

称号及び氏名	博士（工学） 尾崎 紀哉
学位授与の日付	平成 23 年 3 月 31 日
論 文 名	「Studies on Affinity and Reactivity of Chalcogen Atoms toward Transition Metals Directed to the Development of Stabilizing Reagents of Harmful Heavy Metals (有害重金属安定化剤開発を目的とするカルコゲン元素と遷移金属との親和性および反応性に関する研究)」
論文審査委員	主査 小川 昭弥 副査 坂東 博 副査 河野 健司

論文要旨

利便性や快適性など生活レベルを向上させるさまざまな工業製品が開発され、その素材として多様な用途を持つ化学物質が数多く合成された。それに伴い、工業製品のライフサイクルの最終段階である焼却や投棄により、鉛や水銀など有害な重金属や、ヒ素やセレンなど毒性を持つ元素による環境汚染が拡大し、国際的にも深刻な問題となっている。

我が国ではこのような問題を解消する一つ的手段として、重金属に対する高い反応性を持つジチオカルバミン酸塩を利用した有害重金属の安定化や回収が行われている。例えば、ゴミ焼却場で発生するばいじんに多く含まれている鉛などの有害重金属は、ジチオカルバミン酸塩水溶液を練り混ぜて非水溶性のキレートを作ることによって処理されている。しかしキレートの長期的な安定性がまだ十分には解明されていない上、ジエチルジチオカルバミン酸塩製剤では二硫化炭素を揮散しやすく、ピペラジンスジチオカルバミン酸塩製剤では二硫化炭素の揮散を抑制できるものの、発がん性などが懸念されている。このため、より高い機能性や安全性を有する重金属捕捉剤の合成と製品化が強く望まれている。これを達成するためには、硫黄などのカルコゲン元素と金属との親和性および反応性などの化学的諸性質を理解することが重要であると考えられる。そこで、本研究では基盤研究として、カルコゲン元素と遷移金属との親和性やそれに基づく触媒機能の解明、さらに反応生成物の分子内および分子間相互作用について詳細に検討した。さらにこれらの研究成果を踏まえて良好な安定性や反応性を有すると期待できる新規なジチオカルバミン酸化合物の合成と製剤化を試みた。本論文は結論を含む全 6 章から構成されている。

第 1 章の序論では、本研究の背景と目的、および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、ジチオカルバミン酸製剤が有する硫黄と金属種との相互作用について化学反応面から詳細に追跡することを目的に、モデル反応としてカルコゲノシアン酸化合物 (RChCN) とアルキン類との遷移金属触媒反応を取り上げ、反応系中で生じた金属錯体の構造と反応特性の解明について述べた。

硫黄やセレン等のカルコゲン元素は遷移金属化合物と反応して多様な錯体を形成する。カルコゲン化合物は金属に強く配位するため安定な錯体を与え、反応性が乏しいことから、カルコゲン元素は触媒毒になると考えられてきた。これに対して、当研究室では金属に配位したカルコゲン化合物の反応

特性を解明し、配位形態を制御することにより、アルキン類への種々の有機カルコゲン化合物の導入が可能な触媒反応を開発してきた。この知見を基に、チオシアン酸フェニルやセレンシアン酸フェニルを基質として、遷移金属触媒存在下、末端アルキン類と反応させると、カルコゲノ基とシアノ基が高位置選択的に付加したシアノカルコゲネーション生成物が得られることが明らかになった。触媒としては $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ と $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ が有効であり、特にセレンシアン酸フェニルは CO 加圧下で $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を触媒とした場合にのみ反応し、高位置選択的にフェニルセレン基とシアノ基がアルキン類の三重結合に付加することが明らかになった。

しかし、基質として硫黄上がアルキル基であるチオシアン酸ブチルを用いて反応を行った場合、目的のシアノチオレーション生成物を得ることができなかった。そこで、チオシアン酸ブチルと $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ とをベンゼン中で反応させて得られた固体を DMSO に溶解して再結晶を行い、X 線結晶解析により構造を解析したところ、パラジウムの 2 核錯体を形成していることが明らかとなった。すなわち、2 つのパラジウムは各々 4 配位構造を取り、ブチルチオ基とシアノ基が *cis* 型に配位した硫黄架橋型錯体 $[\text{Pd}(\text{CN})(\text{PPh}_3)(\text{SBU}^n)]_2$ を形成していた。

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 触媒存在下では、セレンシアン酸フェニルを用いた場合においても反応が進行しなかったことから、同様の実験を行った。セレンシアン酸フェニルと $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ とをベンゼン中で反応させ、得られた固体をクロロホルムに溶解して再結晶後、X 線結晶解析を行ったところ、*trans*- $\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2$ の生成が確認された。さらにフェニルセレン基は還元的脱離により容易にジフェニルジセレニドを生成しており、アルキン類とは反応が進行しないことが明らかとなった。以上の結果から、架橋構造や錯体の立体配置を設計すれば、金属種の強固な捕捉と脱着を繰り返す触媒化とが制御可能であることが示された。

第 3 章では、前章で得られたセレン化合物の金属捕捉能に着目し、セレンの遷移金属触媒共存下での化学反応特性について詳細に調べた。セレンは様々な化学材料に用いられているが、その毒性ゆえ環境基準が厳しくなっており、回収・再利用が検討されている。本章では、代表的な触媒毒として作用すると信じられているセレン-水素結合を有するセレンール (RSeH) をモデル化合物に選び、金属との親和性と触媒機能を検討した。

ベンゼン中においてベンゼンセレンールとアルキン類とを $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を触媒として反応させると、マルコフニコフ型付加生成物が主生成物として得られた。この反応ではさらに、マルコフニコフ型付加生成物の二重結合が内部に異性化したビニルセレニドの副生が認められたので、これら 2 種類の付加生成物の選択的な合成について検討した。マルコフニコフ型付加生成物を $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 存在下において溶媒中で加熱したところ、二重結合の異性化が進行することが確認された。さらに反応時間が 4 時間の場合マルコフニコフ型付加生成物が高収率で生成したが、反応時間が長くなるに伴い異性化生成物の収率が向上し、マルコフニコフ型付加生成物の収率が低下した。このように金属の配位子を変化させることで、セレンール付加体の選択性が制御可能であり、また、セレン原子の固定化に関する重要知見が得られた。

第 4 章では、ジチオカルバミン酸塩に代わる薬剤開発について、分子間力に基づいた分子設計について検討した。第 2 章、第 3 章において反応基質の置換基によりカルコゲン元素の配位力を制御でき、これに基づいて金属捕捉能を大きく変化可能であることが明らかとなったことから、分子設計に視点を移し、一般的な配位性置換基であるカルボニル基とカルコゲン元素との相互作用について分子構造を決定し、その相関を調べた。

遷移金属触媒存在下、末端アルキン類にジフェニルジカルコゲニドを CO 加圧下で反応させると、固体の β -カルコゲノ- α,β -不飽和カルコゲノエステルが生成した。アルコール性水酸基、フェニル基、シクロヘキセニル基などの官能基を有する β -カルコゲノ- α,β -不飽和カルコゲノエステルを溶媒に溶解して再結晶を試み、良好な単結晶を得た。各分子の構造及び分子間相互作用を明らかにするため X 線結晶解析を行ったところ、分子構造及び立体配置について以下に述べる特徴が明らかになった。

いずれの化合物も β 位に結合するカルコゲン置換基とカルボニル基は全て *cis* 位の構造だった。さらにカルコゲン-酸素原子間距離は van der Waals 半径の和より 0.5~0.7 Å 短く、約 2.8 Å であり、これは硫黄とセレンに関わらず同じ距離だった。このことから、カルコゲン原子とカルボニル酸素との間

に強い相互作用が生じていることが示唆された。また IR スペクトルによる分析の結果、結晶状態では溶液状態よりも C=O の伸縮振動を示す波数が小さくなっていることが観測された。さらに詳細な知見を得るため、計算化学による解析を行った結果、カルコゲン原子とカルボニル酸素との間に結合の Critical Point が存在し、 $C=O \cdots Se-C=C-(C=O)$ を囲んだ 5 員環を形成していることが示唆され、カルボニル酸素からカルコゲン原子に向かって電子を供与するような相互作用が生じていることが明らかになった。以上の結果はセレンの新規な捕捉剤の設計に重要な指針を与える結果であると考えられる。

第 5 章では、前章までのカルコゲン原子と金属との配位結合特性に関する知見に基づき、重金属固定化剤の性能向上を図るため、新規ジチオカルバミン酸アルカリ塩類を合成した。モルホリンジチオカルバミン酸塩は、所期の重金属安定化性能を持つとともに、焼却飛灰と練り混ぜた際にも二硫化炭素の発生がなかった。しかし、この物質は水に対する溶解度が低く、水溶液製剤にした場合の濃度が既存製品よりも低いという問題があった。溶解度向上を図るため、ヒドロトロピー剤として尿素を 1.5% 加えると、水溶液濃度を 50% まで上げることが可能となった。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような界面活性剤を加えた場合でも高濃度の水溶液を作ることができるが、ジチオカルバミン酸が高周期の金属や遷移金属に配位したキレートは、非水溶性となる一方で脂溶性が向上するため、重金属に配位したジチオカルバミン酸は水に溶解しやすくなることを明らかにしている。しかし、尿素を添加した場合にはそのような現象がなく、良好な重金属固定化性能を示した。これらの結果について新規性と独自性が認められた。

結論では本研究の総括について記した。

本研究ではカルコゲンと金属とは安定した化合物を生成しつつも、多岐な反応性を有する錯体を形成し、新規化合物を合成できる触媒になり得ることが明らかとなった。また、分子内でカルコゲン原子が近隣元素(例えば酸素)との相互作用を持つことで構造の特異性が現れることが明らかになった。これらの知見は、新規な構造の重金属固定化剤の開発とその配位形態の構造解析を行う基盤研究となったと考えられる。

審査結果の要旨

本論文は、優れた重金属捕捉能を有する新規なジチオカルバミン酸塩の開発のための基礎研究として、カルコゲン元素と遷移金属元素との親和性や生成する錯体の反応性、およびカルコゲン元素化合物の構造特性について検討したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) パラジウムやコバルト錯体を触媒に用いたアルキン類のシアノカルコゲネーションについて研究し、系中で生成した錯体の構造とその反応性について明らかにしている。特に、配位子と金属との親和性の差が錯体の機能性や反応性に影響を与えることを明らかにしている。
- (2) セレノールは代表的な触媒毒としてみなされているが、二価のパラジウム錯体を触媒に用いることにより末端アルキンの位置選択的なヒドロセレノ化が可能であることを見出ししている。セレンは有毒であるため環境基準が厳しくなっているが、本反応により解明されたセレンの反応性や化学的特性に関する知見は、セレンの新たな処理方法を開発する基礎になるものと評価できる。
- (3) β -カルコゲノ- α,β -不飽和カルコゲノエステルの単結晶 X 線構造解析を行った結果、カルコゲン原子とカルボニル酸素との間の相互作用を明らかにしている。この成果は、新しいセレンの捕捉形態を明らかにするものである。
- (4) 前章までの結果を踏まえて、硫黄と金属との親和性を向上させ得る新規なジチオカルバミン酸塩の設計・合成を行い、焼却灰に含まれている鉛の固定化性能および銅を用いた反応性の検証を行っている。これは有害金属の固定化や回収に寄与する成果である。

以上の諸成果は、カルコゲン元素の重金属種への配位特性に基づく触媒反応の制御を可能にしたものである。さらに、このような配位特性を利用することで、重金属捕捉能を有する新規なジチオカルバミン酸塩の合成を達成するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うにあたり、十分な能力と学識を有することを証したものである。