

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006年度～2009年度

課題番号：18065006

研究課題名（和文）金属間共同効果を基盤とした触媒反応の創製

研究課題名（英文）Catalysis Based on Cooperative Effects Between Transition Metals

研究代表者 小宮 三四郎 (SANSHIRO KOMIYA)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号：00111667

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：共同効果、触媒反応、二核錯体、 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}$ アリル、還元的脱離

1. 研究計画の概要

複数の金属を含む触媒系が多く有用な工業的分子変換反応や精密有機合成に用いられている。これらの反応は、遷移金属間に働く共同効果を基盤としていと考えられるが、その発現理由はほとんど分かっていない。本研究では、不均一系触媒の固体触媒で知られている遷移金属間共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、新しいヘテロ多核有機遷移金属錯体を合成し、分子変換に関連した重要な素反応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が目的である。本研究では、種々の遷移金属間結合を持つ有機ヘテロ二核錯体を合成し、その安定性や反応性を系統的に明らかにすることにより、金属間共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。

2. 研究の進捗状況

① パラジウム-コバルト二核錯体によるアジリジン誘導体と一酸化炭素の共重合反応：パラジウム-コバルト二核錯体 $L_2RPd\text{-}Co(CO)_4$ を触媒として、炭素上および窒素上に置換基を有するアジリジン誘導体と一酸化炭素の共重合反応を行った。また、パラジウム上の配位子(L_2 , R)の本反応における活性や選択性に与える影響を検討した。また、パラジウム-コバルト二核錯体 $L_2RPd\text{-}Co(CO)_4$ とアジリジン類の当量反応を行うことにより、本共重合反応の知見を得た。その結果、本触媒反応は、 $L_2RPd\text{-}Co(CO)_4$ とアジリジン類との反応によるパラジウム-コバルト結合のイオニックな切断によるイオン性錯体 $[PdR(NHCH_2CH_2\text{-}k\text{-}N)L_2]^+[Co(CO)_4]^-$ の生成を経て、

進行していることが示唆された。

② η^1, η^2 -アリル基を含む有機白金-パラジウムおよびコバルトヘテロ二核錯体の合成と反応： $dppe$ を配位子とする0価の白金錯体とアリルパラジウム錯体やコバルト錯体との反応により、対応するアリル錯体を得た。これらの錯体の分子構造を、単結晶X線構造解析により明らかにした。その結果、この錯体($dpppe$)($\eta^1, \eta^2\text{-RCH=CHCH}_2$) $Pt\text{-}M'L_n$ ($M'L_n = Pd\text{Cp}, Co(CO)_4$)ではアリル基が白金に η^1 、パラジウムに η^2 結合することにより、金属結合間に η^1, η^2 架橋配位した二核錯体であることを見出した。

③ η^1, η^2 -クロチル白金-コバルトヘテロ二核錯体におけるE選択的有機基移動反応： E 体の η^1, η^2 -クロチル白金-コバルト二核錯体は、白金上でのアリル炭素とコバルト間のサイト交換による動的な挙動を示したのに対して、 Z 体の白金-コバルト二核錯体は $-60\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲内でリジッドであった。また、 E/Z 比、 $1:1$ の η^1, η^2 -クロチル白金-コバルト二核錯体にアクリロニトリルや PPh_3 を添加すると E 体のクロチル白金-コバルト二核錯体での白金からコバルトへの移動反応が優先的に促進され、その速度は Z 体の比べ、約100倍速いものと考えられた。

④ シンナミル白金-マンガン二核錯体の合成と反応性：白金(0)錯体 $Pt(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CHPh})(dppe)$ とシンナミルマンガン錯体 $Mn(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph})(CO)_4$ との反応を約 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 、トルエン中で行い、シンナミル白金-マンガン二核錯体($dpppe$)($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-PhCH=CHCH}_2$) $Pt\text{-}Mn(CO)_4$ を合成し、各種NMR、IR、単結晶X線構造解析等により同定した。また、温度可変 1H 及び $^{31}P\{^1H\}$ NMRでは動的挙動が観測され、これは白

金上での還元的脱離により生じたシンナミルマンガン種が白金に配位したまま回転しているためと推定した。この二核錯体はC₆D₆中常温でゆっくりと分解し、シンナミルマンガン錯体Mn(η^3 -C₃H₄Ph)(CO)₄を与えた(45%/13 h)。また、同条件下で二核錯体にアクリロニトリルを加えると、瞬時に還元的脱離が進行し、Pt(η^2 -CH₂=CHCN)(dppe)とシンナミルマンガン錯体が生成した。また、スチレンを添加した場合には、対応する μ - η^1 : η^2 -シンナミル白金-コバルト錯体では還元的脱離が全く進行しなかったのに対して、白金-マンガン二核錯体では、Pt(η^2 -CH₂=CHPh)(dppe)とシンナミルマンガン錯体が生成した。また、この反応が平衡反応であることも明らかとなった。

3. 現在までの達成度

- ②おおむね順調に進展している。
(理由)

不均一系触媒の固体触媒で知られている遷移金属間共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得るため、新しいヘテロ多核有機遷移金属錯体種々合成し、分子変換に関連した重要な素反応、例えば還元的脱離に関して新たな知見が得られた。

4. 今後の研究の推進方策

- ① 新規な異種金属二核錯体によるヘテロ環化合物の分子変換反応：チエタンのカルボニル化に対しては、白金-コバルト二核錯体が、また、アジリジンとの一酸化炭素との共重合反応に対してはパラジウム-コバルト二核錯体が、それぞれ活性を示すことを既に明らかにしている。組み合わせる金属種をかえた触媒種を反応に用いることで、触媒活性や選択性の向上が期待される。白金もしくはパラジウムと組み合わせる金属をコバルトと同族のロジウムやイリジウムに変えた策隊による錯体による触媒反応を試みる。
- ② 異種金属二核錯体を触媒とするヘテロ環化合物のカルボニル化および一酸化炭素との共重合反応の機構の解明：触媒反応の速度論的な検討や錯体レベルでの異種金属二核錯体を触媒とするヘテロ環化合物の反応を行うことにより、本触媒反応の機構を明らかにする。これをもとに異種金属二核錯体上で働く協同効果に関する知見を得る。

5. 代表的な研究成果

(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 15 件)

- ① Nobuyuki Komine, Tomoko Ishiwata, Jun-ya Kasahara, Erino Matsumoto, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, "Synthesis and

Organic Group Transfer of Organodiplatinum Complex with a 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Ligand," *Can. J. Chem.*, in press (査読有).

- ② Nobuyuki Komine, Takuma Hirota, Masafumi Hirano, Sanshiro Komiya, "E-Selective Allyl Transfer Reaction in a μ - η^1 : η^2 -Crotylplatinum-Cobalt Complex," *Organometallics*, **2008**, 27, 2145-2148 (査読有).
- ③ Nobuyuki Komine, Susumu Tsutsuminai, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, "Synthesis and Reactions of Heterodinuclear Organoplatinum Complex Having a Hemilabile Ligand," *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4486-4494 (査読有).
- ④ Shin-ichi Tanaka, Hideko Hoh, Yoshifumi Akahane, Susumu Tsutsuminai, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, "Synthesis and Reactions of Heterodinuclear Organopalladium-Cobalt Complexes Acting as Copolymerization Catalyst for Aziridine and Carbon Monoxide," *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 26-35 (査読有).
- ⑤ Ayako Kuramoto, Kouhei Nakanishi, Tatsuya Kawabata, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano, and Sanshiro Komiya, "Palladium-Assisted Regioselective Olefin Insertion into and β -Hydrogen Elimination of Hydrogen-Molybdenum and -Tungsten Bonds. Synthesis and Reactions of Heterodinuclear Hydrido Complexes of Palladium and Platinum with Molybdenum and Tungsten," *Organometallics*, **2006**, 25, 311-314 (査読有).

[学会発表] (計 65 件)

[その他]

ホームページ

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