

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350027

研究課題名(和文) 遷移金属原子団の転位反応に基づいた複核錯体の骨格構造変化と特性制御

研究課題名(英文) Rearrangement of transition metal atom core and structural change and properties change of the framework

研究代表者

小坂田 耕太郎 (Osakada, Kohtaro)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：00152455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：ゲルミレン配位子を有する四核パラジウム平面錯体と三核白金錯体をそれぞれプロトン酸と反応させ、生成物の構造を明らかにした。反応及びその生成物は、用いる酸によって大きく変化し、弱酸のクレゾールを用いるプロトン化は可逆に進行した。

トリフルオロ酢酸をプロトン源に用いたところ、平面四核錯体のプロトン化の間には、四核平面に1個の橋かけヒドリド配位子が結合した錯体が生成した。さらに、この錯体はヒドリドを保ちながら、一つのPd-Si結合が開裂し、二座ホスフィンで四核部分が結合した八核錯体を生成した。これらの結果に基づき、プロトン化とこれに伴う分子構造変化の機構を解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Protonation was studied for the tetrapalladium complexes and triplatinum complexes with bridging germylene ligands. The reaction is influenced by the protic acid used, and protonation by weak organic acid causes reversible protonation and deprotonation.

Use of trifluoroacetic acid as the proton source provided the complex having a hydride ligand for the tetrapalladium core, which is considered to be the important intermediate of the total reaction, which is accompanied by change of the molecular structure. Further reaction resulted in an octanuclear complex having two tetrapalladium cores with cleavage of an Pd-Si bond and bishosphine spacer between the Pd4 cores. Based on these results, the mechanism of the protonation and accompanying structural change is clarified.

研究分野：錯体化学

キーワード：パラジウム 多核錯体 ゲルミレン配位子 プロトン化 平面錯体

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は 2005 年にパラジウムとシリレンまたはゲルミレンとが平面状につくる Pd<sub>4</sub>E<sub>3</sub> (E: Si, Ge) 型の平面六角コアを有する四核パラジウム錯体を合成し、その構造、電子状態、反応性についての広範な研究を行ってきた。この錯体は平面共役系というべき構造、電子状態をもつと期待されており、例えばルイス酸性のヨウ化銅を添加すると、銅(I)が一つの Pd-Pd 結合に付加した錯体を生成する。さらに、この錯体は溶媒中では、銅が平面状を NMR 時間スケールで巡回運動をすることも明らかになっている。一方で、平面四核パラジウム錯体のプロトンとの反応では、一部四核構造が大きく変化することが明らかになった。これは次項図 1 に示す四核錯体の転位反応というべきものであり、新規性が高く、反応機構に興味をもたれる。本研究は、上記のような背景のもと、四核錯体のプロトン化反応を精査するものである。

### 2. 研究の目的

平面四核パラジウム - ゲルミレン錯体が、プロトン付加によって鎖状複核錯体へ変化する (図 1)。最近見出したプロトン酸による複核構造変化の機構を解明する。

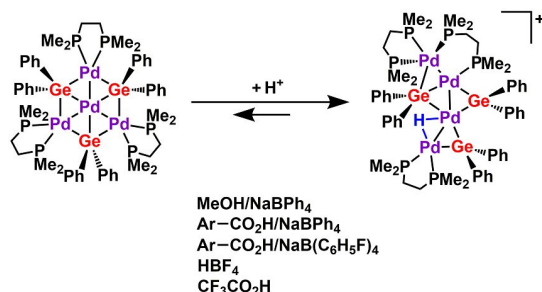


図 1 平面四核パラジウム - ゲルミレン錯体のプロトン化による構造変換

本反応は新規性の高いものであり、かつ可逆に進行すること、さらに温度変化によって大きく平衡がシフトして、平面四核錯体、鎖状四核錯体の比を制御できること、などのスイッチング材料化合物として応用できる可能性を有するものである。この反応を精密に解析し、反応機構を新たに解明することによって複核遷移金属錯体の化学に新しい分野を拓くものと期待される。これらの知見に基づいて本研究を行った。

### 3. 研究の方法

本研究の対象とする錯体として四核パラジウムゲルミレン錯体、三核シリレン、ゲルミレン白金錯体を合成し、これをプロトン化反応に用いた。四核パラジウムゲルミレン錯体は、前駆体である単核錯体と配位子との反応を量論制御して行うことによって、従来より

も収率よく合成することができた。白金三角錯体はジアリールゲルマンを配位子前駆体として用いることによって、温和な条件下で収率よく合成することが可能になった。既知の白金 - シリレン錯体も同様な方法で合成することによって、収率の改善に成功した。

これらの原料錯体、プロトン化生成物、中間体については、単離したのち、X線単結晶構造解析、各種 NMR スペクトルによって構造を決定した。錯体の安定性、反応経路の選択については、DFT 計算を用いて、研究を進めた。これらの研究方法は、代表者が長年蓄積した技術面の改良もあって、極めて効率よく成果をあげることに貢献した。

### 4. 研究成果

#### (1) パラジウム四核錯体のプロトン化反応

ゲルミレン配位子を有する四核パラジウム錯体のプロトン化による転位反応を系統的に観測した。研究開始前に申請者が見出したプロトン酸の添加反応は、平面構造の錯体が鎖状四核錯体に変化する点を明らかにした。しかし、生成物の単結晶 X 線構造解析結果の精度は不十分であり、構造パラメーターを精密に求めることができなかった。今回、対アニオンを工夫することによって、はじめて鎖状四核錯体の構造を精密に決定することに成功した。

この錯体生成は可逆であり、加熱によって四核錯体を再生する。その熱力学的パラメーターを NMR スペクトルから算出することに成功した。さらに、生成多核錯体の運動の動力学的パラメーターを温度可変 NMR より算出した。これらのパラメーターから反応パラメーター、活性化パラメーターを算出し、本錯体生成過程及び動的過程の機構について明らかにした。

本研究で合成する四核錯体の構成要素となる架橋ゲルミレンパラジウム錯体の反応を検討する過程で、複核錯体形成に関わる配位子結合反応の中間体に相当する二核錯体の合成に成功した。配位ゲルマニウム原子同士が近い距離にあり、分子軌道計算からも最高被占軌道がゲルマニウム間に広がっていることから、ゲルマニウム結合形成の重要な中間体であることがわかった。さらに、これがゲルミレン配位子の 1,1 - 挿入の中間体として新しい機構を提案することもわかった。

#### (2) パラジウム四核錯体のプロトン化反応の機構解明

四核パラジウム - ゲルミレン錯体のプロトン酸との反応を室温で行い、アミン - プロトン酸混合物を用いて行ったところ、四核パラジウムの一つの Pd-Pd 結合に水素が付加したヒドリド四核錯体を得ることができた。この

錯体の固体構造をX線結晶構造解析で明らかにすることができ、ヒドリドが四核平面の一方で、Pd-Pd結合に橋かけして配位結合を形成していることがわかった。

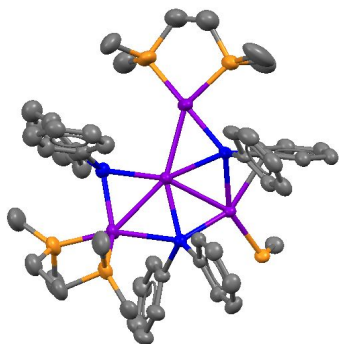


図2 平面四核パラジウム - ゲルミレン錯体のプロトン化中間体のX線結晶構造解析結果

トリフルオロ酢酸を用いたプロトン化反応を比較的低温で短時間行い、生成物を検討した。その結果パラジウム四核部分が二座ホスフィンである1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタンで架橋された八核錯体が単離された。この錯体は溶液中で不安定であり、容易に分解するが、結晶状態では比較的安定に存在する。X線構造解析の結果より、分子内に二個含まれる四核パラジウム錯体はいずれもヒドリド配位子を有するカチオン錯体であり、そのヒドリド配位に隣接するPd-Si結合が開裂して、平面四核構造を変化させていることがわかった。図2には、この錯体の分子構造を示す。

これに基づいて、図3に示す

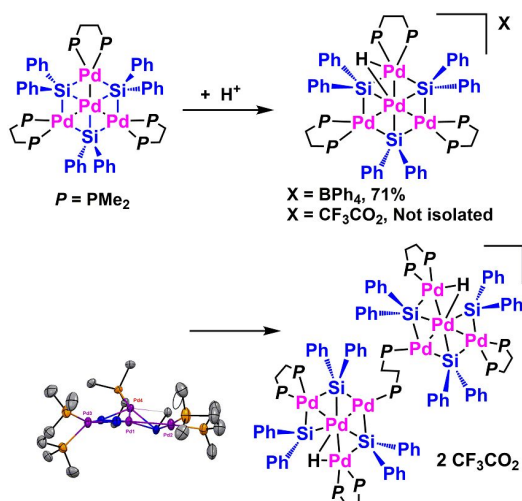


図3 平面四核パラジウム - ゲルミレン錯体のプロトン化中間体と反応機構

(3) 白金三核ゲルミレン錯体のプロトン化反応と錯体生成物

白金0価三核錯体のプロトン化においても

検討を行い、以下の成果を得た白金ゲルミレン0価錯体を合成し、そのプロトンとの反応を行ったところ、プロトンが3つの白金に架橋した三核錯体が生成した。同形の錯体はカルボニル橋かけ配位子をもつ三核白金錯体でも合成が報告されているが、一方ではこの錯体は溶液中、室温で不安定であり、容易に分解することがわかっている。本研究で得たゲルミレン配位子を有する三核ヒドリド錯体は安定であり、結晶構造を明らかにして、確かにヒドリドが橋かけ配位をしていることを明らかにするとともに、溶液中でも安定で変化しないことを各種スペクトルより明らかにした。

NMRスペクトルの動的変化を検討したところ、ゲルミレンのアリール置換基が平面の上下で等価であり、ヒドリドの位置がNMRタイムスケールで交換していることがわかった。これを図4に示す。

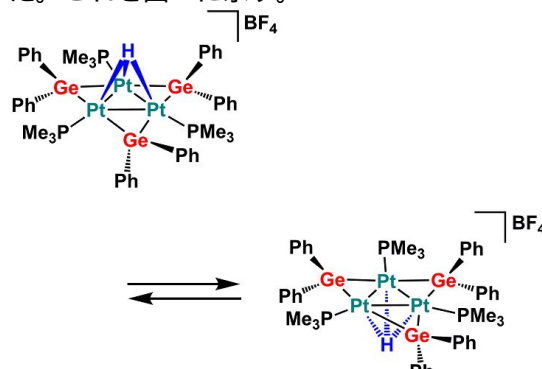


図4 平面三核白金錯体のプロトン化生成物の動的構造変化

さらに、これは分子内過程であることも明らかにし、DFT計算により反応の詳細を検討した。その結果、ヒドリド配位は白金が形成する三角形の空孔を通りながら上下に運動していること、その遷移状態はヒドリドが三角形の中心にある場所であり、かつその際の空孔が拡大していることがわかった。このようにヒドリド配位が上下に運動し、三角形の空孔を通っていることは従来に提案がなく、ヒドリドの可動性を明らかにしたものである。

(4) まとめ

ゲルミレン配位子を有する平面型四核パラジウム錯体および白金三核錯体のプロトン化生成物を詳細に検討するとともに、その反応の機構、選択性について明らかにした。単核、二核錯体のプロトン化の例が多く、三核の例は少なかった。これについての新しい知見を与えるものであり、本研究費を有効に活用できたといえる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件、すべて査読有)

- 1) M. Tanabe, S. Omine, N. Ishikawa, K. Osakada, Y. Hayashi, S. Kawachi, "Bond Formation and Coupling between Germyl and Bridging Germylene Ligands in Dinuclear Pd(I) Complexes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 2679-2683 (2015).
- 2) K. Tanaka, M. Tanabe, T. Ide, K. Osakada, "Cationic Hydridotriplatinum Complex with Bridging Germylene Ligands" *Organometallics*, **33**, 2608-2612 (2014).
- 3) M. Tanabe, K. Tanaka, S. Omine, K. Osakada, "Triangular Triplatinum(0) Complex with Bridging Germylene Ligands. Insertion of Alkyne into the Pt=Ge Bond Rather Than the Pt-Pt Bond" *Chem. Commun.*, **50**, 6839-6842 (2014).
- 4) M. Tanabe, A. Takahashi, T. Yamada, K. Osakada, "Dipalladium Complexes with Bridging Monoalkyl or Monophenyl Silyl Ligands in the Solid State and in Solutions" *Organometallics* **32**, 1815-1820 (2013).
- 5) M. Tanabe, A. Takahashi, T. Fukuta, K. Osakada, "Nickel-Catalyzed Cyclo polymerization of Hexyl- and Phenyl silanes" *Organometallics* **32**, 1037-1043 (2013).
- 6) M. Tanabe, T. Deguchi, K. Osakada, "Ring-Opening Reaction of a Pergermylated Platinacyclopentane Forming 1,4-Bis(arenethiolato)tetragermanes" *Organometallics* **31**, 7386-7393 (2012).
- 7) M. Tanabe, R. Yumoto, K. Osakada, "Preparation and Properties of Perarylated 3,4-Disila-1,5-hexadienes. A Fluorescent Disilane Accommodated in the Crystal Lattice" *Organometallics* **31**, 6787-6795 (2012).
- 8) M. Tanabe, R. Yumoto, K. Osakada, "Reaction of an alkyne with dinickel-diphenylsilyl complexes. An emissive disilane formed *via* the consecutive Si-C and Si-Si bond-making process" *Chem. Commun.* **48**, 2125-2127 (2012).

## その他1件

〔学会発表〕(計29件)

- 1) H. Toi, M. Tanabe, K. Osakada, "Multinuclearization of Silylene-bridged Dipalladium Intermediates Leading to the Formation of Planar Tetrapalladium Complexes" 日本化学会第95春季年会、日本大学(千葉県 船橋市)2015年3月26日 29日
- 2) K. Tanaka, M. Tanabe, K. Osakada,

"Preparation of Cationic Triplatinum Complexes Stabilized by Ligands" 日本化学会第95春季年会、日本大学(千葉県、船橋市)2015年3月26日 29日

3) 鴨野、田中、田邊、小坂田「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春季年会日本大学(千葉県、船橋市)2015年3月26日 29日

4) 小坂田「橋かけケイ素配位子が作る新しい有機金属錯体の世界(招待講演)」第18回ケイ素化学協会シンポジウム(ラフォーレ那須、栃木県、那須郡)2014年10月17日-18日

5) K. Tanaka, M. Tanabe, K. Osakada, "Triangular Triplatinum Complexes with Bridging Germylene Ligands and Their Protonation on the Pt<sub>3</sub> Core" 9<sup>th</sup> Workshop on Organic Chemistry by Junior Chemists 東京工業大学(神奈川県、横浜市)2014年11月7日 10日

6) M. Tanabe, H. Toi, K. Osakada, "Silylene-Bridged Planar Tetranuclear Complexes: Formation of Thermally Stable Hexagonal Core" 41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Suntec Singapore Convention & Exhibition Center(シンガポール、シンガポール市)2014年7月21日-25日

7) M. Tanabe, K. Tanaka, T. Ide, K. Osakada, "Protonation of the Triangular Pt<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub> Complexes" XXVI<sup>th</sup> International Conference of Organometallic Chemistry" ロイトン札幌(北海道、札幌市)2014年7月13日-18日

8) 小坂田「有機ケイ素配位子によって拓ける新しい遷移金属錯体の化学(招待講演)」日本化学会関東支部群馬地区懇談会、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所(群馬県、高崎市)2013年12月4日

9) 小坂田「有機ケイ素配位子をもつ遷移金属錯体の新構造と新反応(招待講演)」第46回有機金属化学夏の学校、宮城蔵王ロイヤルホテル(宮城県、仙台市)2013年7月8日 10日

10) 遠井、湯本、酒井、田邊、小坂田「有機シリレン反応剤を利用する平面構造遷移金属多核錯体の構築」第60回有機金属化学討論会、学習院大学(東京、豊島区)2013年9月12日 14日

11) 田中、大嶺、田邊、小坂田「後周期14族元素による安定化された白金多核錯体の合成と反応」第63回錯体化学討論会、琉球大学(沖縄県、中頭郡)2013年11月2日 4日。

12) M. Tanabe, K. Osakada, "Dinuclear Complexes with Bridging Silylene or Silyl Ligands. Their Unique Structures and Reactivity Toward Alkynes" 44<sup>th</sup> Silicon Symposium, Brock University (カ

ナダ、オタワ市) 2012年6月15日 - 16日

その他 17件

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
該当なし

〔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)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号：00152455