

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14464

研究課題名(和文)反応活性なゲルミレンを反応場とする分子変換反応の開発

研究課題名(英文)Development of Molecular Transformation Reaction Using Reactive Germylene

研究代表者

猪股 航也(Inomata, Koya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・産総研特別研究員

研究者番号：40756813

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):本研究では金属のように振る舞うゲルマニウム二価化学種であるカチオン性メタロゲルミレンの触媒への応用を目指して有機基質に対する反応性の検討と、触媒反応への応用を行った。ジカチオン性ジメタロジゲルメンとアニリンやイソプロピルアルコールとの反応では2つの金属フラグメントを持つゲルマニウムカチオンが得られた。これは基質の孤立電子対によってヒドロシランとの反応とは異なる反応経路を経由しているためと考えられる。また、触媒反応への応用としてケトンの触媒的ヒドロボリル化反応を検討した。カチオン性メタロゲルミレンを触媒として用いることによってアセトンのヒドロボリル化反応が進行することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属触媒は反応を効率的に進行させるものであり、工業的な化合物の合成から、実験室レベルでの反応において、日常的に用いられている。しかしながら、金属触媒はその高い毒性と価格の面から、安価な金属や金属フリーの触媒への代替が強く求められている。

そのような背景から、申請者は低毒性かつ安価な元素としてゲルマニウムに着目した。しかし、これまでにゲルマニウムを触媒とした反応は1例しか報告されていなかった。

本研究では、ゲルマニウム二価化学種のゲルミレンの新しい反応性を発見し、また、触媒反応への応用に成功した。これは14族化学種を用いた触媒反応の重要な知見であり、非金属触媒の大きな足がかりになると確信している。

研究成果の概要(英文): Although germlyenes, divalent germanium species, can act as transition metals, there is little report on the application of germylene to catalytic reaction. In this study, we investigated the reactivity of cationic metallogermylene toward organic substrates and applied to catalytic reaction.

The reaction of dicationic dimetallogermene with aniline and isopropyl alcohol yielded germanium cations with two metal fragments. This reactivity is due to a lone pair of substrates.

The catalytic hydroborylation of ketones was achieved using cationic metallogermylene as a catalyst.

研究分野：有機金属

キーワード：ゲルミレン 結合活性化 還元的脱離 触媒 ヒドロボリル化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素二価化学種であるカルベンは、有機合成における重要な合成中間体としてだけでなく、通常では安定な状態で単離することが困難な化合物を、カルベンを配位子として用いることで、安定に単離するのに用いられている。このようにカルベンは有機合成の分野に限らず、様々な分野で活躍しており、世界中で活発に研究がなされている。ところで、有機合成に用いられる触媒のほとんどは金属触媒であり、それらの毒性や価格の観点から、代替触媒の開発が強く望まれている。そのような背景から金属のような性質を示す、カルベンの高周期類縁体であるシリレン (Si) やゲルミレン (Ge) は 1 対の孤立電子対と空の軌道を持つため、金属のような反応性を示し、触媒として機能することが期待されている。しかしながら、シリレンやゲルミレンの有機小分子に対する反応性の研究は十分にされてはおらず、未解明な部分が多い状況であった。

2. 研究の目的

本研究課題では金属触媒の代替としての利用が期待されるゲルミレンの開発を目指し、ゲルミレンの有機基質に対する反応性を明らかにすることを主題として研究開発を行うこととした。具体的には本申請者が最近報告した二価化学種として初めて金属と同じ性質を示すカチオン性メタロゲルミレンの有機基質に対する反応性を明らかにし、ゲルミレンを用いた新規触媒反応の開発をすることとした。また、新規ゲルミレン触媒の開発に向けて、分子内塩基によって安定化されたヒドリドゲルミレンの合成を目指す。

3. 研究の方法

金属触媒の代替触媒となりうるゲルミレンを用いた触媒反応への応用を行うに当たって、カチオン性メタロゲルミレンの有機基質への反応性を明らかにすることと、カチオン性メタロゲルミレンの触媒反応への応用を行った。

(1) カチオン性メタロゲルミレンの有機基質に対する反応性

カチオン性メタロゲルミレンは E-H 結合 (E = H, Si, B) を温和な条件下で活性化することを既に明らかにしている。しかし、N-H 結合や O-H 結合に対する反応性は明らかになっていない。よって、本研究ではカチオン性メタロゲルミレンとアニリンおよびアルコール類との反応を検討した。

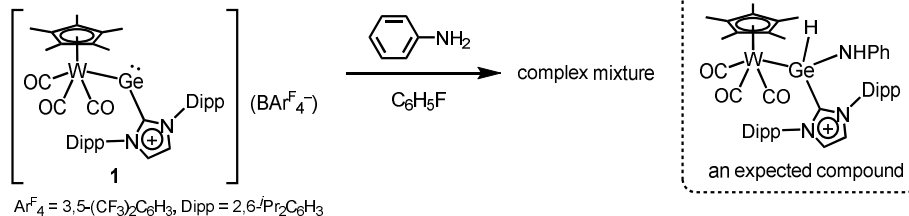
(2) カチオン性メタロゲルミレンの触媒反応への応用

ゲルミレンは一重項メタリレン (14 族二価化学種の総称) であるため、求核性と求電子性を示すことが知られている。よって、ゲルミレンは金属と同様の反応性を示すが、触媒反応への利用は最近まで報告されていなかった。それは触媒反応の重要な素反応の一つである還元的脱離の反応がゲルミレンで報告されていなかったからと考えられる。本研究で用いたカチオン性メタロゲルミレンはメタリレンで初めて E-H 結合 (E = Si, B) の還元的脱離を行うことを見出した。すなわち、カチオン性メタロゲルミレンは触媒となりうると考えられる。そこで、カチオン性メタロゲルミレンを用いたケトンやアルデヒドのヒドロボリル化反応を検討した。

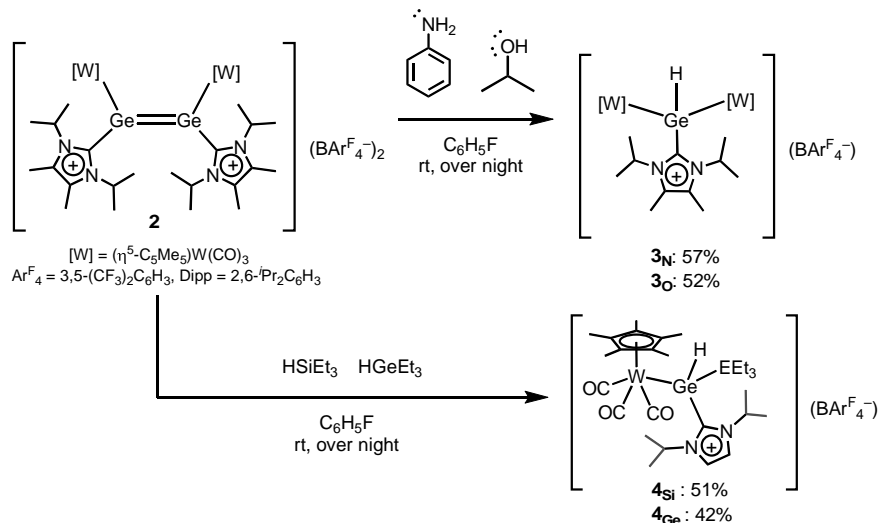
4. 研究成果

(1) カチオン性メタロゲルミレンの有機基質に対する反応性

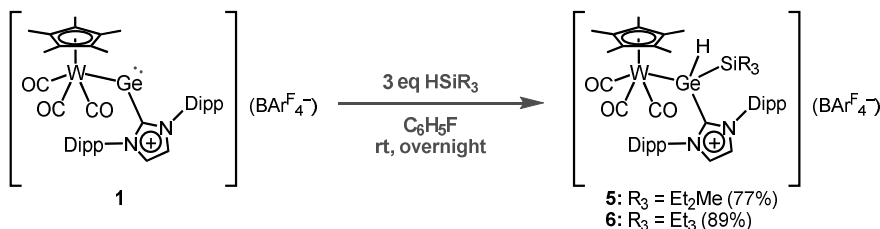
カチオン性メタロゲルミレン **1** とアニリンとの反応を検討したところ、複雑な混合物となり、酸化付加体を得ることはできなかった (下式)。



そこで、カチオン性メタロゲルミレンの二量体であるジカチオン性ジメタロジゲルメン **2** を用いて同様の反応を検討したところ、置換基に 2 つの金属フラグメントを持つゲルマニウムカチオン **3** の単離に成功した (下式)。また、**2** とイソプロピルアルコールとの反応においても **3** の生成を確認した。このようにゲルミレンの置換基が転位する反応は、ジゲルメンにおいて高温下において異性化することで観測されているが、今回のような室温下での転位反応は珍しい。この反応を応用することによって、新規ゲルマニウム化学種の構築が可能であると考えられる。比較のために **2** とトリエチルシランおよびトリエチルゲルマンとの反応を行ったところ、**1** と同様の反応性を示し、ゲルミレンへの Si-H および Ge-H 結合の開裂が見られた。このような反応の選択性は基質の孤立電子対の有無によって決定していると考えており、現在はこの反応機構の解明を行っている。

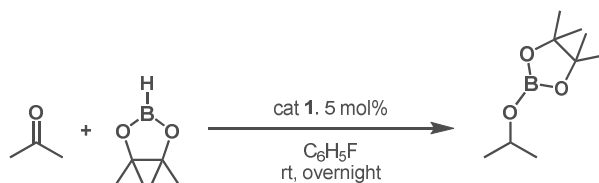


また、カチオン性メタロゲルミレンの還元的脱離反応の詳細を研究するために嵩高さの異なるシランを用いて、その還元的脱離反応を観測した。これまでにエチルジメチルシランを用いて還元的脱離反応を追跡し、60 °C で Si-H 結合の還元的脱離反応が進行することを報告している。本研究ではシランの嵩高さを調整することにより、還元的脱離反応を促進できるのではないかと考え、ジエチルメチルシランおよびトリエチルシランを用いて反応を行った(下式)。カチオン性メタロゲルミレン **1** にエチルジメチルシランと同じように一当量のジエチルメチルシランおよびトリエチルシランを反応させたところ、シリル錯体 **5** および **6** の生成は確認できたが、反応は完結しなかった。最終的には三当量のシランを用いることで対応するシリル錯体を再結晶により単離し、それぞれ 77% と 89% の収率で得た。単離した **5** および **6** を室温下でフルオロベンゼンに溶かすと Si-H 結合の還元的脱離反応が進行した。これは加熱が必要であったエチルジメチルシランとは大きく異なる点である。**5** および **6** のいずれの場合も約 1 日で平衡状態に達し、**5** の場合には 20% の収率で **1** が観測され、**6** においては 60% の収率で **1** が観測された。これらの傾向はシランの嵩高さに由来するものと考えている。すなわち、シランの嵩高さが増加することにより、ゲルマニウム周りの置換基との立体反発が大きくなり、還元的脱離反応を促進していると考えられる。このような傾向の観測はゲルミレンにおいては初めての例であり、重要な知見である。また、この仮定を実証すべく、各種シリル錯体の X 線結晶構造解析を行った。シランとゲルマニウムフラグメントとの距離はシランの嵩高さが増加するほど近くなっており、立体反発が生じていることが明らかとなった。



(2) カチオン性メタロゲルミレンの触媒反応への応用

申請者はカチオン性ゲルミレンを用いた可逆的な E-H 結合活性化 ($E = Si, B$) を達成しており、カチオン性メタロゲルミレンが金属のような反応性を示すことを明らかにしている。そこで、本研究ではケトンやアルデヒドのヒドロシリル化反応を検討することとした。アセトンのフルオロベンゼン溶液にに一当量のピナコールボランを加えた後、触媒として **1** を 5 mol% 加え、室温で 1 日攪拌し、反応を行った。触媒を入れずに反応を行った場合にはヒドロボリル化生成物はほとんど観測されなかったのに対し、**1** を触媒として用いた場合には定量的にヒドロボリル化生成物を与えることがわかった(下式)。さらに基質適用範囲を探索すると、アセトフェノンやベンズアルデヒドでも定量的にヒドロボリル化反応が進行することがわかった。以前に報告されている、ヒドリドゲルミレンを用いたケトンやアルデヒドのヒドロボリル化反応は Ge(I) と Ge(III) が反応系中で発生していると考えられているが、反応後も **1** が NMR により観測されていることから、この反応系では Ge(II) と Ge(IV) が関与していると考えられ、ゲルミレンを用いたヒドロボリル化反応の新しい反応様式であると考えられる。



5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Synthesis of Hydrosilanes *via* Lewis-Base-Catalysed Reduction of Alkoxysilanes with NaBH₄ K. Aoyagi, Y. Ohmori, K. Inomata, K. Matsumoto, S. Shimada, K. Sato, Y. Nakajima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 5859-5862. DOI: 10.1039/C9CC01961H、査読有.

〔学会発表〕(計 5 件)

猪股 航也、佐藤 一彦、中島 裕美子、2 座ホスフィン配位子を有するロジウム錯体を触媒とする塩化アリルの高効率ヒドロシリル化反応、第 99 春季年会 (2019.03)

猪股 航也、矢吹 峻作、持田邦夫、Synthesis and Structure of a Chlorogermylene Stabilized by an N-S Bidentate Ligand、第 65 回有機金属討論会 (2018.09)

猪股 航也、矢吹 峻作、持田邦夫、N-P および N-O 二座配位子を持つクロロゲルミレンの合成、構造および性質、第 98 春季年会 (2018.03)

矢吹 峻作、猪股 航也、持田 邦夫、Synthesis, Structures and Reactivity of Chlorogermynes with N-P and P-P Bidentate Ligands、第 21 回ケイ素シンポジウム (2017.10)

猪股 航也、本松 美麗、樋口 舞香、渡邊 孝仁、飛田 博実、カチオン性メタロゲルミレンの含窒素化合物に対する反応性、第 97 春季年会 (2017.03)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：二座ホスフィン配位子を有するロジウム錯体及びその製造方法、並びに二座ホスフィン配位子を有するロジウム錯体を用いるハロゲン化アリルのヒドロシリル化

発明者：猪股航也、永縄友規、佐藤一彦、中島裕美子

権利者：産業技術総合研究所

番号：特願 2019-009700

出願年：2019

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://irc3.aist.go.jp/incorporate/team/organosilicon-chemistry/>

6 . 研究組織

※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。