

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655028

研究課題名(和文)シリレン白金錯体の創製と小分子の協働的タンデム活性化への応用

研究課題名(英文) Synthesis of Silylyne Platinum Complexes and Their Application to Synergetic Activation of Small Molecules

研究代表者

時任 宣博 (Tokitoh, Norihiro)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90197864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ素-金属二重結合錯体(シリレン錯体)については多数の報告があるが、ケイ素-金属三重結合錯体(シリリン錯体)の例は少なくその性質は良く分かっていない。本研究ではこれまでに例の無いカチオン性シリリン錯体の合成を目指し、その前駆体であるブロモシリレン錯体の合成に成功した。この錯体から臭化物イオンを引き抜くことでカチオン性錯体の合成を検討したが目的の錯体の発生を確認するには至らなかった。そこで、あらかじめカチオン性としたシリリン配位子の開発を検討したところ、ルイス塩基が配位した一価ケイ素カチオンの合成に成功し、このカチオン性配位子と金属錯体との反応によるカチオン性シリリン錯体の合成を検討中である。

研究成果の概要(英文)：Transition metal complexes with multiple bonds between silicon and transition metal atoms have attracted attention because of their unique structures and reactivity. There have been a number of reports on the silicon-metal doubly bonded complexes (silylene complexes), whereas examples of complexes with silicon-transition metal triple bonds (silylyne complexes) are very limited, and thus the properties of silylyne complexes have not been elucidated in detail.

In this study, synthesis of cationic silylyne complexes was investigated by using a bromosilylene complex as the synthetic precursor. However, treatments of the bromosilylene complex with bromide ion abstraction reagents resulted in the decomposition of the starting complex, and the expected cationic silylyne complex could not be observed. We have also synthesized a novel cationic Si(I) species coordinated by Lewis bases, which would be a promising starting material for the cationic silylyne complexes.

研究分野：有機元素化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学 有機金属化学 ケイ素 白金 シリレン シリリン

1. 研究開始当初の背景

カルベン錯体やカルピン錯体といった炭素-遷移金属間に多重結合を持つ化合物は、メタセシス反応などの様々な反応に關与する重要な化学種であり、広く研究の対象とされてきた。一方、こうした多重結合錯体の炭素配位子を等電子的なケイ素配位子に置き換えると、ケイ素-金属二重結合化合物であるシリレン錯体 ($[R_2Si=ML_n]$) や三重結合化合物であるシリリン錯体 ($[RSi \equiv ML_n]$) が得られる。これらのケイ素-金属結合を有する錯体は、ケイ素-遷移金属間多重結合の性質に關する基礎化学的な興味に加え、ヒドロシリル化などのケイ素化合物を用いた触媒反応の中間体としての提案もなされており、触媒反応開発の観点からも注目されつつある。

1987年に初めての安定シリレン錯体が報告されて以来、多様な金属・置換基を有するシリレン錯体が合成されているが、シリリン錯体については安定な化合物としての合成例が非常に少なく、ケイ素-金属三重結合の性質に關しては未解明の点が多い。シリリン錯体はシリレン錯体と同様に、シリリン配位子の電子受容能の低さからケイ素部位が電子不足となり、高いルイス酸性の発現が予想される。また、ケイ素-金属三重結合には金属置換シリレン構造の寄与が予想されるが ($[RSi \equiv ML_n] \leftrightarrow [RSi-ML_n]$)、シリレンは様々な結合へ容易に酸化的付加するため、シリリン錯体による不活性分子の活性化が可能であると考えられる。従ってシリリン錯体では、シリレンと遷移金属という二つの異なる反応性化学種が相乗的に働くことで、新しいタイプの分子活性化反応の創製にも期待が持たれる。

2. 研究の目的

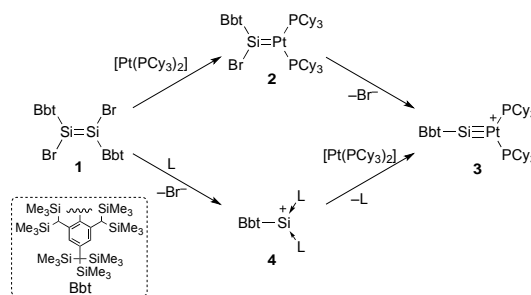
本研究では、ケイ素-金属三重結合の高い反応性を保ちつつ、適度な安定性を併せ持った新規シリリン錯体を開発し、その構造や反応性を明らかにすることを目的とする。高反応性化学種であるシリリン錯体を安定化するために、かさ高い置換基によるケイ素-金属三重結合の立体保護に加え、電子豊富な金属中心からケイ素配位子への電子供与を組み合わせた複合的安定化の手法を用いる。合成した新規シリリン錯体の構造を明らかにするとともに、水素やアンモニアといった小分子や、アルケン・アルキンなどの不飽和炭化水素類との反応を行い、シリリン配位子と金属中心の反応性を解明する。これらの知見を基に、シリリン錯体のケイ素-金属三重結合部位において複数の小分子や有機分子をタンデム的に活性化し、結合組み換えを起こす触媒反応系の開発を目指す。

3. 研究の方法

研究代表者はこれまでの研究において、独自に開発したかさ高い置換基を活用することで、反応活性な高周期典型元素間多重結合

化合物や低原子価状態の高周期典型元素化合物を安定に合成・単離しており、最近、初めての 1,2-ジプロモジシレンである (*E*)-Bbt(Br)Si=Si(Br)Bbt (1) (Bbt = 2,6-[CH(SiMe₃)₂]-4-[C(SiMe₃)₃]-C₆H₂)について報告している。ジシレン 1 は、ヒドロシランや 1,3-ブタジエン類などのシリレン捕捉剤との反応においてプロモシリレン Bbt(Br)Si の捕捉体を与えるという特異な反応性を示し、ジシレン 1 が Bbt(Br)Si の合成等価体であることを示唆する結果を得た。

そこで本研究では、ジシレン 1 を低原子価ケイ素源として活用し、0 価白金錯体 [Pt(PCy₃)₂] (Cy = cyclohexyl) との反応によって目的のシリリン錯体 3 の前駆体であるプロモシリレン錯体 2 を合成し、2 から臭化白金イオンを引き抜くことで 3 を合成する。また、シリリン錯体 3 の別途合成法として、ジシレン 1 とルイス塩基 L からシリリン配位子の等価体と考えられるカチオン種 4 を合成し、4 と [Pt(PCy₃)₂] との錯形成反応についても検討する。合成したシリリン錯体 3 の構造および性質を明らかにし、シリリン錯体 3 を用いた分子活性化反応の開発と触媒反応への展開を図る。



4. 研究成果

(1) プロモシリレン錯体の合成と構造

研究代表者は、ジシレン 1 が温和な条件下で種々のシリレン捕捉剤と反応し、対応するプロモシリレン捕捉体を与えることを報告している。従ってジシレン 1 に対し遷移金属錯体を作用させることで、ケイ素上にプロモ基を持つ新規シリレン錯体 $[Bbt(Br)Si=ML_n]$ が生成するものと考えられる。ジシレン 1 に対し、重ベンゼン中室温で $[Pt(PCy_3)_2]$ を作用させたところ、溶液色は黄色からオレンジ色に変化し、プロモシリレン白金錯体 $[Bbt(Br)Si=Pt(PCy_3)_2]$ (2) が生成した。錯体 2 の構造は各種スペクトル測定及び X 線結晶構造解析によって明らかにした。錯体 2 の Si-Pt 結合長 (2.2076(15) Å) は既報のシリレン白金錯体 (Si-Pt 2.21~2.27 Å) と同程度であり、Si-Pt 二重結合の形成が示された。また、Si-Br 結合 (2.3143(15) Å) はジシレン 1 (2.243(3), 2.254(3) Å) に比べ若干伸長しており、5d(Pt) (Si-Br) のドナー/アクセプター相互作用の存在が示唆された。DFT 計算を用いて錯体 2 の電子状態について検討したところ、電子求引的なプロモ基によ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

K. Nagata, T. Agou, N. Tokitoh, “Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 3881-3884 (2014). DOI: 10.1002/anie.201310559. 査読有.

K. Sugamata, T. Sasamori, N. Tokitoh, “Unique Synthetic Approach toward a Phosphaalkene: Synthesis of a Selenium-substituted Phosphaalkene with Bulky Substituents”, *Chem. Lett.*, 43, 95-96 (2014). DOI: 10.1246/cl.130862. 査読有.

T. Matsumoto, T. Sasamori, H. Miyake, N. Tokitoh, “Synthesis of a Rhodium Carbonyl Phosphaalkenyl-Phosphido Complex: A Phosphorus Congener of Schiff Base Type N,N'-Chelating Monoanionic Ligands”, *Organometallics*, 33, 1341-1344 (2014). DOI: 10.1021/om500065n. 査読有.

時任宣博, “元素化学ひとすじ-分析・解析技術の進歩と共同研究に支えられて”, *化学と工業*, 71, 330-340, 2014, 査読無.

A. Tsurusaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, “Synthesis and Structure of a 1-Phospha-2-boraacenaphthene Derivative and Its Chalcogenation Reactions”, *Chem. Eur. J.*, 20, 3752-3758 (2014). DOI: 10.1002/chem.201304644. 査読有.

M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, “1,2-Bis(ferrocenyl)dipnictenes: Bimetallic Systems with a Pn=Pn Heavy \square -Spacer (Pn: P, Sb, and Bi)”, *Bull. Chem. Soc. J.*, 86, 1132-1143. DOI: 10.1246/bcsj.20130174. 査読有.

T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, “Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 10818-10821 (2013). DOI: 10.1002/anie.201305228. 査読有.

T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase, N. Tokitoh, “Syntheses and Structures of an “Alumole” and Its Dianion”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 10031-10034 (2013). DOI: 10.1002/anie.201304143. 査読有.

T. Sasamori, M. sakagami, N. Tokitoh, “Step-wise sulfurization of stable 1,2-bis(ferrocenyl)diphosphene”, *J. Sulfur Chem.*, 34, 677-683 (2013). DOI: 10.1080/17415993.2013.795224. 査読有.

時任宣博, “典型元素多重結合の化学における最近の進歩”, *Organometallic News*, 71, 61-65, 2013, 査読無.

T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, “Synthesis of an Arylbromosilylene-Platinum Complex by Using a 1,2-Dibromodisilene as a Silylene

Source”, *Organometallics*, 31, 1150-1154 (2012). DOI: 10.1021/om201227p. 査読有.

H. Hamaki, N. Takeda, M. Nabika, N. Tokitoh, “Catalytic Activities for Olefin Polymerization: Titanium(III), Titanium(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV) \square -Diketiminato, 1-Aza-1,3-butadienyl-Imido, and 1-Aza-2-butenyl-imido Complexes Bearing an Extremely Bulky Substituent, the Tbt Group (Tbt=2,4,6-[(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂)”, *Macromolecules*, 45, 1758-1769 (2012). DOI: 10.1021/ma2024107. 査読有.

〔学会発表〕(計 28 件)

長田浩一, 吾郷友宏, 時任宣博, “かさ高いアリアル基を有するアルミレン白金錯体の合成と構造”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

和佐野達也, 吾郷友宏, 時任宣博, “ハロゲン置換アルモールの合成”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

池田慎, 吾郷友宏, 時任宣博, “かさ高い置換基を用いたホスファアルメンの合成検討”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

三宅秀明, 笹森貴裕, 時任宣博, “トリホスファ[3]ラジアルを配位子とする 6 族遷移金属錯体の合成と構造”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

金里脩平, 水畑吉行, 時任宣博, “複合的な立体保護基の組み合わせを用いたスタンベンゼン類の合成とその性質”, 日本化学会第 94 春季年会 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

江川泰暢, 水畑吉行, 時任宣博, “種々の置換様式を有する 1,2-ジアルキルジシレン類の合成検討”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

菅又功, VILLALBA FRANCO, José Manuel, 笹森貴裕, 時任宣博, “Synthetic Studies on Organoselenium-substituted Phosphenium Cations”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

菅又功, VILLALBA FRANCO, José Manuel, 笹森貴裕, 時任宣博, “かさ高い置換基を有するセレン置換ホスフェニウムの合成研究”, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 2013 年 12 月 5 日~7 日, 近畿大学, 東大阪.

和佐野達也, 吾郷友宏, 時任宣博, “安定なアルモール及びそのジアニオンの合成と性質”, 第 60 回有機金属化学討論会, 2013 年 9 月 12 日~14 日, 学習院大学, 東京.

長田浩一, 吾郷友宏, 時任宣博, “ジアル

メン-ベンゼン付加体の合成と反応：ジアルメン等価体としての反応性”，第24回基礎有機化学討論会，2013年9月5日～7日，学習院大学，東京。

N. Tokitoh, H. Miyake, T. Sasamori, J. I.-C. Wu, P. v. R. Schleyer, “4,5,6-Triphospha[3]radialene: A New Cross-conjugated System”, The 15th Asian Chemical Congress, 2013年8月19日～23日，Singapore.

N. Tokitoh, K. Sugamata, T. Sasamori, “New Approach towards Tellurenyl Cation Species (R₃Te⁺): Trapping as 2,5-Dihydrotellurophenium Salts and Their Retro Cycloaddition”, The 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12), 2013年7月22日～26日，Cardiff, Wales, UK. 招待講演。

N. Tokitoh, Y. Mizuhata, N. Noda, “New Aspects in the Coordination Chemistry of Stannaromatics”, 14th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (GTL-2013), 2013年7月14日～19日，Nova Scotia, Canada.

和佐野達也，吾郷友宏，JIN, Peng, 永瀬茂，時任宣博，“安定なアルモール及びそのジアニオン種の合成と構造”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

池田慎，吾郷友宏，時任宣博，“安定なホスファルメンの合成検討”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

長田浩一，吾郷友宏，JIN, Peng, 永瀬茂，時任宣博，“ジアルメン-ベンゼン付加体とアセチレン類との反応”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

金里脩平，水畑吉行，能田直弥，時任宣博，“かさ高い立体保護基により安定化したスタンナベンゼン類の合成とその性質”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

宮本久，笹森貴裕，時任宣博，“新規なジシレン架橋[2]フェロセノファンの合成研究”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

坂上訓康，笹森貴裕，時任宣博，“安定な1,2-ビス(フェロセニル)ジニクテン類の合成と酸化還元挙動”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

堤洋介，水畑吉行，時任宣博，“かさ高いアミノ置換基を活用した低配位ホウ素化学種の発生研究”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・

くさつキャンパス，草津。

②三宅秀明，笹森貴裕，時任宣博，橋爪大輔，古川真，金朋，永瀬茂，“トリホスファ[3]ラジアレンおよびそのラジカルアニオンの電子密度分布解析”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

②菅又功，笹森貴裕，時任宣博，“カルコゲン置換ホスフェニウム類縁体の合成研究”，日本化学会第93春季年会，2013年3月22日～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス，草津。

③長田浩一，吾郷友宏，時任宣博，“かさ高い置換基を有する1,2-ジアリールジアルメンの発生と捕捉”，第39回有機典型元素化学討論会，2012年12月6日～8日，いわて県民情報交流センター，盛岡。

④三宅秀明，笹森貴裕，時任宣博，“トリホスファ[3]ラジアレンとそのアニオン種の構造”，第23回基礎有機化学討論会，2012年9月19日～21日，京都テルサ，京都。

⑤宮本久，笹森貴裕，時任宣博，“新規なジゲルメン架橋フェロセノファンの発生”，第59回有機金属化学討論会，2012年9月13日～15日，大阪大学吹田キャンパス，吹田。

⑥T. Sasamori, A. Tsurusaki, A. Wakamiya, K. Nagura, S. Irle, S. Yamaguchi, N. Tokitoh, “Synthesis and Properties of 1-Phospha-2-boraacenaphthene”, The 13th International Symposium on Inorganic Ring Systems, 2012年7月29日～8月2日，Victoria, Canada.

⑦N. Tokitoh, Y. Mizuhata, N. Noda, “Synthesis and Properties of Stannabenzenes”, The 13th International Symposium on Inorganic Ring Systems, 2012年7月29日～8月2日，Victoria, Canada.

⑧N. Tokitoh, K. Hironaka, Y. Sugiyama, T. Agou, T. Sasamori, “Sulfurization of 1,2-Diaryl-1,2-dibromodisilenes”, 25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2012年6月24日～29日，Częstochowa, Poland.

〔図書〕(計4件)

笹森貴裕，時任宣博，“ケイ素-炭素，ケイ素-ヘテロ元素多重結合化合物”，*現代ケイ素化学*，吉良満夫，玉尾皓平編，化学同人，2013，pp. 167-186.

水畑吉行，時任宣博，“ケイ素芳香族化合物”，*現代ケイ素化学*，吉良満夫，玉尾皓平編，化学同人，2013，pp. 151-166.

N. Tokitoh, Y. Mizuhata, “Low-Coordinate Main Group Compounds - Group 14 (Sn, Pb)”, *Comprehensive Inorganic Chemistry, 2nd Ed.*, Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier, 2013, pp. 579-585.

N. Tokitoh, T. Sasamori, “Low-Coordinate Main Group Compounds -

Group 14 (Si, Ge)", *Comprehensive Inorganic Chemistry, 2nd Ed.*, Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier, 2013, pp. 567-577.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

時任 宣博 (TOKITOH NORIHIRO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90197864