

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13日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550051

研究課題名（和文） 新規な14族元素配位子を有する遷移金属錯体の創製と反応性に関する研究

研究課題名（英文） Study on the Synthesis and Reactivity of Transition Metal Complexes with Novel Ligands Containing Group 14 Elements

研究代表者

坂場 裕之（SAKABA HIROYUKI）

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60162301

研究成果の概要（和文）：14族元素である炭素とケイ素，あるいは炭素とゲルマニウムから成る新規な配位子を有するタングステンおよびモリブデン錯体を合成した。これらの錯体の分子構造をX線結晶構造解析によって決定し，興味深い結合性を明らかにした。また，これらの錯体の溶液中での異性体との相互変換過程や分子内配位子サイト交換等の動的挙動を明らかにするとともに，様々の試薬との反応について研究し，新しい反応性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Tungsten and Molybdenum complexes with novel ligands containing group 14 elements (i.e., the combination of carbon-silicon or carbon-germanium atoms) were synthesized. Their molecular structures were determined by X-ray crystal analyses, revealing interesting bonding nature. The dynamic behaviors in solution such as interconversion with isomers and intramolecular ligand-site exchange processes were clarified. Their reactions with various reagents were investigated to elucidate new reactivities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：有機金属化学，錯体化学

科研費の分科・細目：無機化学・有機金属化学

キーワード：タングステン錯体，モリブデン錯体，シリレン錯体，ゲルミレン錯体，シラアリアル錯体，シラプロパルギル錯体

1. 研究開始当初の背景

申請者は，独自に開発した置換活性なアセトニトリルやピリジン配位子をもつ6族遷移金属錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}(\text{L})\text{Me}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{L} = \text{MeCN}, \text{pyridine}$) を用いて，新しいタイプの配位子を有する錯体を合成し，その結合性と反応性を明らかにすることを目

的として研究を進めている。近年は，これらの置換活性な錯体から生じる配位不飽和種 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}(\text{Me})$ が，ヒドロシラン類の Si-H 結合を容易に活性化することを利用して，塩基で安定化されたヒドريد(シリレン)タングステン錯体， η^3 -シラアリアルタングステン錯体， η^3 -シラプロパルギルモリブデン錯体，ア

セチリド-シリレンタングステン錯体（アルキニル架橋金属-ケイ素錯体）など、新規な有機ケイ素配位子を有する錯体を合成し、その構造と反応性を明らかにしてきた。特に、 η^3 -シラアリルタングステン錯体、 η^3 -シラプロパルギルモリブデン錯体およびアセチリド-シリレンタングステン錯体は、炭素-炭素多重結合を含む SiC_2 ユニットを配位子とするユニークな錯体であり、このような錯体に関して系統的な研究を展開しているのは、国内外を通じて申請者の研究グループのみである。

2. 研究の目的

以下に主要研究課題を記す。

- (1) アセチリド-シリレンタングステン錯体およびアセチリド-ゲルミレンタングステン錯体の合成、構造と反応性に関する研究
- (2) η^3 -シラアリルモリブデン錯体の合成、構造と反応性に関する研究
- (3) 架橋エチンジール配位子を有する二核ビス(シリレン)タングステンおよびモリブデン錯体の合成、構造と反応性に関する研究
- (4) β -Si-H アゴスティック相互作用をもつシリルメチルタングステン錯体の合成、構造と反応性に関する研究

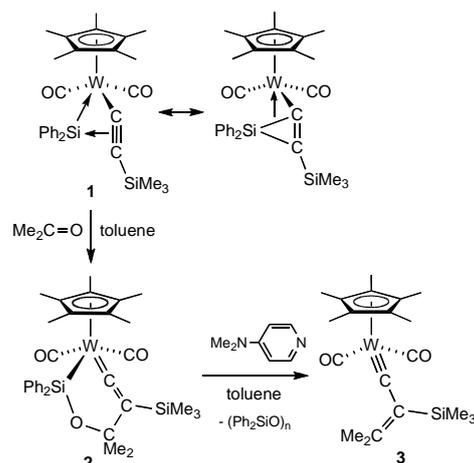
3. 研究の方法

研究目的に記した新規な 1 4 族元素配位子を有する錯体を合成して X 線結晶解析によって分子構造を決定し、その結合様式を明らかにする。また、溶液中での異性体との分子間相互変換や分子内構造変化等の動的挙動について、温度可変 NMR スペクトル測定を行って研究する。合成した錯体の各種試薬に対する反応性を明らかにする。

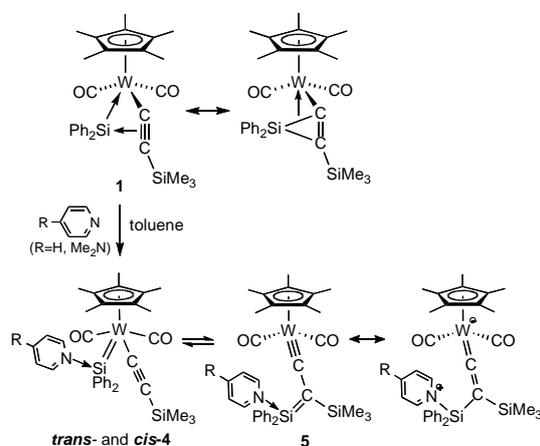
4. 研究成果

(1) アセチリド-シリレンタングステン錯体およびアセチリド-ゲルミレンタングステン錯体の合成、構造と反応性に関する研究

①アセチリド-シリレンタングステン錯体の新たな誘導体 **1** を合成し、アセトンとの反応で環状ビニリデン錯体 **2** を得た。次いで **2** に (4-ジメチルアミノ)ピリジンを反応させたところ、ジフェニルシラノンの脱離が起こってアルケニルカルビン錯体 **3** が生成した。以上の反応は、アセチリド-シリレン配位子へのケトンの挿入と塩基で誘起されるシラノン脱離によって、アセチリド-シリレン配位子からアルケニルカルビン配位子へと変換する新規な配位子変換反応として興味深い。

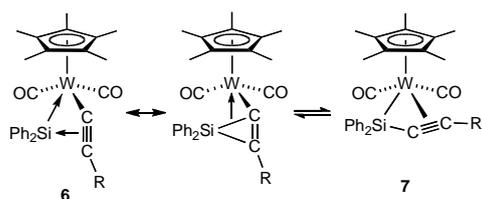


②アセチリド-シリレン錯体 **1** とピリジン類との反応について検討し、塩基で安定化されたシリレン錯体 **4** や塩基で安定化されたシリルカルビン/双性イオン型シリルビニリデン錯体 **5** が生成することを明らかにした。錯体 **5** ($R = Me_2N$) の構造は X 線結晶解析により明らかにした。錯体 **5** の生成は、錯体 **cis-4** において金属上からアセチリド配位子の β 炭素上へシリレン/シリル型配位子が 1,3-転位することを初めて示したものであり、温度可変 1H NMR スペクトル測定によって、これらの錯体間の相互変換過程を直接観測することに成功した。

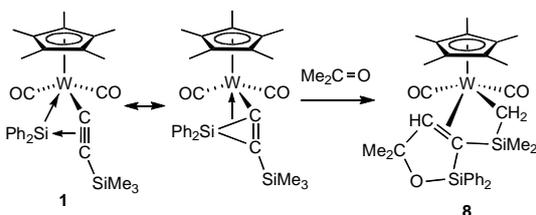


③アセチリド配位子上の置換基 R が第一級および第二級アルキル基の新規誘導体 **6** を合成し、結晶状態では錯体がアセチリド-シリレン構造を有することを X 線結晶構造解析により確認した。溶液中では、アセチリド-シリレン錯体と η^3 -シラプロパルギル錯体 **7** の平衡混合物となり、置換基が嵩高いほどアセチリド-シリレン錯体の相対安定性が高くなることを温度可変 NMR スペクトル測定によって明らかにした。この結果は、榊茂好教授(京都大学)と共同研究者の理論研究による予測と一致するものである。また、これらの錯体とアセトンおよびメタノールとの反応を検

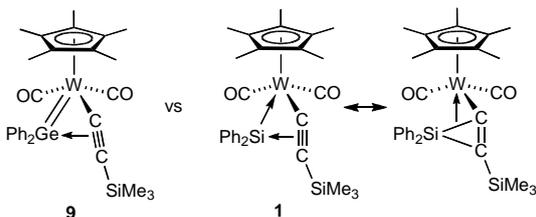
討し、生成物の構造に及ぼす置換基効果についても研究した。



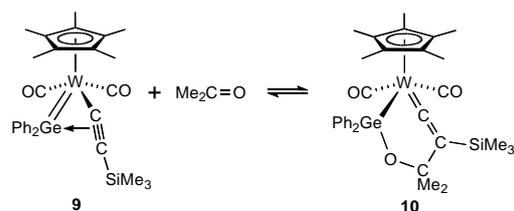
④上述した①のトルエン中でのアセチリド-シリレン錯体とアセトンとの反応では、シリレンとアセチリド配位子の間にアセトンが挿入して-SiPh₂-O-CMe₂-C-骨格をもつ生成物が得られたが、アセトン中で反応を行ったところ、骨格転位が起こって-CMe₂-O-SiPh₂-C-骨格をもち、かつ SiMe₃ 基の C-H 結合活性化を経た生成物 **8** が得られることを見出した。また低温で反応を行い、アセトンが η² 配位した興味深い構造をもつ反応中間体の単離に成功するとともに、その二電子供与配位子に対する反応性についても検討した。



⑤アセチリド-シリレン錯体と結合性および反応性を比較するために、対応するアセチリド-ゲルミレン錯体 **9** を合成した。X 線結晶構造の比較から、金属-ゲルミレン相互作用は金属-シリレン相互作用よりも強く、アセチリド-ゲルミレン相互作用はアセチリド-シリレン相互作用に比べて弱いことが明らかになった。



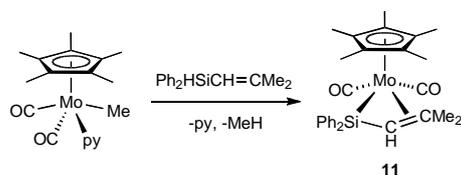
また、アセチリド-ゲルミレン錯体とアセトンおよび(4-ジメチルアミノ)ピリジンとの反応について研究し、アセチリド-シリレン錯体 **1** がこれらの試薬と安定な付加体を与えるのに対し、アセチリド-ゲルミレン錯体 **10** は付加体との平衡混合物を形成することを見出した。反応例としてアセトンとの反応を以下に示す。



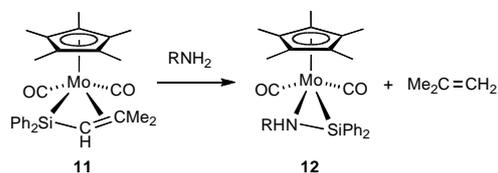
以上のように、ユニークな結合様式をもつアセチリド-シリレン錯体とアセチリド-ゲルミレン錯体の構造と反応に関する研究から、これらの錯体の結合性と反応性に顕著な相違がみられることを明らかにした。また、アセチリド-シリレン錯体からアルケニルカルビン錯体への変換や塩基で安定化されたシレンカルビン/双性イオン型シリルビニリデン錯体への変換、また分子内 C-H 活性化を伴う環化反応等、新規な配位子変換反応を見出すことにも成功した。今後は触媒的な変換反応への展開が期待される。

(2) η³-シラアリルモリブデン錯体の合成、構造と反応性に関する研究

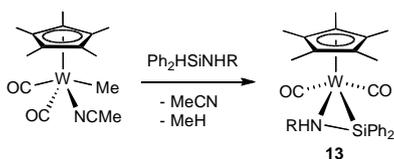
置換活性なピリジン配位子をもつモリブデン錯体 Cp*(CO)₂Mo(py)Me とアルケニルヒドロシラン Ph₂HSiCH=CMe₂ との反応を検討し、初めてのモリブデンを中心金属とする η³-シラアリル錯体 **11** を合成した。



シラアリルモリブデン錯体 **11** の種々のアミンに対する反応性について研究し、第一アミンとの反応によってモリブデン、ケイ素および窒素からなる興味深い三員環構造を有する錯体 **12** が生成することを見出した。その X 線結晶構造解析によって、ケイ素はシリレン的な性格を有して金属に配位子していることが明らかになった。

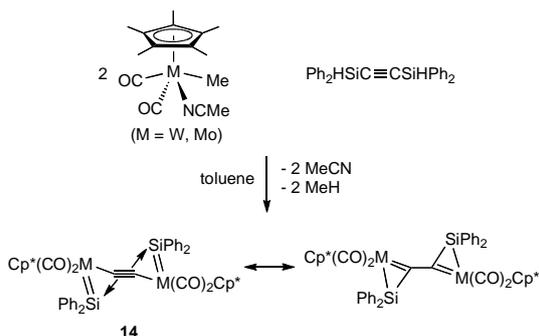


さらに、このような三員環錯体の汎用性の高い合成法として、以下に示すアミノヒドロシラン類の Si-H 結合活性化による方法を開発し、対応するタングステン錯体 **13** の合成と X 線結晶構造解析にも成功した。



金属、ケイ素、窒素からなる三員環錯体の合成例は少なく、特にケイ素がシリレン的性格を有している錯体は上記錯体のみである。現在、シラリル錯体および三員環錯体の反応性に関する研究を進めており、更なる展開が期待できる。

(3) 架橋エチンジール配位子を有する二核ビス(シリレン)タングステンおよびモリブデン錯体の合成、構造と反応性に関する研究
 ビス(シリル)アセチレン $\text{Ph}_2\text{HSiC}\equiv\text{CSiHPh}_2$ と 2 当量の置換活性なタングステンおよびモリブデン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}(\text{MeCN})\text{Me}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) との反応によって、架橋エチンジール配位子が 2 つの金属シリレンフラグメントと相互作用しているユニークな構造をもつタングステンおよびモリブデン二核錯体 **14** を合成した。

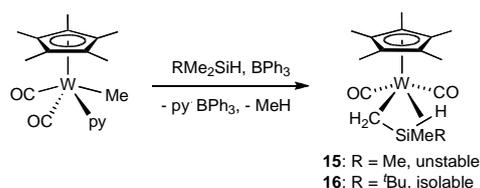


錯体 **14** の溶液中での動的挙動を温度可変 NMR スペクトル測定によって明らかにするとともに、反応中間体の単核アセチリド-シリレン錯体の構造決定と動的過程に関する研究も行った。また、榊茂好教授と共同研究者の理論研究によって、二核錯体の結合性の詳細が解明された。さらに、これらの錯体とアルコールや二電子供与配位子等との反応について検討したが、複雑な反応混合物となることが多く、残念ながら生成物を単離同定するには至らなかった。

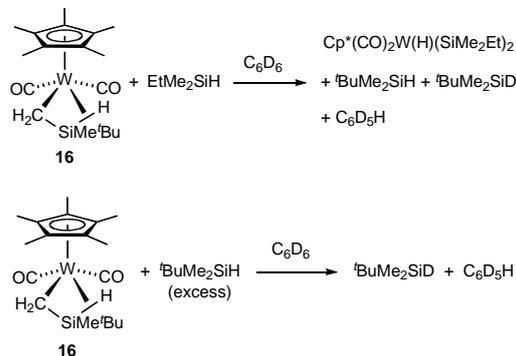
(4) β -アゴスティック Si-H 結合をもつシリルメチルタングステン錯体の合成、構造と反応性に関する研究

BPh_3 存在下での置換活性なタングステン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\text{py})\text{Me}$ と Me_3SiH との反応を行い、 β -アゴスティック Si-H 結合をもつシリルメチルタングステン錯体 **15** が生成することを、低温で各種 NMR スペクトルを測定によって明らかにした。この錯体は熱的に不

安定で室温付近で分解してしまうため、安定に単離することはできなかった。そこで、高い置換基をもつ ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ を用いて同様な反応を行ったところ、室温で単離可能な錯体 **16** が得られた。錯体 **16** の ${}^1\text{H}$ NMR スペクトルでは、 -10.82 ppm にアゴスティック水素に帰属されるシグナルが観測される。X 線結晶解析では、アゴスティック水素の位置を決定することはできなかったが、W-Si 結合長が通常の W-Si 結合長よりも著しく長く、また ${}^t\text{BuMeSi-W-CO}$ 結合角が他の配位子間結合角よりも大きいことから、 ${}^t\text{BuMeSi}$ 基と隣接する CO 配位子の間にアゴスティック水素が存在することが示される。



錯体 **16** と三級アルキルシラン EtMe_2SiH および ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ との反応を重ベンゼン中で検討し、それぞれ化学量論的なビス(シリル)ヒドリド錯体生成および ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ と C_6D_6 の間の触媒的 H/D 交換反応が起こることを明らかにした。



β -アゴスティック Si-H 結合をもつシリルメチル錯体としては、これまでに 2 種類のルテニウム錯体が知られているのみで、その溶液中での動的挙動や反応性については報告されていない。錯体 **16** は溶液中で動的挙動を示し、その異性体であるヒドリド(シリレン)錯体や β -アゴスティック C-H 相互作用をもつシリル錯体との相互変換過程の存在を示唆する結果が得られている。また、上述したように、錯体 **16** は三級シランに対して興味深い反応性を示す。今後、異性体との相互変換過程および様々な試薬に対する反応性を解明することによって、アゴスティック Si-H および C-H 結合をもつ錯体に関して重要な知見が得られることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

①坂場裕之, 尾池浩幸, 新井康弘, 権根相,
Reactions of Tungsten Acetylide-Silylene
Complexes with Pyridines: Direct
Observation of Silylene/Silyl Migration
in Tungsten Acetylide and
Carbyne/Vinylidene Frameworks,
Organometallics, 査読有, Vol.31, No.23,
2012, pp.8172-8177.

DOI:10.1021/om300772c

②坂場裕之, 尾池浩幸, 河合正昭, 高見将
人, 甲千寿子, Mausumi Ray, 中尾嘉秀,
佐藤啓文, 榊茂好,
Synthesis, Structure, and Bonding
Nature of Ethynediyl-Bridged
Bis(silylene) Dinuclear Complexes of
Tungsten and Molybdenum,
Organometallics, 査読有, Vol.30, No.17,
2011, pp.4515-4531.

DOI:10.1021/om200096z

③坂場裕之, 矢部真炎, 尾池浩幸, 甲千寿
子,
Conversion of an Acetylide-Silylene
Complex to an Alkenylcarbyne Complex by
Consecutive Ketone Addition and
Base-Induced Silanone Elimination,
Organometallics, 査読有, Vol.29, No.18,
2010, pp.4115-4119.

DOI:10.1021/om1005879

〔学会発表〕(計6件)

①中川圭太, 権根相, 豊田耕三, 坂場裕之,
アセチリド-シリレンタングステン錯体とア
セトンの反応に及ぼす置換基および溶媒効
果, 日本化学会第93春季年会,
2013年3月22日, 草津市

②中川圭太, 権根相, 坂場裕之,
アセチリド-シリレンタングステン錯体の構
造と反応性に及ぼす置換基効果,
平成24年度化学系学協会東北大会,
2012年9月16日, 秋田市

③外崎宏樹, 権根相, 坂場裕之,
W-Si-N 三員環錯体の合成, 構造と反応性,
平成23年度化学系学協会東北大会,
2011年9月18日, 仙台市

④吉田孝利, 永井満家, 坂場裕之,
ヒドリド(シレン)タングステン錯体の合成
と反応性, 第58回有機金属化学討論会,
2011年9月8日, 名古屋市

⑤新井康広, 菅沼憲正, 権根相, 坂場裕之,
アセチリド-ゲルミレンタングステン錯体
の合成, 構造と反応性,
日本化学会第91春季年会,
2011年3月29日, 横浜市

⑥外崎宏樹, 権根相, 坂場裕之,
シラアリアルモリブデンおよびタングステン

錯体の合成, 構造とアミンに対する反応性,
第57回有機金属化学討論会, 2010年9月16
日, 東京

6. 研究組織

(1)研究代表者

坂場 裕之 (SAKABA HIROYUKI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 60162301