

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350027

研究課題名(和文) 未利用カルコゲン資源を反応剤に使う合成化学を実現する金属錯体の創成

研究課題名(英文) Creation of metal complexes that utilize naturally abundant chalcogen source as reactants in synthetic chemistry

研究代表者

杉本 秀樹 (Sugimoto, Hideki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00315970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：豊富に存在する天然資源を反応剤として、金属錯体との反応や金属錯体を触媒とする基質との反応を検討した。窒素系四座配位子を持つ単核ルテニウム二価錯体を合成し、これを触媒とするとノルボルネンへの硫黄原子挿入反応を達成した。モリブデン・タングステン酵素モデルとして、末端スルフィド基や末端セレニド基を持つ単核モリブデン・タングステン錯体を水素化硫化物イオンや水素化セレン化物イオンを原料として合成し、三級リンへの親電子反応性を調べた。四座配位子を持つ単核オスミウム錯体を合成し、過酸化水素を酸化剤とする触媒的アルケンのジオール化反応を開発した。

研究成果の概要(英文)：We examined reactions of metal complexes with naturally abundant chalcogen source and catalytic reactions in atom transfer between substrates and the chalcogen source. Mononuclear ruthenium(II) complexes having nitrogen containing tetradentate ligands were synthesized and employed as a catalyst in sulfur atom transfer from inorganic sulfur and norbornene. Mononuclear molybdenum and tungsten complexes having one terminal sulfide or selenido group were prepared as models of molybdenum and tungsten enzyme active sites, where hydrogensulfide and hydrogenselenide ions were used. Their atom transfer reactivity to triphenylphosphines was investigated. Mononuclear osmium complexes with nitrogen containing tetradentate ligands were synthesized and were revealed to catalyze 1,2-dihydroxylation of alkenes with hydrogen peroxide.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ルテニウム オスミウム モリブデン タングステン 硫黄 セレン 過酸化水素

1. 研究開始当初の背景

地球上の天然資源を直接の反応剤として合成化学に利用する酸化還元触媒を開発することは、物質循環や環境問題などの社会的なニーズから今後ますます重要な課題になると考えられる。中でも第 16 族元素であるカルコゲン (O, S, Se, (Te)) を含む有機化合物は、工業化学、農業化学、薬学、および材料科学分野との密接な関わりがあるため、それらの合成法の開発は最も重要な研究課題として古くから活発に研究されてきた。しかし、カルコゲン原子を有機物に挿入するためには、一度有機基質を活性化するか別の活性カルコゲン種を使う段階が必要であり、天然に豊富に存在するカルコゲン原料を有機基質に直接的かつ触媒的に導入する反応を達成した例はほとんどなかった。一方、生体系においては、遷移金属活性中心を有する金属酵素により、天然カルコゲン原料を用いてこのような反応が効率よく達成されている。鉄や銅を含む金属酵素では、分子状酸素 (O_2) を用いて、各種有機基質を酸化している。一方、活性中心にモリブデン (Mo) やタングステン (W) を含む金属酵素は、1) 水 (H_2O) を酸化的に活性化し、金属オキソ種を発生させて酸素添加反応を触媒するほか、2) 無機硫黄、硫化水素や無機セレンを活性化し、有機基質への硫黄やセレンの挿入反応を触媒している。金属酵素の活性中心をモデル化し、分子状酸素を活性化する試みは世界的に精力的におこなわれているが、後者の反応に関する研究は大きく遅れていた。また、Mo や W 酵素のモデル化において、アメリカ Harvard 大学 Holm 教授や大阪大学中村名誉教授らによる先行研究があるが、あらかじめ人工的に活性化した酸素供与試薬を用いる酸素添加反応のみが研究対象であった。さらに、これまでの硫黄/セレン金属錯体はアルケンやアルキンなどと反応しても、カルコゲン原子が金属から解離しないため、反応が完了しない。本研究代表者は、未利用である天然カルコゲン資源を反応剤とする Mo, W 酵素型のモデル錯体合成にいち早く着手し、 H_2O , H_2S , S₈, Se 由来の酸素、硫黄、セレンをクラスター化することなく単核構造を保持したまま Mo や W 錯体に導入するいくつかの手法を確立していた。

2. 研究の目的

これまで合成化学的に利用されてこなかったカルコゲン天然資源と脂肪族化合物、不飽和化合物とのワンポット反応により、直接的なカルコゲン官能基化を実現する金属錯体触媒を開発する。そのために、天然カルコゲン由来のオキソ、スルフィド、セレニド基を持つ金属錯体の合成ならびに化学的反応性と金属錯体の構造・電子状態との相関を解明する。合目的的に 1) 金属イオンの選択、2) 配位子構造の設計をおこ

なうことによって、金属錯体触媒を合成し、副生成物フリーで効率的かつ位置・立体選択的カルコゲン官能基化反応を達成する。

3. 研究の方法

これまでに合成してきたカルコゲンを有するモリブデン・タングステン錯体とさまざまな構造のアルカン、アルケン、アルキンとの反応を検討し、選択性と収率を求め、出発とする化合物の構造とそれに含まれるカルコゲン原子の反応性を明らかにする。ルテニウムやオスミウム錯体を用いた系では、スルフィド錯体やセレニド錯体の合成をおこない、アルケンへのジチオール/ジセレノール化や複素環合成へと利用する。加えて過酸化水素を酸化剤に用いた酸化反応系を構築する。金属錯体の構造と基質依存性や選択性との相関を明らかにし、基質適応範囲の検索をおこない、触媒系へと展開する。具体的には、本研究代表者が本課題開始時まで合成・発表した Mo, W 酵素モデル錯体を原料として、各種有機基質との量論反応を有機溶媒中、不活性雰囲気下でおこなった。使用したモデル錯体は可視～近赤外領域にモル吸光係数が 5,000 以上の強い電子遷移を示すため、紫外-可視分光光度計を用いてこれらの吸収波長や吸収強度の変化を追跡した。吸収スペクトルが変化した組み合わせについて、EI-MS および CI-MS 分析法、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフなどにより有機基質側の反応生成物を同定した。反応に用いるモデル錯体は、カルコゲン原子が解離すると安定種である 5 配位四角錐構造の M(IV) 種になると考えられたので、ESI-MS 分析によりその生成を確認した。また、M(VI) および M(IV) 錯体は共に反磁性であるため、NMR チューブ内での反応もおこない、積分強度比からも各生成物の収率を求めた。カルコゲン原子移動の選択性や収率が高かった組み合わせについて、滴定実験などをおこない、反応の化学量論を確認すると共に、滴定曲線のシミュレーションから平衡定数を計算した。さらに、反応の濃度依存性や温度依存性を先に述べた方法と同様に調べ、選択性や収率の向上を図った。反応に用いた錯体の金属-カルコゲン結合の強さを結晶構造から求めた M-E 結合長や赤外分光、共鳴ラマン測定から決定した $\nu(M-E) / \nu(M=E)$ 伸縮振動数などから評価し、カルコゲン原子の電子状態と反応性との相関を明らかにした。また、必要に応じて DFT 計算からフロンティア軌道の成分を決定し、カルコゲン原子の電子状態を定量化した。オスミウム錯体に関しては、トリス(2-ピリジルメチル)アミン (TPA) を配位子とする $[(TPA)Os^{III}(CF_3SO_3)_2]^+$ 錯体を合成し、錯体の結晶構造や各種分光学的性質を明らかにし、オスミウムおよび配位したカルコゲン原子の電子状態を調べる。合成した金属錯体とアルケンやアルキンと

の反応を主に検討し、生成物の選択性、収率などにおけるカルコゲンの種類の効果を明らかにした。また、DFT計算法により反応の推移を計算し、中間体構造や各エネルギーを見積もり実験結果との整合性をとった。その他の環状四座配位子を用いてキレート構造のさらなる安定化を図り、それらを持つ金属錯体を合成した。これまでも用いた手法によって、単離した錯体と基質との反応をおこない生成物を同定すると共に、錯体の結晶構造や各種分光学的性質を明らかにして、中心金属の電子状態と反応性との相関を調べた。さらに、反応性に対する速度論的考察も加え、反応機構の配位子依存性を検討する。オスmium錯体についても、環状配位子を適用し、同様に反応性を明らかとした。反応機構の解明は反応条件の設定や分子設計に対して重要な知見を与えるため、反応の選択性が高かった組み合わせについて、ストップフロー法により金属錯体の吸光光度の減少を追跡し、反応速度の金属錯体濃度依存性および有機基質の濃度依存性を決定し、反応速度式を求めた。また、その反応速度定数の温度依存性も検討し、各活性化パラメータ (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) を算出した。キレート配位子に導入した置換基Xの変化により、電子的効果のみを見積もることができるので、各速度定数の値と置換基との関係をハメットプロットから明らかにし、求電子的と求核的反応のどちらを律速段階に含んでいるかを決定した。パラ位の置換基効果をキレート配位子で得た結果と比較し、挿入されるカルコゲンのトランス位とシス位の配位原子のどちらが反応性に大きく影響を及ぼすかを明らかとした。これらの結果を錯体の酸化還元電位や $\nu(M-E)$ 振動数から説明し、反応性と諸物性との整合性をみた。さらに、カルコゲン挿入反応に対する立体効果も検討するため、単座配位子であるフェノール誘導体のオルト位にメチル基やイソプロピル基を導入して錯体を合成し、反応の速度論解析をおこない、結晶構造解析から求めた中心金属周辺の混み合いに基づいて反応性を考察した。炭素—炭素間の切断が律速段階に含まれる基質について、 ^{13}C - ^{13}C でラベルした基質を合成して速度論解析をおこない、結合エネルギーの増加と速度定数との関係を調べ ($k(^{13}C)/k(^{12}C)$)、結合の開裂様式 (均一開裂vs. 不均一開裂) を決定した。炭素—水素間の切断が律速段階に含まれる基質に関しては、C-H結合をC-D結合に変えた基質を合成し、 $k(D)/k(H)$ 効果を明らかにして、C—H結合の開裂様式を決定した。オスmium—カルコゲン錯体による添加反応に関しては、TPA配位子のピリジン環のパラ位に電子供与・求引基を導入した錯体を合成すると共に、オルト位に大きさの異なるアルキル基を導入して、速度論的実験をおこない、酸化還元電位や立体構造との相関を

明らかにした。また、必要に応じて反応の推移を計算して、中間体構造や各エネルギーを見積もり実験結果との整合性をとった。選択的かつ高収率でカルコゲンの挿入反応が実現したリード化合物・新カルコゲン錯体と基質との組み合わせについて、錯体：カルコゲン原料：基質の等量比を1：100：1000 (触媒1 mol%)、1：1000：1000 (触媒0.1 mol%)、1：50：50 (触媒2 mol%) に設定して触媒反応をおこなった。生成物の収率の反応時間依存性をガスクロマトグラフィーにより追跡し、収率が最高になる反応時間を決定したが、反応が遅すぎる場合は温度を上げて対応した。また、必要に応じて金属イオンを変え、カルコゲンとの結合性とカルコゲンの電子状態を制御する。得られた知見を触媒設計にフィードバックし、グラムスケールでも目的物を単離精製できる未利用カルコゲン資源を直接官能基化する触媒を構築した。

4. 研究成果

窒素含有四座配位子を持つ単核ルテニウム二価錯体を合成した。触媒量のルテニウム錯体存在下で無機硫黄とノルボルネンとの反応において二重結合部に硫黄が挿入された化合物を得た。量論反応からジスルフィド基で架橋された二核ルテニウム三価錯体が生成して反応が進行することを提案した。モリブデン・タングステン酵素モデルの系では、水素化スルフィドイオンやそのセレン誘導体を原料として末端スルフィド基やセレニド基を持つこれらの錯体を合成した。合成した錯体は三級リンへ親電子的原子移動反応を示した。また、その反応性はセレン>>硫黄であった。窒素含有四座配位子を持つオスmium三価錯体を合成し、これを触媒として、アルケンのジオール化反応をおこなった。酸化剤に過酸化水素を用いても触媒反応が進行したため、副生成物が生じない。酸化活性種をオスmium五価オキソ錯体であると特定し、反応機構を明らかにした。

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 17件)

・ H. Sugimoto, H. Tano, K. Suyama, T. Kobayashi, H. Miyake, S. Itoh, R. P. Mtei, M. L. Kirk, *Dalton Trans.* **40**, 1119-1131 (2011).

・ H. Sugimoto, H. Tano, H. Miyake, S. Itoh, *Dalton Trans.* **40**, 2358-2365 (2011).

・ H. Sugimoto, K. Kitayama, K. Ashikari, C. Matsunami, N. Ueda, K. Umakoshi, Y. Hosokoshi, Y. Sasaki, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **50**, 9014-9023 (2011).

・ H. Sugimoto, R. Tajima, K. Toyota, H.

Miyake, S. Itoh, *Chem. Lett.* **40**, 1146-1148 (2011).

・H. Sugimoto, M. Z. Ertem, S. Yamaguchi, A. Kunishita, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, C. J. Cramer, S. Itoh, *Dalton Trans.* **40**, 10326-10336 (2011).

・H. Sugimoto, K. Kitayama, S. Mori, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19270-19280 (2012).

・H. Sugimoto, S. Tatemoto, K. Toyota, K. Ashikari, M. Kubo, T. Ogura, S. Itoh, *Chem. Comm.* **49**, 4358-4360 (2013).

・H. Sugimoto, K. Hatokeda, K. Toyota, S. Tatemoto, M. Kubo, T. Ogura, S. Itoh, *Dalton Trans.* **42**, 3059-3070 (2013).

・H. Sugimoto, K. Ahikari, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **52**, 543-545 (2013).

・H. Sugimoto, K. Ashikari, S. Itoh, *Chem. Asian J.* **8**, 2154-2160 (2013).

[学会発表] (計 24 件)

・H. Sugimoto, K. Kitayama, S. Itoh, 第 61 回錯体化学討論会、岡山理科大学、2011 年

・杉本秀樹、第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、2012 年

・畠田康平、杉本秀樹、久保稔、小倉尚志、伊東忍、第 61 回錯体化学討論会、岡山理科大学、2011 年

・樋口亮史、杉本秀樹、伊東忍、第 61 回錯体化学討論会、岡山理科大学、2011 年

・芦刈健治、杉本秀樹、伊東忍、第 61 回錯体化学討論会、岡山理科大学、2011 年

・芦刈健治、杉本秀樹、伊東忍、第 44 回酸化反応討論会、大阪大学、2011 年

・畠田康平、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 92 回春季年会、慶応義塾大学、2012 年

・芦刈健治、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 92 回春季年会、慶応義塾大学、2012 年

・芦刈健治、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 92 回春季年会、慶応義塾大学、2012 年

・三上明音、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 92 回春季年会、慶応義塾大学、2012 年

・妻鳥友樹、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 92 回春季年会、慶応義塾大学、2012 年

・森聖治、杉本秀樹、伊東忍、第 62 回錯体化学討論会、富山大学、2012 年

・芦刈健治、杉本秀樹、伊東忍、第 62 回錯体化学討論会、富山大学、2012 年

・三上明音、杉本秀樹、伊東忍、第 62 回錯体化学討論会、富山大学、2012 年

・芦刈健治、杉本秀樹、伊東忍、第 45 回酸化反応討論会、名古屋市立大学、2012 年

・芦刈健治、三上明音、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、2012 年

・前田和紀、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、2012 年

・佐藤正典、杉本秀樹、伊東忍、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学、2012 年

・三上明音、杉本秀樹、伊東忍、第 63 回錯

体化学討論会、琉球大学、2013 年

・佐藤正典、杉本秀樹、伊東忍、第 63 回錯体化学討論会、琉球大学、2013 年

・前田和紀、杉本秀樹、伊東忍、第 94 回春季年会、筑波大学、2013 年

・杉本秀樹、芦刈健治、三上明音、伊東忍、第 94 回春季年会、筑波大学、2013 年

・金武孝幸、杉本秀樹、伊東忍、第 94 回春季年会、名古屋大学、2013 年

・佐藤正典、杉本秀樹、伊東忍、第 94 回春季年会、名古屋大学、2013 年

・前田和紀、杉本秀樹、伊東忍、第 94 回春季年会、名古屋大学、2013 年

・三上明音、杉本秀樹、伊東忍、第 94 回春季年会、名古屋大学、2013 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 0 件)

○ 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本秀樹 (すぎもとひでき)

研究者番号：

00315970

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし