

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 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009~2011

課題番号：21550054

研究課題名（和文） 新しい遷移金属-14 族高周期元素多重結合錯体の合成と反応化学

研究課題名（英文） Syntheses and Reaction Chemistry of New Transition Metal Complexes Having Metal-Heavier Group 14 Element Multiple Bonds

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（和文）：

本研究では、ケイ素上に新しい置換基を導入したシリレン錯体、新しく開発した P,N-キレート配位子を持つシリレン錯体およびハロシリレン錯体の合成を行い、その反応性の研究から幾つかの新規反応を見出した。また、タングステンのゲルミレン錯体の反応性の研究を行い、特に、定量的にイソシアナートの水素化物と三重結合を持つゲルミリン錯体が生成する全く新しい反応を発見した。詳しい理論計算から反応機構の解明も行った。

研究成果の概要（英文）：

Several new silylene complexes having metal-silicon double bonds have been synthesized. Reactivity of these complexes toward various organic substrates has been investigated and some new reactions have been found. Reactivity of a hydrido(hydrogermylene) complex has been also studied. Especially, a novel transformation from the germylene complex into a germylyne complex having a W-Ge multiple bond with releasing a hydrogenation product of isocyanate was found.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
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：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属錯体・高周期元素・ケイ素化学・反応化学・遷移金属・シリレン錯体・ゲルミレン錯体

1. 研究開始当初の背景

金属-炭素二重結合を持つカルベン錯体は、様々な有機反応に利用できる触媒になることから膨大な研究がなされており、その成果は現代の精密有機合成に多大な貢献をしている。このカルベン炭素を高周期元素に変えるとさらに新しい特性が発現するのではないかと期待から、最近、世界レベルで高周期類縁錯体に注目が集まっている。特に、

過去 5~6 年の間に速度論的安定化や電子的摂動を利用してケイ素類縁体であるシリレン錯体が多数合成されるようになり、構造化学的理解は進みつつある。しかし、これまでに合成・単離されたシリレン錯体の反応性は乏しく、通常の有機基質と反応するようなシリレン錯体の例はごく稀であった。

しかし、最近、嵩の最も小さい水素をケイ素および金属上に持つタイプのシリレン錯

体[ヒドリド(ヒドロシリレン)錯体]は、単離出来る程に安定であるが、種々の不飽和有機化合物に対して従来のシリレン錯体に見られない多様な反応性を示すことが、本申請者らの研究 および米国の1グループから見だされてきている。

例えば、本申請らの合成した中性のタングステンシリレン錯体は、1)通常不活性なニトリルのヒドロシリル化を行う、2)ケトン類とは、ヒドロシリル化反応および炭素-酸素二重結合の切断反応を起こす、3) α , β -不飽和カルボニル化合物とも瞬時に反応し、位置および立体選択的にシロキシアリル錯体を高収率で生成する等、新しい反応性を示す。ルテニウム類縁錯体はタングステン錯体よりもさらに多様な有機基質と反応し、タングステン錯体の場合とは異なる生成物を与えることも見出した。しかも、ほとんどの場合、室温で速やかに収率良く反応が進行する特徴がある。

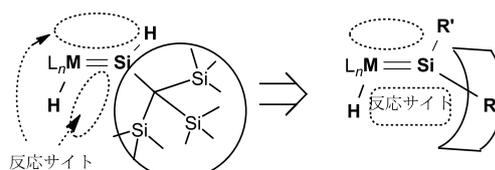
2. 研究の目的

本研究では、シリレン錯体の研究をさらに押し進め、ケイ素上の置換基を改良した錯体の合成を検討し、新規反応の開発とともに、反応性の効率や選択性の向上を目指す。また、ゲルマニウム類縁体の合成と反応性の研究を行ない、ゲルマニウム類縁体特有の反応の発見を目指す。また、今回、さらに、別なタイプの反応活性シリレン錯体の開発として、金属上に P, N キレート配位子を持つシリレン錯体の合成を研究する。P, N-キレート配位子は低酸化状態の金属に対してへミラビルな配位子として振る舞い、金属上に配位飽和状態を生じさせることが知られている。実際、最近、P, N キレート配位子を持つ錯体が種々の有機合成反応の高活性触媒になる事が報告されている。そのため、この配位子を持つシリレン錯体が合成出来れば、高い反応性を示す可能性がある。以上2つの柱となる研究を行うことを通し、カルベン錯体の高周期類縁体の化学の発展と共に、これら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。

3. 研究の方法

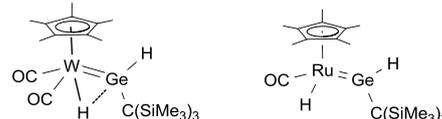
(1) 新しいシリレン錯体の合成と反応性

これまでに合成したヒドリド(ヒドロシリレン)錯体の反応性の研究を継続すると共に、ケイ素上の置換基を異方性のある形状の新しい置換基に置き換えた類似錯体の合成を行なう。これにより、反応性や基質選択性、反応経路の制御を試みる



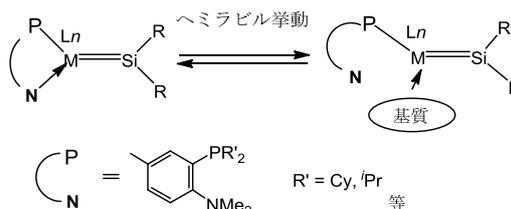
(2) ゲルマニウム類縁錯体の反応性解明

ヒドリド(ヒドロシリレン)錯体のゲルマニウム類縁錯体の合成を行ない、シリレン錯体との構造および有機基質との反応性を比較する。



(3) P, N キレート配位子を持つシリレン錯体の合成研究

速度論的安定化効果が期待出来る高高い新規 P, N キレート配位子の合成を行ない、これを支持配位子とするシリレン錯体の合成を検討する。また、目的の錯体が合成出来れば、ケトン、ニトリル、アルキンなど不飽和有機分子との反応を調べる。



(4) ハロシリレンパラジウム錯体の合成と性質の研究

これまでに、合成例の極めて少ないハロシリレン白金錯体の合成に成功し、そのハロゲン交換反応によるアルキルシリレン錯体の合成や、ハロゲン引き抜き反応による塩基が配位したシリレン錯体の生成にも成功している。このタイプの錯体の研究も継続し、まずは同族のパラジウム類縁体の合成と性質の研究を行う。

(5) シリレン錯体の電子構造および反応機構に関する理論的研究

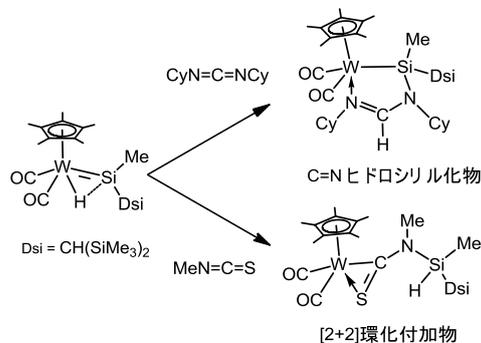
理論計算により、合成したシリレン錯体の電子構造を明らかにし、反応性の理論的解明及び見出した反応のメカニズムの解明を試みる。

4. 研究成果

(1) 新しいシリレン錯体の合成と反応性

ケイ素上の置換基として、従来用いていた球状の $[C(SiMe_3)_3]$ の代わりに、 $[CH(SiMe_3)_2]$ を導入し、水素をメチル基に置き換えた新しいシリレン錯体の合成を行い、その反応性を研究した。その結果、ヒドリド(ヒドロシリ

レン) 錯体の場合と反応生成物は異なるが、この場合にもケトンのヒドロシリル化が起こったため、金属上の水素がヒドロゲルミル化に直接使われることが明らかになった。また、カルボジイミドのヒドロゲルミル化やイソチオシアナートとの[2+2]環化付加等、置換基を変えたことで新しい反応が進行した。



(2) ヒドリド(ヒドロゲルミレン) 錯体の反応性研究

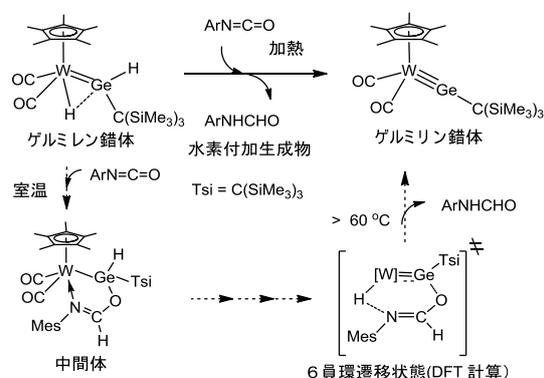
今回新たに、タングステンのヒドリド(ヒドロゲルミレン) 錯体は、そのケイ素類縁体とは異なり、イソシアナートやイソチオシアナート等のヘテロクムレンと容易に反応し、ヒドロゲルミル化生成物である新規な5員環骨格を持つ錯体を与えることを明らかにした。特に、イソチオシアナートとの反応では、反応中間体の単離にも成功し、反応メカニズムに関する知見、すなわち、速度論的には、反応基質のヘテロ原子とゲルミレン錯体のゲルマニウムとの親和性が反応経路を決める一番重要な因子であり、置換基間の立体障害がある場合には熱力学的に安定な生成物が最終的に得られることが分かった。

(3) ヒドリド(ヒドロゲルミレン) 錯体とイソシアナートとの熱反応からのゲルミリン錯体の生成

ヒドリド(ヒドロゲルミレン) 錯体とイソシアナートとの反応性を生物を加熱すると、イソシアナートの水素化物が遊離し、タングステナーゲルマニウム三重結合を持つゲルミリン錯体がほぼ定量的に生成することを見出した。このようなゲルレン錯体からゲルミリン錯体が生成する反応は全く例がなく非常に興味深い反応を発見したと言える。また、この際、原料ゲルミレン錯体の金属およびゲルマニウム上の2つの水素がイソシアナートの還元に使われており、不飽和有機化合物の還元反応としても新しいタイプの反応である。

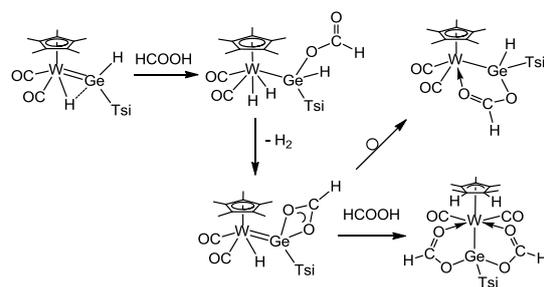
(4) ゲルミリン錯体生成の反応機構の解明
上述のゲルミレン錯体からゲルミリン錯体への変換反応に関して DFT 理論計算を行い、遷移状態を含む詳しい反応経路の探索を行った。その結果、反応は、ゲルミレン配位子

へのイソシアナートの求核攻撃に始まり、金属上の水素がまずヒドリドとしてイソシアナートの中心炭素に移動しヒドロゲルミル化が起こる。その後、ゲルマニウム上の水素も金属上に転位し、6員環遷移状態を経て、この場合は形式的に窒素上にプロトンとして移動してることが明らかになった。



(5) ヒドリド(ヒドロゲルミレン) タングステン錯体と安息香酸との反応

ヒドリド(ヒドロゲルミレン) タングステン錯体と安息香酸との熱反応を行い、安息香酸が1分子のみならず、2分子取り込まれた新規錯体が生成することを見出した。反応に伴い、通常安定なペンタメチルシクロペンタジエニル配位子の部分還元も進行したことは注目される。また、幾つかの反応中間体の観測および単離に成功し、これに基づき可能な反応機構を提案した。複数の安息香酸が反応した主な要因は、このゲルミレン錯体の系では、段階的な水素分子の脱離とタングステンとゲルマニウム間で水素の1,2-転位が容易に起こるため、1分子の安息香酸との反応後に金属-ゲルマニウム二重結合が再生することにあると考えられる。



(6) P, Nキレート配位子を持つシリレン錯体の合成と性質

新しいP, N-二座キレート配位子を合成し、これを支持配位子とするイリジウムおよびロジウムの錯体の合成を行った。これらの錯体と種々の高いアルキルヒドロシランやアリールヒドロジシランとの反応を検討し、幾つかのシリル錯体およびシリレン架橋錯体に加

え、4-ジメチルアミノピリジンが配位したシリレンイリジウム錯体の合成に成功した。

(7) ハロシリレン錯体の反応性研究

先に合成に成功したプロモシリレン白金錯体の反応性の研究の継続として、エチニル試薬やホスフィド試薬およびチオラート試薬との反応を検討した。その結果、チオラート試薬との反応において、プロモ基がチオラート基に置換された新しいシリレン錯体の生成に成功した。

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 10 件)

1. Takahito Watanabe, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Hydrido (hydrosilylene) tungsten Complexes: Dynamic Behavior and Reactivity Toward Acetone, Chem. Asian. J., 査読有, 2012 年, 印刷中
2. Hisako Hashimoto, Tetsuya Fukuda, Hiromi Tobita, Mausumi Ray, Shigeyoshi Sakaki, Angew. Formation of a Germylene Complex: Dehydrogenation of a Hydrido (hydrogermylene) tungsten Complex with Mesityl Isocyanate, Chem. Int. Ed., 査読有, 51 巻, 2012 年, 2930-2933
3. Mitsuyoshi. Ochiai, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of a Neutral Silylene Ruthenium Complex with Heterocumulenes: C=O Hydrosilylation of Isocyanates vs C=S Bond Cleavage of Isothiocyanate, Organometallics, 査読有, 31 巻, 2012 年, 527 - 530
4. 橋本久子, 飛田博実, Heavier Analogs of Carbene Complexes: Syntheses of a New Type of Silylene and Germylene Complexes and Their Reactions with Unsaturated Organic Compounds, 有機合成化学協会誌, 査読有, 70 巻, 2012 年, 131-141
5. Mausumi. Ray, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi. Sakaki, Takahito Watanabe, Hisako Hashimoto, Hiromi. Tobita, Experimental and Theoretical Study of a Tungsten Dihydride Silyl Complex: New Insight into Its Bonding Nature and Fluxional Behavior, Organometallics, 査読有, 29 巻, 2010 年, 6267-6281
6. Hisako Hashimoto, Toshinori Suzuki, Hiromi Tobita, Synthesis of η^2 -Cyclooctene Iridium and Rhodium

Complexes Supported by a Novel P,N-Chelate Ligand and Their Reactivity toward Hydrosilanes: Facile Cl Migration from Metal to Silicon via Silylene Complex Intermediates and Formation of a Base-Stabilised Silylene, Complex Dalton Trans., 査読有, 39 巻, 2010 年, 9386-9400

7. Hisako Hashimoto, Tetsuya Fukuda, Hiromi Tobita, Reactions of a Hydrido (hydrogermylene) tungsten Complex with Some Heterocumulenes: Hydrogermylation and Thermal Rearrangement, New J. Chem. 査読有, 34 巻, 2010 年, 1723-1730
8. Hisako Hashimoto, Takeshi Tsubota, Tetsuya Fukuda, Hiromi Tobita, Synthesis and Structure of a Hydrido (hydrogermylene) tungsten Complex and Its Reactions with Nitriles and Ketones, Chem. Lett. 査読有, 2009 年 (巻), 1196-1197
9. Hisako Hashimoto, Jun Sato, Hiromi Tobita, Synthesis and Properties of a Silyl (silylene) ruthenium Complex: Activation Barrier of the Ru=Si Bond Rotation and Facile Replacement of the Methyl Groups with Alkoxy Groups of a Silyl Ligand, Organometallics 査読有, 28 巻, 2009 年, 3963-3965
10. Mitsuyoshi. Ochiai, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of a Hydrido (hydrosilylene) ruthenium Complex with Carbonyl Compounds, Dalton Trans. 査読有, 2009 年 (巻), 1812-1814

[学会発表] (計 31 件)

1. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, 日本化学会第 92 春季年会, 2F7-29, 2012 年 3 月 26 日, 日吉
2. 橋本久子, 新学術領域研究「分子活性化」第 2 回公開シンポジウム, 2012 年 1 月 19 日, 京都
3. 橋本久子, 渡邊孝仁, 飛田博実, The International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC2011), 2011 年 11 月 12 日, 大阪
4. 高木 望・小田桐 悠斗・橋本久子・飛田 博実・榊 茂好, 第 61 回錯体化学討論会, 2Bb-08, 2011 年 9 月 18 日, 岡山
5. 橋本久子, 藤井俊輔, 飛田博実, 第 61 回錯体化学討論会, 2Db-20, 2011 年 9 月 18 日, 岡山
6. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, 第 58 回有機金属化学討論会, P2C-03, 2011 年 9 月 16 日, 名古屋

7. 橋本久子, 小田桐悠斗, 飛田博実, 高木望, 榊茂好, 第 58 回有機金属化学討論会, P2C-02, 2011 年 9 月 16 日, 名古屋
8. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, グローバル COE サマースクールシンポジウム, P-57, 2011 年 8 月 18 日, 仙台
9. 飛田博実, 橋本久子, The 16th International Symposium on Silicon Chemistry, 274, 2011 年 8 月 15 日, Hamilton, Canada
10. 藤井俊輔, 橋本久子, 飛田博実 “新しいヒドリド(シリレン) タングステン錯体の合成および不飽和化合物との反応” 第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26 日, 神奈川
11. 古屋智佳子, 橋本久子, 飛田博実, 2010 環太平洋国際化学会議 (The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), 506, 2010 年 12 月 16 日, 米国ハワイ州, ホノルル市
12. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, 2010 環太平洋国際化学会議 (The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), 2010 年 12 月 16 日, 米国ハワイ州, ホノルル市
13. 飛田博実, 橋本久子, 2010 環太平洋国際化学会議 (The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), 2010 年 12 月 16 日, 米国ハワイ州, ホノルル市
14. 橋本久子, 福田哲也, 飛田博実, Mausumi Ray, 榊茂好, ケイ素化学協会シンポジウム, P18, 2010 年 11 月 19 日, 静岡県 湯河原
15. 磯崎政秀, 橋本久子, 飛田博実, 第 60 回錯体化学討論会, 2010 年 9 月 28 日, 大阪
16. 橋本久子, 福田哲也, 飛田博実, Mausumi Ray, 榊茂好, 第 57 回有機金属化学討論会, P1B-30, 2010 年 9 月 16 日, 東京
17. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, 第 57 回有機金属化学討論会, P1B-29, 2010 年 9 月 16 日, 東京
18. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, Tohoku University Global COE Summer School 2010, P-39, 2010 年 8 月 19 日, 仙台
19. 橋本久子, 小田桐悠斗, 松尾里美, 山田康浩, 飛田博実 24th International Conference on Organometallic Chemistry (24th ICOMC), PA-075, 2010 年, 7 月 22 日, 台湾
20. 飛田博実, 橋本久子, 24th ICOMC Pre-symposia on Organometallic Chemistry, 2010 年 7 月 19 日, 台湾
21. 松尾里美, 橋本久子, 飛田博実, 第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 大阪
22. 鈴木敏典, 橋本久子, 飛田博実, 第 90 春季年会, 2B2-45, 2010 年 3 月 27 日, 大阪
23. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, 第 90 春季年会, 2B2-31, 2010 年 3 月 27 日, 大阪
24. 橋本久子, 特定領域研究「元素相乗系化合物の化学・第 5 回公開シンポジウム」, 2010 年 3 月 9 日, 京都
25. 鈴木敏典, 橋本久子, 飛田博実, 大学院 GP 主催 第 3 回東北大学大学院理学研究科 6 専攻合同シンポジウム, 2010 年 2 月
26. 橋本久子, 坪田毅, 福田哲也, 古屋智佳子, 飛田博実, International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, 59, 2010 年 1 月 8 日, 京都
27. 橋本久子, G-COE Dalian University of Technology - Tohoku University Joint Symposium, 2009 年 12 月 9 日, 仙台
28. 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, 第 59 回錯体化学討論会, 2Aa-03, 2009 年 9 月 26 日, 長崎
29. 古屋智佳子, 橋本久子, 飛田博実, 第 56 回有機金属化学討論会, P3B-09, 2009 年 9 月 11 日, 京都
30. 鈴木敏典, 橋本久子, 飛田博実, 第 56 回有機金属化学討論会, P3B-32, 2009 年 9 月 11 日, 京都
31. 橋本久子, 松山哲也, 飛田博実, 特定領域研究「実在系の分子理論」第 1 回公開シンポジウム, P20, 2009 年 5 月 30 日, 東京

[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