

遷移金属触媒のかたちとその働き

藤原 隆司¹・松浦 正俊²・永澤 明²

¹埼玉大学 科学分析支援センター, ²埼玉大学 理工学研究科

目的: 一般的に触媒とはそれ自身は反応の前後で変化せず、化学反応の反応を促す物質をいう。2010年のノーベル化学賞は日本人二名を含む、パラジウム錯体を触媒に用いたクロスカップリングの研究に対して与えられた。この錯体とは金や銅、鉄などの金属原子を中心に、他の分子やイオンが規則的に結合したものの名称である。錯体は触媒の他に様々な材料や、赤血球の中のヘモグロビンに代表されるように生体内にも存在する。ここでは、我々の研究結果から、生成物中の置換基の位置を選択的に得ることができる錯体触媒の働きを立体構造から検討する。

方法: 触媒の機能を有する遷移金属錯体を合成し、0.1ミリ角程度の単結晶を作成することで単結晶X線構造解析を行った。得られた構造解析結果よりそれぞれの原子の座標が得られた。この座標を元に分子構造を立体的に表示することで、置換基などの配置や、立体的な混み具合などの情報を得ることができる。反応中間体の立体構造については錯体の立体構造や各種機器分析などから推定を行った。得られた構造を元に、分子軌道計算によって錯体における分子軌道の立体的な情報を得ることで反応機構などの考察を行う一助とした。

結果と考察: ごく単純なア

セチレン(HC≡CH)を三つ、炭素原子同士をつなげて輪にするとベンゼンになる。次に図1のようにアセチレンの水素原子をいろいろな原子団(置換基と呼ばれる)に変えたアルキン類と呼ばれる化合物を用いると、二種類の化合物が生じる可能性がある。反応で混合物が生じると工業的には分

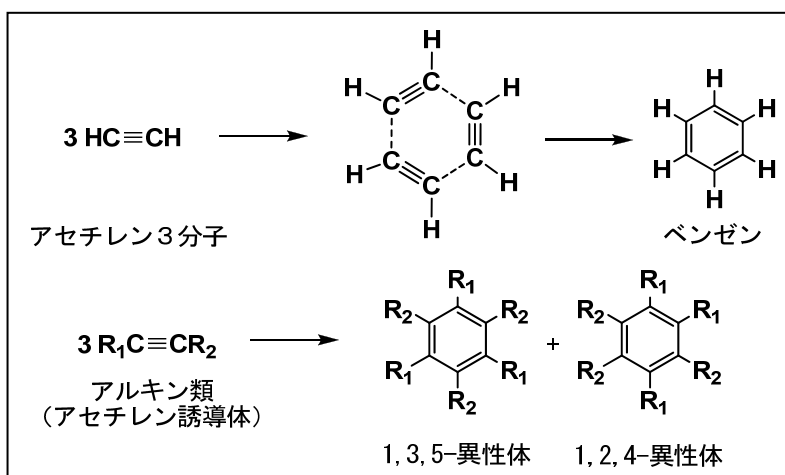


図1. アルキンの環化三量化反応

離する工程が増えることで時間や手間がそれだけかかるため、実用度が下がる。触媒のはたらきには「反応速度を促すこと」や「高収率で化合物が得られること」だけでなく「ほしいものだけを作ること」も必要な場合もある。我々は図2に示すような立体構造を有するニオブ錯体をこのアルキン類の環化反応の触媒に用いると、図1に示す異性体のうち、1,3,5-異性体のみが高収率で得られることを見いだした。この反応で得られる1,3,5-異性体と呼ばれるベンゼンの誘導体は工業的に重要なものが多い。この反応の反応経路を錯体の立体構造や、種々の機器分析の結果から考察すると、まず出発物質の

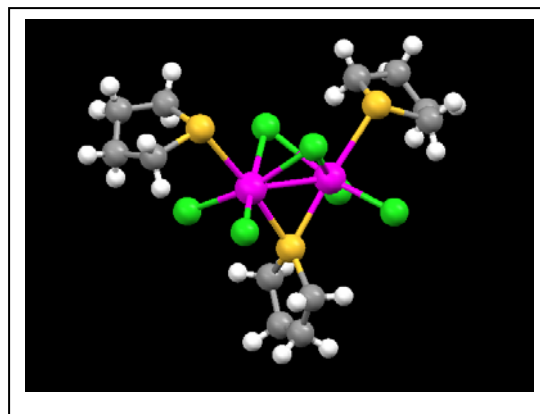


図2. ニオブ錯体の立体構造 (一例)

炭素原子が錯体の中心金属原子に結合することで始まる。さらに順序よく炭素-炭素原子がつながっていき、最後に三つの分子が輪になると、錯体自身は離れて元に戻るという触媒としての働きをしている(図3)。錯体の構造と反応性について、立体構造や分子軌道を可視化することによって、遷移金属錯体触媒の働きを立体化学的に検討することができた。このような触媒としての働きは金属イオンの電子の状態や錯体の立体構造などをデザインして作り上げていくことで可能となる。

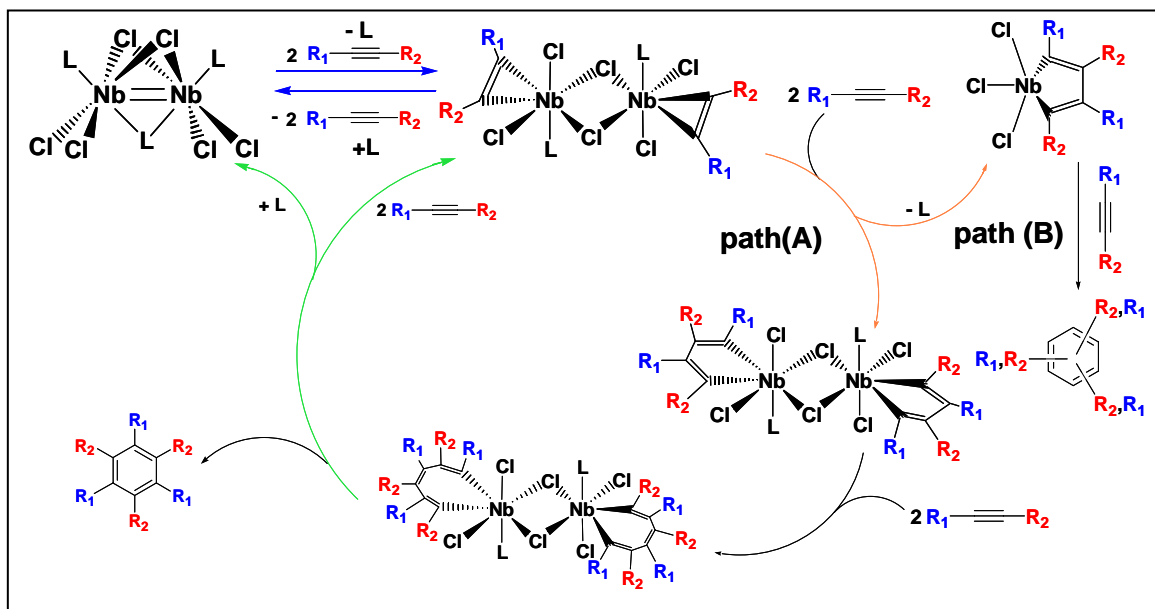


図.3 推定された反応経路

参考文献:T. Kakeya, T. Fujihara, T. Kasaya, and A. Nagasawa, *Organometallics*, **25**, 4131-4137 (2006).