

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750052

研究課題名(和文) 高活性な遷移金属オキソ錯体の開発とその触媒作用

研究課題名(英文) Development of a highly reactive high-valent metal-oxo species and the oxidation catalysis

研究代表者

小谷 弘明(Hiroaki, Kotani)

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) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：モノアニオン性支持配位子を有する新規クロム(V)オキソ錯体の合成と基質酸化反応における反応性評価を行った。その中でクロム(V)オキソ錯体に関する電子移動特性として、電子供与体との電子移動反応の解析から一電子還元電位( $E_{red}$ )を1.23 V vs SCE、再配列エネルギーの値を1.03 eVと決定した。また、クロム(V)オキソ錯体を酸化剤としたベンジルアルコール誘導体酸化反応における反応速度論解析を行った結果、一段階の水素引き抜き経路から段階的な電子/プロトン移動経路への反応機構の切り替わりの観測に初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：The formation of a mononuclear Cr(V)-oxo (**1**) complex was confirmed by ESI-MS spectrometry, electron paramagnetic resonance, UV-vis, and resonance Raman spectroscopies. The reduction potential ( $E_{red}$ ) of **1** was determined to be 1.23 V vs SCE in acetonitrile based on the analysis of electron-transfer (ET) equilibrium between **1** and a one-electron donor. Reorganization energy of **1** was also determined to be 1.03 eV in ET reactions from phenol derivatives to **1** on the basis of the Marcus theory of ET. The reaction of **1** with various benzyl alcohol derivatives (BA) afforded corresponding 2e-oxidized products despite the higher oxidation potentials. In the case of trimethoxy-BA ( $E_{ox} = 1.23$  V) as a substrate, trimethoxy-BA radical cation was observed in the course of the reaction by UV-vis spectroscopy. It was revealed that the rate-determining step of the oxidation reaction was changed from one-step HAT to stepwise electron-proton transfer, depending on the redox potential of BA derivatives.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：オキソ錯体 電子移動 水素引き抜き反応 酸化反応

## 1. 研究開始当初の背景

種々の金属オキソ種は生体内における重要な酸化還元反応に関与しており、反応活性種の同定や反応機構については数多くの研究がなされてきた。例えば、シトクロム P450 やタウリンジオキシゲナーゼ (TauD) は、酸素の還元的活性化によって高原子価鉄オキソ錯体を生成し、基質の酸化反応を行っている。2003年、TauD の活性種モデル錯体であるノンヘム鉄オキソ錯体の結晶構造が明らかとなった (Nam & Que ら、*Science* **2003**, 299, 1037)。これまでにモデル錯体を用いた高原子価金属オキソ種の酸化反応における反応性が、詳細に検討されてきた。その中でも、水素原子移動反応 (HAT) は、様々な酸化反応における基本的な反応過程である。例えば、TauD によるタウリン水酸化反応の律速段階は、タウリンから鉄(IV)オキソ錯体への HAT である。このような HAT における高原子価金属オキソ錯体の反応性やその制御要因を明らかにするために、モデル錯体を用いた数多くの有機化合物酸化反応が検討されてきた。その結果、HAT における高原子価金属オキソ錯体の反応性を左右する要素は、その結合解離エネルギー (BDE) や中心金属のスピ状態、支持配位子の構造など多岐にわたっており、それぞれの要素が互いに影響して変化するために、一番寄与が大きい要素を明らかにすることは困難であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、スピ状態が  $S = 1/2$  しか取り得ないクロム(V)を選択することで、高原子価金属オキソ錯体の酸化反応における反応性に対するスピ状態の影響を排除し、制御要因を単純化するとともに速度論解析による HAT 反応機構の解明を目的とした。そこでモノアニオン性配位子を有する新規錯体  $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O})(6\text{-COO}^-\text{-tpa})]^{2+}$  (**1**) を合成し(図 1)、その詳細なキャラクタリゼーションと電子移動特性の解明、それらオキソ錯体による有機基質の酸化反応の速度論的解析を行った。

## 3. 研究の方法

モノアニオン性五座配位子を支持配位子とする新規クロム(V)オキソ錯体の同定は、ESR、ESI-TOF-MS、共鳴ラマンスペクトル測

定により行った。基質酸化反応における UV-vis スペクトル変化に基づいて、その速度論的解析を行った。クロム(V)オキソ錯体の最安定構造や BDE ( $\text{Cr}^{\text{IV}}(\text{OH}) \rightarrow \text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}) + \text{H}\cdot$ ) の推定は、DFT 計算により行った。

## 4. 研究成果

### (1) 新規クロム(V)-オキソ錯体の合成と同定

モノアニオン性五座配位子を支持配位子とするクロム(III)前駆体錯体を合成し、単結晶 X 線結晶構造解析で同定を行った。クロム(III)前駆体錯体をアセトニトリル中で酸化剤であるヨードシルベンゼン(PhIO)と反応させると、短波長領域に吸収スペクトル変化が観測され、変化後の溶液に関する ESR、ESI-TOF-MS、共鳴ラマンスペクトル測定によって、新規クロム(V)-オキソ錯体(**1**)が生成していることを明らかにした。錯体 **1** の一電子還元電位 ( $E_{\text{red}}$ ) は、電子ドナーとして  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $E_{\text{ox}} = 1.24 \text{ V vs SCE}$ , bpy = 2,2'-bipyridine) を用いた電子移動平衡反応における吸収スペクトル変化を解析し、1.23 V と決定した(図 2)。

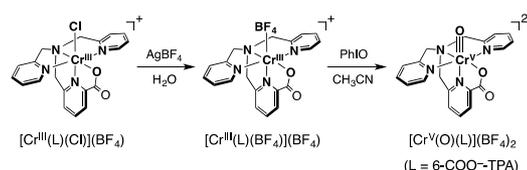


図 1. 錯体 **1** の構造と生成スキーム

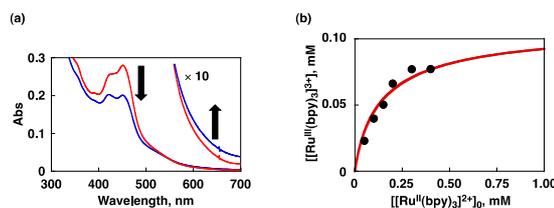


図 2. (a) 243 K、 $\text{CH}_3\text{CN}$  中での  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  から錯体 **1** への電子移動反応における UV-Vis 吸収スペクトル変化; (b)  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の初期濃度に対する  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  の濃度変化

### (2) 錯体 **1** とフェノール類との電子移動反応における再配列エネルギーの決定

錯体 **1** と R-PhOH との反応に関して、Marcus 理論に基づく速度論解析を行った。基質として 4-Ph-PhOH (4-Ph,  $E_{\text{ox}} = 1.39 \text{ V}$ ) を用いた場合、図 3 に示すような吸収スペクトル

変化が観測された。400 nm 付近の吸収帯は、4-Ph の一電子酸化体由来する吸収と一致しており、その吸光度変化から決定した二次反応速度定数( $k_2$ )は、 $4.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。また、水酸基の速度論的同位体効果(KIE)は1.2であり、錯体 **1** による 4-Ph の酸化反応の律速段階は、水素原子移動ではなく、電子移動であることが示唆された。

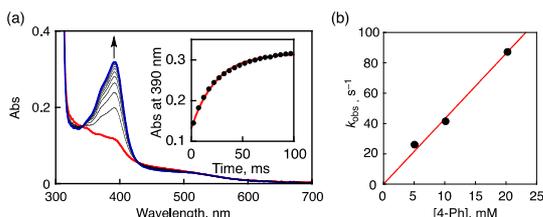


図 3. (a) 233 K,  $\text{CH}_3\text{CN}$  中での錯体 **1** による 4-Ph 酸化反応における UV-Vis 吸収スペクトル変化及び、(b) 反応速度定数 vs 基質濃度のプロット

次に、錯体 **1** を酸化剤とする種々の R-PhOH の酸化反応を行い、それぞれ  $k_2$  を決定した。 $-\Delta G_{\text{et}}$  に対して二次速度定数の常用対数をプロットすると、電子移動の Marcus 理論から得られる曲線とのよい相関が得られ、再配列エネルギーの値は、 $\lambda_{\text{et}} = 1.03 \pm 0.05 \text{ eV}$  と決定された。その結果、クロム(V)オキソ錯体の $\lambda_{\text{et}}$ が、鉄(IV)オキソ錯体( $\lambda_{\text{et}} \sim 2 \text{ eV}$ )に比べて非常に小さく、ET 前後のクロム(V)オキソ錯体の構造変化が小さい事がわかった。

### (3) 錯体 **1** によるベンジルアルコール誘導体酸化反応における反応機構の解明

まず、錯体 **1** によるベンジルアルコール(BA)誘導体酸化反応を行った。233 K で錯体 **1** の  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液に基質として BA を加えると、GC-MS 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定により、酸化反応の生成物としてベンズアルデヒドが観測され、二電子酸化反応の進行が示唆された。同様の反応を UV-Vis 吸収スペクトルによって追跡すると、錯体 **1** に由来する吸収帯は一次の反応速度式に従い減衰し、そこから求めた擬一次速度定数の基質濃度依存性から二次反応速度定数を決定した(図 4a)。さらに、BA のベンジル位の水素原子を重水素化すると、速度定数は大きく減少し、速度論的同位体効果(KIE)が現れ、反応の律速段階が HAT であ

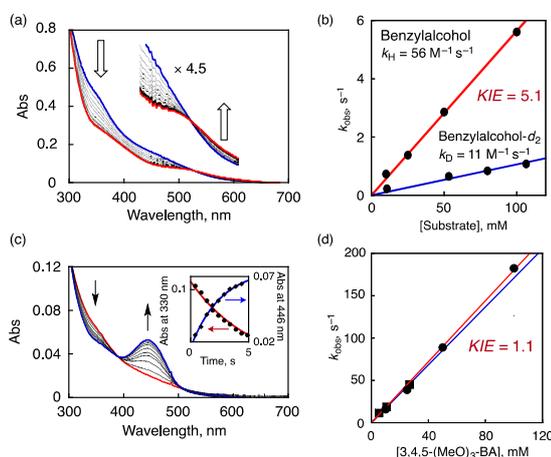


図 4. 錯体 **1** によるベンジルアルコール誘導体酸化反応における吸収スペクトル変化(a: BA, c: 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA)及び反応速度定数 vs 基質濃度のプロット (b: BA, d: 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA)

ることが明らかになった(図 4b)。同様の測定を他の BA 類についても行うと、それぞれ、生成物として対応するベンズアルデヒドが得られた。また、メトキシ基で置換した 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA ( $E_{\text{ox}} = 1.22 \text{ V}$ ) を基質として用いた場合、反応中間体の生成を伴う二段階の反応が観測された(図 4c)。また、ベンジル位を重水素化した 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA-*d*<sub>2</sub> を用いて二次反応速度定数を決定すると、KIE は 1.1 となり、錯体 **1** による 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA 酸化反応の律速段階が HAT ではなく電子移動(ET)であることが示唆された。さらに、錯

表 1. 錯体 **1** によるベンジルアルコール類の酸化反応における反応速度定数

no.	R-BA	$-\Delta G_{\text{et}}$ , eV	$k_{\text{H}}$ or $k_{\text{et}}$ , $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>1</b>	4-NO <sub>2</sub>	-1.65	1.4
<b>2</b>	H	-1.20	2.5
<b>3</b>	4- <i>t</i> -Bu	-0.84	5.4
<b>4</b>	4-Me	-0.82	5.2
<b>5</b>	4-MeO	-0.35	21
<b>6</b>	3,5-(MeO) <sub>2</sub> -4Me	-0.26	19
<b>7</b>	3,5-(MeO) <sub>2</sub>	-0.26	9
<b>8</b>	2,3,4-(MeO) <sub>3</sub>	-0.14	16
<b>9</b>	3,4,5-(MeO) <sub>3</sub>	0.01	1800

体 1 による 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA 酸化反応で得られた中間体の UV-Vis 吸収スペクトルを別途生成した 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>-BA ラジカルカチオンのスペクトルと比較すると、良い一致を示したことから、1 段階目の反応が ET であることが裏付けられた。BA 誘導体の酸化反応について、それぞれ二次反応速度定数を決定し、電子移動のドライビングフォース ( $-\Delta G_{et}$ ) に対して二次反応速度定数の常用対数をプロットした(表 1、図 5)。その結果、BA 誘導体酸化反応において、反応の $-\Delta G_{et}$  の変化に従って、 $-\Delta G_{et}$  が $-0.2$  eV 付近で反応機構が HAT 経路から ET 経路になることが示された。

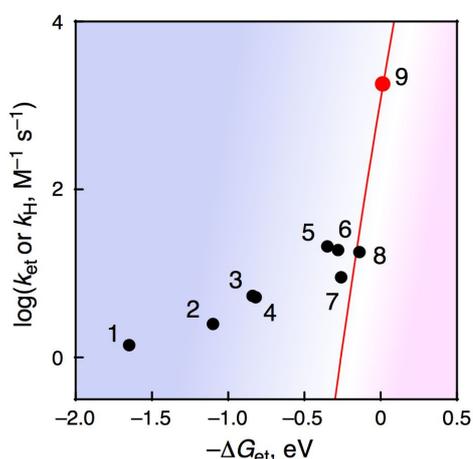


図 5. 錯体 1 による BA 誘導体酸化反応における $-\Delta G_{et}$  に対する二次反応速度定数の常用対数プロット

本研究では、高い $E_{red}$ を示す新規クロム(V)-オキソ錯体による一連の BA 誘導体酸化反応において、二電子酸化生成物(ベンズアルデヒド誘導体)を与える事がわかった。さらに、反応の $-\Delta G_{et}$  変化に依存して、その BA 酸化反応機構が HAT 経路から ET 経路へ切り替わる事を初めて明らかにした。

## 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 4 件)

「モノアニオン性配位子を有するクロム(V)-オキソ錯体の電子移動特性」改田 鈴枝、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦；日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、愛知・名古屋大学

「CPET過程を伴う有機化合物酸化反応におけるクロム(V)-オキソ錯体の反応性の制御」改田 鈴枝、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦；第 4 6 回酸化反応討論会、2013年11月15日、茨城・筑波大学

「高い反応性を有するクロム(V)-オキソ錯体の同定とベンジルアルコール類酸化反応の機構解明」改田 鈴枝、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦；日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、滋賀・立命館大学

「モノアニオン性配位子を有するクロム(V)-オキソ錯体の反応性」改田 鈴枝、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦；錯体化学会第62回討論会、2012年9月17日、岡山・岡山理科大学

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 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