

機関番号：12608
 研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750057
 研究課題名 (和文) 高周期 14 族元素—遷移金属メタラサイクルを用いる位置選択的元素配列と結合活性化
 研究課題名 (英文) Regioselective Arrangement and Bond Activation of the Metallacycles Composed of the Heavier Group 14 Elements
 研究代表者
 田邊 真 (TANABE MAKOTO)
 東京工業大学・資源化学研究所・助教
 研究者番号：80376962

研究成果の概要 (和文)：本研究では、ケイ素、ゲルマニウム、スズの高周期 14 族元素で構成される環状錯体(メタラサイクル)の新合成方法の確立、及び、環構造に由来する特異な反応を調査した。その結果、3, 4 量体オリゴゲルマンを合成する方法、不飽和有機分子の挿入反応等、合成化学上、重要かつ新しい知見を見出した。ニッケル触媒による有機ケイ素化合物の脱水素重合は 9-10 量体の均一な分子量をもつ環状オリゴシランを与えた。

研究成果の概要 (英文)：This study demonstrates new preparation of metallacycles composed of silicon, germanium, and tin and their chemical properties. A new and convenient synthetic method for oligogermanes was developed via these germametallacycles precursors. Nickel-catalyzed dehydrocoupling precise polymerizations of hydrosilanes produced cyclic oligosilanes with narrow molecular weight distribution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ケイ素、メタラサイクル、不飽和有機分子、水素、10 族遷移金属、ポリシラン、高分子合成、ゲルマニウム

1. 研究開始当初の背景

遷移金属を含む環状錯体(メタラサイクル)は、オレフィンメタセシス、アルケンオリゴマー化などの均一系触媒反応中間体として重要であり、その化学的性質の解明には、反応機構に関する考察、新たな触媒反応開発への端緒となる情報を与える。遷移金属(M)-炭

素(C)結合を含むメタラサイクル(図1a)は、1970年代、Grubbs (Ni)、Diversi (Pd)、Whiteside (Pt)らを中心に集中的に研究され、有機金属化学の基礎として数多くの重要な知見を与えた。一方、炭素と同族のケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)の高周期14族元素(E = Si, Ge, Sn)で構成される遷移金属メ

タラサイクルの例は極めて少なく、Siでは10報程度、Geでは報告例がなく、Snでは1報のみであった (図1b)。

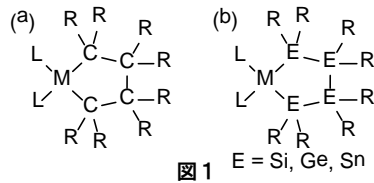
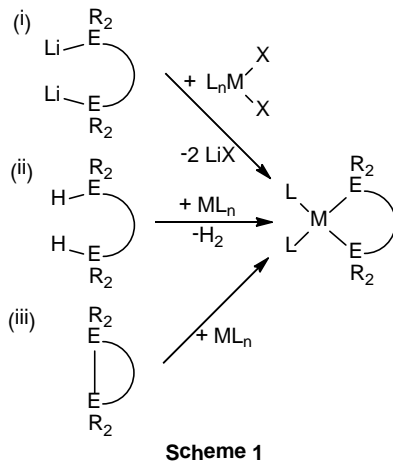


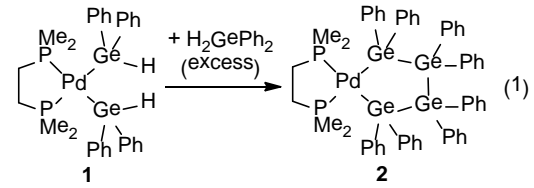
図1 E = Si, Ge, Sn

Scheme 1に示すように、高周期14族元素を含むメタラサイクルの従来の合成方法は、i) ジリチウム試剤とジハロゲン化錯体の組み合わせによる脱塩σ結合メタセシス反応、ii) 末端 E-H 結合の酸化的付加反応による環化反応、iii) 環状化合物のE-E結合の活性化による金属挿入反応が知られている。しかしながら、これらの前駆体に相当する各種オリゴマーの合成が多段階を要するなどの合成上の理由から、この分野の研究はほとんど注目されなかった。



Scheme 1

本申請の予備成果として、研究代表者はビス(ゲルミル)パラジウム錯体**1**と過剰量のジオルガノゲルマンとの単純な反応から四原子Geで構成されるメタラサイクル錯体**2**を単一生成物として与えることを報告した (式1、*Organometallics* **2008**, *27*, 5152)。上記の成果は、本研究課題の大きな動機となった。



2. 研究の目的

申請時における本研究の目的は、1) 14族元素(Si、Ge、Sn)で構成されるメタラサイクルの一般的合成方法の確立、2) 複数の異種元素を含むメタラサイクルの合成、3) 環構造に由来する高い反応性と遷移金属—典型元素結合の特徴を利用した分子変換反応、4) 分子内環化反応を抑制して高分子化合物の合成を実現するものである。

3. 研究の方法

(1) 14族元素メタラサイクル合成法の確立

Geと同族元素で基底一重項が安定なSi、Snで構成される新規なメタラサイクルを合成する(図2a)。メタラサイクル形成反応の中間生成物の単離、反応追跡の実験データを基に反応機構を考察する。

(2) 複数元素を含むメタラサイクルの合成

具体的には、ビスシリル錯体に対してゲルマンとの反応、ビスゲルミル錯体に対してシランとの反応等、異なる元素間での結合形成を伴うメタラサイクルの合成を検討する(図2b、2c)。

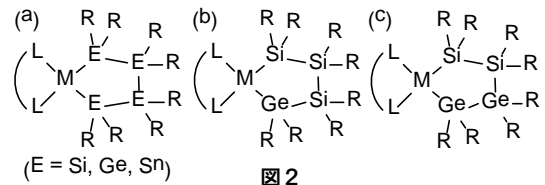
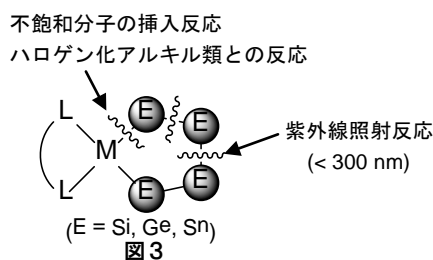


図2

(3) メタラサイクルの選択的結合開裂反応

合成したメタラサイクルの選択的な結合開裂を目的とした反応性を検討する。図3に示すように、炭素で構成されるメタラシクロアルカンとは異なり、14族元素メタラサイク

ルはM-E結合だけでなく、結合エネルギーが低いE-E結合も容易に活性化される。具体的な実験計画として、M-E結合の活性化に不飽和分子・ハロゲン化アルキル・アリアル類との反応、E-E結合開裂に光照射反応・ラジカル発生試剤との反応を検討する。



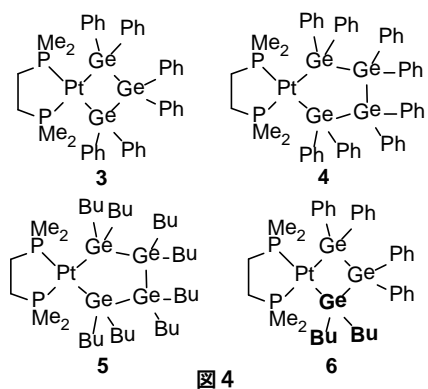
(4) 錯体触媒による Si、Ge の高分子合成

Si、Ge を主鎖とするポリシラン、ポリゲルマンの σ 共役は基礎、応用の両方から注目されている。連続したゲルミレンの挿入反応は、連鎖移動反応を伴わず高分子鎖が成長する。これは従来の Würtz 型や前周期金属触媒による重合とは異なり、分子量の制御などが可能になる。具体的には、ニッケル等の高い活性を示す触媒を利用する、または、環化反応を抑制するため末端に三級シリル、ゲルミル基をもつ触媒を用いて重合反応をおこなう。

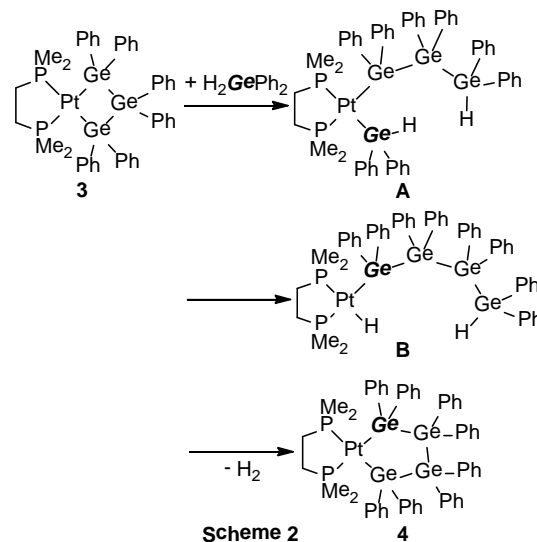
4. 研究成果

(1) 環状オリゴゲルマン白金錯体の合成

図4に示すように、新しいオリゴゲルマン白金錯体を合成した。



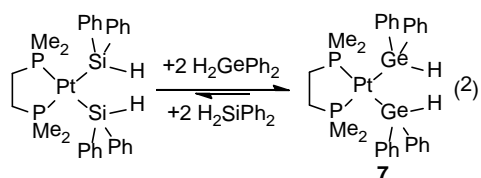
白金錯体を用いることで、4員環錯体 **3** の単離・構造解析に成功した。さらに、過剰量のゲルマンとの反応では、環拡大反応により5員環白金錯体 **4** を与えた。環拡大反応の追跡実験のスペクトル解析により、非対称型ゲルミル錯体 **A** の生成が確認され、その反応機構を提案した (Scheme 2)。



錯体 **3** とヒドロゲルマンとの開環反応により、中間体 **A** を生成する。その後、 GePh_2 基の転位反応により Ge-Ge 結合が形成し、ゲルミル(ヒドリド)錯体 **B** を生成する。その後、分子内環化により5員環錯体 **4** が生成すると説明できる。

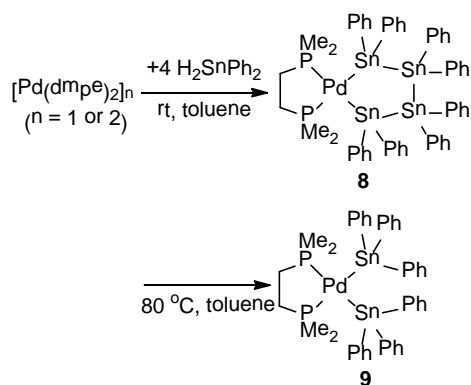
ジフェニルゲルミレン (GePh_2) 基だけでなく、ジブチルゲルミレン (GeBu_2) 基を持つ5員環錯体 **5** の合成もおこなった。 GePh_2 基と GeBu_2 基が混在する環状オリゴゲルマン錯体 **6** の合成も検討した。[Pt(GePh_2H)₂(dmpe)] (**7**) に対して等量の H_2GeBu_2 との反応をおこなうと、主生成物として2つの GePh_2 基と1つの GeBu_2 基をもつ環状錯体 **6** の生成を確認した。添加した GeBu_2 基が白金に隣接する位置にいることは、 Ge-Ge 結合形成過程が Scheme 2 で示した経路で進行することを示唆している。しかし、研究方法 3-2) で提案した異種元素を含むメタラサイクルの合成には至らなかった。

た。 $[\text{Pt}(\text{SiPh}_2\text{H})_2(\text{dmpe})]$ に対するヒドロゲルマンとの反応はシリル配位子からゲルミル配位子への交換反応が優位に進行した(式 2)。元素の性質が異なるため、これらの結合形成は困難であったと考えられる。



(2) スタナメタラサイクルの合成

ゲルマニウムより重い元素のスズでもメタラサイクルの合成を検討した。Ge-H 結合より Sn-H 結合は遷移金属錯体との反応性に富む。そのため、Pd(0) 錯体との反応では、最終生成物である 5 員環錯体 **8** を収率良く与えた(Scheme 3)。反応追跡実験では中間体の生成を確認できなかったが、Scheme 2 と類似の反応機構で環状錯体を与えていると考えられる。

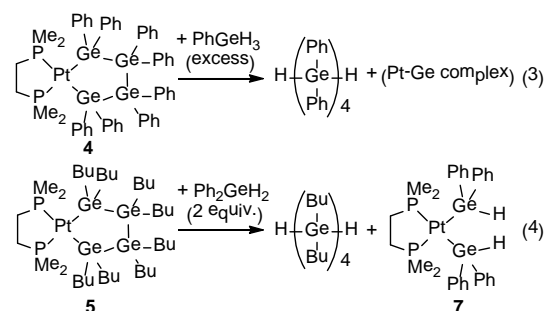


Scheme 3

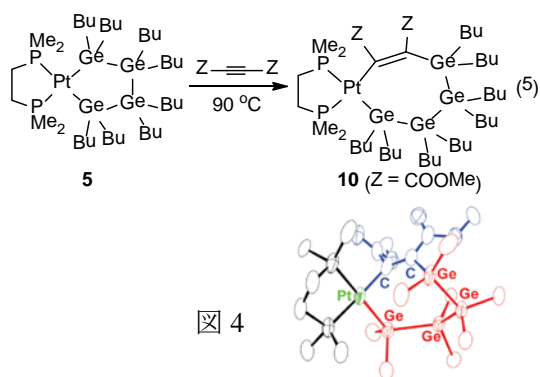
8 の加熱反応は Sn-Sn 結合切断を伴いビススタニル錯体 **9** への熱分解反応が進行する。一方、ゲルマニウム錯体 **3-5** は熱安定性が高く、Ge-Ge 結合切断を伴う分解反応が進行しない。このようにして、環を構築する元素に応じてメタラサイクルの化学的性質が異なる点は興味深い。

(3) メタラサイクルの結合開裂反応

各種メタラサイクルは選択的にかつ高い変換率で反応が進行する。GePh₂基をもつ環状錯体 **3, 4** は一級ゲルマン(H₃GePh)との反応により、テトラ及びトリゲルマンを生成する(式 3)。GeBu₂基をもつ錯体 **5** は二級ゲルマンとの反応が進行し、同様なテトラゲルマンを与える(式 4)。前者の反応では、白金-ゲルマニウム錯体が有機溶媒に対して不溶であるためその同定には至らなかった。後者の反応では、ビス(ゲルミル)錯体 **7** を与えた。式 3、4 の反応では、安定なPt-Ge結合形成とオリゴゲルマンのGe-H結合形成を推進力として交換反応が進行する。

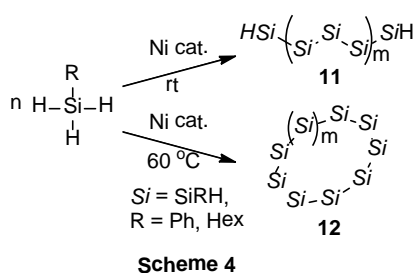


環状オリゴゲルマン錯体 **5** は 1 分子のアルキンとの反応が進行し、環拡大 7 員環生成物 **11** を与えた(式 5)。生成物は安定であり、X 線結晶構造解析により同定を行った。式 5 の反応は、Mochida らが提案した Pd 触媒による環拡大反応の素反応の一つと類似している。今回、環拡大反応の進行と 7 員環生成物の単離を直接的に観察した初めての報告例となる(図 4)。14 族元素メタラサイクルは安定でありながら反応性に富んでおり、これを調査することで新しい知見を得た。



(4) 環状オリゴシランの合成

研究方法 3-4) で述べたように、遷移金属触媒によりケイ素、ゲルマニウムの高分子化合物を得る重合反応を開発した。白金、パラジウム触媒では重合活性を示さなかったため、ニッケル触媒を用いた。その結果、塩基性が高く嵩低い単座及び二座リン配位子をもつニッケル錯体は、一級ヒドロシランの脱水素カップリング重合に良好な触媒活性を示した。得られたポリシランを厳密に解析すると、室温付近で重合したポリシラン **11** は、分子量数千程度の末端構造をもつ線状構造であった。一方、加熱条件下で得た重合体は環状ポリシラン **12** であることを明らかにした (Scheme 4)。



従来、Si、Ge の脱水素重合反応はチタン、ジルコニウム等の前周期金属触媒が利用されていた。得られるポリシランは主に線状構造であり、多くの場合、副生成物として環状構造を生成する。前周期金属触媒では σ 結合メタセシス機構で進行するため、モノマー濃度が少なくなる重合終了時に、back-biting

反応を生じて環状オリゴシランを生成する。また、触媒は酸素親和性のため重合中に失活しやすい。一方、後周期金属錯体であるニッケル触媒は比較的活性が高く、重合中でも失活しない。ニッケル触媒を用いたヒドロシランの重合は、低温で線状構造を、高温では環状構造を高選択的に生成するというこれまでに例がない重合反応を見出した。前周期金属触媒の重合反応とは異なり、後周期金属触媒の環化重合では、環構造を維持しながら重合が進行するため、反応時間に依存せず環状オリゴシランを与えた。

以上をまとめると、提案した本研究課題をほぼ実行することができ、幾つかの実験結果では予想以上の成果を得ることができた。14 族元素メタラサイクルの合成方法の確立、メタラサイクルの多彩な反応性を見出した。特に、簡便なオリゴゲルマンの合成、均一な分子量をもつ環状オリゴシランの合成はインパクトのある研究成果があり、国内外から高く評価されている。

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 7 件)

① 田邊真, 半沢公也, 小坂田耕太郎, Ge-Ge Bond-Forming Reactions from Bis(germyl)palladium Complexes with Chelating Diphosphine Ligands, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 掲載決定(2011), 査読無.

② Neli Mintcheva, 田邊真, 小坂田耕太郎, Synthesis and Characterization of Platinasilsesquioxane Complexes and their Reaction with Arylboronic Acid, *Organometallics*, 30, 187-190 (2011) 査読有.

③ 田邊真, 武藤康二, Neli Mintcheva, 小坂

田耕太郎, Preparation and Reactivity of an O, O-Chelating Silsesquioxane- Palladium Complex, *J. Organomet. Chem.*, 696, 1211-1215 (2011) 査読有.

④ 田邊真, 小坂田耕太郎, Sila- and Germanometallacycles of Late Transition Metals, *Organometallics*, 29, 4702-4710 (2010) 査読有.

⑤ 田邊真, 半沢公也, 小坂田耕太郎, Preparation and Thermal Reaction of Tetrastannapalladacyclopentane. Sn-Sn Bond Formation and Cleavage, *Organometallics*, 29, 3535-3540 (2010) 査読有.

⑥ Neli Mintcheva, 田邊真, 小坂田耕太郎, Ivelina Georgieva, Tzvetan Mihailov, Natasha Trendafilova, Synthesis and Characterization of a Dinuclear Platinum Complex with Silsesquioxanate Ligand, *J. Organomet. Chem.*, 695, 1738-1743 (2010) 査読有.

⑦ 田邊真, 半沢公也, 石川尚子, 小坂田耕太郎, Formation and Ring Expansion of Germaplatinacycles via Dehydrogenative Ge-Ge and Ge-Pt Bond-Forming Reactions, *Organometallics*, 28, 6014-6019 (2009) 査読有.

[学会発表] (計9件)

① Mintcheva Neli, 武藤康二, 田邊真, 小坂田耕太郎, 後周期金属シルセスキオキサン錯体の合成と反応, 日本化学会第91春季年会 1A3-49, 2011年3月26日, 神奈川大学.

② 田邊真, 湯本遼平, 山田哲行, 小坂田耕太郎, Planar-hexagonal Pd-Pt tetranuclear complexes, Pacificchem 2010, 2010年12月17日, 米国 ホノルル.

③ 田邊真, 湯本遼平, 小坂田耕太郎, Preparation and Structure of Planar Hexagonal Pd-Pt Complexes with Bridging Silylene Ligands, the 3rd Asian Silicon Symposium P29, 2010年10月18日, 中国 杭州.

④ 田邊真, 福田智子, 湯本遼平, 千葉舞, 小坂田耕太郎, 14族元素一遷移金属で構成される新構造多核錯体の合成と元素配列変換, 第57回有機金属化学討論会02-11, 2010年9月17日, 中央大学.

⑤ 田邊真, 半沢公也, 石川尚子, 小坂田耕太郎, Germa- and Stannametallacycles through Dehydrocoupling Reactions of H_2EPh_2 (E = Ge, Sn) Promoted By Group 10 Metal Complexes, the 13th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead L29, 2010年7月14日, オーストリア国 グラーツ.

⑥ 田邊真, 千葉舞, 半沢公也, 小坂田耕太郎, プロトン供与体との反応による平面構造四核パラジウム錯体の骨格変換, 日本化学会第91春季年会 1B2-20, 2010年3月26日, 近畿大学.

⑦ 田邊真, 福田智子, 馬渡あかね, 小坂田耕太郎, シリレン配位子が橋架けする平面構造パラジウム四核錯体の反応性, 第13回ケイ素化学協会シンポジウムP06, 2009年10月30日, 唐津.

⑧ 田邊真, 福田智子, 星野剛, 山田哲行, 小坂田耕太郎, 11族金属錯体が付加する平面構造パラジウム四核錯体の構造と動的挙動, 第56回有機金属討論会P2A-28, 2009年9月10日, 同志社大学.

⑨ 田邊真, 福田智子, 星野剛, 山田哲行, 小坂田耕太郎, Formation and Dynamic Behaviour of the Pentanuclear Complexes by Addition of CuI and AgI on the Planar Pd_4Si_3 or Pd_4Ge_3 Cores, XVIII EuChemS Conference on Organometallic Chemistry 2009年6月24日, スウェーデン ヨーテボリ.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田邊 真 (TANABE MAKOTO)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号: 80376962