

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05798

研究課題名(和文) カチオン性低配位化学種が配位した遷移金属錯体の合成と小分子活性化

研究課題名(英文) Synthesis of Transition-Metal Complexes Ligated by Cationic Low-Coordinated Species and their Application for Activation of Small Molecules

研究代表者

渡邊 孝仁 (Watanabe, Takahito)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：90425413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高い反応性を有するカチオン性メタロゲルミレンおよびゲルミリン錯体を合成し、その分子構造や分光学的性質を明らかにした。さらに、それらによる小分子活性化について実験および理論の両面から明らかにした。また、ヒドリド引き抜きによってこれまでにないカチオン性ポリレン錯体の合成を行い、ジフェニルアセチレンに対する反応性を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゲルマニウムやホウ素などの主要族元素 遷移金属間に多重結合を持つ新たな錯体の合成法を開発したことで、まだ発展途上なこれらの錯体の化学を推進することができる。このような新規な錯体による小分子活性化の独自性・多様性を明らかにすることにより、独創的な分子変換反応や有用な化合物を生み出す錯体触媒への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Highly reactive, cationic metallocermylenes and cermylyne complexes were synthesized and characterized by X-ray crystal structure analysis and spectroscopy. Activation of small molecules by them have been elucidated by the experimental and computational studies. A novel cationic borylene complex was synthesized by hydride abstraction. Its unique reactivity toward diphenylacetylene has been investigated.

研究分野：化学

キーワード：遷移金属錯体 カチオン性錯体 ゲルマニウム ホウ素 小分子活性化 二水素活性化 C-H結合活性化
ゲルミレン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

オレフィンメタセシス反応など有機合成における重要な反応に幅広く利用されている金属-炭素二重結合を持つカルベン錯体や金属-炭素三重結合を持つカルビン錯体に比べて、それらの高周期元素類縁体や低原子価 13 族元素化学種の結合した遷移金属錯体の化学はまだ発展途上にある。その原因として、高周期 14 族元素や 13 族元素が炭素に比べて陽性な元素であり、カルベン錯体やカルビン錯体に比べて分極した主要族元素-遷移金属多重結合が著しく不安定な性質を持つため、その合成が難しいことが挙げられる。しかし、近年金属フラグメントや置換基を工夫することによって、比較的安定で反応活性な錯体が合成されるようになり、それらの錯体に特徴的な構造や反応性に関して重要な知見が得られてきている。

2. 研究の目的

低原子価の 13 族元素または高周期 14 族元素と遷移金属との間に多重結合を持つ錯体は、それらの炭素類縁体では見られない特異な構造や反応性を示すことから興味を持たれる化合物である。これらの炭素類縁体との反応性の違いは、主に金属と結合した 13 族または高周期 14 族元素が正に分極し、高いルイス酸性を持つためだと考えられる。本研究では、カチオン性の低配位ゲルマニウムおよびホウ素化学種と遷移金属との間に多重結合を持つ錯体の合成と、その高いルイス酸性部位に起因した小分子の活性化を目的とする。当該錯体の簡便な合成法を開発するとともに、有機・無機小分子との反応を検討してそれらの反応性および反応機構の詳細を明らかにし、新規な分子変換反応や錯体触媒への応用を目指す。

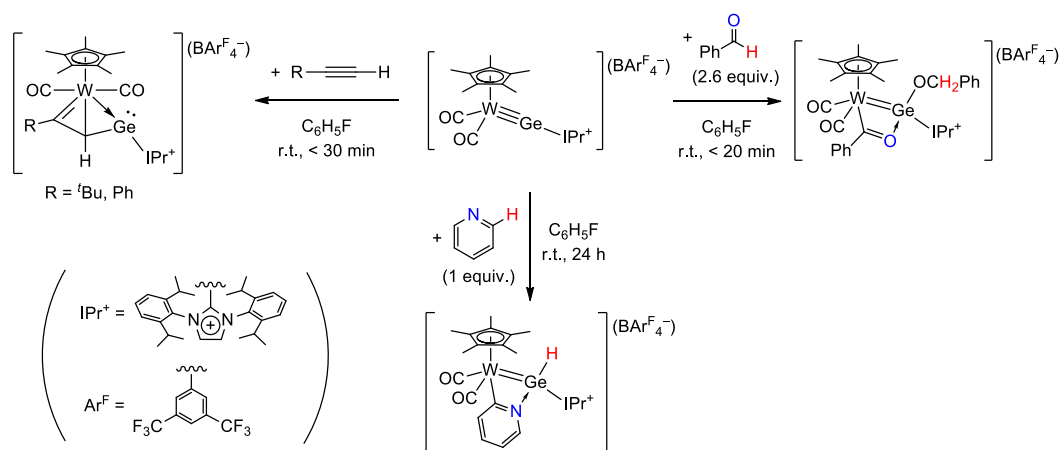
3. 研究の方法

本研究では、N-ヘテロ環式カルベンを用いて金属-ゲルマニウム三重結合を持つカチオン性ゲルミリン錯体およびそれに二水素を付加させて得られるカチオン性ゲルミレン錯体を合成し、様々な小分子との反応や触媒反応への応用を検討する。金属フラグメントや N-ヘテロ環式カルベンの置換基を変えた錯体も合成し、小分子活性化に与える電子的・立体的影響を明らかにする。また、同様の構造を有する 13 族元素の錯体にも展開し、カチオン性ポリレン錯体を用いた小分子の分子変換反応を行う。さらに理論計算による知見を加えて、これらのカチオン性低配位化学種の結合した遷移金属錯体の構造とその結合活性化能について理解を深める。

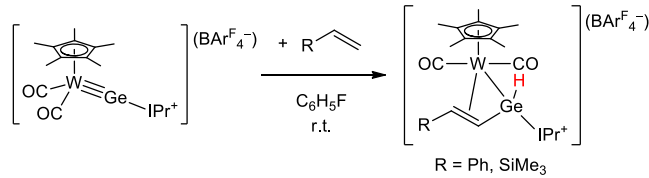
4. 研究成果

(1) カチオン性ゲルミリン錯体を用いた小分子の結合活性化

N-ヘテロ環式カルベンで安定化されたクロロゲルミレン錯体からクロロ基を塩化物イオンとして脱離させることにより誘導したカチオン性ゲルミリン錯体を用いて、アリーリアルデヒドやピリジンなどのヘテロ原子に隣接する C-H 結合が活性化されることを見出した。アリーリアルデヒドとの反応は同様の構造を持つ中性のゲルミリン錯体でも報告されているが、カチオン性錯体では中性錯体に比べて反応が飛躍的に速いことがわかった。これはカチオン性錯体のゲルマニウム中心の求電子性が中性錯体のものに比べて強くなり、求核的なヘテロ原子との相互作用が強くなったためである。また、カチオン性ゲルミリン錯体はヘテロ原子を持たない末端アルキンとも反応し、アルキンが環化付加した生成物を与えることも見出した。

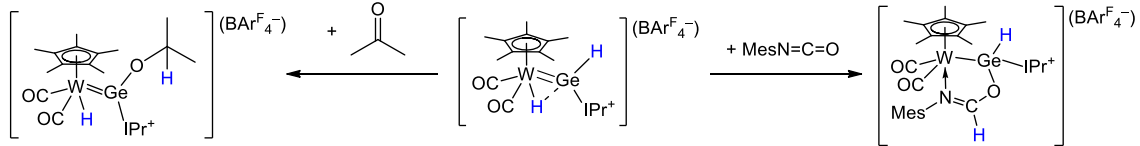


さらに、カチオン性ゲルミリン錯体と末端アルケンとの反応を検討し、ビニル基の末端の C-H 結合がゲルマニウム中心で活性化され、ゲルマアリル錯体が生成することを明らかにした。理論計算から、この反応ではまず末端アルケンがカチオン性ゲルミリン錯体の金属中心に配位してカチオン性メタロゲルミレンとなり、そのゲルミレン中心でビニル基末端の C-H 結合の活性化がおこることが示された。



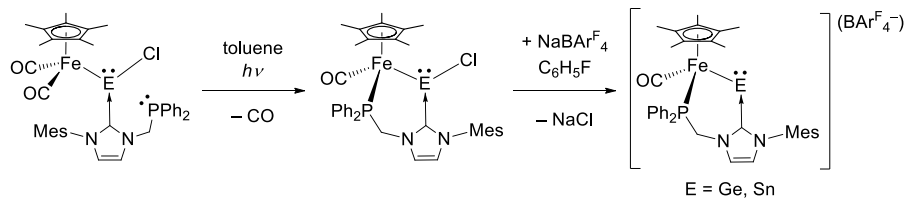
(2) カチオン性ゲルミレン錯体を用いた水素化反応の開発

カチオン性ゲルミレン錯体の金属-ゲルマニウム三重結合に二水素が付加することで生成するカチオン性ヒドリド (ヒドロゲルミレン) 錯体を用いて、ケトンやヘテロクムレンなどの C=O 二重結合のヒドロゲルミル化が容易に起こることを明らかにした。



(3) 新規なカチオン性メタロゲルミレンおよびカチオン性ゲルミレン錯体の合成

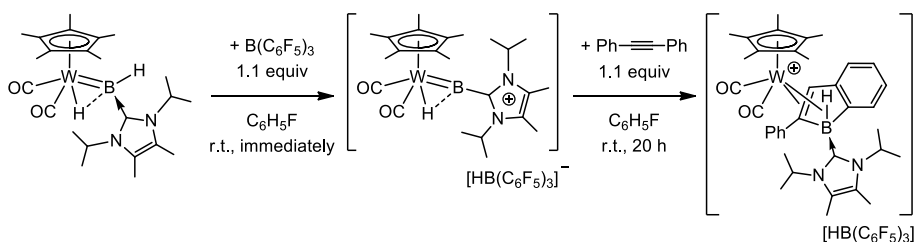
カチオン性ゲルミレン錯体の前駆体であるメタロゲルミレンも、ゲルマニウム上に空の 4p 軌道と孤立電子対を併せ持つため、主要族元素中心で小分子を活性化する能力を持つ魅力的な研究対象である。これまでに合成したカチオン性メタロゲルミレンに比べてより安定なものを合成するため、ゲルマニウム上の置換基と金属フラグメントを繋いだキレート環構造をもつカチオン性メタロゲルミレンの合成を行った。ホスフィン部位をもつ N-ヘテロ環式カルベンが配位したクロロメタロゲルミレンを合成し、光反応によって金属上の CO 配位子を分子内のホスフィンに置換することで環状クロロメタロゲルミレンを合成した。さらに、塩化物イオンを引き抜くことでカチオン性環状メタロゲルミレンを得た。同様な合成法により、カチオン性環状メタロスタンニレンの合成にも成功した。



また、ゲルマニウムに結合した金属フラグメント上の配位子を電子供与性の強いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子から電子供与性の弱いビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエニル配位子に変更したカチオン性ゲルミレン錯体およびカチオン性メタロゲルミレンを合成した。金属-ゲルマニウム三重結合への二水素の付加における金属上の配位子の効果を検証した結果、カチオン性メタロゲルミレンによる二水素活性化では反応速度に大きな違いは見られなかったが、カチオン性ゲルミレン錯体による二水素活性化ではビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエニル配位子を持つ方の反応速度が劇的に遅くなることが明らかとなった。理論計算により、二水素はカチオン性ゲルミレン錯体の金属中心にまず酸化的付加し、その後ゲルマニウム上に 1,2-転位することで金属-ゲルマニウム三重結合に付加することが示された。

(4) カチオン性ポリレン錯体の合成

N-ヘテロ環式カルベンが付加したボランがヒドロシランと等電子・等構造であることに着目し、既知のシリレン錯体の合成法を応用して合成した N-ヘテロ環式カルベンで安定化されたポリレン錯体のホウ素上の水素をヒドリドとして引き抜くことにより、カチオン性ポリレン錯体の合成に成功した。得られた錯体に対してジフェニルアセチレンを反応させると、ヒドロホウ素化と C-H 結合の活性化が起こり、ベンゾボロール錯体が生成することを見出した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Zeping Hui, Takahito Watanabe, Hiromi Tobita	4. 巻 36
2. 論文標題 Synthesis of Base-Stabilized Hydrido(hydroborylene)Tungsten Complexes and Their Reactions with Terminal Alkynes To Give 3-Boraallyl Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4816-4824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00723	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 Hirotsugu Takahashi, Takahito Watanabe, Hiromi Tobita	4. 巻 47
2. 論文標題 Bifunctional Iron-Amino Complexes: Highly Efficient Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia-Borane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 296-299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.171052	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 Yumi Kasai, Takahito Watanabe, Hiromi Tobita	4. 巻 25
2. 論文標題 A Nickel Complex Containing a Pyramidalized, Ambiphilic Pincer Germylene Ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 13491-13495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903069	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡邊孝仁 宮崎義知 飛田博実
2. 発表標題 カチオン性ゲルミリン錯体と末端アルケンおよびアルキンとの反応
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 佐藤愛美 渡邊孝仁 飛田博実
2. 発表標題 PGeP型三座ゲルミレン配位子を有する白金錯体の合成と構造
3. 学会等名 第22回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 町田良祐 渡邊孝仁 飛田博実
2. 発表標題 N-ヘテロ環式カルベン-ホスフィンキレート配位子を用いた環状メタロゲルミレンおよびメタロスタンニレンの合成
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 宮崎義知 渡邊孝仁 飛田博実
2. 発表標題 カチオン性ゲルミリン錯体によるピリジンおよびアルデヒドのC-H結合活性化反応
3. 学会等名 錯体化学会 第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮崎義知 渡邊孝仁 飛田博実
2. 発表標題 カチオン性ゲルミリン錯体と末端アルキンとの反応による特異なカチオン性ゲルミレンの生成
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本力也 渡邊孝仁 飛田博実
2. 発表標題 ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル配位子を有するカチオン性ゲルミン錯体およびメタロゲルミンの合成と反応性
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----