

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 27 日現在

機関番号：32606
 研究種目：基盤研究 C
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21550066
 研究課題名（和文）ゲルマニウム置換白金錯体（II）の万華鏡反応の解明
 研究課題名（英文）Investigation of Kaleidoscopic Reactivities of
 Bis(triarylgermyl)bis(dimethylphenylphosphine)platinum (II)
 研究代表者 持田 邦夫
 (MOCHIDA KUNIO)
 学習院大学・理学部・教授
 研究者番号：20118772

研究成果の概要（和文）：トリル置換ゲルマニウム白金錯体のトリル基の置換基の位置による様々な反応性の違い、o-トリル基の場合：C-H結合の活性化、m-トリル基の場合：熱、光による異性化、p-置換基の場合：トランス体からの還元的脱離、無置換の場合：アリール基の移動、が起きることを見いだした。まず、C-H結合の活性化を解明するため、o-置換メチル基にまず焦点を絞り、簡単な系、[o-tolMe₂Ge]2PtL₂、および[(o-tol)₂MeGe]2PtL₂ (L=PhMe₂P)を合成し、研究をおこなった。

研究成果の概要（英文）：Toly-substituted germlyl platinum complexes were prepared and their complexes were characterized by NMR method and X-ray analysis. These complexes underwent smooth cis-trans isomerization, C-H activation, aryl group migration and reductive elimination (Kaleidoscopic reactivates). To get information of kaleidoscopic reactivities of o-toly-substituted germlylplatinum complexes (II), synthesis and reactivities of [o-tolMe₂Ge]2PtL₂ and (o-tol)₂MeGe]2PtL₂ (L=PhMe₂P) as model complexes, were prepared and their reactivities were examined. Synthesis and reactivities of aryl-substituted silyl platinum complexes were also examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,300,000	390,000	1,690,000
22年度	1,200,000	360,000	1,560,000
23年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

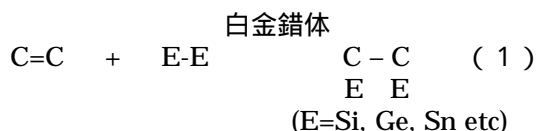
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：C-H活性化、ゲルマニウム-白金錯体、万華鏡反応、14族元素-白金錯体

1. 研究開始当初の背景

不飽和結合のダブルケイ素化、ヒドロケイ素化、ダブルゲルミル化などの触媒反応(1)は医薬品や天然物合成の中間体とし



て重要な反応である。(1)式の白金錯体を用いる触媒反応の中間に生成する錯体として、14族置換白金錯体の存在が指摘されている。しかし、その14族置換白金錯体の研究は、その合成法を確立されていないため、ほとんどされていない。また若干の研究が報告されているが、その研究はアリール置換ケイ素—白金錯体に限定されていた。その反応性に関しても、熱反応が研究されているにすぎない。また構造研究も限られており、NMRなどの分光学的研究が行われているに過ぎなかった。すなわち、ほとんどこの研究は未知の分野であると言える。

2. 研究の目的

不飽和結合のダブルケイ素化、ヒドロケイ素化、ダブルゲルミル化(ダブルケイ素化、およびダブルゲルミル化は(1)式)などの触媒反応の重要な中間体として14族置換白金錯体の存在が指摘されていたが、その14族置換白金錯体の研究はほとんどされていない。このような背景下、特に研究例の少なく、我々が長い間研究を進めてきたゲルマニウム研究の一貫として

(1) 14族元素として、研究例の極めて少ない、著者たちが研究を進めているゲルマニウムに、さらにアリール置換基として、フェニル基、およびトリル基に焦点を絞り、その合成、構造研究と熱・光反応を行う。フェニル基の場合、その生成物がどのような反応中間体を生成しているかを有機化学的手法で解明することを最初の目的とした。

(2) また、その研究過程において、トリル基の置換基の位置において、反応性が全く異なる事、すなわち、o-メチル基置換の場合は、C-H結合の活性化、m-メチル基の場合は、シーストランス異性化、p-メチル基の場合は、通常起きないトランス体からの還元的脱離がおきる事を見だし(万華鏡反応と命名)、無置換のフェニル基場合は、フェニル基の転位が起きる事を見だしたので、置換基の違いで起きる反応性の原因を解明する。

(3) この反応が14族元素(ケイ素、ゲルマニウム、スズなど)において、一般性があるかどうかを検討するため、ゲルマニウム以外のケイ素白金錯体の合成および反応性を研究する。

3. 研究の方法

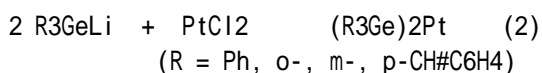
ゲルマニウム置換白金錯体の合成は従来の錯体(無機)化学の手法を用いた。錯体の同定は、従来の手法である、NMRなどの分光学的手法とX-線結晶構造解析手法を併用することで用いた。また熱反応は、有機化学的手法、熱反応の中間体の解明には、有機化学的手法にレーザー閃光等物理的手法も併用、さ

らに計算化学も用いた。

一般的に、研究手段の新しさは、反応中間体の同定において、有機化学的手法と、レーザー閃光法を融合させる手法を用いたことである。また計算機化学等の利用も比較的新しい手法であろう。

4. 研究成果

(1) 様々なアリール置換白金錯体(II)を合成し、その構造をNMRなどの分光学的手法とX-線結晶構造解析で明らかにした。合成した錯体は、ゲルミルリチウムと白金錯体を反応させる事に合成した。



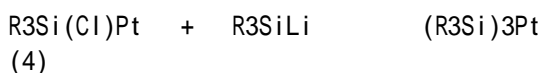
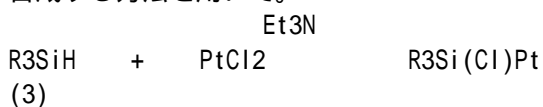
一連のフェニルおよびトリル置換ゲルミル白金錯体は、パラ置換体を除き、全て構造解析を行った。合成が出来なかった異性体は、光による異性化などを利用して、化合物を合成し、その構造を確定した。何れの錯体も、本質的に若干ひずんだ四面体構造出る事がわかった。結合距離等の異常はなかった。

(2) トリル基のメチル基の置換の位置の違いにより、様々な反応性を示す事がわかった。o-トリル体の場合は、C-H結合の活性化反応、m-トリル体の場合は、熱・光異性化、また光異性化においては、波長依存性があること、p-トリル体の場合は安定な形で、単離、同定は出来なかったので、溶液中でスペクトル的に同定した。この錯体からは還元的脱離が起き、無置換のフェニル基の場合は、フェニル基の移動反応が起きる事がわかった。P-トリル置換隊でのトランス体からの還元的脱離は、従来起きないと言われていたもので、別のトランス体、ジフェニル、o-アニシル置換ゲルミル白金錯体を合成し、この熱反応からも還元的脱離が起きる事を確認した。しかし、いろいろな研究者の示唆もあり、実験の再現性を繰り返し行っている。我々はこの置換基の種類の違い、位置の違いにより起きる様々な反応性を万華鏡反応と命名した。特に、有機金属化学の分野における、(1)白金錯体によるC-H結合の活性化、(2)トランス錯体から起こる還元的脱離反応は、非常に特異な現象である。

(3) この多様な反応が、置換基の電子的な要因に基づくものか、ゲルマニウム上の置換基の立体的な要因に基づくかを明らかにするため、まず、C-H結合の活性化に焦点を絞り、モデル化合物として、[o-tolMe₂Ge]₂PtL₂、および[(o-tol)₂MeGe]₂PtL₂ (L=PhMe₂P)を合成し、研究を行った。合成した錯体のX-線結

晶構造解析はまだ行っていないが、NMR 的に確認した錯体での反応結果、これら立体的に混んでいないモデル錯体では、C-H 結合の活性化は起きない事が判った。その結果、C-H 結合の活性化反応は、置換基の電子的な要因で様々な反応が起きるのではなく、ゲルマニウム上の置換基の込み具合で様々な反応が起きる事が明らかになった。この結果はあくまで予備的な実験結果である。今後さらに詳細な実験を行い、電子的な効果について解明していきたい。

(4) これら多様な反応が、14 族元素であるゲルマニウムだけに起きるか、あるいはケイ素など他の元素にも起きるかを解明するため、若干のアリール置換ケイ素白金錯体の合成と熱反応を行った。その結果、研究した範囲内では、この反応はゲルマニウムだけに限定したものであることが判った。合成方法は、従来のリチウム化合物からは合成できなく、一旦、ケイ素化合物を水素化ケイ素を使用し、合成した後、リチウム化合物を用いて合成する方法を用いて。



合成した。フェニル置換ケイ素白金錯体の反応は、従来ゲルマニウム白金錯体で観測される反応と同じであった。現在、トリル置換ケイ素白金錯体の合成を検討中である。合成したら、錯体の同定と反応を行う。

(5) 錯体の反応を計算機化学で検証する事は最近の錯体化学の新しい手法である。一連の反応を、群馬大学工学部の工藤貴子教授の指導の下、計算機化学を用いた理論計算を行った。理論計算は、これまでの化学では起きないと言われている、トランス体からの還元的脱離反応が起きるかどうかという計算を集中的に行っている。理論的な計算では、トランス脱離の説明に対しては満足な結果は得られていないが、シーストランス異性化反応において、中間体として、錯体が平面構造になる等興味深い現象が観測されている。この計算結果は継続中である。一部計算機化学は分子研でも行っている。

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 3 件)

- (1) Lewis Base Complexes of an Enantiomeric Germanium (II) Cation Bearing a Bis(oxazoline) Ligand, H. Arai, F. Nakadate, K. Mochida, and T. Kawashima, *Organometallics*, 30, 4471-4474 (2011).
- (2) Polyhedral and Spiro Platinum-Silyl Clusters Bearing Phosphine Ligands, H. Arai, T. Takahashi, M. Nanjo, and K. Mochida, *Organometallics*, 30, 917-920 (2011).
- (3) ジシランの逐次的な Si-H, Si-Si 結合活性化を利用した白金 ケイ素 錯体 合成の報告, 有井, 持田, 有合, 69, 1099-1108 (2011)

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 環太平洋交際会議 (ハワイ) 2010 (4 件)
- (2) 錯体化学討論会, 2010, 2011

〔図書〕(計 1 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 1 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 1 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
持田 邦夫 (MOCHIDA KUNIO)

研究者番号: 20118772

- (2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：