

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

1. 研究開始当初の背景

多数の対電子を持つ高スピン電子配置は、マンガン、鉄、コバルトなど、配位子場の小さな 3d 金属錯体のみが示す特殊な電子状態であり、これを有する錯体は、その電子状態を反映し独自の反応性を示すものと期待される。一方で、これら高スピン金属錯体の化学は、取り扱いおよび分析の困難さに起因して、長い有機金属化学の歴史においてほとんど未開拓分野として取り残されてきた。申請者は、7 族金属であるマンガン(II)が、半閉殻構造を取ることで高スピン配置を安定とし、さらに触媒としてのソフトな性質を持つことに着目し、マンガン(II)錯体を用いて『高スピン型金属触媒の開発』に取り組むことにした。

2. 研究の目的

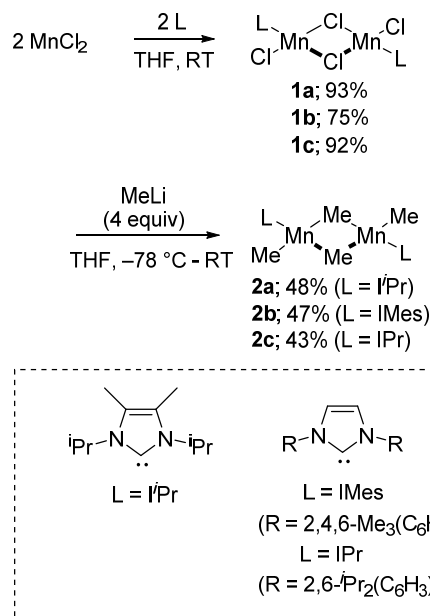
本研究では、マンガン(II)錯体に着目し、『高スピン型金属触媒の開発』に取り組む。半閉殻構造を取ることで高スピン状態を安定とするマンガン(II)錯体を用いれば、高スピン金属種取り扱い困難の最大の理由となるスピン反転の可能性が排除され、比較的容易に高スピン型金属種の化学を展開可能と考えた。以上の手法により、全くの未開拓分野と言える『高スピン型金属触媒』の開発に取り組めば、従来の有機金属化学には類を見ない、真に新しい反応の開発が可能と考えた。

3. 研究の方法

高スピン錯体の特徴を活かした新規分子変換反応開発には、電子状態に結びついて複雑に変化する反応性の詳細理解が必要不可欠となる。そこで本研究では、高スピン状態を安定にするマンガン(II)アルキル錯体の合成単離と電気陽性であるマンガンの性質を考慮し、合成した錯体の「求核試薬としての反応性」に焦点を当て、反応性の詳細解明に取り組んだ。

4. 研究成果

まず、マンガン(II)ジアルキル錯体の合成に取り組んだ。マンガン(II)ジアルキル錯体は、熱的に不安定なことから、これを安定に単離した研究例は、あまり報告例がない。一方で、本研究では *N*-ヘテロ環状カルベンを支持配位子として用いることで、種々のマンガン(II)ジメチル錯体の合成に成功した(Scheme 1)。合成した錯体は常磁性を示すことから、元素分析により同定した。また、X 線構造解析により錯体 2a-c の構造を確認した(Figure 1)。



Scheme 1. Synthesis of 2a-c.

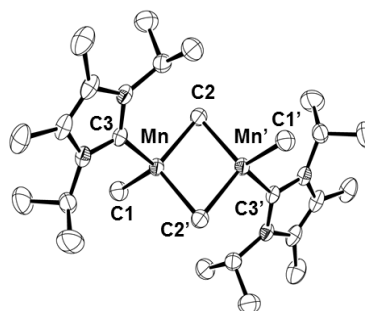
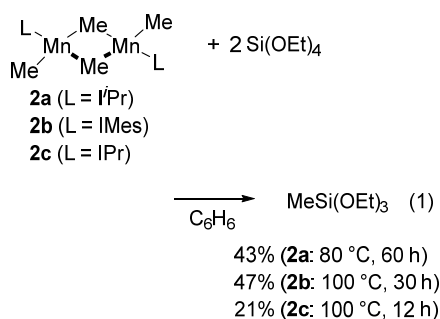
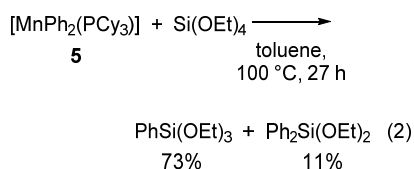


Fig. 1 Molecular structure of 2a with 50% probability ellipsoids.



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。

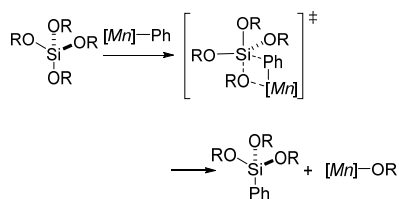
錯体 **2a-c** と同様に、ホスフィン配位子を有するマンガンフェニル錯体 $[\text{MnPh}_2(\text{PCy}_3)]_2$ (**3**)を用いることで、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ のフェニル化が達成された(式 2)。本反応は 100 °C で進行し、27 時間後に $\text{SiPh}(\text{OEt})_3$ および $\text{SiPh}_2(\text{OEt})_2$ がそれぞれ収率 73%、11% で得られた(式 2)。



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