

氏 名	西 浦 利 紀
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博甲第 240 号
学位授与の日付	2019 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文の題目	単核コバルト-混合配位子錯体の合成と酸素分子及び過酸化物の活性化
論 文 審 査 委 員	主査 神奈川大学 教授 引 地 史 郎 副査 神奈川大学 教授 上 田 渉 副査 神奈川大学 教授 岡 本 専太郎 副査 神奈川大学 教授 小 出 芳 弘 副査 神奈川大学 教授 本 橋 輝 樹

## 【論文内容の要旨】

生体内では触媒活性点に含む鉄イオンを含む酸化酵素によって、大気中の酸素分子を酸化剤として、きわめて温和な条件の下で、炭化水素類に対する酸素原子添加反応など、様々な有機化合物の酸化反応が効率よく進行している。このような酵素反応の仕組みを理解することは、高性能な酸化触媒を開発する上で重要な手掛かりとなるが、特に酵素反応の過程で発生する遷移金属-活性酸素錯体の化学的特性は、触媒性能の向上を図るうえで重要な知見である。このような遷移金属-活性酸素錯体の化学的特性の解明するため、人工的に合成された有機物配位子と遷移金属イオンからなる金属錯体の酸素分子や過酸化物に対する反応性の検討が行われている。周期表において鉄に隣接しているコバルトは鉄に類似した錯体化学的特徴を有していることから、コバルト-活性酸素錯体は酸化酵素における反応中間体の特性を考察する上で有益な研究対象である。本論文ではコバルトを中心金属とする単核錯体の酸素分子及び過酸化物に対する反応性に関する研究成果をまとめている。

本論文は全 6 章より構成されている。

“第 1 章 序論”では、では、生体内のヘム鉄及び非ヘム鉄酸化酵素あるいは酸素運搬体について概説し、更に本研究に関連の深い金属支持配位子やコバルト-活性酸素錯体、コバルト錯体を用いた過酸化物の活性化に関する研究事例について解説した後には本研究の目的を述べている。

“第 2 章 実験”には、本研究における実験手法の詳細を記載している。

“第 3 章 Co(II)-混合配位子錯体の合成及び Co(III)-superoxo 錯体における酸素親和性と配位子効果の相関”では、ピラゾールから構成された三座配位子( $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$ )と、イミダゾール類から構成された二座キレート配位子( $\text{L}^{\text{Ph}}$ )からなる Co(II)錯体の酸素親和性の支配因子の解明について述べた。3-2 節では Co(II)錯体の合成と同定について述べ、金属から遠く離れた部位に位置する置換基の電子的性質がコバルト中心の酸化還元電位に影響を与えることを見出した。3-3 節では新規 Co(II)錯体の酸素付加体が Co(III)- $\text{O}_2^-$ 錯体であると同定したことを述べた。3-4 節では  $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$  の電子的特性に応じて Co(III)- $\text{O}_2^-$ 錯体の安定性が変化し、配位子から金属への電子供与性を高めることで安定性が向上することを述べた。3-5 節ではコバルト錯体の酸素親和性を定量的に評価した。一連の Co(II)錯体

と Co(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>錯体の間の圧平衡定数や熱力学的パラメーターの変化量を求め、配位子に導入した置換基に由来する電子的性質と構造的性質の双方が酸素親和性の支配因子となっていることを明らかにした。

“第4章 単核 Co(III)-酸素錯体の反応性”では、第3章で述べた Co(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>錯体の反応性についての検討結果を述べた。4-2節では Co(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>錯体が水素原子供与体と反応することを明らかにし、ここで生成した錯体種が低スピン型 Co(III)-OOH 種であると同定したことを4-3節で述べた。4-4節では Co(III)-OOH 種の生成速度と2種類の配位子によりもたらされる立体及び電子的特性との相関について述べた。4-5節では Co(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種から Co(III)-OOH 種への変換反応はプロトン共役電子移動(PCET)機構によるものであると推測されることを述べた。4-7節では Co(II)錯体と超酸化物イオン(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)の反応により、過酸化物イオン(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)がコバルトに配位したと考えられる錯体種が生成することを見出した。

“第5章 ピラゾリル基を含まないアニオン性三座ボレート配位子に保持された単核コバルト錯体の合成と酸素分子活性化能の検証”では、第3章で用いた Tp<sup>Me2,R</sup>よりも電子供与性が高い配位子から構成される Co(II)錯体の酸素活性化能について検討した。5-2節ではオキサゾリンから構成された To<sup>Me2</sup>を配位子とする Co(II)錯体を合成し、その酸素捕捉能について検討したところ、To<sup>Me2</sup>配位子による立体障害のために酸素付加体が形成されないことを明らかにした。5-3節ではイミダゾールとオキサゾリンから構成された L<sup>Ox</sup>を配位子とする Co(II)錯体を合成し、これらが酸素捕捉能を有することを明らかにした。また酸素捕捉能を示さない Co(II)錯体[Co<sup>II</sup>(L<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>]に対して1-メチルイミダゾールを添加することで酸素捕捉能が発現することも明らかにした。5-4節ではカルベン炭素をドナー原子とする Tim<sup>Me</sup>を配位子とするコバルト錯体の合成を検討した。Tim<sup>Me</sup>の高い電子供与性を反映し、Co(II)イオンが大気中の酸素により速やかに酸化されて Co(III)錯体が生成することを明らかにした。また立体障害が小さい Tim<sup>Me</sup>配位子と、アセチルアセトナト(acac)配位子からなる heteroleptic 型錯体の分子構造決定に成功した。

“第6章 単核コバルト錯体の過酸化物を酸化剤とする炭化水素の酸化触媒活性”では、本研究で合成したコバルト錯体の炭化水素類に対する酸化触媒活性を検討した結果を述べた。過酸化物を酸化剤とするアルケン及びアルカンの酸化触媒を検討した。6-2節では、過酸化水素を酸化剤とした反応系について検討したが、コバルト錯体は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の速やかな分解を引き起こすことが判明した。6-3節では *tert*-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)を酸化剤とするアルケン酸化を検討した。いずれの Co(II)錯体を触媒前駆体としても、主たる生成物がアリル位酸化生成物であったことから、コバルト錯体が TBHP の分解反応を触媒して酸化活性種であるラジカル種を発生させているものと推測した。6-4節では *meta*-クロロ過安息香酸(*m*CPBA)を酸化剤とするアルカン酸化を検討し、最も高活性な錯体が Tim<sup>Me</sup>を配位子とする Co(III)-acac 錯体であることを明らかにした。6-5節では高い触媒活性を示した Tim<sup>Me</sup>を配位子とする Co(III)錯体と *m*CPBA との反応についての検討結果を述べた。heteroleptic 型 Co(III)-acac 錯体は、25°C で *m*CPBA と反応して熱的に不安定な錯体種を与えることが明らかとなり、前節で述べた触媒反応においてもこの不安定中間体が発生しているものと考察した。一方 Co(III)イオンに2分子の Tim<sup>Me</sup>が配位した homoleptic 型錯体と *m*CPBA との反応では、25°C において *m*CPBA 付加体と考えられる準安定な錯体種を形成するものの、この錯体種は35°C に昇温することで消失することが明らかとなった。この挙動は、homoleptic 型錯体が25°C では触媒活性を示さないものの、昇温することで触媒活性を発現することと一致しており、Co(III)錯体と *m*CPBA の相互作用を経て酸化活性種が発生するものと考察した。

“第7章 総括”では、本研究の成果を総括した。

## 【論文審査の結果の要旨】

本論文では、有機分子からなる金属支持配位子とコバルトイオンの組み合わせからなる単核錯体種の酸素親和性や酸化触媒特性について研究し、コバルトイオンの反応性が金属支持配位子の分子設計により制御されることを述べている。

二種類の金属支持配位子から構成されたコバルト錯体の酸素親和性が、配位子上の金属中心から離れた位置に存在する官能基の立体構造や電子的特性により制御されることを明らかにするとともに、コバルト-酸素付加体の詳細な同定を行い、生体内における酸素運搬体および酸化酵素や、合成化学的に有用な酸化触媒等の解析に有用な分光学的データを明らかにした。またこのコバルトに結合した酸素分子種の反応性も配位子の構造及び電子的特性が反映されることを明らかにしている。さらに金属支持配位子の精密な分子設計を行うことで、高い酸素親和性を示す新規コバルト錯体の創出に成功している。そして過酸化物を酸化剤とする炭化水素類の酸化反応に対するコバルト錯体の触媒活性について検討し、高活性触媒の構成要件について考察している。

以上の成果は、高機能触媒である酵素を模倣した触媒を設計・開発していく上で重要な知見である。酸化酵素における酸素分子活性化の過程のうち、第1および第2段階を人工的に再現し、これらの素反応過程を詳細に解析している。そして金属を支持する配位子について、緻密な分子設計を行うことで金属中心の酸素親和性や酸化剤活性化能を制御することが可能であることを実証している。すなわち、本論文は資源有効活用のための触媒化学の今後の進展に寄与するものであり、博士(工学)の学位論文として十分に価値のあるものと認められる。