

## 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24年 6月10日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750083

研究課題名（和文）近接ルイス酸部位の協働作用を鍵とする  
新規複核金属錯体触媒の開発研究課題名（英文）Synthesis of Multimetallic Complexes Having a Proximal Lewis  
Acidic Moiety and Application to Catalytic Transformations

研究代表者

伊藤 慎庫 (ITO SHINGO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：90508194

研究成果の概要（和文）：

本研究は、近接ルイス酸機能を有する新規複核金属錯体を創製することで、既存の単核触媒系では達成できない高効率かつ高選択的な炭素-炭素結合形成反応を実現することを目的として研究を行った。研究期間中に、[ONNO]型配位子にホスフィン部位を結合した[PONNO]型および[PONNOP]型の多座配位子を合成した。また、[ONNO]部位に前周期遷移金属、[P]部位に後周期遷移金属を有する各種複核金属錯体の合成に成功した。得られた複核金属錯体を各種触媒反応に応用した結果、一部の反応系で複核金属の協働作用による触媒活性及び選択性の向上を確認できた。

研究成果の概要（英文）：

This project aimed at the synthesis of multimetallic complexes having a proximal Lewis acidic moiety and the development of novel multimetallic catalysis, which has not been achieved by other single metal catalysis. In this project, we successfully synthesized early/late bimetallic complexes bearing a novel [PONNO] ligand or [PONNOP] ligand, and applied to catalytic transformations. In some reactions, synergetic effects of multiple metals were observed to enhance the catalytic activity and product selectivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：錯体・有機金属触媒

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒は、天然物合成などの学術研究から化成品や医薬品の合成まであらゆる「ものづくり」に不可欠であり、現代社会を根底から支える基幹技術の一つである。資

源問題や環境問題がますます深刻化する21世紀以降は、さらなる高活性・高選択的な触媒反応の開発が必要であり、それを達成する大きな鍵が複数金属の協働触媒作用に隠されていると考えられる。複核金属錯体を利用

した触媒反応は、金属間にはたらく電子相関や機能分担などの協働作用効果により単核錯体では実現できない特異な分子変換を実現し得るため、大きな注目を集める [参考文献: *Multimetallic Catalysts in Organic Synthesis*; Wiley-VCH, 2004. ]。しかしながら、これまでに報告された複核金属錯体触媒の多くは、ルイス酸—ルイス酸あるいはルイス酸—ルイス塩基の組み合わせによる中心金属の価数変化を伴わない触媒系であり、適用できる合成反応の種類が限られていた。クロスカップリング反応に代表される中心金属の酸化還元を伴う反応系において複核金属錯体触媒が特異な反応性および選択性を示した例は少なく、その開発が強く望まれるものである (図 1)。

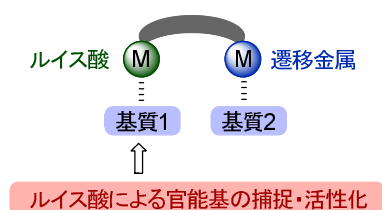


図1 新規複核金属錯体による基質の活性化

## 2. 研究の目的

本課題では、研究期間内に以下を達成することを目的とする (図 2)。

(1) 酸化還元機能を担う金属とルイス酸機能を担う金属を組み合わせた新規複核金属錯体を合成すること。

(2) 本複核金属錯体触媒によってのみ達成可能な高効率かつ高選択的な炭素—炭素結合形成反応を実現すること。

(3) 一連の研究を通じて、研究期間内に見出された新規分子変換反応の反応機構を明らかとし、次世代触媒設計の指針を得ること。

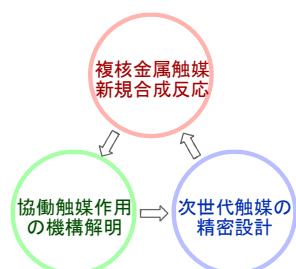


図2 本研究の特色・意義

## 3. 研究の方法

本研究では、[ONNO]型配位子に一つまたは二つのホスフィンを結合した新規[PONNO]型および[PONNOP]型の多座配位子を合成し、ルイス酸機能を担う金属と酸化還元機能を担

う金属を組み合わせた新規複核金属錯体を合成した。得られた錯体の構造決定は、各種核磁気共鳴分光、赤外吸収分光、質量分析、元素分析によりおこない、またX線結晶構造解析で詳細な構造を決定した。

中心金属の酸化還元を伴い、かつルイス酸部位による官能基活性化が鍵となるような多成分連結型反応への触媒の応用を検討した。反応の解析は、薄層クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、質量分析によって行い、低分子生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィにより、高分子生成物は再沈殿法により精製した。

具体的には、以下に示す(1)–(3)の三つの反応を重点的に検討した。

(1) 分岐選択的のヒドロホルミル化反応：オレフィンのヒドロホルミル化反応において、直鎖アルデヒドを与える触媒は数多く知られているが、分枝アルデヒドを選択的に与える例はきわめて限られる。本触媒系では、近接ルイス酸の官能基捕捉による位置選択的のヒドロホルミル化反応を検討した。

(2) 極性オレフィンの重合反応：極性オレフィンの精密重合を検討した。一般に重合反応に極性オレフィンを用いた場合、官能基による中心金属への配位により触媒が失活しやすいが、本触媒系では近接ルイス酸の官能基捕捉により、重合触媒の失活を抑制できるのではないかと期待した。

(3) 化学選択的な分子間環化三量化反応：アルキンやニトリルの芳香環化三量化反応あるいは Pauson-Khand 反応は、分子間反応の場合、三種類の不飽和分子の化学選択的かつ位置選択的な導入は困難である。本複核金属錯体触媒系では、近接ルイス酸部位の官能基捕捉による化学選択性および位置選択性の高度制御を検討した。

## 4. 研究成果

### 4-1) 複核金属錯体の合成

計画の屋台骨となる新規複核金属錯体の合成を行った。すなわち、salan・salalenなどの[ONNO]型多座配位子にホスフィン部位を一つ結合した[PONNO]型配位子 salen-phos および salalen-phos、ホスフィン部位を二つ結合した[PONNOP]型配位子 salen-diphos および salalen-diphos を合成した。ルイス酸機能を担う金属としてチタンやジルコニウムなどの前周期遷移金属を、酸化還元触媒機能を担う金属としてはパラジウム・金などの後周期遷移金属を有する各種複核金属錯体の合成に成功した (図 3)。各種複核金属錯体の合成および単離精製操作は非常に簡便に

行うことができた。これにより前周期遷移金属／後周期遷移金属型の複核金属錯体の汎用的な合成法の開発に成功したといえる。

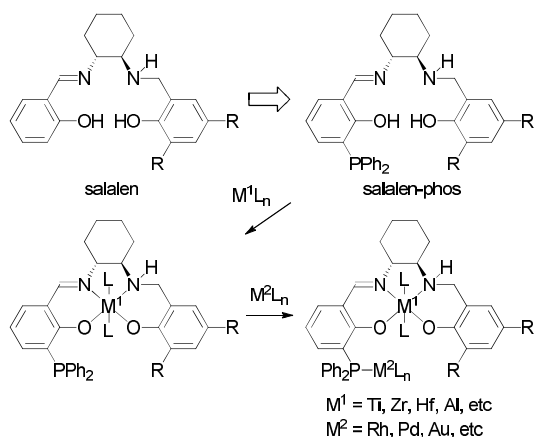


図 3

得られた複核金属錯体のうち、いくつかについては、詳細な構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。その一例を図 4 に示す。その結果、[ONNO]部位には前周期遷移金属  $M^1$  が、また [P]部位には後周期遷移金属  $M^2$  は独立に配位していた。金属間距離 ( $M^1-M^2$ ) は約 5 Å となり協働的に働くのに最適な距離であることが示唆された。

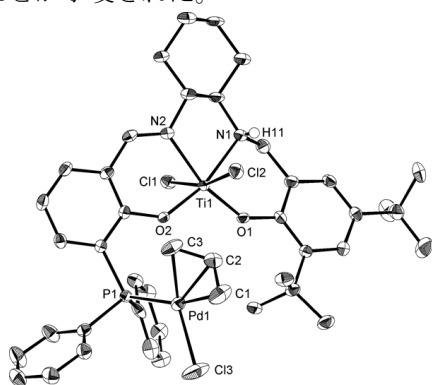


図 4

#### 4-2) 触媒への応用

(1) 分岐選択的ヒドロホルミル化反応：チタン／ロジウム錯体を用いて、分岐選択的ヒドロホルミル化反応の検討を行った。その結果、配向基としてカルボニル基やシアノ基などの極性官能基を有するアルケンを用いた際に、わずかではあるが分岐選択性が向上することを見出した (図 5)。ルイス酸性前周期遷移金属に対する官能基の分子間配位により、ヒドロホルミル化の位置選択性が制御できることを示す重要な知見である。

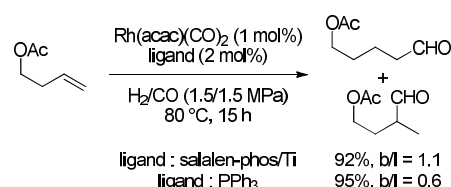


図 5

(2) 極性オレフィンの重合反応：合成したチタン／パラジウム錯体をエチレン重合反応に応用したところ、ポリエチレンが得られ、十分な重合触媒活性を有することを確認した。複核金属錯体を用いた場合は、対応する単核チタン錯体および単核パラジウム錯体を用いた場合よりも、触媒活性・得られるポリエチレンの分子量ともに大きく向上し、複核錯体の協働作用が確認された (図 6)。

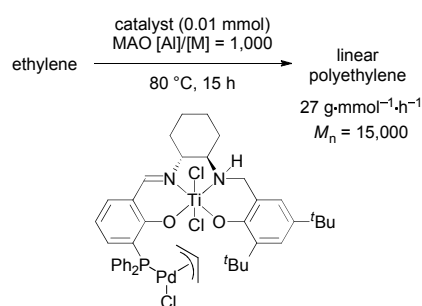


図 6

(3) 化学選択的な分子間環化三量化反応：様々なアルキンやアルケンあるいは一酸化炭素などの不飽和分子の分子間環化三量化反応を検討したが、ルイス酸性部位の存在により、特異な選択性を発現する反応を見出すことはできなかった。

#### 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 0 件)

〔学会発表〕 (計 1 件)

(1) ワッタナビニ ナットダナイ・伊藤 慎 庫・野崎 京子, 新規 [PONNO] 配位子を有する複核金属錯体の合成と触媒への応用, 第 60 回錯体化学討論会・第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議, 2010 年 9 月 29 日, 大阪国際交流センター (大阪)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab>

/

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 慎庫 (ITO SHINGO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：90508194