

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620024

研究課題名(和文) 超原子価ケイ素配位子を持つ遷移金属錯体の性質解明と触媒反応への利用

研究課題名(英文) Study on the transition metal complexes bearing a hypervalent silicon ligand and their application to catalytic reactions

研究代表者

狩野 直和 (Kano, Naokazu)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00302810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：超原子価ケイ素を配位子とする遷移金属錯体を合成し、その立体的なかさ高さの特異な電子状態を解明した上で触媒反応へと利用し、高効率の遷移金属錯体触媒の開発を目指して研究を行った。目的の遷移金属錯体は合成に至らなかったが、代わりにスズを配位子とする遷移金属錯体を合成した。結合の性質を調べた結果、5配位スズ配位子がZ型配位子となることがわかった。また、異種元素間結合の研究を同種元素間結合の研究へと展開し、5配位ゲルマニウムおよびスズ間結合という新規な結合を創り出し、その性質を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Transition metal complexes bearing hypervalent silicon ligands were tried in vain to be synthesized for their application to efficient transition metal catalyst. The tin analogues were successfully synthesized. Their structures and properties were revealed. The tin ligand works as the Z-type ligand in these complexes. New types of homonuclear bonding of hypervalent germanium and tin atoms, respectively, were also synthesized and studied.

研究分野：典型元素化学

キーワード：14族元素 超原子価化合物 結合形成 高配位化合物

1. 研究開始当初の背景

(1) 遷移金属触媒を利用するクロスカップリング反応の開発は、現代の有機化学研究の主要テーマの一つである。不活性なC-C結合やC-H結合の活性化に向けて、新規な優れた遷移金属錯体触媒の開発が望まれている。優れた遷移金属錯体触媒の開発に求められる配位子の性質として、還元的脱離の促進と選択性向上のために立体的にかさ高いことと、酸化的付加の促進による触媒活性の向上のために電子供与能が高いことの二点が、特に重要であるとされている。これまでにかさ高いホスフィンを始め、様々な配位子が開発・利用されてきた。しかし、それらは一般的な配位状態にある典型元素化合物を配位子として利用するだけにとどまっていた。

(2) 第三周期以降の典型元素では、価電子数がオクテットを超える超原子価状態が存在し、安定な高配位状態を形成することがある。そのような原子を含む化合物は超原子価化合物と呼ばれる。中心原子周りに通常より多くの原子が結合することで、立体的にかさ高くなる。また、超原子価原子から置換基の原子へと電子が流れ込むため、中心原子と置換基の間の結合は大きく分極した結合となることが知られている。

(3) 金属中心の電子密度が高いと予測される超原子価 14 族元素を配位子とするアニオン性の遷移金属錯体は、これまでに合成例がなく、未知の化学種であった。超原子価元素を配位子として持つ遷移金属錯体を実現できれば、その立体的特性と電子的特性から考えて、クロスカップリング反応に最適の触媒になる可能性がある。

(4) 研究代表者は超原子価化合物の研究に従事し、アニオン性超原子価 5 配位ケイ素同士が結合した化合物や、超原子価硫黄-硫黄結合を持つ化合物を合成しており、超原子価化合物に関する十分な知見をもっていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、立体的なかさ高さの面でも電子供与能の面でも優れていると期待される、超原子価状態にある 5 配位ケイ素を配位子として利用する。そのようなケイ素部位を配位子としてもつ遷移金属錯体を安定に合成する。このような錯体の合成は、同時に新種の化学結合を創り出すことを意味する。その錯体の構造と性質および結合の特性を明らかにすることで、配位子元素の配位数が増えることで、遷移金属との結合がどのように変化するのかを明らかにすることを目指す。

(2) 超原子価ケイ素-遷移金属元素間の結合という新種の結合を有する錯体を触媒として利用し、クロスカップリング反応に適用して、効率的な触媒的炭素-炭素結合形成反応

を実現することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 目的とするケイ素-遷移金属間結合は、結合を構成する二つの原子に対して、通常よりも多数の原子が結合するため、その安定化にはケイ素原子の超原子価状態の安定化と立体混雑の軽減が必須である。そのために、強い電子求引性のフッ素を多数含み、五員環骨格を形成して立体的にもコンパクトな二座配位子を利用することで、超原子価状態の安定化を図る。そのような中性 4 配位ケイ素化合物に対するアニオン性遷移金属錯体試薬の求核付加によって、目的とする遷移金属錯体を合成する。別途合成方法として、これまでに合成した超原子価ケイ素同士の結合への挿入反応を行うことで、二つの 5 配位ケイ素配位子を有する遷移金属錯体を合成する。

(2) 合成した遷移金属錯体の X 線結晶構造解析を行い、結合長や結合角に配位子間の立体反発による構造的な変化から、5 配位超原子価ケイ素配位子の立体的かさ高さを評価する。

(3) 遷移金属上の配位子としてカルボニル配位子を有する錯体で IR スペクトル測定を行い、その伸縮振動波数を基に遷移金属から配位子への逆供与の程度を明らかにする。遷移金属の種類次第ではメスバウアースペクトル測定を行い、その四極子分裂と異性体シフトを基に中心金属の電子状態を評価する。X 線光電子分光(XPS)で中心金属とケイ素の原子価を決定する。理論計算を行い、錯体における分子軌道の様子と、遷移金属および配位子部分の電荷を明らかにする。以上の検討により、超原子価ケイ素の遷移金属錯体へ及ぼす影響と、結合および配位子の特性を明らかにする。

(4) 合成した錯体を触媒として使用する場合には安定性が重要であるので、水、酸素、光、熱に対する錯体の安定性を評価する。さらに、遷移金属上の配位子が CO の場合に酸化や光照射で CO 配位子を外し、配位不飽和な状態へと変換する。また、各種の求核試剤、求電子剤、酸化剤、還元剤との等量反応を行い、反応性に関する知見を得て、触媒として利用する際の参考になる情報を得る。

(5) 合成した錯体を種々の触媒的クロスカップリング反応へ適用し、その触媒活性から触媒としての有用性を生成物の収率を基に評価する。はじめに、遷移金属がパラジウムである錯体について鈴木-宮浦カップリングを題材に、反応条件検討を行う。次に、別の遷移金属についても検討し、この配位子の特性を活用できる適切な反応を探索する。特に高い活性を示す場合は、C-H結合を活性化

して官能基を導入する触媒反応への適用を検討する。

4. 研究成果

(1) 超原子価状態を安定化する二座配位子を有する 5 配位ケイ素-ケイ素結合をもつ化合物に対する遷移金属錯体の挿入反応を試みたが、結合まわりの立体混雑のために、反応が進行しなかった。また、中性 4 配位ケイ素化合物への求核性鉄アニオン種による求核付加反応を試みたところ、目的とする遷移金属錯体は得られず、溶媒として用いた THF 分子が開環して、ケイ素と鉄の間に挿入した錯体を得られた。ケイ素原子周りの立体混雑のためにケイ素と鉄部位が FLP となったと考えられたため、ケイ素を高周期のスズに変えて同様の反応を行ったところ、期待通りにスズ-鉄結合が形成して、超原子価スズ配位子をもつ鉄錯体を得られた。同様に、スズ-モリブデン結合、スズ-タングステン結合をもつ錯体も合成できた。

(2) 合成したスズ-鉄結合をもつ錯体の X 線結晶構造解析を行ったところ、結合長は一般的な単結合とほぼ同程度の値であった。配位子間の立体反発を受けて、結合角は理想的な三方両錐構造からの歪みが見られた。5 配位スズ部位によって鉄原子の片側は完全に覆われており、立体的にかなりかさ高い配位子であることが確認できた。スズ-モリブデン錯体およびスズ-タングステン錯体の結晶構造解析からも、同様の特徴が明らかとなった。

(3) 合成した錯体のカルボニル配位子を有する錯体で IR スペクトル測定を行ったところ、伸縮振動波数がかなり低波数側に観測され、鉄からカルボニル配位子への逆供与はかなり大きいことがわかった。⁵⁷Fe および ¹¹⁹Sn メスバウアースペクトル測定を行った結果、四極子分裂と異性体シフトから、鉄は 0 価でスズは 4 価であることがわかった。この結果は X 線光電子分光および ESR 測定からも支持された。鉄からスズへと電子供与が起り、超原子価スズ配位子が Z 型配位子として働いていることが示唆された。

(4) 合成した錯体の安定性を調べたところ、光、熱に対してはある程度安定であるものの、酸素に対して極めて不安定であることがわかった。また、配位子の CO を外す試みを行ったが、きれいに外すことができず、配位不飽和種を発生させることができなかった。合成した錯体から配位不飽和種をきれいに発生させることができなかったため、触媒への応用を断念した。

(5) 5 配位スズが金属と安定に結合を形成できることが明らかとなったので、遷移金属の代わりに同種の 14 族元素との結合形成が可能かどうかを調べた。その結果、超原子価 5

配位ゲルマニウム同士の結合を有するジアニオン性化合物およびそのスズ類縁体を安定な化合物として合成することが出来た。

(6) 5 配位ゲルマニウム-ゲルマニウム結合をもつジアニオン性化合物に酸を作用させると、段階的なプロトン化が進行し、二つのゲルマニウム-酸素結合をほぼ切断することができた。反応の進行に伴って構造が大きく変化することが、X 線結晶構造解析から明らかとなった。塩基を作用することで、段階的に元の構造に戻すことができた。すなわち、酸塩基反応によって、ゲルマニウム-ゲルマニウム結合をもつ化合物の構造変化を制御することができた。同様に、5 配位ケイ素-ケイ素結合をもつ化合物についても、同じ傾向にあることが明らかとなった。また、DDQ 酸化することで結合を切断できた。この結合は還元反応で生成していることから、酸化還元による結合の生成・開裂を酸化・還元反応で可逆的に行う事が出来た。一方、スズ化合物では酸を作用させると、ケイ素やゲルマニウムとは異なり、スズ-スズ結合が切れた。酸との反応では、結合エネルギーの強さを反映した結果となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Naokazu Kano, Hideaki Miyake, Keishi Sasaki, Takayuki Kawashima, "Oxidative Bond Cleavage of the Silicon-Silicon Bond of a Pentacoordinated Disilicate", *Heteroatom Chemistry*, **26**, 183-186 (2015). DOI: 10.1002/hc.21245. 査読有り

Naokazu Kano, Satoru Tsukada, Yusuke Shibata, Takayuki Kawashima, Hiroyasu Sato, Jing-Dong Guo, Shigeru Nagase, "Interconversion among Dianionic, Anionic, and Neutral Compounds Bearing a Bond between Two Pentacoordinated Germanium Atoms", *Organometallics*, **34**, 56-62 (2015). DOI: 10.1021/om500814g. 査読有り

Naokazu Kano, Keishi Sasaki, Hideaki Miyake, Takayuki Kawashima, "Synthesis and Isolation of a Silylsilicate Containing Two Pentacoordinated Silicon Atoms by Monoprotonation of a Disilicate and Monodeprotonation of a Disilane", *Organometallics*, **33**, 2358-2362 (2014). DOI: 10.1021/om500291k. 査読有り

〔学会発表〕(計 3 件)

Naokazu Kano, Satoru Tsukada, Yusuke Shibata, Takayuki Kawashima, "Interconversion of Dianionic, Anionic, and Neutral Compounds Bearing a Bond between Pentacoordinated Germanium Atoms", International Conference on the

Coordination and Organometallics Chemistry of Germanium, Tin and Lead, 2016. 2016.8.28-9.02, Pardubice (Czech Republic).

狩野直和、柴田祐介、Havare, Nizam、宮地麻里子、小林康浩、「5配位スズ配位子を有するアニオン性遷移金属錯体の合成と構造」、日本化学会第94春季年会、2014.3.28、名古屋大学（愛知県名古屋市）。

Naokazu Kano, Yusuke Shibata, Nizam Havare, Mariko Miyachi, Yasuhiro Kobayashi, "Properties of Tin-Iron Bond of the Anionic Iron Complex Bearing a Pentacoordinated Tin Ligand", International Symposium on Coordination Programming (ISCP-2014). 2014. 1.20, The University of Tokyo (Tokyo, Bunkyo-ku).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

狩野 直和 (KANO, Naokazu)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：00302810