

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410058

研究課題名(和文)置換活性部位を持つキレート配位子を導入した反応性金属-ケイ素錯体の開発と触媒機能

研究課題名(英文) Development and Catalytic Functions of Reactive Metal-Silicon Complexes Supported by Chelate Ligands Bearing a Substitution-Labile Moiety

研究代表者

小室 貴士 (KOMURO, Takashi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20396419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属に弱く配位可能な酸素配位子部分を含むシリルキレート配位子(ビス(シリル)およびシリル(ホスフィン)キサンテン誘導体)を有する反応活性な後周期遷移金属(Ru, Rh, Ir)錯体を合成し、得られた錯体の反応性・触媒機能を調べた。その結果、同錯体を触媒とした特異な反応として、“(1) 温和な条件下での芳香環C-H結合の活性化を経るアリールアルキンのシリル化反応”、および“(2) 金属-ケイ素結合上での可逆的な水素化/脱水素化を経るアルケンの水素化”を開発した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized reactive late-transition-metal (Ru, Rh, and Ir) complexes supported by silyl chelate ligands involving a weakly coordinating oxygen ligand moiety (bis(silyl) and silyl(phosphine) xanthene derivatives) and also investigated reactivity and catalytic functions of these complexes. As a result, the following unique reactions catalyzed by some of these complexes were developed: (1) silylation reactions of arylalkynes via activation of an arene C-H bond under mild conditions, (2) alkene hydrogenation through reversible hydrogenation/dehydrogenation on a metal-silicon bond.

研究分野：有機金属化学

キーワード：シリル錯体 キレート配位子 キサンテン誘導体 後周期遷移金属 配位不飽和錯体 触媒反応 C-H結合活性化 水素化

1. 研究開始当初の背景

有機ケイ素化合物は、化成品およびその原料として有用な物質であり、同化合物の合成のため、金属錯体を触媒としたケイ素-炭素結合形成反応(ヒドロシリル化など)が広く用いられている。この反応の触媒サイクルにおいて、鍵中間体として金属-ケイ素結合を持つ錯体(例えば、金属-ケイ素単結合を持つシリル錯体)が生成すると考えられている。したがって、金属-ケイ素錯体を合成し、その反応性や触媒活性を詳細に解明する基礎研究は、有機ケイ素化合物の合成に関する応用研究(既知の合成反応の機構解明と改良、新しい反応経路の開発)に直結する成果をもたらすので、学術的意義が大きい。また、金属-ケイ素錯体自身が有機ケイ素化合物を合成する反応の高性能な触媒として機能することも期待される。

研究代表者らは、反応性の高い金属-ケイ素錯体として、2つのシリル配位子部分がキサンテン骨格で連結されたキレート配位子“xantsil (キサントシル)” [H. Tobita et al., *Organometallics*, **18**, 2058 (1999)]を持つ錯体 A (図1)を研究対象としてきた。同配位子は、 π -供与性の大きな2つのシリル配位子部分を持つため、中心金属を電子豊富にする。また、キサンテン骨格のエーテル酸素は金属に弱く配位するため、同配位子が Si₂O₂Si 型で三座配位した A は、その酸素が金属から解離した反応活性な配位不飽和錯体 A' を系中で発生できる(図1)。以上の性質により、錯体 A は、その金属上で基質分子の結合の活性化(酸化的付加など)を容易に起こすと期待される。

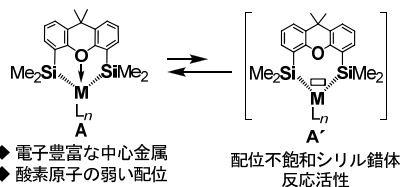


図1 ビス(シリル)キレート配位子xantsilを持つ錯体Aの性質

これまで研究代表者らは、6~8族遷移金属の xantsil 錯体を合成し、それぞれの中心金属に特有の反応性や触媒活性を見出してきた。その成果の一つとして、16電子ルテニウム錯体 Ru(xantsil)(CO)(PCy₃) (1a) を触媒として用いることで、アリールアルキンの芳香環 C-H 結合のシリル化と C=C 三重結合の水素化を起こす新しい反応が温和な条件下で進行することを明らかにした(図2)。

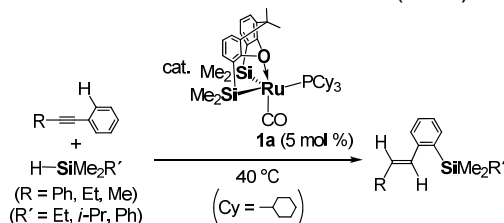
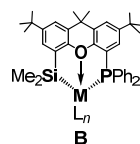


図2 Ru-xantsil錯体1aを触媒としたアリールアルキンのC-Hシリル化/水素化反応

2. 研究の目的

本研究では、xantsil 錯体 A に関する従来の研究を進展させ、後周期遷移金属の錯体を新たに合成し、その化学量論反応および触媒反応を検討することで、同錯体に特異的な有機分子の変換反応(特に、有機ケイ素化合物の合成反応)を開発することを目指した。

また、xantsil の類縁体としてシリル配位子部分の一つをホスフィン配位子に変えた新規のキレート配位子 xantSiP を開発し、その錯体 B (右図)の反応性や触媒機能を調べるとも併せて目的とした。B では、xantSiP がホスフィン配位子部分を持つことで、金属からより解離しにくく、錯体の分解が抑制されるだけでなく、同配位子部分の中心金属に及ぼす立体的・電子的効果により、錯体 A とは異なる独特の構造および反応性を有すると期待される。



3. 研究の方法

(1) シリルキレート配位子 xantsil および xantSiP を持つ錯体の合成

配位子前駆体である(ヒドロシリル)キサンテン誘導体 xantsilH₂ および xantSiPH と後周期遷移金属の低原子価錯体とを反応させ、Si-H 酸化的付加を経る反応により、錯体 A および B をそれぞれ合成する。また、得られた錯体の配位子引抜き・置換反応を検討し、より反応活性な配位不飽和錯体へと誘導する。

合成した錯体の分子構造を、各種スペクトル測定(NMR, IR など)や X 線結晶構造解析に基づき決定する。

(2) xantsil および xantSiP 錯体 A, B の各種有機分子との反応性の解明と触媒への応用

(1)で合成した錯体 A および B と各種有機分子との化学量論反応を行い、生成物を明らかにするとともに反応機構について考察する。例えば、ヒドロシリル化反応の基質である不飽和有機分子(アルケン、アルキンなど)やヒドロシランとの反応を検討する。

得られた研究結果を応用して、当該錯体を触媒とした有機ケイ素化合物の変換反応を開発する。各反応について生成物の選択性や反応速度などを明らかにし、錯体 A, B の触媒性能を評価する。また、基質の置換基, A, B の構造, および配位子の違いが、触媒活性や選択性に及ぼす効果を比較考察する。具体的な検討課題の一つとして、図2のC-Hシリル化反応の基質であるアリールアルキンとヒドロシランとを、錯体 1a 以外の A, B 存在下で反応させ、生成物の種類・収率や反応条件(時間・温度)を比較する。

4. 研究成果

(1) ビス(シリル)キレート配位子 xantsil を持つ配位不飽和金属錯体の合成と触媒反応
ルテニウム-xantsil 錯体を触媒としたC-Hシリル化反応の開発

16電子ルテニウム-トリシクロヘキシル

ホスフィン(PCy₃)錯体 **1a** (前述)のホスフィン配位子を変えた類縁錯体 **1b-d** を合成し、図2のアリールアルキンのC-Hシリル化反応に対する触媒性能を調べた。

まず、トリシクロペンチルホスフィン錯体 **1b** を触媒とした反応では、**1a** の場合と同様に図2の反応が高選択的に起こった。特に、嵩高いヒドロシランを基質とした場合、触媒 **1a** に比べて嵩の低いホスフィン配位子を持つ **1b** のほうが高活性であり、反応速度が向上した。

一方、トリアミノホスフィン配位子を持つ錯体 **1c,d** を触媒として同反応を行ったところ、芳香環オルト位のC-Hシリル化とC-C三重結合のヒドロシリル化が一段階で起こる新奇なC-Hシリル化/ヒドロシリル化(二重シリル化)が競争的に進行し、ビス(シリル)スチルベン誘導体が生成した(図3)。基質の置換基を変えて反応を検討したところ、電子求引基を持つヒドロシランを用いることで二重シリル化の選択性が向上することがわかった。

上記の研究により、有機ケイ素化合物を合成する新反応(図3)の開発に成功した。同反応では不活性なC-H結合が温和な条件下でシリル化されており、その進行のため、前述のxantsil配位子の効果(中心金属の反応性増大)が有効に働いていると考えられる。

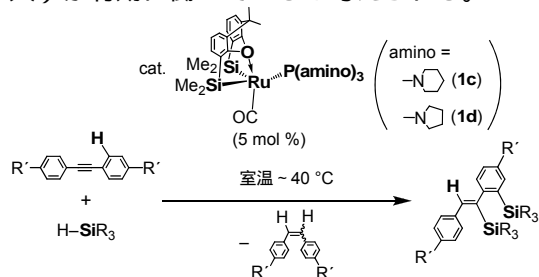


図3 Ru-xantsil錯体**1c,d**を触媒とした新奇のC-Hシリル化/ヒドロシリル化反応

イリジウムおよびロジウム-xantsil錯体の合成、構造および触媒反応

配位子前駆体 xantsilH₂ (4,5-ビス(ジメチルシリル)-9,9-ジメチルキサンテン)とイリジウム(I)クロリド錯体とを反応させた混合物に、ホスフィン PCy₃を加えてさらに反応させることで、Si-H 酸化的付加を経てビス(シリル)錯体 Ir(xantsil)(PCy₃)Cl (**2**)が得られた(図4)。単結晶X線構造解析により、**2**は金属周りがシーソー型の幾何構造をとり、PCy₃の2つのシクロヘキシル基にあるC-H結合と金属との間に極めて弱いアゴスチック相互作用を持つことがわかった。この相互作用を無視すると**2**は形式的に14電子錯体とみなせる。また、NMRスペクトルの測定結果から、錯体**2**は固体状態では単一の14電子型の錯体として存在するのに対し、溶液中では14電子型錯体**2**とxantsilがSi₂O₂Si型で三座配位した16電子型の錯体**2'**(推定構造)との平衡混合物となることが明らかとなった(CD₂Cl₂溶液中での平衡比は2:2'=5:1)。また、錯体**2**のクロリド配位子をト

リフラト配位子に置換すると、三座配位のxantsilを持つ16電子錯体**3**へと定量的に変換されることがわかった(図4)。

また、錯体**2**と同じ手法により14電子ロジウム類縁錯体**4**を合成し、**2**と類似の分子構造を持つことを明らかにした(図4)。**4**は**2**とは異なり、溶液中でも単一の14電子型の化学種のみが存在することがわかった。

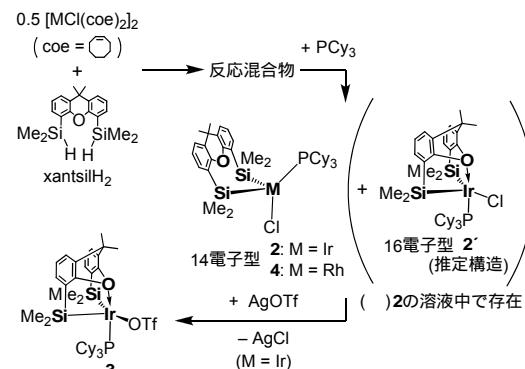


図4 配位不飽和IrおよびRh-xantsil錯体の合成

Ir-xantsil錯体**2**は、1気圧の水素雰囲気下で3,3-ジメチル-1-ブテンを水素化する触媒となることがわかった。また、化学量論反応の結果から、この触媒反応は**2**に水素分子が酸化的付加したジヒドリド錯体の生成を経て進行することが明らかとなった。

次に、Ir錯体**2**を触媒としたジフェニルアセチレンとエチルジメチルシランとの反応を室温で行ったところ、Ru錯体**1a-d**を用いた場合とは異なり、C-C三重結合のヒドロシリル化が起こり、シリルアルケンが得られた(図5)。一方、Rh錯体**4**を触媒として同反応を行ったところ、芳香環C-H結合の活性化およびC-C結合形成を伴うシリルインデンの生成が、C-C三重結合のヒドロシリル化と競合して起こることを見出した(図5)。シリルインデンを与える前者の反応は、これまで一例のみ報告されており[Y. Kuninobu et al., *Chem. Commun.*, **51**, 7685 (2015)], ルテニウムやイリジウムのxantsil錯体**1,2**を触媒とした場合には進行しない。以上の結果から、中心金属の変更によりxantsil錯体の触媒反応の選択性を制御できることが示された。

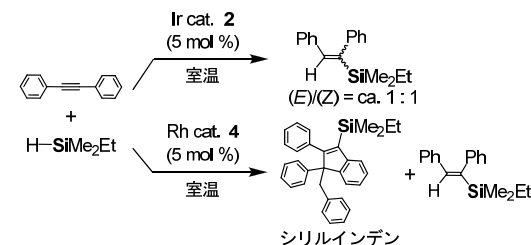


図5 IrおよびRh錯体**2,4**を触媒としたシリル化反応

(2) 新規シリル(ホスフィン)キレート配位子 xantSiPを持つ錯体の合成および触媒反応
ルテニウム-xantSiP錯体の合成と Ru-Si結合上での可逆的な水素化/脱水素化

キサンテン骨格を持つ新規のシリル(ホスフィン)配位子 xantSiPの前駆体として、ヒドロシリル(ホスフィノ)キサンテン誘導体

xantSiPH (図6)を合成した。

次に、得られた xantSiPH とルテニウム前駆体 $\text{Ru}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ との配位子置換反応を行い、ヒドリド(2 -シラン)錯体 $\text{Ru}(\text{xantSiPH})(\text{H})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (5)へと誘導した(図6)。錯体5をスチレンと反応させると、 2 -シラン配位子の水素とヒドリド配位子が脱離し、エチルベンゼンの生成を伴って16電子シリル錯体 $\text{Ru}(\text{xantSiP})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (6)へと変換されることがわかった(図6)。さらに、錯体6は水素分子と室温で反応し5が生成した。これらの化学量論反応に基づき、錯体5を触媒としたアルケンの水素化反応を開発した。上記の結果は、金属-ケイ素結合上での可逆的な水素化/脱水素化を経てアルケンが水素化される新しい反応様式を実験的に明らかにした点で学術的価値がある。

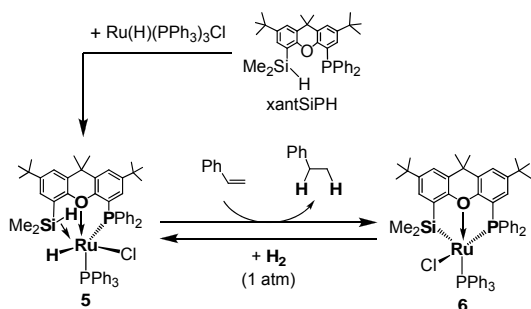


図6 Ru-xantSiP錯体の合成およびRu-Si結合上での可逆的な水素化/脱水素化

イリジウムおよびロジウム-xantSiP 錯体の合成とヒドロシランのSi-H結合活性化

配位子前駆体 xantSiPH と $[\text{MCl}(\text{coe})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$; $\text{coe} = \text{シクロオクテン}$) とを2電子供与配位子 L 存在下で反応させることで、Si-H 酸化的付加と配位子置換を経て、xantSiP が Si,P 型で二座配位した16電子錯体 $\text{M}(\text{xantSiP})(\text{H})(\text{L})\text{Cl}$ (7: $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{L} = \text{PCy}_3$, PPh_3 , ピリジン (図7); 8: $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{L} = \text{PCy}_3$) を合成した。次に、Ir 錯体7 ($\text{L} = \text{ピリジン}$) と過剰量のエチルジメチルシランとを反応させると、Si-H 結合活性化とクロロシランの脱離が起こり、xantSiP が meridional (Si,O,P) 型で三座配位した6配位のヒドリド(シリル)錯体9が生成した(図7)。今後、この結合活性化を利用した触媒反応を開発する予定である。

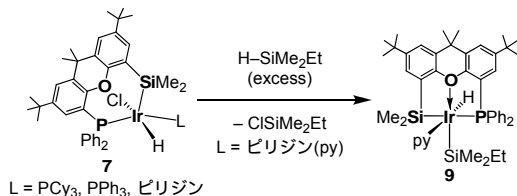


図7 Ir-xantSiP錯体7とヒドロシランとの反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

T. Komuro, T. Kitano, N. Yamahira, K. Ohta, S. Okawara, N. Mager, M. Okazaki, H. Tobita, Directed *ortho*-C-H

Silylation Coupled with *trans*-Selective Hydrogenation of Arylalkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes of a Xanthene-Based Si,O,Si-Chelate Ligand, "Xantsil", *Organometallics*, 査読有, **35**, 1209-1217 (2016).

DOI: 10.1021/acs.organomet.5b01013

Y. Kanno, T. Komuro, H. Tobita, Direct Conversion of a Si-C(aryl) Bond to Si-Heteroatom Bonds in the Reactions of 3 -Silabenzyl Molybdenum and Tungsten Complexes with 2-Substituted Pyridines, *Organometallics*, 査読有, **34**, 3699-3705 (2015).

DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00335

T. Komuro, T. Arai, K. Kikuchi, H. Tobita, Synthesis of Ruthenium Complexes with a Nonspectator Si,O,P-Chelate Ligand: Interconversion between a Hydrido(2 -silane) Complex and a Silyl Complex Leading to Catalytic Alkene Hydrogenation, *Organometallics*, 査読有, **34**, 1211-1217 (2015).

DOI: 10.1021/om5011885

T. Komuro, K. Furuyama, T. Kitano, H. Tobita, Synthesis of a 14-electron iridium(III) complex with a xanthene-based bis(silyl) chelate ligand (xantsil): A distorted seesaw-shaped four-coordinate geometry and reactions leading to 16-electron complexes, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **751**, 686-694 (2014).

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.09.009

Y. Kanno, T. Komuro, H. Tobita, Insertion of carbon monoxide into an aldehyde C=O double bond induced by an (3 -silabenzyl)carbonylmolybdenum complex, *RSC Adv.*, 査読有, **4**, 19068-19071 (2014).

DOI: 10.1039/c4ra02308k

T. Komuro, Y. Kanno, H. Tobita, Synthesis, Structure, and Reactions of a (3 -silabenzyl)molybdenum Complex: A Synthetic Equivalent of a Coordinatively Unsaturated Silyl Complex, *Organometallics*, 査読有, **32**, 2795-2803 (2013).

DOI: 10.1021/om400225j

〔学会発表〕(計17件)

T. Komuro, T. Osawa, R. Suzuki, H. Tobita, "Iridium catalyst featuring a hemilabile SiNN-pincer ligand for Si-H deuteration of hydrosilanes with benzene- d_6 ", 2015.12.19, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Honolulu, USA.

小室 貴士, 大沢 智博, 飛田 博実, “HemilabileなSiNNピンサー型配位子を有する9族金属錯体の合成と触媒機能”, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 2015年10月23日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県守山市).

T. Kitano, T. Komuro, H. Tobita, “C-H silylation reactions of arylalkynes catalyzed by 16-electron ruthenium complexes having a xanthene-based bis(silyl) ligand xantsil”, 2015.12.17, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Honolulu, USA.

北野 健夫, 小室 貴士, 飛田 博実, “ビス(シリル)ルテニウム錯体を触媒としたアリールアルキンの一段階 C-H シリル化/ヒドロシリル化”, 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月9日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市).

麻上 淳平, 小室 貴士, 飛田 博実, “歪んだシーソー型構造を持つ配位不飽和ロジウムおよびイリジウムビス(シリル)錯体の合成と触媒機能”, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月21日, 奈良女子大学(奈良県奈良市).

麻上 淳平, 小室 貴士, 飛田 博実, “ビス(シリル)キレート配位子を持つロジウムおよびイリジウム錯体の合成と触媒作用”, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 2015年10月23日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県守山市).

菊地 慧, 小室 貴士, 飛田 博実, “キサントゲン骨格で連結されたホスフィン(シリル)キレート配位子を持つイリジウム錯体の合成と反応”, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月25日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).

T. Komuro, T. Arai, K. Kikuchi, H. Tobita, “Ruthenium Complexes Bearing a Non-Spectator Si, O, P-Chelate Ligand: Interconversion between a Hydrido(²-silane) Complex and a Silyl Complex”, 2014.7.14, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), ロイトン札幌(北海道札幌市).

小室 貴士, 新井 崇史, 菊地 慧, 飛田 博実, “ケイ素およびリンを配位原子とするキサントゲン誘導体がキレート配位した遷移金属錯体の合成, 構造および反応”, 第18回ケイ素化学協会シンポジウム 2014年10月17日, ラフォーレ那須(栃木県那須郡那須町).

菊地 慧, 小室 貴士, 飛田 博実, “シリル配位部分を持つキサントゲン誘導体がキレート配位した白金錯体の合成および構造”, 錯体化学会第64回討論会, 2014年9月18日, 中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区).

北野 健夫, 小室 貴士, 飛田 博実, “Si₂O₂Si型三座配位子を持つルテニウム錯体を触媒としたアリールアルキンのC-Hシリル化反応”, 第18回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014年10月17日, ラフォーレ那須(栃木県那須郡那須町).

北野 健夫, 小室 貴士, 飛田 博実, “ビス(シリル)キサントゲン誘導体 xantsil が配位したルテニウム錯体を触媒とするエン-インカップリング反応”, 日本化学会第95春季年会(2015), 2015年3月28日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県船橋市).

T. Kitano, N. Mager, T. Komuro, H. Tobita, “Hydrosilylation of Arylalkynes Catalyzed by Ruthenium-Phosphine Complexes Having a Bis(silyl) Chelate Ligand “Xantsil”: Comparison of Their Catalytic Performance Depending on Phosphine Ligands”, 2013.9.30, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市).

T. Arai, T. Komuro, H. Tobita, “Synthesis and Properties of a Ruthenium(II) Complex Bearing a Xanthene-Based Silyl(thiolato) Chelate Ligand”, 2013.9.30, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市).

北野 健夫, Mager Nathalie, 小室 貴士, 飛田 博実, “SiOSi型三座配位子を持つ16電子ルテニウム-ビス(シリル)錯体の触媒性能に及ぼすホスフィン配位子の効果”, 第3回CSJ化学フェスタ2013, 2013年10月21日, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

新井 崇史, 小室 貴士, 飛田 博実, “キサントゲン骨格で連結されたホスフィン(シリル)配位子を持つルテニウム錯体の合成と性質”, 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月12日, 琉球大学千原キャンパス(沖縄県中頭郡西原町).

北野 健夫, 小室 貴士, 飛田 博実, “アリル錯体を前駆体としたホスフィンビス(シリル)ルテニウム錯体の合成と性質”, 日本化学会第94春季年会(2014), 2014年3月27日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小室 貴士 (KOMURO, Takashi)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 20396419