

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550086

研究課題名(和文)高原子価マンガノキソ錯体の精密反応制御

研究課題名(英文)Strict Reactivity Control of High-Valent Manganese-Oxo Complexes

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)：酸化反応は、物質生産や汚染物質の分解除去など、社会の幅広い分野で活用されている。酸化反応では、物質の分子構造のある特定部位のみ反応させることが多くの場合要求されるが、酸化反応の選択性を厳密に制御することは必ずしも容易ではない。本研究では、酸化反応を促進するために用いられる触媒分子そのものに注目して、触媒分子上で生じる電子の出し入れを詳しく調べた。その結果、通常電子のやりとりに関与しているとされてきた遷移金属イオンに加えて、これまで電子のやりとりには関わらないとされてきた有機分子上でも電子のやりとりが比較的容易に生じることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Oxidation reactions are widely utilized for production of chemicals and degradation of pollutants and so on. Although in most cases, it is required to oxidize only a certain position in a molecule, it is not necessarily an easy task to strictly control the selectivity of oxidation reactions. Here, the author focused on a catalyst molecule that is utilized to promote oxidation reactions, and investigated the redox properties of the catalyst molecule. The present study has shown that redox reactions readily occur on the organic moiety of the catalyst, which was previously thought to be inert for redox reactions, in addition to the transition-metal ion.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化反応 高原子価金属オキソ サレン錯体 ラジカル

1. 研究開始当初の背景

金属オキソ錯体が強い酸化力を持つことは古くから知られている。例えば過マンガン酸イオンなどが挙げられるが、この市販試薬は強力な酸化剤として幅広く活用されている。しかしながら多くの金属オキソ錯体は酸化力を微調整することが困難で、選択性を要求される化学反応への適用には深刻な制限がある。

2. 研究の目的

金属オキソ錯体の酸化力を決定する2つの物性パラメーター(オキソ配位子のプロトン親和性と酸化電位)を段階的に変化させることが可能なマンガン錯体を構築する。非対称なサレンマンガン錯体を基本骨格として利用し、一方のフェノレートをフェノキシラジカルに変換して酸化電位を制御する。もう一方のフェノレートのマンガン中心のルイス酸性を変化させて、オキソ配位子のプロトン親和性を制御する。酸化触媒の酸化力を精密に制御する手法を確立して、革新的な高選択性を示す酸化反応システムの開発を目指す。

3. 研究の方法

異なる置換基を導入した対称、非対称サレン金属錯体から、フェノキシラジカル錯体を合成する。フェノキシラジカル錯体であることを示す分光・磁気的性質を明らかにするとともに、酸化還元電位が段階的に変化することを実験的に明らかにする。続いて、オキソ錯体をはじめとする酸化活性種を合成して、酸化反応におけるフェノキシラジカル錯体の役割を考察する。以上の研究結果に基づいて、酸化力を段階的に変化させる酸化触媒の構築に挑戦する。

4. 研究成果

(1) 電子は原子に比べて圧倒的に質量が小さいため、外部からの比較的弱い力で、ある地点から別の地点へ移動する。この性質に起因して、ほとんどの化学反応において、電子移動は原子の組み替えに先駆けて進行して、化学反応の効率や選択性を決定する最も大きな要因となる。特に酸化反応は物質から電子を取り出す反応であるので、反応のエネルギー効率を向上させるためには、電子移動に関する知見が最も重要となる。

電子移動に影響を与える因子を調べる目的で、サレン金属錯体を用いて、電子供与体と電子受容体を金属イオンで連結したシンプルな分子システムを構築した。このシステムでは、光照射で電子供与体から電子受容体へ電子移動が生じて、電子供与体と電子受容体が相互変換する。このため、電子移動の効率を光吸収の違い、つまり色の違いとして比較検討することが可能になる。

このシステムで、電子供与体と電子受容体を化学修飾して、酸化還元電位を変化させた。

さらに電子供与体と電子受容体をつなぐ金属イオンの種類も変化させた。その結果、電子移動の効率に、酸化還元電位の違いは、ほとんど影響しないことが判明した。非常に大きな影響を与えたのは金属イオンの種類であり、マンガン3価イオンに比べて、ニッケル2価イオンが飛躍的に電子移動の効率を上昇させることが明らかになった。ニッケル2価イオンでは、電子が電子供与体と電子受容体に非局在化して、大変特殊な電子状態を形成することがわかった。以上の結果は実験科学的に得られた知見であるが、理論計算によっても再現されることがわかった。

ここで得られた結果は、本研究目的に沿ってサレン金属錯体から生成させたラジカル錯体の帰属に役立つだけでなく、最も基本的な反応である電子移動反応についてこれまで未知であった特性を初めて明らかにすることができた。

(2) 酸化触媒反応は、反応させたい基質が溶けた溶液に、同じモル数以上の酸化剤(例えば、過酸化水素や次亜塩素酸ナトリウムなど)と少量の触媒(通常は、モル数で1/100以下)を加えて行われる。フラスコ中で生じていることを分子レベルで考えると、第1段階で触媒分子と酸化剤分子が反応して、これら2成分が結合した酸化剤付加錯体を生成すると推測される。続いて、生成した酸化剤付加錯体はより高い活性を持つ化学種に変換されて、目的の化学反応を可能にしていると考えられている。あるいは酸化剤付加錯体の反応性が高い場合には、酸化剤付加錯体自身が反応に関わっている可能性もある。

触媒活性発現に至るこのシナリオは、金属イオンを含む分子すべてで実現可能であるかのように思われるかもしれない。しかし実際には、金属イオンを含む分子の中で、酸化触媒として機能する分子は極めて限られている。触媒活性が発現するかどうかは、上記シナリオで生成すると思われる化学種の性質に大きく依存するが、これまで直接的な知見が決定的に不足していた。

酸化触媒活性の発現機構を調べる目的で、触媒反応で重要な役割を果たす酸化剤付加錯体を実際に合成して、その性質と反応性を直接検討した。酸化触媒としてはサレンマンガン錯体を、酸化剤としてはヨードソアレーンを用いた。反応条件を工夫することで、比較的安定にヨードソアレーンの酸化剤付加錯体を合成することができ、結晶構造解析にも成功した。単離した酸化剤付加錯体と基質との等量反応を行って、その結果を詳しく解析したところ、この酸化剤付加錯体は他の反応性化学種を生成する前駆体ではなくて、これそのものが酸化活性を持つことが明らかになった。

この項目の検討は、高原子価マンガン-サレン錯体と酸化剤を反応させることで、高原子価マンガンオキソ-ラジカル錯体を生成させることを目的に行った。当初計画とは異なる

り、高原子価マンガン中心に酸化剤が配位した形で反応が停止したため、目的の高原子価マンガンオキソラジカル錯体の検討を行うことはできなかった。しかしながら合成が困難でこれまで報告例のなかったヨードソアレーン付加錯体を初めて合成して、結晶構造解析を実施することもできた。酸化剤付加錯体の役割を明らかになり、触媒科学の観点からは重要な結果であると考えている。

(3) サレンコバルト錯体は様々な反応に利用される優れた分子触媒である。二酸化炭素からプラスチックを合成する反応にも利用されていることである。サレンコバルト錯体は、コバルト2価錯体としては、半世紀以上も前から知られていた。しかしサレンコバルト2価錯体には、現在知られているような触媒活性は全くない。サレンコバルト2価錯体の溶液に、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ などのプロトン酸を加えて空気酸化する触媒調製方法が発見され、これが大きな転機となり様々な触媒活性が見いだされるようになった。

サレンコバルト2価錯体をプロトン酸存在下で空気酸化すると、 $\text{Co}(\text{salen})(\text{X})$ (Xはプロトン酸の共役塩基、例えば、 CF_3SO_3^- など)の組成を持つ金属錯体が生成する。そしてこの $\text{Co}(\text{salen})(\text{X})$ の組成を持つ金属錯体が、高い触媒活性を示す。周期表で隣りの位置にある鉄とマンガンでも、同様に $\text{Fe}(\text{salen})(\text{X})$ や $\text{Mn}(\text{salen})(\text{X})$ の組成を持つ錯体が生成するが、 $\text{Co}(\text{salen})(\text{X})$ に見られる触媒活性は発現しない。

本研究では、優れた触媒活性が発現する要因を調べる目的で、この $\text{Co}(\text{salen})(\text{X})$ 錯体の電子構造を、X線結晶構造解析、X線吸収、磁化率測定、電子スピン共鳴、 ^1H 及び ^2H 核磁気共鳴、近赤外吸収分光を用いて検討した。その結果、配位子部分がラジカル性を持つ特異な電子構造を形成していることが明らかになった。 $\text{Fe}(\text{salen})(\text{X})$ や $\text{Mn}(\text{salen})(\text{X})$ では配位子部分は全くラジカル性を持っていないことから、この特性が $\text{Co}(\text{salen})(\text{X})$ の高い触媒活性と密接に関係していると考えられる。

従来ラジカル錯体は反応性に富み不安定な化学種と考えられていたが、本研究の結果、驚くほど安定に生成することがあるとわかった。ラジカル錯体の活用方法について、大きな変換を促す結果であると考えている。

(4) サレンマンガン(III)錯体をアルカリ水溶液で処理すると、速やかに2量化反応が進行して、ジオキソ架橋2核マンガン(IV)錯体が生成することを見いだした。結晶構造解析によると、2つのサレン錯体が*M*-helicalに重なった特徴的な構造をとる。 ^1H NMRと重水素ラベルしたサンプルの ^2H NMRを測定したところ、この2量化反応では逆の*P*-helicalな異性体は全く生成せずに、*M*-helicalな異性体が選択的に生成したことがわかった。サリシリデン環の置換基を変化させて2量化反応を実施した結果、サリシリデン環の3位置換基の立体障害が、2量化の

選択性発現に極めて重要であることを明らかにした。

大変興味深いことに、この2量化の過程で、空気酸化によりマンガン3価中心がマンガン4価へと1電子酸化される。その結果生成するジオキソ架橋2核マンガン4価錯体は、出発のマンガン3価錯体から2電子酸化された状態にあつて、これ自身が酸化活性を持つことが期待される。そこでオレフィン、スルフィド、ホスフィンとの反応を検討したが、全く酸化活性は認められなかった。

この酸化反応の反応機構について詳しく検討した。酸素同位体を用いた実験を行ったところ、ジオキソ架橋として、酸素分子だけでなく、アルカリ水溶液の水酸化物イオンに由来する酸素原子が導入されていることがわかった。さらに犠牲還元剤としてベンジルアルコールを添加すると、アルカリ水溶液からの酸素原子導入が完全に抑制されることが判明した。以上のことから、水酸化物イオンが電子源として働いて、酸素分子を活性化していることが明らかになった。

さらに反応系中に異なる酸化電位を持つベンゾキノン類を添加したところ、酸化電位の高いクロラニルをわずかに1等量添加することによって、ジオキソ架橋2核マンガン(IV)錯体の生成が完全に抑制されることがわかった。また脱気条件で本反応を行うと、マンガン(III)錯体がマンガン(II)錯体に1電子還元されることもわかった。以上の結果から、マンガン(III)錯体と水酸化物イオンとの反応で強力な還元力を持つ反応活性種が生成していることが示唆された。

本項目の検討は、高原子価マンガンオキソの合成ルート探索の一環として行われた。高原子価マンガンオキソ錯体の前駆錯体を首尾よく合成することができ、目的達成の一手前まで到達した。より一般的には、アルカリ水溶液で処理するだけで酸素分子の活性化が生じて、高原子価錯体が生成したことは大きな注目に値する。

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 7件)

すべて査読あり

① Takuya Kurahashi, Masahiko Hada and Hiroshi Fujii

“Di- μ -Oxo Dimetal Core of Mn^{IV} and Ti^{IV} as a Linker Between Two Chiral Salen Complexes Leading to the Stereoselective Formation of Different *M*- and *P*-Helical Structure”

Inorg. Chem. **2014**, *53*, 1070–1079.

DOI: 10.1021/ic402572h

② Takuya Kurahashi, Hiroshi Fujii

“Unique Ligand Radical Character of an Activated Cobalt Salen Catalyst that is Generated by Aerobic Oxidation of a Cobalt(II)

Salen Complex"

Inorg. Chem. **2013**, *52*, 3908–3919.

DOI: 10.1021/ic302677f

③ **Takuya Kurahashi**, Hiroshi Fujii

"Comparative Spectroscopic Studies of Iron(III) and Manganese(III) Salen Complexes Having a Weakly Coordinating Triflate Axial Ligand"

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2012**, *85*, 940-947.

DOI: 10.1246/bcsj.20120146

④ Chunlan Wang, **Takuya Kurahashi**, Hiroshi Fujii

"Structure and Reactivity of an Iodosylarene Adduct of a Manganese(IV)-Salen Complex"

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 7809-7811.

DOI: 10.1002/ange.201202835

⑤ **Takuya Kurahashi**, Hiroshi Fujii

"One-Electron Oxidation of Electronically-Diverse Manganese(III) and Nickel(II) Salen Complexes: Transition from Localized to Delocalized Mixed-Valence Ligand Radical"

J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 8307–8316.

DOI: 10.1021/ja2016813

〔学会発表〕（計 8 件）

① **倉橋拓也**

「不斉触媒の錯体化学研究: なぜ金属錯体触媒は機能するのか?」

第 27 回生物無機化学夏季セミナー (招待講演)

2014 年 8 月 29 日~2014 年 8 月 31 日 書写山円教寺 (兵庫県姫路市)

② **倉橋拓也**・波田雅彦・藤井浩

「キラルなサレンマンカン錯体からのジオキソ架橋 2 核錯体の生成とその立体制御機構の研究」

第 94 回化学会春季年会

2014 年 3 月 27 日~2014 年 3 月 30 日 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

③ **倉橋拓也**、王春蘭、藤井浩

「サレンマンガン-ヨードソアレーン付加錯体の物性と反応性」

第 46 回酸化反応討論会

2013 年 11 月 15 日~2013 年 11 月 16 日 筑波大学 (茨城県つくば市)

④ **倉橋拓也**、藤井浩

「コバルト 2 価錯体の空気酸化により生成するコバルトサレン触媒の特異な配位子ラジカル特性」

錯体化学会第 62 回討論会

2012 年 9 月 21 日~2012 年 9 月 23 日 富山大学 (富山県富山市)

⑤ **倉橋拓也**、藤井浩

「マンガンサレン錯体から合成した配位子ラシカルの混合原子価特性の解明」

錯体化学会第 61 回討論会

2011 年 9 月 17 日~2011 年 9 月 19 日 岡山理科大学 (岡山県岡山市)

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