

平成25年10月2日

東京工業大学広報センター長
大 谷 清

ホウ素－酸素多重結合を持つ金属クラスター合成に成功

—新物質創成や高効率触媒の開発に威力—

【要点】

- オキソボリル配位子（ホウ素－酸素多重結合）が3つのルテニウムに架橋した新規な化学結合を合成
- 不安定なオキソボリル種を複数の金属原子に配位することで安定化に成功

【概 要】

東京工業大学大学院理工学研究科鈴木寛治教授らは、ホウ素（B）－酸素（O）の多重結合を有するオキソボリル基（BO、用語1）が3つのルテニウム原子（遷移金属）に架橋した新規な化学結合様式を持つ「オキソボリル架橋遷移金属クラスター」の合成に成功した。金属錯体分野で、複数の金属をカルボニル基（CO、用語2）で架橋（用語3）したクラスターとその反応および触媒作用は広く知られているが、カルボニル基の炭素（C）をホウ素（B）に置換したクラスターの合成は初めてあり、今後の新物質創製や触媒化学などへの展開が期待される。

新しいクラスターは、同教授らが1988年に開発したルテニウムをヒドリド（水素）で架橋した「ルテニウムヒドリドクラスター」を、ホウ素－水素結合を持つ「ポリレン錯体」（用語4）に変換した後、水と反応させて合成した。これまで、ホウ素－酸素の多重結合は不安定であるため単離が難しく、2010年にブラウンシュヴァイク（Braunschweig）教授らにより報告された白金－BO単核錯体の1例しかなく、BO基によるクラスター構造（複核）の形成は知られていなかった。

この成果はドイツの化学誌「アンゲバンテヘミー（Angewandte Chemie International Edition）」に速報として掲載された。

●研究の背景

ホウ素は、共有結合に寄与する電子を3つ有しており、共有結合により分子を形成すると、ホウ素のまわりに6つの電子が存在する。しかし、一般的に分子が安定な構造をとる場合、元素の周りに8つの電子が必要であり、ホウ素を含む分子は、電子が不足している。この電子欠損性により、ホウ素化合物は、興味深い構造や反応性を示す。一番利用されているのは、ホウ酸であり、殺虫剤、医薬品（眼科）、難燃剤、原子力発電におけるウランの核分裂反応の制御などの用途がある。有機合成化学では、鈴木-宮浦クロスカップリング（2010年ノーベル化学賞）やヒドロホウ素化反応（ブラウン教授：1979年ノーベル化学賞）が知られている。

このように多様なホウ素化合物が知られているが、いずれもホウ素と他の元素の単結合（一重結合）であった。ホウ素の未知なる性質を引き出す新しい結合の可能性として、ホウ素-酸素間に多重結合性の相互作用があるオキソボリル（B₀）がターゲットとして残っていた。オキソボリルは、古くから知られているカルボニル（C₀）と類似の構造を持つが、ホウ素と酸素の間の分極が極めて大きく、不安定であるため、合成や単離することが困難であった。

2010年にドイツの Braunschweig 教授はオキソボリルを金属原子（白金）に配位（用語3）させることにより、ホウ素-酸素三重結合を持つオキソボリル錯体を、初めて安定に単離することに成功した。（H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science*, 2010, 328, 345）しかし、現在まで合成例はこの1例しかなく、新しい合成法や配位様式、性質や反応性の解明が待たれていた。

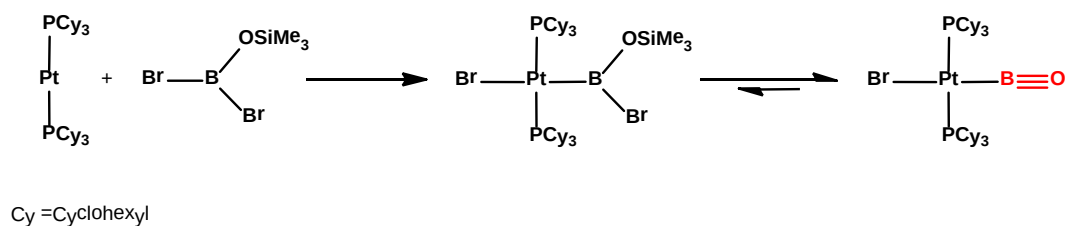


図1. Braunschweig 教授による白金単核オキソボリル錯体の合成

鈴木教授らは、複数の金属間をヒドリド配位子で架橋した「多核ポリヒドリドクラスター」を独自に合成し、これまでその反応性を研究してきた。今回、このクラスター化合物を用いて、従来とは全く異なるアプローチにより、オキソボリル基が、複数の金属と結合する「架橋」の配位様式をとることを示すことに初めて成功した。

●研究成果

鈴木教授の研究室で独自に開発した三核ルテニウムペンタヒドリド錯体（図 2 の 1）を、ホウ素－水素結合を持つポリレン錯体（図 2 の 2）に化学的に変換した後、加熱条件下、水と反応させることにより、オキソボリル配位子が三つのルテニウム金属間に架橋した「三重架橋オキソボリル基」を持つ錯体（図 2 の 3）をほぼ定量的に得た。錯体 3 のオキソボリル配位子は、三つのルテニウム金属中心と結合することにより安定化されている。

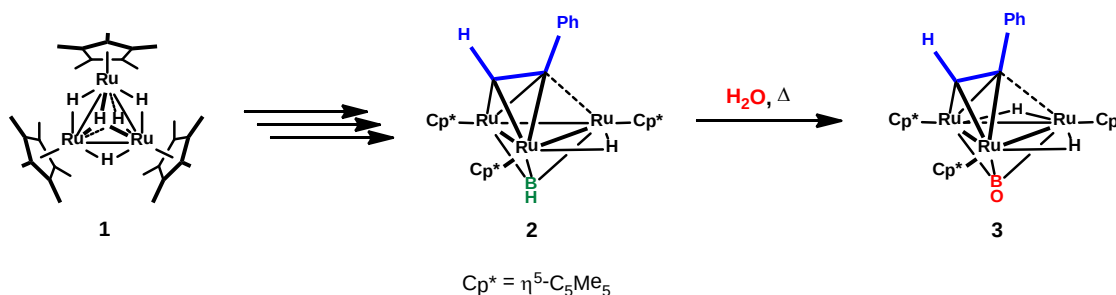


図 2. ポリレン錯体 2 と水の反応による架橋オキソボリル錯体 3 の合成

錯体 3 のホウ素－酸素結合長（1.24 オングストローム$\text{\AA}$）は、ホウ素－酸素単結合（1.36 $\text{\AA}$ 程度）よりもはるかに小さく、先に述べた白金単核オキソボリル錯体のホウ素－酸素三重結合（1.21 $\text{\AA}$ ）よりもやや伸長していることがわかった。この結果は、ホウ素－酸素間に多重結合性の相互作用を支持している。

これまで、複数の金属をカルボニル基（CO）で架橋したクラスターは数多く合成されており、その反応および触媒作用は広く知られている。今回、オキソボリル基もカルボニル基と同様に架橋構造を持つことがわかった。図 3 に記載した化合物では、結合数はカルボニル（炭素）が 2 つ、オキソボリル（ホウ素）が 3 つとなっている。

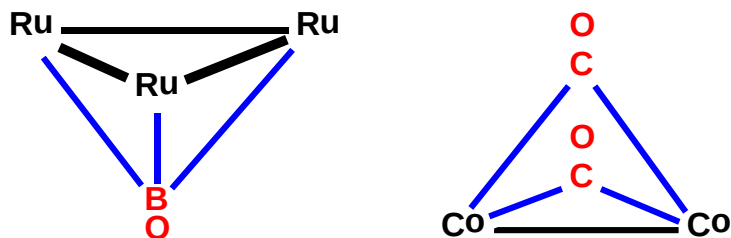


図 3. 架橋型オキソボリル基（左）とカルボニル基（右）を有する遷移金属クラスター

最近、京都大学の榎 茂好教授によりオキソボリル基の構造や性質に関する理論計算による検討が行われており (G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4597)、この新しい結合が注目を集めつつある。今後は、金属－ホウ素化合物のさらなる反応性や、オキソボリル基の性質の解明、また、その特徴を活かした反応の開発を行う。

【用語説明】

1. オキソボリル

ホウ素－酸素結合間に多重結合性の相互作用のある化学種。カルボニル (CO) と類似の構造を持つ化合物であるが、通常、ホウ素－酸素間の分極が非常に大きいため不安定。

2. カルボニル

一酸化炭素 (CO) が金属原子に配位したものをカルボニル配位子と呼ぶ。カルボニル配位子を持つ錯体の合成例は非常に多い。

3. 架橋配位

配位子が複数の金属原子と結合を持っている様子をいう。

4. ボリレン錯体

ボリレンは化学式で BR と表される、B－R 結合を持つ化合物であり、ホウ素と金属間に結合を持つ錯体をボリレン錯体と呼ぶ。(R は置換基)

発表論文

“A Triruthenium Complex Capped by a Triply Bridging Oxoboryl Ligand”, Takeshi Kaneko, Toshiro Takao, Hiroharu Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. [DOI: 10.1002/anie.201306531]

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201306531/abstract>

【問い合わせ先】

東京工業大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻 教授 鈴木寛治

Email: hiroharu@n.cc.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2148