

## 博士論文要旨

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

工学研究科 応用化学専攻 博士後期課程 3年 201670152

西浦 利紀 (指導教員: 引地史郎)

生体内では触媒活性点に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、極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上で大変重要な知見である。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。ところで、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。本研究では遷移金属種による酸素活性化機構の解明を目指し、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を検討した。

“第1章”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三座あるいは二座ボレート配位子やコバルト-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、本研究の目的を述べた。

“第2章”には、本研究で行った実験操作の詳細を記載した。

“第3章”では、ピラゾールから構成された三座配位子( $\text{Tp}^{\text{Me}_2\text{R}}$ )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  $\text{Co(II)}$ 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  $\text{Co(II)}$ 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  $\text{Co(II)}$ 錯体の酸素付加体が  $\text{Co(III)-O}_2$ -錯体であることを見出した。3-4節では  $\text{Tp}^{\text{Me}_2\text{R}}$ の電子的特性に応じて  $\text{Co(III)-O}_2$ -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明らかにした。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  $\text{Co(II)}$ 錯体と  $\text{Co(III)-O}_2$ -錯体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”では、第3章で述べた  $\text{Co(III)-O}_2$ -錯体の反応性についての検討結果を述べた。4-2節では  $\text{Co(III)-O}_2$ -錯体が水素原子供与体と反応することを見出し、4-3節ではここで生成した錯体種が低スピン型  $\text{Co(III)-OOH}$ 種であることを明らかにした。4-4節では  $\text{Co(III)-OOH}$ 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”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しないことが判明した。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 Co(III)錯体の分子構造決定に世界で初めて成功した。

“第 6 章”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(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TBHP, *m*CPBA)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(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)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 に昇温することで速やかに消失することを明らかにした。この挙動は、homoleptic 型錯体が 25°C では触媒活性が低活性であるものの、昇温することで高い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”では、本研究で明らかにした成果を総括した。