PN 配位子を有するマンガン錯体の合成とカルボニル化合物の水素化反応への応用

（東大工 [1]・東大院工 [2]）○齋藤 仁奈 [1]、岩﨑 孝紀 [2]、野崎 京子 [2]

Synthesis of Manganese Complexes having a PN Ligand and Application to Hydrogenation of Carbonyl Compounds

(*[1]Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo, [2]Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo*) ○Ninna Saito,[1] Takanori Iwasaki,[2] Kyoko Nozaki[2]

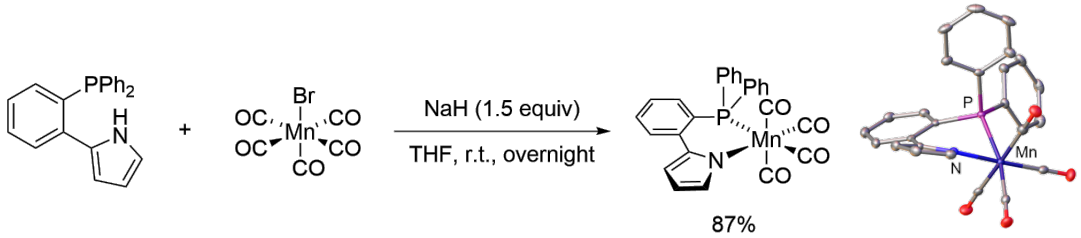
Hydrogenation of urea derivatives, which are the least reactive carbonyl compound, has been achieved by a complex of non-precious metal, manganese, with a PNN tridentate ligand.[1)] In this study, we synthesized novel manganese complexes with an anionic PN bidentate ligand and investigated its catalytic activity toward hydrogenation of less reactive carbonyl compounds, including urea derivatives.

The PN ligand was synthesized and reacted with 1 equiv of $MnBr(CO)_5$ and 1.5 equiv of NaH as a base at room temperature for overnight to obtain crystals of $Mn(CO)_4PN$ in 87% yield. The molecular structure was determined by X-ray crystallography. The catalytic activity of this manganese complex was investigated by the hydrogenation of less reactive carbonyl compounds. For example, the hydrogenation of 1,3-diphenylurea (0.17 mmol) by 3 mol% of $Mn(CO)_4PN$ and 10 mol% of KO*t*-Bu afforded aniline (0.11 mmol, 63% yield).

Keywords : Manganese; Hydrogenation; Ureas; Bidentate Ligand

最も反応性の低いカルボニル化合物であるウレア誘導体の非貴金属触媒による水素化分解がマンガンと PNN 三座配位子を組み合わせた錯体によって達成されている[1)]。本研究では、アニオン性 PN 二座配位子を有する新規のマンガン錯体を合成し、ウレア誘導体をはじめとする低反応性のカルボニル化合物の水素化分解に対する触媒活性を調査した。

PN 配位子を合成し、1 当量の $MnBr(CO)_5$ と 1.5 当量の NaH を塩基として加え室温で終夜反応させたところ、収率 87%で $Mn(CO)_4PN$ の結晶が得られた。その分子構造は X 線結晶構造解析により決定した(Scheme 1)。このマンガン錯体の低反応性のカルボニル化合物の水素化に対する触媒活性を検討した。例えば、マンガン触媒(3 mol%)と KO*t*-Bu (10 mol%)存在下、1,3-ジフェニルウレア(0.17 mmol)の水素化を行い、アニリン 0.11 mmol を得た(収率 63%)。



Scheme 1. Synthesis of Mn complex and its molecular structure

1) U. K. Das, A. Kumar, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12962.

© The Chemical Society of Japan