

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 2日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550055

研究課題名（和文）各種高原子価金属錯体の詳細な電子状態と反応性の相関

研究課題名（英文）Relationship between electronic structure and reactivity of various high-valent metal complexes

研究代表者

島崎 優一 (Yuichi Shimazaki)

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号：80335992

研究成果の概要（和文）：各種金属(II) salen型錯体の一電子酸化体を合成し、ジアミン部分のキレート効果の違いが電子構造ならびに、酸化反応に及ぼす影響について検討した。ジアミン部位が5員キレート環から6員キレート環へと変えることにより、10属金属錯体の基底状態については、大きな変化が観測されなかったが、銅錯体の一電子酸化体の基底状態は銅(III)種から銅(II)-フェノキシラジカル種へと変化することが判明した。また、これら一電子酸化体をもたらした酸化反応は、銅(II)-フェノキシラジカル種が最も活性であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：A series of one-electron oxidized metal(II) salen-type complexes were prepared allowing for a comparison of the electronic structure between 5- and 6-membered chelate backbone. The chelate ring-size difference of the diamine backbone gave different electronic structure of the oxidized Cu(II) complex, the 5-membered chelate complex was assigned to a Cu(III) ground state, while the 6-membered chelate complex was a Cu(II)-phenoxyl radical. Investigation of the reactivity of these oxidized complex revealed that reaction rate of the Cu(II)-phenoxyl radical was fastest in the series of oxidized species.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：生物無機化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：酸化・還元反応・酸化数・10属金属イオン・銅イオン・フェノキシラジカル

1. 研究開始当初の背景

これまで申請者らはフェノラートが配位した様々な金属錯体の一電子酸化体についての詳細な電子状態について検討してきた。特に銅錯体については、一級アルコールをアルデヒドに酸化する単核銅含有酵素ガラクトースオキシダーゼのモデルとして、その電

子状態並びに反応性について検討してきた。ガラクトースオキシダーゼはアルコールを酸化する際、銅(II)-フェノキシラジカル種が生成することが知られており、それが一級アルコールの二電子酸化剤として働き、アルコールをアルデヒドへと変換し、自身は銅(I)-フェノールへと還元されることが知られて

いる。申請者はこの機能モデルとして、二つの異なるフェノールを有する三脚型配位子を設計し、それを過塩素酸銅(II)とアセトニトリル中で反応させることで、不均化反応により銅(II)-フェノキシルラジカル種の生成を見出した。さらに、銅(II)-フェノキシルラジカル種を固体として単離することに成功し、これを用いた一級アルコールのアルデヒドへの酸化を見出している。これまで、いくつかの研究グループがこの酸化反応について報告しており、活性種も銅(II)-フェノキシルラジカル種であることを報告している。しかし、この化学種と形式的に等価な酸化状態としては、銅(III)-フェノラート種も考えられるが、それについて詳細に検討された例はほとんどない。

一方、ニッケル-salen錯体において、申請者はニッケル(II)-フェノキシルラジカル種とニッケル(III)-フェノラート種の作り分けに成功している。ニッケル-salen錯体の一電子酸化体の基底状態は、配位子であるsalenのフェノラートが酸化されてラジカル種となっており、そのラジカル電子はニッケルイオンを介し、二つのフェノラート部位に非局在化していることが明らかとなっている。このような状態にニッケルイオンに配位可能な外部配位子を添加することにより、分子内酸化還元反応が起こり、ニッケルイオンに不対電子が局在化したニッケル(III)イオンに変換されることを見出している。このような小さな摂動による金属錯体の電子構造の制御は銅錯体についても可能であると考えられる。本研究で用いているsalen誘導体を用いた銅(II)-フェノキシルラジカル種については、ジナフチルアミンの骨格を有する配位子を用いた銅錯体の酸化体が銅(II)-フェノキシルラジカル種であることがEXAFS等から明らかとされているにすぎない。この錯体は通常のsalen錯体とは異なり、平面4配位型構造から大きく歪んでおり、四面体型構造に近いことが示されている。一方、銅錯体において、salen錯体と同様な平面四配位型構造を有する[Cu(L)₂]錯体(L=2-aminophenolate)の一電子酸化体は銅(III)種であることが示されている。したがって、このような歪みのない通常用いられるsalen錯体では銅(III)-フェノラート種が生成すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では金属(II)salen(salen = N, N'-di(salicyliden)ethylenediamine)錯体およびその誘導体について、金属(III)-フェノラートおよび金属(II)-フェノキシルラジカル種を単離し、それぞれの錯体の電子状態の違いについて考察し、さらにアルコールやアミン等基質との反応性の違いについて検討することで、より効率的な有機基質の酸化機構についての知見を得ることを目的とした。

そこで、本研究にはおいて、まずこの配位子の誘導体を用いて銅錯体および、ニッケル、パラジウム、白金錯体などを合成し、それら一電子酸化体を単離する。申請者はこれまでに、ニッケル、パラジウム、白金salen錯体の一電子酸化体の単離に成功しており、現在のところ、これらのsalen誘導体を用いた種々の錯体についても期間内に単離可能であると考えている。そして、それらの一電子酸化体の詳細な電子状態を、様々な手法を駆使して実験的に決定する。その上でそれぞれの錯体の一級アルコール等有機基質に対する反応性について検討し、それらの電子状態の違いがどのように影響するかを検証することで、中間体と考えられる化学種の電子状態が異なることによる反応機構等の違いについて明らかにする。

3. 研究の方法

salen配位子をもちいて、ニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II)、銅(II)錯体をこれまで報告してきた方法により合成した。それら錯体のX線結晶構造解析を含む様々な同定を行い、サイクリックボルタメトリー(CV)で酸化還元電位を決定した。次に、これらの錯体の一電子酸化体を、銀イオンを用いて酸化することで生成させ、それらの溶液中での挙動について、吸収スペクトル、共鳴ラマンスペクトル、NMRスペクトル、ESRスペクトルを用いて検討した。酸化された部位の違いについては明確な違いが観測され、共鳴ラマンスペクトルをもちいて、フェノール部位の振動を観測することにより、フェノキシルラジカル種または、高原子価金属-フェノラート錯体かを帰属した。その溶液を低温で放置することにより、単離、結晶化に成功した。得られた結晶はX線結晶構造解析により構造を決定し、固体の反射スペクトルを測定することで、電子の非局在化の度合いを定性的に理解した上で、金属イオンの酸化数の同定のため、X線光電子分光(XPS)やXANESを用いて価数の決定を行った。

単離した一電子酸化体を用いてその酸化能について検討した。特に銅錯体は、銅(II)-フェノキシルラジカルと銅(III)-フェノラート錯体の違いを明確にするため、一級アルコールをアルデヒドに酸化し、活性種が銅(II)-フェノキシルラジカルであるガラクトースオキシダーゼと同様に、一級アルコールの酸化能について、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフを用いて検討する。そしてこれらの実験をまとめ、考察することで中間体の電子構造が基質との反応性に及ぼす影響について考察した。

4. 研究成果

(1) キレート環の大きさが異なる10族金属(Ni, Pd, Pt)-salen錯体の一電子酸化体の電子状態

酸化前の salen 錯体 (図 1) は全て平面四配位型構造であり、酸化後の構造は酸化前の構造と類似した平面型構造であった。しかし、フェノール部位の C-O 結合距離が短くなることや、ESR やラマンスペクトル等の結果から、10 族金属(II)錯体の一電子酸化体は主にフェノキシラジカル種が生成していることが明らかとなった。一方、10 族金属-ラジカル錯体の電子状態も金属イオンにより異なっていた。ニッケル錯体は他の 10 族金属錯体と大きく異なり、外部配位子の添加により容易にニッケル(III)種へと変換されることがわかった。一方、白金錯体のラジカル電子は最も非局在化しており、白金イオン上のスピン強度は 14.7%と一部白金(II)イオンも酸化された状態であることが示唆された。パラジウム錯体の場合は、他に比べよりラジカル電子が局在化した電子構造であることが近赤外吸収スペクトル等から明らかとなった。

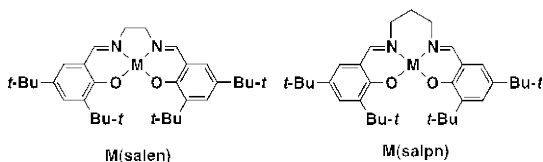


図 1 用いた錯体の構造(M = Ni, Pd, Pt)

一方、salen配位子のジアミン部分を 1,3-プロパンジアミンにした 10 族金属錯体、M(salpn) (図 1) は結合長や 2 つの N-M-O からなる面の角度が大きくなり、特にニッケルは大きく平面からはずれていることが明らかとなった。また、パラジウム錯体の一電子酸化体においては、対イオンである SbF_6^- イオンが salpn配位子の一方のフェノールに近接しており、その距離は 3.5 Å と相互作用していることから、ラジカルが局在化していることが明らかとなった。

EPR スペクトルから全て 10 族金属 M(salpn)の一電子酸化体は $g = 2.0$ 付近にシグナルを示すことから、主にラジカル種であることが示唆された。しかしながら、これらの一電子酸化体の吸収スペクトルは、近赤外領域に観測される LLCT バンドの強度が小さくなり、ピークもレッドシフトすることから、salen 錯体に比べ、フェノラートとフェノキシラジカルの電子的なカップリングは小さく、結果としてラジカルはより局在化していることが明らかとなった。そのため、パラジウム錯体においてフェノキシラジカルは容易に外部配位子と置換することができ、フリーフェノキシラジカル種として存在することが明らかとなった。

(2) 置換基による金属錯体の電子状態の制御

図 2 に示した酸化前の Cu(salen)型錯体 1-3 は全て平面四配位型構造であり、酸化後の構造は酸化前の構造と類似した平面型構造で

あった。しかしながら、類似の構造であるこれら銅錯体 1-3 について、それらの電子状態は大きく異なっていることが判明した。

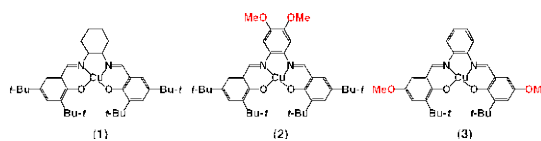


図 2 銅(II)錯体 1-3 の構造

錯体 1 の一電子酸化体の X 線結晶構造解析から、銅イオンと酸素、窒素との結合距離が酸化前に比べ短くなっており、2 つのうち、一つのフェノールと銅イオンを含む 2 つの面の二面角は酸化前と比べて小さくなることが判明した。さらに、フェノール部位の C-O 結合距離の大きな違いが観測されないことから、10 族金属- salen 錯体の一電子酸化体とは大きく異なり、銅イオンが酸化された Cu(III)-phenolate であることが明らかとなった。このことは XANES 等の結果からも銅(III)種であることが示唆された。ジクロロメタン溶液中では温度によって約 550nm 付近の吸収帯の吸収強度が可逆的に変化し、温度上昇とともにその強度は減少した。この吸収帯は TD-DFT より LMCT と帰属されることから、温度上昇に伴い、金属イオンが酸化された種からラジカル種へと変化していると考えられる。実際、エバンス法による磁化率の測定において、温度変化による磁化率の変化が観測され、この結果より、室温付近ではフェノキシラジカル種と、銅(III)種がおよそ 1:1 であると見積もられた。

錯体 2 の一電子酸化体は、X 線結晶構造解析から、 σ -フェニレンジアミン部位の C-N 結合距離が短くなることが明らかとなり、さらにラマンスペクトルにおいて、ジイミノベンゼンラジカルに特徴的なラマンバンドを観測することから、錯体 2 の一電子酸化体は主に σ -フェニレンジアミンが一電子酸化されたジイミノベンゼンラジカル種が生成していることが明らかとなった。一方、*p*-メトキシフェノールを有する錯体 3 の一電子酸化体は、ラマンスペクトル等の結果から、銅(II)-フェノキシラジカル錯体であり、その SOMO は 2 つのフェノール上に非局在化していることが明らかとなった。以上のことから、メトキシ基を導入した部位が選択的に酸化され、配位子ラジカルとして安定に存在できることを示唆した。

(3) 異なる電子状態を有する一電子酸化体の反応性に対する影響

図 3 に示した 2 つの銅(II)錯体 1, 2 は全て平面四配位型構造であり、キレート環の大きさが異なるのみであり、大きな違いが観測されない。また、それぞれの錯体の一電子酸化後の構造は酸化前の構造と類似した平面型構造であった。これらの CV はともに 2 つの可逆な酸化還元波を示すが、それらの電位はほ

とんど変わらず、錯体 **1** の方が、錯体 **2** に比べ約 0.03 V 低電位になることが明らかとなった。一電子酸化された錯体[**1**]⁺の吸収スペクトルは 550 nm に特徴的な吸収帯を示すが、錯体[**2**]⁺にはこの特徴的な吸収帯を示さず、440 nm 付近に特徴的な吸収帯を示した。錯体[**2**]⁺の共鳴ラマンスペクトルはフェノキシラジカルに特徴的なラマンバンドを示し、フェノールが酸化されたCu(II)-フェノキシラジカル種の生成が示唆されたが、錯体 **1**⁺の酸化体には特徴的なバンドを示さなかった。このことは、錯体[**1**]⁺の一電子酸化体の構造は酸化前と比べフェノール部位の結合長の大きな変化は観測されなかったことと良く一致している。さらに、XPS、XANESにおいて、銅の結合エネルギー、プリエッジが 1 eV 以上シフトすることから、錯体 **1** の一電子酸化体は金属イオンが酸化された銅(III)種であることが判明した。

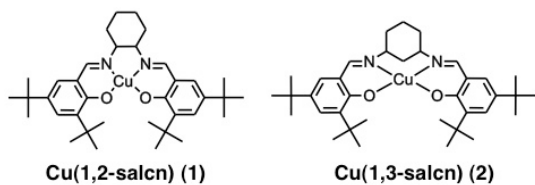


図3 用いた銅(II)錯体の構造

錯体[**2**] SbF_6 のX線結晶構造解析の結果から、この錯体のCu-O結合は非対称であり、一方のフェノール部がキノイド構造となっていることが明らかとなった。また、キノイド構造であるフェノール部位の近傍に対イオンである SbF_6 が存在していることから、錯体[**2**] SbF_6 は一方のフェノール部位にラジカル電子が局在化した銅(II)-フェノキシラジカル錯体であることが明らかとなった。溶液状態においても、一方のフェノール部位に比較的局在化していることが近赤外領域(NIR)の吸収スペクトルから明らかとなった。これら異なる電子状態を持つ一電子酸化体の反応性を比較するため、ベンジルアルコールを基質として、反応性の違いについて検討した。錯体 **1**、**2** の一電子酸化体は、ともにベンジルアルコールと反応し、定量的にベンズアルデヒドを生成することを確認した。二つの一電子酸化体の反応速度はともに錯体に対して二次の速度式で表わされるが、錯体[**2**]⁺の反応速度定数($k_2 = 3.89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)は錯体[**1**]⁺の反応速度定数($k_2 = 1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)の約4倍の値を示すことが明らかとなった。これらから、銅(II)-フェノキシラジカル錯体の反応性は銅(III)-フェノラート錯体よりも大きいことが明らかとなり、電子状態の違いが反応性を大きく変えることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

(1) K. Asami, K. Tsukidate, S. Iwatsuki, F.

Tani, S. Karasawa, L. Chiang, T. Storr, F. Thomas, Y. Shimazaki, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12450. doi 10.1021/ic3018503

(2) L. Chiang, A. Kochem, O. Jarjays, T. J. Dunn, H. Vezin, M. Sakaguchi, T. Ogura, M. Orio, Y. Shimazaki, F. Thomas T. Storr, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14117. Doi: 10.1002/chem.201103450.

(3) Y. Shimazaki, O. Yamauchi, *Chemistry & Biodiversity (Review)*, **2012**, *9*, 1635. doi: 10.1002/cbdv.201100446

(4) A. Kochem, O. Jarjays, B. Baptiste, C. Philouze, H. Vezin, K. Tsukidate, F. Tani, M. Orio, Y. Shimazaki, F. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1068. doi: 10.1002/chem.201102882

(5) T. J. Dunn, C. F. Ramogida, C. Simmonds, A. Paterson, E. W. Y. Wong, L. Chiang, Y. Shimazaki, T. Storr, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6746. doi: 10.1021/ic200785g

(6) Y. Shimazaki, N. Arai, T. J. Dunn, T. Yajima, F. Tani, C. F. Ramogida, T. Storr. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2469. doi: 10.1039/C0DT01574A

(7) Y. Shimazaki, O. Yamauchi, *Ind. J. Chem. A, (Review)*, **2011**, *50A*, 383. URL: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/11231/1/IJCA_50A\(03-04\)_383-394.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/11231/1/IJCA_50A(03-04)_383-394.pdf)

(8) T. Storr, P. Verma, Y. Shimazaki, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8980. doi: 10.1002/chem.201001401

〔学会発表〕(計 17 件)

(1) Yuichi Shimazaki “Electronic Structures of Oxidized Metal(II)-salen Type Complexes Dependence with the Diamine Backbone” The 15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry University of British Columbia, Vancouver, Canada (August 7-12, 2011)

(2) Yuichi Shimazaki “Influence of the Chelate Effect on the Electronic Structure of Oxidized Metal(II)-(disalicylidene)diamine Complexes” First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference University of Manchester, UK (11 - 14 April 2011)

(3) Yuichi Shimazaki “Characterizations and electronic structures of oxidized metal(II)-salen-type complexes” PACIFICHEM 2010, Honolulu, Hawaii, USA, (Dec. 15-20, 2010)

(4) 島崎優一 “金属(II) salen錯体の一電子酸化体の電子構造” 第4回日本化学会関東支部大会 筑波大学 (2010年8月29-30日)

(5) Yuichi Shimazaki “Characterization of One-Electron Oxidized Metal-Salen Type Complexes (Metal = Cu, Ni, Pd, Pt)” The 39th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 39), Adelaide, Australia (25 - 30 July 2010).

(6) Yuichi Shimazaki “Electronic Structures and Reactivities of Oxidized Metal(II)-salen type Complexes” Faraday Discussion 148: Spectroscopy, Theory and Mechanism in Bioinorganic Chemistry, University of Nottingham, UK (5 – 7 July 2010)

[図書] (計4件)

(1) Yuichi Shimazaki, “Electrochemistry” (Ed. M. A. A. Khalid) 2013, pp 51-70.

(2) Yuichi Shimazaki, “The chemistry of metal-phenolate” (Ed. J. Zabicky) 2013, in press.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島崎 優一 (SHIMAZAKI YUICHI)

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号：80335992