

報告番号	甲 第 13715 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Direct Oxidation of sp^3 C-H Bonds Catalyzed by Diazaporphyrin and Pyridinophane Metal Complexes**
(ジアザポルフィリンおよびピリジノファン金属錯体を触媒とする sp^3 C-H 結合の直接的酸化反応)

氏 名 西村 翼

論 文 内 容 の 要 旨

Chapter 1. Introduction

飽和炭化水素の直接的な官能基化は理想的な化学変換である。中でも sp^3 C-H 結合の直接的酸化反応は基本的かつ重要な化学変換の一つである。しかし、アルカンの C-H 結合の結合解離エネルギーは約 100 kcal/mol と大きく、その官能基化は容易ではない。一方、自然界ではシトクロム P450 やタウリンジオキシゲナーゼなどの酸化酵素が温和な条件下で C-H 酸化反応を行っている。これらの酸化酵素の多くは活性中心に遷移金属錯体を有しており、高原子価オキソ錯体が酸化活性種として作用している。そのため、酸化酵素の活性中心をモデルとした遷移金属錯体が多く開発されている。しかし、その反応性や安定性、選択性の点で課題が残されており、より効率的な触媒の開発が期待されている。

四つの配位性窒素をもつ四座配位子は剛直な配位形式をもち、高酸化状態の金属を安定化できることから、酸化反応触媒の配位子として広く研究されている。これらの四座配位子は反応場がシスの配位形式とトランスの配位形式に分類でき、それぞれで異なる選択性や反応性の発現が期待できる。このような背景から著者はより高い反応性および安定性をもつ触媒の開発を目指し、ピリジノファンおよびジアザポルフィリンを配位子にもつ金属錯体に着目した。本博士論文では、これら二つの配位子をもつ金属錯体を合成し、その立体的効果と電気的効果が触媒活性に与える影響について調べた。

Chapter 2. Synthesis, Properties, and Reactivities of Ruthenium(II) Carbonyl 5,15-Diazaporphyrins

ポルフィリンルテニウム錯体を用いた触媒的酸化反応は広く研究されており、アルケンのエポキシ化、アルカンの酸化、スルフィドの酸化に対して触媒活性を示す。中でも、電子不足なポルフィリン配位子を用いた場合に触媒の反応性および安定性が向上することが報告されている。本章ではポルフィリンの二つのメゾ位を窒素に置換した 5,15-ジアザポルフィリンを配位子にもつルテニウム錯体を合成し、その構造、電子的性質および反応性について炭素類縁体であるルテニウムポルフィリン錯体と比較した。FT-IR 測定により、カルボニルの伸縮振動を比較したところ、ジアザポルフィリン錯体は同じ置換基をもつポルフィリン錯体よりも高波数に、電子不足なポルフィリン錯体よりも低波数に観測された。これらの結果はジアザポルフィリン配位子が中心金属の電子密度を低下させていることを示唆している。次に、エチルベンゼンの触媒的酸化反応や 4-クロロスチレンの触媒的エポキシ化反応を検討したが、ジアザポルフィリンルテニウム錯体は残念ながら触媒活性を示さなかった。そこで、ジアザポルフィリンルテニウム錯体と *m*CPBA との化学量論反応を検討したところ、オキソ錯体の生成が確認できなかった。以上、本章ではジアザポルフィリンルテニウム錯体の合成を行い、種々の測定から配位子の電子不足な性質が中心金属の電子密度を低下させていることを明らかにした。

Chapter 3. Iron(III) 5,15-Diazaporphyrin Catalysts for the Direct Oxidation of C(sp³)-H Bonds

本章では Chapter 3 で得られた知見をもとに、ジアザポルフィリン鉄錯体による sp³ C-H 結合の触媒的酸化反応を検討した。触媒として *meso* 位にメシチル基 (**1a**) だけでなく、電子求引性基であるペンタフルオロフェニル基 (**1b**) および 2,6-ジクロロフェニル基 (**1c**) をもつジアザポルフィリン鉄錯体を合成した。電気化学測定より、錯体 **1a** の第一酸化電位および第一還元電位は同様の置換基をもつテトラメシチルポルフィリン鉄錯体 (**2a**) よりも高電位側で観測され、錯体 **1b** において最も高い電位が観測された。また、電位の溶媒依存性および電解吸収測定より、錯体 **1** の第一酸化電位は配位子由来、第一還元電位が鉄由来であることを明らかにした。これらの結果はジアザポルフィリン配位子が中心金属の電子密度を低下させていること、および配位子が酸化されにくくなっていることを示唆している。次に、エチルベンゼンを基質とするアルカンの直接的酸化反応を検討した。その結果、錯体 **1a** は錯体 **2a** より高い触媒回転数で生成物を与えた。さらに、錯体 **1** はシクロオクタンやアダマンタンの酸化反応の触媒としても有効に作用した。エチルベンゼンの酸化反応において、アルコールおよびケトンの生成量を反応時間ごとに追跡したところ、錯体 **1a** の方が錯体 **2a** より初速度が早く、また安定性も高いことが明らかとなった。反応機構に関する知見を得るために、錯体 **1a** と酸化剤であるヨードシルベンゼンとの化学量論反応を行ったところ、ジアザポルフィリン鉄錯体のヨードシルベンゼン付加体 (**3**) が吸収スペクトル

および質量分析から観測され、室温の溶液中でも安定に存在した。また、この溶液にテトラリンを添加したところ、酸化体であるアルコールが生成するとともに、錯体 **1a** が再生した。このことは系中で付加体 **3** から酸化活性種であるオキソ錯体が発生し、酸化反応が進行していることを示唆している。通常、オキソ錯体はその反応の高さ故に配位子の分解が問題となっている。一方、本反応では安定な付加体 **3** が生成し、系中で徐々に酸化活性種であるオキソ錯体が生成することで反応が進行する。その結果、オキソ錯体の過剰な生成を抑制することができ、触媒の分解を防いでいると考えられる。以上、本章では、ジアザポルフィリン鉄錯体の電氣的性質の解明および触媒活性を評価し、類似のポルフィリン鉄錯体よりも高い触媒回転数を示すことを明らかにした。これらの結果はポルフィリン骨格へのヘテロ原子の導入が、酸化触媒を設計する上で有効に作用したことを示した点で重要な知見である。

Chapter 4. Iron Hexamethyl-5,15-Diazaporphyrin: Synthesis, Structure, and Catalytic Use for Direct Oxidation of sp^3 C-H Bonds

Chapter 3 ではジアザポルフィリン鉄錯体が炭素類縁体のポルフィリン鉄錯体より高い安定性を示すことを明らかにした。しかし、本反応系でも失活過程を完全に抑制できてはいない。その失活過程の一つとして錯体が酸素で架橋した μ -オキソ錯体の形成が確認されており、これはジアザポルフィリン配位子周りの低い立体効果に起因する。そこで本章では、ジアザポルフィリンの β 位にかさ高い置換基を導入することで錯体の二量体の抑制を期待して、3,7,10,13,17,20-ヘキサメチル-5,15-ジアザポルフィリン鉄錯体 **4** を設計した。一方で、配位子の前駆体となるテトラブロモジアザポルフィリンフリーベースの選択的な合成手法はこれまで報告されていない。そこで今回はテトラブロモジピリンを出発原料としてジアザポルフィリンを合成することで、対応するテトラブロモジアザポルフィリンフリーベースを選択的に得ることに成功した。このブロモ基はパラジウム触媒によるカップリング反応により収率良くメチル基へと変換することができた。合成した鉄錯体 **4** を用いたシクロオクタンを基質とする触媒的酸化反応を検討したところ、錯体 **1a** より高い触媒回転数を与えた。そこで、この反応についてアルコールとケトンの生成量の時間変化を追跡したところ、反応の初速度は錯体 **1a** と錯体 **4** で同程度であったものの、錯体 **4** はより高い安定性を示した。この結果は、当初の設計通りジアザポルフィリン鉄錯体の反応性を維持したまま、安定性を付与できたことを意味している。

Chapter 5. Cationic Nickel(II) Pyridinophane Complexes: Synthesis, Structures and Catalytic Activities for C-H oxidation

ピリジノファン配位子はピリジル基とアミノ基がメチレンで架橋された環状の四座配位子であり、金属に対して安定な *cis* 配位構造を与える。さらに、アミノ基上に様々な置換基を導入することが可能であり、反応場の立体的制御が可能である。そこで本章では窒素上

にメチル基 (5a)、ベンジル基 (5b)、2,6-ジクロロベンジル基 (5c)、*tert*-ブチル基 (5d)、1-アダマンチル基 (5e) をもつ置換基をもつピリジノファンニッケル錯体を合成し、その構造を調べた。さらにアルカンの触媒的酸化反応を行い、その触媒活性を評価した。合成したカチオン性ニッケル錯体の構造は単結晶 X 線構造解析により分析したところ、結晶中でアセテートイオンが η^2 配位した単核構造とアセテートイオンが架橋した二核構造の二種類が観測された。そこで、溶液中の構造を明らかにするために FT-IR 測定によるカルボニルの伸縮振動を分析した。その結果、溶液中ではすべての錯体において単核構造に由来するカルボニルの伸縮振動が得られた。次に、シクロオクタンを基質とする触媒的酸化反応を検討した。その結果、錯体 5a-5c において速やかに反応が進行し、特に 1c を用いた時に最も高い触媒回転数を示した。これとは対照的に、錯体 5d-5e では反応が進行しなかった。反応機構に関する知見を得るために、酸化剤である *m*CPBA から生成する *m*CBA とクロロベンゼンの生成量を分析した。その結果、錯体 5c を触媒とするシクロオクタンの酸化反応において *m*CBA とクロロベンゼンがそれぞれ 15%、51%の収率で得られた。これらの結果は錯体 5と *m*CPBA との反応において、主に *m*CPBA の O-O 結合のヘテロリシス開裂が生じ、ニッケルオキシル錯体が生成する機構を示唆している。以上、本章では傘高さの異なるニッケルピリジノファン錯体を合成し、反応場の立体的かさ高さが反応性に大きく影響することを明らかにした。

Chapter 6. Summary of This Thesis

以上、本博士論文研究では、ピリジノファンおよびジアザポルフィリンを配位子にもつ金属錯体の合成、構造およびアルカンの酸化に対する触媒活性について評価した。錯体の電子的効果(Chapter 2, 3)と骨格外周部の修飾(Chapter 4)および反応場周辺の立体効果(Chapter 5)が反応性と安定性に大きく影響することを明らかにした。以上の結果は、シスおよびトランスの反応場をもつ遷移金属錯体の触媒設計に重要な知見を与えるものであると考えている。