

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

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）Creation of Catalysis Based on Cooperative Effect of Transition Metals

研究代表者

小宮 三四郎 (KOMIYA SANSHIRO)

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

研究成果の概要（和文）：一連のヘテロ二核アルキル（またはヒドリド、アリル、カルベン）白金及びパラジウム錯体を合成した。パラジウム(0)錯体を触媒とするアルケン挿入に不活性なヒドリド錯体へのオレフィン類のMarkovnikov型挿入反応を見出し、この反応は用いる三級ホスフィン配位子の立体因子に大きく依存した。アリル白金 - コバルト二核錯体では、分子内での(E)選択的な動的挙動および(E)優先的還元的脱離が進行した。この特異な化学反応性は(E)体の生成物の熱力学安定性に依存した。

研究成果の概要（英文）： Series of Heterodinuclear organo(or hydrido, allyl, carbene)platinum(or palladium) complexes were prepared. Palladium(0)-catalyzed Markovnikov-type olefin insertion into insertion-inactive transition metal hydride complexes MHL'_n were achieved, whose activity highly depends on steric factors of tertiary phosphine ligand employed. (E)-Isomer-selective intramolecular fluxional behavior and facile olefin induced reductive elimination of heterodinuclear allylplatinum-cobalt complexes are observed. These unusual reactivities are considered to be arisen from thermodynamic stability of the resulting allyltransition metal complexes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	38,400,000	0	38,400,000
2007年度	10,400,000	0	10,400,000
2008年度	10,400,000	0	10,400,000
2009年度	10,400,000	0	10,400,000
年度			
総計	69,600,000	0	69,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学、物理化学

キーワード：遷移金属錯体、協同効果、錯体触媒、挿入反応

1. 研究開始当初の背景

多くの不均一系固体触媒やいくつかの均一系の分子触媒において、2 つ以上の金属を同

時に触媒として用いると、活性や選択性などの機能の向上が見られたり、全く新しい触媒機能が発現したりすることある。その機能は

相加的でなく相乗的な協奏機能である。これらの発現根拠を分子レベルで解明し、応用してゆくことは、学術的に興味あるだけでなく、新しい触媒開発の重要な基礎的知見となる。一方、単核の有機遷移金属錯体の多くは触媒反応のモデルや有機合成における試薬や触媒として重要な役割を果たしてきた。これに対し複数の金属が混在した系の研究は、構造解析の技術とともに急速に発展しつつあるが、その反応を統一的に理解するにはいたっていない。

2. 研究の目的

我々は最も単純なモデルとして金属-炭素結合およびヘテロ遷移金属間結合を有する有機ヘテロ遷移金属二核錯体を合成し、その安定性や反応性を明らかにするとともに、その触媒機能を開拓することを目的に研究を行った。

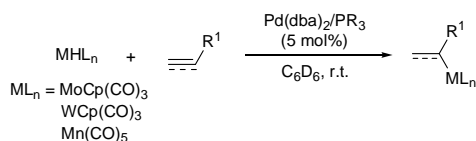
3. 研究の方法

種々の有機ヘテロ二核錯体を合成し、分光学的手法や単結晶X線構造解析により、その同定や分子構造を明らかにするとともに、その性質や反応性を検討した。その検討結果をもとにこれら二核錯体を触媒もしくは中間体とする触媒反応を検討した。

4. 研究成果

(1) パラジウム(0)錯体を触媒とした遷移金属-水素結合へのアルケンの挿入反応

触媒量のパラジウム(0)錯体存在下、アルケン挿入に不活性なヒドリド錯体とエチレンおよび電子吸引性置換基をもつオレフィンで挿入反応が進行し、Markovnikov型のアルキル錯体が得られた。さらに、可逆的な反応であり、平衡に達していることが分かった。



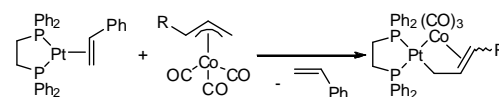
本触媒反応の反応速度はPd触媒のホスフィン配位子の立体的な要因によって大きく変化し、コーンアングルが中程度のトリフェニルホスフィンやジフェニルメチルホスフィンに比べ、よりかさ高いホスフィンもしくは逆に小さなコーンアングルのホスフィンほど挿入反応が促進される傾向が確認された。特に、かさ高いオルトトリルホスフィンもしくは非常なコンパクトなトリメチルホスフィンを添加したときに挿入反応が大幅に加速されることがわかった。Pdに対してホスフィンの添加量を変化させ反応速度に及ぼす影響を調べたところ、オルトトリルホスフィンでは1等量、トリメチルホスフィンとトリフェニルホスフィンでは2等量で最も速く挿入反応が進行することがわかった。かさ高いホスフィンではモノホスフィンのパラジ

ウム錯体で、コンパクトなホスフィン配位子ではビスホスフィンのパラジウム錯体で触媒反応が進行していることが示唆された。

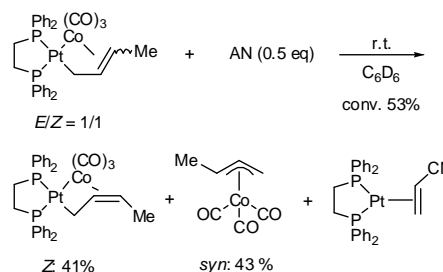
(2) ヘテロ二核アリル白金-遷移金属錯体のE体選択的反応

0価白金錯体Pt(styrene)(dppe)と種々のアリルコバルト錯体Co(η^3 -CH₂HCHR)(CO)₃ (R = Ph, Me)との反応により、アリル白金-コバルト二核錯体

(dppe)(μ - η^1 : η^2 -CHR=CHCH₂)Pt-Co(CO)₃ (R = Ph, Me)が得られた。また、Pt(allyl)Cp(CO)やPd(allyl)Cp(CO)との反応からは、対応するPt-Pt, Pt-Pd二核錯体も合成した。これらの錯体は、各種NMR, IR, 元素分析および単結晶X線構造解析により同定した。



アリル基末端にMe基を有するクロチル白金-コバルト二核錯体は、E/Z立体異性体の混合物として得られた。クロチル錯体を室温で合成するとE/Z = 1/1の混合物として得られるが、-40 °Cで合成することによりほぼE体(E/Z = 9/1)のみで得られた。E/Z比1/1のクロチル白金-コバルト錯体と過剰量のアクリロニトリルとの反応では、クロチルコバルト錯体がsyn/anti = 1/1で生成し、E/Z = 9/1のものではクロチルコバルト錯体がsyn/anti = 9/1で生成した。このことから、二核錯体のE体からは単核錯体のsyn体が、Z体からはanti体がそれぞれ生成していると考えられる。さらに、E体とZ体の還元的脱離のしやすさを調べるため、錯体に対して0.5等量のアクリロニトリルとの反応を行なったところ、興味深いことにE体のみから選択的に還元的脱離が進行することがわかった。



同様に、 μ - η^1 : η^2 -クロチル白金-パラジウムヘテロ二核錯体とアクリロニトリルとの反応を行ったが、この場合にはE-選択的アリル基移動反応は進行しなかった。

(3) カルベン配位子をもつヘテロ二核白金またはパラジウム錯体の合成と反応

ターミナル型のカルベン配位子をもつ新規なヘテロ二核白金錯体

(Ph₃P)Cl(Me₂NHC)M-M'L'_n (M = Pt: M'L'_n = Co(CO)₄, Mn(CO)₅, MoCp(CO)₃, FeCp(CO)₂; M = Pd: M'L'_n = Co(CO)₄, Mn(CO)₅) および (L)Cl{(PhCH₂)YC}Pt-M'L'_n (M'L'_n = Co(CO)₄, L = PMe₂Ph; Y = NPh₂, OEt, OMe, OiPr; M'L'_n = Co(CO)₄, L = PPh₃; Y = OEt; M'L'_n = Mn(CO)₅, L = PMe₂Ph; Y = OEt) を単核の白金錯体 *cis*-[PtCl₂(PPh₃)(CHNMe₂)] 及び *cis*-[PtCl₂(PMe₂Ph){CY(CH₂Ph)}] とアート型錯体 Na⁺[M'L'_n]⁻とのメタセシス反応により合成し、各種分光学的測定及びX線構造解析により同定した。また、ターミナル型のカルベン配位子をもつヘテロ二核パラジウム錯体 (Ph₃P)Cl(Me₂NHC)Pd-M'L'_n (M'L'_n = Co(CO)₄, Mn(CO)₅)もメタセシス反応により合成した。この際、イオン性錯体 *trans*-[PdCl(PPh₃)₂(CHNMe₂)]⁺[M'L'_n]⁻の生成を一部伴った。*cis*-[PtCl₂(PMe₂Ph)(CHNMe₂)] と NaMoCp(CO)₃ との反応で架橋型アルケニル錯体 (PhMe₂P)(CO){μ-PhHC=(EtO)C}Pt-MoCp(CO)₂ が生成することが分かり、アート型錯体が塩基として働いて二核カルベン錯体の□-位のプロトンを引き抜く可能性が示された。これは、有機塩基であるアミンを二核カルベン錯体に反応させることで脱プロトン化が進行し、対応する架橋型スチリル錯体 L(CO)(μ-PhHC=YC)Pt-M'L'_{n-1} が生成したことで確かめられた。また、脱プロトン化により生成した架橋型アルケニル錯体のE/Z比に関して、白金-マンガン二核錯体及び白金-モリブデン二核錯体はE体のみであり、白金-コバルト二核錯体の場合にはZ体の一部生成したが、Z体からE体への異性化が進行してE体の比率が増加することが分かった。これは、二核錯体の場合にE体の方が熱力学的に安定であることを示している。一方で類似の単核のアルケニル錯体 *trans*-[PtClL₂(CY=CHPh)] ではZ体が安定であり、その要因を明らかにするために、DFT計算を行った。架橋型スチリル錯体では、架橋配位構造のために、スチリル基上のフェニル基と白金上の配位子及び架橋配位する金属上の配位子との立体反発によりE体がZ体よりも安定であるのに対して、単核のスチリル錯体では、スチリル基上のフェニル基のオルト水素が、白金とアゴスティック相互作用することで、Z体が安定化されているものと考えられる。

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7件)

1. S. Tanaka, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis of Heterodinuclear (Carbene) platinum (or palladium) Complex That Gives μ-Alkenyl-Type Complex by

Deprotonation, *Organometallics* **2009**, *28*, 5368-5381. 査読有

2. S. Komiya, S. Ezumi, N. Komine, M. Hirano, Visible light enhanced selective reductive elimination of a methylmanganese complex from a heterodinuclear dimethylphenyl (4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine)platinum-pentacarbonylmanganese complex, *Organometallics* **2009**, *28*, 3608-3610. 査読有
3. N. Komine, T. Ishiwata, J. Kasahara, E. Matsumoto, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis and organic group transfer of organodiplatinum complex with a 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane ligand, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 176-182. 査読有
4. N. Komine, T. Hirota, M. Hirano, S. Komiya, E-Selective Allyl Transfer Reaction in a μ-η¹:η²-Crotylplatinum-Cobalt Complex, *Organometallics* **2008**, *27*, 2145-2148. 査読有
5. S. Tanaka, H. Hoh, Y. Akahane, S. Tsutsuminai, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis and reactions of heterodinuclear organopalladium-cobalt complexes acting as copolymerization catalyst for aziridine and carbon monoxide, *J. Organometallic Chem.* **2007**, *692*, 26-35. 査読有
6. N. Komine, S. Tsutsuminai, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis and reactions of heterodinuclear organopalladium complex having an unsymmetrical PN ligand, *J. Organometallic Chem.* **2007**, *692*, 4486-4494. 査読有
7. N. Komine, S. Tsutsuminai, H. Hoh, T. Yasuda, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis and structures of heterodinuclear organoplatinum(or -palladium)-molybdenum (or -tungsten) complexes: Unexpected structural deformation of heterodinuclear propionylplatinum-tungsten complex having 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane ligand, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3699-3708. 査読有

[学会発表](計30件)

1. 鳥羽山正宏・中西講平・蔵本絢子・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、三級ホスフィン配位子を有するヒドリドパラジウムヘテロ二核錯体の合成とその動的挙動、日本化学会第90春季年会、2010.3.26、大阪
2. S. Komiya, Visible Light Enhanced Reductive Elimination of Methylmanganese from Heterodinuclear Triorganoplatinum-Manganese Complex, The

- 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2009.10.10, Nagoya
3. S. Komiya, Visible Light Enhanced M-C Bond Reductive Elimination from Heterodinuclear Triorganoplatinum-transition Metal Complexes, Gordon Research Conference, 2009.7.16, U.S.A..
 4. 杉野 歩・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, 1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタンを配位子とする水溶性有機パラジウム-コバルトヘテロ二核錯体の合成と反応性、日本化学会第89春季年会、2009.3.30, 千葉.
 5. 齊藤 駿・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンを支持配位子とする μ - η^1 : η^2 -アリル白金-マンガンヘテロ二核錯体の合成と反応、日本化学会第89春季年会、2009.3.30, 千葉.
 6. 江角 整・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, 可視光により促進されるトリオルガノ白金-マンガン二核錯体のメチル基移動反応、日本化学会第89春季年会、2009.3.30, 千葉
 7. 田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, ヘテロ二核Fischer型白金カルベン錯体の合成と脱プロトン化による μ -アルケニル錯体の生成、日本化学会第89春季年会、2009.3.30, 千葉
 8. S. Komiya, T. Hirota, J. Kasahara, N. Komine, M. Hirano, Synthesis and Selective Reactions of μ - η^1 : η^2 -Allylplatinum-Transition Metal Complexes, XXIIIth International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC XXIIIth), 2008.7.14, France.
 9. S. Ezumi, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis and Methyl Transfer of Trimethyl and Dimethylphenylplatinum-Transition Metal Heterodinuclear Complexes, XXIIIth International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC XXIIIth) 2008.7.17, France.
 10. N. Komine, A. Kuramoto, K. Nakanishi, M. Hirano, S. Komiya, Palladium-assisted Regioselective Alkene (or Alkyne) Insertion into Hydrogen-Transition Metal Bond, ICC 14 Pre-Symposium 2008.7.10, Kyoto.
 11. S. Ezumi, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, Synthesis and Selective Methyl Transfer of Trimethyl or Dimethylphenylplatinum-Transition Metal Heterodinuclear Complexes, ICC 14 Pre-Symposium, 2008.7.9, Kyoto.
 12. 小峰伸之・趙 霜・平野雅文・小宮三四郎, 有機白金-マンガンヘテロ二核錯体によるチエタン類の開環反応、日本化学会第88春季年会、2008.3.30、東京.
 13. 小峰伸之・加藤博喜・平野雅文・小宮三四郎, パラジウムまたは白金0価錯体と η^3 -アリル白金錯体との反応、日本化学会第88春季年会、2008.3.30、東京.
 14. 江角 整・田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, トリメチルおよびジメチルフェニル白金-マンガン二核錯体におけるメチル基選択的移動反応、日本化学会第88春季年会、2008.3.30、東京.
 15. 小峰伸之・笠原純一・廣田卓磨・島本仙・加藤博喜・平野雅文・小宮三四郎, μ - η^1 : η^2 -アリル白金-コバルト、パラジウムまたは白金二核錯体の合成と選択的アリル基移動反応、第54回有機金属討論会 2007.10.27、広島.
 16. 趙 霜・堤内 出・長澤寛人・田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, 有機白金-マンガン二核錯体とチエタン類との反応による架橋チアマンガナサイクル-白金二核錯体の生成機構、第54回有機金属討論会、2007.10.27、広島.
 17. 江角 整・田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, トリメチル白金-遷移金属ヘテロ二核錯体の合成とメチル基移動反応、第57回錯体化学討論会、2007.9.25、愛知.
 18. 中西講平・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, 嵩高い三級ホスフィン配位子により促進されるPd(0)錯体を触媒とする置換オレフィンのヒドリド-モリブデン、タングステン及びマンガン結合への挿入反応、第57回錯体化学討論会、2007.9.25、愛知.
 19. 小宮三四郎, 有機ヘテロ二核金属錯体の触媒作用と金属間協同効果に関する研究、特別講演、第100回触媒討論会、2007.9.20、北海道.
 20. 田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, アルキリデン基をもつ白金及びパラジウムヘテロ二核錯体の合成と反応、第100回触媒討論会、2007.9.18、札幌.
 21. S. Komiya, K. Nakanichi, A. Kuramoto, N. Komine, M. Hirano, Palladium-Catalyzed Insertion of Alkenes and Alkynes Into Unreactive Transition Metal Hydrogen Bond, 14th. International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, 2007.8.3, Nara.
 22. S. Komiya, Synthesis and Reaction of Heterodinuclear Allylplatinum (or -palladium) Complexes, 1st. Asian Conference on Coordination Chemistry, 2007.8.1, Aichi
 23. 江角 整・田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎, トリメチル白金-遷移金

- 属へテロ二核錯体上でのメチル基移動反応、日本化学会第 87 春季年会、2007.3.26、大阪。
24. 田中伸一・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、新しいアルキリデン白金へテロ二核錯体の合成と反応、日本化学会第 87 春季年会、2007.3.26、大阪。
25. 笠原純也・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、 $\mu-\eta^1, \eta^2$ -アリル白金-白金二核錯体の合成と反応、日本化学会第87春季年会、2007.3.26、大阪。
26. S. Komiya, Synthesis, Reaction and Catalysis of Heterodinuclear Organoplatinum Complexes, The Sixth China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJSMCC-2006), 2006.10.25, 中華人民共和国。
27. 小宮三四郎、有機へテロ二核錯体の合成、反応および触媒能 - 金属間協同効果, 第 98 回触媒討論会、特別講演、2006.9.29、富山。
28. 田中伸一・外崎究・若山圭介・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、メチルパラジウムへテロ二核錯体とへテロ小員環化合物の反応、第 56 回錯体化学討論会、2006.9.18、広島。
29. T. Hirota, N. Komine, M. Hirano, and S. Komiya, *E*-Preferred Reductive Elimination of $\mu-\eta^1, \eta^2$ -Crotylplatinum-Cobalt Dinuclear Complex, 第 53 回有機金属討論会、2006.9.9、大阪。
30. N. Komine, A. Kuramoto, K. Nakanishi, M. Hirano, and S. Komiya, Palladium-Catalyzed Alkene(or Alkyne) Insetion into Hydrogen-Transition Metal Bonds, 第53回有機金属討論会、2006.9.9、大阪。

〔その他〕

ホームページ等

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

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小宮 三四郎 (KOMIYA SANSHIRO)
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

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

平野 雅文 (HIRANO MASAFUMI)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・
准教授
研究者番号：70251585

(H18-H20 研究分担者)

小峰 伸之 (KOMINE NOBUYUKI)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・
助教

研究者番号：90302918

(H18-H20 研究分担者)