

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620038

研究課題名(和文)新規高原子価鉄-オキソ錯体の合成と反応性

研究課題名(英文)Synthesis and reactivity of novel high-valent iron-oxo complexes

研究代表者

小島 隆彦(Kojima, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Ni(II)錯体をテンプレートとして、ワンポットで大環状テトラアミド配位子(H4DTTM)を合成した。中間スピン状態の(NEt₄)₂[Fe(III)(DTTM)Cl] (1)を合成し、その結晶構造を決定した。また、錯体1は、CH₃CN中で、2段階の可逆な酸化還元過程を示すことを明らかにした。次に、吸収スペクトル測定によりその酸化過程を追跡し、異なる等吸収点を示す2段階の吸収変化を観測した。化学的酸化により得られた錯体1の1電子酸化体と2電子酸化体の単離と結晶構造決定にも成功した。1電子酸化体は三重項(S = 1)の状態にあり、2電子酸化体は、温度に依存した原子価互変異性を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：A macrocyclic tetraamide ligand (H4DTTM) was synthesized through a template reaction using a Ni(II) complex. An intermediate-spin Fe(III) complex with DTTM(4-) as a ligand, (NEt₄)₂[Fe(III)(DTTM)Cl] (1), was prepared and characterized by X-ray analysis and spectroscopic methods. Complex 1 showed 2-step reversible redox processes in CH₃CN. The redox processes were monitored by absorption spectroscopy to observe different isosbestic points for the two steps. We also succeeded in the isolation and crystal structure determination of the 1-electron- and 2-electron-oxidized species, which were obtained by chemical oxidation reactions of 1. The 1-electron-oxidized species was revealed to be in the S = 1 spin state and the 2-electron-oxidized one exhibited temperature-dependent valence tautomerization.

研究分野：錯体化学、光化学

キーワード：触媒・化学プロセス 鉄錯体 構造と性質 酸化反応

1. 研究開始当初の背景

高原子価鉄オキソ錯体は、生体内酸化反応の活性種としてだけでなく、数多くの有用な酸化反応の活性種として広く研究されている。生体内酸化酵素であるシトクロム P450 の活性中心では、酸化活性種として Compound 1 と呼ばれる鉄(IV)オキソ-ポルフィリン π -ラジカルカチオン錯体が、酸素の還元的活性化により形成される。Groves らは、P450 のモデル錯体としてテトラメシチルポルフィリンを支持配位子とした鉄(III)錯体を、酸化剤としてメタククロロ過安息香酸 (= mCPBA) を用いることで、鉄(V)-ポルフィリン錯体ではなく、Compound 1 と同様に、ポルフィリン配位子が一電子酸化された、鉄(IV)オキソ-ポルフィリン π -ラジカルカチオン錯体が生成することを報告している (Groves ら、*JACS* **1981**, *103*, 2884)。

一方、非ヘム系鉄オキソ錯体に関しては、これまでに大環状4座アミン配位子 (Nam ら、*Science* **2003**, *299*, 1037) やピリジルアミン多座配位子 (Que ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3690) を有する鉄(IV)-オキソ錯体に関する研究が主流であった。それらの錯体は、X線結晶構造解析、各種分光学的手法により同定され、有機基質の酸化反応における反応性やその反応機構に関して詳細な研究がなされてきた。最近では、Costa らが、ピリジルアミン配位子を有する鉄(V)-オキソ錯体を低温 ESI-MS 測定で検出し、アルケンのエポキシ化に関する反応性を報告しているが、その性質についてはまだ報告されていない (Costas ら、*Nature Chem.* **2011**, *3*, 788)。

一方、Collins らは大環状テトラアミド配位子を有する Fe(III)錯体と mCPBA との反応により、ほぼ定量的に $S = 1/2$ のスピン状態にある Fe(V)-オキソ錯体を得ることに成功し、その分光学的キャラクター化を報告した (Collins ら、*Science* **2007**, *315*, 835)。また、その Fe(V)-オキソ錯体によるスルフィドの酸化反応が報告されているが、C-H 酸化反応についてはまだ報告されていない (Collins ら、*JACS* **2011**, *133*, 18546)。

また、電子供与性の高い大環状テトラアミド配位子は高原子価金属錯体を安定化することで、支持配位子が酸化されることなく中心金属の酸化数が増加している。一方、その構成要素であるフェニレンジアミド部位をもつ金属錯体に注目すると、金属中心の酸化ではなく、配位子の逐次的酸化が起こることが報告されている (Wieghardt ら、*Dalton Trans.* **2007**, 1552)。

2. 研究の目的

新規な酸化還元活性大環状ポリアニオン4座配位子を、金属錯体を用いたテンプレート反応によりワンポットで合成し、それらを配位子とする Fe(III)錯体を合成し、キャラクターライズする。さらに、それらの Fe(III)錯体と過酸化剤等の酸化剤との反応により新規な Fe(V)-オキソ錯体を形成させ、X線結晶構

造解析や各種分光学的測定、DFT 計算などによるキャラクター化を行い、電子状態を明らかにする。さらに、その Fe(V)-オキソ錯体による有機分子の酸化反応を速度論的に解析し、基質酸化反応機構の詳細を明らかにする。これらの研究を通じて、Fe(V)-オキソ錯体と、これまで主流であった Fe(IV)-オキソ錯体との性質や反応性の違いを明らかにし、有用な触媒的酸化反応系の構築に向けた分子設計指針を提供することを目的とする。

3. 研究の方法

新規に合成した大環状テトラアミド配位子、及びその鉄(III)錯体のキャラクター化を X線結晶構造解析、各種分光学的測定、MS 測定や元素分析などにより行った。また、各種酸化状態における鉄中心の金属価数を決定するために XANES、SQUID やメスバウアー測定を行った。

4. 研究成果

前駆体錯体 $(Et_4N)_2[Fe^{III}(DTTM)(Cl)]$ の合成

大環状テトラアミド配位子 H₄DTTM を、ニッケル錯体によるテンプレート反応を用いたワンポット合成を行い、H₄DTTM を支持配位子とした鉄(III)-DTTM クロロ錯体(1)の合成とキャラクター化を行った (図 1)。

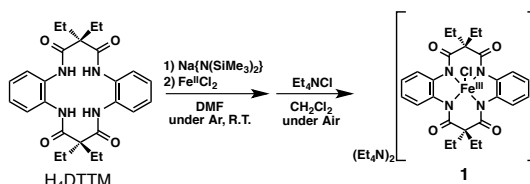
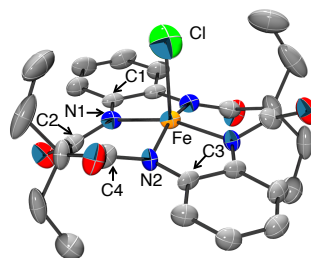


図 1. 錯体 1 の合成経路

その結果、錯体 1 は、クロロ配位子を軸配位子とする四角錐構造を有することが X線結晶構造解析により明らかとなった (図 2)。また、各種分光学的測定の結果、錯体 1 は、 $S = 3/2$ の中間スピン状態にあることが示された。さらに、ジクロロメタン中で、錯体 1 のサイクリックボルタモグラム(CV)を測定し、二つの可逆的な酸化還元波が、+0.36 V vs SCE ($\Delta E_p = 135$ mV)、及び+0.68 V vs SCE ($\Delta E_p = 150$ mV)に観測された。

図 2. 錯体 1 の結晶構造 (Et_4N^+ は除く)

観測された酸化還元反応が、錯体の中心金属か支持配位子で起こるかを明らかにする

ため、一電子酸化剤による錯体 **1** の段階的な化学酸化を行った。まず、ルテニウム(III)トリスビピリジン(= $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $E_{\text{red}} = +1.29 \text{ V vs SCE in MeCN}$)を酸化剤とする1段階目の酸化過程では、全波長領域にわたって吸光度の上昇が観測され、1電子酸化体は900 nmに特徴的な吸収帯を示した。次に、トリス(*p*-ブロモフェニル)アンモニウムミルヘキサクロロアンチモネート(= TBAH, $E_{\text{red}} = +1.07 \text{ V vs SCE in MeCN}$)を酸化剤とする2段階目の酸化過程では、4つの等吸収点を伴ったスペクトル変化が観測され、2電子酸化体は563 nmに特徴的な吸収帯を示した。各酸化過程の紫外可視吸収スペクトル変化では、異なるスペクトル変化が観測されたため、一電子酸化体を錯体 **2**、二電子酸化体を錯体 **3** とした。

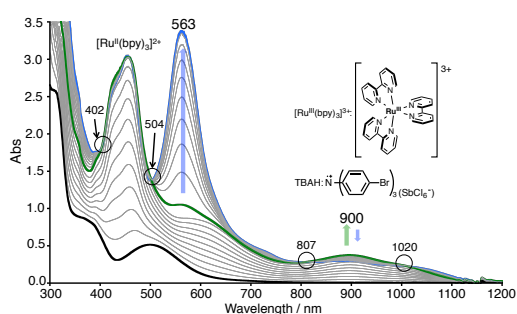


図3. 室温、ジクロロメタン中での錯体 **1** のUV-vis 滴定による段階的スペクトル変化(一段階目の酸化剤: $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 、二段階目の酸化剤: TBAH)

次に、室温で錯体 **1**、**2** および **3** の XANES を測定した。錯体 **2** の XANES スペクトルは、pre-edge の $1s \rightarrow 3d$ 遷移に帰属される吸収端が、錯体 **1** の 7109.70 eV から 7110.60 eV へ、約 1 eV 高エネルギーシフトし、鉄(III)が鉄(IV)へ酸化されたことが示された。一方、錯体 **3** の pre-edge は錯体 **1** よりも 0.3 eV 高エネルギーシフトし、二電子酸化体の電子構造としては、Fe(V)-錯体ではなく、支持配位子の酸化が起こり Fe(IV)-モノラジカル錯体と Fe(III)-ビラジカル錯体が混在していることが示唆された。また、錯体 **2** 及び **3** の X 線結晶構造解析を行い、その構造を決定したところ、錯体 **1**→**2**→**3** と酸化が進むにつれて、中心の鉄-塩素結合の収縮とともに、配位子上のフェニレンジアミン部位の結合距離の伸縮が観測された。さらに、 295 K で各錯体の共鳴ラマンスペクトルを測定し、芳香環振動に帰属されるラマン散乱が、二電子酸化錯体でより多く観測されるようになった。また、 10 K における ESR スペクトル測定により、錯体 **2** と **3** のスピン状態は、それぞれ $S = 1$ 及び $S = 1/2$ であることが示唆された。これらの結果から、錯体 **1** の酸化反応は、鉄金属中心だけではなく、配位子 DTTM でも起こっている可能性が強く示唆された。

次に、錯体 **1** に TBAH を 2 等量加えて錯体 **3** を合成し、単離した結晶を用いてジクロロ

メタン中、 100 K で ESR 測定を行うと、複雑な超微細分裂を示す ESR シグナルが観測され、図3のようにタイトレーションで合成した錯体 **3** の ESR シグナルとは異なる事が判明した。現在、この ESR シグナルが超微細分裂を示す理由については検討中である。さらに、この結晶を用い 5 K から 50 K の温度範囲で $S = 1/2$ に由来する ESR シグナルの二重積分を求め、キュリープロットを行ったところ、 22 K 前後で二重積分値の温度依存性(プロットの傾き)が反転することが分かった。一般的に、常磁性錯体の二重積分値は、温度が上昇するにつれ積分値が低下していく傾向を示す。しかし、錯体 **3** の $S = 1/2$ 状態に由来する ESR シグナルの積分値は、 22 K より高い温度領域で上昇していく傾向にあったため、反強磁性相互作用の緩和に伴う $S = 1/2$ から $S = 3/2$ へのスピン反転を示唆している。

また、SQUID 測定により錯体 **3** のモル磁化率を測定すると、 $S = 1/2$ の理論値である $0.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ で一定になることなく、 300 K までモル磁化率のなだらかな上昇が観測された。先ほどの ESR 測定の温度変化による二重積分値の変化と合わせて考えると、錯体 **3** のスピン状態は温度による変化を受けていて、変異点である 22 K より高い温度では一般的な常磁性錯体とは異なるスピン状態をもつことが明らかになった。

また、 ^{57}Fe でラベルした錯体 **3** の単結晶を用いて温度可変メスバウアースペクトル測定を行うと、 20 K 、 77 K 、 297 K において、アイソマーシフト (δ) と四極子分裂定数 (ΔE_Q) の異なる 2 種類のシグナルが観測された。 20 K では、大きな四極子分裂 ($\Delta E_Q = 2.867 \text{ mm/s}$) を示す強いシグナルが $\delta = 0.101 \text{ mm/s}$ に観測されると共に、小さな四極子分裂 ($\Delta E_Q = 0.113 \text{ mm/s}$) を示す弱いシグナルが $\delta = 0.286 \text{ mm/s}$ に観測された。分裂の小さなダブルレットシグナルの見た目の強度は、温度の変化に対して一様な変化を示さなかった。ESR 測定から、配位子が一電子酸化された $S = 3/2$ 状態にある Fe(IV)-モノラジカル錯体と、配位子が 2 電子酸化された $S = 1/2$ 状態にある Fe(III)-ビラジカル錯体の二つのシグナルが見られており、また、一般に鉄の酸化数が高くなるにつれアイソマーシフトが低下する傾向にあることから、 $\delta = 0.101 \text{ mm/s}$ と $\delta = 0.286 \text{ mm/s}$ の二つのシグナルは、それぞれ、Fe(IV)-モノラジカル錯体と Fe(III)-ビラジカル錯体に対応しているのではないかと考えられる。また、メスバウアーでも温度変化により中心に観測されているシグナルの強度が変化していることから、ESR 測定の結果からも推測したように、Fe(IV)-モノラジカル錯体と、配位子が 2 電子酸化された $S = 1/2$ 状態にある Fe(III)-ビラジカル錯体の間の原子価互変異性を示すものではないかと考えられる。

結論として、redox non-innocent な配位子

として、2つのフェニレンジアミド部位を有するテトラアニオン性の大環状配位子 DTTM を用いて、高原子価鉄錯体の前駆体錯体となる Fe(III)錯体 **1** を合成することができた。SQUID や ESR スペクトルの測定により、そのスピン状態が $S = 3/2$ の中間スピン状態にあることを明らかにした。また、錯体 **1** に二種類の1電子酸化剤を用いて Uv-vis 滴定を行い、段階的な二電子酸化が起こることを明らかにした。続いて、その段階的な二電子酸化について、一電子酸化体及び二電子酸化体の電子構造を ESR 測定によって明らかにした。特に、二電子酸化体の詳細な電子構造について、温度変化に伴う ESR シグナルの変化や、以前に測定した結晶構造解析の各酸化種の結合長の変化、共鳴ラマンスペクトルなどにより、二電子酸化体は、配位子が一電子酸化された $S = 3/2$ 状態にある Fe(IV)-モノラジカル錯体と、配位子が二電子酸化された $S = 1/2$ 状態にある Fe(III)-ビラジカル錯体の間の原子価互変異性を示すと結論づけた。

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)

[学会発表] (計2件)

1) “鉄-テトラアニオン性大環状配位子錯体の逐次的一電子酸化による各種鉄錯体の合成とその電子構造” 荻島郁弥、小谷弘明、石塚智也、岡島敏浩、小島隆彦：日本化学会第95春季年会、2015年3月26日、千葉県船橋市・日本大学

2) “大環状アニオン性配位子を有する鉄(III)錯体と過酸との反応” 荻島郁弥、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦：錯体化学討論会第64回討論会、2014年9月18日、東京都文京区・中央大学

[その他]

研究室ホームページ

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 隆彦 (KOJIMA, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012