

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550139

研究課題名（和文）環状配位子—金属錯体を触媒として用いる芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化

研究課題名（英文）Dehalogenation of Aryl halides mediated by macrocyclic metal complex catalysts.

研究代表者 望月 桂 (MOTIDUKI KATURA)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：60150562

研究成果の概要（和文）：

新しい環状配位子の金属錯体を合成し、芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化における、これら金属錯体の触媒作用について研究した。その過程で、光を利用し、環状配位子—ニッケル錯体を触媒として用いた芳香族臭化物の脱臭素化システムを、新たに開発した。

研究成果の概要（英文）：

We have synthesized some new macrocyclic metal complexes, which have been applied for the studies on metal-mediated dehalogenation of aryl halides. In the course of this study, we have developed a new photochemical system for debromination of aryl bromides mediated by nickel(II) complexes with macrocyclic ligands.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	4,100,000	1,230,000	5,330,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環状配位子、金属錯体、脱ハロゲン化

1. 研究開始当初の背景

ダイオキシンに代表されるハロゲン化有機物は、熱に強く、生物への毒性が高いなど、様々な特性を持つため、電気・電子部品製造のための洗浄剤や、高圧トランス、冷蔵庫、エアコン、殺虫剤に至るまで、幅広い分野で使用されてきた。これらは、私達の生活に利便性をもたらした反面、自然環境や生態系への影響が問題となっている。特にハロゲン化アール、すなわち芳香族ハロゲン化物を骨

格とする化合物は、人体に対して非常に毒性の強いものが多く、除去や無毒化に様々な方法が提案されている。しかし、数多くの課題も残されている。例えば、ポリ塩化ビフェニルの脱塩素化の場合には、アルカリ剤を用いて、300℃～350℃という非常に厳しい条件を強いられる。また、脱ハロゲン化反応が不十分であると、その中間生成物も毒性を持っている可能性がある。そのため、クリーンかつ効率的な脱ハロゲン化反応を開発すること

が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、脱ハロゲン化反応において優れた触媒作用を示す環状配位子—金属錯体を作り出すことを目的とした。特に、光エネルギーを利用した光駆動型脱ハロゲン化システムを構築することを目的とした。

3. 研究の方法

まず、触媒候補となる新しい環状配位子のニッケル錯体を合成した。合成方法は、これまでに研究室で培ってきた金属イオンをテンプレートとして用いる方法や有機合成による環化法を用いた。得られた配位子は、NMR、MASS、元素分析などにより同定した。また、金属錯体については、分光学的な方法により同定し、結晶が得られたものについては、X線構造解析を行った。このようにして得られた金属錯体を触媒として用いる、温和な条件下での還元的な脱ハロゲン化を調べた。①まず、還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを用いた還元的芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化を調べた。生成物の定量はガスクロマトグラフィーにより行った。②さらに、可視光照射による脱ハロゲン化反応についても調べた。この他に、環状配位子金属錯体を樹脂に固定し、不均一化触媒を得る試みや、1分子中で光受容性官能基を環状配位子と結合させた新しい錯体触媒の合成も行った。詳細な研究方法については、下記の学会発表や発表論文を参照されたい。

4. 研究成果

①合成を中心とした研究からは、多くの新しい環状配位子およびそれらの金属錯体が合成できた。特に、1分子中に2個の環状配位子を持つ二環状配位子のいくつかとそれらの金属錯体や様々な官能基を持つ一連の環状配位子は本研究中で初めて合成された。

②上記で合成した様々な官能基を持つ環状配位子のニッケル錯体について、水素化ホウ素ナトリウムを犠牲的還元剤として用い

る還元的脱ハロゲン化反応では、芳香族臭化物の脱臭素化が起こることを見出した。この反応では、導入された官能基の位置や種類および数により、環状配位子—ニッケル錯体の触媒能力が大きく影響を受けることを明らかにできた。また、官能基が導入されても脱臭素化に影響を与えない導入位置を明らかにすることが出来、樹脂表面に固定化する研究や光受容性官能基が導入された金属錯体の合成に対する指針を得ることが出来た。

③光エネルギーを利用した光駆動型脱ハロゲン化システムを構築することが出来た。有機溶媒中で、環状配位子—ニッケル錯体を触媒とし、ルテニウム錯体を光増感剤として用い、さらにトリエタノールアミンを犠牲的還元剤として用いることで、可視光照射により、室温、数時間で、芳香族臭化物の脱臭素化に成功した。この反応システムにおいて、様々な種類の環状配位子—ニッケル錯体について、脱臭素化における触媒能力について検討した。その結果、環状配位子上に導入された官能基の位置や種類および数により、環状配位子—ニッケル錯体の触媒能力が大きく影響を受けることを明らかにすることが出来た。

④その他、環状配位子金属錯体を化学結合で樹脂に固定し、不均一化触媒を合成する試みも行った。その結果、樹脂に結合した錯体を得ることは出来たが、脱臭素化反応を効率よく行うためには更なる改善が必要であることも分かった。また、1分子中に光受容性の官能基を持つ環状配位子金属錯体の合成も行い、新しいいくつかの2核ルテニウムニッケル錯体を合成することが出来た。

以上の成果については、下記の学会発表や発表論文に詳細が記載されている。また、いくつかのデータについては現在論文執筆中である。

本研究を行うにあたり、本代表者の研究室所属学生の多くが、困難かつ時間がかかる合成や測定の実験を遂行してくれた。彼らに対

して心から感謝の意を表したい。また、本研究を行う機会を与えてくれた日本学術振興会に感謝いたします。

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 5 件)

- 1) Mochizuki K., Sugita T., Yamada F., Mochizuki N., Hayano K., and Ohgami Y.:
New bis(macrocyclic) dinickel(II) complexes obtained by oxidation of bis(5,7-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,7-dien-6-yl)dinickel(II) perchlorate
Inorg. Chim. Acta, **362**(4), 1204-1208 (2009).
- 2) Mochizuki K., Ishima Y., and Hayano K.:
Synthesis and structures of zinc complexes with new binucleating ligands containing alkoxide bridges, and their activities in the hydrolysis of tris(p-nitrophenyl)phosphate
Inorg. Chim. Acta, **362**, 2722-2727 (2009).
- 3) Mochizuki K., Ohgami Y., Mochizuki A., and Hayano K.:
Migration of 1,3-diazacyclohexane sub-rings in ring-contracted macrocyclic silver(I) complexes
Inorg. Chem. Commun., **12**, 1250-1254 (2009).
- 4) Mochizuki K., Sugita T., Kuroiwa S., Yamada F., Hayano K., Ohgami Y., Suzuki M., and Kato S.:
Synthesis of {15-benzyloxy-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triene} nickel(II) perchlorate and its analogs, and their catalytic behavior in reductive debromination of 1-bromo-4-*tert*-butylbenzene
Inorg. Chim. Acta, **363**, 3151-3157 (2010).
- 5) Mochizuki K., and Suzuki M.:
Photochemical dehalogenation mediated by macrocyclic nickel(II) complexes
Inorg. Chem. Commun., in press (2011).

[学会発表] (計 9 件)

- 1) 『環状トリアミンを架橋した二環状配位子の合成とその銅-酸素錯体』
(横浜市大院国際総合科学)今中裕佳子・古林龍作・内田好子・望月桂
第58回錯体化学討論会 金沢大学
2PA-021 (2008).
- 2) 『環状配位子-ニッケル錯体を用いた可視光照射によるハロゲン化アリーの脱ハロゲン化』
(横浜市大院国際総合科学)鈴木麻菜・望月桂
第58回錯体化学討論会 金沢大学
2PF-004 (2008).
- 3) 『ベンジル基が導入された環状配位子の合成およびそれらの銅酸素錯体』
(横浜市大院国際総合科学)加藤翔平・望月桂
第58回錯体化学討論会 金沢大学
2PA-060 (2008).
- 4) 『1,3-ジアザシクロヘキサンを持つ大環状配位子 - 銀(I)錯体』
(横浜市大国際総合・北海道教育大)望月桂・大神泰伸・早野清治
第59回錯体化学討論会 長崎大学
1PA-002 (2009).
- 5) 『ビピリジン架橋部を持つ二環状配位子の合成とその銅錯体』
(横浜市大生命ナノ)内田好子・望月桂
第59回錯体化学討論会 長崎大学
2PA-054 (2009).
- 6) 『大環状配位子—銅錯体の合成』
(横浜市大生命ナノ)大神泰伸・望月桂
第60回錯体化学討論会 大阪大学
2PA-055 (2010).
- 7) 『ビピリジン架橋部を持つ二環状配位子とその金属錯体』
(横浜市大生命ナノ)内田好子・望月桂
第60回錯体化学討論会 大阪大学
2PA-055 (2010).

8) 『光受容性金属錯体を持つ環状配位子—
ニッケル(II)錯体の合成』

(横浜市国際総合) 望月桂・鈴木麻菜・木
下愛子

第60回錯体化学討論会 大阪大学

2PA-054 (2010).

9) 『ベンジル基が導入された環状配位子—
銅酸素錯体』

(横浜市国際総合) 望月桂・加藤翔平・進
藤朋美

第60回錯体化学討論会 大阪大学

1PC-001 (2010).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

望月 桂 (MOTIDUKI KATURA)

横浜市立大学

生命ナノシステム科学研究・教授

研究者番号 : 60150562

(2) 研究分担者
()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :

