

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750054

研究課題名（和文）低原子価ケイ素およびゲルマニウムを配位原子とする遷移金属錯体の研究

研究課題名（英文）Study on Transition Metal Complexes Coordinated with Low-Valent Silicon and Germanium

研究代表者

渡邊 孝仁（WATANABE TAKAHITO）

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90425413

研究成果の概要（和文）：

低原子価ゲルマニウムを配位原子とする遷移金属錯体の出発原料として、ジクロロゲルミレンとアニオン性金属錯体との反応により、クロロメタロゲルミレンを合成した。光照射によってメタロゲルミレンからゲルミリン錯体への誘導に成功した。これらの反応を応用して、（クロロゲルミル）クロロゲルミレンからジゲルマビニリデン錯体を合成した。また、ゲルマニウム上にN,Oキレート配位子をもつ（クロロゲルミレン）メチルタングステン錯体の合成を行った。この錯体において、タングステン上のメチル配位子とゲルマニウム上のクロロ基が交換するという交換反応がジアステレオ選択的に起こることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

As a starting material of transition metal complexes containing low-valent germanium ligands, chlorometallogermynes were synthesized by reaction of dichlorogermynes with anionic metal complexes. Subsequently, irradiation of a solution of the metallogermynes led to formation of chlorogermynyl complexes. By the application of these reactions, digermavinylidene complexes were synthesized from a (chlorogermynyl)chlorogermynyl. Moreover, tungsten complexes coordinated with germynes having N,O-bidentate ligands were synthesized. A novel diastereoselective Cl/Me exchange reaction was found in the (chlorogermynyl)methyltungsten complexes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：有機金属化学・不飽和結合

1. 研究開始当初の背景

低原子価の炭素を配位子に持つ遷移金属錯体は、炭素の二価化学種カルベン（ $:\text{CR}_2$ ）が金属と結合したカルベン錯体を代表として、カルビン錯体やカルビド錯体などを含めて広く研究されている。一方、それらのケイ素およびゲルマニウム類縁体の化学は発展途上であり、未開拓な部分が多い。

シリレン（ $:\text{SiR}_2$ ）やゲルミレン（ $:\text{GeR}_2$ ）などの低原子価のケイ素やゲルマニウムを

配位原子に持つ遷移金属錯体は、主にヒドロシランなどの四価化学種を原料として、金属錯体上でケイ素を還元することによって合成されている。しかし、最近かさ高い置換基や塩基によって安定化された低原子価ケイ素およびゲルマニウム化合物が合成されるようになり、それらを用いてより低原子価のケイ素およびゲルマニウムを配位子にもつ錯体の合成が可能となっている。例えば、Powerらはかさ高い置換基をもつクロロゲル

ミレンを用いて、置換基の1つが金属フラグメントに置き換わったメタロゲルミレンを合成し、さらに金属上の配位子を脱離させることによってカルビン錯体のゲルマニウム類縁体であるゲルミリン錯体の合成に成功している。しかし、こうして合成された錯体は、かさ高い置換基によって不安定な低原子価元素周りを保護しているため、有機分子などとの反応性に乏しく、その性質はまだ不明な点が多い。また、メタロゲルミレンのような14族元素上に電子対をもつ金属化された二価化学種は炭素では合成例がなく、その性質には興味を持たれる。

2. 研究の目的

低原子価ケイ素およびゲルマニウムを配位原子に持つ遷移金属錯体は、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が期待される。本研究では、低原子価ケイ素およびゲルマニウム配位子の置換基としてクロロ基を持つ錯体を合成する。クロロ基のかさ高さは比較的小さいことから、反応活性な錯体が得られることが期待できる。また、クロロ基は置換反応などが可能であり、新たな錯体への誘導を容易に行うことができる利点がある。当該錯体の簡便な合成法を開発するとともに、構造学的性質、分光学的性質、酸化還元特性などについて解明する。さらに、これらの錯体を前駆体として、より高活性な不飽和結合を有する錯体への誘導を検討する。最終的には、それらと有機分子や無機小分子との反応を検討して、その反応性および反応機構の詳細を明らかにし、特異な構造に起因する新たな反応様式による小分子の活性化への展開を目指す。

3. 研究の方法

(1) ハロシリレンおよびハロゲルミレンを用いたメタロゲルミレンおよびメタロシリレンの合成研究

N-ヘテロ環式カルベン (NHC) は強い σ 供与配位子として近年錯体化学に広く貢献している化合物であり、高周期典型元素の低原子価化学種の安定化にも利用されている。そこで、NHCによって安定化されたジクロロシリレンおよびジクロロゲルミレンとアニオン性遷移金属錯体との反応を検討し、クロロ基をもつメタロシリレンおよびメタロゲルミレンの合成を行う。さらに、これらの錯体を前駆体として、不飽和結合を有する錯体へと誘導する。特に、三重結合を持つカルビン錯体の高周期元素類縁体や累積二重結合を持つピニリデン錯体の高周期元素類縁体への誘導を行い、その構造を各種分光学的測定やX線結晶構造解析によって明らかにする。さらに、理論計算を行うことにより、その性質に関して理解を深める。

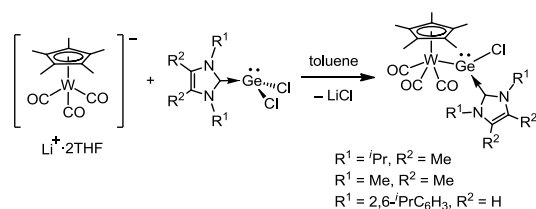
(2) 分子内塩基で安定化されたゲルミレン錯体およびゲルミリン錯体の合成研究

近年、 β -ジケチミナト配位子を持つ安定なシリレンやゲルミレンが多数合成され、それらを用いた新規反応の開発が盛んに行われている。これらは遷移金属錯体の配位子としても用いられており、シリレンおよびゲルミレン錯体の合成が報告されている。その中でゲルマニウム上にクロロ基を持つクロロゲルミレン錯体から塩化物イオンの引き抜くことにより、カチオン性ゲルミリン錯体への誘導が検討されているが、まだ成功した例はない。そこで本研究では、金属フラグメントとしてより電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を持つ錯体を用い、錯体への導入を容易にするため、よりかさの低いO,Nキレート配位子を持つゲルミレンを新規に合成し、これらの反応によるゲルミレン錯体の合成とカチオン性ゲルミリン錯体への誘導を検討する。

4. 研究成果

(1) ジハロゲルミレンを用いたクロロメタロゲルミレンの合成研究

NHCが配位したジクロロゲルミレンとアニオン性タングステン錯体との脱塩反応により、ゲルマニウム上の置換基にクロロ基を持つメタロゲルミレンを合成することに成功した(スキーム1)。また、NHCが配位したジクロロシリレンを用いて同様の反応を検討したが、メタロシリレンは得られなかった。

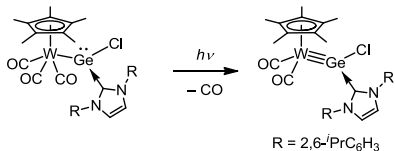


スキーム1. クロロメタロゲルミレンの合成

^1H NMR スペクトルから、NHCが配位したメタロゲルミレンのゲルマニウム上はキララであり、カルベン上の置換基がジアステレオトピックとなっていることがわかった。X線構造解析によって、ゲルマニウム周りは三角錐構造となっていることが明らかとなった。また、NHCで安定化されたクロロメタロゲルミレンのW-Ge結合距離は既知のW-Ge結合の中で最も長くなっていた。これを考察するため理論計算を行ったところ、クロロメタロゲルミレンのゲルマニウム中心はほとんど混成しておらず、ゲルマニウムの4s軌道は主に孤立電子対によって占有されていることがわかった。これより、W-Ge結合の伸長はゲルマニウム中心にある孤立電子対とタングステンのd電子との反発および4s軌道

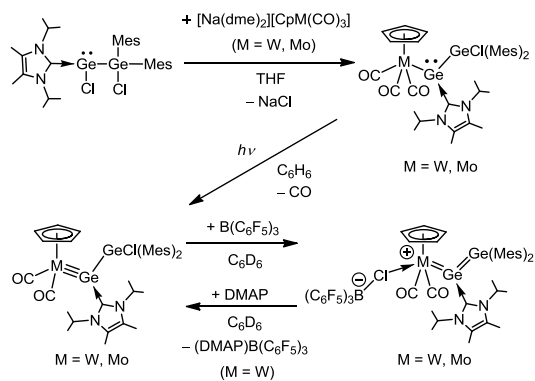
よりも広がり大きい 4p 軌道を使って結合を形成するためだと考えられる。

さらに、光照射によって金属上の CO 配位子を解離させることにより、クロロメタロゲルミレンからクロロゲルミン錯体への誘導に成功した (スキーム 2)。これはゲルマニウム上にクロロ基を持つ初めてのゲルミン錯体の合成例である。



スキーム 2. クロロゲルミン錯体の合成

次に、これらの反応を応用して、これまでに合成例のないジゲルマビニリデン錯体の合成を検討した。NHC が配位した (クロロゲルミル) クロロゲルミレンとアニオン性金属錯体との脱塩反応により、ゲルミレン上の塩素のみが選択的に置換され、(クロロゲルミル) メタロゲルミレンが得られた (スキーム 3)。これに、光照射を行うことにより、NHC で安定化された (クロロゲルミル) ゲルミン錯体を合成した。さらに、この錯体からボランを用いてクロロ基を塩化物イオンとして引き抜くことにより、ジゲルマビニリデン錯体の生成が NMR および IR スペクトルによって確認された。また、この錯体は 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を反応させると逆反応が進行し、ゲルミン錯体が再生するという興味深い知見が得られた。

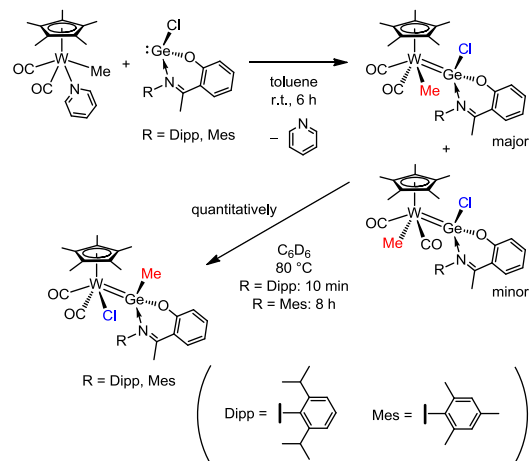


スキーム 3. ジゲルマビニリデン錯体の合成

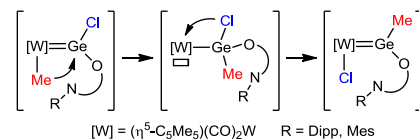
(2) 分子内塩基で安定化されたゲルミレン錯体およびゲルミン錯体の合成研究

サリチルケトイミナト配位子を持つクロロゲルミレンとタングステンメチル錯体とを反応させることで、(クロロゲルミレン) メチルタングステン錯体を合成した (スキーム 4)。この錯体の熱的安定性を調べるため、重ベンゼン中で加熱したところ、ゲルマニウ

ム上のクロロ基とタングステン上のメチル配位子が交換するという転位反応がジアステレオ選択的に起こることを見出した。この反応はサリチルケトイミナト配位子の窒素上の置換基のかさが大きい方がより速く反応が進行した。この結果は、この交換反応がサリチルケトイミナト配位子の窒素のゲルマニウムへの配位が外れることによって進行することを示している (スキーム 5)。また、ジアステレオ選択制は窒素がゲルマニウムに再配位する際にタングステン上の配位子との立体反発が生じることによって起こると推定される。

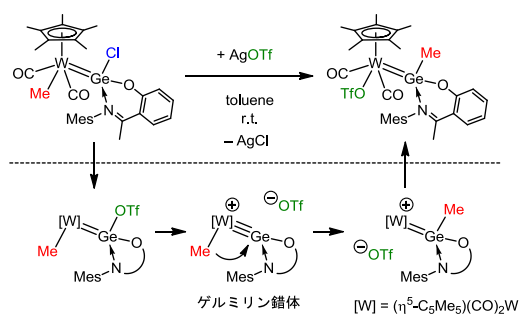


スキーム 4. 分子内塩基で安定化されたゲルミレン錯体の合成と Cl/Me 交換反応



スキーム 5. Cl/Me 交換反応の反応機構

また、塩化物イオンの引き抜きによるゲルミン錯体への誘導を目指して (クロロゲルミレン) メチルタングステン錯体を銀トリフラートで処理したところ、(クロロゲルミレン) メチルタングステン錯体の熱反応と同様な転位反応が起こり、メチル基がゲルマニウム上に転位しトリフラートがタングステンに配位したゲルミン錯体が生成した (スキーム 6)。しかし、この反応は (クロロゲルミレン) メチルタングステン錯体の熱反応とは異なり、室温ですみやかに進行し、ジアステレオ選択制はほとんどなかった。この違いは、その反応機構においてトリフラートイオンの解離によるカチオン性ゲルミン錯体の生成を経由することに起因すると考えられる。



スキーム6. クロロゲルミレン錯体からの塩化物イオンの引き抜き反応

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Shin-ya Tashita, Takahito Watanabe, Hiromi Tobita, Synthesis of a Base-Stabilized (Chlorogermyl)metallogermylene and Its Photochemical Conversion to a (Chlorogermyl)germylyne Complex, *Chemistry Letters*, 査読有, 2013年, 43–44, DOI: 10.1246/cl.2013.43

2. Takahito Watanabe, Hisako Hashimoto, and Hiromi Tobita, Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complexes: Dynamic Behavior and Reactivity Toward Acetone, *Chem. Asian J.*, 査読有, 2012年, 1408–1416, DOI: 10.1002/asia.201101058.

[学会発表] (計8件)

1. 渡邊孝仁, 小野寺裕之, 飛田博実, 塩基によって安定化されたジクロロゲルマンチオンの合成と反応性, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

2. 高橋拓嗣, 渡邊孝仁, 飛田博実, 配位不飽和な鉄アルキル錯体とボランとの反応, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

3. 猪股航也, 渡邊孝仁, 飛田博実, Synthesis and Structure of Lewis Acid/Base Stabilized Hydrogermylyne Complexes, The 4th Asian Silicon Symposium, 2012年10月22日, つくば国際会議場

4. 田下真也, 渡邊孝仁, 飛田博実, ゲルマニウム上にゲルミル基を持つメタロゲルミレンおよびゲルミリン錯体の合成および構造, 第62回錯体化学会討論会, 2012年9月22日, 富山大学五福キャンパス

5. 渡邊孝仁, 石井雅也, 飛田博実, (クロロゲルミレン)メチルタングステン錯体の合成とCl/Me交換反応, 第59回有機金属化学討論会, 2012年9月14日, 大阪大学吹田キャンパス

6. 渡邊孝仁, 飛田博実, 塩基で安定化され

たヒドリド(ヒドロポリレン)タングステン錯体の合成と性質, 第92春季年会, 2012年3月26日, 慶応義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス

7. 猪股航也, 渡邊孝仁, 飛田博実, N-ヘテロ環式カルベンによって安定化されたクロロメタロゲルミレンの合成と構造, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月18日, 岡山理科大学

8. 田下真也, 渡邊孝仁, 飛田博実, シリレンケイ素上にポリルエチル基を導入したタングステンシリレン錯体の合成と構造, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月17日, 岡山理科大学

[その他]

ホームページ等

<http://inorg.chem.tohoku.ac.jp/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 孝仁 (WATANABE TAKAHITO)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 90425413

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: