

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620040

研究課題名(和文)非対称型配位不飽和二核原料を用いた錯体合成-速度論支配による新平面多核錯体形成

研究課題名(英文)Synthesis of New Planar Polymetallic Transition Metal Complex from Unsymmetrical Dinuclear Complex Using Kinetic Control

研究代表者

小坂田 耕太郎 (Osakada, Kohtarō)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：00152455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：橋かけケイ素配位子を有するパラジウム-白金異種遷移金属錯体の合成反応について、詳細な検討を行い、選択的な多核錯体生成を明らかにした。代表者が新たに見出した平面四核錯体の合成には、複数の反応経路が可能であるが、二核錯体を出発原料とすることによって、目的生成物を高収率で得ることができた。各種の反応条件を検討して、合成反応が、遷移金属によるケイ素-水素結合の可逆な開裂と形成の繰り返しによっておこり、生成物の熱力学的な安定性をもとに、反応条件を図ることによって、高収率で目的化合物を得ることがわかった。さらに、代表者の合成した多核錯体の電子状態の詳細を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated synthetic reactions of multinuclear Pd and Pt complexes having a planar core structure, and revealed their mechanism. Previously, we reported formation of the planar Pd<sub>4</sub> and Pd<sub>3</sub>Pt<sub>1</sub> complexes with bridging silylene ligands, but their selectivity largely depends on the reaction conditions. We conducted various kinds of the reactions, and found that the reaction starting from a dinuclear Pt-Pd complexes or Pd<sub>2</sub> complexes as the starting materials produce the target complexes in the highest yield. Further studies on the reaction conditions revealed that it is composed of multistep processes composed of activation and formation of the Si-H bonds promoted by transition metal complexes and that relative stability of the starting material and target complex influences the product yield significantly. Based on the results, we obtained the best synthetic reactions of Pd<sub>4</sub>, Pd<sub>8</sub>, Pd<sub>3</sub>Pt<sub>1</sub>, Pt<sub>3</sub> multinuclear complexes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：複核遷移金属錯体 ケイ素配位子 パラジウム 白金 有機シラン

### 1. 研究開始当初の背景

本研究を開始した平成26年度において、代表者は平面構造をもつ四核パラジウム錯体、四核パラジウム-白金異種混合金属錯体の合成に成功し、その構造や性質を海外の一流学術誌に報告していた(平成21年 *Angew Chem* 誌、平成23年 米国化学会誌)。これらの錯体は特異な分子構造を有する化合物として注目されていたが、その生成反応の詳細は不明であった。これらの合成反応の機構を解明することが、萌芽的研究に該当し、新規錯体化学の分野発展のために、重要であると考えて、本研究を申請し、これが採択された。

### 2. 研究の目的

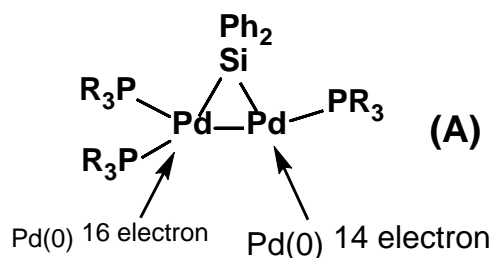
一般に多核遷移金属錯体の合成反応は複雑であり、その理解が容易でないため、新たな錯体合成反応開発に対するアプローチが大きく妨げられている。本研究では、非対称構造をもつシリレン架橋二核パラジウム錯体 ( $(R_3P)_2Pd(\mu-SiPh_2)Pd(PR_3)$ )、同白金-パラジウム異種金属二核錯体 ( $(R_3P)_2Pt(\mu-SiPh_2)Pd(PR_3)$ ) とアミノシリルボランとを原料に用い、温和な条件下で、Pd(0)、Pt(0)金属中心とシリレン配位子とからなる平面構造コアをもつ多核パラジウム錯体を生成する経路を見出す。本研究で得られた新規多核パラジウム錯体の電子状態解明、レドックス測定、各種小分子等との反応を行い、その結果を申請者が最近見出した安定型平面四核パラジウム-ケイ素錯体と比較する。これらの結果に基づき、 $d\pi-p\pi$ 二次元共役錯体の構造、電子状態、反応性について明らかにする。

### 3. 研究の方法

シリレン架橋二核パラジウム錯体  $(R_3P)_2Pd(\mu-SiPh_2)Pd(PR_3)$  および類縁錯体を原料とし、アミノシリルボランを新たな配位子源に用いた反応により、シリレン配位子を有する多様な新規複核パラジウム錯体を合成した。錯体の合成反応は、代表者の研究室に備えられているグローブボックスを用い、その構造決定、反応速度測定等を、空気に不安定化合物を扱う定法により検討した。

### 4. 研究成果

原料となる非対称構造をもつ二核パラジウム錯体 (A) (右段図) の合成を行った。各種の反応条件を検討したところ、パラジ



ウム0価錯体、アミノシリルボラン、ホスフィン配位子を所定量で混合したところ、錯体 (A) を収率よく得ることができた。

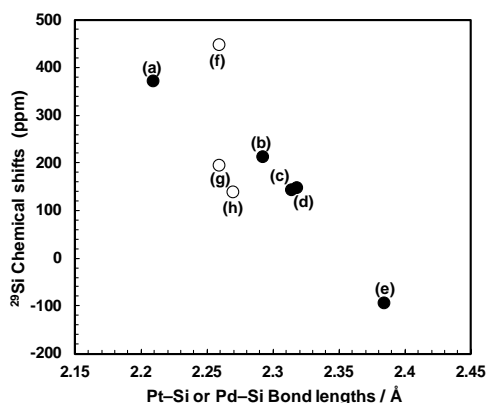
過去に、低原子価パラジウム、白金のケイ素配位錯体の合成は多数行われているにもかかわらず、非対称構造をもつシリレン架橋二核錯体は報告されていない。これに複数の理由が可能であるが、特に重要な点は、ケイ素配位子源としてアミノシリルボランを用いたことにある。従来、用いられたヒドロシラン類が、錯体と反応して複数の配位構造を形成すること、反応が微視的可逆性を有すること、から生成する錯体は熱力学支配によるものであった。今回基質に用いたアミノシリルボランは、反応後安定なアミノボランが脱離するため、反応が非可逆となる。これらの理由により、安定錯体 (A) (B) が生成したものと理解される。

これらの生成錯体は、分子内に有するパラジウム中心の配位数が異なるため、16電子および14電子の配位不飽和中心をもち、非対称構造をもつ。このような錯体の合成例はほとんどなく、各種分光測定及び分子軌道計算を行ったところ、14電子パラジウムの空いた配位座を一つのホスフィン配位子のC-H結合が保護していることがわかった。これによって、固体状態、溶液状態のいずれにおいても配位不飽和な構造が安定に保たれる一方、他の配位性分子が近接すると、14電子パラジウムが大きく配位座を開けて反応を行うことが予想された。

錯体 (A) に類似の白金-パラジウム錯体の合成を行ったところ、主生成物として得られた錯体は、16電子の白金(0)中心と14電子のパラジウム(0)中心を有する非対称な異種金属二核錯体 (B) であった。二つの金属錯体前駆体を用いる反応でしばしば生成する、同種遷移金属二核錯体副生成物は、ほとんど生成しなかった。この錯体のイソニトリルとの反応生成物を精査する

ことによって、錯体のトランス-シス異性化反応がおきること、その異性化反応が三核遷移金属中間体を經由していることが明らかになった。このような異種金属二核錯体の特異な性質は、橋架けシリレン配位子の結合が熱力学的に安定である一方で、速度論的な安定性を必ずしも有しておらず、適当な反応基質と容易に反応するためと考えることができた。

以上で得られた二核パラジウム錯体、白金-パラジウム錯体を原料とする多核遷移金属錯体の合成を行った。種々の条件において、二核錯体の熱反応、他の遷移金属錯体、特に Ni(0), Pd(II), Au(I)、を中心金属とする錯体、との反応を行った。結果として、得られた錯体は、いずれの場合も平面四核錯体であり、Pd<sub>4</sub> 型、Pd<sub>3</sub>Pt<sub>1</sub> 型の構造の生成物が得られた。また、配位子を一級ケイ素化合物で置換すると、Pd<sub>4</sub> 型の錯体が縮合した Pd<sub>8</sub> 型の錯体が得られた。これらの生成物は研究申請時に予想した錯体に比べると、熱力学支配によるものであり、その種類もそれほど多くなかった。しかし、一方では、平面四核錯体生成物が安定に得られる理由については、さらに重要であると考え、反応経路や生成物の電子状態を検討した。その結果、中心金属とケイ素との結合距離、ケイ素 NMR における化学シフトとの間に下図に示す相関があることが明らかになった。

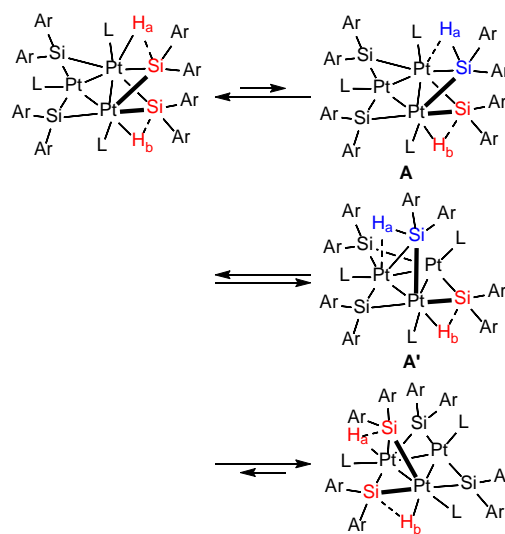


これによれば、平面四核錯体である (b) (g) の二つの独立なパラメーターが、金属-ケイ素二重結合を有するシリレン錯体 (a) (f) に近いことがわかった。さらに、分子軌道計算によっても、同様な軌道相互作用が明らかになった。

したがって、本平面四核錯体の中心金属-ケイ素結合はシリレン錯体の結合と類似の次数を有するが、熱力学的な安定性を十

分である一方、反応性は乏しい、という性質と見事に一致した。このことは、ケイ素配位子を有する遷移金属の化学における新しい知見であり、この知見に基づいた錯体合成反応が今後開発されることが期待される。

本研究においては、ケイ素配位子を有する白金三核錯体の合成と性質についてもあわせて検討を行い、これらの錯体の生成反応についてもアミノシリルボランが有用であることを明らかにした。この錯体がケイ素の付加を行って、Pt<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> 型の錯体を溶液中に生成し、その配位子が下図に示す興味深い分子内、分子間の交換反応をおこすことを見出した。



さらに、この Pt<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> 型錯体と Pt<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 型錯体とが平衡にあり、その混合物がアルデヒドのヒドロシリル化を触媒することを見出した。アルデヒドのヒドロシリル化は銅やロジウム錯体触媒を用いて報告されているが、白金錯体の報告例はなく、その反応機構に興味もたれる。

本研究で得られた、複核遷移金属錯体の特徴ある合成、構造、反応性については、期間終了後も継続して研究の発展を行っていく。

3年間の期間を通じて研究は代表者（小坂田）が行ったが、その基礎となる実験や結果の整理、過去文献との比較、などの作業は大学院生が協同して行った。このような研究を通じて、代表者は大学院生の研究教育にも時間を割いて、その成長を促進した。

## 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 7 件)

- 1) Kimiya Tanaka, Makoto Tanabe, Tomohito Ide, Kohtaro Osakada, “Cationic Hydridotriplatinum Complex with Bridging Germylene Ligands” *Organometallics* **2014**, *33*, 2608-2612. (査読有、doi: 10.1021/om500309k)
- 2) Makoto Tanabe, Shumpei Omine, Naoko Ishikawa, Kohtaro Osakada, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, “Bond Formation and Coupling between Germyl and Bridging Germylene Ligands in Dinuclear Pd(I) Complexes” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2679-2683. (査読有、doi: 10.1022/anie.-201411041 )
- 3) Kimiya Tanaka, Megumi Kamono, Makoto Tanabe, Kohtaro Osakada, “Ring Expansion of Cyclic Triplatinum(0) Silylene Complexes Induced by Insertion of Alkyne into a Si-Pt Bond”, *Organometallics* **2015**, *34*, 2985-2990. (査読有、doi: 10.1021/acs.organomet.5b00291)
- 4) Makoto Tanabe, Shunsuke Iwase, Kohtaro Osakada, “Nickel(0)-Catalyzed Polycondensation of Silafluorene: Control over Molecular Weight and Polymer Growth Mechanism” *Organometallics* **2016**, *35*, 2557-2562. (査読有、doi: 10.1021/acs.organomet.6b00459)
- 5) Makoto Tanabe, Ryouhei Yumoto, Tetsuyuki Yamada, Tomoko Fukuta, Tsuyoshi Hoshino, Kohtaro Osakada, Tomoaki Tanase, “Planar PtPd<sub>3</sub> Complex Stabilized by Three Bridging Silylene Ligands” *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1386-1392. (査読有、doi: 10.1002/chem.201604502)
- 6) Makoto Tanabe, Megumi Kamono, Kimiya Tanaka, Kohtaro Osakada “Triangular Triplatinum Complex with Four Bridging Si Ligands: Dynamic Behavior of the Molecule and Catalysis” *Organometallics* **2017**, *36*, 1929-1935. (査読有、doi: 10.1021/acs.organomet.7b00048)
- 7) Makoto Tanabe, Toshihiro Hagio, Kohtaro Osakada, Masashi Nakamura, Yuya Hayashi, Joji Ohshita, “Synthesis

of 4,4-Dihydrodithienosilole and Its Unexpected Cyclodimerization Catalyzed by Ni and Pt Complexes”, *Organo-metallics* **2017**, *36*, 1974-1980. (査読有、doi: 10.1021/acs.organomet.7b00177)

[学会発表] (計 16 件)

- 1) Makoto TANABE, Kimiya TANAKA, Tomohito IDE, Kohtaro OSAKADA “Protonation of the Triangular Pt<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub> Complexes” XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (2014, 07, 13-18, Sapporo)
- 2) 田中 君弥、田邊 真、小坂田 耕太郎 「有機ゲルマニウム配位子で安定化された遷移金属多核錯体による分子活性化とこれに関連する動的挙動の考察」第 64 回錯体化学討論会 1D09 (2014.09.18-20, 東京)
- 3) 中村 優、田邊 真、小坂田 耕太郎 「二核シリレン遷移金属錯体へのアルキン挿入反応:位置選択的 Si-C 結合形成機構の理解と触媒反応との関連」第 64 回錯体化学討論会 1D08 (2014.09.18-20, 東京)
- 4) 遠井宏幸、田邊 真、小坂田 耕太郎、 「二核パラジウム錯体における橋架けシリル水素転位反応の考察」第 61 回有機金属討論会 P3C (2014. 9.23-25, 福岡)
- 5) Kimiya Tanaka, Makoto Tanabe, Kohtaro Osakada, “Traiangular Triplatinum Complexes with Bridging Germylene Ligands”, 9<sup>th</sup> Workshop on Organic Chemistry for Junior Organic Cheimists, (2014, 11,8-10, Yokohama)
- 6) 鴨野 萌、田中 君弥、田邊 真、小坂田 耕太郎、「アルキン付加による橋架けシリレン - 白金三核錯体の骨格変換反応」日本化学会第 95 春季年会 1F2-27 (2015.03.26-29, 船橋)
- 7) 岩瀬駿介、田邊 真、小坂田 耕太郎、 「共役平面置換基をもつ環状オリゴシラン白金錯体の合成」日本化学会第 95 春季年会 4F3-16 (2015.03.26-29, 船橋)
- 8) 中村優、田邊 真、小坂田 耕太郎、「橋架けシリレン—遷移金属二核錯体を用いる不飽和有機分子の活性化」日本化学会第 95 春季年会 4F3-17 (2015.03.26-29, 船橋)
- 9) 鴨野萌、田中君弥、田邊真、小坂田耕太郎 「アルキン挿入反応が誘起するシリレン - 白金三核錯体の構造変換」第 65 回錯体化学討論会 1PD07 (2015.09.23-25, 奈良)
- 10) 萩尾敏弘、田邊真、小坂田耕太郎 「電子供与性配位子で安定化されたパラジウム、

白金多核錯体の酸化反応」第 65 回錯体化学討論会 1PD10 (2015.09.23-25、奈良)

11) 田邊 真、中村 優、小坂田 耕太郎、「橋架けシリレン - 遷移金属複核錯体：シリレン移動反応とシロール前駆体生成」第 62 回有機金属討論会 O1-05 (2015.09.07-09, 吹田)

12) Kimiya Tanaka, Hiroyuki Toi, Makoto Tanabem Kohtaro Osakada, “Protonation of Planar Tetrapalladium Complexes with Bridging Silylene or Germylene Ligands” The 8<sup>th</sup> International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals, P-38 (2015.11.16-17, Tokyo).

13) Kimiya Tanaka, Hiroyuki Toi, Makoto Tanabem Kohtaro Osakada, “Protonation of Multinuclear Palladium Complexes with Bridging Silylene or Ligands” 日本化学会第 96 回春季年会 3PA-085 (2016.03.24-03.27, 京田辺)

14) Kimiya Tanaka, Makoto Tanabe, Kohtaro Osakada, “Preparation and Characterization of Silyene and Germylene-Bridged Multinuclear Complexes”, 第 66 回錯体化学討論会 2Da-13 (2016.09.10-12, 福岡)

15) 鴨野萌、田中君弥、田邊真、小坂田 耕太郎、「橋架けシリレン配位子によって安定化された白金三核錯体上での二級シランの活性化」第 66 回錯体化学討論会 1Pd-12 (2016.09.10-12, 福岡)

16) 萩尾敏弘、岩瀬駿介、田邊真、小坂田 耕太郎「含硫黄ケイ素配位子と白金の錯体化および 4,4-ジヒドロジチエノシロールの触媒的二量化反応」第 66 回錯体化学討論会 2Da-12 (2016.09.10-12, 福岡)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~shinkin/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小坂田 耕太郎 (OSAKADA, Kohtaro)