

博士論文

**Synthesis, Structures, and Reactivity of Tungsten
Complexes Ligated by Cationic Mono-Substituted
Germanium Species**

(カチオン性一置換ゲルマニウム化学種を配位子とする
タングステン錯体の合成, 構造および反応性)

猪股 航也

平成 26 年

論 文 目 次

Chapter 1. General Introduction

Chapter 2. Synthesis and Structures of a Cationic Metallogermylene and Dicationic Dimetallodigermenes

Chapter 3. Reactivity of a Cationic Metallogermylene toward Small Molecules

Chapter 4. Synthesis and Structures of a Zwitterionic Chlorogermylene Complex and a Cationic Germylyne
Complex

Chapter 5. Conclusion

論文内容要旨

第一章 緒言

一置換ゲルマニウム化学種を末端型配位子として持つ金属錯体にはメタロゲルミレンとゲルミリン錯体がある (図 1)。メタロゲルミレンのゲルマニウムは折れ曲がり構造を有しており、ゲルマニウム上に孤立電子対と空の p 軌道がある。一方、ゲルミリン錯体のゲルマニウムは直線構造で金属-ゲルマニウム間に三重結合を有している。これらは同じ一置換ゲルマニウム化学種が配位した錯体でありながら異なる構造をとるため、それらの性質に関する研究例は比較的多数存在するが、小分子に対する反応性についてはほとんど研究が行われていない。その原因として、最低空軌道 (LUMO, 空の p 軌道又は M-Ge π^* 軌道) のエネルギー準位が高すぎるため、小分子と反応しにくいことが考えられる (図 2)。そこで本研究では、LUMO のエネルギー準位が低いと予測されるカチオン性メタロゲルミレンおよびカチオン性ゲルミリン錯体の合成を行い、小分子との反応を検討した。

第二章 カチオン性メタロゲルミレンとジカチオン性ジメタロジゲルメンの合成および構造

N-ヘテロ環式カルベン(NHC)で安定化されたクロロメタロゲルミレン $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{IPr})$ (**1a**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{IPr} = 1,3\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-ylidene}$) と $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}$) とを反応させることにより、カチオン性メタロゲルミレン $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{Ge}(\text{IPr})](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ (**2**) の合成に成功した (式 1)。**2** はカチオン性メタロゲルミレンの初めての例である。X 線結晶構造解析の結果、**2** のゲルマニウムはタングステンフラグメントと IPr を置換基として持つ二配位構造であり、W-Ge-C 結合が折れ曲がっていることが分かった (図 3)。また、その W-Ge 結合長は **1a** と比べてかなり短くなっていた (**2**: av. 2.5788(10) Å, **1a**: av. 2.7496(7) Å)。この短縮はタングステンからゲルマニウム上の空の p 軌道への強い π 逆供与によると考えられ、理論計算からもこの π 逆供与の存在が支持された。

嵩の低い NHC によって安定化されたクロロメタロゲルミレン $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{MeIPr})$ (**1b**) および $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{MeIMe})$ (**1c**) ($\text{MeIPr} = 1,3\text{-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene}$, $\text{MeIMe} = 1,3,4,5\text{-tetramethylimidazol-2-ylidene}$) と $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ との反応では、カチオン性メタロゲルミレンが二量化したジカチオン性ジメタロジゲルメン $\{[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{WGe}(\text{NHC})]_2\}(\text{BAr}^{\text{F}}_4)_2$ (**3**: $\text{NHC} = \text{MeIPr}$, **4**: $\text{NHC} = \text{MeIMe}$) が得られた (式 2, 3)。X 線結晶構造解析から、これらの錯体は共にジゲルメンに特徴的なトランスベント構造を有しているが、**3** と **4** の間に構造的に大きな違いが 3 つあることが分かった (図 4)。(1) **3** は Z 型のジゲルメンであるのに対して **4** は E 型のジゲルメンであった。(2) Ge=Ge 二重結合距離は **3** の方が **4** に比べ長かった (**3**: 2.4286(11) Å, **4**: 2.345(2) Å)。(3) **3** の Ge=Ge 二重結合は大きくねじれているのに対し、**4** のものはねじれていなかった (**3**: 50.2°, **4**: 0°)。これらの構造的な違いを反映し、紫外可視吸収スペクトルでは **3** の π - π^* 遷移による吸収帯は **4** のものに比べて 100 nm 以上長波長シフトして観測された。

第三章 カチオン性メタロゲルミレンの小分子に対する反応性

カチオン性メタロゲルミレン **2** はエネルギー準位の低い空の p 軌道 (LUMO) を持ち、通常のゲルミレンより高い求電子性を有していることが期待される。そこでまず、ゲルミレンとの反応

が知られているアセチレン、硫黄、および酸素との反応を検討した。**2**とアセチレンとの反応では[1+2]環化付加反応が起こり、メタロゲルマシクロプロペン **5H**および **5Ph**が得られた(式4, 5)。**5Ph**は結晶中では安定であるが、溶媒に溶かすと**2**とジフェニルアセチレンに解離した。X線結晶構造解析から、この逆反応は2つのフェニル基とIPr部分との立体反発によって促進されていることが分かった。ジカチオン性ジメタロジゲルメン**3**とフェニルアセチレンとの反応も検討したところ、**2**と同様にメタロゲルマシクロプロペン**6**を与えた(式5)。これより、**3**は溶液中でGe=Ge結合の開裂を伴い2分子のカチオン性メタロゲルミレンとなり、それとフェニルアセチレンとの[1+2]環化付加反応によって**6**が生成したと考えられる。**2**と硫黄との反応ではメタロゲルマンチオン**7**が得られた(式6)。X線結晶構造解析とIRスペクトルから、**7**はGe=S二重結合を持つことが分かった。続いてメタロゲルマノンの生成を期待して**2**と酸素との反応を行なったところ、想定とは異なりイソプロピル基のメチン基のC-H結合を活性化した錯体**8**が生成した(式7)。

2は通常のゲルミレンの場合にはほとんど反応例がない水素とも反応し、H-H結合の切断を伴ってカチオン性ジヒドロゲルミル錯体**9**を与えることが分かった(式8)。また**2**はヒドロシランやヒドロボランのSi-HおよびB-H結合の活性化を行い、カチオン性ヒドロゲルミル錯体**10**, **11**, **12**を与えた(式8)。以上の結果から、**2**は様々な小分子に対して高い反応性を有することが明らかになった。

第四章 双性イオン型クロロゲルミレン錯体およびカチオン性ゲルミリン錯体の合成および構造

クロロメタロゲルミレン $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{IPr})$ (**1a**)に光照射することにより、金属上のCO配位子の解離を伴い双性イオン型クロロゲルミレン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{GeCl}(\text{IPr})$ (**13**)が生成した(式9)。X線結晶構造解析により、**13**は非常に短いW=Ge二重結合を持つことが分かった(**13**: 2.3475(12) Å, 既知のW-Ge二重結合: 2.42-2.46 Å)(図5)。これは電子求引性置換基であるクロロ基の置換基効果によってW-Ge結合に使われるゲルマニウムの軌道のs性が増加したことに由来する。このことは**13**のモデル錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{GeCl}(\text{Ime})$ (**13'**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Ime} = 1,3\text{-dimethylimidazol-2-ylidene}$)に関する理論計算によっても支持された。

13と $\text{NaBAR}_4^{\text{F}_4}$ とを反応させるとカチオン性ゲルミリン錯体 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{IPr})](\text{BAR}_4^{\text{F}_4})$ (**14**)が生成した(式10)。X線結晶構造解析を行なったところ、**14**は既知のものの中で最も短い $\text{W}\equiv\text{Ge}$ 三重結合を持つことが分かった(**14**: 2.2779(7) Å, 既知のW-Ge三重結合: 2.28-2.34 Å)(図6)。この結合短縮は金属からカチオン性のゲルマニウムフラグメントへの強い π 逆供与に起因することが理論計算によって示された。

14と水素との反応を検討したところ、 $\text{W}\equiv\text{Ge}$ 三重結合に水素1分子が付加したゲルミレン錯体**15**と水素2分子が付加したゲルミル錯体**16**が生成比1:1で得られた(式11)。これはゲルミリン錯体による水素の活性化として初めての例である。**14**が水素に対して高い反応性を示す要因としては、**14**では**2**と同様カチオン性であるためにLUMOであるW-Geの π^* 軌道のエネルギー準位が低下し、水素の σ 軌道と相互作用しやすくなったことが挙げられる。このエネルギー準位の低下は、**14**のモデル錯体 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Ge}(\text{Ime})]^+$ (**14'**)と中性のゲルミリン錯体のモデル錯体 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{GeMe}$ (**A**)の理論計算の結果の比較から支持された(**14'**: LUMO -5.71 eV, HOMO -8.79 eV; **A**: LUMO -1.60 eV, HOMO -5.36 eV)。

第五章 結語

本研究を総括した。

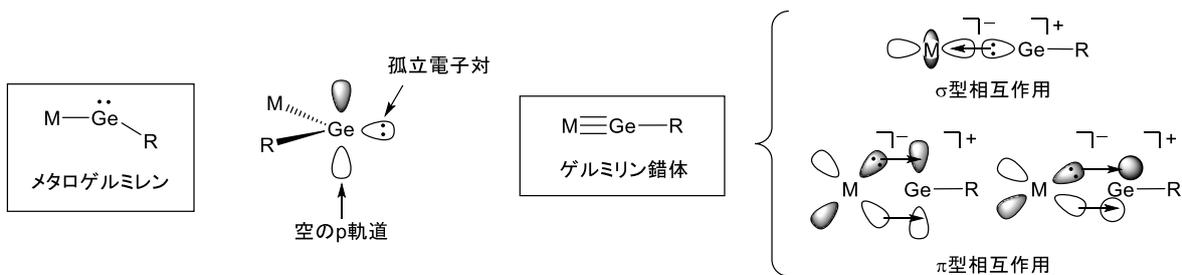


図1 メタロゲルミレンとゲルミリン錯体

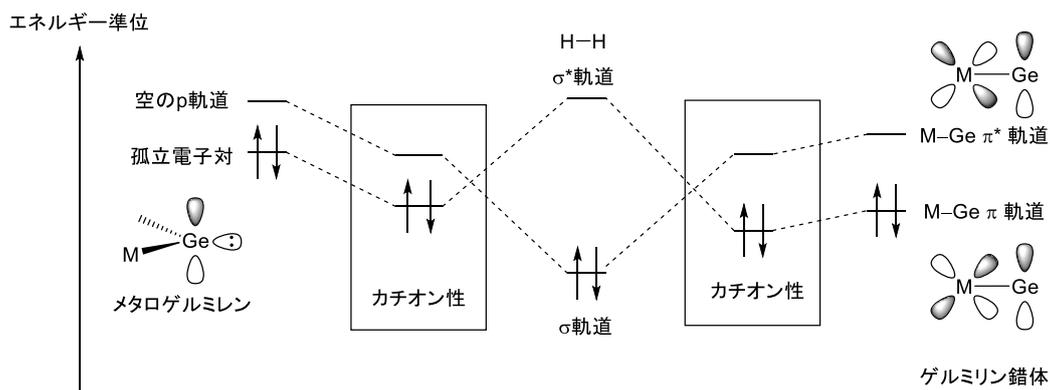
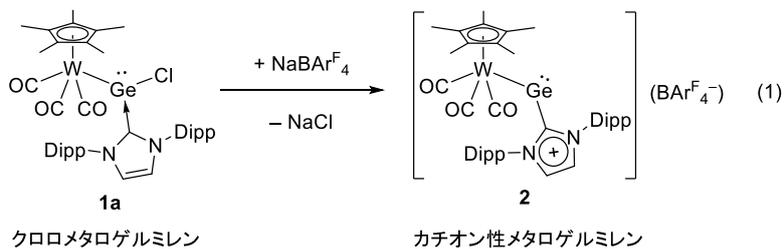


図2 カチオン性メタロゲルミレンとカチオン性ゲルミリン錯体のエネルギー準位図



Dipp = 2,6- i -Pr₂C₆H₃
 Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

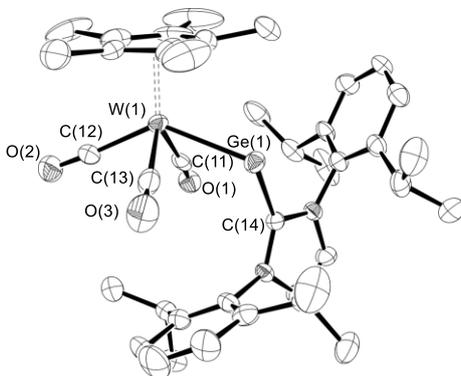


図3 カチオン性メタロゲルミレン **2** の結晶構造

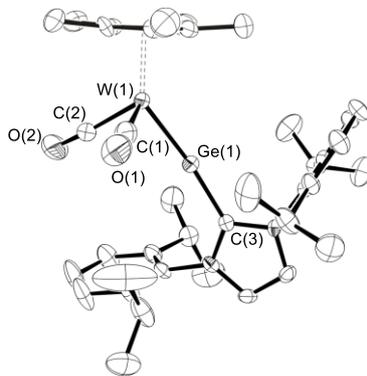
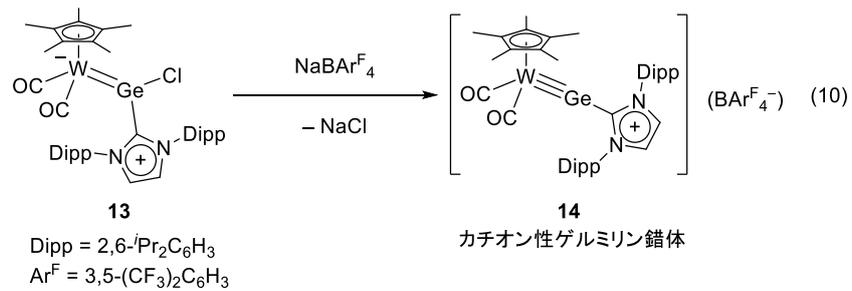


図 6 カチオン性ゲルミリン錯体 **14** の結晶構造

