

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05136

研究課題名(和文) 遷移金属へ配位した主要族元素を活性点とする反応場構築

研究課題名(英文) Construction of reaction sites having main-group elements coordinated with transition-metals

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属に配位した主要族元素として、炭素、窒素、ケイ素および硫黄を取り上げ、反応場を構築し、反応性研究を行った。

四鉄骨格上で陽イオン性[CCH]ユニットを発生させた。このルイス酸反応場において、三級アミンがエナミンへと変換されることを明らかにし、Diels-Alder反応をはじめとする触媒反応へ展開した。ケイ素上にフェニル基をもつシランチオンが配位したイリジウム錯体を合成し、性質を明らかにした。ヨードメタン、四塩化炭素、イソチオシアネートに対して高い反応性を示したことから、ルイス酸-ルイス塩基協奏反応場への展開が期待できる。シライミン錯体の合成および反応性研究も併せて実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素上に空の2p軌道を有するカルボカチオンは有機溶媒に可溶性ルイス酸触媒として、これまで期待され、多くの研究がなされてきた。しかしながら、期待されたほどの研究成果は得られておらず、適用されている触媒反応も限られている状況にある。原因としては過度な不安定性に起因する触媒種の失活が挙げられ、本研究では多金属骨格との複合化による準安定化手法により解決策を提示し、その学術的意義は大きいといえる。また、ケイ素含有不飽和化合物を遷移金属上で準安定化し、反応場として活用するアイデアは新しく、ルイス酸-ルイス塩基相乗系反応場としての発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Carbon, nitrogen, silicon, and sulfur were taken as major group elements coordinated with transition metals, and a reaction field was constructed, and its reactivity was explored. A cationic [CCH] unit was generated on the tetrairon framework. In this Lewis acid reaction field, the conversion of tertiary amines to enamines was achieved, and the reaction was extended to catalytic reactions such as the Diels-Alder reaction. Iridium complexes with silanethiones having phenyl groups on silicon were synthesized and their properties were elucidated. The complexes showed high reactivity toward iodomethane, carbon tetrachloride, and isothiocyanate, and are expected to be used in Lewis acid and Lewis base cooperative reaction fields. Synthesis and reactivity studies of silaimine complexes were also conducted.

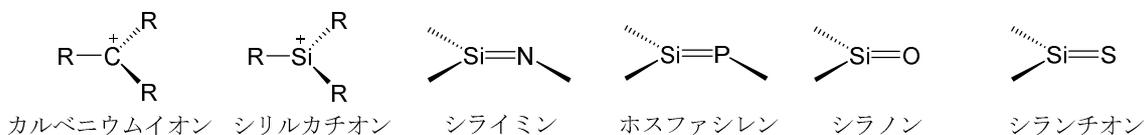
研究分野：無機化学

キーワード：反応場構築 カルボカチオン シランチオン シライミン 元素化学 有機金属錯体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素を除く s-ブロック元素および p-ブロック元素は主要族元素と呼ばれる。主要族元素の多くはクラーク数が大きく、元素科学的観点から元素の特性を活かした機能性分子の創製が期待される。本研究では 14-16 族の主要族元素を用いて、遷移金属と複合化することで、主要族元素を活性点とする反応場の構築と触媒反応への展開に取り組む。14-16 族元素を含む高官能性化学種を下に示した。カルベニウムイオンは、エネルギー準位の低い空軌道を有し、ルイス酸触媒としての応用が期待されてきたが、触媒の失活が足かせとなり、触媒は比較的安定なトリチルカチオン等に限られ、適用反応も Diels-Alder 反応、Michael 付加反応などに留まっている。第 3 周期の主要族元素を含む不飽和分子は、 π 結合を形成する際の p 軌道の重なりが不十分なため不安定であり、嵩高い置換基を導入することで合成される。これらの化合物では、エネルギー準位の低い π^* 軌道、孤立電子対、分極した結合を反映して、高い反応性が期待される。しかし、嵩高い置換基が反応性の消失をもたらし、触媒作用など機能は未開拓な状況にある。



2. 研究の目的

本研究では、カルベニウムイオンの置換基として遷移金属を導入することで、これら化学種の構造および電子状態に柔軟性を付与し、カルベニウムイオンのルイス酸触媒としての可能性を明らかにすることを目的とした。多金属骨格 - 硫黄複合系反応場の構築にも取り組んだ。ケイ素を含む不飽和化合物の合成は激しい競争となっており、現在では構成元素の特性に基づく機能開拓へ研究の軸足を移しつつある。本研究では遷移金属への配位による準安定化により、嵩高い置換基を導入することなく、ケイ素を含む不飽和化合物の合成を達成し、これら化学種における主要族元素を反応活性点とする反応場の構築を行うこととした

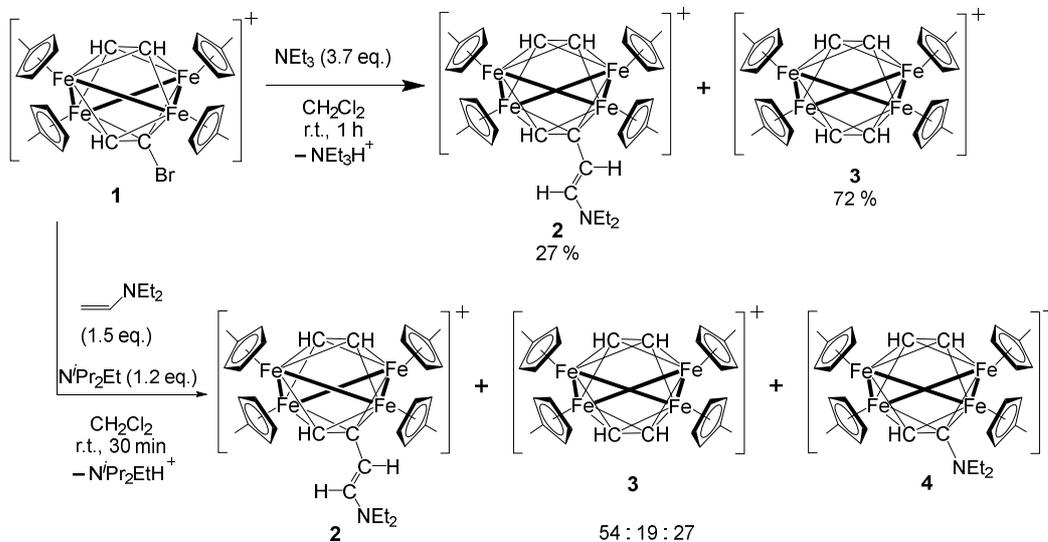
3. 研究の方法

本研究で対象とする化合物群は空気中の湿気および酸素に対して不安定であり、合成操作はすべて窒素雰囲気下にて、標準的な Schlenk テクニックまたはグローブボックス中で行った。溶媒は脱気乾燥したものをを用いた。また 新規化合物のキャラクタリゼーションは 核磁気共鳴装置、赤外分光光度計、質量分析計、単結晶 X 線解析装置を用いて行った。

4. 研究成果

● 陽イオン性[CCH]ユニットをルイス酸として用いた反応性研究

これまでに我々のグループでは、1 とトリエチルアミンとの反応により、四鉄 - 四炭素骨格を置換基としてもつエナミン 2 および 3 が生成することを見出していた。この反応では、エナミン $N(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Et}_2$ が発生することが想定されるため、本研究では、別途合成したエナミンと 1 との反応を検討し、2 が生成することを明らかにした。つまり、この反応では、四鉄上で準安定化したカルベニウムイオン上で、エチル基を置換基としてもつ三級アミンがエナミンへと変換されており、興味深い素反応といえる。また、メタクロレインとシクロペンタジエンを用いた Diels-Alder 反応、メチルビニルケトンと 1-メチルインドールを用いた求核付加反応が、1 を触媒として用いることで進行することを明らかにした。この結果から、四鉄骨格に架橋した陽イオン性炭素種から構成されるルイス酸反応場は、触媒反応に対して、活性を示すことがわかった。

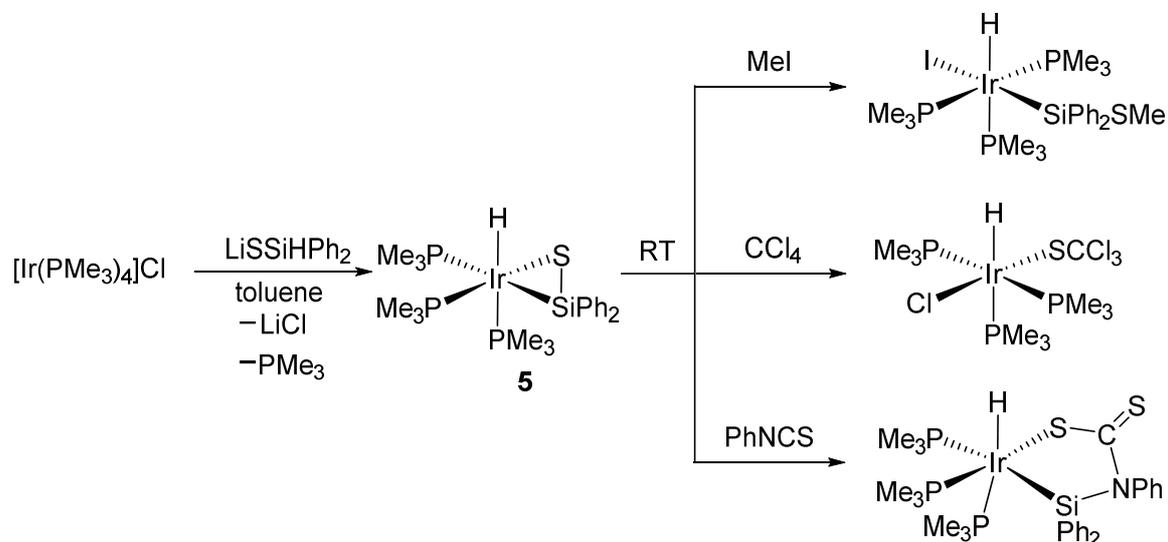


1を一電子還元することで得られる中性体を塩素類縁体とともに合成し、比較的高純度の状態で合成することに成功した。中性体とすることで、ヘキサン等の低極性溶媒も使用でき、ルイス酸性も調整できることから、今後、触媒反応へと適用していく予定である。

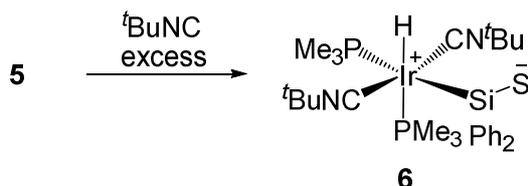
- ケイ素上にフェニル基を有するシランチオンが side-on 型で配位したイリジウム錯体の合成、構造および反応性

これまでに我々のグループでは、シランチオン $\text{Me}_2\text{Si}=\text{S}$ がイリジウムに配位した錯体を合成し、構造および反応性を明らかにしてきた。配位子前駆体として、 $\text{LiSSiMe}_2\text{H}$ を用いることとなるが、加水分解により発生する HSSiMe_2H が激しく異臭を発するため、実験の継続が困難な状況であった。本研究では、配位子前駆体として $\text{LiSSiPh}_2\text{H}$ を新しく合成し、 $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ との反応により、ケイ素上にフェニル基を有するシランチオンが side-on 型で配位したイリジウム錯体 5 の合成に成功した。ケイ素上の置換基をメチル基からフェニル基へと変更することで、 $\text{LiSSiPh}_2\text{H}$ の加水分解生成物の揮発性が低下し、シランチオン錯体を安全に合成することが可能となった。

5とヨードメタン、四塩化炭素、イソチオシアネートとの反応を検討した。ヨードメタンとの反応では、 $\text{Ir}-\text{S}$ 結合部位で付加反応が進行した。一方、四塩化炭素との反応では、シリレン $[\text{SiPh}_2]$ の発生を伴い、反応が進行した。イソチオシアネートとの反応では、 $\text{S}-\text{Si}$ 間へ $\text{C}-\text{N}$ 不飽和結合が挿入することが明らかとなった。これらの反応性は、ケイ素上にメチル基を有する類縁体と似通っている。

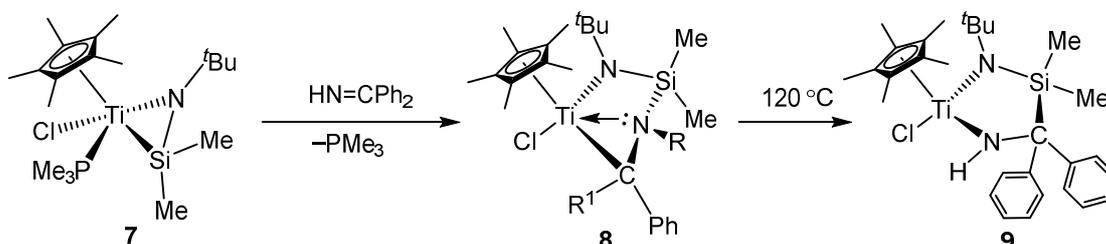


5 と過剰量のイソシアニドとの反応を検討したところ、イソシアニドのイリジウムへの配位に伴い、Ir-S 結合が不均等開裂することで、双性イオン型錯体 6 が得られ、単結晶 X 線構造構造解析により、その構造を明らかにした。DFT 計算の結果から、イリジウム上に正電荷、硫黄上に負電荷が局在化していることを明らかにした。化学種[SiR₂S]の遷移金属への配位形式としては、5 のような side-on 型と硫黄上の非共有電子対の配位による end-on 型が報告されているが、6 のような配位形式は知られておらず、新規性の高い研究成果といえる。

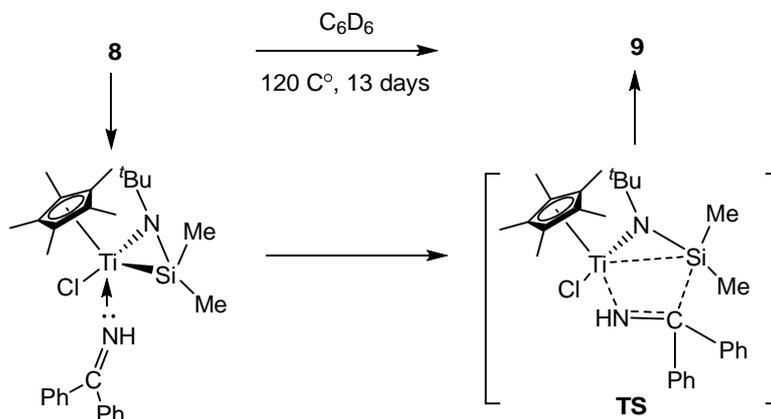


● シライミン配位チタン錯体とイミンとの反応

シライミンが配位したハーフサンドウィッチ型チタン錯体 7 とイミンとの反応を調べた。



シライミン錯体 7 とベンゾフェノンイミンを反応させたところ、室温で速やかに反応は進行し、8 が得られ、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。イミンは炭素 - 窒素二重結合の炭素を Ti 側に、窒素を Si 側に向けて Ti-Si 間に挿入し、[Ti-C-N-Si-N]五員環メタラサイクルを形成していることがわかった。この錯体は速度論的支配生成物であり、8 の C₆D₆ 溶液を 120 °C で加熱することで熱力学的に安定な錯体 9 へと異性化した。9 については良好な単結晶が得られておらず X 線構造解析による構造決定には至っていないが、各種 NMR データによりキャラクターゼーションを行った。異性化における可能な機構を以下に示した。現在のところ、提案した機構の妥当性を支持する直接的な実験結果は得られていない。この機構では、ケイ素 - チタン間に挿入したイミンが、チタンへ末端配位し、挿入方向の異なる TS を經由して 9 へと異性化すると仮定している。シライミン配位チタン錯体 7 では、支持配位子として PMe₃ を用いているが、PMe₂Ph など電子供与性と円錐角の異なるホスフィンを用いるシライミン錯体を新規に合成し、不飽和分子との反応に及ぼす影響についても評価した。

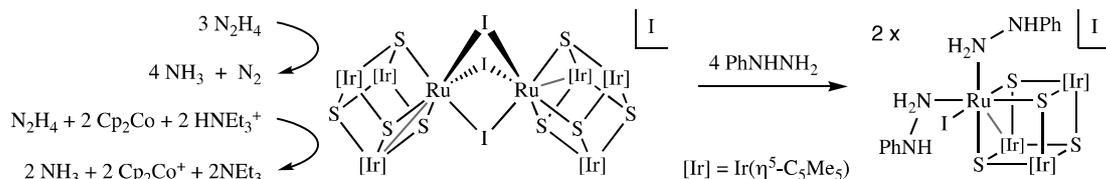


また、本研究ではチタンと同じ 4 族金属であるジルコニウムおよびハフニウムを用いて、シライミン錯体の合成に取り組んできたが、最終段階のσ結合メタセシスにおいて高温を要し、発生

するシライミン錯体の熱分解により未だ合成単離には至っていない。実際、7は50 °C程度でも溶液中において分解することがわかっている。最終段階をσ結合メタセシスとしない合成ルートの再検討が必要である。

● 多金属 - 硫黄複合系錯体におけるヒドラジンのアンモニアへの還元

キューバン型構造をもつ RuIr_3S_4 クラスタは、2つのルテニウム間をヨウ化物イオンが架橋した二量体を与えた。この二量体は、ルテニウム上にドナー分子が配位することにより、容易に単量体へと変換された。この性質と関連して、触媒的にヒドラジンを不均化するとともに、電子源およびプロトン源の共存下において、ヒドラジンのアンモニアへの還元の高い触媒活性を示した。この反応では、これまでと異なり、反応活性点は主要族元素ではなく、ルテニウム中心と考えられるが、硫黄はルテニウムの幾何構造と電子状態を規定し、興味深い知見といえる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masaaki Okazaki	4. 巻 78
2. 論文標題 Construction of Highly Reactive Silanimine- and Phosphasilene-coordinated Complexes Composed of Silicon, Group 15 Elements, and Transition Metals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry	6. 最初と最後の頁 18-35
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4019/bjscc.78.18	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Korenaga Toshinobu, Kori Hiroto, Asai Shota, Kowata Ryo, Shirai Masayuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Organic Solvent free Asymmetric 1,4 Addition in Liquid or Solid State using Conventional Stirring Catalyzed by a Chiral Rhodium Complex Developed as a Homogeneous Catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 6059 ~ 6066
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cctc.202001479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Horino Yoshikazu, Ishibashi Mayo, Nakasai Kosuke, Korenaga Toshinobu	4. 巻 76
2. 論文標題 Palladium-catalyzed reaction of α -silylated allyl acetates proceeding through 1,2-shift of a substituent on silicon	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131493 ~ 131493
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tet.2020.131493	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitagawa Fumihiko, Ohashi Mika, Naraoka Reo, Kondo Haruna, Kudo Naotsugu, Okazaki Masaaki, Nukatsuka Isoshi	4. 巻 41
2. 論文標題 Nonaqueous capillary gel electrophoretic analysis of metal nanoclusters in polymeric-DMSO-Li+ systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ELECTROPHORESIS	6. 最初と最後の頁 1400 ~ 1404
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/elps.202000099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seino Hidetake, Hirata Keiichi, Arai Yusuke, Jojo Risa, Okazaki Masaaki	4. 巻 2020
2. 論文標題 An Iodido-Bridged Dimer of Cubane-Type RuIr ₃ S ₄ Cluster: Structural Rearrangement to New Octanuclear Core and Catalytic Reduction of Hydrazine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1483-1489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201901146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohta Shun, Takahashi Shiona, Takenaka Amon, Akazawa Yuta, Miyamoto Ryo, Okazaki Masaaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Solution Dynamics of Titanium and Zirconium Complexes Carrying a Bis(indolyl) and Two Diethylamido Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15520 ~ 15528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohta Shun, Shimbayashi Masaya, Miyamoto Ryo, Okazaki Masaaki	4. 巻 91
2. 論文標題 Synthesis and Structure of a Bis(indolyl)-Coordinated Titanium Diamido Complex, and Its Catalytic Applications in the Intermolecular Hydroamination of Alkynes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1570 ~ 1575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 中村知樹, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Titanium Silanimine Complexes Having Phosphines with Different Cone Angles
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshinobu Korenaga
2. 発表標題 Development of highly active chiral rhodium catalyst using interplay between theory and experiment
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroto Kori, Masayuki Shirai, Hidetoshi Hirahara, Shota Asai, Toshinobu Korenaga
2. 発表標題 Greener synthesis of pharmaceutical intermediate using Rh-catalyzed asymmetric reaction
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丹野翔大, 藤原ゆみ, 芝崎祐二, 大石好行, 浅井彰太, 是永敏伸
2. 発表標題 Pd触媒 直接的アリール化によるエチレンジオキシチオフェンの重縮合における配位子効果
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田辺晃一朗, 千葉悠也, 太田俊, 宮本量, 岡崎雅明
2. 発表標題 Side-on型シランチオン配位イリジウム錯体とイソシアニド類との反応: 生成物の構造解析と性質
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 對馬巧哉, 大谷隆介, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 ハーフサンドイッチ型チタンシライミン錯体とケトン及びイミンの反応
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笹郁也, 居倉捷人, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 四鉄に架橋配位したアセチレン類の多点ハロゲン化と官能基導入
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笹郁也, 居倉捷人, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 Stepwise Halogenation and Functionalization of Two Acetylene Ligands Bridged to Tetrairon Core
3. 学会等名 令和元年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟田涼, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 Reactivity of the Cationic [CCH] Subunit Bridged over Tetrairon Core. Application for the Lewis Acid Catalyst
3. 学会等名 令和元年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 對馬 巧哉・太田 俊・岡崎 雅明
2. 発表標題 ハーフサンドイッチ型シライミン配位チタン錯体と炭素-窒素二重結合を有する基質との反応
3. 学会等名 日本化学会年会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 舟田涼, 西谷允一, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 四鉄骨格に架橋した陽イオン性炭素種[CCH]ユニットによる三級アミンのエナミンへの変換
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 葛西侑毅, 戸田智之, 西井圭, 岡崎雅明, 太田俊
2. 発表標題 ビス(インドリル)配位チタン錯体を用いたエチレンおよび1-オクテンの重合反応
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太田俊, 三浦也美, 宮本量, 岡崎雅明
2. 発表標題 ビス(インドリル)配位チタンジクロリド錯体の合成、構造および反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田俊, 岩淵由理香, 岡崎雅明
2. 発表標題 分子間N-H...Cl水素結合を利用してビス(ベンゾイミダゾール)配位金属ジクロリド錯体が形成する多孔性ネットワーク構造とその機能
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋汐菜, 赤澤佑太, 宮本量, 岡崎雅明, 太田俊
2. 発表標題 ビス(インドリル)配位4族遷移金属ジアミド錯体の構造と動的挙動に及ぼすトリメチルシリル基の立体効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩淵由理香, 岡崎雅明, 太田俊
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体の合成と結晶状態におけるネットワーク構造
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉悠也, 大谷隆介, 太田俊, 岡崎雅明
2. 発表標題 ケイ素上にフェニル基を有す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
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Seino, N. Shindo, S. Kanai, M. Okazaki
2. 発表標題 Differentiation of the ruthenium sites in cubane-type Ru ₄ S ₄ clusters
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 是永敏伸, 似鳥馨, 小嶋理白
2. 発表標題 パーフルオロシクロペンタジエニルラジカルによる酸化的ホモカップリング反応
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Y. Kawano, J. Koe, H. Matsuzaka, T. Mizuta, H. Nakazawa, M. Okazaki, K. Osakada, K. Ueno, edited by H. Nakazawa and J. Koe	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 283
3. 書名 Organometallic Chemistry	

1. 著者名 錯体化学会 (岡崎ら)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 1000
3. 書名 錯体化合物事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

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>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	清野 秀岳 (Seino Hidetake) (50292751)	秋田大学・教育文化学部・准教授 (11401)	
研究分担者	是永 敏伸 (Korenaga Toshinobu) (70335579)	岩手大学・理工学部・教授 (11201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------