的な触媒反応の開発が今後の重要な課題となっている。また、これまで盛んに行われてきた水素-炭素結合の切断の研究に比べ、炭素以外の典型元素と水素間の結合切断は十分に検討されているとは言い難いのが現状である。典型元素 (Si, Ge, B など) を含む化合物群は、機能性材料や医薬品中間体への応用など、広く利用が展開されている。それらの典型元素間に直接結合をもつ化合物、例えば、

Si-B 結合を有するシリルボランは Pd 触媒などを用いることで不飽和炭化水素に対して一度にそれらの典型元素を付加させることができるため、非常に有用な化合物である。しかし、その一般的な合成法は、リチウム試薬と対応するハロゲン化物を用いなければならず、副生成物としてハロゲン化リチウムが大量に生成することになる。

2. 研究の目的

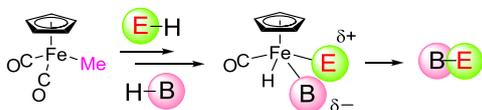
本研究では、地殻中含量が第 4 位であるため、希少金属のように枯渇の懸念もなく、非常に安価である鉄に着目した。もし、鉄錯体を触媒として、14 族元素化合物とホウ素化合物を自在に脱水素クロスカップリングさせることが出来れば、副生成物は水素のみ

でありアトムエコノミー、製品の製造コスト、触媒の低毒性および元素代替戦略などの観点から非常に価値があると考えられる。本研究は、単に鉄を触媒にするという貴金属触媒の代替品としての役割だけでなく、鉄に特長的な新しいクロスカップリング反応の構築および反応中間体を錯体化学の観点から解明することを目指している。



3. 研究の方法

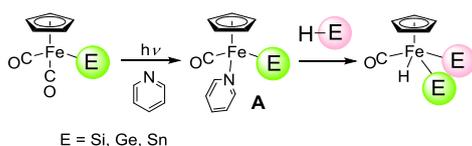
鉄メチル錯体を触媒前駆体として、H-E (14 族元素) 結合をもつ化合物との反応から、系



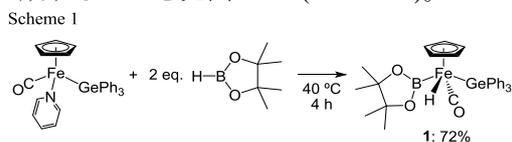
中で Fe-E 結合をもつ錯体へと変換する。その後、H-B 結合をもつ化合物との反応、そして脱水素カップリングにより、E-B (14 族元素-ホウ素) 結合をもつ化合物への変換を試みる。また化学量論量の鉄錯体と H-E (14 族元素) 結合をもつ化合物の反応を錯体化学的知見から詳細に検討し、新規な有機合成反応を創製する。

4. 研究成果

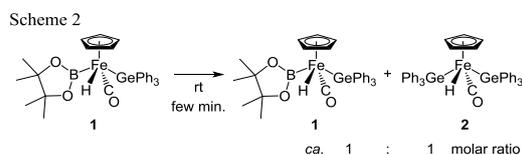
これまでに我々は、ピリジン錯体 **A** を利用することで初めて 2 つの異なった 14 族配位子をもつ鉄(IV) ヒドライド錯体の合成に成功し、反応性の検討を行っている。



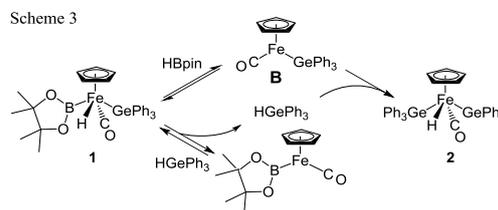
これまでの知見から、まず鉄上の 14 族元素配位子としてゲルミル配位子をもつピリジン錯体と H-B 結合をもつ化合物の反応性を検討することにした。様々な条件を検討した結果、Cp(CO)Fe(GePh₃)(py) に対して、2 当量のピナコールボラン HBpin との反応をおこなうと目的とする鉄上に 14 族元素およびホウ素を有するヒドライド鉄(IV) 錯体 Cp(CO)Fe(H)(GePh₃)(Bpin) **1** が収率 72% で生成することを見出した (Scheme 1)。



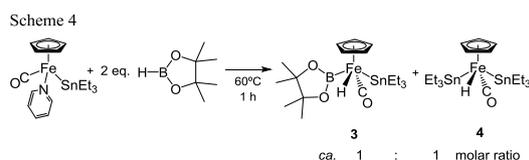
単離した錯体 **1** の反応性を確かめたところ、溶液中においては速やかに錯体 **1** とゲルミル配位子を 2 つ有する錯体 Cp(CO)Fe(H)(GePh₃)₂ **2** が約 1:1 で生成することがわかった (Scheme 2)。



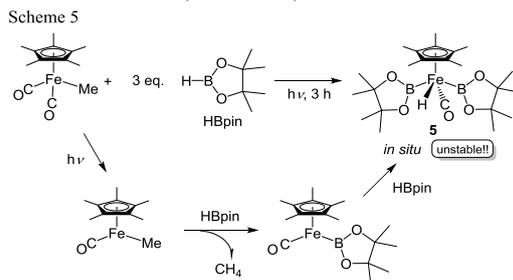
予想される錯体 **2** の生成機構は以下のとおりである。まず錯体 **1** からピナコールボランおよびヒドロゲルマンが還元的脱離する。その後、錯体の安定性によりピナコールボランが脱離した中間体 Cp(CO)Fe(GePh₃)₂ **B** にヒドロゲルマンが酸化的付加することで錯体 **2** が生成すると考えている (Scheme 3)。



類似の反応を同じ 14 族元素であるスタニル配位子を持つピリジン錯体 Cp(CO)Fe(SnEt₃)(py) に対して、2 当量のピナコールボラン HBpin との反応を行った場合には、目的とする錯体 **3** の他にスタニル配位子を 2 つ有する錯体 Cp(CO)Fe(H)(SnEt₃)₂ **4** が約 1:1 で生成することがわかった (Scheme 4)。

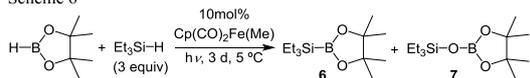


一方、Cp*(CO)₂Fe(Me) と 3 当量の HBpin の光反応では、これまでに知られていないジボリルヒドライド鉄(IV) 錯体 Cp*(CO)Fe(H)(Bpin)₂ **5** が生成することも明らかにした。これらの錯体は触媒サイクルを構築する上で鍵となる重要な中間体であると考えている (Scheme 5)。



ピナコールボランに対して 3 当量のトリエチルシランとの反応を 10 mol% の $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Me})$ を触媒として用いて、無溶媒、光照射条件下、5 °C で 3 日間行った。その結果、GC-MS にて目的物である 14 族元素-ホウ素結合を有するシリルボラン $\text{Et}_3\text{Si-Bpin}$ **6** およびボラシロキサン $\text{Et}_3\text{Si-O-Bpin}$ **7** に帰属されるピークとピナコールボランに由来するピークが観測された (Scheme 6)。また、40, 80, 100 °C の加熱条件にて反応を検討したがシリルボランはほとんど得られなかった。

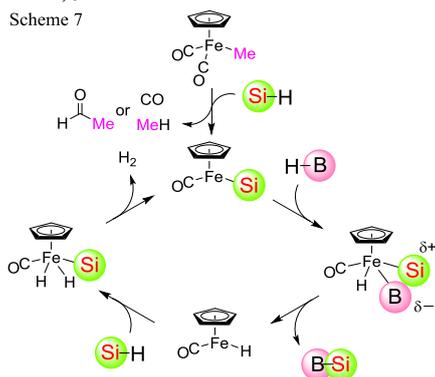
Scheme 6



シリルボラン $\text{Et}_3\text{Si-Bpin}$ **6** の反応性を検討したところ、空气中で容易に酸化されてボラシロキサン $\text{Et}_3\text{Si-O-Bpin}$ **7** に変換された。しかし、**6** の収率はそれほど高いものではないため改善の余地がある。

予想される反応機構を以下に示す。すでに鉄メチル錯体は、光および熱条件下で容易に H-E (14 族元素) 結合と反応し、Fe-E 結合をもつ錯体へと変換されることを見出している。今回は、鉄メチル錯体とヒドロシランの反応から Fe-Si 結合を持つ錯体が生成する。次に H-B 結合をもつ化合物が鉄中心に酸化付加した後、Si-B 結合が還元脱離することで目的とするシリルボランとヒドリド錯体が生成する。その後、再度、ヒドロシランの H-Si 結合が鉄中心に酸化付加し、水素分子が還元脱離することで活性種である鉄シリル錯体が再生し、触媒サイクルが完結すると現在のところ予想している (Scheme 7)。

Scheme 7



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

(1) Roman N. Naumov, Masumi Itazaki, Masahiro Kamitani, and Hiroshi Nakazawa, Selective Dehydrogenative Silylation-Hydrogenation Reaction of Divinylsiloxane with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex,

J. Am. Chem. Soc., 査読有、134、2012、804-807
DOI:10.1021/ja209436s

(2) Kozo Fukumoto, AbdelRahman A. Dahy, Tsukuru Oya, Kazumasa Hayasaka, Masumi Itazaki, Nobuaki Koga, and Hiroshi Nakazawa, O-CN Bond Cleavage of Cyanates by a Transition-Metal Complex, *Organometallics*, 査読有、31、2012、787-790
DOI:10.1021/om201257h

(3) Masahiro Kamitani, Kozo Fukumoto, Ryosuke Tada, Masumi Itazaki, and Hiroshi Nakazawa, Catalytic Synthesis of Cyclic and Linear Germoxanes Mediated by Iron Complex, *Organometallics*, 査読有、31、2012、
DOI:10.1021/om3001845

(4) Masahiro Kamitani, Masumi Itazaki, Chihiro Tamiya, Hiroshi Nakazawa, Regioselective Double Hydrophosphination of Terminal Aryacetylenes Catalyzed by an Iron Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、134、2012、11932-11935
DOI:10.1021/ja304818c

(5) Masumi Itazaki, Yuka Shigesato, and Hiroshi Nakazawa, Characterization, and Crystal Structure of *cis*-[Pt(Me)₂{PPh₂(OMe)}₂] and the Conversion into *cis*-[Pt(OH)₂{PPh₂(OMe)}₂] [OTf]₂, *Heteroatom Chem.*, 査読有、22、2011、371-376
DOI:10.1002/hc

(6) Masumi Itazaki, Masahiro Kamitani, and Hiroshi Nakazawa, *Trans*-Selective Hydrogermylation of Alkynes Promoted by Methyliron and Bis(germyl)hydridoiron Complexes as a Catalyst Precursor, *Chem. Commun.*, 査読有、47、2011、7854-7856
DOI: 10.1021/cr100347k

(7) Kozo Fukumoto, Michiho Kasa, Tsukuru Oya, Masumi Itazaki, and Hiroshi Nakazawa, Dehydrogenative Coupling of Thiol with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex, *Organometallics*, 査読有、30、2011、3461-3463
DOI:10.1021/om200377e

(8) Masumi Itazaki, Akio Ichimura, and Hiroshi Nakazawa, Synthesis of Silyl-molybdenum Complexes Connected by a 1,1'-Metalloethylene Unit and Their Electrochemical Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有、2011、54 96-5501
DOI:10.1002/ejic.201100867

〔学会発表〕(計21件)

(1) 高島麻里、土田敦子、重里有香、板崎真澄、中沢 浩、鷹野景子、ジアミノ置換ホスフィンを丹治する白金錯体上のアルキル/ハロゲン交換反応に関する量子化学的研究、日本化学会第92春季年会、2012, 3, 25、慶応義塾大学日吉キャンパス

(2) H. Nakazawa, M. Kamitani, R. Tada, K. Fukumoto, and M. Itazaki, Selective Synthesis of Cyclic and Linear Germoxanes Catalyzed by an Iron Complex, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2012, 5, 21-25、京都府、京都大学

(3) H. Nakazawa, M. Kamitani, M. Itazaki, and C. Tamiya, Double Hydrophosphination of Alkynes with Secondary Phosphines Promoted by Iron Catalyst, 19th International Conference on Phosphorus Chemistry, 2012, 7, 8-12、Rotterdam, The Netherlands

(4) M. Kamitani, M. Itazaki, and H. Nakazawa, Hydrogermylation of Alkyne Promoted by an Iron Catalyst, XXV International Conference on Organometallic Chemistry, 2012, 9, 2-7、Lisbon, Portugal

(5) 神谷昌宏、板崎真澄、中沢 浩、Hydrogen Production from Alcohols Promoted by an Iron Complex、第59回有機金属化学討論会、2012, 9, 13-15、大阪府、大阪大学

(6) 神谷昌宏、板崎真澄、中沢 浩、新規ヒドリド/ヒドロシリル二官能性鉄触媒の合成およびアルコールとの反応性、錯体化学会第62回討論会、2012, 9, 21-23、富山県、富山大学

(7) 伊藤昌輝、板崎真澄、山本健弥、中沢浩、1,1'-フェロセンジカルコゲナト基を配位子とする遷移金属多核錯体の合成と性質、錯体化学会第62回討論会、2012, 9, 21-23、富山県、富山大学

(8) 板崎真澄、重里有香、南方牧子、石井翔、市村彰男、中沢 浩、フェロセニルシリル配位子を2つ有するルテニウム(IV)ヒドリド錯体の合成と電気化学的性質、日本化学会第93春季年会、2013, 3, 22-25、滋賀県、立命館大学

(9) 板崎真澄、井関証登、伊藤昌輝、中沢浩、1,1'-フェロセンジカルコゲナト配位子を有する白金錯体の合成と反応性、日本化学会第93春季年会、2013, 3, 22-25、滋賀県、立命

館大学

(10) 伊藤昌輝、板崎真澄、中沢 浩、ハロゲン化インジウムを配位子とする鉄およびルテニウム錯体の合成と構造、日本化学会第93春季年会、2013, 3, 22-25、滋賀県、立命館大学

(11) H. Nakazawa, M. Kamitani, R. Tada, and M. Itazaki, Selective Formation of Cyclic and Linear Germoxanes from Hydrogermane and Amide Catalyzed by an Iron Complex, The 3rd Latinoamerican Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry, 2011, 7, 27、La Serena, Chile

(12) M. Kamitani, M. Itazaki, K. Ueda, and H. Nakazawa, Synthesis and Catalytic Reactivity of Iron(IV) Complex Bearing Two Heavier Group 14 Element Ligands, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2011, 10, 19、New Delhi, India

(13) R. Tada, M. Kamitani, M. Itazaki, and H. Nakazawa, Selective Synthesis of Linear Germoxanes Catalyzed by an Iron Complex, The 16th Osaka City University International Symposium, 2011, 11, 9、Osaka

(14) M. Ito, M. Itazaki, K. Yamamoto, and H. Nakazawa, Synthesis of Transition-metal Complexes Containing 1,1'-Ferrocenedithiolate or 1,1'-Ferrocenediselenate Ligand and Their Electrochemical Properties, The 16th Osaka City University International Symposium, 2011, 11, 9、Osaka

(15) C. Tamiya, M. Kamitani, M. Itazaki, and H. Nakazawa, Double Hydrophosphination of Alkyne Promoted by Iron Catalyst, The 16th Osaka City University International Symposium, 2011, 11, 9、Osaka

(16) M. Itazaki, A. Ichimura, and H. Nakazawa, Synthesis of Silyl-molybdenum Complexes Connected by a 1,1'-Metallocenylene Unit and Their Electrochemical Properties, Inorganic Symposium 2011, 11, 30、Melbourne, Australia

(17) M. Itazaki, A. Ichimura, and H. Nakazawa, Synthesis of Silyl-molybdenum Complexes Connected by a 1,1'-Metallocenylene Unit and Their Electrochemical Properties, Inorganic Chemistry '11, 2011, 12, 5、Perth, Australia

(18) 神谷昌宏、板崎真澄、中沢 浩、
Regioselective Synthesis of Vinyl Germanes
Catalyzed by an Iron Complex、第58回有機金
属化学討論会、2011、9、8、名古屋大学東山キ
ャンパス

(19) 高島麻里、土田敦子、重里有香、板
崎真澄、中沢 浩、鷹野景子、Theoretical Study
of Alkyl/Halogen Exchange Reaction on Pt
Complexes with Phosphine Ligand、第58回有
機金属化学討論会、2011、9、8、名古屋大学東
山キャンパス

(20) 土田敦子、高島麻里、重里有香、板
崎真澄、中沢 浩、鷹野景子、ハロゲン化ホ
スフィンを担持する白金錯体の X/Me (X =
Cl, Br) 交換反応に関する量子化学的研究、錯
体化学第61回討論会、2011、9、17、岡山理科
大学

(21) 仲間幸俊、南方牧子、板崎真澄、中
沢 浩、1,1'-ビスシリルメタロセンを配位子
とする白金ヒドリド二核錯体の合成と反応、
第15回ケイ素化学協会シンポジウム、2011、
10、21、シーバル須磨

[図書] (計2件)

(1) 中沢 浩、西岡孝訓、篠田哲史、廣
津昌和、三宅弘之、板崎真澄、東京化学同人、
無機化学演習 大学院入試問題を中心に、
2012、215

(2) Hiroshi Nakazawa and Masumi Itazaki、
Springer、Topics in Organometallic Chemistry
Vol. 33 Chapter 2、2011、55

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板崎 真澄 (ITAZAKI MASUMI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60382032