

かさ高い配位子系を用いた新規触媒開発と 応用化研究

(研究課題番号 13555257)

平成12年度～平成15年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)(2))研究成果報告書

平成16年4月

研究代表者 藤澤 清史

(筑波大学 数理物質科学研究科 化学専攻)

1. はじめに

本報告書は平成12年度から平成15年度の3年間に渡る日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))(研究課題番号 13555257)によって行われた研究成果をまとめたものである。

本研究は研究代表者によって行われたN3三脚型配位子系を用い、あるいはそれを展開し全く新しい触媒系を確立し、それを元に工業化触媒の開発を目指そうというものである。例えば、今まで用いられてこなかったマンガンを中心金属とする錯体を用いてポリオレフィン類の合成を行った。また、酸化重合触媒の計算化学的検討、ピラゾレート多核錯体を用いた共役付加反応、銅-硫黄結合と銅-酸素結合の違いの詳細な検討、 α -ケト酸を活性中心に持つ酵素の反応機構をモデル化合物を用いた検討、無電荷の配位子を用いた新しい錯体触媒の創成などを主に行った。これらの成果のうち、論文目録で示したようにすでに学会誌あるいは学会等で報告したものも多いが、未発表の知見も数多く残されており、現在さらに詳細な研究を継続中である。これらの成果を結実させ、今後数年の間により質の高い論文として報告できればと考えている。

本研究を遂行する上で大変お世話になった当研究室の現職員、岡本健一教授、宮下芳太郎講師、アミルナギナ研究員に深く感謝するとともに、以下に示す共同研究者の方々にこの場を借りて謝意を表したい。本学同学科鹿島長次教授(共役付加反応の検討)、本学研究基盤総合センター分析部門各位(元素分析、NMR測定)、スタンフォード大学化学科 E. I. Solomon 教授(詳細な分光解析など)、ミネソタ州立大学化学科 L. Que, Jr.教授(α -ケト酸関連)、ジューンズホプキンス大学化学科 K. D. Karlin 教授(各種酸化反応の討論)。

さらに、この困難な化学に真摯の態度で向き合い、当初からの目的化合物の合成・構造決定にまで短い期間で成し遂げてくれた当研究室の学生諸君に心から感謝したい。

最後にお世話になった文部科学省および日本学術振興会の関係各位にお礼申し上げたい。

研究組織

研究代表者： 藤澤 清史（筑波大学 数理物質科学研究科 化学専攻 助教授）
研究分担社： 織田 佳明（住友化学工業（株） 技術・経営企画室 主席研究員）

交付決定額（配分額）

平成13年度	10,700千円
平成14年度	2,000千円
平成15年度	1,300千円
計	14,000千円

2. 発表論文

- (1) Structural Effects on Nitratocopper(II) Complexes of Tris(pyrazolyl)borates.
K. Fujisawa, Y. Miyashita, Y. Yamada, and K. Okamoto
Bull. Chem. Soc. Jpn., **74**, 1065-1066 (2001).
- (2) Electrolytic Partial Fluorination of Organic Compounds. 52.1 Regio- and Diastereoselective Anodic Fluorination of Thiazolidines.
D. Baba, H. Ishii, S. Higashiya, K. Fujisawa, and T. Fuchigami
J. Org. Chem., **66**, 7020-7024 (2001).
- (3) Synthesis, Characterization and Reactivity of Linear-Type S-Bridged Trinuclear Complexes Containing Vanadium(III) ion. Crystal Structure of $[V^{III}\{M(aet)_3\}_2](ClO_4)_3$ ($M = Rh^{III}, Ir^{III}$, aet = 2-Aminoethanethiolate).
Y. Miyashita, M. Hamajima, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2089-2094 (2001).
- (4) Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of Linear-Type S-Bridged Trinuclear Complexes $\Delta\Delta$ - and $\Delta\Delta/\Delta\Delta$ - $[Re^{III}\{Rh^{III}(aet)_3\}^{3+}$ (aet = 2-Aminoethanethiolate).
Y. Miyashita, N. Mahboob, S. Tsuboi, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Bull. Chem. Soc. Jpn., **74**, 1295-1301 (2001).
- (5) *fac*- Trichloro(quinolin-8-ylimido-*N, N'*)(triphenylphosphine-*P*)rhenium(V).
Y. Miyashita, N. Mahboob, S. Tsuboi, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Acta Cryst., **C57**, 558-559 (2001).
- (6) *anti*-Bis(\square 2-ammonioethanethiolato- \square ²*S:S*)bis[dichloropalladium(II)] dihydrate.
Y. Miyashita, S. Arai, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Acta Cryst., **C57**, 1393-1394 (2001).
- (7) Spectroscopic Comparison of the 5-Coordinate $[Cu(SMeIm)(HB(3,5-iPr_2pz)_3)]$ with the 4-Coordinate $[Cu(SCPh_3)(HB(3,5-iPr_2pz)_3)]$:
Effect of Coordination Number Increase on a Blue Copper Type Site.
L. Basumallick, S. D. George, D. W. Randall, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. Fujisawa, and E. I. Solomon
Inorg. Chim. Acta, **337**, 357-365 (2002).
- (8) Optically Active S-Bridged $Co^{III}M$ ($M = Pt^{II}, Hg^{II}, Au^I$) Polynuclear Complexes Derived from $\Delta\Delta$ - $[Ni\{Co(aet)_2(R-pn)\}_2]^{4+}$ (aet = 2-Aminoethanethiolate, *R-pn* = (*R*)-1,2-Propanediamine).
Y. Yamada, Y. Miyashita, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Bull. Chem. Soc. Jpn., **75**, 1151-1157 (2002).
- (9) Synthesis, Stereochemistry, Reactivity and Some Properties of Sulfur-Bridged Cobalt(III)-Cadmium(II) Polynuclear Complexes Derived from Mononuclear Cobalt(III) Complexes with D-penicillamine.
Y. Yamada, M. Tsumita, A. Hirano, Y. Miyashita, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Inorg. Chim. Acta, **332**, 108-114 (2002).
- (10) Novel Alkoxo-Bridged Lanthanide(III) Dinuclear Complexes: Crystal Structure of $Na_4[Yb_2(\mu-dpta-O)_2]$ ($N_4dpta-OH$ = 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-*N, N, N', N'*-tetraacetic acid).
Y. Miyashita, M. Sanada, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Chem. Lett., 840-841 (2002).

- (11) Characterization and Electrochemical Properties for Rhenium(III) Ion Incorporated into Linear-Type S-Bridged Trinuclear Complexes. Crystal Structures of $\Delta\Delta$ - and $\Delta\Delta/\Delta\Delta$ -[Re{Ir(aet)₃}₂]³⁺ (aet = 2-aminoethanethiolate). N. Mahboob, Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto *Polyhedron*, **21**, 1809-1816 (2002).
- (12) Crystal Structures, Electronic Absorption and Reflectance Spectral Behaviors, and Electrochemical Properties of Five-coordinated Chlorocopper(II) Complexes with 5,6-disubstituted-1,10-phenanthroline. Y. Yamada, H. Sakurai, Y. Miyashita, K. Fujisawa, and K. Okamoto *Polyhedron*, **21**, 2143-2147 (2002).
- (13) Spectroscopic and Electronic Structure Studied of the Diamagnetic Side-On Cu^{II}-Superoxo Complex Cu(O₂)[HB{3-R-5-*i*Prpz}₃]: Antiferromagnetic Coupling vs. Covalent Delocalization. P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, and E. I. Solomon *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 466-474(2003).
- (14) Spectroscopy and Bonding in Side-On and End-On Cu₂(S₂) Cores: Comparison to Peroxide Analogues. P. Chen, K. Fujisawa, M. E. Helton, K. D. Karlin, and E. I. Solomon *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6394-6408 (2003).
- (15) Oxygen Activation by Nonhem Iron(II) Complexes: α -Keto Carboxylate versus Carboxylate. M. P. Mehn, K. Fujisawa, E. L. Hegg, and L. Que, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7828-7842 (2003).
- (16) Electronic Structure and Reactivity of High-spin Iron-Alkyl- and -Pterinperoxo Complexes. N. Lehnert, K. Fujisawa, and E. I. Solomon *Inorg. Chem.*, **42**, 469-481 (2003).
- (17) Asymmetric Conjugate Addition Reaction Using Pyrazole Derivatives as a Chiral Catalyst. C. Kashima, H. Yokoyama, S. Shibata, K. Fujisawa, and T. Nishio *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 717-719 (2003).
- (18) UV-Vis Absorption and CD Spectroelectrochemical Studies on S-Bridged Polycobalt(III) Complexes with 2-Aminoethanethiolate or L-Cysteinate. Y. Miyashita, H. Yoshida, T. Sato, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **76**, 1191-1197 (2003).
- (19) Selective Formation and Characterization of Oxo-Rhenium(V) Complexes with 8-Amido-2-methylquinoline (Hamq). Interconversion between [ReOX₂(Hamq)(PPh₃) and [ReOX₂(Hamq)(OPPh₃)] (X = Cl, Br). T. Ohashi, Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **76**, 1199-1205 (2003).
- (20) The Most Hindered Hydrotris(Pyrazolyl)Borate Ligand; X-Ray Structures of Chlorocopper(II) Complexes: [Cu(Cl){HB(3-Ad-5-Pr^{*i*}pz)₃}] as compared with [Cu(Cl){HB(3-Bu^{*t*}-5-Pr^{*i*}pz)₃}]. K. Fujisawa, N. Tada, Y. Ishikawa, H. Higashimura, Y. Miyashita, and K. Okamoto *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 209-212 (2004).
- (21) Copper(II) Complexes with a Novel Tris(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)methane Ligand. K. Fujisawa, T. Ono, H. Aoki, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K. Okamoto, H. Nakazawa, and H. Higashimura *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 330-332 (2004).

- (22) Crystal Structure of Pyrazolato-Bridged Copper(I) Polynuclear Complexes.
K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, and K. Okamoto
Chem. Lett., **33**, 66-67 (2004).
- (23) Ab Initio Calculation on the Mechanism of Reaction of $\square-\square^2:\square^2$ -Peroxo Dicopper(II) Complex with Phenols.
M. Kubota, A. Shiga, H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, H. Uyama, and S. Kobayashi
Bull. Chem. Soc. Jpn, **77**, 813-818 (2004).
- (24) Synthesis of Linear-Type S-Bridged Trinuclear Complexes Composed of Heavy d^6 Metal Ions and 2-Aminoethanethiolate: Comparative Characterization by X-ray Diffraction, Spectroscopy and Electrochemistry.
N. Mahboob, Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Fujisawa, and K. Okamoto
Inorg. Chim. Acta, **357**, 75-82 (2004).
- (25) Novel manganese Complex catalysts with Scorpionate Ligands for Olefin Polymerization.
M. Nabika, Y. Seki, T. Miyatake, Y. Ishikawa, K. Okamoto, and K. Fujisawa
Organometallics, submitted.
- (26) Copper \square Diazene Complexes: The Possibility of N_2 Fixation by Copper.
K. Fujisawa, N. Lehnert, Y. Ishikawa, and K. Okamoto
Angew. Chem., Int. Ed., submitted.

3. 口頭発表およびポスター発表

- (1) Yoshitaro Miyashita, Tetsuya Ohashi, Yasunori Yamada, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto
“Synthesis and Stereochemistry of Rhenium(V) Complexes with 8-aminoquinoline based Ligands”
222nd ACS National Meeting (2001. 8, Chicago)
- (2) Nicolai Lehnert, Raymond Y.N. Ho, Lawrence Que, Jr., Kiyoshi Fujisawa, Edward I. Solomon
“Activation of Peroxide by High-Spin and Low-Spin Fe(III) Centers”
10yh International Conference on Bioinorganic Chemistry (2001. 8, Florence)
- (3) 「ブルー銅タンパク質モデル錯体の合成と性質」
藤澤清史・松永有樹・宮下芳太郎・山田泰教・岡本健一
第15回生体機能関連化学シンポジウム(2001. 9, 千葉)
- (4) 「単座アルキルチオールを配位子とする亜鉛(II)、カドミウム(II)錯体の合成と性質」
松永有樹・揖斐直子・宮下芳太郎・山田泰教・湊丈俊・清瀧史貴・泉康雄・秋鹿研一・藤澤清史・岡本健一
第15回生体機能関連化学シンポジウム(2001. 9, 千葉)
- (5) 「2-mercapto-1-methylimidazole を配位子を含む12族金属錯体の構造と分光化学的性質」
松永有樹、山田泰教、宮下芳太郎、藤澤清史、岡本健一
第51回錯体化学討論会(2001. 9, 島根)
- (6) 大橋徹也、宮下芳太郎、山田泰教、藤澤清史、岡本健一
「8-aminoquinoline 誘導体を有するレニウム錯体の合成と構造」
第51回錯体化学討論会(2001. 9, 島根)
- (7) 藤田光晴、藤田和寛、宮下芳太郎、山田泰教、藤澤清史、岡本健一
「トリス(ピラゾリル)メタン配位子を用いた第一遷移金属錯体の合成と構造」
第51回錯体化学討論会(2001. 9, 島根)
- (8) 山田泰教・宮下芳太郎・藤澤清史・今野巧・岡本健一
「光学活性なプロピレンジアミンを用いた硫黄架橋多核錯体の選択的創成」
第51回錯体化学討論会(2001. 9, 島根)
- (9) 吉田博和、宮下芳太郎、山田泰教、藤澤清史、岡本健一
「硫黄架橋多核錯体の酸化還元挙動」
第51回錯体化学討論会(2001. 9, 島根)
- (10) 平野亜紀、山田泰教、宮下芳太郎、藤澤清史、岡本健一
「二座錯体配位子を構成要素とする硫黄架橋12族金属錯体の合成と性質」
第51回錯体化学討論会(2001. 9, 島根)
- (11) 東村秀之、志賀昭信、藤澤清史、窪田雅明、諸岡良彦、宇山浩、小林四郎
「2,6-ジメチルフェノールの酸化カップリング機構」
第34回酸化反応討論会(2001. 11, 名古屋)
- (12) Yoshitaro Miyahita, Ryoko Ueno, Yasunori Yamada, Kiyoshi Fujisawa, and Ken-ichi Okamoto
“Synthesis, Characterization, and Reactivity of S-Bridged heterodinuclear Complexes Containing Vanadium(III) Ions”
The Third International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium
(2001. 11, Osaka)
- (13) Nagina Mahboob, Yoshitaro Miyashita, Yasunori Yamada, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto
“Syntheses, Properties and Crystal Structures of S-Bridged Heteropolynuclear Complexes Containing Re(III) Ions”

7th Eurasia Conference on Chemical Sciences (2002. 3, Karachi)

- (14) Yoshitaro Miyashita, Tetuya Ohashi, Nagina Mahboob, Yasunori Yamada, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto

“Stereochemistry and Properties of Oxorhenium(V) Complexes with 8-Aminoquinoline Based Ligands”

7th Eurasia Conference on Chemical Sciences (2002. 3, Karachi)

- (15) 藤澤清史・石川葉子・宮下芳太郎・山田泰教・岡本健一

「11族金属(I)ピラゾレート多核錯体の構造比較とその性質」

第18回機能性ホスト・ゲスト化学研究会(2002. 3 つくば)

- (16) 石川葉子・宮下芳太郎・山田泰教・藤澤清史・岡本健一

「銅(I)、銀(I)、金(I)ピラゾレート多核錯体の構造比較」

第81回日本化学会春季年会(2002. 3 早稲田)

- (17) 松永有樹・山田泰教・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一

「含窒素配位子を用いた亜鉛錯体の構造と分光化学的性質」

第81回日本化学会春季年会(2002. 3 早稲田)

- (18) 宮下芳太郎・MAHBOOB Nagina・山田泰教・藤澤清史・岡本健一

「9族重遷移金属イオンからなる直線型硫黄架橋三核錯体の性質」

第81回日本化学会春季年会(2002. 3 早稲田)

- (19) 青木聖・藤田光晴・宮下芳太郎・山田泰教・藤澤清史・岡本健一

「トリス(ピラゾリル)メタンを配位子とする銅(II)錯体の性質」

第81回日本化学会春季年会(2002. 3 早稲田)

- (20) 藤田光晴・青木聖・宮下芳太郎・山田泰教・藤澤清史・岡本健一

「第一遷移金属を含むビス型錯体の構造とスペクトル挙動」

第81回日本化学会春季年会(2002. 3 早稲田)

- (21) 東村秀之、藤澤清史、志賀昭信、窪田雅明、小林四郎

「2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング選択性の発現機構」

第81回日本化学会春季年会(2002. 3 早稲田)

- (22) 松永有樹・宮下芳太郎・山田泰教・藤澤清史・岡本健一

「硫黄と窒素を配位原子に含む亜鉛(II)モデル錯体の合成と分光学的性質」

第12回金属の関与する生体関連シンポジウム(2002. 5, 京都)

- (23) 藤澤清史・青木聖・石川葉子・宮下芳太郎・岡本健一

「銅含有酸化酵素のモデルとなる銅-酸素錯体の合成とその性質」

第29回生体分子科学討論会(2002. 7, 岡崎)

- (24) Kiyoshi Fujisawa, Yoko Ishikawa, and Ken-ichi Okamoto

“Coordination Chemistry of Pyrazolato-Bridged Copper(I), Silver(I), And Gold(I) Polynuclear Complexes”

35th International Conference on Coordination Chemistry(2002. 7, Heidelberg)

- (25) Yuki Matsunaga, Kiyoshi Fujisawa and Ken-ichi Okamoto

“Preparation and Characterization of Zinc(II) Complexes Containing Sulfur and Nitrogen Ligands”

35th International Conference on Coordination Chemistry(2002. 7, Heidelberg)

- (26) Nagina Mahboob, Yoshitaro Miyashita, Yasunori Yamada, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto

“Stereochemistry and Electrochemical Properties of Linear-Type S-Bridged Trinuclear Complexes Incorporating Second Transition Metal Ions”

35th International Conference on Coordination Chemistry(2002. 7, Heidelberg)

- (27) Nicolai Lehnert, Kiyoshi Fujisawa, Edward I. Solomon
“Copper-Diazene and -Dinitrogen Complexes: the Possibility of N₂ Fixation by Copper”
35th International Conference on Coordination Chemistry(2002. 7, Heidelberg)
- (28) M.P. Mehn, K. Fujisawa, E.L. Hegg, R. Y.N. Ho, A.M. Liu, and L. Que, Jr.ACS02.8 (Boston)
“Oxygen Activation by Alph-Keto acid Dependent Enzymes and Their Models”
224th ACS National Meeting (2002. 8, Boston)
- (29) 藤澤清史・多田直樹・小野哲哉・石川葉子・青木聖・宮下芳太郎・岡本健一
「N 3 型配位子を用いた銅-酸素錯体の分光学的研究」
第 16 回生体機能関連化学シンポジウム(2002. 9, 大阪)
- (30) 真田将照・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「アルコキソ架橋ランタノイド(III)二核錯体の合成と性質」
第 52 回錯体化学討論会(2002. 9, 東京)
- (31) Nagina Mahboob, Yoshitaro Miyashita, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto
「Syntheses and Characterization of Linear-Type S-Bridged Heteronuclear Ru(III) Complexes with 2-Aminoethanethiolate」
第 52 回錯体化学討論会(2002. 9, 東京)
- (32) 石川葉子・鈴木正寿・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「ピラゾール架橋 11 族金属(I)多核錯体の構造と性質」
第 52 回錯体化学討論会(2002. 9, 東京)
- (33) 青木聖・小野哲哉・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「N 3 三脚型配位子の電荷の違いに基づく銅(II)錯体の構造と性質」
第 52 回錯体化学討論会(2002. 9, 東京)
- (34) 松永有樹・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「アルキル配位子のみを含む亜鉛(II)錯体の関する分光学的性質」
第 52 回錯体化学討論会(2002. 9, 東京)
- (35) 今井亮臣・大橋徹也・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「キノリン誘導体を有する Re(V)錯体の性質」
第 52 回錯体化学討論会(2002. 9, 東京)
- (36) Yuki Matsunaga, Naoko Ibi, Yoshitaro Miyashita, Kiyoshi Fujisawa, and Ken-ichi Okamoto
“Structure and Spectrochemical Study Using Metal Substituted Blue Copper Model Complexes”
The First Asian Meeting of Bioinorganic Chemistry(2003. 3, Okazaki)
- (37) 鈴木正寿・石川葉子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「金(I)三核錯体と銀(I)イオンの反応による新規多核錯体の構造と性質」
第 83 回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (38) 石川葉子・小野哲哉・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「銅 1 価ジアゼン錯体の合成と分光化学的性質」
第 83 回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (39) 小野哲哉・石川葉子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「かさ高いトリス (ピラゾリル) メタン配位子を用いた銅(II)錯体の合成と性質」
第 83 回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (40) 松永有樹・掛斐直子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「第一遷移金属(II)イオンを用いた MN₃S 型錯体の構造と分光化学的性質」
第 83 回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (41) 多田直樹・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一

- 「鉄(II)カルボキシレート錯体による配位子水酸化の速度論的検討」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (42) 佐藤友洋・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「硫黄架橋コバルト(III)多核錯体の酸化還元による立体選択的構造変換」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (43) 大橋徹也・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「アミノキノリン誘導体を有するオキソーレニウム(V)錯体の反応性」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (44) 高橋輝言・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「トリス(ピラゾリル)メタン配位子を有するマンガン(II)錯体の合成と性質」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (45) 藤田光晴・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「光学活性中心を持つNS型配位子を用いた硫黄架橋コバルト(III)多核錯体の合成と構造」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (46) 宮下芳太郎・藤田光晴・藤澤清史・岡本健一
「硫黄架橋コバルト(III)-モリブデン(V)異種多核錯体の構造と性質」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (47) 橋本大佑・石川葉子・藤澤清史・鳥山由子
「上肢に筋力低下のある車いす使用者の大学での化学実験」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (48) 鹿島長次・横山明世・柴田さおり・藤澤清史
「ピラゾール誘導体を不正触媒として用いた α, β -不飽和アシルピラゾールの共役付加反応」
第83回日本化学会春季年会(2003. 3 早稲田)
- (49) 松永有樹・揖斐直子・宮下芳太郎・泉康雄・秋鹿研一・藤澤清史・岡本健一
「かさ高いアルキルチオール配位子を用いた亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体の構造と性質」
第13回金属の関与する生体関連反応シンポジウム(2003. 6, 千葉)
- (50) Yoko Ishikawa, Nicholai Lehnert, Tetsuya Ono, Yoshitaro Miyashita, Ken-ichi Okamoto, and Kiyoshi Fujisawa
“Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(I)-diazene Complexes”
11th International Conference on Bioinorganic Chemistry(2003. 7, Cairns)
- (51) T. Ono, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K. Okamoto, and K. Fujisawa
“Synthesis and Properties of Copper(II) Complexes with Bulky Ligand Tris(pyrazolyl)methane”
11th International Conference on Bioinorganic Chemistry(2003. 7, Cairns)
- (52) 小野哲哉・石川葉子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「かさ高いトリス(ピラゾリル)メタン配位子を用いた銅(I)錯体の合成と性質」
第53回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (53) 石川葉子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「ヒドロキソ銅(II)錯体とヒドラジン誘導体との反応」
第53回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (54) 松永有樹・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「N, N'-ジメチルホモピペラジンをを用いた12族金属(II)錯体の構造と性質」
第53回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)

- (55) 青木聖・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「架橋可能なマイナス 2 価イオンを含む銅(II)錯体の構造と性質」
第 5 3 回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (56) 大橋徹也・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「ピリジン誘導体が関与するレニウム(V)錯体の合成と反応特性」
第 5 3 回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (57) 藤田光晴・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「光学活性中心を有する硫黄架橋 Ni(II)多核錯体の合成と性質」
第 5 3 回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (58) 宮下芳太郎・イスラムモニルル・藤澤清史・岡本健一
「ポリアミノポリカルボシレートをも有するチタン(IV)多核錯体の構造」
第 5 3 回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (59) 真田将照・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「アルコキソ架橋ランタノイド多核錯体の立体構造」
第 5 3 回錯体化学討論会(2003. 9, 山形)
- (60) 船木強・尹基石・藤澤清史・石井正治・五十嵐泰夫・西原宏史
「*Hydrogenophilus thermoluteolus* TH-1 由来の NAD 還元型ヒドロゲナーゼの精製と性質」
日本生物工学会／年次大会(2003. 9, 名古屋)
- (61) 尹基石・塚田なつき・藤澤清史・石井正治・五十嵐泰夫・西原宏史
「土壌より新規に分離された好気性水素酸化細菌 *Hydrogenophaga* sp. AH-24 の膜結合型ヒドロゲナーゼの精製と性質」
日本生物工学会／年次大会(2003. 9, 名古屋)
- (62) Kiyoshi Fujisawa, Yoko Ishikawa, Tetsuya Ono, Yoshitaro Miyashita, Ken-ichi Okamoto
“Copper(I)-diazene Complexes: Structures and Properties”
FIMS/ITSNs 2003 symposium(2003. 11, Tsukuba)
- (63) Tetuya Ohashi, Yoshitaro Miyashita, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto
“Stereochemistry and Oxygen Atom Transfer Reaction of Oxorhenium(V) Complexes”
Tetuya Ohashi, Yoshitaro Miyashita, Kiyoshi Fujisawa, Ken-ichi Okamoto
- (64) Kiyoshi Fujisawa, Tetsuya Ono, Yoko Ishikawa, Yoshitaro Miyashita, Ken-ichi Okamoto
“Copper Coordination Chemistry with N₃ Tripod Ligands; Hydrotris(pyrazolyl)borates and Tris(pyrazolyl)methanes”
International Symposium on Active Oxygen-Metal Complexes (ISAOC 2004) (2004. 1, Awaji)
- (65) 鈴木正寿・石川葉子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「金(I)-銀(I)多核錯体の構造と発光特性」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (66) 松永有樹・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「1 2 族金属(II)イオンを用いた MN₃S 型錯体の構造と性質」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (67) 小野哲哉・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「N₃ 型配位子を用いた銅(II)ニトリト錯体の構造と性質」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (68) 野口祐貴・小野哲哉・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「新規 N₂ 型配位子を用いた銅(II)錯体の構造と性質」

- 第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (69) 石川葉子・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「銅(I)ヒドラジン錯体の合成と分光化学的性質」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (70) 瓜生慎・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「マンガン(II)カルボキシラト錯体の構造と性質」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (71) 西田陽一郎・多田直樹・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「鉄(II)錯体による配位子水酸化反応における配位子の電子的効果」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (72) 今井亮臣・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「8-メルカプトキノリンを有するオキソレニウム(V)錯体の立体化学と反応性」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (73) 大橋徹也・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「カテコール誘導体を有する(2+2+1)型オキソレニウム(V)錯体の合成と性質」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (74) 川原諒子・Nagina Amir・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「酸化状態が関与する直線型硫黄架橋三核錯体の立体化学と反応性」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)
- (75) 藤田光晴・宮下芳太郎・藤澤清史・岡本健一
「光学活性 N S 型配位子を有する硫黄架橋コバルト(III)多核錯体の合成と立体選択性」
第 8 4 回日本化学会春季年会(2004. 3, 西宮)

<招待講演>

- (1) University of Minnesota, Department of Chemistry (2001. 8, Minneapolis)
“Synthetic Approach to the Active Sites of Copper Proteins”
Kiyoshi Fujisawa
- (2) Univerisät Kiel, Department of Chemistry (2002. 8, Kiel)
“Copper-Dioxygen Chemistry with Hydrotris(pyrazolyl)borates and Tris(pyrazolyl)methanes”
Kiyoshi Fujisawa
- (3) Molecular Science of Structures and Properties of Copper Proteins (2003. 3, Okazaki)
“Artificial Chemical Models Probing the Structures and Functions of Blue Copper Proteins”
Kiyoshi Fujisawa
- (4) 11th International Conferences on Biological Inorganic Chemistry (2003. 7, Cairn)
“Copper-Dioxygen Chemistry with N3 Tripodal Ligands”
Kiyoshi Fujisawa

4. 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

- (1) 特許出願 2000-119826 (出願日平成12年4月20日)
特許公開 2001-302787 (公開日平成13年10月31日)
「結晶性ポリ(2,5-ジ置換-1,4-フェニレンオキサイド)の製造方法とそれを用いる触媒」
(発明者: 東村秀之・藤澤清史・小林四郎)
- (2) 特許出願 2000-121512 (出願日平成12年4月21日)
特許公開 2001-302788 (公開日平成13年10月31日)
「結晶性ポリ(2,5-ジ置換-1,4-フェニレンオキサイド)の製造方法」
(発明者: 東村秀之・藤澤清史・小林四郎)
- (3) 特許出願 2000-271720 (出願日平成12年9月7日)
特許公開 2002-80587 (公開日平成14年3月19日)
「オキシフェノール酸化縮合物の製造方法」
(発明者: 東村秀之・藤澤清史・小林四郎)
- (4) 特願 2002-80617 (出願日平成14年3月22日)
特開 2003-64123 (公開日平成15年3月5日)
「付加重合用溶媒成分、付加重合用触媒および付加重合体の製造方法」
(発明者: 藤澤清史・並河正明)
- (5) 特願 2002-80618 (出願日平成14年3月22日)
特開 2003-64122 (公開日平成15年3月5日)
「立体規則性 α -オレフィン重合用触媒成分、立体規則性 α -オレフィン重合用触媒および立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法」
(発明者: 藤澤清史・並河正明)
- (6) 特願 2003-069685 (出願日平成15年3月14日)
「第7族遷移金属化合物」
(発明者: 藤澤清史・並河正明)
- (7) 特願 2003-069686 (出願日平成15年3月14日)
「付加重合用触媒成分、付加重合用触媒および付加重合体の製造方法」
(発明者: 藤澤清史・並河正明)
- (8) 特願 2003-079860 (出願日平成15年3月24日)
「アダマンタン構造を含有する新規銅錯体」
(発明者: 藤澤清史・東村秀之)

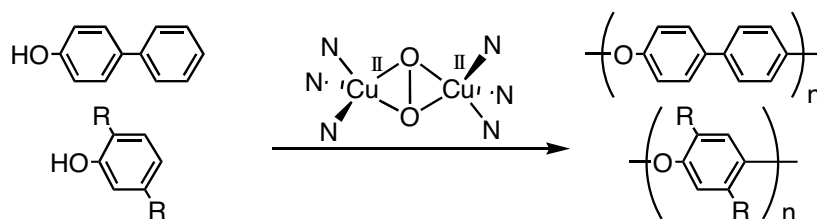
5. 研究成果

5-1 本研究の目的

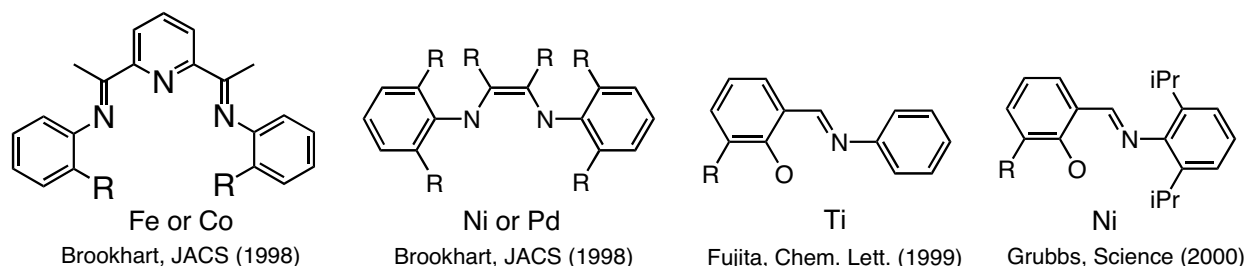
本展開研究は均一系遷移金属触媒を、申請者が従来行ってきた配位子系を用い、あるいはそれを展開して全く新しい触媒系を確立し、それを元に工業化触媒の開発を目指そうというものである。申請者は東京工業大学資源化学研究所、諸岡研究室に在籍し(修士、博士、助手時代)、故北島信正助教授とともにヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート配位子として主に銅-酸素錯体の合成、分光学的性質の検討を行ってきた。その中には銅を含む酸素運搬体ヘモシアニンの精巧なモデル錯体の合成・構造解析を行い、世界に先駆けてヘモシアニンの酸素付加体の酸素結合モードを提唱したものもある。さらにこれだけにはとどまらず、申請者は下に示す銅-酸素錯体の構造解析にも成功しており、銅-酸素錯体に関しては現在なお世界のトップレベルの研究を行っているのがわかる。さらに、同様な方法論を鉄やマンガンにまで拡張し新規単核酸素錯体の合成を行ってきた。



最近になり、酸化酵素チロシナーゼの反応を人工的に再現できる触媒を、N3 型配位子を用いて行い、無置換のフェノール樹脂の合成に初めて成功した。また、この触媒系を用いることで2,5-ジアルキルフェノールから熱可塑性ポリマーとして十分工業化の可能性のあるポリ(2,5-ジアルキルフェレンオキサイド)が得られた。つまり、この配位子系は基質を十分選択すると重合触媒として利用できることが明らかとなった。すなわち、このような含窒素配位子を用いると重合触媒として応用可能なので、本研究では酸化触媒への応用を行う。また、反応機構に関する理論的考察を行い、さらに最適条件の探索を行う。



近年 Brookhart、Grubbs、Fujita らにより、エチレンなどの重合触媒として窒素や酸素を含むかさ高い配位子系が相次いで報告された。このような状況から申請者らは、かさ高い配位子を用いて適当な金属を選択すると、エチレンなどの重合触媒に応用できることを確信した。そこで本研究では、今まで用いてきた配位子と従来用いられていない金属の組み合わせを検索し、新規な重合触媒の探索を行う。



上記のように、このような均一系触媒の進歩はめざましく、それめかなり単純な配位子系を使用している。つまり、早急にこのような、単純な配位子系で全く新しい金属を用いた触媒反応を開発・展開する必要性が生じてきた。以下に、得られた結果を述べていき、今後の展開の可能性について、最後に述べていきたい。

5-2 研究成果

1) 配位子の選択

我々は先にも述べたが、生態系をヒントにして図1に示すようなトリアザシクロノナンを配位子とした銅錯体を触媒に用いることにより、ポリ（フェニレンオキシド）類を合成できることを報告してきた。この触媒はフリーなフェノキシラジカルを全く発生することなく、触媒に用いた配位子のかさ高さからコントロールされたラジカルのみからカップリングするため、従来技術では制御困難な系の高分子量化に成功したと考えている。我々はここに示したトリアザシクロノナン配位子（図1左）、ヒドロトリス（ピラゾリル）ボレート配位子（図1中央）のような3座含窒素配位子を用いてきたが、配位子の電荷が無電荷となるトリス（ピラゾリル）メタン配位子（図1右）を新規に合成し、錯体合成を行った。また、得られた錯体の詳細な分光解析を行った。

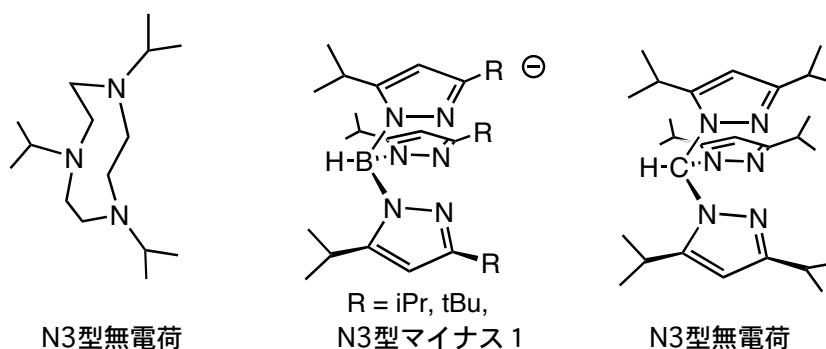


図1 本研究で用いた配位子

次に、ヒドロトリス（ピラゾリル）ボレート配位子の置換基効果を、銅2価ナイトラート錯体を用いて検討した。表1の上部にはナイトラート錯体の簡略図を、表にはX線構造解析から得られた銅-酸素間の距離とその差を示す。5位の置換基を固定した場合、金属側の3位がかさ高くなると銅-酸素間の距離差が大きくなり、また、金属側を固定した場合もホウ素側の置換基が大きくなると銅-酸素間の距離差が大きくなった。これより、金属側とともにホウ素側の置換基も錯体の構造に影響を与えることを明らかにした。

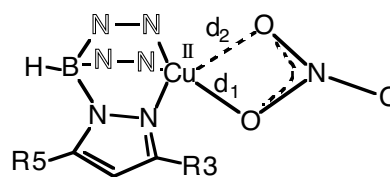


表1 ナイトラート錯体の構造比較

L ^{R3, R5} ^a	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	ΔCu-O (Å)
L ^{Me, Me} (1)	2.030(9)	2.030(9)	0
L ^{Ph, Me} (2)	2.033(2)	2.011(2)	0.022
L ^{tBu, Me} (3)	2.16(2)	1.99(1)	0.17(2)
L ^{iPr, iPr} (4)	2.021(4)	1.989(4)	0.032
L ^{Ph, iPr} (5)	2.072(4)	1.998(4)	0.074
L ^{tBu, iPr} (6)	2.206(3)	1.989(3)	0.217
L ^{tBu, H}	2.042(3)	2.042(3)	0

a) R3, R5 denotes 3 and 5 substitution position at pyrazole rings, respectively.

2) マンガンを中心金属と持つ錯体を用いたポリオレフィン類の合成

先程も述べたが、最近エチレンなどの重合触媒の金属に後周期金属が用いられはじめ、前周期金属触媒に匹敵する触媒活性を持つものも報告されてきている。我々は特許検索を行い、マンガン錯体を重合触媒に用いた例がないことから、かさ高い配位子を用いて、右図のような錯体を合成した。得られた錯体の構造を決定するとともにメチルアルモキサン (MMO)(I) とアルキルアルミニウム / ホウ素塩 (TIBA/TBAF)(II) を補助触媒として用いてエチレンの重合を行った (表 2 エントリー 1 から 6)。この結果、クロロ錯体と II を用いて系 (エントリー 4) が一番高い活性を示し、分子量分布が小さいことから単一サイトで反応が進行していること、触媒の種類で活性が異なることから対アニオンが反応に何らかの影響を与えていることが判明した。また、錯体 a を用いた 1-ヘキセンの共重合結果 (エントリー 7 から 10) から、1-ヘキセンの濃度が高くなると、融点が若干下がるが分子量はほぼ一定であることが分かる。これは、4 属メタロセン触媒とは異なり、このマンガン触媒の特徴である。今後は反応機構を明らかにするとともに、さらに高活性な触媒開発を続けていきたい。

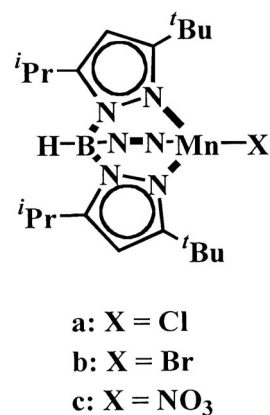


図 2 重合用マンガン触媒

表 2 Polymerization of ethylene catalysed by “scorpionate”-manganese complexes with co-catalysts^a

entry	catalyst	co-catalyst ^b	activity ^c	$M_w^d \times 10^{-3}$	M_w/M_n^d
1	a	I	10.5	63.5	1.9
2	b		0.1	62.1	1.9
3	c		6.0	61.4	1.8
4	a	II	920	95.6	2.3
5	b		70	58.6	1.9
6	c		70	89.9	2.1

^a Conditions : toluene; 200 mL, ethylene; 2.0 MPa, polymerization time; 60 min, temperature; 60 °C. ^b I : catalyst; 10 μmol, MMAO-3A; 10 mmol. II : catalyst; 10 μmol, TIBA; 1.0 mmol, TBAF; 20 μmol. ^c In kg mol(cat)⁻¹h⁻¹. ^d Determined by GPC with polystyrene standards.

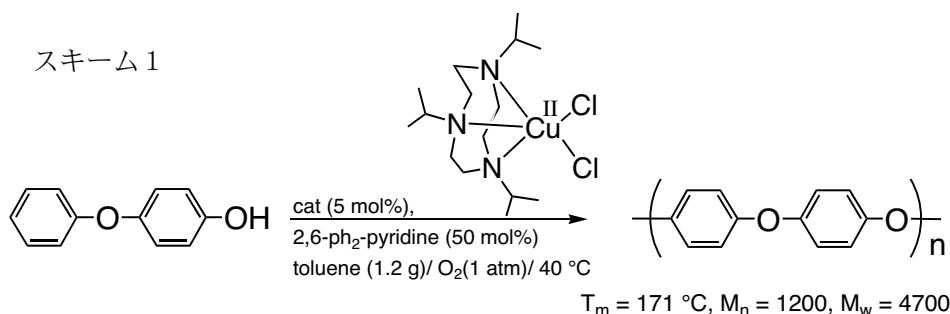
表 3 Polymerization of ethylene and 1-hexene catalysed by a/TIBA/TBAF

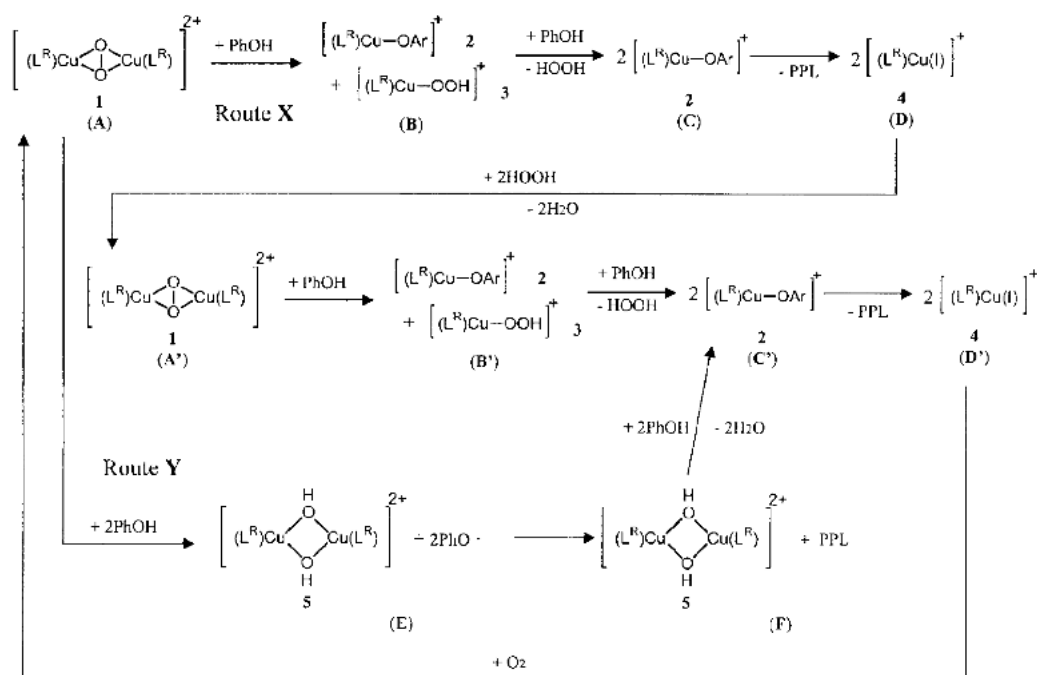
entry	[1-hexene] (mL)	Activity ^b	M_w^c ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n^c	T_m (°C)	1-hexene content ^d
7	2	6700	58	1.8	132.8	0.23
8	10	3130	61	1.7	127.7	0.61
9	30	2090	62	1.7	116.4	1.60
10	50	720	57	1.9	113.7	2.55

^a Conditions : ethylene; 2.0 MPa, polymerization time; 60 min, temperature; 60 °C; a; 1.0 μmol, TIBA; 1.0 mmol, TBAF; 3.0 μmol. solvent: toluene + 1-hexene = 200 mL. ^b In kg mol(cat)⁻¹h⁻¹. ^c Determined by GPC with polystyrene standards. ^d Mol%, determined by ¹³C NMR spectroscopy

3) 酸化重合触媒の計算化学的検討

先程も述べたコントロールされたラジカル重合触媒の反応機構を明らかにするために ab Initio 計算を行った。酸素活性種とフェノール類との反応で予想されるフェノキシ中間体と経由する反応 (図 3 ルート X) と水素引き抜きを伴う反応 (図 3 ルート Y) について、エネルギープロファイル、最適構造を用いて検討した。その結果、ルート Xの方がエネルギー的に有利になり、我々が提唱している、コントロールラジカルを経由する反応機構を計算により立証することができた。

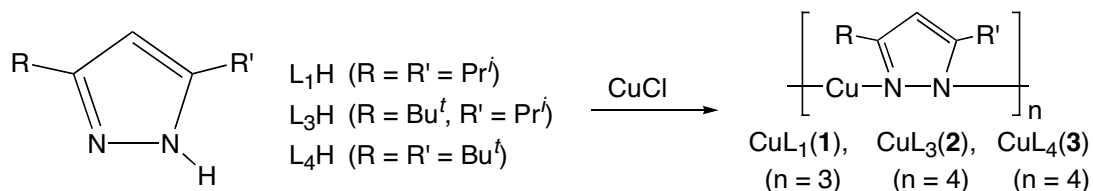




4) ピラゾレート多核錯体を用いた共役付加反応

図1で示した、配位子の構成要素である、ピラゾールと11族1価金属と反応させるとその配位子のかさ高さと用いた金属により、3核と4核構造の錯体を得られた。例えば、3,5位にともにイソプロピル基を導入した銅1価錯体は3核になるのに対し、それよりかさ高くなると4核になった。

スキーム2



この結果を踏まえて、光学活性なピラゾールを用いて (図4中の配位子)、塩化銅(I)存在下、

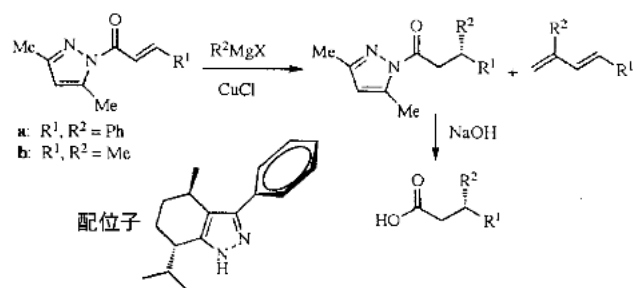


図4 共役付加反応

Grignard 試薬の共役付加反応を行ったところ、1,4-付加体が位置選択的に得られた。現段階では、温度、溶媒など反応条件を変えても満足できる立体選択性(最高で23%ee)が得ることができていないが、配位子を工夫すると立体選択的な不斉触媒になる可能性を見いだした。

5) 銅-硫黄結合と銅-酸素結合の違いの詳細な検討

銅1価錯体と単体硫黄との反応で得られるジスルフィド錯体の構造(図5右)とその分光解析を行った。このような配位モード($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$)で架橋配位した錯体は銅錯体では初めての構造決定例である。これは、銅1価錯体と酸素との反応で得られる架橋パーオキシ錯体と同じ配位構造(図5左)であった。これらの両錯体の比較から、硫黄と酸素との結合の違い、錯体生成時の電子構造の違いを明らかにした。対応するパーオキシ錯体と比べると硫黄-硫黄結合は弱くなり、反対に銅-硫黄結合は強くなっていた。これは、硫黄と酸素の軌道の広がり度合いの差を反映していた。

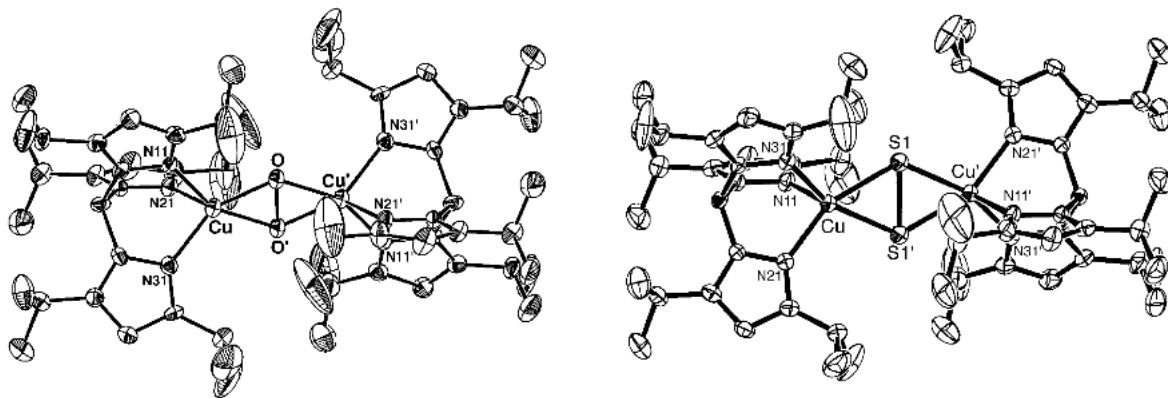


図5 銅2価錯体の分子構造(左:パーオキシ錯体、右:ジスルフィド錯体)

6) α -ケト酸を活性中心に持つ酵素の反応機構の解明

ヒドリトリス(ピラゾリル)ボレート配位子の金属側にフェニル基を導入した鉄2価錯体(図6左)を酸素下室温で反応させるとフェニル環の一部が水酸化され(O3)配位した鉄3価錯体(図6右)が得られた。鉄2価錯体は配位子からくる3つの窒素(N11, N21, N31)とピラゾールの窒素(N41)と酢酸イオン由来の酸素(O1)が配位した5配位平面錐型の構造をしていた。この錯体が酸素酸化によりフェノール性酸素(O3)も配位した6配位八面体型に変化した。この反応の生成物を詳細に解析するとともに、反応機構の検討を行った。現在この反応の速度論的解析を行っている。予備的な段階であるが、次スキームのような反応機構を考えている。最終的には鉄を活性中心に持ち、フェニル環の水酸化反応を触媒する人工酵素を構築したい。

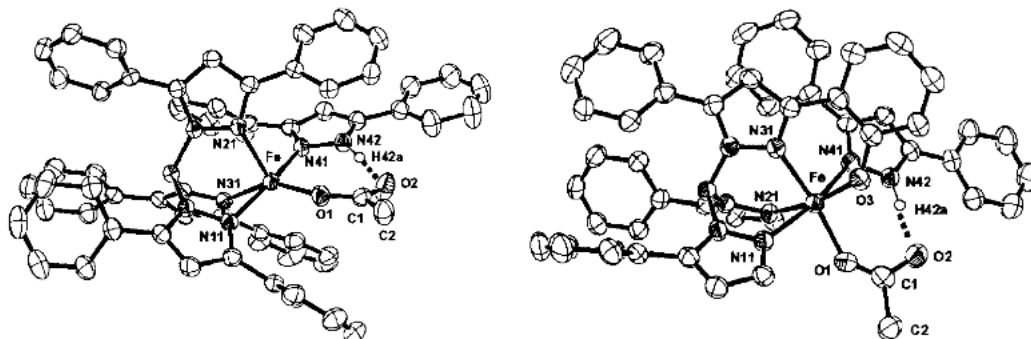
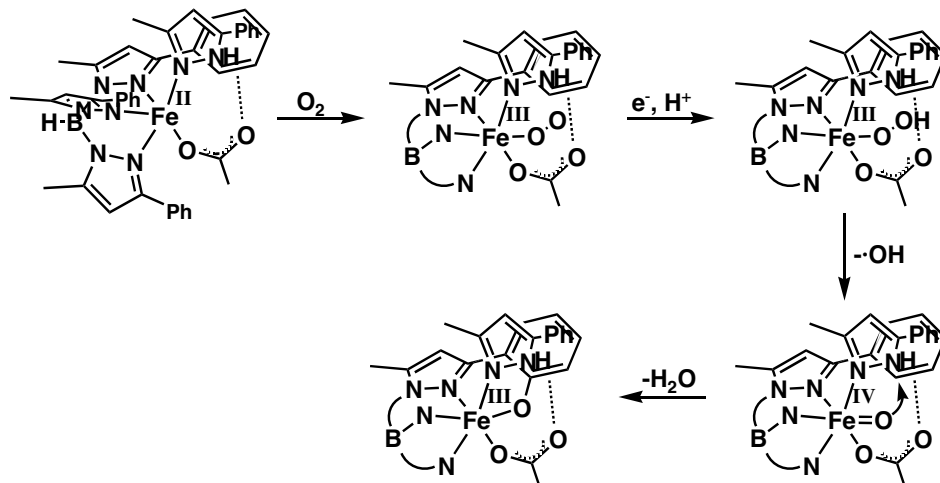


図6 鉄錯体の分子構造(左:反応に用いた鉄2価錯体、右:水酸化された鉄3価錯体)

スキーム 3



7) 無電荷の配位子を用いた新しい錯体触媒の創成

図7に新規に合成したトリス(3,5-ジイソプロピルピラゾリル)メタン配位子を用いた銅2価クロロ錯体の構造を示す。対応するボレート配位子を用いた錯体と比較すると（ボレート配位子の場合は1つのクロライドイオンしか配位せずに歪んだ四面体型の錯体であった）、マイナス1価のアニオン配位子が2つ配位していることが明らかとなった。これは配位子の電荷が錯体の構造に影響を与えることを明らかにした非常にまれな例である。現在、この配位子を用いて、新規触媒反応の可能性などを模索している。

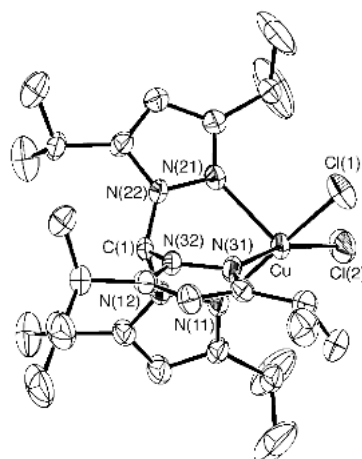


図7 銅2価クロロ錯体の分子構造

6. 結論および将来への展望

現在まで、マンガンを中心金属とする錯体を用いてポリオレフィン類の合成を行った。また、酸化重合触媒の計算化学的検討、ピラゾレート多核錯体を用いた共役付加反応、銅-硫黄結合と銅-酸素結合の違いの詳細な検討、 α -ケト酸を活性中心に持つ酵素の反応機構の検討、無電荷の配位子を用いた新しい錯体触媒の創成などを中心に行った。さらに、申請者はこれ以外にも、他の金属、配位子の組み合わせにより、酸素活性種などの分光解析を進めている。このような遷移金属の特性を生かした均一系錯体触媒に関する基礎的研究から、企業と共同で工業化触媒にまで展開していきたい。これにより、日本初の優れた触媒が開発でき、省エネルギーかつ低コストで製品を開発できると信じている。今後は、さらに生物の優れた触媒サイクルを完全に模倣し、生物を超えた触媒ができることを最終目標に掲げ、誠意検討していきたい。