

平成22年 5月13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

研究成果の概要（和文）：遷移金属とケイ素またはゲルマニウム間に不飽和結合を持つ錯体の合成および反応性の向上を目指して研究を行った。その結果、ケイ素またはゲルマニウム上に立体的に極めて小さな水素を導入することにより、これら不飽和結合の反応性を飛躍的に向上させることに成功し、これまで隠されてきた有機分子や無機小分子に対する独特の多様な反応様式を発見した。またこれら不飽和結合が分子内の様々な結合を活性化し、前例のない動的挙動や転位反応を引き起こすことも見出した。

研究成果の概要（英文）：We directed our efforts toward synthesis and improvement of the reactivity of complexes having unsaturated bonds between transition metals and silicon or germanium. As a result, we succeeded in greatly enhancing the reactivity of the unsaturated bonds by introduction of the smallest substituent, hydrogen, onto the silicon or germanium, and revealed a variety of unique reaction modes of them toward organic and inorganic small molecules. We also found that these unsaturated bonds activate various intramolecular bonds to cause some unprecedented dynamic behaviors and rearrangements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,300,000	0	7,300,000
2007年度	7,300,000	0	7,300,000
2008年度	7,300,000	0	7,300,000
2009年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	29,200,000	0	29,200,000

研究分野：有機金属化学，錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

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，ゲルミレン錯体，動的挙動，転位反応

1. 研究開始当初の背景

(1)炭素—遷移金属間に二重結合を持つカルベン錯体は、オレフィンメタセシス反応等の

鍵中間体，あるいは重要な活性種として基礎から応用まで膨大な研究がなされている。これに対し，高周期典型元素—遷移金属不飽和

結合を持つ錯体の研究は、合成こそ多数報告されていたものの、反応についてはほとんど未解明の状態であった。

(2) 典型元素は、低周期から高周期になるにつれ、原子サイズ、原子価軌道の性質（エネルギーや空間的広がり）、電気陰性度などが大きく変化するため、高周期典型元素を含む錯体は、対応する低周期典型元素の錯体とは著しく異なる性質を示す可能性がある。実際、幾つかの研究によって、例えばケイ素-遷移金属間に二重結合を持つシリレン錯体は、ケイ素上の置換基の容易な転位反応や動的挙動等、特有の性質を示すことが明らかにされ始めていた。

(3) ケイ素をはじめとする様々な高周期典型元素の化合物が高機能材料として用途を拡大する中で、それらを遷移金属触媒を用いて温和な条件で合成する方法の開発が、重要な課題として取り上げられ始めていた。

2. 研究の目的

(1) 既知の高周期典型元素-遷移金属不飽和結合を持つ錯体のほとんどは、極めて嵩高い置換基等によって安定化され過ぎていたため、極めて小さい少数の分子としか反応しなかった。本研究では、様々な錯体の設計と合成を通して、これら不飽和結合の反応性の飛躍的な向上を目指す。

(2) 合成した反応活性な不飽和結合錯体について、一連の有機分子や無機小分子との反応を行い、反応を分類すると共に、反応機構の解明を目指す。

(3) 同型の錯体で、典型元素、金属、置換基等のみを換えたものを合成し、それらの反応を比較することにより、反応性に対する元素や置換基の効果を明らかにする。

(4) 高周期典型元素-遷移金属不飽和結合を持つ錯体を温和な条件で発生する前駆体として、種々の小員環錯体などを設計・合成し、それらの反応の研究により、これら不飽和結合の性質の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) ケイ素またはゲルマニウム上に立体的に極めて小さな水素を持つ一連のシリレン錯体やゲルミレン錯体を設計・合成し、分光学的性質や構造を明らかにする。

(2) 得られたシリレン錯体やゲルミレン錯体と、ニトリル、ケトン、ヘテロクムレン、アルキン、二酸化炭素など様々な不飽和有機分子や無機小分子との反応を行い、生成物の構

造決定や速度論的研究などにより反応機構を解明する。

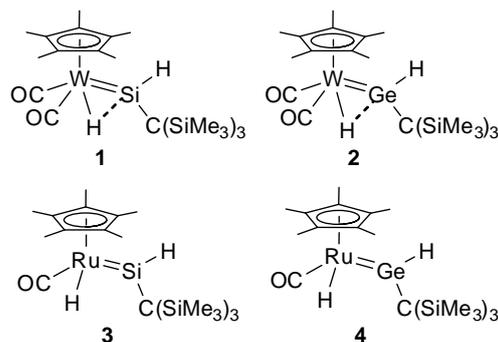
(3) 同じ構造を持つシリレン錯体とゲルミレン錯体を、幾つかの遷移金属について合成し、それらの物性や反応性を比較することにより、元素の特徴や置換基の電子的、立体的効果を明らかにする。

(4) 金属-ケイ素結合を含む幾つかの小員環錯体を合成し、その動的挙動や小分子との反応性の研究を通して、金属-ケイ素不飽和結合の性質に関する知見を得る。

4. 研究成果

(1) ヒドリド(ヒドロシリレン)および(ヒドロゲルミレン)金属錯体の合成およびその反応性の比較

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 **1** に加えて、本研究の中で新たにそのゲルマニウム類縁体 **2** およびそれらのルテニウム類縁体 **3**, **4** の合成にも成功した。



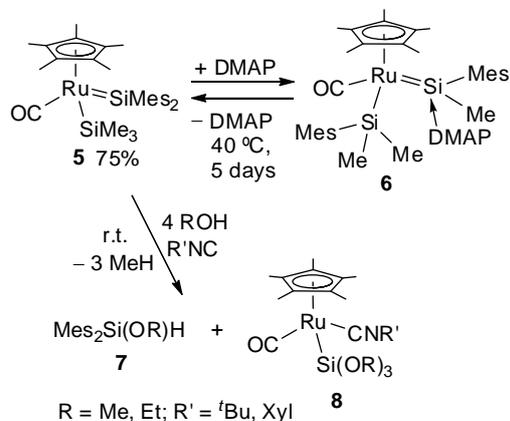
構造解析により、タングステン錯体 **1**, **2** はシリレンまたはゲルミレン配位子とヒドリド配位子との間に結合相互作用を持つものに対し、ルテニウム錯体 **3**, **4** はこれを持たないことを明らかにした。

これらの錯体は、期待した通り $M=E$ 結合部位 ($M = W, Ru$; $E = Si, Ge$) が高活性であり、様々な有機分子と温和な条件で反応して、ほとんどの場合高収率で単一生成物を与えることを見出した。錯体 **1**~**4** の反応性の比較を行い、一般的な傾向として、ルテニウム錯体はタングステン錯体に比べて、金属中心が込み合っていない分反応性が高く、金属-炭素結合の形成を伴う反応が起こりやすいこと、またシリレン錯体はゲルミレン錯体に比べて14族元素中心のルイス酸性が強いため、結合活性化能力が高いことを見出した。

(2) シリル(シリレン)ルテニウム錯体の合成および反応性

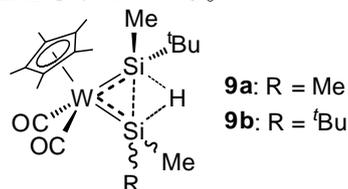
シリル(シリレン)錯体はヒドロシランの脱水素縮合によるポリシラン合成等の重要

な中間体であり、その反応性には興味を持たれる。我々は以前、鉄錯体の合成に成功し、その特異な構造が二種類の転位反応（1,2-および 1,3-転位）を誘起することを実証した。今回新たにそのルテニウム類縁体 **5** を合成し、これが鉄錯体よりもさらに強い結合活性化能力を持つことを明らかにした。すなわち、錯体 **5** と DMAP [4-(dimethylamino)pyridine] との穏やかな加熱による反応では、ケイ素上の置換基の 1,3-転位を経由する再分配を伴って DMAP がシリレン配位子に配位した錯体 **6** が生成した。また、イソシアニド存在下で **5** とアルコールとの反応を行うと、アルコキシシラン **7** と共に、シリル基上の全ての Si-C 結合が開裂しメチル基がアルコキシ基に置換されたシリル錯体 **8** が得られた。これらの反応はいずれも、鉄類縁体では見られなかった新しい反応である。

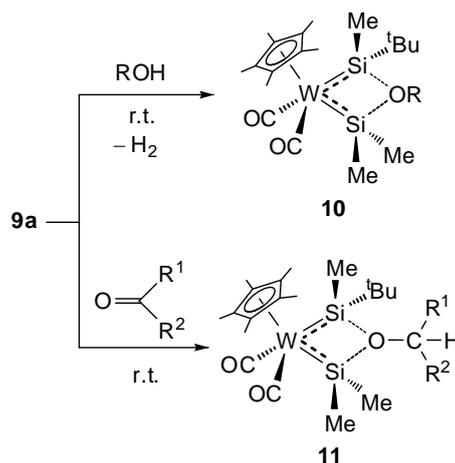


(3) 水素架橋ビス (シリレン) タングステン錯体の合成と反応

タングステンメチル錯体にジヒドロジシラン存在下で光照射することにより、水素架橋ビス (シリレン) 錯体 **9** の合成に初めて成功した。X線構造解析より、**9** の二つのケイ素間の距離(2.455(3) Å)は Si-Si 単結合距離の範囲内にあることが分かった。**9** のモデル化合物に関する DFT 計算の結果は、二つのケイ素と架橋水素の間に 3 中心 2 電子結合があることを示している。



錯体 **9a** はアルコール、フェノール、ケトン等と容易に反応して、いずれもアルコキシまたはフェノキシ架橋ビス (シリレン) 錯体 **10** あるいは **11** を定量的に与えた。これらの結果は、錯体 **9** の特異な構造が架橋水素のヒドリド性を大きく高めていることを示している。



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 15 件)

- ① Reactions of a Silyl(silylene)iron Complex with Nitriles: Carbon-Carbon Bond Cleavage of Nitriles by the Transiently Generated Disilanyliron(II) Intermediate, Hashimoto, H.; Matsuda, A.; Tobita, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 472-476, 査読有.
- ② Stoichiometric Hydrosilylation of Nitriles with Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes: Formation of W-Si-N Three-Membered Ring Complexes and Their Unique Thermal Behaviors, Watanabe, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2176-2177, 査読有.
- ③ Insertion of Pyridine into an Iron-Silicon Bond and Photochemical Conversion of the Insertion Product Cp(OC)Fe{η³(C,C,O)-C₅H₅NSiMe₂NPh₂} to a Sandwich Compound, Iwata, M.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 6115-6124, 査読有.
- ④ Reactions of a hydrido(hydrosilylene)tungsten complex with oxiranes, Hashimoto, H.; Ochiai, M.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 36-43, 査読有.
- ⑤ The First Resonance Hybrid of Silyl-Carbene and Pyridyl-Silylene Complexes: Formation by Aryl C-H Bond Activation of DMAP [4-(Dimethylamino)pyridine] on a Silylene Complex, Begum, R.; Komuro, T.; Tobita, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 650-651, 査読有.

- ⑥ Synthesis, Structure, and Properties of Three- and Six-Membered Metallacycles Composed of Iron, Germanium, and Sulfur Atoms, Okazaki, M.; Kimura, H.; Komuro, T.; Okada, H.; Tobita, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 990-991, 査読有.
- ⑦ Three- and Five-Membered W/C/N Metallacycles Formed by Incorporation of Acetonitrile Molecules into Silyltungsten Intermediates, Suzuki, E.; Komuro, T.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 4379-4382, 査読有.
- ⑧ Reactions of Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes with α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds: Selective Formation of (η^3 -Siloxyallyl)tungsten Complexes, Watanabe, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11338-11339, 査読有.
- ⑨ Synthesis and Structure of a Hydrido(hydrosilylene)ruthenium Complex and Its Reactions with Nitriles, Ochiai, M.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8192-8194, 査読有.
- ⑩ Recombination of an Fe-Si-P Linkage to an Fe-P-Si Linkage through an Isolable Intermediate Phosphasilaferracyclopropane, Okazaki, M.; Yoshitomi, T.; Naito, J.; Sato, A.; Komuro, T.; Tobita, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17674-17675, 査読有.
- ⑪ Reactions of a Hydrido(hydrosilylene)ruthenium Complex with Carbonyl Compounds, Ochiai, M.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *Dalton Trans.* **2009**, 1812-1814, 査読有.
- ⑫ Synthesis and Characterization of DMAP-Stabilized Aryl(silylene) Complexes and (Arylsilyl)(DMAP) Complexes of Tungsten: Mechanistic Study on the Interconversion between These Complexes via 1,2-Aryl Migration, Suzuki, E.; Komuro, T.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 1791-1799, 査読有.
- ⑬ Synthesis and Properties of a Silyl(silylene)ruthenium Complex: Activation Barrier of the Ru=Si Bond Rotation and Facile Replacement of the Methyl Groups with Alkoxy Groups of a Silyl Ligand, Hashimoto, H.; Sato, J.; Tobita, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 3963-3965, 査読有.
- ⑭ Synthesis and Structure of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex and Its Reactions with Nitriles and Ketones, Hashimoto, H.; Tsubota, T.; Fukuda, T.; Tobita, H. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1196-1197, 査読有.
- ⑮ Synthesis and Characterization of κ^2C,N -Silyliminoacyl Tungsten Complexes $Cp^*(CO)_2W\{\kappa^2C,N-C(R)=NSiR'_3\}$ [R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu; R'₃ = (*p*-Tol)₂Me, (*p*-Tol)₃, Et₃; Cp* = η^5 -C₅Me₅]: Thermally Induced Carbon-Carbon Bond Cleavage of Their Iminoacyl Ligands, Suzuki, E.; Komuro, T.; Kanno, Y.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 1839-1848, 査読有.
- [学会発表] (計 3 件)
- ① Silylene Complexes: Versatile Intermediates for the New-Type Activation of Polar Organic Molecules, H. Tobita (Invited), *The 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-10)*, Manila, Philippine, January 9, 2008.
- ② Varied Reactivity of Silylene Complexes Toward Organic Molecules, H. Tobita (Invited), *The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXV)*, Jeju, Korea, June 3, 2008.
- ③ Synthesis and Peculiar Reactivity of a Silyl(silylene)ruthenium Complex, H. Tobita, J. Sato, and H. Hashimoto, *XX III International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2008)*, Rennes, France, July 18, 2008.
- [図書] (計 1 件)
- 荻野博, 飛田博実, 岡崎雅明 著, 東京化学同人, 基本無機化学 第 2 版, 2006, 356.
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 出願年月日:
 国内外の別:

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔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