

氏名・(本籍)	かわ の やす ろう 河 野 泰 朗
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1311号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻
学位論文題目	有機ケイ素基で架橋された8族遷移金属二核錯体の化学
論文審査委員	(主査) 教 授 荻 野 博 教 授 伊 藤 翼 教 授 吉 藤 正 明 助 教 授 飛 田 博 実

論 文 目 次

- 第1章 緒 言
- 第2章 トリヒドロシランとシリル鉄カルボニル錯体の光反応——シリレン架橋鉄二核錯体の生成
- 第3章 ペンタチメルシロクペンタジェニル配位子を有するシリレン架橋鉄二核錯体 $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiHTol})$ ($\text{Cp}' = \eta\text{-C}_6\text{Me}_6$, $\text{Tol} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) の幾何異性化反応
- 第4章 シリレン架橋鉄二核錯体の架橋シリレン上の官能基変換反応；ルイス塩基で安定化された陽イオン性シリレン鉄二核錯体の合成と性質
- 第5章 電子豊富な金属中心を持つシリレン架橋二核錯体の合成
- 第6章 結 語

論文内容要旨

第1章 緒言

遷移金属二核錯体は、その複数の金属中心が協同して行なう不安定化学種の安定化、不活性分子の活性化等の観点から、近年興味もたれている。二核錯体において架橋配位子の果たす役割は特に重要である。しかしながら、炭素が架橋した二核錯体、すなわち架橋カルベン錯体についてはすでに広範な研究が行なわれているのに対し、第3周期以降のヘテロ元素、中でもケイ素が架橋した二核錯体（架橋シリレン錯体）については、その詳しい性質が明らかになっているとは言い難い。またカルビン（RC）が架橋した二核錯体はその反応性において興味深い化合物であるが、これに対応する架橋シリレン錯体は全く知られていない。

本研究では中心金属として8族の鉄およびルテニウムを選び、シリレンが架橋した二核錯体の効率の良い合成法の開発、その性質の詳細な検討、ならびにシリレンが架橋した二核錯体の合成等を目的として研究を行なった。

第2章 シリル鉄カルボニル錯体とトリヒドロシランの光反応——シリレン架橋鉄二核錯体の生成

第3級アルキル基を有するトリヒドロシラン（ $t\text{-BuSiH}_3$, TxSiH_3 ）存在下におけるシリル鉄カルボニル錯体 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ の光反応について検討した。この反応の結果、シリレンが架橋した鉄二核錯体 $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiHR})$ （1a: $\text{R} = t\text{-Bu}$, 1b: $\text{R} = \text{Tx}$ ）が高収率で得られる（式1）ことを見出した。1には3種類の異性体が可能であるが、NMRスペクトルの測定および1aのX線構造解析の結果から、実際には式1に示した *cis* (H) 体のみが存在していることが明らかになった。1の顕著な分光学的特徴として、 ^{29}Si NMRにおいて、その架橋ケイ素が著しい低磁場（254–255ppm）にシグナルを示すことがあげられる。このことはIRスペクトルの解釈と合わせ、1においてシリレン配位子が強い σ ドナーであり、また比較的弱い π アクセプターとして働いていることを示している。また1の生成機構を詳細に検討し、式1は

- ① 光化学的に発生した16電子錯体 $\text{CpFe}(\text{CO})\text{SiMe}_3$ に対するトリヒドロシランの酸化的付加（ヒドリドビス（シリル）錯体 $\text{CpFe}(\text{CO})\text{SiMe}_3(\text{H})\text{SiH}_2\text{R}$ (2)の生成）
- ② 2からのトリメチルシランの還元的脱離とこれに伴うCO配位子の再結合（シリル交換生成物 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiH}_2\text{R}$ (3)の生成）
- ③ 3のSi-H結合の16電子錯体に対する酸化的付加
- ④ トリメチルシランの脱離と鉄-鉄結合の生成

という段階を経て進行していることを明らかにした（スキーム1）。著者は条件をコントロールした光反応、あるいはシクロペンタジエニル配位子上またはトリヒドロシランの置換基を修飾した場合の光反応によって、スキーム1に示した中間体2の誘導体ならびに3およびその誘導体を単離することにも成功した。なお1aの結晶構造解析の結果（図1）、その鉄-鉄結合が架橋カ

ルベン錯体のそれに比較して長く、架橋ゲルミレン錯体のそれに比較して短いことを見出し、この結合が架橋配位子の立体的な大きさを反映して変化することを明らかにした。

第3章 ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するシリレン架橋鉄二核錯体 $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiHTol})$ ($\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{Tol} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) の幾何異性化反応

p-トリルシラン存在下での $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ の光反応を行なった。この反応の結果得られた二核錯体 $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiHTol})$ (4)には、1とは対照的に *cis*体と *trans*体の2種類の異性体が存在することがわかった。また *cis*-4と *trans*-4は熱または光によって幾何異性化を起こすが、興味深いことにこの異性化は熱的には主に *cis*体から *trans*体へ、光化学的には主に *trans*体から *cis*体へと進行することが明らかになった(式2)。このように光と熱で互いに逆方向へ異性化する例は、有機金属錯体においては非常に珍しい。

このうち熱異性化についてはその速度論を検討した。その結果、4の熱異性化が立体的に混み合った遷移状態もしくは中間体を経由する機構で進行していることを示唆する活性化パラメーターを得た。筆者はこれより4の熱異性化の機構として、鉄-鉄結合を持たない中間体を経由する機構(スキーム2)を推定した。また *cis*-4の結晶構造解析(図2)を行ない、この分子中に Cp' 配位子どうしの大きな立体反発とこれに基づく分子の歪みが存在していることを明らかにし、この歪みによる *cis*-4の不安定化が *cis*体から *trans*体へ優勢に進行する熱異性化の駆動力になっていると結論した。

一方4の光異性化についてはカルボニル配位子の解離を伴う機構(スキーム3)を推定した。また吸収スペクトルの検討により *trans*体の方が *cis*体よりも光化学的CO解離に関して活性であることを推定し、これを光異性化の定常状態が *cis*体に偏る原因として提案した。さらにスキーム3に示した光異性化の中間体5を単離することにも成功し、エバンス法による磁化率測定により5が極めて稀な基底三重項状態をもつ化合物であることを明らかにした。

第4章 シリレン架橋鉄二核錯体の架橋シリレン上の官能基変換反応；ルイス塩基で安定化された陽イオン性シリレン二核錯体の合成と性質

シリレン架橋二核錯体の架橋シリレン上の反応として、そのSi-Hのハロゲン化を検討した。1aを有機ハロゲン化物(CCl_4 , CHBr_3 , CH_2I_2)と反応させたところ架橋ケイ素上に対応するハロゲンが導入され、ハロシリレンが架橋した錯体 $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SiX}'\text{Bu})$ (6a: X=Cl, 6b: X=Br, 6c: X=I)が高収率で得られた(スキーム4)。これらの錯体の ^{29}Si NMRスペクトルを比較・検討し、電子スペクトルの吸収極大が低波数にシフトするほどNMRシグナルが低磁場に現われるという、Popleの理論に沿った相関を見出した。

またスキーム4で得られたハロシリレン錯体のうち、ヨードシリレンが架橋した6cを強いルイス塩基である*N*-メチルイミダゾール(NMI)もしくは4-(ジメチルアミノ)ピリジン

(DMAP) と反応させることにより、最初の架橋シリレン二核錯体である $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Si}^t\text{Bu}\cdot\text{Base})]^+$ (7 : Base=NMI, 8 : Base=DMAP) をルイス塩基で安定化された一価の陽イオンとして合成した (式3)。

7 および 8 の X 線構造解析の結果 (図3 および図4), その鉄-ケイ素距離は中性の架橋シリレン錯体 1a より短く, 7 および 8 の鉄-ケイ素間に不飽和結合性が存在することが強く示唆された。一方 7 および 8 のケイ素-窒素結合距離は一般的なケイ素-窒素共有結合に比較して非常に長く, この結合が配位結合として記述されるべきことを示した。

さらに 7 の架橋ケイ素原子は高度に電子不足であり, チオレート, エチルグリニャール試薬および水素化物イオンといった求核剤と速やかに反応して新規な架橋シリレン錯体を与える (式4) ことを明らかにした。

第5章 電子豊富な金属中心を持つシリレン架橋二核錯体の合成

架橋シリレン錯体に新規な反応性が発現することを期待して, また塩基のないシリレン錯体へのアプローチとして, 電子豊富な架橋シリレン錯体の合成を試みた。その手段として,

- ① 鉄上のシクロペンタジエニル配位子にメチル基を導入する。
- ② 鉄に結合したカルボニル配位子を第3級ホスフィンで置換する。
- ③ 中心金属を従来の鉄からルテニウムに変える。

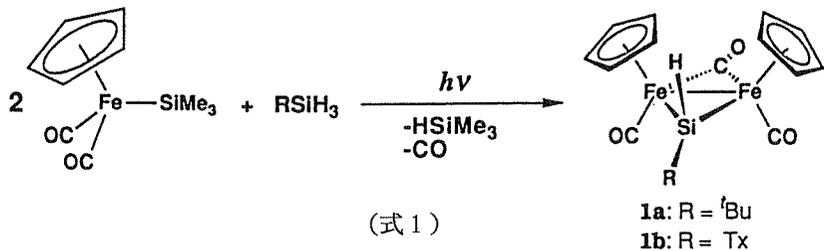
以上の3つを用い, 得られた錯体がどの程度電子豊富であるかは IR スペクトルにおける CO 伸縮振動の吸収位置, および ^{29}Si NMR スペクトルにおける化学シフトにより評価した。

初めに *t*-ブチルシランの存在下で $(\text{MeCp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ または $(\text{Me}_2\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-SiMe}_3$ を光照射することにより, メチル置換シクロペンタジエニル配位子を持つ二核錯体 9a および 9b (図5) を合成した。また $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiH}_2^t\text{Bu}$ と $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ の光反応により非対称な二核錯体 10 (図6) を合成した。これらの錯体は無置換 Cp 配位子を持つ誘導体に比較して電子豊富であるが, その程度は顕著ではないことがわかった。

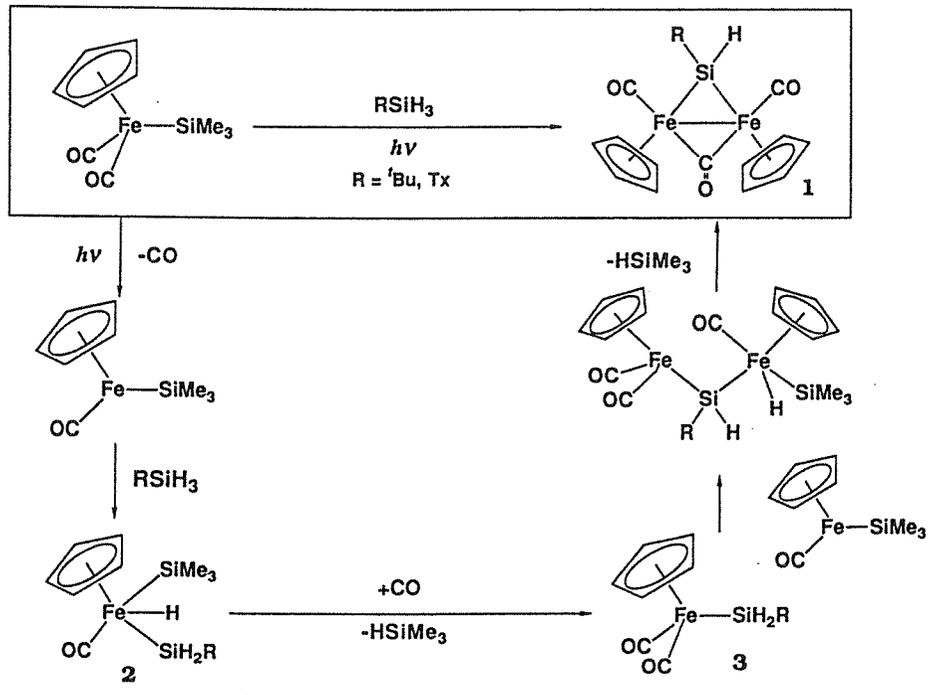
一方第3級ホスフィンを有する二核錯体 11, 12 は, 相当する第3級ホスフィンの存在下で 1a に光照射することによって (スキーム5), またルテニウムを含む二核錯体 13, 14 は鉄またはルテニウムシリレン錯体とトリフェニルホスフィンを持つルテニウムメチル錯体の熱反応 (式6) によって合成した。錯体 11-14 の IR スペクトルおよび ^{29}Si NMR スペクトルは, これらの錯体が末端配位子としてカルボニルのみを持つ鉄二核錯体 1a に比較してかなり電子豊富であることを示した。特にルテニウムを含む二核錯体 13 および 14 の ^{29}Si NMR スペクトルは, 二核錯体中でルテニウム原子が潜在的に優れた π ドナーであることを示し, これらの錯体の架橋シリレン錯体の前駆体としての可能性を示唆した。

第6章 結語

本研究をまとめ, その成果について述べた。



スキーム1



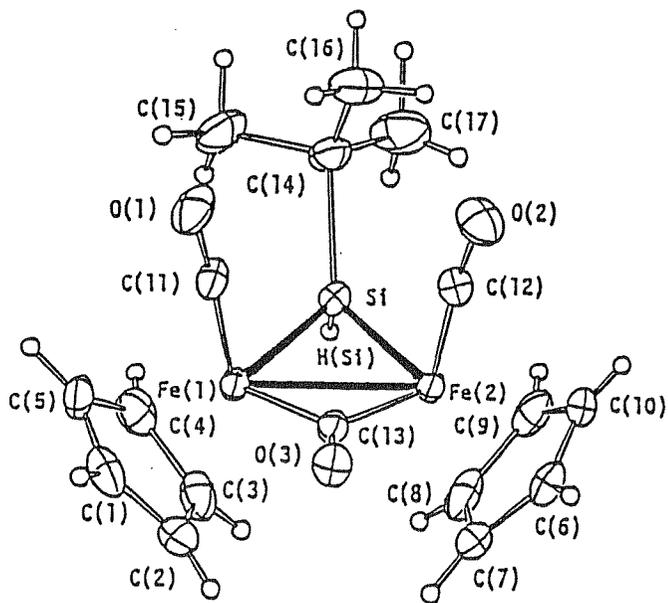
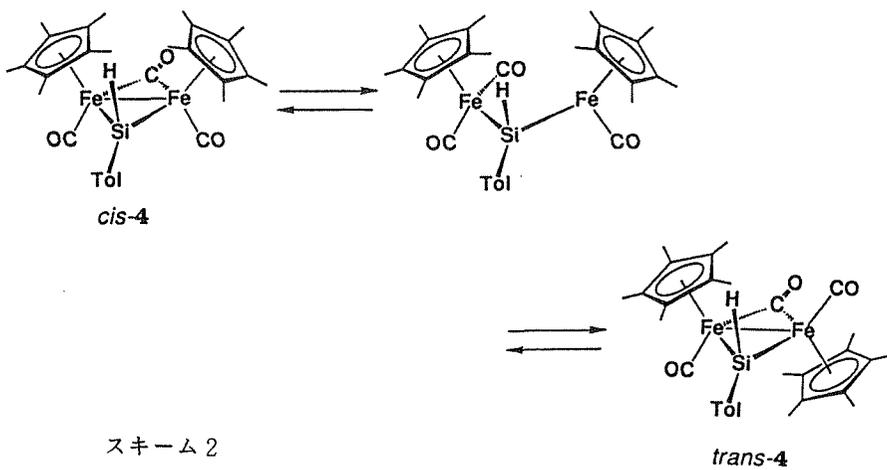
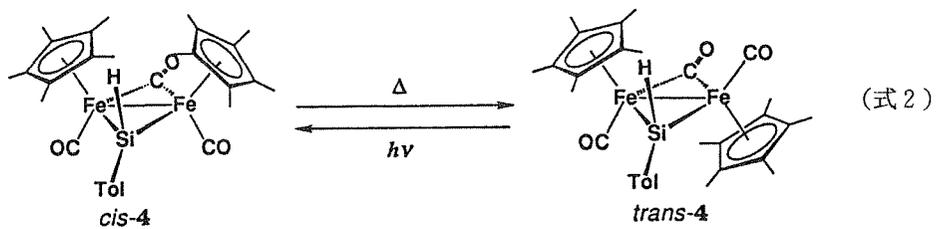


図 1



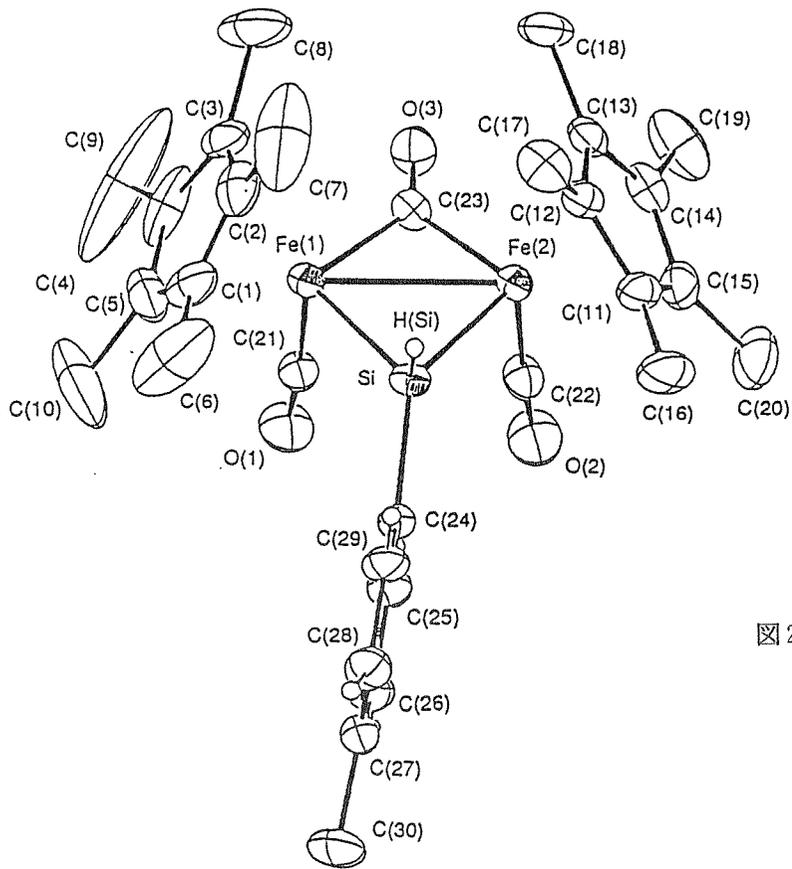
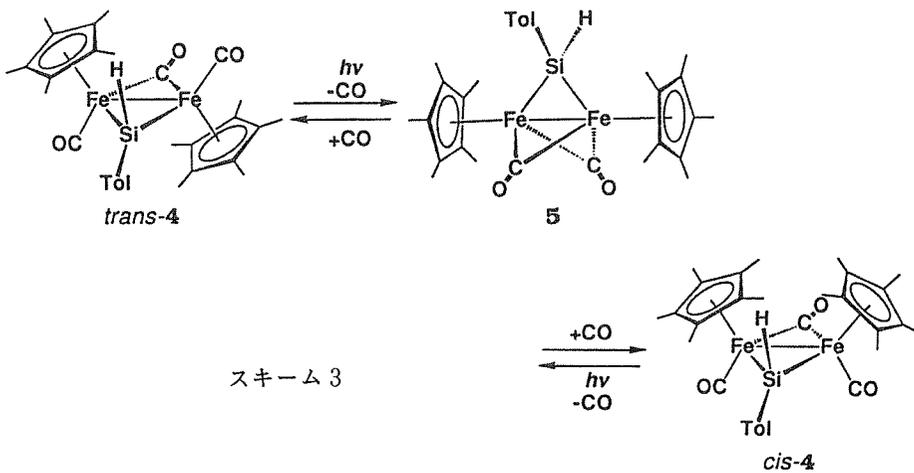
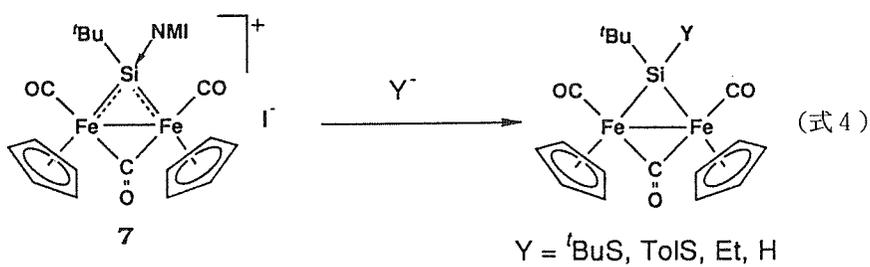
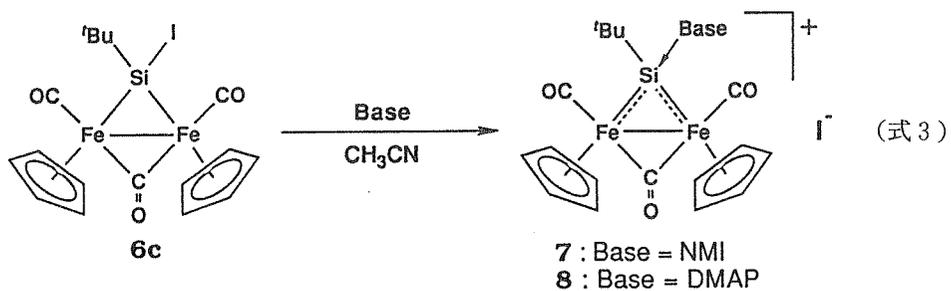
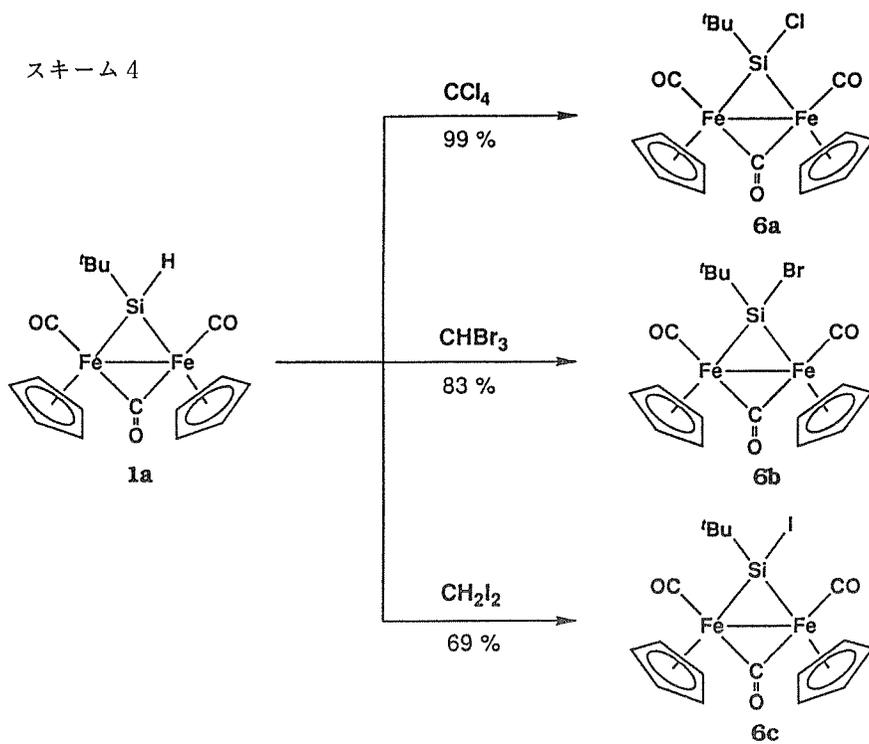


図 2



スキーム 4



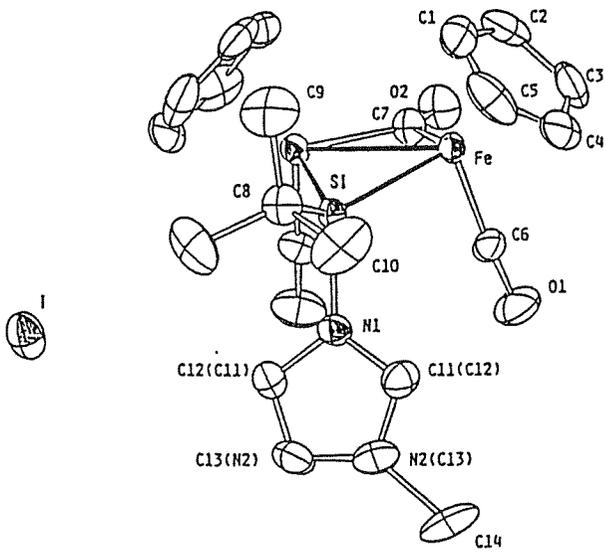


图 3

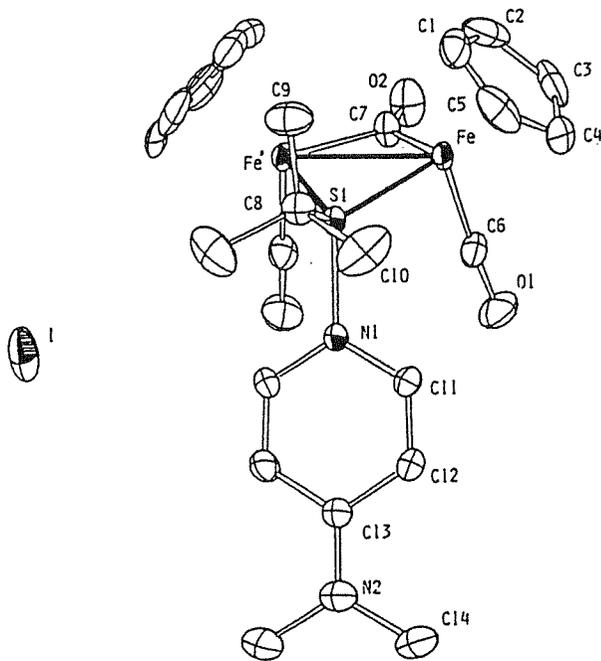
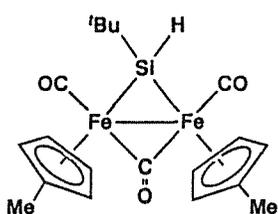
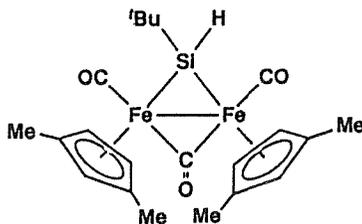


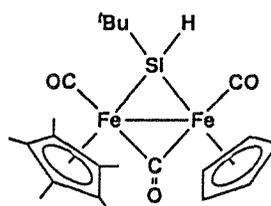
图 4



9a



9b

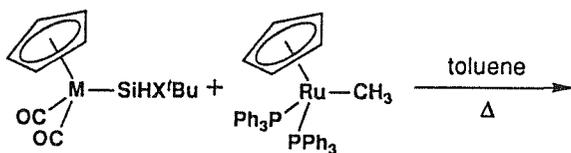
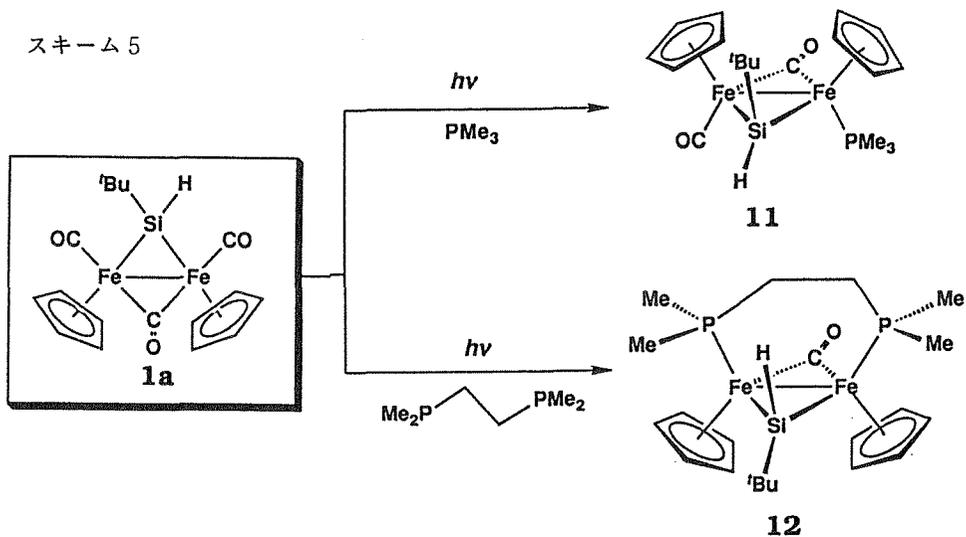


10

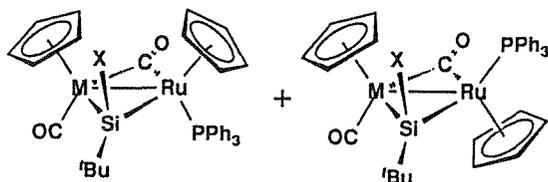
(図 5)

(図 6)

スキーム 5



(式 6)



cis - 13 : M=Fe, X=H

trans - 13 : M=Fe, X=H

cis - 14 a : M=Ru, X=H

trans - 14 a : M=Ru, X=H

cis - 14 b : M=Ru, X=Cl

trans - 14 a : M=Ru, X=Cl

論文審査の結果の要旨

河野泰朗提出の論文はシリレン架橋鉄およびルテニウム二核錯体およびシリリン架橋鉄二核錯体の合成、構造および反応性に関するものである。まず、第1章でこれまで研究例のきわめて少ないシリレン架橋二核錯体の化学をよく知られたカルベン架橋二核錯体との対比において論じた後、本研究の目的を述べている。

第2章では、シリル鉄カルボニル錯体と第3級アルキルトリヒドロシランの光反応により、シリレン架橋鉄二核錯体が収率よく生成する反応の発見について述べている。反応の詳細な検討により反応機構を提案すると共に、生成物のX線構造解析を行い、さらに分光学的性質をも明らかにした。

第3章では、熱および光により互いに逆方向に異性化するきわめて興味あるシリレン架橋鉄二核錯体の合成について述べている。さらに異性化反応の速度論的な研究、生成物の構造解析、中間体の捕捉などにより異性化反応の機構を明らかにした。

第4章では、シリレン架橋鉄二核錯体のシリレン配位子上の官能基変換反応を種々検討した結果について述べている。さらにこれらの反応を発展させ、ルイス塩基で安定化された最初のシリリン架橋錯体の合成と構造解析に成功し、その特異な物性と反応性についての知見を得ている。

第5章では、ルイス塩基の安定化を受けていないシリリン架橋錯体の合成をめざして、その前駆体となりうる電子豊富な金属中心を持つシリレン架橋二核錯体を合成したことについて述べている。この目的のため、錯体に含まれる金属を鉄からルテニウムに変える、カルボニル配位子を第3級ホスフィンで置換するなど工夫をこらして、多くの電子豊富な錯体の合成とその物性、特に分光学的性質の研究を行っている。

第6章では、本研究全体を総括している。以上述べたように本論文は、これまでほとんど研究例のないシリレン架橋二核錯体および全く前例のないシリリン架橋二核錯体の合成、構造、反応性の研究を行い、興味ある知見を得たものである。

本論文は著者が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって河野泰朗提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。