

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05462

研究課題名(和文) 低原子価金属オキソ錯体を鍵活性種とする酸素分子の活性化

研究課題名(英文) Dioxygen Activation by a Low-Valent Metal-Oxo Complex as a Key Species

研究代表者

倉橋 拓也 (Kurahashi, Takuya)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教

研究者番号：90353432

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：一般的に酸化触媒反応は、酸化を受ける基質と同じ量の化学酸化剤を必要とする。化学酸化剤を使用すると望ましくない副生成物を生じることになるので、コストや環境負荷の観点から大きな問題があった。本研究では、安価に入手可能なアルカリ水溶液との接触をトリガーとする新規の空気酸化反応スキームを考案して、その学理構築を試みた。マンガン3価錯体がアルカリ水溶液との反応で還元力の強い化学種を生成して、酸素分子の活性化を進行させることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Catalytic oxygenation reactions require stoichiometric chemical oxidants for substrates. But the use of chemical oxidants accompanies undesired byproducts, which causes problems from the cost and environment viewpoints. The present study proposes and examines a new air oxygenation scheme using aqueous alkaline solution as a trigger. The present study shows that the reaction of a manganese(III) complex with aqueous alkaline solution gave a highly reducing species, leading to the activation of dioxygen in air.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸素分子の活性化 空気酸化 オキソ架橋2核マンガン錯体 酸化還元電位 電子移動 アニオンラジカル サレンマンガン錯体 ジ

### 1. 研究開始当初の背景

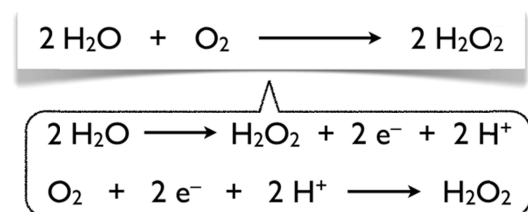
酸化触媒反応では、一般的に基質と同じ量の化学酸化剤が用いられる。化学酸化剤の使用は、化学酸化剤由来の副生成物を与えるため、酸化生成物の単離・精製に問題を引き起こす。さらにコストや環境調和の観点からも、化学酸化剤の使用は大きな問題を孕んでいる。

大気中の酸素ガスを酸化剤として利用することが望ましい、というのが衆目一致するところであるが、酸素分子を酸化剤とする酸化反応例は非常に限られている。金属酵素やそのモデル錯体の中には酸素分子を酸化剤として機能するものも存在するが、酸素分子を2電子還元するための犠牲還元剤を必要とする。結果的に、反応全体としてみた場合、酸素分子を使っているにも関わらず、コスト低減や環境調和に寄与していないことになってしまっている。酸素分子のみを反応試薬とする触媒反応の開発や学理の構築が強く望まれていた。

### 2. 研究の目的

酸素分子のみを反応試薬とする酸化触媒サイクルを実現するために、安価な水酸化物イオンを電子供給源とする酸素分子の活性化を考案した(スキーム1)。その学理構築を主目的として、水酸化物イオンと金属錯体触媒との反応で生じると予想される「低原子価金属オキソ錯体」を詳しく研究する。電子豊富な低原子価金属中心とオキソアニオンの電子反発を制御することで、酸素分子に電子供給を行う鍵化学種として活用する。

学理構築を進めると同時に、学理に基づいた触媒反応開発も行う。水酸化物イオンの供給源としてアルカリ水溶液を使用する。分子触媒や基質は有機溶媒に溶解させて、水相-有機相の2相で触媒反応を検討する。



スキーム1 水酸化物イオンを電子源とする酸素分子の活性化

### 3. 研究の方法

触媒として利用する予定のサレン型金属錯体と水酸化物イオンを低温条件で反応させて、低原子価金属オキソ錯体の生成を検討する。金属種としては、酸化触媒としての利用が望ましいマンガン、鉄、コバルトイオンを用いる。何らかの不安定化学種の生成が認められた場合には、詳細な分光研究を実施して、その化学種の化学構造を決定する。さらに低温条件下高収率で生成させた化学種の電気化学測定も行って、電位低下の大きさを

定量的に評価する。化学種の電子構造と電位低下の相関を明らかにする。

得られた基礎データに基づいて、酸素酸化に最も適した触媒構造を考案する。この触媒を用いて、アルカリ水溶液との反応をトリガーとする酸化触媒反応の開発に取り組む。

### 4. 研究成果

マンガン、鉄、コバルト錯体を用いて検討を行ったところ、水酸化物イオンとの反応により、コバルト3価錯体がコバルト2価錯体に還元される現象を見出した。しかしながらコバルト2価錯体には酸素分子を還元できるだけの電位低下はなく、幅広く反応検討を行ったものの、より低原子価で還元力のある化学種の生成が認められなかった。

一方、水酸化物イオンとマンガン3価錯体との反応では、-80℃の低温条件においてのみ、特徴的な吸収スペクトルを示す化学種の生成が認められた(図1)。この化学種の電気化学測定を行ったところ、1.2Vもの劇的な参加電位低下が生じることがわかった(図2)。通常マンガン3価錯体からマンガン4価種を生成するには過酸などの強力な酸化剤を必要とするが、この化学種についてはフェロセニウム程度の弱い電子酸化剤との反応でマンガン4価種を生成させることが可能である。

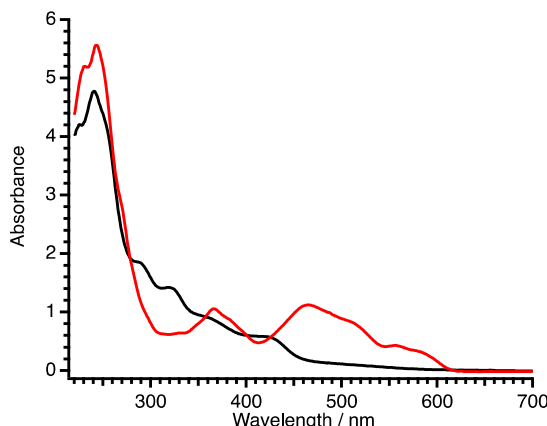


図1 マンガン3価錯体と水酸化物イオン(Bu<sub>4</sub>NOH)との反応で生じる化学種の紫外可視吸収スペクトル(黒色:マンガン3価錯体、赤色:生成物、-80℃、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN)

水酸化物イオンだけでなく、シアン化物イオンとの反応でも類似の吸収スペクトルを示す化学種が生成することがわかった。水酸化物イオンの場合と異なり、意外なことに、シアン化物イオンとの反応で生成する化学種は室温でも安定であることが判明した。

シアン化物イオンとの反応で生成する化学種を重水素の核磁気共鳴を使って調べたところ、単一の化学種であり非常に対称性の高い構造をもつことがわかった(図3)。この結果から、上下からシアン化物イオンが結合したアニオン性の6配位錯体であることがわかった。電子スピン共鳴や磁化率測定を行ったところ、この過程でマンガンイオンは

マンガン 3 価のまま高スピンから低スピ  
ンに変化した。

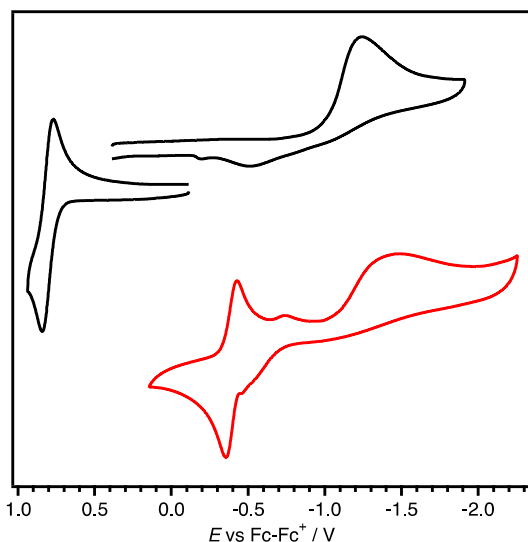


図 2 マンガン 3 価錯体 (黒線) と新化学種 (赤線) のサイクリックボルタモグラム (-80、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN)

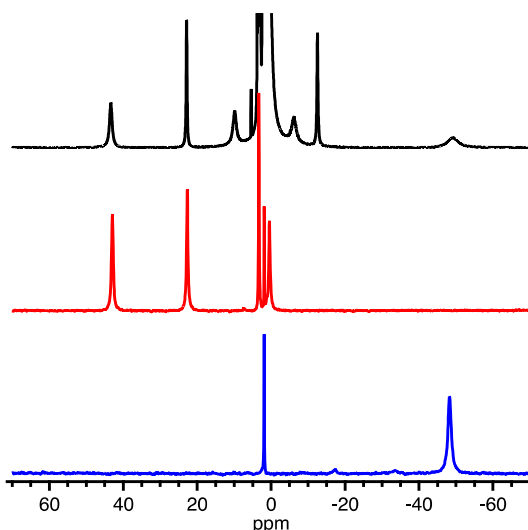


図 3 新化学種の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (黒色)、<sup>2</sup>H NMR (赤色：ベンゼン環重水素化、青色：アゾメチン重水素化)

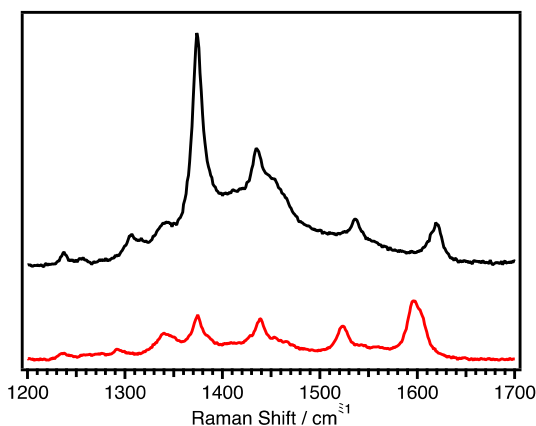


図 4 マンガン 3 価錯体 (黒色) と新化学種 (赤色) の共鳴ラマンスペクトル

共鳴ラマンを使ってより詳しくこの新化学種について調べたところ、炭素-窒素の二重結合性が著しく低下していることが判明した (図 4)。これは、驚くべきことに、 salen 型配位子のイミノ部位が部分的に還元されていることを示唆している。以上の実験結果を合わせて考えると、有機配位子部位が電子豊富な金属イオン上の電子を引き受けて、通常は生成しない不安定な 6 配位型アニオン性化学種を安定化しているものと考えられる。

以上の結果は、いくつかの国内、国際学会で発表するとともに、無機化学分野の著名な国際雑誌の一つである Inorganic Chemistry 誌に投稿して受理された。

学理構築を完了して、実際の触媒反応を検討した。すなわちマンガン錯体触媒と基質有機溶媒に溶解して、空気雰囲気下アルカリ水溶液で激しく攪拌した。基質としてベンジルアルコールを用いた場合、空気酸化反応が瞬時に進行してベンジルアルコールを生成することがわかった。しかしながら様々な反応条件を検討しても、ベンジルアルコールの空気酸化反応の収率は、用いた触媒の量以上に向上させることができなかった。

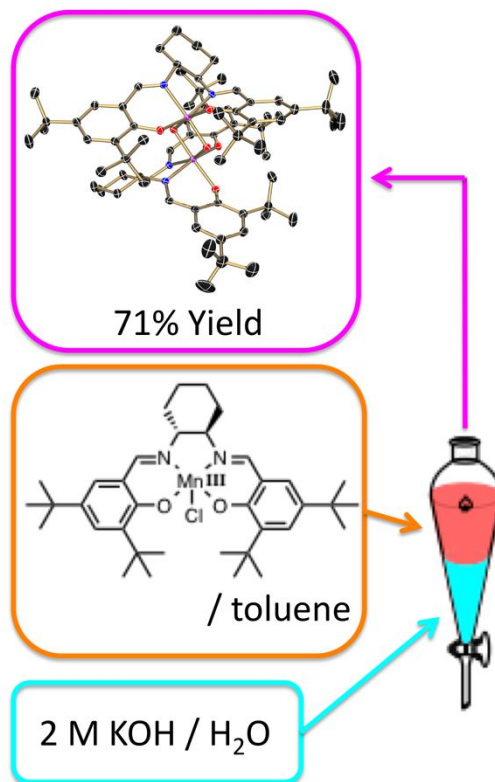


図 5 マンガン 3 価錯体のアルカリ水処理とその生成物

マンガン錯体が触媒として機能しなかった要因を探るために、反応後のマンガン錯体の化学構造を調べた。結晶構造解析を行うことに成功し、この錯体がジオキソで架橋された 2 核のマンガン 4 価錯体であることがわかった (図 5)。単離されたジオキソ架橋 2 核マンガン 4 価錯体は中性やアルカリ条件

では極めて安定であることがわかった。一方、弱いプロトン供与体、例えば  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  と反応させると、速やかに 2 核から単核のマンガン 4 価錯体を生成した。

以上の結果から、マンガン 3 価錯体はアルカリ水溶液との反応でベンジルアルコールを酸化してマンガン 2 価錯体に還元される。生成したマンガン 2 価錯体は空气中の酸素ガスと反応するが、元の単核のマンガン 3 価錯体には戻らずに、ジオキソ架橋 2 核マンガン 4 価錯体を生成したと考えられる。最終的に生成するジオキソ架橋 2 核マンガン 4 価錯体が安定であるために、マンガン 3 価錯体は本空気酸化反応において触媒として機能しなかったものと推測される。

本研究成果は、国内外の学会で口頭発表を行うとともに、無機化学分野の有力国誌である *Inorganic Chemistry* にて報告した。

マンガン 3 価錯体と水酸化物イオンとの反応で還元力の強い化学種が生成して、これが酸素分子の 2 電子還元を経て酸化活性を示すことがわかった。一方で、実際に触媒として利用しようとすると、元のマンガン 3 価錯体には戻らずに、活性のない 2 核錯体に落ち込んで触媒が不活性化されることも明らかになった。

この問題を解決するために、有機配位子部位に光照射を行って、生成する光励起状態の強い酸化力で金属イオンを 1 電子酸化するスキームを考案した。このスキームの有効性を検証するために、マンガン 3 価錯体に 1 等量のアジ化物イオン存在下光照射を行ったところ、速やかにマンガン 4 価錯体に酸化されることがわかった (図 6)。

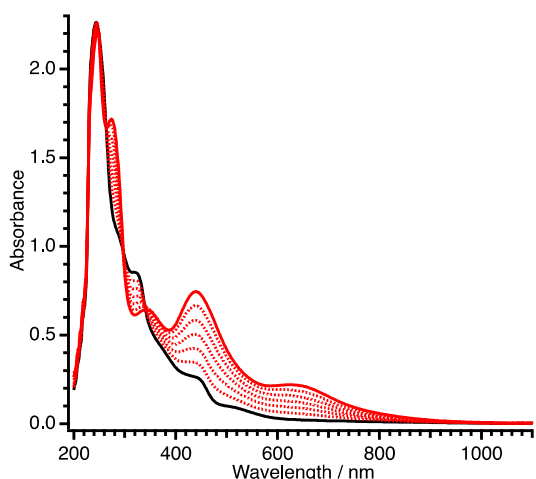


図 6 マンガン 3 価錯体 (黒色) に光照射した時のスペクトル変化 (赤色)

次に有機配位子部位の光化学特性を最大化するために、亜鉛錯体を合成してその蛍光量子収率を比較検討した。4 配位型錯体に比べて 5 配位型錯体は大きく蛍光量子収率が向上することが判明した。置換基の効果等についても幅広く検討した。

有機配位子の光化学特性と光触媒反応へ

の応用は現在も継続して検討中である。一部の成果については国内学会において口頭発表を行った。

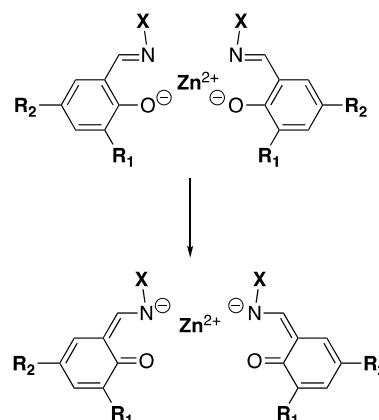


図 7 光化学特性に優れたサレン型配位子の開発

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

すべて査読あり

### ① Takuya Kurahashi

"Drastic Redox Shift and Electronic Structural Changes of a Manganese(III)-Salen Oxidation Catalyst upon Reaction with Hydroxide and Cyanide Ion"

*Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1066–1078.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02474

### ② Takuya Kurahashi

"Reverse Catalase Reaction: Dioxygen Activation via Two-Electron Transfer from Hydroxide to Dioxygen Mediated By a Manganese(III) Salen Complex"

*Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8356–8366.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01025

[学会発表](計 9 件)

### ① 倉橋拓也

「光触媒開発を目的とした光感性サレン配位子の研究」

第 50 回酸化反応討論会

2017 年 11 月 11 日～2017 年 11 月 12 日

神奈川大学 横浜キャンパス

(神奈川県横浜市)

### ② Takuya Kurahashi

"Tautomerization of a Salen Ligand as a Key Factor for Enhanced Fluorescence Emission Efficiency"

錯体化学会第 67 回討論会

2017 年 9 月 16 日～2017 年 9 月 18 日

北海道大学 (北海道札幌市)

### Takuya Kurahashi

"Rational Molecular Design of a Photoactive Salen Ligand"

日本化学会第 97 春季年会

2017 年 3 月 16 日～2017 年 3 月 19 日

慶應義塾大学（神奈川県横浜市）

**Takuya Kurahashi**

"Anion Radical Character of a Six-Coordinate Manganese(III) Salen Complex: Implications for the Spectroscopy and Electronic Structure of Manganese Superoxide Dismutase"

錯体化学会第 66 回討論会

2016 年 9 月 10 日～2016 年 9 月 12 日

福岡大学（福岡県福岡市）

**Takuya Kurahashi**

"Dioxygen Activation via Two-Electron Transfer from Hydroxide to Dioxygen Mediated by a Manganese(III) Salen Complex"

42th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)

2016 年 7 月 3 日～2016 年 7 月 8 日

Le Quartz Congress (Brest, France)

**Takuya Kurahashi**

"High-valent manganese and cobalt complexes with redox-active salen ligands related to asymmetric catalysis"

Pacificchem 2015(国際学会)

2015 年 12 月 15 日～2015 年 12 月 20 日

ヒルトンハワイアンビレッジ（ホノルル、アメリカ）

**倉橋拓也**

「水酸化物イオンとの反応で生成するマンガ  
ン化学種と酸素分子の活性化」

第 48 回酸化反応討論会

2015 年 10 月 23 日～2015 年 10 月 24 日

同志社大学（京都府京都市）

**Takuya Kurahashi**

"Unique Spectroscopic and Redox Properties of a Manganese(III)-Hydroxide Complex with a Salen Ligand"

錯体化学会第 65 回討論会

2015 年 9 月 21 日～2015 年 9 月 23 日

奈良女子大学（奈良県奈良市）

**Takuya Kurahashi**

"Hydroxide-Promoted Dioxygen Activation by a Manganese(III) Salen Complex"

Metals in Biology in Wako(国際学会)

2015 年 6 月 16 日～2015 年 6 月 17 日

理研（埼玉県和光市）

〔図書〕(計 1 件)

① **Takuya Kurahashi**

"Unique Electronic and Stereochemical Properties of Salen Complexes"

In "Conjugated Objects: Developments, Synthesis, and Applications" Atsushi Nagai and Koji Takagi Eds, Pan Stanford Publishing, 2017, pp 1 – 24.

6．研究組織

(1)研究代表者

倉橋 拓也 (KURAHASHI Takuya)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教

研究者番号：90353432