

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550070

研究課題名(和文)可視光により促進される有機ヘテロ二核錯体上での還元的脱離反応に関する研究

研究課題名(英文) Study on Visible Light Enhanced Selective Reductive Elimination in Heterodinuclear Complex

研究代表者

小峰 伸之 (Komine, Nobuyuki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90302918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：種々のジメチルアリール白金-マンガン二核錯体(4,4'-R2bpy)Me2(p-XC6H4)Pt-Mn(CO)5において、白金上での還元的脱離により選択的にメチルマンガン錯体とメチルアリール白金錯体が生成した。この反応は可視光により促進され、これらの錯体におけるマンガンアニオン由来のHOMOからLUMOであるピピリジン上の*軌道への電子遷移に対応する極大吸収波長付近の可視光を照射した場合に最も反応が促進された。このことは、この反応が二核錯体のHOMOからLUMOへの分子内1電子遷移により生成した励起種を経て進行していることを強く示唆するものである。

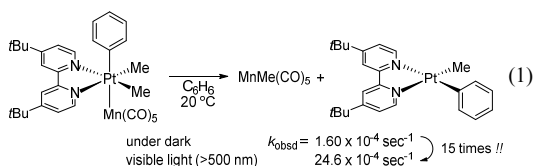
研究成果の概要(英文)：A series of (dimethyl)(aryl)platinum-manganese pentacarbonyl complexes, (4,4'-R2bpy)Me2(p-XC6H4)Pt-Mn(CO)5 were prepared by the simple metathetical reactions of the corresponding (dimethyl)(aryl)(nitrate)platinum(IV) species with sodium pentacarbonylmanganate. These complexes show absorption bands in the visible region, which are ascribed to MLCT band from the HOMO orbital based on Mn anion to the LUMO assignable to empty * orbital of the bpy ligand. Selective methyl group transfer reactions in these complexes are unexpectedly accelerated by the irradiation of the light with a wavelength of maximum absorption. A possible mechanism is speculated by the experimental results and theoretical calculations. Since the irradiation causes electron promotion from the HOMO to the LUMO, the excited state of the complex involves a triplet Mn(I) cation with a bpy radical anion ligand. Selective reductive elimination may take place from such an excited state.

研究分野：有機金属化学、有機化学

キーワード：可視光 ヘテロ二核錯体 還元的脱離

1. 研究開始当初の背景

可視光エネルギーの効率的利用は、太陽光エネルギーの多くは可視光に分布するため、太陽光エネルギーの効率的利用の観点からも大変興味深い。最近では、このような観点からいくつかの研究がなされており、可視光応答型光触媒も開発されている。一方、有機遷移金属錯体は、それ自身が機能性物質として働くのみならず、多くの遷移金属触媒反応の中間体として重要であり、遷移金属触媒反応の素反応レベルでの理解と関連して、その反応性に関しこれまでに多くの研究がなされてきた。しかしながら、従来、有機遷移金属錯体の反応に光エネルギーを用いる場合、その多くは紫外光による金属-炭素結合の非選択的なラジカル開裂や配位子の解離に基づくものである。これに対して、研究者は既に遷移金属ヘテロ二核錯体の反応性に関する研究過程で、4,4'-ジ(*t*-ブチル)-2,2'-ピピリジン配位子とするジメチルフェニル白金-マンガン二核錯体(4,4'-*t*Bu₂bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅からのメチルマンガン錯体の還元的脱離反応において、可視光による顕著な促進効果が存在し、可視光(>500 nm)照射下では暗所下に比べて約15倍も速く進行することを見出していた(式1)。



遷移金属錯体の反応において紫外光の様な比較的高エネルギーの強い光により、配位子の解離により反応が促進されることは広く知られているが、遷移金属錯体の素反応を可視光による促進させるような研究結果はほとんどない。遷移金属錯体の素反応レベルでの可視光による促進効果を研究し、その促進メカニズムを明らかにすることができれば、可視光により促進制御された遷移金属錯体による触媒反応の開発の知見となるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、種々のトリオルガノ白金-異種金属錯体を合成し、可視光による白金上での還元的脱離の促進効果に対する白金上の配位子や有機基および異種金属の影響に加え、反応速度に対する照射光の波長依存性を明らかにする。この実験的なアプローチに加え、理論化学的なアプローチにより可視光による白金上での還元的脱離の促進効果の本起源を明らかにする。このようにして還元的脱離における可視光の促進効果の起源に明らかにすることで可視光により制御・促進される新たな遷移金属錯体反応を開発するための知見を得る。

3. 研究の方法

(1) ジメチルアリアル白金-マンガン二核錯体の合成と同定

ジメチルアリアル白金錯体PtMe₂Ar(NO₃)(4,4'-R₂bpy)とマンガンナトリウム塩Na[Mn(CO)₅]とのメタセシス反応により種々のトリオルガノ白金-マンガン二核錯体(4,4'-R₂bpy)Me₂ArPt-Mn(CO)₅を合成し、NMR IR等の分光学的手法により同定する。また、UV-visスペクトルを測定するとともに、DFT計算を行うことにより、電子遷移に関する情報を得る。主にLUMO軌道への影響を期待し、ピピリジン系配位子の4,4'位の置換基を導入した錯体を合成する。また、種々のパラ置換アレーン基C₆H₄X-*p* (X = H, OMe, CF₃)を有する錯体を用いることによる電子の効果についても検討する。

(2) ジメチルアリアル白金-マンガン二核錯体の可視光照射下での還元的脱離反応

合成したジメチルアリアル白金-マンガン二核錯体について、可視光照射下でのメチルマンガン錯体の還元的脱離を行う。反応は紫外可視スペクトルにより追跡する。可視光の照射にはHigh Powerキセノン光源MAX-302およびVIS-バンドパスフィルターを組み合わせて用いることで、可視光の波長や強度を変えて行う。これらに対する依存性を明らかにする。各錯体のUV-visスペクトルやDFT計算から得られる電子遷移に関する情報をあわせて、可視光促進効果に関する知見を得る。

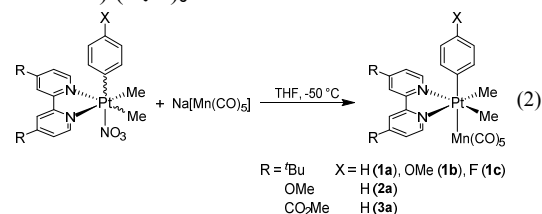
(3) 速度論的手法によるトリオルガノ白金-異種金属二核錯体の還元的脱離の反応機構の解明

ジメチルアリアル白金-異種金属二核錯体の還元的脱離の反応速度への錯体濃度の影響や配位子(4,4'-R₂bpy)および異種金属アニオン([Mn(CO)₅])の添加効果に加えて溶媒効果について検討する。可視光照射下、非照射下での結果を比較検討し、実験化学的に反応機構を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ジメチルアリアル白金-マンガン二核錯体の合成と同定

種々の置換ピピリジン配位子とするジメチルアリアル白金-マンガン二核錯体(4,4'-R₂bpy)Me₂(*p*-XC₆H₄)Pt-Mn(CO)₅ (R = *t*Bu, X = H (**1a**), OMe (**1b**), F (**1c**); R = OMe, X = H (**2a**); R = CO₂Me, X = H (**3a**))を、対応する単核の白金ニトラト錯体とマンガンアニオン錯体とのメタセシス反応により合成した(収率63~86%) (式2)。



合成した種々の白金 - マンガン二核錯体のベンゼン中でのUV-visスペクトルの測定を行ったところ、ピピリジン配位子上の4,4'位の置換基の電子求引性の増大に従い、極大吸収波長が長波長シフトすることが明らかとなった (図1)。

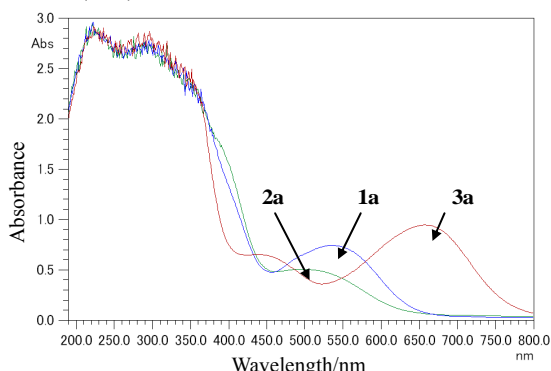


図1 (4,4'-R₂bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅ (R = *t*Bu, (1a), OMe (1b), F (1c))のUV-visスペクトル (ベンゼン中)

(2) ジメチルアリール白金 - マンガン二核錯体のDFT計算

種々のジメチルアリール白金 - マンガン二核錯体に関してDFT計算(B3LYP/6-31G*+LanL2DZ level)を行なった。その結果、各二核錯体のHOMOおよびLUMO軌道はそれぞれマンガン上および置換ピピリジン上に分布しており、そのHOMO-LUMO間の電子遷移が極大吸収波長の吸収に相当すると考えられる結果が得られた。

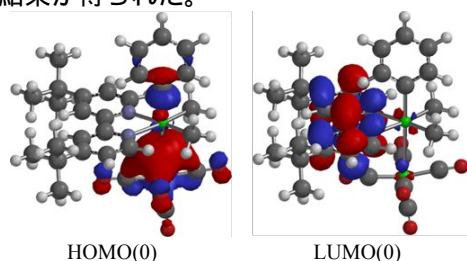


図2 (4,4'-*t*Bu₂bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅ (2a)のHOMOおよびLUMO

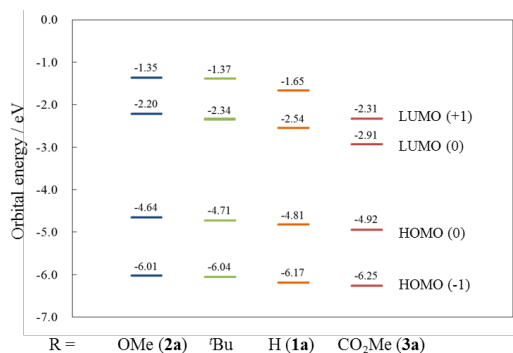


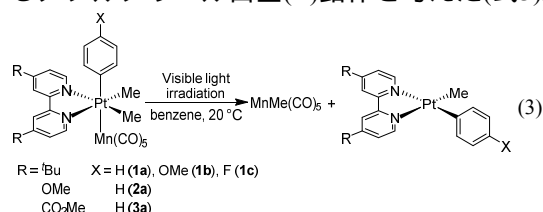
図3 (4,4'-R₂bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅ (R = *t*Bu (1a), OMe (2a), R = CO₂Me (3a))の軌道エネルギー

メトキシカルボニル基をピピリジン環上の4,4'位に置換した錯体3aではHOMOレベルに

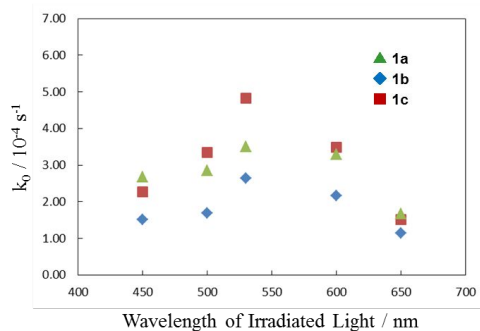
は顕著な変化が観測されなかったのに対して、LUMOレベルは大きく低下した(図3)。LUMOが存在するピピリジン配位子上に電子求引基を導入することで、配位子の電子密度が低下した結果、LUMOのエネルギーレベルが低下し、これにより極大吸収波長が長波長シフトしたものと考えられる。一方で、アリール基上パラ位への置換基による極大吸収波長のシフトは観測されず、HOMO-LUMO間エネルギーギャップにも変化は見られなかった。

(3) ジメチルアリール白金 - マンガン二核錯体の可視光照射下での還元的脱離反応

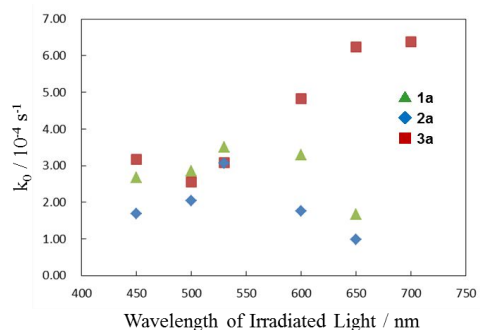
これらのジメチルアリール白金-マンガン二核錯体は、室温下でも熱的なメチル基移動反応が進行し、メチルマンガン錯体と対応するメチルアリール白金(II)錯体を与えた(式3)。



また、これらの錯体に対し極大吸収波長に最も近い波長の可視光を照射した場合に、メチル基移動反応が最も促進される傾向にあった。これは、可視光照射下のメチル基移動反応が、マンガン上のHOMOから置換ピピリジン環上のLUMOへの電子遷移(MLCT)により生成する励起種を経て進行することを強く示唆する結果である(図4)。



(a) (4,4'-*t*Bu₂bpy)Me₂(*p*-XC₆H₄)Pt-Mn(CO)₅ (X = H (1a), OMe (1b), F (1c))



(b) (4,4'-R₂bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅ (R = *t*Bu (1a), OMe (2a), R = CO₂Me (3a))

図4 照射光波長に対する反応速度の依存性

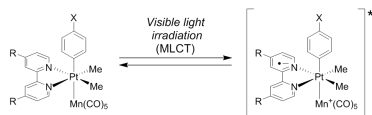
また、アリール基上パラ位の置換基の電子求引基の増大に伴い、可視光照射下でのメチル基移動反応が促進される傾向が観測された(図4a)。これは、電子求引基により中心金属の電子密度が低くなったことによる影響であると考えられる。

各二核錯体の可視光照射下でのメチル基移動反応について、その量子収率を算出した。その結果、ピピリジン環上やアリール基上の置換基に依らず、ほぼ同程度の量子収率($\Phi \sim 0.15$)を示した。従って、光励起種からの反応速度は同程度であることが示唆される。光反応速度が照射光波長に依存すること、アリール基上電子求引基による反応促進効果が観測されたことを踏まえると、本反応の反応速度の決定要因には、光励起種からの反応段階ではなく二核錯体の可視光吸収段階が大きく関与しているものと推測される。

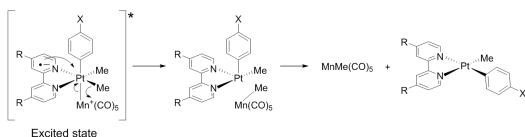
(4) ジメチルアリール白金 - マンガン二核錯体の可視光照射下での還元的脱離反応に関する速度論的検討

ジメチルフェニル白金 - マンガン二核錯体(4,4'-*t*Bu₂bpy)Me₂PhPt-Mn(CO)₅ (2a)の可視光照射下での還元的脱離反応に対して配位子(4,4'-*t*Bu₂bpy)を添加し反応を行ったが、阻害効果は観測されなかった。また、極性溶媒であるアセトンを用いた場合にはベンゼン中と同程度の反応速度を示し、溶媒効果も観測されなかった($k_0 = 6.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (アセトン), $5.58 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (ベンゼン))。これらの結果より、本反応は配位子の前解離やイオン性の中間体を経た反応機構ではないことが示唆される。従来から知られている単核のオルガノ白金(IV)錯体からの還元的脱離反応では、配位子の前解離により生成する5配位中間体を経て進行すると提案されているが、本研究におけるジメチルアリール白金 - マンガン二核錯体の可視光照射下での還元的脱離反応はこれとは異なる新しい反応機構で進行していると考えられる(スキーム1)。すなわち、配位子の前解離を経ずMLCTにより生成した光励起種(step 1)から還元的脱離が進行しているものと推測される。

Step 1 (MLCT)



Step 2 (Methyl group transfer)



スキーム1 ジメチルアリール白金 - マンガン二核錯体の可視光照射下での還元的脱離の反応機構

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17件)

N. Komine, A. Kuramoto, T. Yasuda, T. Kawabata, M. Hirano, S. Komiya, "Synthesis of Heterodinuclear Hydride Complexes by Oxidative Addition of a Transition-Metal Hydride to Pt(0) and Pd(0) Complexes", *J. Organomet. Chem.*, **2015**, in press. DOI:10.1016/j.jorganchem.2015.04.048. (査読有)

N. Komine, M. Abe, R. Suda, M. Hirano, "Fast and Markovnikov-Selective Hydrosilylation of Electron-Deficient Alkenes with Arylsilanes Catalyzed by Mono(phosphine)palladium(0)," *Organometallics*, **2015**, 34, 432-437. DOI: 10.1021/om500964g (査読有)

N. Komine, A. Kuramoto, K. Nakanishi, M. Hirano, S. Komiya, "Alkene and Alkyne Insertion into Hydrogen-Transition Metal Bonds Catalyzed by Palladium(0) Complex," *Top. Catal.*, **2014**, 57, 960-966. DOI: 10.1007/s11244-014-0258-8 (査読有)

M. T. Zamora, K. Oda, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, "Stereoselective Thiirane Desulfurization Controlled by a Bridging or Terminal Acyl Ligand: Concerted vs. S_N2 Pathways," *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 739, 6-10. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.04.003 (査読有)

[学会発表](計65件)

小峰伸之, 小田切達也, 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(ピピリジン)白金 - マンガン二核錯体の有機基移動反応", 錯体化学会第64回討論会, 2014年9月18日, 中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区).

小田切達也, 小峰伸之, 平野雅文, 小宮三四郎, "可視光により促進されるジメチルアリール(ピピリジン)白金 - マンガンヘテロ二核錯体のメチル基移動反応", 日本化学会第93春季年会(2013), 2013年3月25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市).

S. Komiya, T. Odagiri, S. Ezumi, N. Komine, M. Hirano, "Visible Light Induced M-C Bond Forming Reductive Elimination of Heterodinuclear Organoplatinum-Manganese Complex," International Conference Catalysis in Organic Synthesis (ICCS-2012), 2012年9月17日, モスクワ(ロシア).

[その他]

ホームページ

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

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小峰 伸之 (KOMINE, Nobuyuki)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90302918