

博士学位論文審査要旨

2018年 2月 13日

論文題目： O-O結合開裂と基質酸化に最適化された高機能性二核金属錯体の開発に関する研究

学位申請者： 辻 朋和

審査委員：

主査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 小寺 政人

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 東 信行

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 水谷 義

要 旨：

メタンやベンゼンなどの高難度酸化基質の選択的酸化反応の開発は、工業化学や合成化学における大きな目標の1つである。一方、金属酵素は酸素分子のO-O結合を開裂させ、反応性の高い酸化活性種を生じ、温和な条件下でこれらの反応をスムーズに進行させている。本論文では、金属酵素の高い反応性を模倣したバイオインスパイアード金属錯体を開発し、これを用いて酵素の酸素活性化機構の解明と高性能酸化触媒の開発を目指している。序論の第1章に続いて、第2章では、分子内にピリジン環を6個もつ二核化配位子である6-hpaの二核鉄錯体を用いて過酸化水素(H₂O₂)との反応によりO-O結合開裂を含む活性種生成機構を明らかにし、anti配向の高スピン二核鉄(IV)オキソ錯体が従来の錯体の620倍酸化活性が高いことを示した。第3章では可溶性メタンモノオキシゲナーゼの活性中心のcarboxylate-rich環境を模倣したBPG₂E配位子を新たに合成し、BPG₂E配位子の二核鉄錯体によるO-O結合開裂による酸素活性化機構を解明した。第4章では、6-hpaの二核銅錯体を触媒として用いてH₂O₂を酸化剤としてベンゼンの直接酸化による選択的フェノール合成に成功した。この反応の触媒回転数は12550であり、高い酸化活性を持つ活性種の生成を明らかにした。第5章では、第4章の反応で生じる酸化活性種の反応性の制御を目的として6-hpa配位子のペンダントピリジル基に電子求引性または電子供与性の置換基を導入した6-hpa^R配位子を合成し、さらに6-hpa^Rの二核銅錯体を触媒として用いてH₂O₂によるベンゼン酸化を行い、フェノール生成速度が置換基のハメット則に従うことを見出した。この結果は酸化活性種がラジカル性を持つ求電子種であることを証明した。またベンゼンの直接酸化による選択的フェノール合成のための高性能酸化触媒の開発に新たな知見を与えた。

以上、本研究は、二核金属錯体が触媒する過酸化水素の活性化によって生じる酸化活性種を明らかにするとともに、メタンやベンゼンなどの高難度酸化基質の効率的な酸化を実現する高性能酸化触媒の開発に新たな知見を与えるものとして重要である。よって、本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2018年 2月 13日

論文題目： O-O 結合開裂と基質酸化に最適化された高機能性二核金属錯体の開発に関する研究

学位申請者： 辻 朋和

審査委員：

主 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 小寺 政人

副 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 東 信行

副 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 水谷 義

要 旨：

本論文提出者は、理工学研究科応用化学専攻博士前期課程を修了している。本論文の主たる内容は、*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 777 (1 編), *Chem. Eur. J. (Hot Paper)*, **2016**, 22(17) 5926 (1 編), *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 2282 (1 編)に既に掲載され、十分な評価を得ている。2018年1月20日午後1時00分より約1時間30分にわたって提出論文に対する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、活発な質疑応答がなされたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに講演終了後、審査委員により論文に関する諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な学力を確認できた。また論文提出者は、英語による論文発表や語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められる。よって総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目：O-O結合開裂と基質酸化に最適化された高機能性二核金属錯体の開発に関する研究

氏名：辻 朋和

要旨：

生体内では生命維持のためにさまざまな酸化反応が行われている。それらの反応は多種多様な金属酵素により高効率/高選択的に触媒されている。近年、高選択的な生体内酸化反応が注目されており、酸化反応を触媒する金属酵素の活性中心の構造や反応機構を解明することを目的とする研究が盛んに行われてきた。その研究手法の一つとして、生体内に存在する金属酵素の活性中心を模倣した低分子量のモデル錯体を合成して生体内における金属の役割およびその活性中心の構造や機構を明らかにする試みがある。低分子量で単純な構造を持つ金属錯体は適切な配位子を選択することで活性中心の構造や電子状態を模倣することが出来、不安定な生体酵素と比較して扱いやすいという利点がある。これらの研究から生体類似の高機能性金属錯体触媒が開発される可能性は高い。もし低分子量の金属錯体を用いて酸化酵素の機能モデル構築を行うことができたならば、金属酵素が触媒する酸化反応の機構解明だけでなく、合成化学や工業利用における新たな応用の可能性を提案できるはずである。今回、生体内酸化反応を触媒する様々な金属酵素の中で活性中心の2つの金属でO₂を活性化する二核金属酸化酵素に注目し、この構造と機能を模倣した高機能性金属錯体の開発を行った。本論では、我々の研究室が独自に開発した1,2-bis(2-pyridyl)ethane部位を有する様々な二核化配位子の金属錯体が発現する双安定性に注目し、これらの錯体が触媒する高難度基質の一原子酸素化やその酸素活性化機構の解明を目指した。第1章では、本論文の研究背景とモデルとなる二核金属酸化酵素について記述する。

第2章では上記の6-hpa配位子(1,2-bis[2[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-6-pyridyl]ethane)の二核鉄(III)錯体[Fe₂(μ-O)(H₂O)₂(6-hpa)](ClO₄)₄ (**1**)とH₂O₂の反応でペルオキシ二核鉄(III)錯体**1a**を生成させた。**1a**のO-O結合開裂により生じるhigh-spin (S = 2) μ-オキシジオキシ二核鉄(IV)錯体**1b**の生成機構、基質との反応の速度論的解析、DFT計算、大きなC-H結合開裂活性、大きなKIE、**1**が触媒するアルカン水酸化反応などについて記述する。

第3章では6-hpa配位子の4つのペンダントピリジル基の2つをカルボキシ基に置換したH₂BPG₂E配位子(1,2-bis[2-(N-2-pyridylmethyl-N-glycinylmethyl)-6-pyridyl]ethane)を用いて二核鉄(III)錯体[Fe₂(μ-O)(H₂O)₂(BPG₂E)](TfO)₂ (**2**)を合成した。この二核鉄錯体**2**とH₂O₂の反応で生じるペルオキシ二核鉄(III)錯体**2a**、そのO-O結合開裂によって生じるhigh-spin (S = 2) μ-オキシジオキシ二核鉄(IV)錯体**2b**の分光学的検出、アルケンのエポキシ化反応、DFT計算、二核鉄に及ぼすカルボキシラトドナーの効果などについて記述する。

第4章では、6-hpa配位子の二核銅(II)錯体[Cu₂(μ-OH)(6-hpa)](ClO₄)₃ (**3**)、単核化配位子tmpaの単核銅(II)錯体[Cu(MeCN)(tmpa)](ClO₄)₂ (**4**)が触媒するH₂O₂を酸化剤とするベンゼンの選択的水酸化反応を行った。**3**を触媒としてMeCN中、50°Cで反応を行い、触媒回転頻度1010 (h⁻¹)、触媒回転数12550回、ベンゼン変換率22%、フェノール選択性95%を達成した。単核銅錯体**4**との比較から**3**は5.3倍触媒活性が高いことが明らかになり、6-hpa配位子が作り出す二核銅による特異的な反応の加速を見出した。また各種分光学的測定、DFT計算、様々な基質の相対反応性や位置選択性などから酸化活性種の構造や反応機構を推定したことを記述する。

第5章では、**3**の側鎖ピリジル基の4位に様々な電子供与性基、電子求引性基を導入した二核銅(II)錯体[Cu₂(μ-OH)(6-hpa)](ClO₄)₃ (**3^R**) (R = 4-NO₂, 4-CN, 4-*tert*Bu, 4-OMe-3,5-Me₂)を合成

して、キャラクタリゼーションを行い、ベンゼンの水酸化反応に及ぼす電子効果を検証した。C
V測定、触媒活性の評価、ハメットプロット、各錯体の **benzene** 濃度依存性に基づいて、配位子
の電子効果が触媒活性や反応機構に及ぼす影響について記述する。