

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006-2008

課題番号：18350033

研究課題名 (和文) 硫黄骨格ポリピリジン金属錯体の協奏反応場形成と触媒開発

研究課題名 (英文) Formation of the concerted reaction field of sulfur skeletal poly-pyridine metal complex and its catalytic activity

研究代表者

木下 勇 (KINOSHITA ISAMU)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80128735

研究成果の概要：硫黄骨格の大環状ピリジン配位子、チアカリックス[n]ピリジン(n=3,4,6; Py<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, Py<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, 及び Py<sub>6</sub>S<sub>6</sub>)ならびにトリポッド配位子、トリスピリジルチオメタン(tptmH)を開発し、第一遷移金属錯体群の特異的性質を明らかにした。Py<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 配位子は低酸化状態を安定化し、銅錯体は空气中で、有用なオレフィンのアジリジン化反応の触媒となる。一方トリスピリジルチオメタン(tptmH)配位子前駆体は[Cu<sup>III</sup>Cl(tptm)]<sup>+</sup> となり初めての三角両錘型 Cu<sup>III</sup> 錯体を合成した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2007年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度	0	0	
年度	0	0	
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：錯体化学・有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：カルバニオン・トリスチオレート・有機銅・ポリピリジン錯体・大環状ピリジン

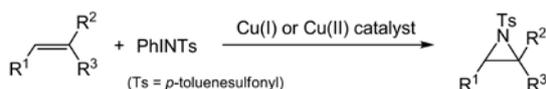
## 1. 研究開始当初の背景

本研究で展開している硫黄架橋ポリピリジン錯体の研究例は世界的にもその例がほとんどなく、その可能性はほとんど知られていなかった。われわれは世界に先駆け Cu(II)-C(sp<sup>3</sup>) 結合をもつ化合物を見出したが、これまでにこのような例はなかった。また、平面以外の Cu(III) 錯体は珍しくこの錯体の持つ意味も明らかではなかった。

## 2. 研究の目的

大環状ポリピリジンであるチアカリックス[3]ピリジン(Py<sub>3</sub>S<sub>3</sub>) 及びトリポッド型の配位子 トリスピリジルチオメタン(tptmH) を用いて、従来困難な触媒反応の効率の向上や、従来にない化合物群、物理的な現象、そして最も今日的な課題である、光合成プロセスの一端を明らかにすることを主たる目的とした。このことによって、

## 1 アジリジン化触媒の高効率化



2 新規な酸化状態など新規性のある錯体  
3 新規配位子の開発と安定カルベンの利用  
などを通じ新しい反応場の形成を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

チアカリックスピリジンは環状で3座を占め、金属錯体に有用な反応場を広く残している。このため多様な反応性が期待できる。さまざまな反応を検討していくうちにその銅錯体がアジリジン化に対して有効な触媒であることを見出した。予備的な実験で  $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{S}_3)]_2^{2+}$  がスチレンのアジリジン化を高い効率で触媒することを見出した。さらにこの錯体触媒は、他の高効率触媒に比べ 空気や水分の存在が触媒能力に影響を与えない。アジリジン化は構造選択性や不斉を誘起することによってより有用な反応となる。このためには反応メカニズムの詳細と構造選択性触媒の開発が必要である。このために、直鎖のポリピリジンである、2,6-ジチオピリジルピリジン(dtpp)を合成して、アジリジン化触媒を検討するとともに、モノあるいはジスルホキンド化不斉配位子を合成し、不斉アジリジン化を検討する。初期的な構造モデル、 $\text{Cu}(\text{btpp})\text{H}$  は Cu 周りのピリジン配置が不斉となると考えられる。そこで、スルホキンドの形で不斉を導入することで光学活性アジリジン化を遂行する。このプロセスはラセミ体の分割と不斉スルホキンド化触媒の双方を用いて検討する。

両親媒性、 $[\text{Cu}(\text{tptm})\text{X}]$  の集積と反応

$\text{Cu}(\text{II})\text{-C}$  結合を持つ化合物は極めて珍しい。本錯体  $[\text{Cu}(\text{tptm})\text{X}]$  の場合は炭素に結合している硫黄原子によってこの構造を安定化している。この  $\text{CS}_3^-$  ユニットの錯体の性質に大きく影響を与え、たとえば、 $[\text{Cu}(\text{tptm})\text{F}]$  のように、水とトルエンの双方に可溶性錯体が生成する。この錯体はジクロロメタン中からは水に対する水素結合で自己集積化して、水の2次元シート構造を造る。

そこで、アキシアル配位子に水との親和性のよいヒドロキシル基を導入し、水の多層構造の構築を狙う。また新規配位子を創出して、拡張構造をもつ次元性のある混合原子化状態を見出す。

有機銅は二価三価ともに興味ある錯体であるが、その例はきわめて少なく現在  $\text{Cu-C}$  ( $\text{sp}^3$ ) は本研究の例だけである。そこで、配位子をさらに展開して、一般的な  $\text{Cu-C}$  錯体の創出を狙う。

最後にこのような  $\text{M-C}$  の新展開として、ほかの第一遷移金属との反応を行い tptmH 配位子の有効性を検討するとともに、NHC カルベンを用いた新展開にもチャレンジする。

## 4. 研究成果

### (1). アジリジン化触媒

*Chem. Lett.* **37** 452 (2008)

オレフィンのアジリジン化は安価なオレフィンの有用化という面をもつ重要な反応である。本研究では  $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{S}_3)]_2^{2+}$  の持つ空気や湿度といった条件に左右されない触媒能力、比較的高いターンオーバー数を実証した。スチレンのアジリジン化では 0.5 mol% の条件下で、アジリジン化 94%、ターンオーバー数 (TON) 195, 0.1% で 44%、390 という値を得ている。この条件は空気中での値ということで、簡便なアジリジン化触媒反応が有効に進行することを見出した。

COOH などの電子吸引性の高い置換基をもつオレフィンではその収率は劇的に減少するが、この系では比較的高い収率で生成物が得られるよい触媒系であることが分かった。

### 表1 アジリジン化触媒反応

### (2) $\text{Py}_3\text{S}_3$ を用いた Rh(II) 錯体の純正ヤーンテラー転移

*Dalton Trans.* **2006** 1374

Rh(III) 錯体の  $\text{Py}_3\text{S}_3$  錯体では珍しい酸化状態である2価の Rh 錯体が安定に存在することを見出した。この錯体の単結晶はアニオンの種類、結晶サイトによって、異なった対称を持って結晶化する。 $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{Py}_3\text{S}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  はすべての Rh-N 結合のみかけの距離がほぼ等しい。これに対して  $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{Py}_3\text{S}_3)_2](\text{BPh}_4)_2$  ではアキシアル配位が伸びた形と縮んだ形とが共存している。3回軸を持つ Rh(II) は基底状態が対称より縮重しているので、真の意味でのヤーンテラー変形をして安定化すると予想される。この錯イオンでは高対称、テトラゴナルな伸長、収縮のすべてのケースが存在している。これらの X 線単結晶のデータは時間平均のものであり、そのデータの特別な解析、 $\Delta\text{MSDA}$  を要する。 $\Delta\text{MSDA}$  とは mean-square displacement amplitude (変位度の平均自乗) の略でこれを分析することで、特にヤーンテラー変形の内容を理解することができる。Rh-N 距離に対する  $\Delta\text{MSDA}$  値は錯体の見かけの対称の高いものと軸方向に縮んでいるものが大きな値となっている。これは動的ヤーンテラーの存在、さらには温度によるヤーンテラー転移の存在を意味している。

### 表2 $[\text{Rh}(\text{Py}_3\text{S}_3)_2]$ 錯体の Rh-N 結合の $\Delta\text{MSDA}$

Rh <sup>III</sup>	Rh <sup>II</sup> PF <sub>6</sub> 塩	Rh <sup>II</sup> BPh <sub>4</sub> 塩
2.103(4)[28]	2.181(4)[194]	2.397(2)[14]
2.089(3)[-2]	2.165(3)[156]	2.100(2)[62]

2.078(3)[70]		2.088(2)[-5]
2.084(3)[57]		
2.111(3)[6]		2.097(2)[24]
2.082(4)[107]		2.257(2)[229]
		2.211(2)[160]

Rh-NはÅ、 $[\Delta\text{MSDA}]$ は $10^{-4}\text{Å}^2$

Rh<sup>III</sup>はd<sup>6</sup>で基底状態は縮重しないためRh-N距離はほぼ等しく $\Delta\text{MSDA}$ も小さいと予想される。Rh<sup>II</sup>PF<sub>6</sub>では見かけ上ヤーンテラー変形していないが、実際は $\Delta\text{MSDA}$ が大きく動的ヤーンテラーの存在を予想させる。Rh<sup>II</sup>BPh<sub>4</sub>ではアキシカル方向に伸長しているイオンは $\Delta\text{MSDA}$ が小さいのに反して、収縮しているイオンではかなり大きな $\Delta\text{MSDA}$ を示している。これらの事実是一般にヤーンテラー変形はアキシカル方向への伸長が一般的であるという傾向を示唆していると分かった。このような純正ヤーンテラー変形をRh<sup>II</sup>錯体で観測したのはこれが最初の例である。そこでこの錯体の粉末ESRを測定すると、103K付近でヤーンテラー変形が顕著になり、dz<sup>2</sup>に電子の局在した、アキシカル伸長の形をとることが分かった。実際、この結晶の温度変化を測定すると、動的にディスオーダーしているPF<sub>6</sub>の回転が100K付近で停止し、それに伴って、空間群がC<sub>2/m</sub>→C<sub>2/c</sub>に相転移していた。

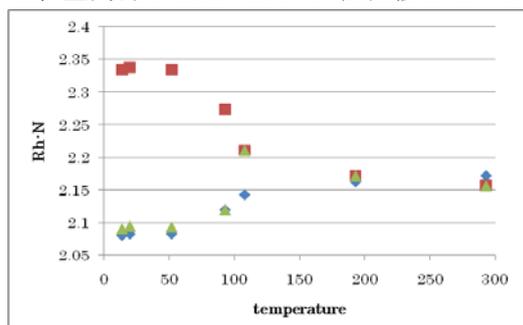


図1 Rh-Nの温度変化 相転移後大きくアキシカル伸長が見られる

### (3) 有機銅(II/III)錯体

#### ①[Cu<sup>III</sup>tptmCl]PF<sub>6</sub>

Angew. Chem. Int. Ed. 2006 45 6473-6476

銅錯体は生体中の酸素活性化やさまざまなカップリング反応で重要であるのみならず主要な中間体となっている。しかしCu(III)錯体については平面構造以外のものはほとんど知られていなかった。そのみならずCu-C結合をもつ錯体についての情報はほとんど得られていなかった。本研究ではCu(II)-Cを有する錯体群がきわめて可逆な酸化還元電位を有することに着目し、この錯体の合成・単離を試みた。

[Cu<sup>II</sup>tptmCl]は[Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]によって

容易に酸化することができ、熱的に安定な[Cu<sup>III</sup>tptmCl]PF<sub>6</sub>を単離することができた。この錯体の構造は基本的には[Cu<sup>II</sup>tptmCl]に類似しているが、特にCu-Nの距離が縮小している。

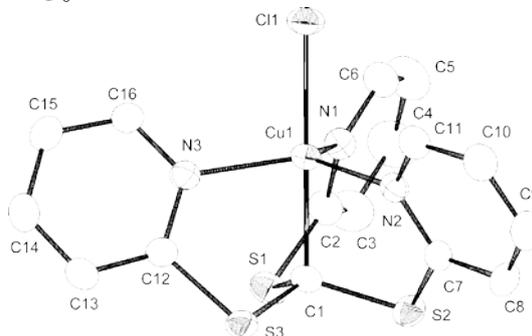


図2 [Cu<sup>III</sup>tptmCl]PF<sub>6</sub>中の錯イオン

この錯イオンはCu(II)のものよりより三角両錘に近づいている。可視部に強い吸収極大を持っているこれらの吸収極大は、DFT計算によっても配位子からdz<sup>2</sup>軌道への電子遷移であるとの帰属が可能であった。

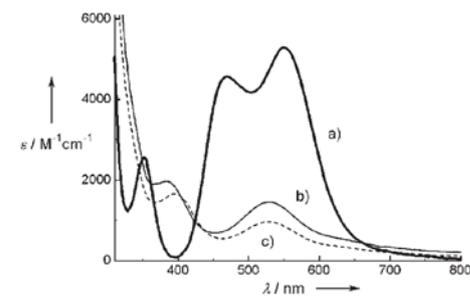


図3 a) [Cu<sup>III</sup>tptmCl]PF<sub>6</sub>の吸収スペクトル  
b) [Cu<sup>II</sup>tptmCl] c) [Cu<sup>III</sup>tptmCl]PF<sub>6</sub> + Cl<sup>-</sup>

得られた錯体はd<sup>8</sup>反磁性であり、NMRスペクトルの観測が可能であった。このNMRシグナルは少量のCl<sup>-</sup>イオンの存在でかなり広幅化し、等量のCl<sup>-</sup>が存在すると完全に消失した。この劇的な変化は八面体型常磁性錯体[Cu<sup>III</sup>(tptm)Cl<sub>2</sub>]の生成を予期させた。

そこで、パルスESRテクニックである2次元電子スピンニューテーション測定を行いガラス中ではS=1の状態が主であることを見出した。この状態は八面体型錯体のDFT計算によっても支持された。ここで詳細に検討されたCu(III)錯体の構造は、その後さまざまな錯体の標準として、広く引用されている。

#### ② [Cu<sup>III</sup>(tptm)X]<sup>+</sup> 錯体

tptmを用いるとCl<sup>-</sup>のみならずF<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>

についても錯体の単離が可能であった。

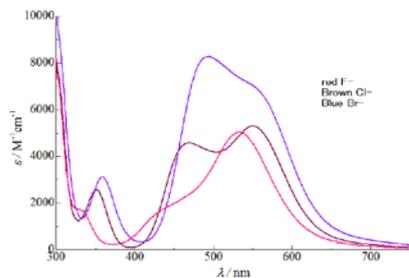


図4 [Cu(tptm)X]<sup>+</sup>の吸収スペクトル

これらの錯体ではどのハロゲン化物イオンが配位してもほぼ同領域に XMCT 電荷移動吸収を示すことが分かった。Cu-C の距離は軸配位子の種類に大きく影響を受け、F 錯体に対して、1.978(7), 1.993(7) Cl に対して、2.038(4), Br に対して 2.051(8), 2.053(13) とかなり大きな変化を示しており、Br>Cl>F の順にトランス効果の影響が大きくなっている。銅周りの三角両錘の対称性についても Br 錯体で最も対称性がよく、以下 Cl, F の順に対称性が悪くなっている。この影響のためか、[Cu(tptm)F]<sup>+</sup>は室温、ジクロロメタン中でかなり幅広い NMR を示し、温度上昇とともに幾分先鋭化した NMR シグナルとなる。これに対して、対称の高い Cl, Br は室温で通常の反磁性 NMR シグナルとなっている。

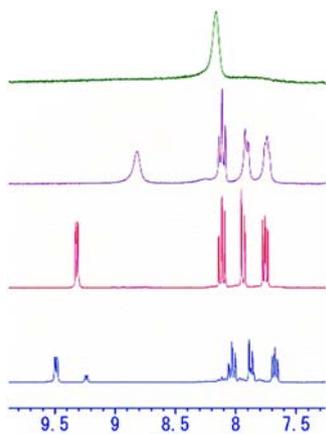


図5 [Cu(tptm)X]<sup>+</sup>の NMR (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

③ IceIII 類似の包摂水  
*Chem. Lett.* 32 2009 366

[Cu<sup>III</sup>F(tptm)]<sup>+</sup>は2次元クラスレートなどの構造を与えるなど、強固な水素結合による親水性を示すとともに、ピリジン間部分の疎水結合による新油性ももつ両親媒性である。このFをOH-で置換すると極めて大量の水を取り込み[Cu(OH)(tptm)]<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>に結晶化するこ

とが分かった。このとき、銅錯体と水の層は結晶(P2/a)の001面に平行に錯体の2重層と水の二重層が交互に層を形成している。このときの水の層は約5.7Åと動力学計算による結晶形成可能な層間距離6.0Åに近い距離であった。このときの氷の層の構造はきわめてIceIIIのそれに類似しており、層間では水素結合と、錯体層の疎水的な力によって、比較的強い圧力がかかった状態となっているような結果となった。

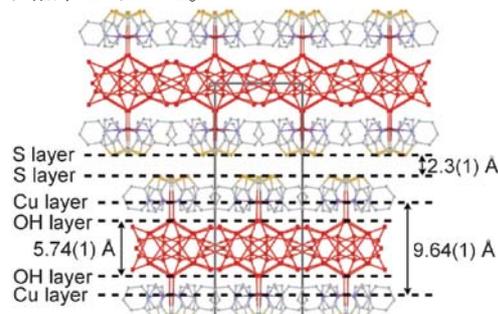


図6 [Cu(OH)(tptm)]<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>の構造

④ 光合成類似プロトン移動  
*Photosyn. Res.*, 2008. 95, 363-378

[CuF(tptm)]は強い水素結合をもち、また、容易に2次元的な包摂型化合物を形成する。この錯体は溶液中でもその傾向を持っており、光合成の還元パスのひとつであるキノン/ヒドロキノンの光還元を促進することが分かった。この反応は少量の水が存在すると、ほぼ100%の効率で、キノン/ヒドロキノンの変換が起こると同時にCu<sup>II</sup>からCu<sup>III</sup>への変換が生じている。このような化合物変換と還元を同時に行うためにはプロトン電子協奏的な酸化還元過程が必要である。このような変換はそれを介在する触媒の高い酸化還元可逆性が必要であるが、この系はそれを完全に満足していることが分かった。その水素結合ネットワークはX線構造解析によっても明らかとなり、この化合物群の両親媒性の利点を明らかとした。これにより第一遷移金属を用いた人工光合成還元過程の達成の足がかりとした。

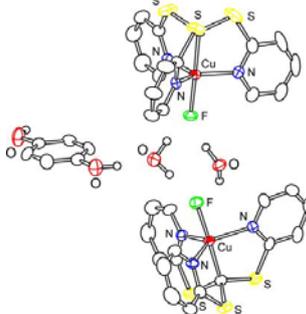
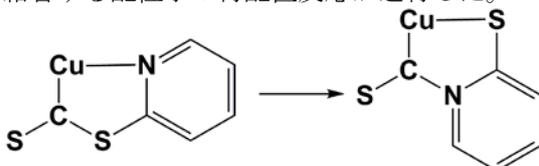


図7 ヒドロキノンを含む[CuF(tptm)]の構造

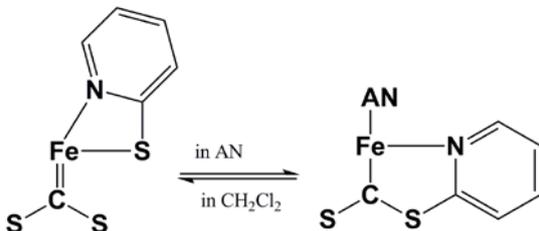
⑤ 第一遷移金属のtptm錯体の特徴  
Chem. Commun., 2008, 1314

Cu 錯体以外の第一遷移金属の特徴を調べる目的で、一連の M(II) 錯体の合成を検討した。配位子と金属酸化状態の関係を調べる目的で、 $d^{10}$  状態の Zn(II) をもちい、その酸化反応を検討した。酸化に不活性である亜鉛錯体の場合も Cu(II) と同じ付近に不可逆ではあるが、サイクリックボルタノメトリーに明瞭な酸化波を示すことが明らかとなった。DFT 計算で、この状態を再現すると、Zn-C 結合が極端に長く (2.7 Å) なること、酸化は配位子上の電子密度の減少として表現できることが分かった。

$[\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}(\text{tptm})]_2$  錯体は容易に合成可能で、しかもその酸化体  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{X}(\text{tptm})]_2^{2+}$  も単離が可能である。この結晶構造では、錯体はハロゲン架橋 2 核構造をとり、Ni 周りは 6 配位構造となっている。しかし溶液中の酸化還元反応を詳細に検討することにより、この酸化反応は単核構造に解離してから進行していることが明らかとなった。また、 $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}(\text{tptm})]_2^{2+}$  では、さらに tptm 配位子の S-C(中心) 結合が解裂しピリジンの N と C が結合する配位子の再配置反応が進行した。



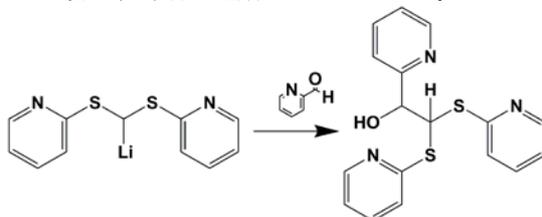
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{tptm})]$  の場合、特に  $\text{X}=\text{I}$  を用いると Ni の場合のように一つの C-S の解裂が進行するが、解裂した、ピリジンチオレートはそのまま配位し、かなり短い Fe=C 結合 (1.7 Å) の生成と 2 座配位しているピリジンチオールの双方が配位した構造となる。興味あることに、この構造はジクロロメタン中では安定であるが、アセトニトリル中ではカルバニオンへと解離平衡を起こすことを見出した。



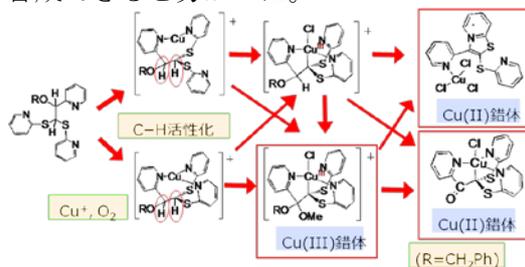
この反応はカルベンの求核反応を考える上で、きわめて重要な中間体となり、配位環境によるスイッチングとしての観点からも重要である。これらの錯体は低スピンで反磁性であるため、NMR による詳細な検討が可能である。

⑥ SSS から SSC 骨格へ

「 $\text{CuX}(\text{tptm})$ 」をはじめとする有機銅/遷移金属は、その特徴をなす配位カルバニオン周りの骨格環境が SSS であった。このため、配位子全体の不安定さと配位子に置換基をつけていくなどの多様性に限界があった。そこで次のルートでさまざまな SSC 配位子の作成に着手し、水酸基をエーテルあるいはアセチル保護し、錯体の合成をおこなった。



アセチル保護を行うと 1 段階で、生理活性の高いチアゾロ複素環が、またエーテル置換のものとの反応条件によっては、1 段階で Cu(III) 錯体あるいは安定な Cu(II) 錯体を合成できると分かった。



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 13 件すべて査読あり)

1. Compressed'' Icelike Structures between Molecular Films Comparable with Ice Phase III., Yuki Yoshida, Riichi Miyamoto, Takanori Nishioka, Hideki Hashimoto, Isamu Kinoshita *Chem. Lett.*, **38** 366-367 **2009**. (査読あり)
2. Ruthenium and Rhodium Complexes with Thiolate-Containing Pincer Ligands Produced by C-S Bond Cleavage of Pyridyl-Substituted Dibenzothiophenes Mayuko Shibue, Masakazu Hirotsu, Takanori Nishioka, Isamu Kinoshita *Organometallics* **2008**, **27**, 4475-4483 (査読あり)
3. A Thiocalix[3]pyridine Copper(I) Complex as a Highly Active Catalyst for the Olefin Aziridination Reaction Yuhei Tsukahara, Masakazu Hirotsu, Shin-ichi Hattori, Yoshinosuke Usuki, and Isamu Kinoshita, *Chem. Lett.*, **2008**(4), **37**, 452-453. (査読あり)

4. Synthesis and characterization of tris(2-pyridylthio)methanido Zn complex with a Zn-C bond and DFT calculation of its one-electron oxidized species, Ken'ichi Kitano, Naoto Kuwamura, Rika Tanaka, Ryoko Santo, Takanori Nishioka,\* Akio Ichimura and Isamu Kinoshita *Chem. Commun*, **2008**, 1314 - 1316 (査読あり)
5. Mimicking the Photosynthetic system with Strong Hydrogen Bonds to Promote Proton Electron Concerted Reactions', I. Kinoshita, H. Hashimoto, T. Nishioka, R. Miyamoto, N. Kuwamura, and Y. Yoshida, *Photosyn. Res.*, **2008**, 95, 363-378. (査読あり)
6. Sugar-Incorporated N-Heterocyclic Carbene Complexes, Takanori Nishioka, Teppei Shibata, Isamu Kinoshita *Organometallics* **2007**, 26, 1126-1128 (査読あり)
7. Diamagnetic-paramagnetic conversion of tris(2-pyridylthio)methylcopper(III) through a structural change from trigonal bipyramidal to octahedral. Santo, Ryoko; Miyamoto, Riichi; Tanaka, Rika; Nishioka, Takanori; Sato, Kazunobu; Toyota, Kazuo; Obata, Makoto; Yano, Shigenobu; Kinoshita, Isamu; Ichimura, Akio; Takui, Takeji. *Angew. Chem. Int. ed.* **2006**, 45, 7611-7614. (査読あり)
8. Thiocalix[3]pyridine produces a stable mononuclear rhodium(II) complex with mutual Jahn-Teller effect Rika Tanaka Hamazawa, Takanori Nishioka, Isamu Kinoshita, Takeji Takui, Ryoko Santo and Akio Ichimura, *Dalton Trans.*, **2006**, 1374-1376. (査読あり) 他 5 件

[学会発表] (計 5 7 件)

1. Naoto Kuwamura, Ken'ichi Kitano, Riichi Miyamoto, Yuki Yoshida, Masakazu Hirotsu, Takanori Nishioka, Akio Ichimura, and Isamu Kinoshita, "Electrochemical Properties of Multinuclear Carbonato Complexes" 15th International SPACC Symposium, Osaka, Japan, 20<sup>th</sup> November 2008
2. 大井秀隆、桑村直人、品田哲郎、大船泰史、廣津昌和、西岡孝訓、木下勇「C-H 活性化を伴うトリポッド型銅錯体の合成」第 58 回錯体化学討論会 金沢大学 (2008.9.20-22)
3. 桑村直人・北野健一・西岡孝訓・木下勇・市村彰男、カルバニオンが配位する二核

ニッケル(II)錯体の電極反応解析、第 57 回錯体化学討論会、2007.9.25-27、名古屋工業大学 (名古屋市)、1C-05

4. 山東良子・宮本利一・木下勇・市村彰男、カルバニオンが配位した三方両錘型銅 (III) 錯体の合成と反応、第 56 回錯体化学討論会、2006.9.16-18、広島大学東千田キャンパス (広島市)、2Ab07
5. 木下勇、稀な酸化状態を持つ金属錯体の合成戦略、第 56 回錯体化学討論会、2006.9.16-18、広島大学東千田キャンパス (広島市)、2S5
6. 木下勇、Cu(II)カルバニオン錯体によるプロトン電子協奏系の構築、日本化学会第 87 春期年会、2007.3.25-28、関西大学千里山キャンパス (吹田市)、1S3-05

他 4 7 件

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

木下 勇 (KINOSHITA ISAMU)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 8 0 1 2 8 7 3 5

##### (2) 研究分担者

西岡 孝訓 (NISHIOKA TAKANORI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号 1 0 2 7 5 2 4 0

廣津 昌和 (HIROTSU MASAKAZU) (2006 年度)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号 3 0 3 1 2 9 0 3

田中 里佳 (TANAKA RIKA) (平成 1 9 年度)

大阪市立大学・研究支援課

研究者番号 8 0 4 3 3 3 1 6