

令和元年6月5日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05443

研究課題名(和文) シライミンおよびホスファシレンを配位子として有する電子欠損型錯体の創製と反応性

研究課題名(英文) Syntheses and Reactivities of Silanimine- and Phospha-silene-coordinated Electron-deficient Complexes

研究代表者

岡崎 雅明 (Okazaki, Masaaki)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20292203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：電子欠損型シライミン配位チタン錯体とケトン類との反応を検討したところ、チタン-ケイ素間への挿入生成物が得られた。1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとの反応では、安定な炭素-酸素二重結合の切断に成功した。シライミン架橋ルテニウム二核錯体を合成し、一酸化炭素およびイソシアニドとの反応を検討し、架橋水素の窒素への1,2-転位およびSi-H結合の還元的脱離が観測された。本反応は、将来的にヒドロアミンとジヒドロシランの触媒的カップリング反応へと展開できる可能性を秘めている。イリジウムにおいてホスファシレンおよびシランチオン配位錯体の合成と構造解析に成功し、極性小分子との反応性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで遷移金属錯体触媒の多くでは、一連の反応は金属中心で進行することが仮定され、分子設計がなされてきた。一方、元素戦略的な観点からいうと、希少な遷移金属に頼ることなく、クラーク数の大きい主要族元素を反応活性点として触媒を設計できれば、持続可能な社会構築に寄与できる。本研究成果は、ケイ素、窒素、リン、硫黄、炭素といった主要族元素を用いて、将来的に触媒へと展開可能な反応場の構築を行った点で、学術的および社会的な意義は大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：Reaction of an electron-deficient silanimine-coordinated titanium complex with ketones yielded the insertion products between the titanium-silicon bond. In the reaction with 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, the unusual cleavage of the carbon-oxygen double bond has been achieved. We also synthesized the silanimine-bridged diruthenium complex, which reacted with carbon monoxide and isocyanides to give the products. The reaction can be explained by assuming 1,2-H-shift of the bridging hydrogen atom to the nitrogen atom and the Si-H reductive elimination. These reactions are potentially applicable to the coupling between hydroamine and dihydrosilane. The iridium complexes possessing phospha-silene and silanethione moieties were synthesized and uniquely characterized by X-ray diffraction study. These complexes were highly reactive toward polarized small molecules.

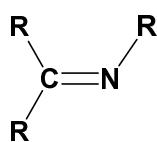
研究分野：有機金属化学

キーワード：シライミン錯体 ホスファシレン錯体 電子欠損錯体 反応場構築 ルイス酸 カルベニウムイオン

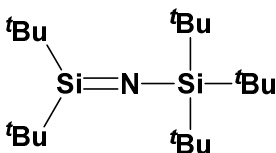
1. 研究開始当初の背景

炭素は安定な多重結合を形成し、炭素を骨格に有する代表的な化合物群として、アルケン、アルキン、ケトン、イミンなどが知られており、有機化合物の多様性に寄与している。一方、同族の第三周期主要族元素であるケイ素は、安定な多重結合性化合物を与えないことが知られている。主量子数の大きいケイ素では、共有結合半径が大きくなり、3p 軌道の重なりが不十分であり安定な結合を形成できないためと理解される。

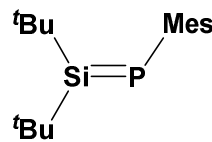
ケイ素と 15 族元素間に二重結合性をもつシライミンおよびホスファシレンは、立体保護基を導入することで合成されてきた。これらの化学種が金属に side-on 型で配位した錯体の例はほとんど無く、Berry らによるシライミン錯体の系が報告されているのみであり、ホスファシレン配位錯体については報告されていない。一方、ケイ素と炭素の間に二重結合をもつシレンおよびケイ素とケイ素の間に二重結合をもつジシレンが金属に配位した錯体は 1980 年代後半に合成されて以降、多数の合成例が報告されていることと対照的である。シライミンおよびホスファシレンは、ケイ素が正に分極し、窒素が負に分極し、エネルギー準位の低い * 軌道を有するため、高活性化学種に分類され、15 族元素には 1 つの置換基しかないことから、速度論的安定化効果も寄与しにくい。金属と含ケイ素不飽和化合物間では、供与 / 逆供与相互作用が可能であり、嵩高く電子供与性の高い配位子をジルコニウムへ導入することで、シライミン錯体の合成が報告されている。金属、ケイ素および窒素からなる三員環ユニットは、分子変換反応における反応場として捉えることができるが、これまで報告されてきたシライミン錯体における中心金属は電子的にも立体的にも飽和しており、当初期待されたシライミン配位錯体に特徴的な機能発現には至っていなかった。



イミン



シライミン

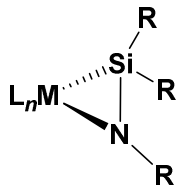


ホスファシレン

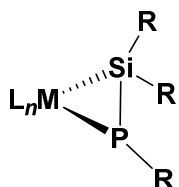
2. 研究の目的

上記のような学術的な研究背景から、我々のグループでは、Berry らによる既知のシライミン錯体よりも中心金属の価電子が 4 つ少ない、ハーフサンドイッチ型シライミン錯体の合成と構造解析に取り組んできた。本事業では、配位不飽和なシライミン錯体をターゲット分子として取り上げ、配位不飽和性に起因する反応性等の機能を解明することとした。類似の性質をもつことが期待され、前例の無いホスファシレン錯体、シランチオン錯体の合成にも取り組み、その構造、電子状態および機能を明らかにすることとした。また、シライミン錯体については、シライミンが複核金属に架橋配位した錯体群についても検討を行った。

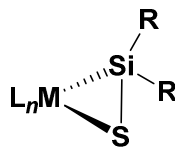
これらターゲット分子では、14 族元素であるケイ素部分は正に分極し、高いルイス酸性を示すことが期待され、その性質を活用した興味深い反応性の発現に取り組んだ。また、これらの研究を進めていく過程で、周期表においてケイ素の 1 つ上に位置する炭素の陽イオン種を金属と複合化させることで、ルイス酸反応場を創成する着想に至り、関連する研究を実施した。



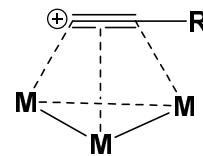
シライミン錯体



ホスファシレン錯体



シランチオン錯体



陽イオン性炭素錯体

3. 研究の方法

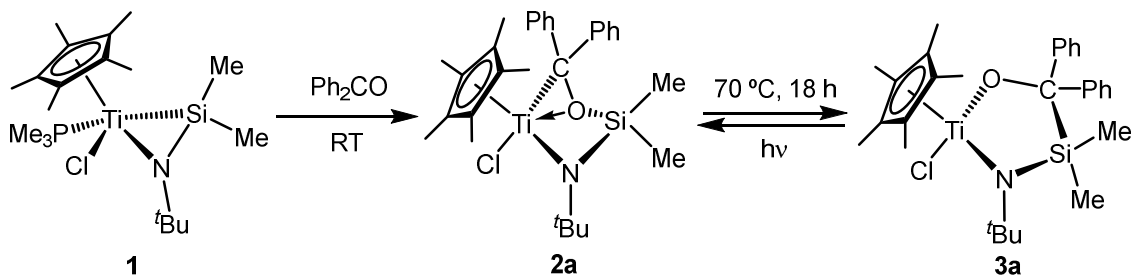
対象とする化合物群は空気に不安定であり、合成実験は標準的なシュレンクテクニックを用い窒素雰囲気下で行うか、ガス循環精製装置付グローブボックスを用いて行った。新規化合物のキャラクタリゼーションおよび既知化合物の同定は、核磁気共鳴装置、赤外分光光度計、GC 付あるいは LC 付質量分析計、元素分析装置および単結晶 X 線構造解析により行った。

4. 研究成果

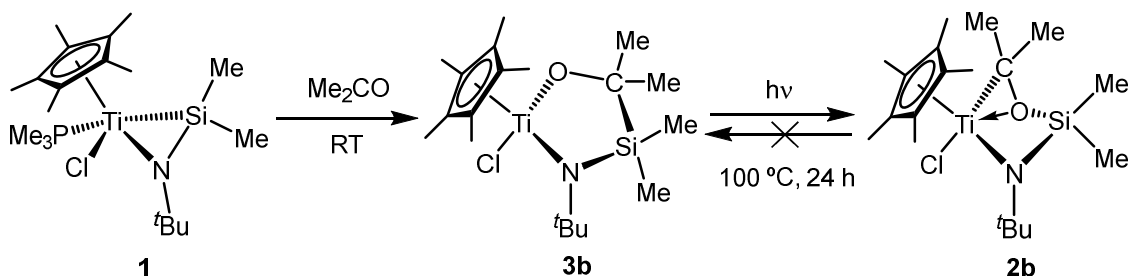
- ハーフサンドイッチ型シライミン配位チタン錯体の反応性
金属周りに 14 個の価電子を有するハーフサンドイッチ型シライミン錯体 1 とベンゾフェノ

ンおよびアセトンとの反応を検討した。スキーム 1 のとおり、ベンゾフェノンとの反応は段階的に進行した。室温ではベンゾフェノンは炭素をチタンに、酸素をケイ素に向けて、チタンケイ素間に挿入し生成物 **2a** が得られた。さらに、溶液を 70 °C で加熱することで異性化し、ベンゾフェノンの酸素をチタンに炭素をケイ素に向けた **3a** の生成が確認された。興味深いことに **3a** の溶液を 10 °C で UV 照射したところ、**2a** へ逆異性化が観測された。**1** とアセトンの反応では、**3b** の生成が確認され、溶液を加熱しても異性化は進行しなかった (スキーム 2)。**3b** の溶液を UV 照射したところ、錯体 **2b** への光異性化が観測された。これら、ケトン類における炭素上の置換基による生成物の違いは興味深いものの、その原因については未解明である。チタン、ケイ素および窒素からなる三員環反応場では、ケイ素が正に窒素が負に分極し、チタンが高い親酸素性を有すると理解される。今後は、親酸素性の低い後期遷移金属において、シライミン錯体の合成を行い、小分子活性化能を含めた性質を明らかにしていく予定である。

スキーム 1

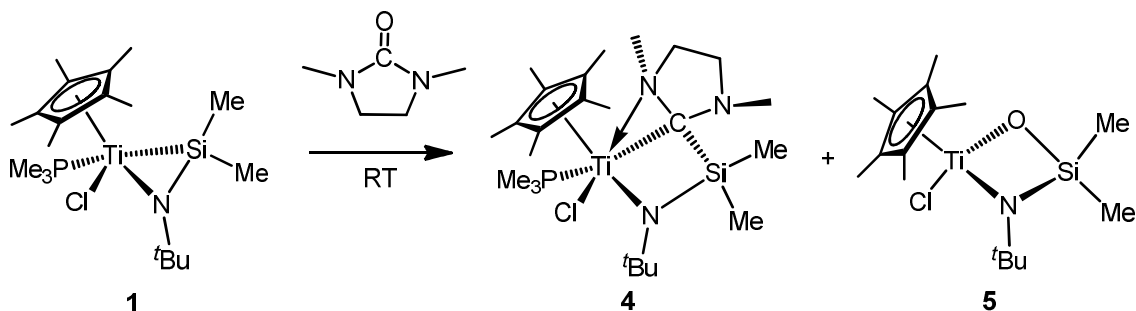


スキーム 2



炭素上にアミノ基を有する 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) と **1** の反応を検討したところ、興味深い結果が得られた。この反応では、スキーム 1 および 2 のような挿入反応ではなく、炭素-酸素二重結合の切断反応が進行することがわかった (スキーム 3)。反応機構については、現在、検討中である。

スキーム 3

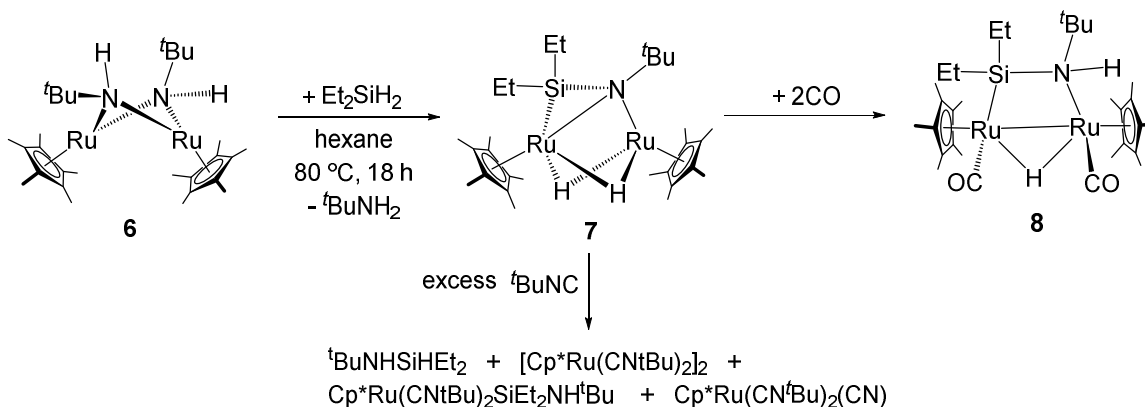


● シライミン架橋ルテニウム二核錯体の合成と性質

我々が研究に着手する段階で、シライミンが複数の金属を架橋した錯体の例は 1 例のみしかなく、架橋シライミン部位の反応性に関する研究例は報告されていなかった。ビス(アミド)ルテニウム二核錯体 **6** とジエチルシランのヘキサン溶液を 80 °C で加熱することで、シライミン $\text{Et}_2\text{Si}=\text{N}^t\text{Bu}$ が 2 つのルテニウムを架橋した錯体 **7** が得られ (スキーム 4)。その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。ビス(アミド)ルテニウム二核錯体を加熱することで、 $^t\text{BuNH}_2$ が脱離し、イミド錯体が生成する。さらに、ジエチルシランが 2 段階で酸化的付加し、イミドとシリレンがカップリングすることで、シライミンが生成すると理解される。金属上でのシリレンとイミドとのカップリングという素反応は前例がなく、興味深い反応様式といえる。単結晶 X 線構造解析の結果から、架橋シライミン部位においては、ケイ素-窒素結合長は、予想される単結合距離の下限にあり、シライミン配位子はルテニウムから π -逆供与を受け、ケイ素-窒素結合が伸長していることがわかった。さらに、**7** と一酸化炭素との反応をおこなったところ、架橋水素が窒素上に 1,2-転位し、2 つの一酸化炭素がルテニウムへ末端配位した錯体

8 が得られた。反応前後において、ケイ素 窒素結合の更なる伸長が観測された。過剰量の ^tBuNC との反応ではさらに反応が進行し、アミノシランの還元的脱離が観測された。これらの反応を組み合わせると、^tBuNH₂ と Et₂SiH₂ から、脱水素カップリングによりアミノシラン ^tBuNHSiEt₂ を合成できる可能性が示唆されており、触媒反応への展開が期待される。なお、単核シラミン錯体の場合は、アセトンなどケトン類に対して高い反応性の発現が見られたが、7 はアセトンとは反応しないことがわかった。

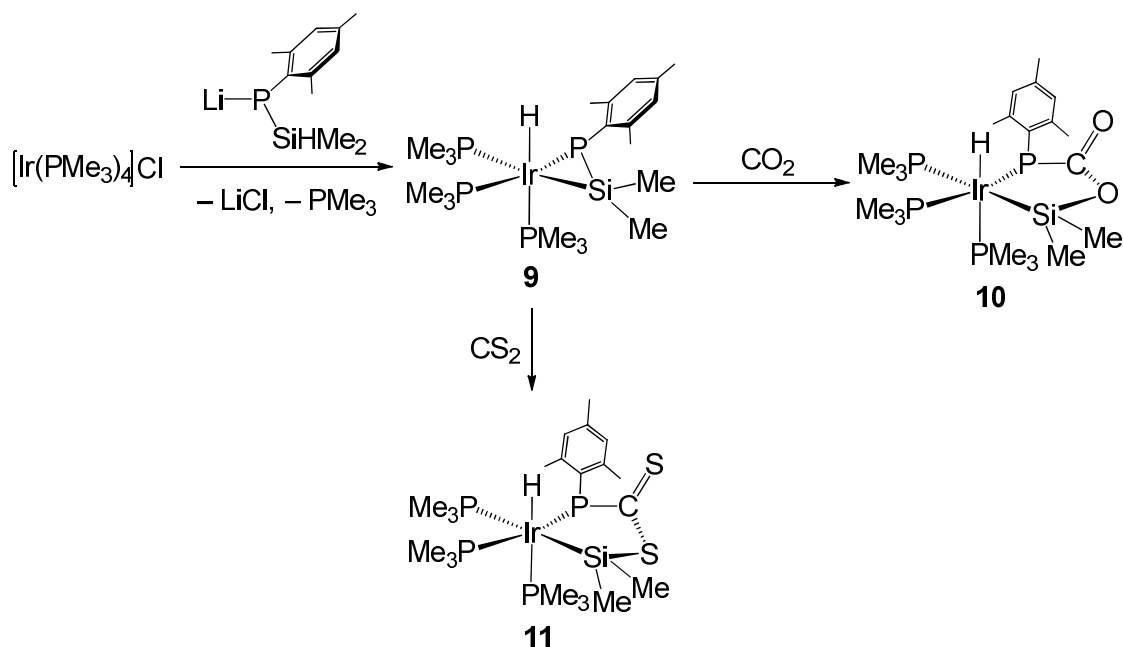
スキーム 4



● ホスファシレン配位イリジウム錯体の合成と性質

陽イオン性イリジウム(I)錯体とヒドロシリル置換リチウムホスフィドとの脱塩反応およびヒドロシランの分子内酸化的付加を経由して、錯体 9 が収率 52% で得られた (スキーム 5)。単結晶 X 線構造解析により、錯体 9 ではホスファシレンが side-on 型で配位した構造をとっていることが明らかとなった。ホスファシレン部位とイリジウムとの相互作用は、エチレン錯体において用いられる Dewar-Chatt-Duncanson モデルにより説明でき、ケイ素 リン結合距離は一般的な単結合距離に近い値となっている。錯体 9 は二酸化炭素および二硫化炭素と速やかに反応して、ケイ素 リン間に挿入した五員環錯体 10 および 11 が得られ、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。この反応では、イリジウム リン ケイ素からなる三員環反応場において、ケイ素がルイス酸、リンがルイス塩基として協奏的に作用していると考えられる。今後、さらに水素あるいはヒドロシランと反応させることで、二酸化炭素還元における反応場へと展開できる可能性を秘めている。また、9 と CH₃OTf との反応では、リン上がメチル化され、2 電子供与型のホスファシレンが 3 電子供与型の $\kappa^2(\text{Si}, \text{P})$ のホスフィノシリルへと変換された錯体の生成が示唆された。この反応様式は前例がなく、興味深い反応といえる。

スキーム 5

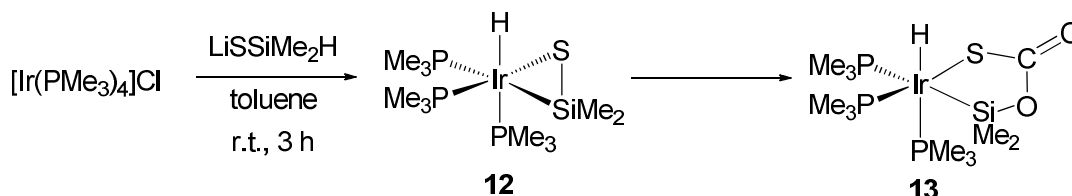


● シランチオン配位イリジウム錯体の合成と性質

重いアセトンと表現されるシラノンおよびシランチオンは 結合が不安定なため反応性が高く、その物性には興味もたれる。シラノンあるいはシランチオンを合成するためには、ケイ素上に高い置換基の導入が有効となるが、速度論的安定化が足かせとなり、他の小分子との反応性が十分に検討できていない状況にある。本研究では、シランチオンをイリジウム上で発

生させ、side-on型で配位安定化させることに成功し、小分子との反応を検討した。合成手法は我々のグループで開発したホスファシレン錯体の合成法を応用した(スキーム6)。陽イオン性イリジウム錯体とヒドロシリル置換リチウムスルフィドとの反応を検討したところ、**12**が収率64%で得られた。単結晶X線構造解析の結果から、シランチオン部位はイリジウムにside-on型で配位していることがわかった。**12**と二酸化炭素との反応を検討したところ、挿入生成物**13**が得られた。また、**12**はアルコール、ハロゲン化アルキル、CH₃OTf、硫黄S₈に対して高い反応性を示すことも明らかにした。これらは、シランチオン配位金属錯体に特徴的なものであり、興味深い結果といえる。

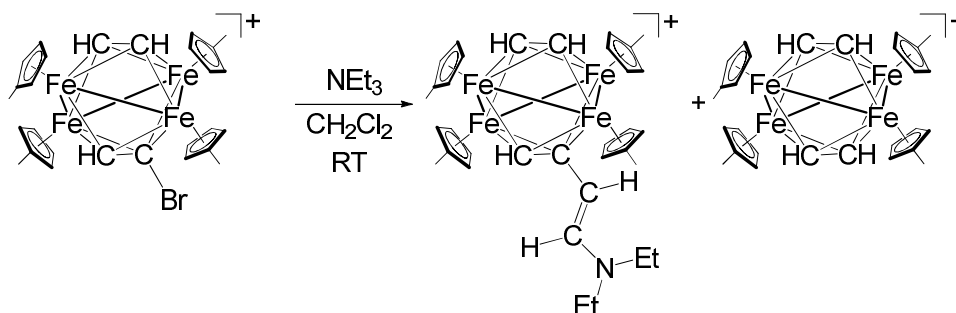
スキーム6



● 四鉄への架橋配位により準安定化された陽イオン性[CCH]ユニットによる小分子活性化

我々はこれまでに四鉄に架橋配位したプロモアセチレン[HCCBr]は極性溶媒中で、臭化物イオンを自発的に解離し、陽イオン性[CCH]ユニットへと変換され、ルイス酸反応場として作用することを明らかにしてきた。本研究では、本反応場において、トリエチルアミンの活性化に取り組み、[4Fe-4C]骨格置換エナミンへと変換することに成功した(スキーム7)。また、陽イオン性[CCH]ユニットにより、ヒドロシランおよびイソシアニド類の活性化も達成した。

スキーム7



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Shun Ohta, Yuki Kasai, Tomoyuki Toda, Kei Nishii, Masaaki Okazaki, Ethylene polymerization and ethylene/1-octene copolymerization with a titanium complex supported by a bis(indolyl) ligand *Polymer Journal*, 査読有, 2019, vol. 51, 345-349.
DOI: 10.1038/s41428-018-0124-9

Masakazu Nishiya, Ryo Funada, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, Transformation of Tertiary Amines at a Cationic [CCH] Subunit Stabilized by Coordination with a Tetrairon Core, *Chemistry Letters*, 査読有, 2018, vol. 47(1), 48-50.
DOI: 10.1246/cl.170913

Wataru Taniwaki, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, Activation of Isocyanides and Hydrosilanes by a Cationic [CCH] Subunit in a Tetrairon-tetracarbon Cluster, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, 2016, vol. 89(1), 11-19. BCSJ 賞受賞論文
DOI: 10.1246/bcsj.20150289

〔学会発表〕(計11件)

干場有記、太田 俊、岡崎雅明、カチオン性ハーフサンドイッチ型4族遷移金属ヒドロシリルアミド錯体の合成、構造および性質、日本化学会第99春季年会、2019。

山崎崇平、松平将司、太田 俊、岡崎雅明、シライミンが架橋配位したルテニウム二核錯体とイソシアニド類との反応、錯体化学会第68回討論会、2018。

干場有記、太田 俊、岡崎雅明、トリフラート配位子を有するハーフサンドイッチ型4族遷移金属ヒドロシリルアミド錯体の合成、構造および性質、錯体化学会第68回討論会、2018。

大谷隆介、太田 俊、岡崎雅明、Side-on型シランチオン配位イリジウム錯体と硫黄単体との反応：硫黄挿入生成物のキャラクタリゼーション、日本化学会第98春季年会、2018。

大谷隆介、谷脇旦、太田 俊、岡崎雅明、side-on型シランチオン配位イリジウム錯体と

小分子との反応、錯体化学会第 67 回討論会、2017.

畑中鴻希、太田 俊、岡崎雅明、ペンタメチルシクロペンタジエニルを支持配位子として
もつ 4 族遷移金属ヒドロシリルアミド錯体の合成と反応性、日本化学会第 97 春季年会、
2017.

Yuya Terauchi, Tetsuaki Oguro, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, Synthesis, Structure, and Reactivity
of an Iridium Complex Carrying a Side-on Bound Phosphasilene Ligand, 錯体化学会第 66 回討
論会、2016.

大谷隆介、太田 俊、岡崎雅明、ハーフサンドイッチ型チタンシライミン錯体とベンゾフ
ェノン類との反応と生成物の異性化、日本化学会第 96 春季年会、2016.

谷脇 旦、太田 俊、岡崎雅明、陽イオン性イリジウム(I)錯体とリチウムヒドロシランチ
オラートとの反応によるシランチオン配位イリジウム錯体の合成、構造および反応性、日
本化学会第 96 春季年会、2016.

Hiroki Hatanaka, Shoya Ebina, Ryusuke Ohtani, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, Synthesis and
Reactivities of Half-Sandwich-Type Group 4 Metal Complexes Possessing a Silanimine Ligand,
第 62 回有機金属化学討論会、2015.

Tetsuaki Oguro, Yuya Terauchi, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, Synthesis of
Phosphasilene-Coordinated Iridium Complexes by the Reactions of Vaska-type Complexes with
Lithium (Hydrosilyl)phosphide, 第 62 回有機金属化学討論会、2015.

〔図書〕(計 1 件)

荻野 博、飛田博実、岡崎雅明、基本無機化学第 3 版、1 - 358 頁、2016 年 9 月 9 日発
行、東京化学同人

〔その他〕

ホームページ等

● 弘前大学大学院理工学研究科岡崎研究室

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/okazaki/index.html>

● 弘前大学太田錯体化学研究室

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~shunohota/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名： 太田 俊

ローマ字氏名： Shun Ohta

所属研究機関名： 弘前大学

部局名： 大学院理工学研究科

職名： 助教

研究者番号(8桁)： 20733132

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実
施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する
見解や責任は、研究者個人に帰属されます。