

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620052

研究課題名(和文)高スピン型金属触媒：新しい触媒領域の展開

研究課題名(英文)Catalysis of a high spin metal species

研究代表者

中島 裕美子(Nakajima, Yumiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・研究チーム長

研究者番号：80462711

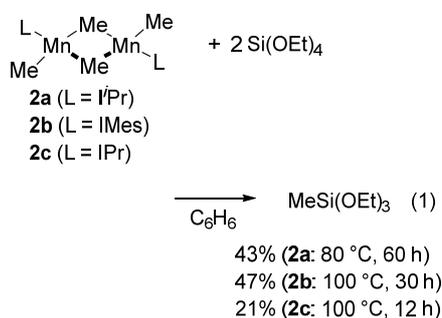
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、安定な半閉殻構造を取るマンガン(II)錯体に着目し、これの反応性の詳細理解に基づき、高スピン型金属触媒の化学を展開することを目的とする。まず、N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)を支持配位子とする種々のマンガン(II)ジメチル錯体 2a-c を合成・単離し、X線構造解析により固体状態の構造を確認した。次に、錯体2a-cとテトラメトキシシラン(Si(OEt)₄)との反応を検討すると、テトラメトキシシランのモノメチル化が選択的に進行し、MeSi(OEt)₃が40%程度の収率で得られた。したがって、錯体2a-cは、電気陽性のMnに結合したメチル基が、求核剤として反応することが示された。

研究成果の概要(英文)：This research project aims at the investigation of the catalysis of high-spin metal complexes, such as manganese (II) species. Reactions of manganese(II) dichloride bearing a N-heterocyclic carbene ligand (L), [MnCl(myu-Cl)(L)]₂ (1a, L = 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazole-2-ylidene (liPr); 1b, L = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazole-2-ylidene (IMes); 1c, L = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazole-2-ylidene (IPr)) with MeLi afforded the dinuclear dimethylmanganese(II) complexes, [MnMe(myu-Me)(L)]₂ (2a, L = liPr; 2b, L = IMes; 2c, L = IPr). Complexes 2a-c achieved nucleophilic substitution of Si(OEt)₄ to selectively form MeSi(OEt)₃. Related arylmanganese(II) complexes analogously reacted with Si(OEt)₄ to afford ArSi(OEt)₃ and Ar₂Si(OEt)₂ (Ar = Ph, 2,6-Me₂(C₆H₃)). Kinetic studies supported an associative mechanism for the observed transformation of Si(OEt)₄, in which both the manganese species and Si(OEt)₄ are involved in the rate-limiting step.

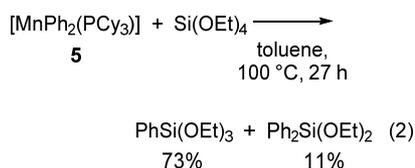
研究分野：有機金属化学

キーワード：高スピン マンガン 求核剤



錯体 **2a-c** は、テトラエトキシシランの求核置換反応に活性を示すことを見出した。錯体 **2a-c** のベンゼン溶液に、マンガン当たり等モル量の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を作用させ、加熱条件下撹拌すると $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ がそれぞれ収率 43%、47%、21% で得られた(式 1)。このような、アルコキシシランへの有機基導入反応は、シリコン材料の合成手法として工業的に重要な反応として知られる。本反応には、強固な Si-O 結合切断を伴うため、これまで有機リチウムおよびマグネシウム試薬など、極めて反応性の高い求核試薬を用いた量論反応が用いられてきた。そのため、本反応では多段階のアルキル/アリール化がすばやく進行し、基質の選択的アルキル/アリール化が困難であった。これに対し、式 1 に示す反応では、選択的モノメチル化が進行した点は興味深い。これは、半前周期金属としてのマンガンを中心金属とすることで、錯体 **2a-c** が適度な求核性を示すことによるものと考えられる。本反応性と錯体のスピン状態との相関は非常に興味深く、今後明らかにすべき課題と言える。

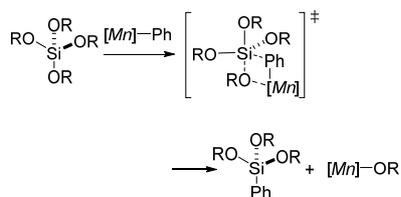
錯体 **2a-c** と同様に、ホスフィン配位子を有するマンガンフェニル錯体 $[\text{MnPh}_2(\text{PCy}_3)]_2$ (**3**) を用いることで、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ のフェニル化が達成された(式 2)。本反応は 100 °C で進行し、27 時間後に $\text{SiPh}(\text{OEt})_3$ および $\text{SiPh}_2(\text{OEt})_2$ がそれぞれ収率 73%、11% で得られた(式 2)。



反応の詳細を理解するために、錯体 **3** を用いた $\text{Si}(\text{OEt})_4$ のフェニル化反応

に関して速度論的解析を行った。その結果、本反応は擬一次反応の条件を満たし、また速度定数が錯体 **3** および $\text{Si}(\text{OEt})_4$ の濃度にそれぞれ一次に依存することがわかった。さらに、Eyring plot を行うことで活性化パラメータを算出すると、活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) が -153.4 Jmol^{-1} と負に大きな値であることから、反応は会合的に進行することが示された(Scheme 2)。

Scheme 2



以上の研究では、マンガン(II)アルキル錯体が温和な求核剤として機能することが明らかとなった。一方で、不安定化学種であるマンガン(II)錯体の合成・単離が予想以上に困難であったため、本研究で目的とする、マンガン(II)錯体の触媒作用に関する研究を研究期間内に展開することはできなかった。今後さらに研究を進展させるべく検討を重ねる予定である。

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 1 件)

T. Hashimoto, Y. Kawato, Y. Nakajima, Y. Ohki, K. Tatsumi, W. Ando, K. Sato, S. Shimada "Synthesis of dimethylmanganese(II) complexes bearing *N*-heterocyclic carbenes and nucleophilic substitution reaction of tetraalkoxysilanes by diorganomanganese(II) complexes", J. Organomet. Chem., 査読有, vol. 820, 2016, pp. 14-19.

DOI: org/10.1016/j.jorganchem.2016.07.025

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 裕美子 (NAKAJIMA, Yumiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・研究チーム長

研究者番号：80462711

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者
なし