

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14456

研究課題名(和文)塩基駆動型原子価互変異性を示すピリジルアミン系金属錯体の開発と応用

研究課題名(英文)Development of Metal-Polypyridylamine Complexes for Base-Driven Valence Tautomerism

研究代表者

小谷 弘明(Kotani, Hiroaki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10610743

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文):酸化還元活性と高いルイス酸性を示すCo(III)イオンとTPA配位子を組み合わせることにより、TPA配位子の脱プロトン化をトリガーとした分子内電子移動の発現とラジカルカップリング反応の進行を見出した。また、1,3-ジケトナト補助配位子の2位に導入した置換基により、Co(III)イオンの還元電位を変化させることで、脱プロトン化錯体における脱プロトン化TPA配位子からCo(III)イオンへの分子内電子移動の制御に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外部刺激の1つである酸塩基反応(pH変化)によるコバルト錯体の分子内電子移動の制御に成功した。つまり、金属中心であるCo(III)イオンのルイス酸性により脱プロトン化した支持配位子が生成し、その脱プロトン化配位子から酸化還元活性なCo(III)イオンへの分子内電子移動によりCo(II)配位子ラジカル錯体が生成する。こうした酸塩基反応をトリガーとした分子内電子移動の制御により、多彩な電子状態の発現が可能となる。

研究成果の概要(英文):we prepared Co(III)-TPA complexes having diketonato ligands to investigate the deprotonation of Co(III)-TPA complexes and the intramolecular electron transfer between the deprotonated TPA ligand and a redox-active Co(III) ion to form a Co(II)-TPA radical complex. The formation of the Co(II)-TPA radical complex was confirmed by the radical coupling reaction with an N-oxyl radical (TEMPO) by spectroscopic measurements and ESI-MS spectrometry.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化還元活性 脱プロトン化 分子内電子移動 コバルト錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

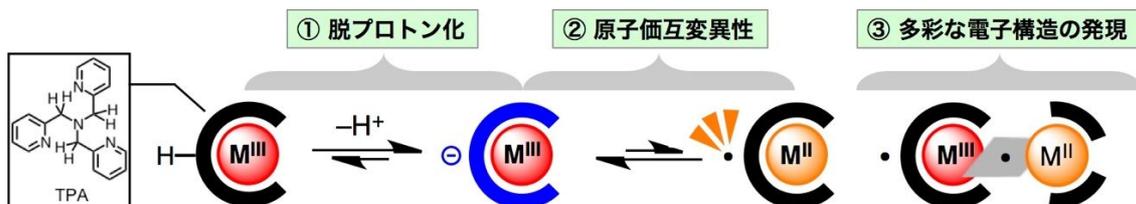
1. 研究開始当初の背景

酸化還元活性 (redox-noninnocent) な配位子を有する遷移金属錯体は、分子内電子移動に伴う原子価互変異性により金属中心の酸化数を変化させることで、触媒反応の活性制御や磁氣的及び光学的性質の制御を可能にしている。例えば、ミルシュタインらは、ピリジン系ピンサー配位子を有する Ru(II)錯体が脱プロトン化により反応活性種を生成し、アルコール類の触媒的脱水素反応を可能にしている (D. Milstein and co-workers, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 122)。チリックらは、ピリジン系ピンサー配位子を有する Co(I)錯体の原子価互変異性に伴う配位子ラジカル状態を利用したオレフィン類の水素化反応を達成している (P. J. Chirik and co-workers, *JACS* **2013**, 135, 13168)。また、佐藤らは、酸化還元活性なカテコールやベンゾキノ類縁体を有する Co(III)錯体の光や熱誘起原子価互変異性による磁性制御を達成している (O. Sato *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 361)。こうした分子双安定性に基づく分子機能の発現は、一般に光、熱、酸化還元、プロトン脱着といった外部刺激がもたらす摂動により、配位子と金属中心の性質が連動して変化し、特異な電子状態が可逆的に形成されることに起因する。

一方、ピリジルアミン系四座配位子である tris(2-pyridylmethyl)amine (TPA) は、これまでに数多くの金属 TPA 錯体を基盤とする機能発現が報告されているが、TPA 自身を酸化還元活性な支持配位子として用いた例は皆無であった。研究代表者は近年、高いルイス酸性を示す Rh(III)イオンを中心金属に用いた Rh(III)TPA 錯体に塩基を作用させると、そのメチレン鎖部位から脱プロトン化が進行し、脱プロトン化 TPA 配位子が酸化還元活性になる事を初めて明らかにした (*JACS* **2015**, 137, 11222)。しかし、Rh(III)イオンは TPA 配位環境下では酸化還元不活性なため、配位子ラジカルの生成には、脱プロトン化錯体に対して一電子酸化剤の添加が必要であった。一方、酸化還元活性かつルイス酸性を示す金属イオンの場合、脱プロトン化配位子から中心金属への分子内電子移動に伴う原子価互変異性により、配位子ラジカルの生成が達成出来ると考えられる(例: K. Tanaka *et al.*, *JACS* **2003**, 125, 6729)。

2. 研究の目的

研究代表者は、酸化還元活性な遷移金属イオンである Co(III)イオンに注目した。Co(III)イオンは、Co^{III}/Co^{II}過程のアクセス可能な酸化還元電位を示すとともに、酸化数が Rh(III)イオンと同じであるため同等のルイス酸性を示すと考えられる。本研究では、研究概略図(スキーム 1)に示すように、ピリジルアミン系配位子を有する Co(III)錯体の開発を行い、それぞれの脱プロトン化錯体の特性、原子価互変異性により生成する Co(II)配位子ラジカル錯体の性質解明、及び Co(II)配位子ラジカル錯体を基盤とした酸化還元活性な架橋配位子により複核錯体へ展開し、多彩な電子構造の発現を目的とした。



スキーム 1. 本申請研究の研究概略図

3. 研究の方法

下記に示す研究計画に従い、脱プロトン化可能な金属錯体の合成と原子価互変異性によって生じる配位子ラジカル錯体の性質、及び複核ラジカル錯体の創出と新規な電子構造の発現を目指した。

- 1) 配位座数の異なるピリジルアミン系配位子を有する Co(III)錯体の合成と同定を行い、脱プロトン化錯体の pK_a を決定した。また、原子価互変異性の可否を分光学的手法に基づき評価した。
- 2) 脱プロトン化錯体の原子価互変異性を経由して生じる Co(II)配位子ラジカル錯体と N-オキシルラジカルのアダクト形成や反応速度定数に基づき、その配位子ラジカルの性質を評価した。

4. 研究成果

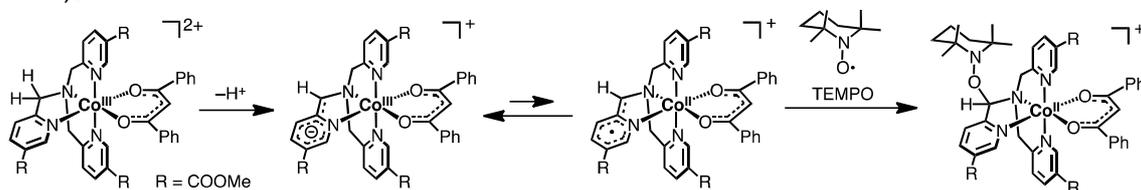
[Co^{III}(dbm-H)(LH6)]²⁺の重アセトニトリル溶液に、塩基として1,8-diazabicycloundecene

(DBU)を添加し、 ^1H NMR測定した結果、アキシャル位ピリジルメチル部位由来のシグナルの高磁場シフトなどから、アキシャル位メチレン部位からの選択的脱プロトン化が確認された。また、UV-vis測定において、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dbm-H})(\text{LH6})]^{2+}$ を含むアセトニトリル溶液に低温条件下、DBUを加えると、Ar雰囲気下において340 nm付近に脱プロトン化錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH5}^-)(\text{dbm-H})]^+$ に特徴的な吸収帯が観測された。それぞれdbm-X (X = H, Cl)の置換基の違いによる $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH5}^-)(\text{dbm-X})]^+$ の安定性を、340 nmの吸収帯の減衰速度に基づき評価した結果、dbm-Hの場合は $3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (2630 秒 at 243 K)、dbm-Clの場合は $5.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (1900 秒 at 243 K)であった。また、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH5}^-)(\text{dbm-X})]^+$ の一電子還元電位は、 -0.48 V vs SCE (X = H)、 -0.39 V vs SCE (X = H)とそれぞれ決定した。

一方、酸素雰囲気下において $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH5}^-)(\text{dbm-H})]^+$ を生成させると、Ar雰囲気下の時よりも速く脱プロトン化錯体由来の吸収帯の減衰が観測された。また、コールドスプレーイオン化質量スペクトル測定により、反応後の生成物分析を行ったところ、反応中間体として脱プロトン化錯体に酸素分子が結合した分子イオンピークが $m/z = 777.13$ に観測された。その結果、分子内電子移動によるCo(II)配位子ラジカル錯体の生成を示唆している。

脱プロトン化したコバルト(III)-TPA 錯体の反応性

次に、脱プロトン化錯体上での分子内電子移動と、それに伴うCo(II)配位子ラジカル錯体の生成を確認するため、ラジカルトラップ剤であるTEMPOを加えた $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dbm-H})(\text{LH6})]^{2+}$ のアセトニトリル溶液にDBUを加え、脱プロトン化錯体を生成させたところ、TEMPO-adduct 錯体がESI-MS測定により検出された。この結果から、脱プロトン化に伴い酸化還元活性となった配位子からCo(III)イオンへの分子内電子移動による、配位子上にラジカルが局在化したCo(II)配位子ラジカル錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbm-H})(\text{LH5}^{\cdot})]^+$ の生成が確認された。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbm-H})(\text{LH5}^{\cdot})]^+$ とTEMPOのカップリング反応の反応速度定数(k , $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を決定するために、TEMPO濃度や反応温度を変えてUV-vis測定を行い、各条件において342 nm 付近の吸光度の減衰から反応速度定数を求めた。この見かけの反応速度定数(k , s^{-1})は、TEMPO濃度に依存し、また温度が高いほど早くなる傾向がみられた。これらの値を基に速度論解析を行い、算出したカップリング反応の活性化エネルギーは、アルキルラジカルとTEMPOとのカップリング反応の値と比べて大きいことがわかった。また、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dbm-Cl})(\text{LH6})]^{2+}$ についても同様にTEMPOとの反応を行い、その反応速度について速度論解析を行った結果、TEMPOとのカップリング反応における活性化エネルギー(E_a)の値は、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dbm-H})(\text{LH6})]^{2+}$ の時と比べて減少した。また、それぞれの錯体における脱プロトン化した配位子の酸化電位と、Co(III)の還元電位より求めた分子内電子移動のドライビングフォース($-\Delta G_{\text{ET}}$)の値も $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dbm-Cl})(\text{LH6})]^{2+}$ のほうが小さくなっていった。この E_a と $-\Delta G_{\text{ET}}$ との相関関係から、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbm-H})(\text{LH5}^{\cdot})]^+$ とTEMPOのカップリング反応では、分子内電子移動が律速段階に大きく寄与していることが示唆された(下図)。



結論

酸化還元活性と高いルイス酸性を示すCo(III)イオンとTPA配位子を組み合わせることにより、TPA配位子の脱プロトン化をトリガーとした分子内電子移動の発現とラジカルカップリング反応の進行を見出した。また、1,3-ジケトナト補助配位子の2位に導入した置換基により、Co(III)イオンの還元電位を変化させることで、脱プロトン化錯体における脱プロトン化TPA配位子からCo(III)イオンへの分子内電子移動の制御に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 141
2. 論文標題 Dioxygen/Hydrogen Peroxide Interconversion Using Redox Couples of Saddle-Distorted Porphyrins and Isophlorins	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5987 ~ 5994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kotani Hiroaki, Hong Dachao, Satonaka Kenta, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Mechanistic Insight into Dioxygen Evolution from Diastereomeric μ -Peroxo Dinuclear Co(III) Complexes Based on Stoichiometric Electron-Transfer Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3676 ~ 3682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b03245	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimoyama Yoshihiro, Ishizuka Tomoya, Kotani Hiroaki, Kojima Takahiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Catalytic Oxidative Cracking of Benzene Rings in Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 671 ~ 678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b04004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kotani Hiroaki, Kaida Suzue, Ishizuka Tomoya, Mieda Kaoru, Sakaguchi Miyuki, Ogura Takashi, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Importance of the Reactant-State Potentials of Chromium(V)Oxo Complexes to Determine the Reactivity in Hydrogen-Atom Transfer Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13929 ~ 13936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b02453	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Formation and Isolation of a Four-Electron-Reduced Porphyrin Derivative by Reduction of a Stable 20 Isophlorin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew Chem.	6. 最初と最後の頁 1973 ~ 1977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201711058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hong Dachao, Tsukakoshi Yuto, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 139
2. 論文標題 Visible-Light-Driven Photocatalytic CO ₂ Reduction by a Ni(II) Complex Bearing a Bioinspired Tetradentate Ligand for Selective CO Production	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 JACS	6. 最初と最後の頁 6538 ~ 6541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b01956	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 53
2. 論文標題 Formation of supramolecular hetero-triads by controlling the hydrogen bonding of conjugate bases with a diprotonated porphyrin based on electrostatic interaction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemCommun	6. 最初と最後の頁 6359 ~ 6362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cc03635c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Hiroaki Kotani
2. 発表標題 Redox Noninnocent Behavior of Tris(2-pyridylmethyl)amine Bound to Lewis Acidic Metal Ions Induced by C-H Deprotonation
3. 学会等名 生物無機化学国際シンポジウム2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木航・小谷弘明・石塚智也・小島隆彦
2. 発表標題 サドル型ポルフィリンを触媒とした触媒的酸素還元反応
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下村 日夏, 小谷 弘明, 石塚 智也, 小島 隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)オキソ錯体の電子移動特性に基づく反応性評価
3. 学会等名 第51回酸化反応討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大城綾、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 配位子の脱プロトン化によって誘起されるコバルト錯体の原子価互変異性とその制御
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西部貴久、荻島郁弥、小谷弘明、石塚智也、岡島敏浩、野澤俊介、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦
2. 発表標題 酸化還元活性な配位子を有する鉄錯体の高酸化状態における電子構造
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuto TSUKAKOSHI, Dachao HONG, Tomoya ISHIZUKA, Hiroaki KOTANI, Takahiko KOJIMA
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ Reduction Catalyzed by First-Row Transition-Metal Complexes Bearing an S ₂ N ₂ -Type Tetradentate Ligand
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木航、小谷弘明、石塚智也、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦
2. 発表標題 サドル型ドデカフェニルイソフロリンの生成とその変換反応
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----