



Title	Controlling Oxidation Reactivity of Osmium Complexes
Author(s)	藤本, 智広
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88005
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (藤 本 智 広)

論文題名

Controlling Oxidation Reactivity of Osmium Complexes
(オスミウム錯体の酸化活性制御)

論文内容の要旨

四酸化オスミウム (OsO_4) は、アルケンの *cis*-ジオール化反応や *cis*-アミノアルコール化反応を効率よく触媒することが知られている。*cis*-ジオール化反応においては速度論的検討などにより、その酸化活性種や反応機構が明らかにされてきたが、*cis*-アミノアルコール化反応に関しては、含窒素酸化剤との反応で複数の化学種が生成してしまうため、その酸化活性種の構造決定にいたっておらず、基質との直接的な反応性も明らかにされていない。そのため、有機配位子などと組み合わせて錯体触媒化することで、その選択性を精密に制御する必要がある。さらに、 OsO_4 はアルカンの酸化反応に対しても触媒として働くことが近年分かってきた。しかし、アルケンの官能基化反応の進展に比べると大きく遅れており、その反応機構がいまだに明らかになっていないことや、生成物であるアルコールが過剰酸化されてしまうなどの問題点があり、選択的にアルコールを得る手法が確立されていない。本研究では、様々な反応条件の系統的検討、酸化活性種の単離・同定、および速度論的・計算化学手法を用いた反応機構の解明を目的とした。本博士論文は全 4 章で構成されている。

第 1 章では、直線状 N_4 系四座配位子 (BPMCN) を有するオスミウム (III) 錯体を合成し、その錯体がアルケンの *cis*-ジオール化および *cis*-アミノアルコール化反応において触媒として機能することを明らかにした。また、そのオスミウム (III) 錯体と過酸化水素 (H_2O_2) との反応により *cis*-ジオール化反応における酸化活性種を、クロラミン-T (TsNClNa) との反応により *cis*-アミノアルコール化反応における酸化活性種をそれぞれ単離・同定した。さらに、*cis*-アミノアルコール化反応における酸化活性種に対して基質を直接反応させることで、オスミウム中心に配位したオキシド基とアミド基がアルケンの二つの炭素と結合することを実験的に実証した。

第 2 章では、 OsO_4 とハロゲン化アニオンとの反応により付加体を合成し、単結晶 X 線構造解析を含む様々な手法によりその同定を行った。その結果、アニオンがオスミウム中心に配位することで、その構造が OsO_4 の正四面体構造から三方両錐構造へと歪むことを明らかにした。さらに、それらの付加体がベンジルアルコールの酸化反応において OsO_4 よりも高い活性を示すことを見出した。この反応における速度論的および計算化学的手法を用いた検討によって、基質であるアルコールが、付加体に配位することで 6 配位中間体を形成することが鍵段階であることを明らかにした。

第 3 章では、 OsO_4 のカルボン酸付加体を用いて、より高難度な直接的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 結合の活性化を行った。得られたカルボキシレート付加体は、 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 結合の酸化反応において、 OsO_4 よりも高い活性を示し、速度論的重水素同位体効果 (KIE) の検討、および C-H 結合の結合解離エネルギーが異なる複数の基質を用いた検討により、 C-H 結合の均等開裂が反応の律速段階であることを明らかにした。さらに計算化学的手法を用いることで、カルボキシレート付加体のオキシド基が、基質の水素原子引き抜き部位かつ酸素原子ドナーとして働くことが分かった。この結果から、アニオンが配位し、トランス位のオキシド基の塩基性度が増加することが、 OsO_4 の反応性向上に重要であると提唱した。

第 4 章では、 OsO_4 によるシクロヘキサンの触媒的な酸化反応系を構築した。再酸化剤として H_2O_2 を用いて、反応後にトリフェニルホスフィン (PPh_3) を加えることで、対応するアルコールを選択的に得ることに初めて成功した。また、安息香酸アニオンを反応溶液に加えることで反応速度が向上したため、第 2, 3 章で見られた配位性アニオンの添加による OsO_4 の反応性向上が、アルカンの触媒的な酸化反応においても有効であることを見出した。さらに、この知見を生かして、固体表面に配位可能なカルボキシ基をもつメソポーラスシリカに OsO_4 を担持し、固体触媒を合成した。得られた固体触媒は、 OsO_4 を用いた均一系反応よりも高い活性を示し、不均一触媒系の優位性を示した。

以上、本博士論文研究では、オスミウム錯体を用いた各種酸化反応における、酸化活性種の同定や反応機構解明を行った。本研究で得られた知見は、 OsO_4 を用いた酸化触媒化学の今後の発展に大きく貢献すると考えられる。さらに、固体表面において均一系と同様の配位構造を形成することが可能であるため、均一系だけではなく不均一系においてもさらなる高効率な触媒開発に活かされることが期待できる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (藤 本 智 広)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	芝田 育也
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	鷹巣 守
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	安田 誠
論文審査の結果の要旨			
本論文で学位申請者は、窒素系四座配位子や配位性アニオンを用いた、OsO_4 の酸化活性制御について述べている。本論文は序章および4つの章から構成されており、序論では本研究の背景ならびに各章の要約を述べている。 第1章で学位申請者は、直鎖状四座配位子を有するオスミウム(III)錯体がアルケンの <i>cis</i>-ジオール化および <i>cis</i>-アミノアルコール化反応を触媒することを見出している。さらに、オスミウム(V)錯体を両反応の酸化活性種としてそれぞれ単離し、基質との直接反応による反応性の観測にも成功している。これは、アルケンの <i>cis</i>-アミノアルコール化反応における酸化活性種の構造やその酸化反応性を実験的に明らかにした初めての例である。 第2章では、OsO_4 と一連のハロゲン化アニオンとの反応について検討している。X線結晶構造解析により、得られたアニオン付加体は、正四面体から少し歪んだ構造を有していることを明らかにしている。さらに、これらの付加体が、アルコールの酸化反応において OsO_4 よりも高い反応性を示すことを見出し、速度論的および計算化学手法による考察によって、基質であるアルコールの金属中心への配位が酸化反応における鍵段階であることを明らかにしている。 第3章では、OsO_4 のカルボキシレート付加体を用いた $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 結合の活性化について検討している。基質との直接反応による速度論的検討から、基質の C-H 結合の均等開裂が反応の律速段階であることを見出している。さらに計算化学手法を用いることで、付加体のアキシアル位のオキシド基が基質の水素原子引き抜き部位として働いた後、エクアトリアル位のオキシド基が酸素原子供与部位として働くことを明らかにしている。 第4章では、OsO_4 を触媒、過酸化水素(H_2O_2)を酸化剤として用いたアルカンの酸化反応系を構築している。第2,3章と同様に、配位性アニオンの添加によって触媒反応における反応速度が向上することを見出している。さらに、この知見を活かして、OsO_4 と固体表面にカルボキシ基をもつメソポーラスシリカとの反応により、OsO_4 が担持された固体触媒を合成し、この触媒が OsO_4 よりも高い酸化活性を有していることを明らかにしている。 以上のように、本論文は有機配位子や配位性アニオンを用いて OsO_4 の価数や構造を変化させることで、得られるオスミウム錯体の酸化活性を制御できることを見出し、OsO_4 のみならず様々な金属酸化物を用いた酸化反応における触媒設計において重要な知見を与えるものと期待される。 よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。			