

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03029

研究課題名(和文) 自己修復機能を有する複核遷移金属錯体触媒の開発と直接シリル化反応への展開

研究課題名(英文) Multinuclear Transition Metal Complex as the Catalyst for Direct Silylation

研究代表者

小坂田 耕太郎 (Osakada, Kohtarō)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：00152455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：三核白金(0)錯体触媒 $[Pt_3(SiAr_2)_3(PMe_3)_3]$ がアルデヒドのヒドロシリル化反応を常温から60℃の温和な条件で促進することを見出し、反応後に触媒が完全に修復されていることを見出した。反応速度の測定結果、特に基質置換基の影響を詳細に検討し、単核白金錯体触媒の反応と比較することによって、本研究の触媒が三核構造の特徴を活かした新しい反応機構を経ていることを明らかにした。橋かけゲルマニウム多核白金、パラジウム錯体を用いることによって、アルデヒドのヒドロシリル化反応が円滑に進行すること、これによって反応基質の種類を大幅に増やすことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自己修復型の錯体触媒は、均一系触媒反応の最大の問題点である易分解性を克服する重要な目標であるが、これに対する明確な指針はこれまでなかった。本研究の成果により、ケイ素、ゲルマニウム配位子を有する多核白金錯体は、触媒反応で一部が変化した場合も容易に構造を回復し、原理的には極めて長寿命の触媒として機能することがわかった。これは学術面で新規性の高い発見である。一方で、今後各種合成反応における自己修復型の錯体触媒を開発する際の大きな指針となるものであり、産業及び環境保全に資するものである。

研究成果の概要(英文)：Hydrosilylation of aromatic aldehyde was achieved by using triplatinum complex, with bridging Si-ligands,  $[Pt_3(SiAr_2)_3(PMe_3)_3]$  as the catalyst. Spectroscopic measurement of the reaction mixture suggested that the catalyst apparently kept the multinuclear structure because of self-healing nature of the complex under the reaction conditions. Kinetic measurement of the catalysis and comparison of the results with those obtained from monoplatinum complex-catalyzed hydrosilylation revealed that the reaction in this study proceeded via new and unique pathways. The Si-ligands of the triplatinum complex were converted into a hydrogenated form, and reacted with the substrate by taking advantage of the multinuclear structure. The catalyst was regenerated by the favorable coordination of the ligands, which completed structure recovery of the catalyst.

研究分野：有機金属化学

キーワード：多核金属錯体 白金 触媒 ヒドロシリル化

## 1. 研究開始当初の背景

ヒドロシリル化反応は、炭化水素、カルボニル化合物等の有機化合物にケイ素官能基を付与する重要な反応であるが、一般に遷移金属またはルイス酸等の触媒を必要とし、触媒設計によって効率や選択性を大きく変化させる。塩化白金酸をはじめとする古典的なヒドロシリル化触媒の本体は、白金コロイドであり、これに代わるべく開発された均一系の錯体触媒には寿命等の問題点が指摘されていた。本研究代表者は、橋かけケイ素配位子を有する白金三核錯体が熱力学的に安定で、各種前駆体混合物から容易に生成することを見出して、これをヒドロシリル化触媒として用いれば、反応中に触媒が分解しても再生する可能性があると考え、この研究を計画した。

## 2. 研究の目的

ヒドロシリル化触媒として、橋かけケイ素及びゲルマニウム錯体をもつ多核白金錯体を設計し、これを用いて各種のヒドロシリル化反応を検討した。主な目的として、1) 自己修復が可能で、反応中にそのまま再生する錯体触媒を開発すること、2) 高い基質選択性を有するヒドロシリル化反応を開発すること、3) 新規性の高い触媒的なヒドロシリル化反応を開発すること、においた。

## 3. 研究の方法

本研究では、図1に示す、橋かけケイ素配位子、ゲルマニウム配位子を有する三核白金錯体を触媒に中心に使い、触媒機能、特に自己修復性の検討を行った。これらの合成、および構造決定はすでに申請者の研究グループにより論文報告されている。橋かけケイ素配位子、ゲルマニウム配位子を有する錯体の分子構造を図1左、中に示す。このような14族配位子で架橋された三核白金錯体の例は初めてである。さらに、後者をプロトン化してヒドリド三核錯体を得ることができた(図1右)。

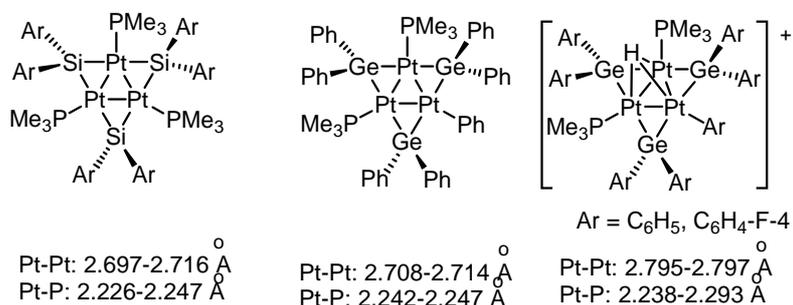


図1 橋かけケイ素配位子を有する白金三核錯体(左)及び橋かけゲルマニウム配位子を有する錯体の構造

本研究ではこれらを触媒に用いてヒドロシリル化反応を行った。触媒反応は通常のシュレンク管または加圧ステンレス容器を用いて検討した。多核錯体触媒の有用性を一般化するために、さらに多くの金属を有する複核錯体合成を設計し、構造や反応性の検討を行った。

## 4. 研究成果

図1左に示すケイ素配位三核白金錯体はジアリールシランが容易に付加し、低温で対称性の低い構造を示唆した一方、室温では対称性の高いスペクトルを与えた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子のシグナルが高磁場領域に認められた一方で、温度によって<sup>195</sup>Pt核による結合定数が大きく変化することがわかった(図2左)。

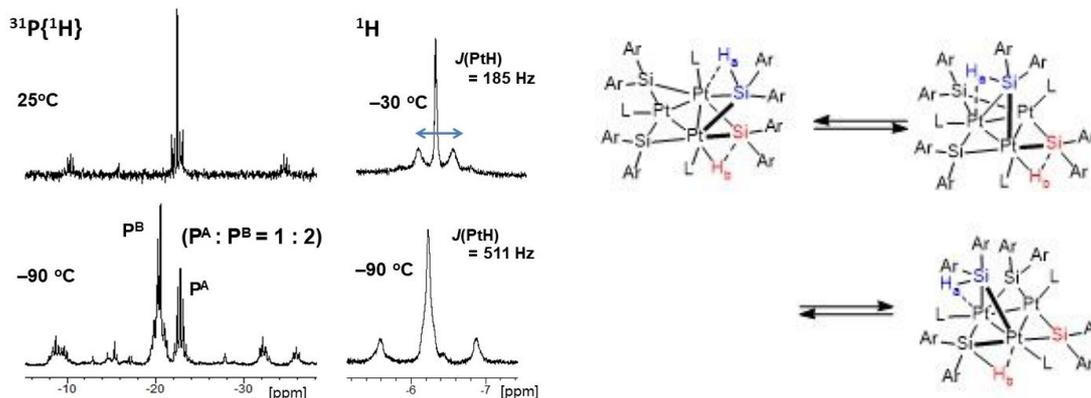


図2 (左) [Pt(μ-SiPh<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>] 混合物の温度可変<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}及び<sup>1</sup>H NMR スペクトル (右) 温度可変 NMR に対応する分子構造変化

これらの結果に基づいて、スペクトルの温度変化を支配する主要因子は、基質の脱離ではなく、分子内での動的変化がNMR時間スケールでおきているためと理解される。すなわち、分子構造自体は非対称性であるが、ケイ素配位子の白金間移動および、ヒドリドを経由する Si-H 配位子の位置交換が独立にかつすみやかに起こることによって、スペクトルが変化する。

この Pt<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 型の錯体を触媒に用いて、芳香族アルデヒド類のヒドロシリル化を行った。円滑に反応は進行し、ヒドロシリル化生成物を円滑に与えた。触媒反応終了後の NMR スペクトルには、基質が消費され、錯体としては最初に触媒として用いた Pt<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 型の錯体のみが観測された。このことは、反応中に触媒が分解したり、他の構造に変化することなく、100%回収されたことを意味する。触媒反応によって錯体の構造は大きく変化すると理解されるので、この系ではケイ素配位子の特性により、自己修復による触媒構造保持がおきたものと理解される。Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> に代えて Ph<sub>2</sub>SiD<sub>2</sub> を基質に用いたところ、単核錯体触媒のヒドロシリル化では大きな同位体効果 ( $k_H / k_D > 6$ ) が観測された。一方、三核白金錯体触媒を用いたヒドロシリル化では、重水素同位体効果は二次の同位体効果程度と評価される小さな値となった。これらの反応速度の結果は、三核錯体が単核錯体と異なる機構でヒドロシリル化を促進することを示している。

スチレンのヒドロシリル化も併せて検討したが、一般に白金触媒がスチレンのヒドロシリル化、脱水素ヒドロシリル化を促進するにも関わらず、三核錯体触媒は生成物を与えなかった。オレフィンとアルデヒドの両方を有する芳香族化合物を基質に用いた場合も、単核錯体はオレフィン部分を、三核錯体はアルデヒド基を選択的にヒドロシリル化した。すなわち、三核白金錯体は、従来の白金錯体触媒と全く異なる基質選択性を発現した。図 3 (a) には Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 触媒を用いた反応の経時変化を示し、図(b)の三核錯体触媒を用いる反応と比較した。

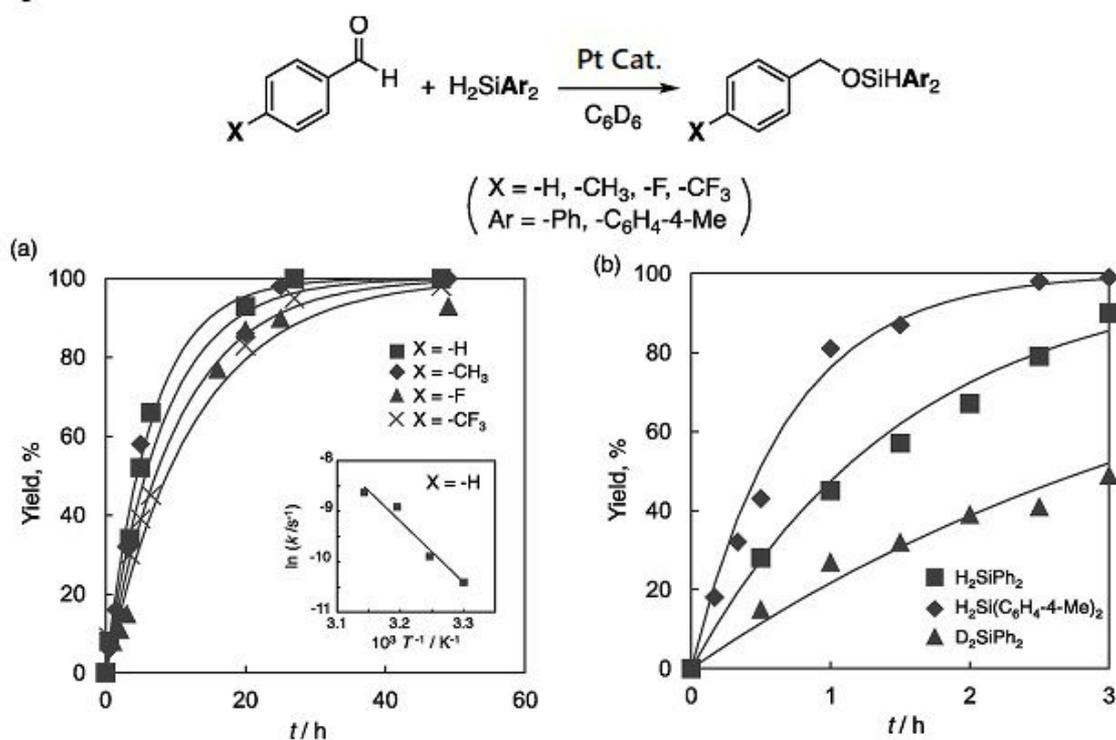


図3 芳香族アルデヒドのヒドロシリル化反応。(a) Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 触媒による反応の経時変化, (b) [Pt(μ-SiAr<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 触媒による反応の経時変化

パラ位の置換基が異なる芳香族アルデヒドのヒドロシリル化を三核白金錯体触媒を用いて行った。図3に示す通り、メチル置換基を有するアルデヒドは他の基質に比べて著しく高い反応性を示した。これらを含めて一連の基質の結果を、単核白金錯体を用いた速度論の結果と比較したところ、単核触媒の反応では、置換基効果は著しく小さかった。この結果は、ヒドロシリル化反応の律速段階において、アルデヒドの関与が触媒の種類により大きく異なることを示している。これらの結果を総合して、本研究の触媒反応では、三核錯体が分解して生成する単核錯体が高い触媒活性を示す、という可能性が否定され、三核錯体触媒の特徴を複数の実験結果から明らかにすることができた。

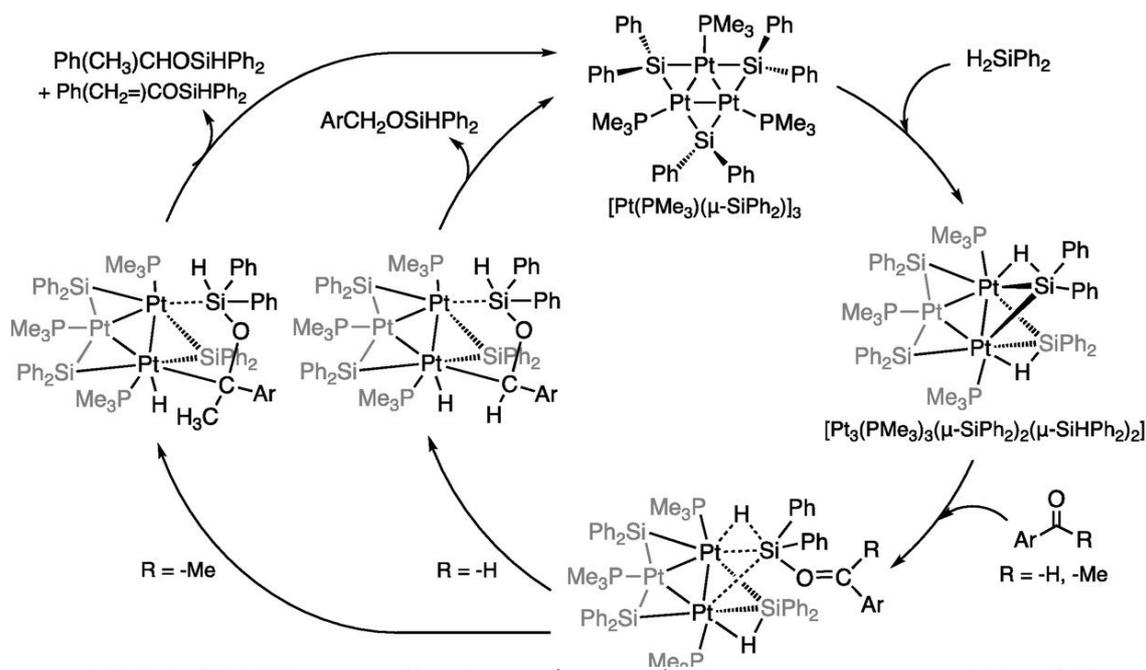


図4 三核白金錯体触媒を用いた芳香族アルデヒド及びケトンのヒドロシリル化反応の機構

図4には、各種検討の結果から得られた三核錯体の溶液中での構造変化と触媒反応に対する提案機構とをまとめた。3つの橋かけケイ素配位子を有する三核白金錯体は、最初に  $H_2SiPh_2$  等の有機ケイ素基質と反応する。1:1での付加体が安定であり、単離して結晶構造を明らかにできる一方で、図2に示した動的な挙動を行うことが詳細なNMR測定結果から明らかにできた。注目すべき点は、溶液内ではNMR時間スケールにおいて Si-H 結合の白金による活性化とその逆反応が可逆にかつ速やかにおこり、基質の濃度に対応してケイ素配位子の構造変化が起こることである。

これらの知見は、あわせて行った芳香族ケトンのヒドロシリル化反応においても同様に観測された。アセトフェノンのヒドロシリル化反応では、単核錯体触媒では選択的に生成物を与えるのに対し、三核錯体触媒の反応では脱水素シリル化反応生成物を大量に副生する。この結果は、反応の後期でケトンが関与する過程が全体の律速であることを示しており、芳香族アルデヒドの反応で置換基効果が異常に大きかったことと符合している。一方で、単核錯体触媒を用いた反応ではケイ素化合物の重水素同位体効果が大きく、反応の前期にあたる有機ケイ素化合物の活性化過程が律速であることを示している。このように、単核及び三核白金錯体触媒によるヒドロシリル化反応を詳細に検討することによって、両者が全く異なる機構での反応を促進すること、後者では配位構造の容易な変化によって自己修復型の触媒機能を実現できることを明らかにした。

従来、有機遷移金属錯体の研究においては、M-H-Si 三中心結合が安定で静的であるととらえることが多かったが、本研究の三核白金錯体では、ヒドリド水素、Si-H 水素がすみやかに交換し、さらにその結合活性化の度合いが温度や濃度によって変化をすることがわかった。このように低障壁の過程によって結合の変化がおこることは、三核錯体触媒が、反応中、反応終了後に容易に基底状態に戻り、自己修復機能を示すことと強く関連している。これらの知見は有機遷移金属化学の領域でも新しく提案されるものであり、高い学術的な意義を有する。

あわせて、橋かけゲルマニウム配位子を有する三核白金錯体(図1中)を用いる量論及び触媒反応を検討した。錯体に等量の  $H_2SiPh_2$  を添加したところ、橋かけケイ素錯体と同様に1:1の付加生成物を生じたが、その動的挙動は大きく異なっており、低温においても対称性の低い分子構造の寄与は小さかった。これは、Pt-Ge 結合が Pt-Si 結合よりも熱力学的に安定であり、水素の金属間移動などの過程が著しく小さくなるためと理解される。ゲルマニウム配位三核錯体を触媒に用いたところ、芳香族アルデヒドのみならず、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物のヒドロシリル化が進行することが明らかになった。この反応では、触媒のゲルマニウム配位子がケイ素基質と触媒上で交換反応をおこさないため、その反応条件設定ならびに基質選択が著しく容易になる。今後、この錯体を触媒とした各種の新反応が実現できるものと期待される。

安定な橋架け配位をするゲルマニウム配位子を用いて、さらに多くの金属を分子内に有する複数のパラジウム錯体合成を試みた。

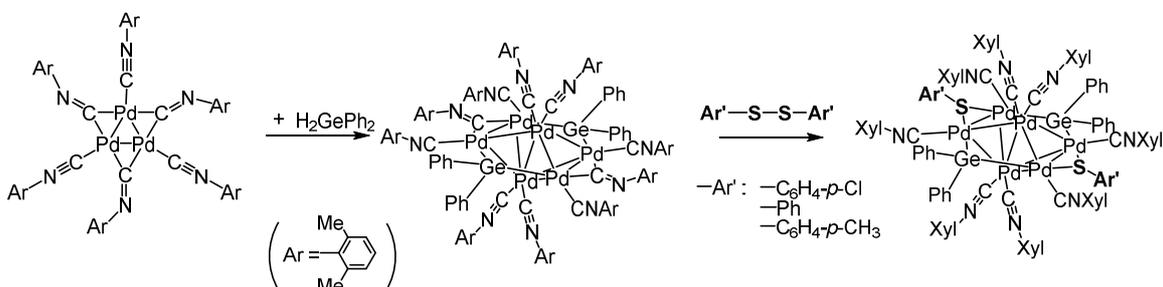


図5 三核パラジウム錯体と  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  との反応によるランタン型六核パラジウム錯体の生成とジスルフィドによる酸化反応

容易に調製できる、イソニトリル配位三核パラジウム錯体に  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  を添加したところ、当初期待なかった、三核錯体2分子がゲルマニウム配位子で橋架けした六核錯体が生成した。この  $\text{Pd}(0)_6$  錯体をジスルフィドと反応させると、チオラト付加した  $\text{Pd}(0)_4\text{Pd}(I)_2$  錯体が生成した。これらの錯体の分子軌道計算の計算結果の一部を図6に示す。

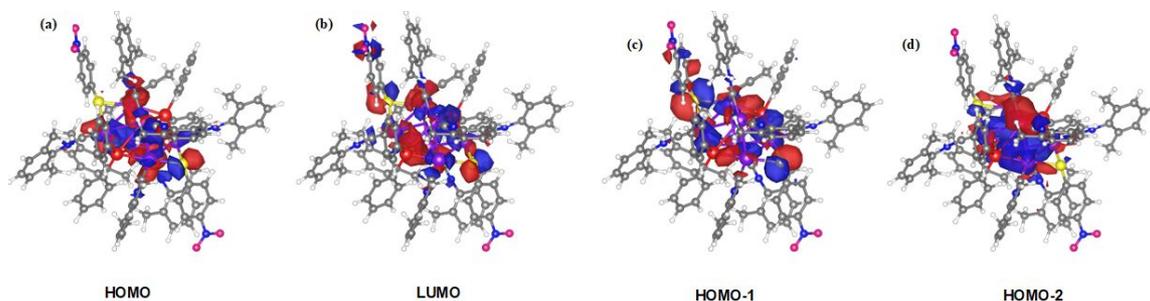


図6 電子吸引性芳香族チオラト配位子を含む  $\text{Pd}(0)_4\text{Pd}(I)_2\text{Ge}_2(\text{CNR})_8$  型錯体の主要分子軌道

結合安定化に寄与すると考えられる図6の軌道は、いずれもランタン型の六核パラジウムコア、ゲルマニウム配位子、チオラト配位子の Pd-Pd, Pd-Ge, Pd-S 結合に広がっており、この錯体が六核金属部分に広い電子共役を持っていることを示している。

チオラト配位錯体の電気化学測定を行い、チオラト基の種類による酸化還元電位の違いを精査したところ、置換基の電子供与性による影響が著しく大きいことがわかった。このことは、 $\text{Pd}_6$  コア全体に結合が拡大していることを示すものであり、各種基質との反応によって変化した場合も、自己修復によって元の構造に変化する可能性が高いことを意味する。既に明らかにした白金三核錯体の知見ともあわせ、これを触媒とする反応を開発することによって、自己修復型の錯体触媒の研究が大きく発展することが期待される。

本研究によって、橋架けケイ素、ゲルマニウム配位子を有する白金三核錯体がヒドロシリル化反応を触媒すること、通常の白金触媒と異なる反応経路をとること、さらに自己修復能を有し、触媒反応終了後に元の触媒構造を再生することを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Makoto Tanabe, Toshihiro Hagio, Kohtaro Osakada, Masashi Nakamura, Yuya Hayashi, and Joji Ohshita	4. 巻 36
2. 論文標題 Synthesis of 4,4-Dihydrodithienosilole and Its Unexpected Cyclodimerization Catalyzed by Ni and Pt Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1974-1980
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.7b00177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroki Noda, Kimiya Tanaka, Makoto Tanabe, Kohtaro Osakada	4. 巻 37
2. 論文標題 Cyclic Platina(borasiloxane)s and Platina(siloxane)s and Their Chemical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 22-29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.7b00690	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuchido Yoshitaka, Abe Ryota, Kamono Megumi, Tanaka Kimiya, Tanabe Makoto, Osakada Kohtaro	4. 巻 91
2. 論文標題 Hydrosilylation of Aromatic Aldehydes and Ketones Catalyzed by Mono- and Tri-Nuclear Platinum(0) Complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 858 ~ 864
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20170397	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koizumi Take-aki, Tanaka Kimiya, Tsuchido Yoshitaka, Tanabe Makoto, Ide Tomohito, Osakada Kohtaro	4. 巻 48
2. 論文標題 Bimolecular fusion of [Pd3(μ-CN-C6H3Me2-2,6)3(CN-C6H3Me2-2,6)3] induced by Ph2GeH2: formation of the redox-active Pd6Ge2 complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7541 ~ 7545
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9DT00814D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuchido Yoshitaka, Kanda Atsushi, Osakada Kohtaro	4. 巻 76
2. 論文標題 Gold(I) complexes with chloro(diaryl)silyl ligand. Stoichiometric reactions and catalysis for O-functionalization of organosilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131076 ~ 131076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2020.131076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Osakada Kohtaro, Tsuchido Yoshitaka, Tanabe Makoto	4. 巻 412
2. 論文標題 Multinuclear Pd and Pt complexes with bridging Si- and Ge-ligands. Stable and flexible coordination bonds and structures and reactions of the molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 213195 ~ 213195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2020.213195	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koizumi Take-aki, Tsuchido Yoshitaka, Ide Tomohito, Osakada Kohtaro	4. 巻 2020
2. 論文標題 Structure and Properties of Lantern-Shaped Hexapalladium Complexes with Germylene and Thiolate Ligands [Pd <sub>6</sub> (μ-GePh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-X) <sub>2</sub> (CN-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,6) <sub>8</sub> ] (X = NO <sub>2</sub> , Cl, H, CH <sub>3</sub> )	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2253 ~ 2259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Siming, DING; Yoshitaka, TSUCHIDO; Take-aki, KOIZUMI; Kohtaro, OSAKADA
2. 発表標題 Preparation and Dynamic Behavior of Triplatinum Complex with Bridging Si and Ge Ligands
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota ABE, Yoshitaka TSUCHIDO, Megumi KAMONO, Kimiya TANAKA, Makoto TANABE, Kohtaro OSAKADA
2. 発表標題 Kinetic Study of Platinum(0)-Catalyzed Hydrosilylation of Carbonyl Compounds
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi KANDA, Takaaki NIWA, Yoshitaka TSUCHIDO, Kohtaro OSAKADA
2. 発表標題 Preparation of New Gold-Silyl Complex by Reaction of Au(I) Complex with Various Silicon Compounds
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohtaro Osakada
2. 発表標題 Multinuclear Complex with Bridging Silylene Ligands. Structures, Chemical Properties and Catalysis
3. 学会等名 International Conference On Phosphorus, Boron And Silicon 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuki OKUMA, Yoshitaka TSUCHIDO, Take-aki KOIZUMI, Kohtaro OSAKADA
2. 発表標題 Preparation and Photochemical Property of a Heterobimetallic AuPd <sub>2</sub> Complexes with Bridging Silylene Liigand
3. 学会等名 7thAsian Silicon Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sining DING, Ryota ABE, Yoshitaka TSUCHIDO,, Take-aki KOZUMI, Kohtaro OSAKADA
2. 発表標題 A Triangular Pt3 Complex with Bridging Ge Ligands and Its Catalytic Activity
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohtaro OSAKADA
2. 発表標題 Trinucler Pt Complexes with Si-Ligands and Their Catalysis
3. 学会等名 7thAsian Silicon Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工業大学化学生命科学研究小坂田小泉研究室研究業績  <a href="http://www.res.titech.ac.jp/~shinkin/paper.html">http://www.res.titech.ac.jp/~shinkin/paper.html</a></p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考