

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：38005

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14230

研究課題名(和文) 安価で低毒性なマンガン触媒による高汎用性オレフィンメタセシス反応の開発

研究課題名(英文) Development of manganese-catalyzed olefin metathesis reaction

研究代表者

竹林 智司 (Takebayashi, Satoshi)

沖縄科学技術大学院大学・サイエンステクノロジーグループ・サイエンス・テクノロジーアソシエイト

研究者番号：10609283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではマンガン錯体を用いたオレフィンメタセシス反応の開発を行った。その結果、目的とする反応の発見には至らなかったが、鉄、コバルト錯体を用いて以下の結果を得た。1. 世界初の単核コバルト(0)カルボニル錯体の合成とその水素分子との反応性を解明した。2. 二核コバルト(0)カルボニル錯体を用いて世界で初めて結合のホモリシスを直接的に観察した。3. 鉄触媒を用いたオレフィンメタセシス反応の開発。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で明らかにしたコバルト錯体の反応性はこれまでに知られていなかったコバルト(0)ラジカルの反応性を明らかにするものであり、学術的な意義がある。また、ここで得られた知見はコバルト錯体を用いた触媒反応の開発や二核金属錯体を用いた触媒反応、新規機能性物質の開発に応用できるという点で将来的に社会の発展に貢献する。

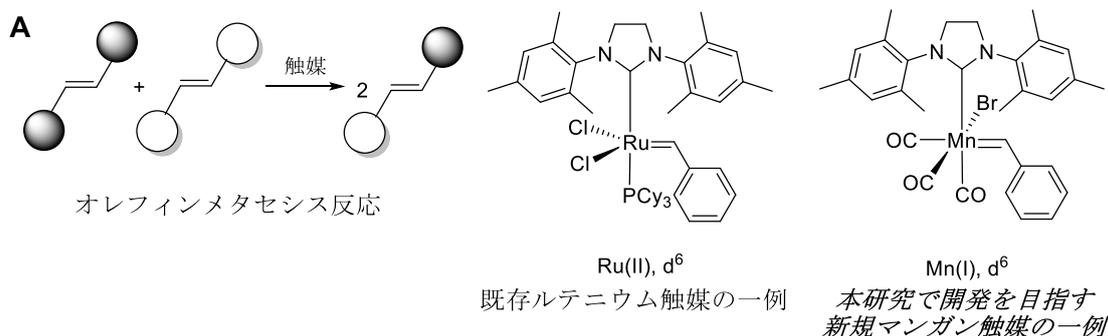
研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed at developing manganese-catalyzed olefin metathesis reaction. We could not discover the aimed reaction; however we obtained the following results using iron and cobalt complexes. 1. The first isolation of cobalt(0) carbonyl complex and understanding of its reactivity towards hydrogen. 2. The first direct observation of chemical bond homolysis using binuclear cobalt(0) complexes. 3. Discovery of iron-catalyzed olefin metathesis reaction.

研究分野：有機金属化学

キーワード：コバルト NHC配位子 カルボニル 二核錯体 水素分子活性化 ホモリシス

1. 研究開始当初の背景

オレフィンメタセシス (OM) 反応は炭素=炭素二重結合を形成する上で最も有用な触媒反応の一つであり、その重要性は 2005 年ノーベル化学賞の受賞対象となっていることから明らかである (図 A)。現在、OM 反応は主にモリブデン又はルテニウム触媒を用いて研究、開発が行われている。中でも、Grubbs 等によって開発された二価のルテニウム触媒は様々な置換基存在下や水中でも OM 反応を行えるため、汎用性が高く高分子、化成品、製薬などの合成に応用されている (図 A) (R. G. Grubbs et al. Eds. *Hand Book of Metathesis*, ed. 2, 2015 など)。しかしながら、ルテニウムは希少重金属であるため高価であり、また人体への毒性からその製品中の残存量は制限されている。このためルテニウムに代わる安価で毒性の低い触媒の開発が長年望まれている。これまでルテニウム触媒の代替として同族元素である鉄触媒を用いる方法や金属触媒を用いない方法 (A. J. Boydston et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 1400 など) での OM 反応が開発されているが、ルテニウム触媒と同等の反応性、汎用性を持つ安価で低毒性な触媒は開発されていない。



2. 研究の目的

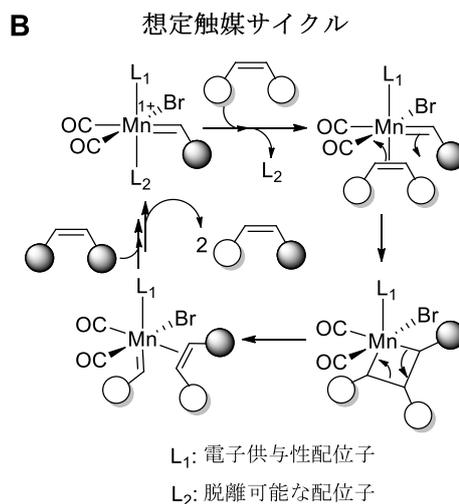
本研究の当初の目的はルテニウム触媒と同等の反応性、汎用性を持つ安価で低毒性なマンガンを用いた OM 触媒の開発であった。

3. 研究の方法

既存の高汎用性ルテニウム OM 触媒が共有する特徴を基に予想される一価マンガン OM 触媒の化学構造、反応機構は以下の通りである。1) 電子供与性配位子を持つ錯体であり、2) Schrock 型の一価マンガンカルベン錯体である、そして、3) 配位子の一つを脱離することでオレフィン基質に配位し、OM 反応を行う、の三点である (図 B)。そこで本研究ではこれらの予想される特徴を有するマンガン錯体の合成によるマンガン OM 触媒の開発を試みた。一価のマンガン源としては $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ を用い、既存のルテニウム触媒に習い、NHC 配位子を電子供与性配位子として用い、マンガンカルベン錯体の合成には二座配位のジアゾ化合物をカルベン前駆体として用いて、図 A に示した既存ルテニウム触媒と構造が類似する、安定な Schrock 型マンガンカルベン錯体の合成を試みた。

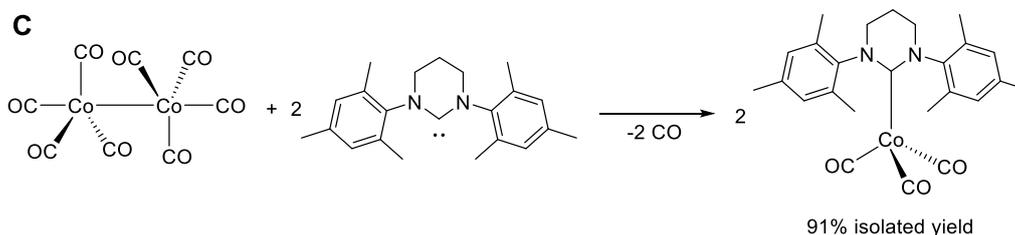
4. 研究成果

2018 年度は当初の研究計画に従い、図 A に示した既存ルテニウム触媒と構造が類似する、安定な Schrock 型マンガンカルベン錯体の合成を試みた。 $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ は NHC 配位子と速やかに反応し CO 錯体の置換によって Mn 錯体 A を生成した。A の構造は NMR と単結晶 X 線結晶構造解析によって決定された。



合成の次の段階はジアゾ化合物と **A** との反応によるマンガンカルベン錯体の合成であったが **A** 中の Mn-CO 結合は予想以上に強固であり、ジアゾ化合物との反応は熱的、光化学的手法を用いても進行しなかった。そこでより嵩高い NHC 配位子を用いて Mn-CO 結合を弱めることを試みた。MnBr(CO)₅ はより嵩高い NHC 配位子と速やかに反応し Mn 錯体 **B** を生成した。**B** の構造は NMR と単結晶 X 線結晶構造解析によって決定されたが NMR スペクトルの大幅なブロードニングが観測された。ブロードニングの原因を調べたところ、太陽光によって **B** 中の Mn-Br 結合がホモリシスを起こし、**C** が生成するためであることが分かった。**C** の構造は単結晶 X 線結晶構造解析、電子スピン共鳴分光法によって決定された。**C** の様な化合物はこれまで二量体で存在することが知られているがその単量体の単離は知られておらず、本研究結果はが世界で初めて単離例である。この研究成果は今後、論文として発表予定であるためその詳細は後日報告する。

また本研究に関連して Co₂(CO)₈ を NHC 配位子と反応させたところ Co(NHC)(CO)₃ 錯体が得られた。嵩高い NHC 配位子を用いた場合には Co(L)(CO)₃ 単量体を得られ、立体障害の小さな NHC 配位子を用いた場合には二量体を得られた。Co(L)(CO)₃ 単量体はコバルト触媒を用いた工業的に利用されているオレフィンのヒドロホルミル化反応の中間体であることが提唱されてきたがその単離は知られておらず、従ってその反応性も明らかになっていない。そこで単離された Co(L)(CO)₃ 単量体と水素との反応性を研究した (図 C)。この結果は *Organometallic* 誌で発表された。



一方、Co(L)(CO)₃ 二量体はその単量体と平衡状態にあることが核磁気共鳴分光法によって確認された。我々は世界で初めてこの Co-Co 結合のホモリシスによる単量体と二量体の平衡を核磁気共鳴分光法を用いて直接的に観察することに成功した。この成果は現在、論文誌へ投稿中である。

最後に、本研究助成の一部は筆者が Weizmann Institute of Science, Milstein 教授と共同で行った鉄触媒によるオレフィンメタセシス反応の開発にも利用された。この結果は *Nature Catalysis* 誌において発表された。

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 2件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Takebayashi Satoshi, Fayzullin Robert R. | 4. 巻 40 |
| 2. 論文標題 [Co(NHC)(CO) ₃]: Isolation and Reactivity Study of a Model 17-Electron Species in the Oxo Process | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Organometallics | 6. 最初と最後の頁 500 ~ 507 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00765 | 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 該当する |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Satoshi Takebayashi, Mark A. Iron, Moran Feller, Orestes Rivada-Wheelaghan, Gregory Leitus, Yael Diskin-Posner, Linda J. W. Shimon, Liat Avram, Raanan Carmieli, Sharon G. Wolf, Ilit Cohen-Ofri, Rajashekharayya A. Sanguramath, Roy Shenhar, Moris Eisen, and David Milstein | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Iron-catalysed ring opening metathesis polymerization of olefins and mechanistic studies | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Nature Catalysis | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-022-00793-4 | 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 該当する |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takebayashi, S. Fayzullin, R. |
| 2. 発表標題 Co(NHC)(CO) ₃ ラジカルの単離とその水素分子活性化反応機構 |
| 3. 学会等名 The 101st CSJ annual meeting |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takebayashi, S. Fayzullin, R. |
| 2. 発表標題 Isolation and Reactivity Study of 17-electron Metalloradical [Co(NHC)(CO) ₃]. |
| 3. 学会等名 The 100th CSJ annual meeting |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 竹林智司 |
| 2. 発表標題 Isolation of Mononuclear [Co(ligand)(CO)3] Metalloradicals and Its H2 Activation Mechanisms |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 竹林智司 |
| 2. 発表標題 Direct EXSY NMR observation of reversible Co-Co bond homolysis |
| 3. 学会等名 The 102nd CSJ annual meeting |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| https://groups.oist.jp/stg/satoshi-takebayashi Science and Technology Group, Annual Reports https://groups.oist.jp/stg/annual-reports |
|--|

| | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 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 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|-------------------------------|--|--|--|
| ロシア連邦 | Arbuzov Institute | | | |
| イスラエル | Weizmann Institute of Science | | | |