

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(G)

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19550056

研究課題名（和文） 反応活性なシリレン遷移金属錯体の創成とその反応化学

研究課題名（英文） Syntheses and Reaction Chemistry of Reactive Silylene Transition-metal Complexes

研究代表者 橋本 久子 (Hashimoto Hisako)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60291085

研究成果の概要：

新しいタイプのシリレン錯体（金属—ケイ素二重結合化合物）の開発を行ない、このものが様々な不飽和有機化合物に対し、従来に無い高い反応性を示すことを見出した。また、この化学をさらに高周期のゲルマニウムへ展開し、類似の高い反応活性なゲルミレン錯体の開発を行なった。また、未知の金属—ケイ素三重結合化合物の前駆体となり得るハロシリレン錯体の合成にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	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

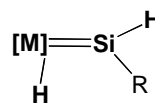
キーワード：有機金属錯体，高周期14族元素，遷移金属，反応化学，ケイ素化学

## 1. 研究開始当初の背景

カルベン錯体の高周期類縁錯体の研究が最近活発になっているが、ケイ素類縁体であるシリレン錯体の研究はまだ極めて少なく、しかもこれまでに合成されたシリレン錯体の反応性は乏しかった。しかし、ごく最近、金属-水素結合とケイ素-水素結合とを併せ持つ新しいタイプのシリレンタングステン錯体[ヒドリド(ヒドロシリレン)錯体]が様々な不飽和有機化合物に対して多様で新規な反応性を示すことが我々の研究により見出された。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者らが開発した新しいタイプの中性シリレン錯体の研究をさらに詳細かつ系統的に行うことにより、シリレン錯体を基軸とする新規反応の開発を世界に先駆けて目指す。



開発した反応活性シリレン錯体

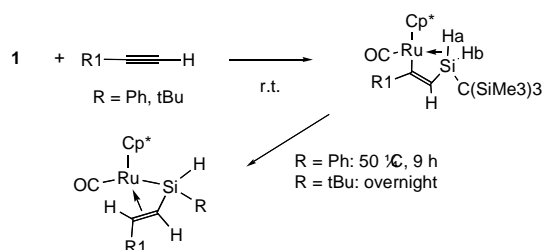
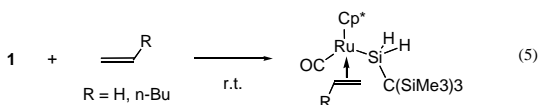
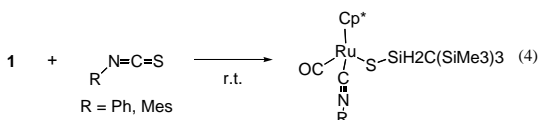
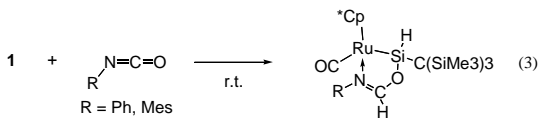
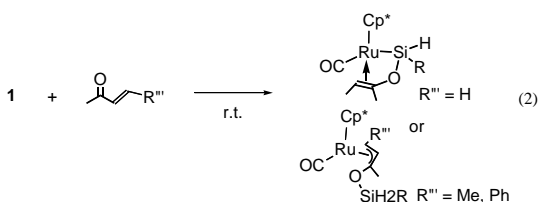
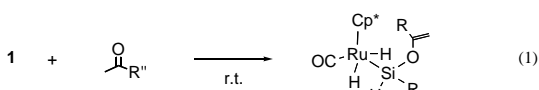
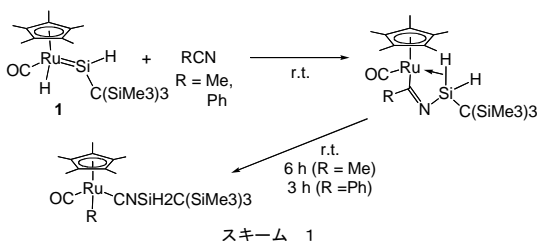
### 3. 研究の方法

これまでに開発したシリレン錯体と様々な不飽和有機分子との反応を調べ、生成物および中間体の単離と構造解析を行なう。ゲルマニウム類縁錯体の合成を行ない、反応性を検討する。ハロゲンを置換基に持つシリレン錯体の合成を行ないその性質を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) ヒドリド (ヒドロシリレン) ルテニウム錯体の反応性研究

申請者が先に合成に成功したルテニウムシリレン錯体 **1** の反応性を調べ、この錯体が室温という温和な条件で、ニトリルやケトン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物、ヘテロクムレン等、水やアルコール以外の様々な有機分子に対しても高い活性を示し、ニトリルの炭素-炭素結合の切断や、ケトン類やヘテロクムレンのヒドロシリル化を起こすことを見出した (スキーム 1-2 および式 1-5)。



スキーム 2

このような反応は従来のシリレン錯体では見られない新しい反応である。生成物および幾つかの中間体の単離とそのX線構造解析にも成功した。特に、中間体の観測やその単離は、反応機構に関しても重要な知見を得た。

#### (2) ゲルマニウム類縁錯体の合成

上記で示した反応活性なシリレン錯体の化学を、ケイ素より一つ高周期のゲルマニウムに展開した。タングステン及びルテニウムのゲルマニウム類縁錯体 **2** (式 6) および **3** (スキーム 3) の合成を行い、それらの単離とX線構造解析に成功した。また、**2** のX線構造解析 (図 1) では、この錯体の金属ヒドリド配位子とゲルミレン配位子との間に配位子間相互作用があることを明らかにした。

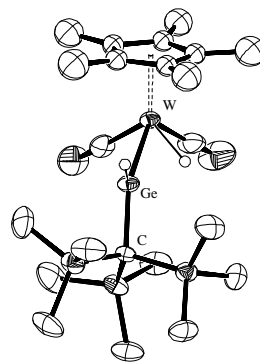
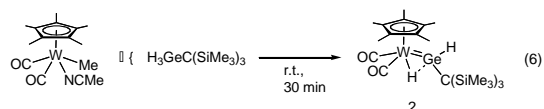
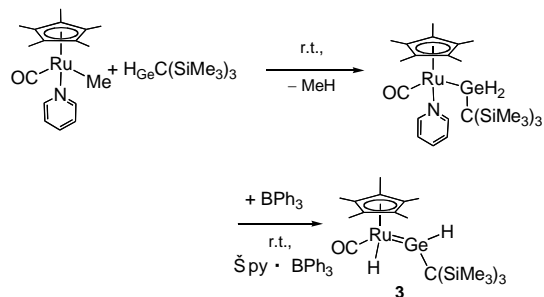


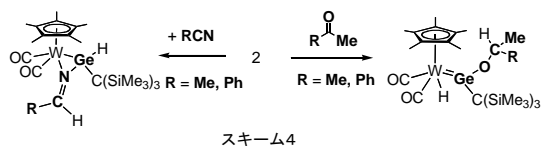
図 1 錯体 **2** のX線結晶構造



スキーム 3

このタイプのゲルミレン錯体も、これまでの

ゲルミレン錯体に比べ反応性が高く、ニトリルやケトン等の有機基質と容易に反応することを明らかにした(例えば、スキーム4)。また、シリレン錯体に比べ、幾つかの反応で反応性や選択性の向上が見られた。



### (3) ハロシリレン錯体の合成

シリレンケイ素上にハロゲンを持つ錯体は、新しいシリレン錯体や三重結合を持つシリレン錯体の前駆体になる可能性の高い化学種である。本研究では、白金のブロモシリレン錯体4の合成に成功し、そのX線結晶構造解析を明らかにした(スキーム4および図2)。錯体4は、ハロシリレン錯体としては2例目であり、白金のハロシリレン錯体としては初めての例である。

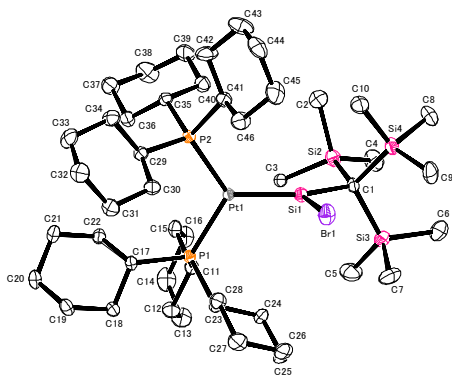
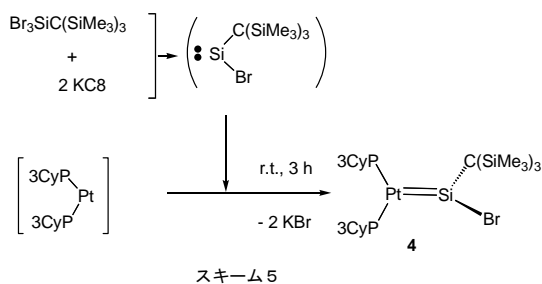
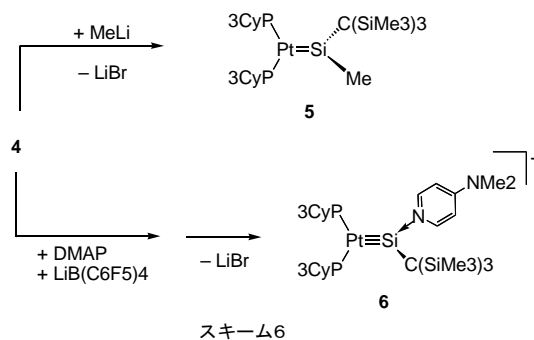


図2 錯体4のX線結晶構造

また、この錯体4と求核試薬(メチルリチウム)との反応により、新しいシリレン錯体5を合成し、塩基存在化のハロゲン引き抜き反応では、塩基で安定化されたシリレン錯体6への誘導にも成功した(スキーム6)

さらに、ごく最近、パラジウム類縁錯体の生成にも成功している。



### 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 4 件)

- ① Mitsuyoshi Ochiai, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of a Hydrido(hydrosilylene)ruthenium Complex with Carbonyl Compounds, *Dalton Trans.* 1812-1814 (2009), 査読有。
- ② Mitsuyoshi Ochiai, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Synthesis and Structure of a Hydrido(hydrosilylene)ruthenium Complex and Its Reactions with Nitriles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8192-8194 (2007), 査読有。
- ③ Takahito Watanabe, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds: Selective Formation of ( $\eta^3$ -Siloxiallyl)tungsten Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11338-11339 (2007), 査読有。
- ④ Hisako Hashimoto, Mitsuyoshi Ochiai, Hiromi Tobita, Reactions of a Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complex with Oxiranes, *J. Organomet. Chem.*, 692, 36-43 (2007), 査読有。

[学会発表] (12 件)

- ① 橋本久子, 水素架橋ビス(シリレン)タングステン錯体とDMAPおよびアルコール類との反応, 日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27日, 西船橋。
- ② 橋本久子, 多様な反応性を示す中性の末端型シリレン錯体, 学術創成研究・グローバルCOE「第五回有機元素化学セミナー」, 2009年2月20日, 京都。
- ③ 橋本久子, 官能基を持つシリレン遷移金属錯体の合成と反応化学, 第24回無機・分析化学コロキウム, 2007年6月2日, 川渡、宮城。
- ④ Hisako Hashimoto, Syntheses and

Properties of Reactive Neutral Silylene Complexes of Tungsten and Ruthenium, Joint Research Seminar Between York University and Tohoku University: Organometallic Chemistry Division, January, 20, 2009, Sendai.

- ⑤ Hisako Hashimoto, Reactivity of a Hydrido(hydrosilylene)ruthenium Complex toward Unsaturated Organic Molecules, 第55回有機金属化学討論会, 2008年9月28日, 大阪.
- ⑥ Hisako Hashimoto, Experimental and Theoretical Studies on Bonding Nature and Dynamic Behavior of Tungsten Dihydrido Silyl Complexes, The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Molecular Theory for Real System, October, 4, 2008, Okazaki.
- ⑦ 橋本久子, 新しいタイプのシリレン遷移金属錯体の合成と性質, 第41回有機金属若手の会夏の学校, 2008年7月7日, 須磨.
- ⑧ Hisako Hashimoto, Takahito Watanabe, Takahito Watanabe, Hiromi Tobita, Neutral Silylene Complexes Having Functional Groups, 2007 Workshop on Organometallic Chemistry(Grant-in Aid for Scientific Research on Priority Area " Synergy of Elements", MEXT, November, 9, 2007, Wako.
- ⑨ Hisako Hashimoto, Syntheses, Structures, and Reactions of Transition-Metal Complexes, Having Unsaturated Silicon-Based Ligands The 1st Asian Symposium on Silicon, Chemistry, November, 3, 2007, Zao.
- ⑩ Hisako Hashimoto, Neutral Reactive Silylene Complexes, Asian Science Forum (Chemistry), September, 11, 2007, Sendai.
- ⑪ Hisako Hashimoto, Theoretical Investigation on an Interligand Interaction Observed in Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes and Its Comparison with Ruthenium Analogue, Hisako Hashimoto, The 1st International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, July. 27, 2007, Kyoto.
- ⑫ 橋本久子, 反応活性な新しいタイプのシリレン錯体, 分子科学研究NKセミナー, 2007年7月19日, 岡崎.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://inorg.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 久子 (Hashimoto Hisako)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 60291085

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者