

## 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25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350024

研究課題名（和文） 遷移金属／高周期14族元素不飽和結合系の反応探索と機能開発

研究課題名（英文） Reaction Search and Function Development for the Unsaturated Bonding Systems between Transition Metals and Heavier Group 14 Elements

## 研究代表者

飛田 博実 (TOBITA HIROMI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30180160

## 研究成果の概要（和文）：

タングステンまたはルテニウムとケイ素またはゲルマニウムとの間に二重結合または三重結合を持つ錯体について、置換基の立体障害を適度に小さくすることにより、金属-14族元素不飽和結合の反応性が飛躍的に高まり、様々な有機分子との反応がスムーズに進行するようになることを見出した。特に、有機分子に対するタングステン-ゲルマニウム三重結合の反応性を初めて明らかにした。また、 $\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジルタングステンおよびモリブデン錯体が、シリレン錯体および配位不飽和シリル錯体の両方の合成等価体として働くことを証明した。

## 研究成果の概要（英文）：

We found that, with regard to the complexes having a double or triple bond between tungsten or ruthenium and silicon or germanium, reduction of the steric hindrance of substituents caused the dramatic enhancement of reactivity of the metal-Group 14 element unsaturated bond, and their reactions with various organic molecules proceeded smoothly. Especially, we clarified the reactivity of the tungsten-germanium triple bond toward organic molecules for the first time. We also demonstrated that  $\eta^3$ - $\alpha$ -silybenzyl tungsten and molybdenum complexes serve as the synthetic equivalents of both silylene complexes and coordinatively unsaturated complexes.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2011年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

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：有機金属化学，不飽和結合

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属／14族元素不飽和結合を持つ化学種は、独特の分子軌道の形状、エネルギー、分極等に起因した単結合にはない多彩な反応性への期待から、合成化学、触媒化学から

理論化学に至る幅広い分野で活発な研究が行われてきた。その代表例である金属-炭素二重結合を持つカルベン錯体 **A** (3.(1)参照) は、1964年に初めて合成されて以来飛躍的に研究が進み、現在ではオレフィン・メタセ

シスをはじめとする有機合成に不可欠な反応の優れた触媒として重要な役割を果たしている。

このカルベン錯体のケイ素類縁体であるシリレン錯体 **B** もまた、様々なケイ素化合物変換反応の触媒や中間体として重要な役割を果たしているという推定が 1970 年頃からなされていたが、最近まで確実な証拠は得られていなかった。1987 年に安定なシリレン錯体が初めて合成単離されて以来、我々の研究も含めて多くのシリレン錯体が合成されてきた。これらの単離されたシリレン錯体を用いて、上記反応の機構研究が盛んに試みられたが、様々な有機分子との反応のほとんどはうまく進行せず、反応機構解明は成功していなかった。ケイ素より重いゲルマニウムの類縁体であるゲルミレン錯体 **C** の反応性の研究も、同様に遅々として進展しなかった。

一方、金属-ケイ素またはゲルマニウム三重結合を持つシリリン錯体 **E** およびゲルミリン錯体 **F** は、それぞれカルビン錯体 **D** のケイ素およびゲルマニウム類縁体である。**E** および **F** の初めての合成例が、それぞれ 2010 年および 1996 年に報告されているが、それらの三重結合の反応性に関する研究はほとんど皆無であった。

これまで合成されたシリレン/ゲルミレン錯体やシリリン/ゲルミリン錯体の多くは、反応活性な金属-14 族元素不飽和結合を酸素や湿気から保護するために、14 族元素上に極めてかさ高い置換基 **R** を有していた。しかし、これらのかさ高い置換基は普通サイズの有機分子との反応をも妨害してしまう。そこで我々は、錯体の安定化と普通サイズの有機分子との適度な反応性の両立を目指して、置換基 **R** を小さくする試みを開始した。その成果として、2004 年にタングステンのシリレン錯体 **1** の合成に成功し、その後ルテニウム錯体 **2** およびそれらのゲルマニウム類縁体 **3, 4** の合成にも次々と成功するに至った (3. (2) 参照)。

これらの錯体は、予想通り従来のシリレン錯体やゲルミレン錯体と比べて飛躍的に反応性が高まっており、普通サイズの様々な有機分子と温和な条件でスムーズに反応することが分かった。

## 2. 研究の目的

本研究では、我々が世界に先駆けて合成に成功した、反応性の高い錯体 **1~4** を最大限に活用し、遷移金属/高周期 14 族元素二重結合と多様な有機分子や無機分子との接触がどのような反応を引き起こすか、またそれらがどのような機構で進行するかを解明を目指した。さらに、これまで例のなかった二重結合錯体 **B, C** からの脱離反応による三重結合錯体 **E, F** の合成を試み、本研究の終了

までに **F** のタイプのゲルミリン錯体 **5** の合成に成功した。本研究では、錯体 **5** を用いて遷移金属/ゲルマニウム三重結合の有機分子に対する反応性の解明も行った。

また、これらの研究とは別に、シリレン錯体および配位不飽和シリリン錯体の両方の合成等価体となり得る  $\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジルタングステン錯体 **6** の合成に、本研究の開始前に成功していたが、そのモリブデン類縁体 **7** の合成を新たに行った (3. (2) 参照)。そして、錯体 **6** と **7** を比較しながらそれらの反応性の違い、およびその理由の解明を目指した。

最後に、これまで全く前例のない遷移金属/14 族元素不飽和結合系である、累積二重結合を持つジゲルマビニリデン錯体の合成を目指して、その前駆体の合成を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 遷移金属/14 族元素不飽和結合を含む錯体の分類

遷移金属/14 族元素不飽和結合を含む錯体は、下式のように二重結合を含む **A~C** および三重結合を含む **D~F** に分類できる。



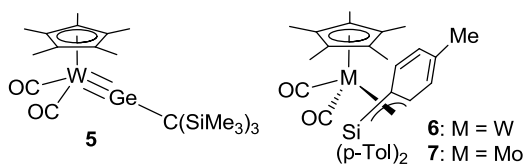
- A:** E = C (カルベン錯体)      **D:** E = C (カルビン錯体)  
**B:** E = Si (シリレン錯体)      **E:** E = Si (シリリン錯体)  
**C:** E = Ge (ゲルミレン錯体)      **F:** E = Ge (ゲルミリン錯体)

### (2) 錯体の合成

既に合成に成功しているシリレン錯体 **1, 2** およびゲルミレン錯体 **3, 4** の合成法、すなわちメチル金属錯体とポリヒドロシランとの配位子捕捉剤存在下での反応を応用して、新しい幾つかのシリレンおよびゲルミレン錯体の合成を行った。また、ゲルミレン錯体 **3** からの脱水素剤としてメシチルイソシアナートが有効であることを見出していたので、この反応を用いてゲルミリン錯体 **5** を合成した。 $\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジル錯体 **6** および **7** は、後述するように前駆体錯体から解離した DMAP 配位子をトリフェニルボランで捕捉することにより合成した。



- 1:** E = Si      **2:** E = Si  
**3:** E = Ge      **4:** E = Ge



### (3) 錯体の性質、構造および動的挙動

合成した新規錯体は、特に不安定なものを

除いて各種 NMR, IR, Mass スペクトル法および元素分析によりキャラクタリゼーションを行い, さらに重要な化合物で単結晶が得られるものについては X 線結晶構造解析により構造を決定した。また, 溶液中で動的 (fluxional な) 挙動を示す錯体については, 温度可変 NMR スペクトルにより機構の解析を行った。

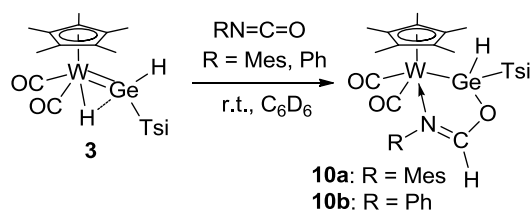
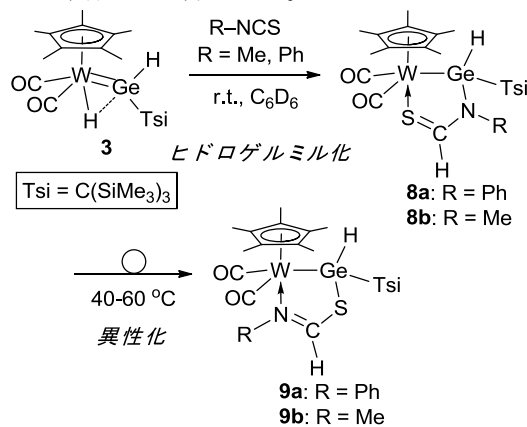
#### (4) 錯体と様々な分子との反応

錯体 **1**~**7** またはそれらの誘導体と様々な有機分子や小分子との反応を, NMR 封管中あるいはシュレンク管中で酸素, 湿気との接触を絶った状態で行った。反応の追跡, 生成物の単離生成の後, (2) で述べた方法と同様にして生成物のキャラクタリゼーション, 構造決定および動的挙動の解析を行った。さらに, いくつかの錯体については触媒としての活性を調べた。

### 4. 研究成果

本研究の遂行により, 遷移金属-高周期 14 族元素結合に特有の極めて多様な反応様式および結合様式を見出すことができた。以下には, その中で代表的なもののみを選んで列記する。

(1) ヒドリド (ヒドロゲルミレン) タングステン錯体 **3** と幾つかの有機分子との反応  
錯体 **3** について, イソシアナートおよびイソチオシアナートとの反応を詳細に検討した。その結果, イソチオシアナートとの反応では, 最初に速度支配生成物として, C=N 結合のヒドロゲルミル化によって窒素がゲルマニウムに, 硫黄がタングステンに結合した五員環キレート錯体 **8** を与えるが, これは穏やかな加熱により, 窒素と硫黄が逆に結合した五員環キレート錯体 **9** に定量的に異性化することを見出した。一方, イソシアナートとの反応では, 最初から酸素がゲルマニウムに, 窒素がタングステンに結合した五員環キレート錯体 **10** が得られた。



(2) ゲルミレン錯体 **3** からの形式的脱水素によるゲルミリン錯体 **5** の合成

五員環キレート錯体 **10** を加熱したところ, 置換ホルムアミドが脱離し, W=Ge 結合を持つゲルミリン錯体 **5** が高収率で生成することを見出した。置換基 R がかさ高いメシル基の場合に, より温和な条件で反応が進行する。これは, 金属フラグメントとの立体反発により W-N 結合の開裂が起こり易くなっているためと考えられる。理論計算に基づいて, 二つの水素の移動を伴うこの反応の可能な機構を提案した。

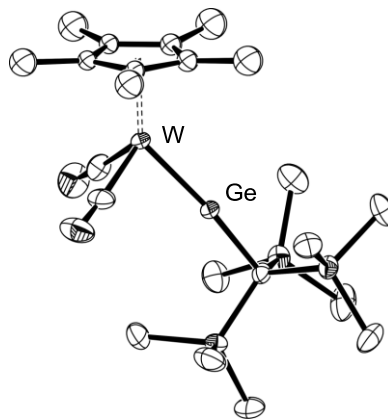
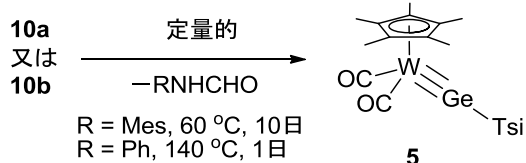


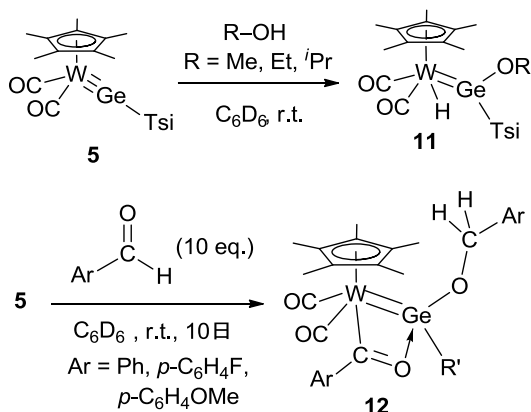
図 1. ゲルミリン錯体 **5** の分子構造

X 線結晶構造解析により決定された錯体 **5** の分子構造を図 1 に示す。W-Ge 結合は 2.2830(0) Å と極めて短く既知の W-Ge 三重結合の範囲内にあること, W-Ge-C 結合角は 173.39(16)° で直線に近いことなどから, 錯体 **5** は典型的なゲルミリン錯体と見なせることが分かった。

(3) ゲルミリンタングステン錯体 **5** と幾つかの有機分子との反応

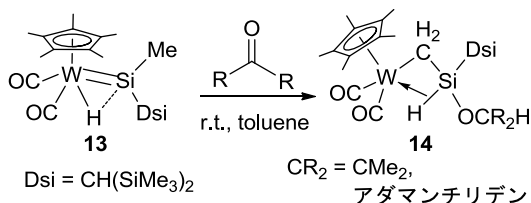
錯体 **5** の基本的な反応性を明らかにするために, 水素, アルコールおよびアルデヒドとの反応を検討した。水素とはトルエン-*d*<sub>8</sub> 中で 100°C に加熱しても反応しなかった。一方, アルコールとの反応は室温で進行し, 1 分子のみの付加が起こってアルコキシゲルミレン錯体 **11** が高収率で生成した。興味深いことに, アルデヒドは 2 分子が違った形式で取

り込まれ、分子内のアシル配位子の酸素がゲルマニウムに配位したゲルミレン錯体 **12** が選択的に生成した。この反応は、[2+2]環化付加と錯体上でのカルボニル炭素間での水素移動を経由して進行していると考えられ、ゲルミレン錯体とその三重結合で不飽和有機分子と反応した初めての例である。



(4) ヒドリド (シリレン) タングステン錯体の新規合成およびケトンとの反応

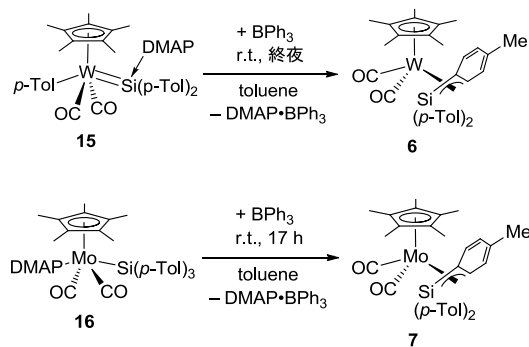
ヒドリド (ヒドロシリレン) タングステン錯体 **1** はケトンと反応して、主に C=O 結合に対するヒドロシリル化生成物を与えることが分かっている。この反応において、ケトンのカルボニル炭素上へ移動する水素はケイ素上のものか、それともタングステン上のものかを明らかにするために、Si-H 結合を持たないヒドリド (ジアルキルシリレン) 錯体 **13** を合成し、ケトンとの反応を検討した。その結果、Si-H 結合が無くてもケトンのヒドロシリル化が起こったと見なせる生成物 **14** が生成したことから、カルボニル炭素上へ移動する水素はタングステン上のヒドリドである可能性が高いことが分かった。



(5)  $\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジルタングステン錯体 **6** およびモリブデン錯体 **7** の合成と構造

$\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジル錯体 **6** および **7** は、いずれの場合も金属上から解離した DMAP (4-(ジメチルアミノ)ピリジン) を  $\text{BPh}_3$  によって捕捉して再配位させないようにすることにより合成できる。相違点は原料錯体であり、タングステン錯体では原料として DMAP で安定化されたシリレン錯体 **15** を使うのに対し、モリブデン錯体では DMAP がモリブデン上に配位したシリル錯体 **16** を用いている。これは、錯体 **15** に対応するモリブデンのシリレン錯体が、恐らく極めて不安定

なために合成できていないためである。



錯体 **6** および **7** の結晶中での分子構造はよく似ている。X線結晶構造解析により決定された  $\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジルモリブデン錯体 **7** の分子構造を図 2 に示す。

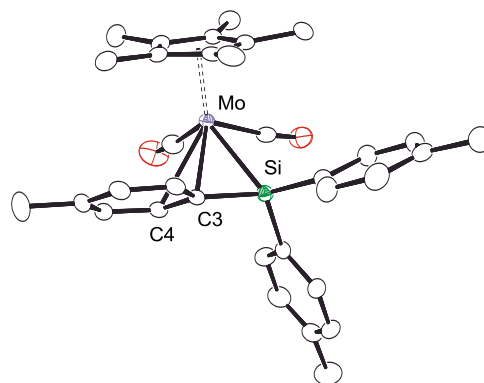
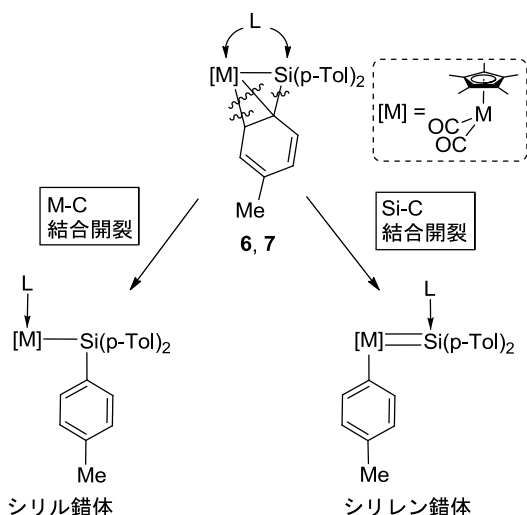


図 2. モリブデン錯体 **7** の分子構造

室温の溶液中では、モリブデンに  $\eta^2$ -配位している  $p$ -トリル環のオルト位およびメタ位の水素および炭素はそれぞれ等価に現れることから、モリブデンフラグメントが2つのオルト位炭素間を素早く移動するような動的挙動が存在することが分かる。

(6)  $\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジルタングステン錯体 **6** およびモリブデン錯体 **7** の反応

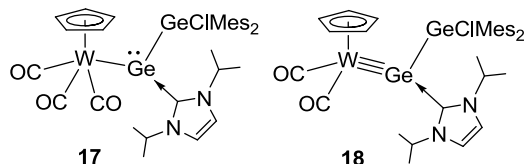
$\eta^3$ - $\alpha$ -シラベンジル錯体 **6** および **7** に弱い求核剤 L を加えると、M-C 結合や Si-C 結合は容易に開裂する。M-C 結合の開裂を伴って芳香環の配位が外れれば、L は金属に配位してシリル錯体が生成する。一方、Si-C 結合の開裂が起これば、L はケイ素に配位してシリレン錯体となる。



そこで、これらの反応の配位子依存性および金属依存性を明らかにするために、様々な有機分子との反応を検討した。その結果、例えばニトリルとの反応では、**6** および **7** の両方ともシリル錯体を経由したと考えられる生成物 (*N*-シリルイミノアシル錯体) を与えたが、DMAP との反応では **6** からはシリレン錯体 **15** が生成したのに対し、**7** からはシリル錯体 **16** が生成した。錯体 **7** を用いた場合に、シリレン錯体を経由したと見なせる反応は今のところ唯一 2-ヒドロキシピリジンとの反応のみである。これらの結果から、タングステン錯体 **6** はシリル錯体およびシリレン錯体の両方の合成等価体となるが、モリブデン錯体 **7** はほとんどの場合にシリル錯体の合成等価体となることが分かった。

(7) ジゲルマビニリデン錯体の前駆体となる 2 種類の錯体の合成

タングステンの (クロロゲルミル) メタロゲルミレン錯体 **17** およびそれからカルボニル配位子を 1 個外した (クロロゲルミル) ゲルミリン錯体 **18** の合成に成功した。これらの錯体の  $\beta$ -ゲルマニウム原子上からの塩化物イオン引き抜きを試みたところ、**17** の場合には複雑な混合物となったが、**18** の場合には目指すカチオン性ジゲルマビニリデン錯体が生成することを NMR および IR スペクトルにより確認した。



## 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 16 件)

① Reactions of a Tungsten-Germylyne Complex

with Alcohols and Arylaldehydes

T. Fukuda, H. Hashimoto, and H. Tobita, *Chem. Commun.*, **49**, 4232-4234 (2013). 査読有 DOI:10.1039/c2cc37126j

② ( $\eta^3$ - $\alpha$ -Silabenzyl)tungsten Complexes: An Isolable Intermediate for Interconversion between a Silylene Complex and a Silyl Complex through 1,2-Aryl Migration  
E. Suzuki, T. Komuro, Y. Kanno, and H. Tobita, *Organometallics*, **32**, 748-751 (2013). 査読有 DOI:10.1021/om4000105

③ Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes: Dynamic Behavior and Reactivity Toward Acetone  
T. Watanabe, H. Hashimoto, and H. Tobita, *Chem. Asian J.*, **7**, 1408-1416 (2012). 査読有 DOI:10.1002/asia.201101058

④ Formation of a Germylyne Complex: Dehydrogenation of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex with Mesityl Isocyanate  
H. Hashimoto, T. Fukuda, H. Tobita, M. Ray, and S. Sakaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2930-2933 (2012). 査読有 DOI:10.1002/anie.201107501

⑤ Reactions of a Neutral Silylene Ruthenium Complex with Heterocumulenes: C=O Hydrosilylation of Isocyanates vs C=S Bond Cleavage of Isothiocyanate  
M. Ochiai, H. Hashimoto, and H. Tobita, *Organometallics*, **31**, 527-530 (2012). 査読有 DOI:10.1021/om2010854

⑥ Synthesis and Characterisation of Hydrido Molybdenum and Tungsten Complexes Having a Hemilabile Tridentate *Si,Si,O*-Ligand: Observation of Stepwise Hydrosilylation of a Nitrile to Form an *N*-Silylimine on the Metal Centre  
T. Komuro, R. Begum, R. Ono, and H. Tobita, *Dalton Trans.*, **2011**, 2348-2357. 査読有 DOI:10.1039/C0DT01047B

[学会発表] (計 69 件)

① 鈴木敏典, 橋本久子, 飛田博実  
“Synthesis and Reactivity of an Ir(I) Complex Having a Novel P,N-Chelate Ligand: Bond Activation of Hydrosilanes via Silylene Complex Intermediates”  
The 25<sup>th</sup> International Conference on Organometallic Chemistry, 2012 年 9 月 1-7 日, Lisbon, Portugal

② 橋本久子, 福田哲也, 飛田博実  
“Reactivity of a Neutral Tungsten Germylene Complex: Nucleophilic Addition, Hydrogermylation, and Conversion to a Germylyne Complex”

The 25<sup>th</sup> International Conference on Organometallic Chemistry, 2012年9月1-7日, Lisbon, Portugal

- ③ 橋本久子, 渡邊孝仁, ○飛田博実  
“Synthesis and Characteristic Reactions of Reactive Silylene and Germylene Complexes” The International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC2011), 2011年11月11-12日, 大阪 (招待講演)
- ④ ○飛田博実  
“Synthesis and Specific Properties of Hydrogen-Bridged Bis(silylene)tungsten Complexes: A Novel Bonding Mode Among Metal, Silicon, and Hydrogen” The 15th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2011年10月6-8日, 濟州, 韓国 (招待講演)
- ⑤ ○飛田博実, 橋本久子  
“Characteristic Reactions of Neutral Silylene and Germylene Complexes and Conversion of the Latter to Germylene Complexes” The 16th International Symposium on Silicon Chemistry, 2011年8月14-18日, Hamilton, Canada (招待講演)
- ⑥ ○飛田博実, 橋本久子  
“Synthesis and Reactions of Highly Reactive Neutral Silylene and Germylene Transition Metal Complexes” Pre-symposia on Organometallic Chemistry, 2010年7月17-18日, 台湾 (招待講演)

[図書] (計3件)

- ① 2013 ナノカーボン技術大全  
Li内包フラーレンの大量合成技術  
岡田洋史, 飛田博実  
電子ジャーナル, pp. 132-134, 2013 (共著).
- ② 金属錯体の合成と反応  
現代化学への入門  
飛田博実, 荻野博  
岩波書店, pp. 1-48, pp. 73-178, 2011 (共著).
- ③ 有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす—  
現代化学増刊 44  
飛田博実 他  
東京化学同人, pp. 49-68, 2011 (共著).

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飛田 博実 (TOBITA HIROMI)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 30180160

### (2) 連携研究者

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

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

渡邊孝仁 (WATANABE TAKAHITO)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 90425413