

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21350034

研究課題名（和文）ヘテロ二核有機遷移金属錯体の金属間協同効果に関する研究

研究課題名（英文）Study on Cooperative Effect Between Metals of Heterodinuclear Organotransition Metal Complex

研究代表者

小宮 三四郎 (KOMIYA SANSHIRO)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00111667

研究成果の概要（和文）：本研究では、白金（又はパラジウム）-遷移金属間結合を有する有機ヘテロ二核錯体を合成し、その構造を明らかにするとともに、化学的反応性や触媒活性を検討し、有機基の可逆的移動反応、CO 挿入反応への加速効果、含イオウ小員環化合物の位置及び立体選択的開環脱硫反応を見出した。これらを基礎として、チエタンのカルボニル化やマルコフニコフ型選択的ヒドロメタル化反応などの触媒反応を開発し、これらの機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Series of heterodinuclear complexes having a platinum(palladium)-transition metal bond have been prepared and their chemical and catalytic activities are examined. Reversible organic group transfer, enhance CO-insertion, and regio- and stereo-selective ring-opening desulfurization of S-containing small rings are discovered. On the basis of these results, new catalytic reactions such as carbonylation of thietanes and Markovnikov type hydrometallation of transition metal hydrides are developed and their mechanisms are clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

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：ヘテロ二核錯体、協同効果、遷移金属錯体、白金

1. 研究開始当初の背景

複数の金属を含む触媒系では、“遷移金属間に働く協同効果”が基盤となることが多いが、その発現理由はほとんど分かっていない。これらが明らかになれば、新しい有効な触媒を開発するための重要な基礎的知見が得られる。これまで本研究代表者は、遷移金属間協同効果を分子レベルで明らかにするため、モデル錯体を合成し、その反応性を明らか

にすることで、その本質を分子レベルで明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究では、不均一系の固体触媒で知られている遷移金属間協同効果と均一系触媒や有機金属錯体で得られる分子レベルでの知識を融合し、「触媒反応における遷移金属間協同効果の本質を解明するため、その活性中間体モデルとし

てのヘテロ多核有機遷移金属錯体を合成し、有機分子変換に重要と考えられる素反応機構を明らかにするとともに、これらを基盤とした新しい分子変換反応を構築すること」を目的とする。具体的には、遷移金属間σ結合および遷移金属-炭素結合をもつ一連の有機ヘテロ二核錯体を合成し、その安定性や化学反応性を系統的に明らかにすることにより、金属間協同効果の本質を明らかにするとともに、これらの新しい概念を基盤とした、新規触媒系の構築を行う。

3. 研究の方法

(1) 有機ヘテロ二核錯体の有機基移動反応と可視光による促進効果（金属と有機基の還元的脱離）

本研究を開始する以前から蓄積されてきた有機基移動反応についてまとめるとともに、可視光照射下で (bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅の熱分解反応を動力学的に検討しその機構を解明し、可視光が及ぼす効果を明らかにする。これらの反応動力学的に検討するとともに、量子収率や蛍光分析を行う。二核錯体の配位子、マンガン種及びアルキル基を変えた錯体を合成し、これらの錯体の光反応についても検討する。

(2) チイランなどの小員環化合物の特異的分子変換

白金（又はパラジウム）のヘテロ二核アルキル錯体によるチイランやチエタンなどの含イオウ小員環化合物の炭素-イオウ結合を位置および立体選択的脱硫開環反応を支配する因子を立体化学および動力学的に検討する。白金上のアルキル基の微妙な違いによる二核錯体の構造の違いにより開環の立体選択性が制御される要因を明らかにする。

(3) アリルまたはヒドリド二核錯体の分子内反応

E および Z 体のヘテロ二核アリル白金-マンガン錯体を単離し、E 体から Z 体への異性化反応、E または Z 体の還元的脱離（アリル基移動反応）の反応性の違いを、NMR および分光学的手段を用い動力学的に検討し、その機構を明らかにする。

(4) 二核錯体を触媒とするマルコフニコフ型ヒドロメタル化

P(OPh)₃配位子とする系で挿入不活性なヒドリドメタル種へのアルケンやアルキンのマルコフニコフ型位置及び立体選択的挿入反応が進行することが明らかにされてきたが、この反応の触媒的および化学量論的反応

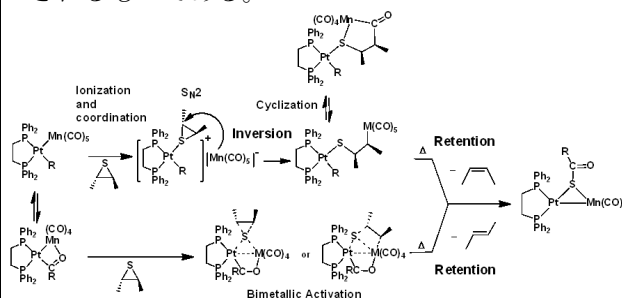
に及ぼす配位子の効果を明らかにする。特に配位不飽和種の役割について検討する。

4. 研究成果

(1) 可視光による (bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅ の還元的脱離への加速効果の量子収率は 0.15-0.50 程度であり、MLCT と考えられる波長の単色光により大きな加速効果が観測された。しかし可視光による蛍光は全く観測されず、光励起により生成する活性種の検討は不可能であり、すぐに還元的脱離を起すものと考えられる。フラッシュホトリシス等のさらなる検討が必要であることが分かったが、現状の設備での検討はできないため、レーザーなどを用いた今後の検討に期待することとした。

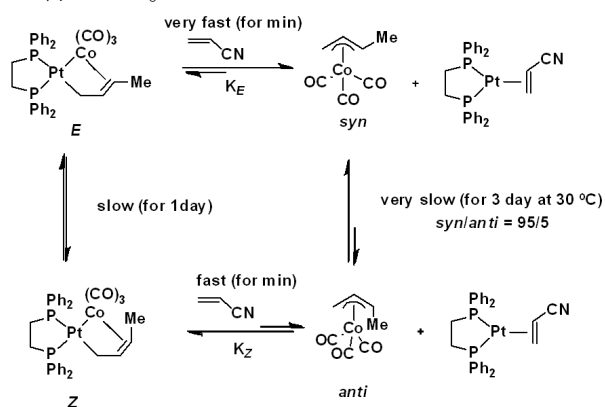
(2) ネオペンチル基を持つ白金-マンガン二核錯体を合成し、その構造を検討したところ、予想に反し、対応するメチル錯体とは構造が異なり、マンガン上にあつたカルボニル配位子の一つが白金-ネオペンチル結合に挿入したアシル基が白金とマンガンを架橋している構造の異性体であることが分かった。この錯体は、CO との反応により非架橋の錯体を可逆的に与えることも分かった。そこで、これらの錯体によるチイラン類の C-S 結合の切断反応を検討したところ、アシル架橋錯体では、位置選択的に開環脱硫反応が協奏的に進行することが分かった。これに対し、メチル錯体や非架橋アシル錯体とチイランの反応では、チイランの配位に続くマンガンの求核的 S_N2 反応が立体反転を伴って進行し、マンガナサイクルが白金に結合した錯体を与え、さらに加熱すると立体保持で脱硫することが分かった。このような反応の立体化学の違いが、架橋配位子の違いにより起きることは、非常に珍しく、さらなる展開が期待されるものである。なお、同様の傾向は、4 員環のチエタンとの反応においても観測された。

さらに、チエタンのカルボニル化が触媒的に進行し、その機構も明らかにされていることから、立体選択的な触媒反応への展開が期待されるものである。

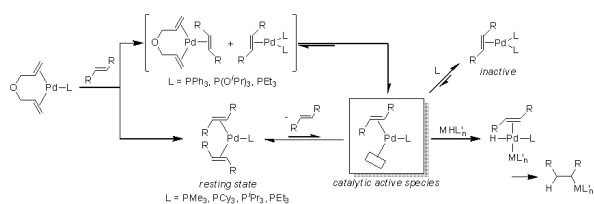


(3) E および Z 体のヘテロ二核クロチル白金-マンガン錯体を反応条件を検討することにより単離することに成功した。それぞれ

の錯体とアクリロニトリルやシトラコン酸エステルとの反応では、E 体が選択的に反応することが明らかとなった。この微妙な構造の違いが還元的脱離の速度に及ぼす非常に大きな効果を速度論的に検討し明らかにしようとしてきたが、今のところあきらかに大きな違いはあるものの、その機構を解明するには至っていない、今後のさらなる検討に期待したい。



(4) パラジウム-タングステン (又はモリブデン) 系はヒドリドタングステンのオレフィンやアセチレンへのヒドロメタル化の触媒となることが明らかになっているが、持っている三級ホスフィンの種類によってその活性は大きく変化する。特に立体的に大きなまたは小さな場合にその活性は高く、配位不飽和種の重要性が予測された。そこでモノホスフィンパラジウム錯体を別途合成し、その反応性について詳細に検討したところ、ジアリルエーテルの配位した一連のモノホスフィンパラジウムの触媒活性が非常に高いことが分かった。また、オレフィンとの反応ではホスフィンの配位していない種も生成し、これは全く反応活性がなかった。さらにビスホスフィン錯体もほとんど活性がないことも分かり、これらの触媒系では、一つの三級ホスフィンの配位した錯体が、ヒドロメタル化の活性種であることが明らかにされた。これらの結果は、近年クロスカップリング触媒反応で指摘されているモノホスフィン種の重要性と一致するものであり非常に興味深い。遷移金属/配位子系による多くの触媒反応において、超配位不飽和種 (12 電子種) を以下に発生させ、そこへの基質の相互作用が鍵となっていることが期待される。



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 6 件)

1. Matthew T. Zamora, Kenta Oda, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Stereoselective thiirane desulfurization controlled by a bridging or terminal acyl ligand: Concerted vs. S_N2 pathways, *J. Organomet. Chem.* 査読有, **2013**, *739*, 6-10.
2. Sanshiro Komiya, Synthesis, Reaction and Catalysis of Heterodinuclear Organoplatinum or-palladium Complexes Having M-M' and M-C Bonds without M-M' Connecting Ligand, *Coord. Chem. Rev.*, 査読有, **2012**, *256*, 556-573.
3. Shin-ichi Tanaka, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya Synthesis of Heterodinuclear Ruthenium-manganese Complex Having μ -Benzylidene Ligand, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **696**, 632-635 (2011)
4. Shin-ichi Tanaka, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano and Sanshiro Komiya, Synthesis of Heterodinuclear (Carbene)platinum (or palladium) Complex which Gives μ -Alkenyl Type Complex by Deprotonation, *Organometallics*, 査読有, **2009**, *28*, 5368-5381.
5. Sanshiro Komiya, Sei Ezumi, Nobuyuki Komine and Masafumi Hirano, Visible Light Enhanced Selective Reductive Elimination of Methylmanganese Complex from Heterodinuclear Dimethylphenyl(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine)platinum-pentacarbonylmanganese Complex, *Organometallics*, 査読有, **2009**, *28*, 3608-3610.
6. Nobuyuki Komine, Tomoko Ishiwata, Jun-ya Kasahara, Erino Matsumoto, Masafumi, Hirano, and Sanshiro Komiya, Synthesis and Organic Group Transfer of Organodiplatinum Complex Having a 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Ligand, *Can. J. Chem.*, 査読有, **2009**, *87*, 176-182.

[学会発表] (計 35 件)

1. Zamora, Matthew Thomas, 小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎, Formation of a Thiocarboxylato-Bridged Pt-Mn Complex by Desulfurization of

- Thiiranes: Mechanism and Reactivity、日本化学会第 93 春季年会、2013.03.25 立命館大学 (滋賀県)
2. 小田切達也、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、可視光により促進されるジメチルアリアル (ビピリジン) 白金-マンガンヘテロ二核錯体のメチル基移動反応、日本化学会第 93 春季年会、2013.03.25 立命館大学 (滋賀県)
 3. 小峰伸之、須田裕美、平野雅文、小宮三四郎、Caulton, Kenneth G.、酸化還元活性な 2,6-ビス(ピロリル)ピリジン型配位子を有するパラジウムおよび白金錯体の合成と反応、日本化学会第 93 春季年会、2013.03.24 立命館大学 (滋賀県)
 4. 伊藤涼、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、高いヒドロメタル化触媒活性を有するモノ (ホスフィン) パラジウム(0)錯体とフマル酸ジメチルの反応、日本化学会第 93 春季年会、2013.03.24 立命館大学 (滋賀県)
 5. Matthew T. Zamora, Kenta Oda, Shuang Zhao, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Synthesis and Reactivity Differences of Bridged and Non-Bridged Dinuclear Pt/Mn Complexes with Thiiranes, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAA-T-Special), 2012.10.30 工学院大学 (東京都)
 6. Sanshiro Komiya, Synthesis and Reaction of Heterodinuclear Organoplatinum and -Palladium Complexes, 17th Malaysian Chemical Conference (17MCC) 2012, 2012.10.16 Kuala Lumpur (Malaysia)
 7. 仲野俊樹、竹内祥浩、齊藤駿、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、 $\mu-\eta^1:\eta^2$ -アリアル白金-マンガン(またはレニウム)二核錯体の合成と E 体選択的還元的脱離反応、第 110 回触媒討論会、2012.09.24 九州大学 (福岡県)
 8. 伊藤涼、池田孝裕、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、モノまたはビス (リン配位子) パラジウム (0) 錯体触媒によるヒドリドタングステンのアルケンやアルキンへの付加反応、錯体化学会第 62 回討論会、2012.09.22 富山大学 (富山県)
 9. Sanshiro Komiya, Synthesis and C-S Bond Cleavage Reaction of Bridged and Non-bridged Heterodinuclear Organoplatinum-Manganese Complexes, Frontiers of Organometallic Chemistry, FOC-2012 and 2nd Taiwan-Russian Symposium on Organometallic Chemistry, 2012.09.21 Saint-Petersberg (Russia)
 10. Sanshiro Komiya, Tatusya Odagiri, Sei Ezumi, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Visible Light Induced M-C Bond Forming Reductive Elimination of Heterodinuclear Organoplatinum-Manganese Complex, International Conference "Catalysis in Organic Synthesis" ICCOS-2012, 2012.09.17-18 Moscow (Russia)
 11. Matthew T. Zamora, Kenta Oda, Shuang Zhao, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Synthesis and Reactivity Differences of Bridged and Non-Bridged Dinuclear Pt/Mn Complexes with Thiiranes, 59th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, 2012.09.15 (Osaka University (Osaka))
 12. Komiya, Sanshiro; Nakano, Toshiki; Saito, Shun; Komine, Nobuyuki; Hirano Masafumi, E-Selective Reactions in Heterodinuclear $\eta^1:\eta^2$ -Crotylplatinum-transition Metal Complexes, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), 2012.09.09 Valencia (Spain)
 13. Toshiki Nakano, Nobuyuki Komine, Masafumi, Hirano, Sanshiro Komiya, Synthesis and E-Selective Allyl Transfer Reaction of Heterodinuclear Platinum-Group 7 Metal Complexes Having a $\mu-\eta^1:\eta^2$ -Allylic Ligand, XXV INTERNATIONAL CONFERENCE on ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 2012.09.06 Lisbon (Portgal)
 14. Ryo Ito, Takahiro Ikeda, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Catalytic Addition of Tungsten Hydride to Alkenes and Alkynes Promoted by Mono (phosphine or phosphite)palladium(0) Complex, XXV INTERNATIONAL CONFERENCE on ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 2012.09.05 Lisbon (Portgal)
 15. Matthew. T. Zamora, Kenta, Oda, S. Zhao, Nobuyuki Komine, Masafumi. Hirano, Sanshiro Komiya, Synthesis and Reactivity Differences of Bridged and Non-Bridged Dinuclear Pt/Mn Complexes with Thiiranes and Thietanes, 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 2012.05.29 Calgary (Canada)
 16. 尾田健太、趙霜、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、架橋および非架橋アシル白金-マンガン二核錯体によるチエタンの開環反応機構、日本化学会第 92 春季

- 年会、2012.03.28 慶応大学 (神奈川)
17. 仲野俊樹、齊藤駿、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、 $\mu-\eta^1:\eta^2$ -クロチル白金-マンガン二核錯体の合成と E-選択的的金属間アリル基移動反応、日本化学会第 92 春季年会、2012.03.28 慶応大学 (神奈川)
 18. 伊藤涼、池田孝裕、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、モノ(ホスフィンまたはホスファイト)パラジウム(0)錯体触媒によるタングステンヒドリドのアルケンまたはアルキンへの付加反応、日本化学会第 92 春季年会、2012.03.28 慶応大学 (神奈川)
 19. Ryo Ito, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Cis-selective Addition of Tungsten Hydride to Dimethyl Acetylenedicarboxylate Promoted by Palladium(0)/phosphite Complex Catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2011), 2011.12.06 Nara (Japan)
 20. Sanshiro Komiya, Selective Ring-opening C-S Bond Cleavage and Catalytic Carbonylation of Thietane by Heterodinuclear Organoplatinum-Transition Metal Complexes, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2011), 2011.12.06 Nara (Japan)
 21. 伊藤涼、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、パラジウム(0)/ホスファイト系錯体触媒によるアセチレンジカルボン酸ジメチルへのヒドリドタングステンのシス選択的付加反応、第 108 回触媒討論会、2011.09.21 北見工業大学 (北海道)
 22. 小田切達也、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、単色可視光により促進されるジメチルアリアル白金-遷移金属ヘテロ二核錯体の有機基移動反応、第 61 回錯体化学討論会、2011.09.18 岡山理科大学 (岡山)
 23. Sanshiro Komiya, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Selective C-S bond ring-opening reaction of thietanes by heterodinuclear organotransition metal complexes, the 242nd ACS National Meeting, 2011.08.31 Denver (USA)
 24. 田中伸一、外崎究、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、メチルパラジウムヘテロ二核錯体とチイランとの反応による(3-オキソブチル)チオラト架橋錯体の生成、日本化学会第 91 春季年会、2011.03.26 神奈川大学 (神奈川)
 25. Sanshiro Komiya, Visible light-assisted reductive elimination of triorganoplatinum-manganese heterodinuclear complex, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010.12.16 Honolulu (USA)
 26. 小峰伸之、鳥羽山正宏、中西講平、蔵本絢子、平野雅文、小宮三四郎、三級ホスフィン配位子を有するヒドリドパラジウムヘテロ二核錯体の合成とその動的挙動、第 60 回錯体化学討論会、2010.09.30 大阪国際交流センター (大阪)
 27. 田中伸一、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、架橋型カルベン配位子をもつルテニウム-マンガンヘテロ二核錯体の合成と性質、第 60 回錯体化学討論会、2010.09.30 大阪国際交流センター (大阪)
 28. Sanshiro Komiya, Photo-Induced Reductive Elimination in Heterodinuclear Triorganoplatinum-manganese Complex, 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2010.08.12 Xi'an (China)
 29. 小宮三四郎、江角整、小峰伸之、平野雅文、可視光により誘起されるジメチルアリアル白金-マンガンヘテロ二核錯体の還元的脱離、第 22 回配位化合物の光化学討論会、2010.08.05 立山 (富山)
 30. Nobuyuki Komine, Ayako Kuramoto, Kouhei Nakanishi, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, Synthesis and Reaction of Heterodinuclear Hydridopalladium Complexes Showing Catalytic Insertion of Alkene and Alkyne into Transitionmetal-hydride, 24th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 24th), 2010.07.22 Taipei (Taiwan)
 31. Sanshiro Komiya, Sei Ezumi, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, Visible-light Enhanced Methyl Transfer from Platinum to Manganese in Heterodinuclear Triorganoplatinum-manganese Complex, 24th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 24th), 2010.07.19 Taipei (Taiwan)
 32. Sanshiro Komiya, Mechanical Mixing of Water/Hexane Biphase Catalysis Enables Pd-Catalyzed Branch-Selective Allylation of Benzethiolenol: An Unexpected Aspect in Catalysis, Inaugural (1st) International Conference on Molecular

- & Functional Catalysis (ICMFC-1),
2010.07.13 Sentosa(Singapore)
33. 鳥羽山正宏、中西講平、蔵本絢子、小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎、三級ホスフィン配位子を有するヒドリドパラジウムヘテロ二核錯体の合成とその動的挙動、日本化学会第 90 春季年会、2010.03.26 近畿大学(大阪)
 34. Sanshiro Komiya, Visible Light Enhanced Reductive Elimination of Methylmanganese from Heterodinuclear Triorganoplatinum-manganese Complex, The 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2009.10.10 Nagoya(Japan)
 35. Sanshiro Komiya, Visible Light Enhanced M-C Bond Reductive Elimination from Heterodinuclear Triorganoplatinum-transition Metal Complexes, Gordon Research Conference 2009, Organometallics, 2009.07.16 Boston (USA)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~hirano/kohrc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小宮 三四郎 (KOMIYA SANSHIRO)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00111667

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし