

# 高選択的炭化水素酸化反応のための分子認識部位を有する遷移金属錯体触媒の開発

## Synthesis of Transition Metal Catalysts with Molecular Recognition Sites and Their Application toward Highly Selective Hydrocarbon Oxidation

研究代表者 九州大学理学部化学科 助手

小島隆彦

Research Associate, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University  
Takahiko KOJIMA

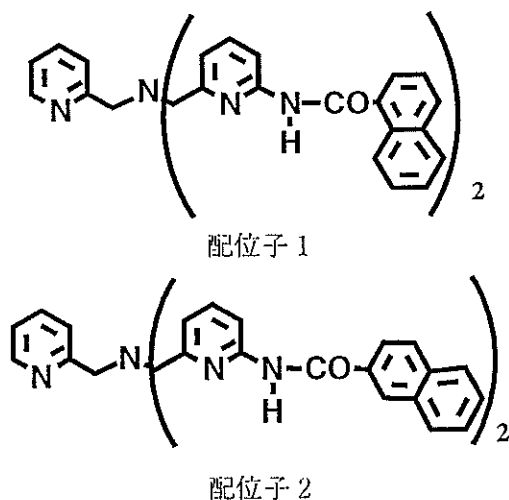
Ruthenium complexes having tripodal pyridylamine ligands with molecular recognition sites were prepared and characterized. Ligands synthesized for this project have two 1-naphthoyl (1) or 2-naphthoyl (2) groups at 6-positions of two pyridyl moieties of TPA (tris(2-pyridylmethyl)amine) connected with stable amide bonds. In the case of 1, we obtained two complexes: a Ru(II) dimer (3) and a Ru(III) dimer (4). Characterization for these complexes revealed that 3 included one aromatic guest molecule but 4 did not.

### 1. 研究目的

酵素反応において見られる分子認識、すなわち酵素-基質アダクト形成は、その酵素の基質選択性および位置選択性を発現するために必要不可欠な反応過程である。そのため酵素の活性中心の近傍には、水素結合、立体障害、疎水性相互作用などを通じて反応を制御するアミノ酸残基が存在し、活性中心に接近した反応基質に対する識別を行い、続いて活性種による基質の化学変換が行われる。そこで本研究では、このような酵素反応に学ぶ化学として、活性中心に遷移金属イオンを有する金属蛋白質を意識した、分子認識部位をその配位子上に有するルテニウム錯体の合成とキャラクターゼーション、及びそれらを利用した炭化水

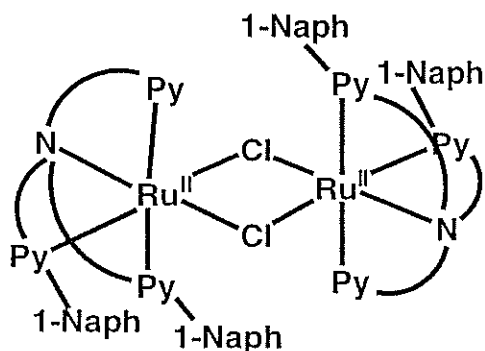
素、特にアルカンの高選択的酸化反応系の構築を目的とする。

### 2. 研究経過



1-ナフトイル基(1)もしくは2-ナフトイル基(2)を2つのピリジン環上の6位に有するTPA(tris(2-pyridylmethyl)amine)誘導体の合成は、2-amino-6-methylpyridineを出発原料としてbis(2-amino-6-methylpyridyl)(2-pyridylmethyl)amine (6,6'-diamino-TPA)を経て、それを各塩化ナフトイルと反応させて得た。これは $\pi-\pi$ 相互作用を認識作用とする分子認識を行うための配位子である。

配位子1と $cis-[RuCl_2(DMSO)_4]$ との反応によりルテニウム錯体の合成を行い、ビスクロロ架橋Ru(II)複核錯体を得た。この錯体は一分子の1-メチルナフトイルを抱接していることが示唆された。下に錯体の推定構造を示す。

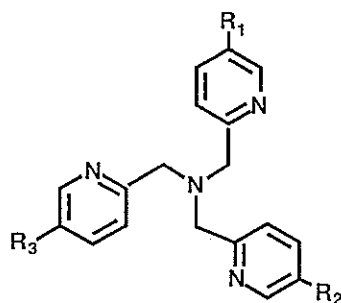


抱接されたゲスト分子がどのような状況にあるのかは今後この錯体のX線結晶構造解析により明らかにする予定である。

一方、配位子1を用いてRu(III)錯体の合成を行ったところ、同様の二核錯体と考えられる常磁性化合物が得られた。しかしながら抱接現象は見られなかった。この錯体

の磁化率を測定したが、そのデータが $S=1$ の状態としては表現されなかった。この錯体に関しても結晶解析による構造決定が必要である。

以上に述べた分子認識錯体に関する研究と平行して、ルテニウム-TPA錯体の性質の理解のため、TPA及びそのピリジン環の5位にメチル基を有するRu(II)及びRu(III)錯体群を合成し、そのキャラクタリゼーシヨ

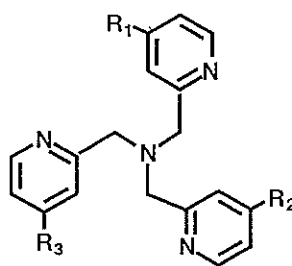


$R_1=R_2=R_3=H$ ; TPA (L1)

$R_1=R_2=R_3=CH_3$ ; 5-Me<sub>3</sub>-TPA (L2)

$R_1=H, R_2=R_3=MeO$ ; 5-(MeO)<sub>2</sub>-TPA (L3)

$R_1=R_2=H, R_3=CONMe_2$ ; 5-CONMe<sub>2</sub>-TPA (L4)



$R_1=R_2=H, R_3=COOEt$ ; 4-COOEt-TPA (L5)

$R_1=H, R_2=R_3=COOEt$ ; 4-(COOEt)<sub>2</sub>-TPA (L6)

図1. 電子的効果のためのTPA誘導体.

ンをX線結晶解析、 $^1\text{H}$  NMR、電気化学測定、及び分子軌道計算により行った。その結果ルテニウム-TPA錯体の安定化には、ルテニウム中心からピリジン環への $\pi$ 逆供与と三級アミノ基による $\sigma$ 供与の協同効果が重要であることが明らかとなった。

さらに、*m*-chloroperbenzoic acid (MCPBA)を酸化剤とするRu(III)-TPA錯体触媒によるアルカン酸化反応における選択性に関して、図1に示すようなTPAのピリジン環上の4位及び5位に導入された置換基の電子的効果について、5種類の錯体([RuCl<sub>2</sub>(Ligand)]ClO<sub>4</sub>)を合成して検討を行った。その結果、アダマンタン酸化反応における3級/2級比と錯体触媒のRu(III)/Ru(IV)の酸化還元電位との間に直線的相関性があることを見出した。(図2.)

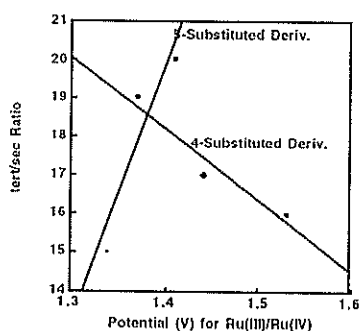


図2. アダマンタン酸素化反応における選択性(3級/2級比)と錯体触媒のRu(III)/Ru(IV)酸化還元電位の相関。

このことはアルカン酸化反応においてRu(IV)-TPA錯体種が関与することを示して

いる。さらに興味深いことに、その電子的効果が、4位と5位とでまったく逆の傾向を示すことが明らかとなった。このような現象は未だ前例のないことであり、きわめて重大な発見であると考えている。

最後に、以前報告したルテニウム-TPA錯体を用いたアルカンの酸化反応をMCPBAを用いて行う際に塩化アルキルが生成する反応について、この塩素化反応が錯体によらず進行する新しいラジカル反応であることを見出した。4級アンモニウムハライド存在下で、MCPBAを酸化剤としてアルカンは非常に効率的かつ選択的にモノハロゲン化され、その活性種がハロゲンラジカルであることを示した。

### 3. 研究成果

本研究において最も有意義であったことは6,6'-diamino-TPAからアミド結合を介して任意の分子認識部位を有するTPA誘導体の合成経路を確立できたことである。また各種Ru-TPA錯体の合成方法も、ある程度確立できたことである。このことは今後のRu-TPA錯体に依るさまざまな反応系の構築に重大な意味をもつ。

さらに、TPA配位子に各種置換基を導入することにより、アルカン酸化反応における選択性(反応性)に対する前例のない電子的効果を見出した。同時にMCPBAを共酸化剤とするRu-TPA錯体触媒による酸化反応がルテニウム錯体種が関与する反応であ

ることを証明した。

#### 4. 今後の課題と発展

我々が開発したルテニウム錯体に依る分子認識がどのような形態で行われているかを理解するためには、そのアダクトのX線結晶構造解析が必要不可欠である。今最も必要なことはアダクト及びホスト錯体の結晶解析を行うことである。特にRu(III)錯体に関しては常磁性であるためNMRによる議論は困難である。

今回行った錯体合成において、Ru(II)錯体とRu(III)錯体とでゲスト分子に対する挙動がことなるのではないかとということが示唆された。このことは有機分子による分子認識と異なり、中心金属の酸化還元によりその分子認識作用を制御できるのではないかとという新たな展開を期待させるものである。

今後の展開については、上に述べた $\pi-\pi$ 相互作用レセプター錯体を用いて、芳香族化合物と脂肪族化合物の酸化反応における選択性を検証していく。さらに芳香族化合物の側鎖における酸化反応の位置選択性を検討したい。

金属中心として加水分解反応を行うと考えられる亜鉛及び希土類金属錯体を合成し、その芳香族アミノ酸に対する認識能及びそれを利用した位置特異的加水分解反応に展開したい。

また、6,6'-diamino-TPAとKempのトリカルボン酸無水物との反応により水素結合レ

セプターを合成し、その様な錯体の分子認識作用及び反応性を明らかにしたい。

#### 4. 発表論文リスト

- (1) T. Kojima, T. Amano, Y. Ishii, M. Ohba, Y. Okaue, and Y. Matsuda "Synthesis and Characterization of Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes with Tris(2-pyridylmethyl)amine and Tris(5-methyl-2-pyridylmethyl)amine" *Inorg. Chem.*, 37, 4076-4085 (1998).
- (2) T. Kojima, H. Matsuo, and Y. Matsuda "A Novel and Highly Effective Halogenation of Alkanes with Halides on Oxidation with *m*-Chloroperbenzoic Acid: Looks Old, but New Reaction" *Chem. Lett.*, in press.