

平成22年 5月19日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750040
 研究課題名（和文） 多座シリル配位子を持つルテニウム錯体を用いた触媒反応の開発
 研究課題名（英文） Development of Catalytic Reactions Promoted by Ruthenium Complexes Having a Multidentate Silyl Ligand
 研究代表者
 小室 貴士（KOMURO TAKASHI）
 東北大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：20396419

研究成果の概要（和文）：

16電子ビス(シリル)ルテニウム錯体 **A** を触媒とした新しいヒドロシリル化反応(フェニル基置換アルキンと第三級シランとの反応による芳香環がシリル化された(*E*)-アルケンの生成)に関する研究を進展させ、次の(1)-(3)の成果を得た。(1) 当該反応をいくつかのアルキンとシランの組み合わせに対して行ない、反応に対する基質の置換基効果を明らかにした。(2) **A** はアルキンC≡C三重結合のヒドロホウ素化反応の触媒となることがわかった。(3) **A** のホスフィン配位子を*N*-ヘテロ環カルベンに変えた類縁体を合成した。その触媒活性を比較し、配位子の違いが反応性に与える影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

As a development of a new hydrosilylation reaction catalyzed by a 16-electron bis(silyl)ruthenium complex **A**, in which phenyl-substituted alkyne reacts with tertiary silane to give (*E*)-alkene having a silylated aromatic group, we got the following results (1)-(3). (1) This reaction for various combinations of alkynes and silanes was investigated to elucidate the substituent effect of the substrates on the hydrosilylation. (2) Complex **A** was found to become a catalyst for hydroboration of an alkyne C≡C triple bond. (3) Related complexes having an *N*-heterocyclic carbene ligand instead of the phosphine ligand in **A** were synthesized. Comparison of their catalytic activity on the hydrosilylation revealed how the difference of the ligand influenced on the reactivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：シリル錯体, ルテニウム錯体, 触媒反応, 配位不飽和錯体, 多座配位子, キレート配位子, ヒドロシリル化, C-H結合活性化

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は、有機合成反応の触媒として利用されており、化成品合成において重要な役割を担っている。我々は、独自に開発した多座シリル配位子を持つ錯体を用いて、有機合成を指向した新しい触媒反応の開発を目指してきた。研究開始当初における成果として、キレート型ビス(シリル)配位子(xantsil)を持つ16電子ルテニウム錯体Ru(xantsil)(CO)(PCy₃) [A, xantsil = (9,9-dimethylxanthene-4,5-diyl)bis(dimethylsilyl)]を触媒としたジフェニルアセチレンとジメチルフェニルシランとの反応により、芳香環上にシリル基が導入された*trans*-スチルベンが選択的に得られることを明らかにした。この反応では、アルキン上のフェニル基のオルト位にシリル基が導入されるとともに、アルキンが水素化され(*E*)-アルケン **B**へと変換されている。

このヒドロシリル化反応は錯体 **A** に特異な有機ケイ素化合物の新しい合成反応であり、その生成物が有機合成上有用な前駆体となり得る。したがって、当該反応について研究を進展させることで、独創性の高い成果が得られ、大きな学問的波及効果が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、錯体 **A** の新しいヒドロシリル化反応についての研究を進展させ、さらに新しい触媒反応の開発・触媒の改良を目指した。研究期間内の検討課題とその目的を、下記(1)-(3)に列記する。

(1) 新しいヒドロシリル化反応の基質適用範囲に関する検討・反応機構の解明

A を触媒としたヒドロシリル化反応についての研究を進展させるため、様々な置換基を持つフェニル基置換アルキンと第三級シランの組み合わせについて触媒反応を検討し、反応の基質適用範囲を調べる。さらに、前述の反応における置換基効果や重水素化ヒドロシランを用いたラベル実験の結果を基に反応機構の解明を目指す。

(2) シリル基の代わりにボリル基を芳香環上に導入する反応の開発

A によるフェニル基置換アルキンのC-H結合活性化を経由したヒドロシリル化と類似の新規触媒反応の開発を目指して、第三級シランの代わりに第二級ボランを用いた触媒反応を検討し、芳香環上にボリル基を導入する新しい触媒反応の開発を目指す。芳香環にボリル基の置換した化合物は、アレーンカッ

プリング反応(C-C結合形成反応)の前駆体となるので、本ヒドロホウ素化反応は有機合成上有用な変換反応となると期待される。

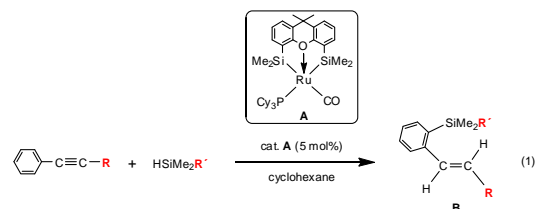
(3) 触媒の改良を指向した錯体 **A** の類縁体の合成およびその触媒活性の解明

触媒の改良を目的として、錯体 **A** のホスフィン(PCy₃)配位子の代わりに*N*-ヘテロ環カルベン配位子を持つ類縁体を合成し、その触媒活性を調べる。配位子あるいは置換基の立体的効果・電子的効果の変化が活性に与える影響を比較考察し、より高活性・高選択性を示す触媒を分子設計するための指針となる基礎的知見を得る。

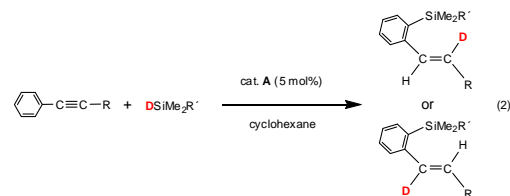
3. 研究の方法

(1) ヒドロシリル化触媒反応の基質適用範囲に関する検討と機構の解明

錯体 **A** (5 mol%) を触媒とした新しいヒドロシリル化反応について、様々な置換基 R および R' を持つフェニル基置換アルキン C₆H₅-C≡C-R と第三級シラン HSiMe₂R' の基質の組み合わせに対して系統的な反応研究を行ない、当該反応の基質適用範囲について調べる(式1)。また、それぞれのアルキンおよびシランの組み合わせについて触媒反応の速度を比較することで、当該反応に対する基質の置換基効果を明らかにする。



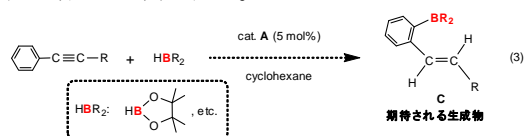
重水素化したシラン DSiMe₂R' を用いてヒドロシリル化反応を行ない、生成物のいずれのアルケニル炭素上にシラン由来の重水素が導入されるかを NMR スペクトルにより明らかにする(式2)。



(2) ヒドロホウ素化反応の検討

錯体 **A** を触媒として、フェニル基置換アルキンと第二級ボラン(ピナコールボラン等)との反応を行ない、ヒドロシリル化の場合と類似のヒドロホウ素化反応が進行するかを検討する(式3)。反応混合物の NMR スペクトルから、目的物である「フェニル基のオルト

位にボリル基が導入されたアルケン C」の生成の有無を確認する。



(3) 触媒 A の類縁体の合成および触媒活性の比較

錯体 A のホスフィン配位子の代わりに嵩高い *N*-ヘテロ環カルベン配位子を持つ類縁体であるルテニウム-xantsil 錯体 D を合成し、その触媒活性を A と比較する。合成した錯体 D は各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により詳細な分子構造を決定する。

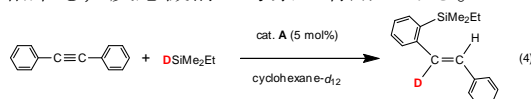
4. 研究成果

(1) 新しいヒドロシリル化触媒反応に対する基質の置換基効果の解明と機構の研究

錯体触媒 A を用いた新しいヒドロシリル化について、複数種類の置換基 R および R' を持つフェニル基置換アルキン PhC≡CR と第三級シラン HSiMe₂R' との組み合わせで反応を行ない、当該反応に対する基質の置換基効果を明らかにした(式 1)。まず、アルキル置換基 (R' = Et, *i*-Pr) を有するシラン HSiMe₂R' を用いてジフェニルアセチレンとの反応を行なったところ、R' = Ph の場合と同様の反応が進行し、その速度は Et > *i*-Pr > Ph の順で遅くなるのが明らかとなった。次に、HSiMe₂Et とアルキン PhC≡CR (R = Et, Me) との触媒反応を行なったところ、同様のヒドロシリル化が起こり、反応速度を比較すると Ph > Et > Me の順となるのがわかった。

以上の結果から、置換基の種類による反応速度の変化を明らかにし、触媒反応機構の考察に有用な知見が得られた。今後、さらに広範な種類の基質に対して反応を検討し、当該触媒反応の基質適用範囲を明確にするとともに、反応速度に与える置換基効果を解明する予定である。

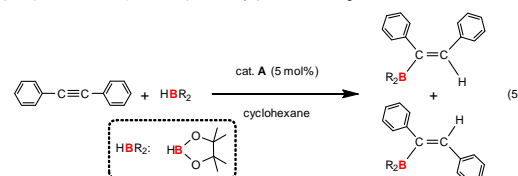
次に、重水素化したシラン DSiMe₂Et を用いて同様のジフェニルアセチレンのヒドロシリル化触媒反応を行ない、生成物 (*E*-アルケン) のアルケニル水素の片方が選択的に重水素化されることを見いだした(式 4)。この結果も、反応機構の考察に有用である。



(2) 錯体 A を触媒としたヒドロホウ素化反応

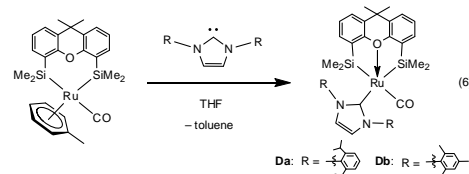
錯体 A を触媒としてフェニル基置換アルキン PhC≡CR (R = Ph, Me, H) とピナコールボランとを反応させたところ、アルキンの C≡C 三重結合がヒドロホウ素化され、アルケニルボランが得られた(式 5, R = Ph の場合)。芳

香環にボリル基が導入されたアルケンの生成は確認されず、ヒドロシリル化の場合と類似の反応は進行しないことがわかった。しかし、この結果から、錯体 A がアルキンのヒドロホウ素化の触媒として働くことが確認され、A の触媒としての汎用性が高いことを示唆する重要な知見が得られた。

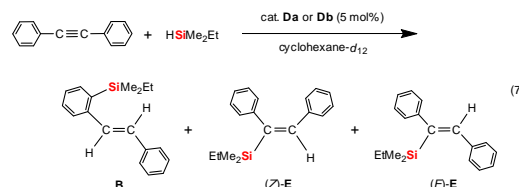


(3) *N*-ヘテロ環カルベンを持つ 16 電子錯体の合成と触媒活性の比較

ホスフィン錯体 A と同様の合成手法を適用し、ビス(シリル)配位子 xantsil を持つトルエン錯体 Ru(xantsil)(CO) (η^6 -toluene) と *N*-ヘテロ環カルベン (IPr, IMes) との配位子置換反応を行なうことで、カルベン配位子の窒素上の置換基が異なる二種類の 16 電子ビス(シリル)ルテニウム錯体 Ru(xantsil)(CO)(L) (Da, L = IPr; Db, L = IMes) を合成した(式 6)。各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により、Da, b は xantsil が Si, Si, O 三座で配位した歪んだ三方両錐型構造を持つことがわかった。



次に、Da, b を触媒としたジフェニルアセチレンとエチルジメチルシランとのヒドロシリル化反応を行なったところ、(*E*-アルケン B の生成だけでなく、アルキンの C≡C 三重結合がヒドロシリル化されたシリルアルケン ((*E*-体 (*E*-E および (*Z*-体 (*Z*-E の混合物) の生成が競争的に起こった(式 7)。また、触媒の種類 (Da および Db) の違いにより、B, (*E*-E, (*Z*-E の生成比が変化した。したがって、本触媒反応が、配位子の種類 (ホスフィンあるいは *N*-ヘテロ環カルベン) の違いやカルベン配位子の立体効果の違いにより大きな影響を受けることが明らかとなった。



得られた錯体 Da, b は、ヒドロホウ素化をはじめ他の様々な分子変換反応に対しても触媒活性を持つ可能性があり。今後、その触媒反応に関する研究の発展が期待される。

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6件)

(1) T. Komuro, H. Tobita: "Thermal reaction of a ruthenium bis(silyl) complex having a lutidine-based Si,N,Si ligand: formation of a μ -silyl(μ -silylene) diruthenium complex involving a 3c-2e Ru-Si-C interaction" 査読有, *Chem. Commun.*, **46**, 1136-1137 (2010).

(2) E. Suzuki, T. Komuro, Y. Kanno, M. Okazaki, H. Tobita: "Synthesis and Characterization of κ ²C,N-N-Silyliminoacyl Tungsten Complexes Cp*(CO)₂W{ κ ²C,N-C(R)=NSiR₃} [R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu; R₃ = (*p*-Tol)₂Me, (*p*-Tol)₃, Et₃; Cp* = η ⁵-C₅Me₅]: Thermally Induced Carbon-Carbon Bond Cleavage of Their Iminoacyl Ligands" 査読有, *Organometallics*, **29**, 1839-1848 (2010).

(3) T. Komuro, K. Mori, H. Tobita: "Synthesis and Structures of Alkynylchlorocyclotriphosphazenes and Their Cluster-forming Reactions with Octacarbonyldicobalt" 査読有, *Heterocycles*, **77**, 1171-1183 (2009).

(4) E. Suzuki, T. Komuro, M. Okazaki, H. Tobita: "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" 査読有, *Organometallics*, **28**, 1791-1799 (2009).

(5) H. Tobita, N. Yamahira, K. Ohta, T. Komuro, M. Okazaki: "New Hydrosilylation Reaction of Arylacetylene Accompanied by C-H Bond Activation Catalyzed by a Xantsil Ruthenium Complex" 査読有, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 1155-1160 (2008).

(6) M. Okazaki, T. Yoshitomi, J. Naito, A. Sato, T. Komuro, H. Tobita: "Recombination of an Fe-Si-P Linkage to an Fe-P-Si Linkage through an Isolable Intermediate Phosphasilaferracyclopropane" 査読有, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17674-17675 (2008).

[学会発表] (計6件)

[その他]

ホームページ URL :

<http://inorg.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小室 貴士 (KOMURO TAKASHI)
東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 20396419

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :