

平成21年 4月 7日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064003

研究課題名（和文） 高周期典型元素－遷移金属不飽和結合の構築と機能

研究課題名（英文） Construction and Functions of the Unsaturated Bonds between Heavier Main Group Elements and Transition Metals

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

研究分野：有機金属化学，錯体化学

科研費の分科・細目：

キーワード：不飽和結合，高周期典型元素，遷移金属錯体，シリレン錯体，シリリン錯体，転位反応

1. 研究計画の概要

本研究では、ケイ素－遷移金属三重結合を持つシリリン錯体、立体障害軽減のためシリレンケイ素上に水素を持つ錯体（ヒドロシリレン錯体）、ケイ素－遷移金属二重結合と同時に他の典型元素配位子を持つ錯体、および遷移金属－ケイ素－他の典型元素からなる三員環を骨格に持つ錯体を主な標的化合物とし、金属、配位子および置換基を系統的に変えて様々な錯体の合成を行なう。次に、それらの金属－ケイ素不飽和結合と他の典型元素配位子との分子内相互作用、動的挙動、転位反応、小分子との反応等を詳細に調べることに、金属－ケイ素不飽和結合の基本的反応性を明らかにし、さらにこの不飽和結合と典型元素配位子との相互作用によって生み出される新しい性質の発見を目指す。最後に、金属－ケイ素多重結合に特有の反応を利用して、単結合の系では実現できない新しい触媒反応等の機能開発を試みる。

2. 研究の進捗状況

(1) 以前合成に成功していたヒドリド（ヒドロシリレン）タングステン錯体に加えて、そのルテニウム類縁体の合成に成功した。この錯体は、タングステン類縁体と異なりシリレン配位子とヒドリド配位子との間に相互作用がないこと、 $Ru=Si$ 結合が $W=Si$ 結合よりも立体的に空いているため非常に幅広い有機小分子とスムーズに反応すること等を明らかにした。

(2) ハロシリレン白金錯体の合成に初めて成功し、さらにそのハロゲン陰イオンとして

引き抜くことにより、塩基で安定化されたシリリン錯体の合成にも成功した。

(3) シリル（シリレン）ルテニウム錯体の合成に成功し、その構造と動的挙動を明らかにした。特に、金属－ケイ素二重結合として初めてその結合周りの回転の活性化エネルギーを求めることに成功した。また、この錯体のケイ素上のメチル基が、メタノールとの反応により $Si-C$ 結合の開裂を伴って、室温で容易にメトキシ基に変換されることを見出した。

(4) 配位子の解離により配位不飽和シリル錯体を発生させると、ケイ素上の置換基が金属上へ1,2-転位し、シリレン錯体が生成することを以前報告した。アリール基の転位に関する詳細な研究により、この反応が前例のない化学種である η^3 -シラベンジル錯体を經由して進行することを、この中間体を単離することにより明らかにした。また、アルキル基も1,2-転位することを見出した。

(5) 配位不飽和シリル錯体とニトリルとの反応により、(*N*-シリルイミノアシル)タングステン錯体の合成に成功した。この錯体はこの種の錯体として初めて室温で安定に単離できる一方で、ニトリル、イソニトリル等と温和な条件で反応し、付加生成物を与えることを見出した。

(6) 水素が二つのシリレン配位子を架橋した初めてのビス（シリレン）錯体の合成に成功し、水素が二つのシリレンケイ素を対称に架橋した構造をとっていることを、X線結晶構造解析および理論計算により明らかにした。

(7) 二つのシリレン錯体ユニットのシリレン

ケイ素をビフェニルユニットで連結した錯体の合成に成功した。その電子状態を分光学的測定および理論計算により調べ、金属-ケイ素二重結合と炭素-炭素不飽和結合が共役し得ることを明らかにした。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

これまでとは比較にならないほど多様な基質と反応するシリレン錯体の合成に成功したこと、初めての η^3 -シラベンジル錯体の合成単離に成功したこと、室温で安定な初めての(*N*-シリルイミノアシル)錯体を合成したこと、初めての水素架橋ビス(シリレン)錯体を合成したこと等は、当初の計画では予想できなかった新しい発見である。これらはいずれも、新しい化学の領域を開拓する端緒となり得る重要な発見と考えており、今後の発展が大いに期待できる。シリレン錯体の合成、新しい触媒反応の開発など、当初の計画が完全には達成できていないものもあるが、全体としての達成度は高いと考えている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) シリレン錯体の原料となり得るハロシリレン錯体の合成に成功しているので、これを基に塩基で安定化されていない真のシリレン錯体の合成の実現を目指す。

(2) ヒドリド(ヒドロシリレン)錯体と様々な有機基質との化学量論反応で得られた錯体について、様々な反応を調べる。特に、錯体上に生成したケイ素含有配位子を有機ケイ素化合物として遊離させる反応に重点を置いて研究を進める。これらの研究によって得られた知見を活かして触媒反応の開発を試みる。

(3) η^3 -シラベンジル錯体、水素架橋ビス(シリレン)錯体等の本研究で新しく見出された錯体について、動的挙動や様々な小分子との反応を調べ、基本的な性質を明らかにする。さらに、様々な遷移金属フラグメントを持つ系や、ケイ素の代わりにゲルマニウムやスズを持つ系へと研究を拡張し、これらの錯体の構造の一般性を明らかにする。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① Recombination of an Fe-Si-P Linkage to an Fe-P-Si Linkage through an Isolable Intermediate Phosphasilaferracyclopropane
M. Okazaki, T. Yoshitomi, J. Naito, A. Sato, T. Komuro, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17674-17675 (2008).査読有
- ② Synthesis and Structure of a Hydrido(hydrosilylene)ruthenium Complex and Its Reactions with Nitriles
M. Ochiai, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew.*

Chem. Int. Ed., **46**, 8192-8194 (2007).査読有

- ③ Reactions of Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes with α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds: Selective Formation of (η^3 -Siloxiallyl)tungsten Complexes
T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11338-11339 (2007).査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 飛田博実, Varied Reactivity of Silylene Complexes Toward Organic Molecules, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 2008 年 6 月 1~6 日, Haevichi Hotel&Resort, Korea.

[図書] (計 1 件)

- ① 荻野博, 飛田博実, 岡崎雅明
基本無機化学 第 2 版
東京化学同人, 2006 年, 1-356 ページ