

令和 3 年 1 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0102

研究課題名(和文) M-M結合の付加・脱離反応に基づく遷移状態制御

研究課題名(英文) Control of transition state based on addition and elimination of M-M bonds

研究代表者

山本 浩二 (Yamamoto, Koji)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：70647198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウム二核錯体に対するE体ジエン類の付加反応、立体反転、脱離反応によって立体選択的にZ体ジエンを主生成物として得られることが明らかとなり、条件によってE体からZ体へと高選択的に異性化させることが可能であることを見出した。

このことは添加剤によってジエン類の脱離段階における遷移状態が変化し立体選択的な脱離反応を進行させていることを意味しており、遷移状態制御に関して重要な進展を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルケン類のE-Z異性化反応は可逆的な反応であり、一般的には熱力学的なE体アルケンが優先的に得られる。熱力学的にE体からZ体へ異性化させることは困難であり、この反応を達成する為には光反応が用いられている。一方で、光励起を必要としない、熱反応による異性化はほとんど例がない。そのような背景のもと、Pd(I)-Pd(I)二核錯体を用いることで、選択的なE体からZ体への異性化反応を見出した。本成果は、錯体化学や有機金属化学、合成化学など幅広い分野にわたって重要な知見となることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Olefin isomerization is useful in controlling the E/Z configuration of olefinic substrates. In thermal reaction conditions, thermodynamically more stable E-olefins are usually formed. Herein, we developed the thermal E to Z isomerization of 1,3-diene using dicationic Pd(I)-Pd(I) dinuclear complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：遷移状態制御 M-M結合

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アルケン類の *E-Z* 異性化反応は可逆的な反応であり、一般的に熱力学的な *E* 体アルケンが優先的に得られる。熱力学的に *E* 体から *Z* 体へ異性化させることは困難であり、この反応を達成する為には光反応が用いられている。一方で、光励起を必要としない、熱反応による異性化はほとんど例がない。我々の研究チームでは、これまでに Pd(I)-Pd(I)二核錯体がブタジエン骨格に対して付加することで  $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-}$ アリルパラジウム二核錯体が形成することを明らかにしている。この二核錯体はアリル部位の  $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$  異性化によって、*E* 体前駆体および *Z* 体前駆体の立体異性体を形成することが可能であり、この性質を利用することで Pd(I)-Pd(I)二核錯体の付加・脱離反応に基づく *E-Z* 選択的異性化反応の開発を企図した。

### 2. 研究の目的

本反応は  $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-}$ アリルパラジウム二核錯体 **1** からの脱離反応における遷移状態を制御することによって、*Z* 体選択的な脱離反応を達成する(図 1)。本反応は脱離反応における遷移状態制御が鍵であり、*E-Z* 選択性発現の起源となる。金属 - 金属種の付加・脱離反応を鍵反応とする光励起を必要としない *E-Z* 選択的異性化反応はこれまでに無い新たな反応概念であり、本研究によって、錯体化学や有機金属化学、合成化学など幅広い分野にわたって重要な知見となることが期待できる。

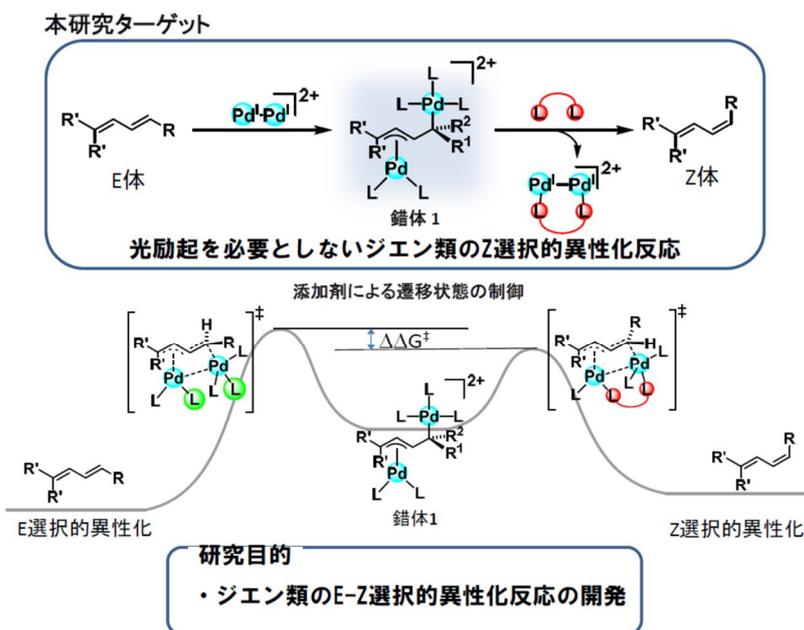


図1. 本研究目的

### 3. 研究の方法

本研究は、ジエン類に対するパラジウム二核錯体の付加・脱離反応を利用して、選択的な *E-Z* 異性化の検討を行った。化合物の同定は主に各種 NMR 測定、元素分析、ESI-MS 測定および X 線結晶構造解析により行った。空気に対して不安定な化合物を取扱い際には窒素ガス雰囲気にしたグローブボックスを用いた。

### 4. 研究成果

本研究では 1) ジエンに対する Pd(I)-Pd(I)二核錯体の付加反応と錯体構造と 2) 錯体 **1** の立体選択的ジエン脱離反応について検討した。Pd(I)-Pd(I)ジカチオン性錯体に対して、1 当量の 1,3-ジ

エンを反応させたところ、1,3-ジエンに対する Pd(I)-Pd(I)錯体の付加、それに続く $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ 異性化による立体反転が進行した transoid-antifacial 型の $\sigma,\pi,\mu$ -1,3-ジエン Pd 二核錯体が選択的に生成することを見出した。錯体 1 の構造は X 線結晶構造解析によって決定しており、2 つのパラジウム中心がジエンに対してそれぞれ $\eta^3$  および $\eta^1$  形式で配位していることが明らかとなった。また、2 つのパラジウム中心はジエンの炭素からなる平面を挟んで反対側にある antifacial な位置関係であることがわかった。また、ジエン骨格は transoid 型の立体配座を有していることが明らかになった。錯体 1 からパラジウム二核錯体が syn 脱離することによって選択的に Z 体ジエンが得られることに着目し、脱離反応の検討を行った結果、基質によっては高い脱離収率と高い Z 選択性が発現することが明らかとなった。例えば、PPh<sub>3</sub> を脱離反応の添加剤として用いた場合には、E 選択的な脱離反応が進行し、(E:Z = >99:<1)キレート配位する dppm 配位子を用いた場合には E:Z = 80:20 の選択性で脱離反応が進行する。一方、トリフェニルホスファイトを用いた場合には Z 選択性は改善し、E:Z = 40:60 で脱離反応が進行する。ジエン類も脱離反応のよい添加剤であることを見出した。例えば、1,3,5-シクロヘプタトリエンを用いた場合には、E:Z = 18:82 で脱離反応が進行し、1,3,5,7-シクロオクタテトラエンを用いた場合には E:Z = 9:91 で Z 選択的な脱離反応が進行することを見出した。

脱離反応過程において、錯体 1 が立体反転を起こす前に COT が 2 つのパラジウム中心を架橋した構造を経由することで syn 脱離が選択的に進行したことが選択性発現の鍵と考えられる。

本結果は加える基質により脱離反応の遷移状態を制御し立体選択的な脱離反応が進行しうることを実証することに成功した。今後反応機構について研究を進めることで、遷移状態の制御に関するさらなる知見が得られると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamashita Mitsuki, Kawasumi Yuna, Tachibana Yuki, Horiuchi Shinnosuke, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 25
2. 論文標題 Extended Open Chain Polyenides as Versatile Delocalized Anion Ligands for Metal Chain Clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry – A European Journal	6. 最初と最後の頁 1212 ~ 1216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805800	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Teramoto Masahiro, Iwata Kosuke, Yamaura Hiroshige, Kurashima Kenta, Miyazawa Koshi, Kurashige Yuki, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 140
2. 論文標題 Three-Dimensional Sandwich Nanocubes Composed of 13-Atom Palladium Core and Hexakis-Carbo-cyclohexane Shell	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12682 ~ 12686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b07430	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐々木航汰, 工藤瑛士, 山本浩二, 村橋哲郎
2. 発表標題 1,3-ジエンに対するPd-Pd二核付加・脱離の立体制御
3. 学会等名 第65有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 工藤瑛士, 川俣志織, 山本浩二, 村橋哲郎
2. 発表標題 I価Pd-Pd二核錯体を用いた1,3-ジエンのE/Z異性化反応
3. 学会等名 第64有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Eiji Kudo, Shiori Kawamata, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 E-Z Isomerization of 1,3-Dienes Mediated by Pd(I)-Pd(I) Dinuclear Complexes
3. 学会等名 International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考