

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410060

研究課題名(和文) ニッケル(IV)、銅(IV)錯体ならびにそれらの等酸化体の性質と反応性

研究課題名(英文) Characterization and reactivity of nickel(IV) and copper(IV) complexes and their oxidation state equivalents

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

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)：金属イオンは金属の単体を酸化することで得られることが知られている。例えば、銅の単体を酸化すると青色の銅(II)イオンが生成する。銅イオンの最も高い酸化状態は、一般に+IV状態であると考えられている。しかし、高原子価状態を有する金属錯体の生成は、一般的にそれらの不安定性のために非常に困難であり、最も高い酸化状態である金属錯体の詳細な性質はまだ不明である。本研究課題では、最高酸化数と考えられる金属錯体、特にジ(フェノラート)配位基を有するサレン配位子をもちいた銅(IV)およびニッケル(IV)の等価体について、それらの詳細な電子構造の決定を試みを行った。

研究成果の概要(英文)：It is well-known that the metal ion can be obtained by oxidation of elemental metal. For example, copper(II) ion showing the blue color is formed by the oxidation of copper metal. The highest valence state of copper ion can be considered to be +IV state in general. However formation of the highest valence state of the metal ions are quite difficult due to their instability, and therefore detailed properties of the highest valence state metal complexes are still unclear. In this project, determination of the detailed electronic structures of the highest oxidation state of metal complexes, especially copper(IV) and nickel(IV) complexes as formal oxidation number with diphenolate salen ligand, has been attempted.

研究分野：無機化学

キーワード：酸化 銅(IV) ニッケル(IV) フェノキシルラジカル 酸化数

1. 研究開始当初の背景

これまで申請者はフェノラートが配位した様々な金属錯体、特に銅(II)錯体やニッケル(II)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。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錯体を用い、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の生成が知られており、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。申請者はこれまでにいくつかのガラクトースオキシダーゼモデルを報告してきた(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1666-1669.など)。最近では銅(II)-フェノキシラジカル種と等酸化体である銅(III)-フェノラート錯体の性質、反応性の違いを明確にすることを目的として、それらを類似の salen 配位子を用いて単離、結晶化し、その構造ならびに詳細な電子状態が異なること(*J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15448-15459.)と、反応性が大きく異なることを見だしてきた(*Inorg. Chem. in press*)。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(*J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10512-10513.)。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たラジカル種であり、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(*Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8383-8392.)。このフェノキシラジカル種に、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。

2. 研究の目的

このような小さな摂動による一電子酸化体の電子構造の制御は、置換基を導入することで、銅、ニッケル錯体ともに可能であることを報告しており、より微細な電子構造の違いを作り出すことが可能になってきている。これら銅、ニッケル錯体はいずれの電子状態の場合においても、さらに高い電位に可逆な酸化還元電位を示すことが知られ、2電子酸化体生成の可能性が示唆されているが、これまでに2電子酸化体の生成とその詳細な電子状態に関する研究はほとんどなく、特に、比較的安定なニッケル(III)、銅(III)-フェノラート錯体を酸化する試みについては報告例がない。前述のように一電子酸化体の構造が類似であっても電子状態が大きく異なることが明らかになりつつあり、それらをさらに酸化

することで、より多くの電子状態の作り分けが可能になると考えられる。本研究では、これら一電子酸化体の一電子酸化体、つまり、銅(IV)、ニッケル(IV)錯体ならびにその等電子化合物、金属(III)-フェノキシラジカル種ならびに金属(II)-ビスフェノキシラジカル種について検討し、それぞれの詳細な性質を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

salen 配位子をもちいて、ニッケル(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、紫外・可視・近赤外吸収スペクトル、元素分析、磁気共鳴により同定を行い、サイクリックボルタンメトリー(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(I)イオンを用いて酸化し、低温で放置することで単離、結晶化した。単離した各一電子酸化体について、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生成の確認を行った。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、様々な酸化剤ならびに電気化学的手法により酸化した。特にニッケル錯体は、ニッケル(II)-フェノキシラジカルとニッケル(III)-フェノラート錯体の一電子酸化体の違いを明確にするため、それぞれの電子状態の化学種を化学的または電気化学的に酸化することで調整し、それらの違いについて、各種物理化学的手法をもちいて検討した。そしてこれらの実験をまとめ、考察することで二電子酸化体の電子構造について考察した。

4. 研究成果

(1) ニッケル(II)錯体の 2 電子酸化体の生成とそれらの電子状態

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。さらに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をこれまでに明らかにしている。

まず、ニッケル(II)-フェノキシラジカル錯体の一電子酸化体について、異なるキレート環を有する salen 錯体について検討した。

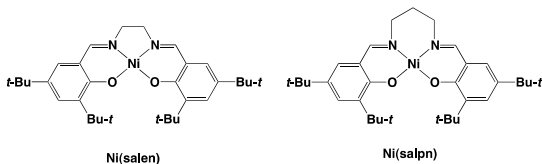


図 1 用いたニッケル(II)錯体の構造

5 員キレート環を有するニッケル(II)-フェノキシルラジカルを一電子酸化したところ、緑色から褐色へと変化した。この一電子酸化体の ESR は 4 K において不活性であり、紫外・可視・近赤外吸収スペクトルは特に近赤外部分の LLCT に基づく遷移が消失し、新たに 6800cm^{-1} 付近にブロードな吸収帯を示すことが明らかとなった。この錯体の共鳴ラマンスペクトルは、フェノキシルラジカルに特徴的なバンドであるフェノキシルラジカル ν_{7a} を観測したことから、フェノキシルラジカル種であることが判明した。また、フェノラト由来の ν_{11a} 等のバンドは観測されず、さらにフェノキシルラジカル ν_{7a} のバンド強度が一電子酸化体と比べ 2 倍以上の強度を有することから、ニッケル(II)-ビス(フェノキシルラジカル)種であることが明らかとなった。さらに、DFT 計算からこの化学種はニッケルイオンを介した 2 つのラジカル電子どうしのカップリングが非常に小さく、このことは近赤外に見られた LLCT バンドが完全に消失したことに一致した。一方、6 員キレート環の salen 錯体の一電子酸化体は、-80 においても安定な 2 電子酸化体の生成が確認されず、酸化剤との反応で直ちに分解生成物を与えることが判明した。

次に Ni(III)-フェノラト種の酸化について検討した。Ni(III)-フェノラト錯体は 5 員キレート環、6 員キレート環の salen 錯体ともに、Ni(II)-フェノキシルラジカル種に 50 等量のピリジンを加えることで生成することをすでに見出している。これら Ni(III)-フェノラト錯体の CV に基づき低温で電解酸化すると、ニッケル(III)に特徴的な約 500 nm の吸収帯の強度が減少し、新たに 400 nm, 425nm に吸収帯を示す化学種へと変化した。しかしながら、近赤外領域において $[\mathbf{1-py}]^{2+}$ は 1700 nm 付近 ($\epsilon = 400\text{-}800\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に新たな吸収帯を観測したが、 $[\mathbf{2-py}]^{2+}$ においては近赤外領域の吸収帯が観測されなかった。各ニッケル(III)の一電子酸化体の X-band ESR は酸化前と大きく異なり、4 K, 0-500 mT の範囲において不活性であったため、ESR からは詳細な電子状態の決定ができなかった。

そこで、酸化体における金属イオンの価数の決定ならびに溶液中での構造を決定するためにこれらの錯体の k -吸収端における XAFS を測定した。XANES 領域について $[\mathbf{1}^{\text{ox}}\text{-py}]^{2+}$ のエッジ、プリエッジは Ni(III)錯体である $[\mathbf{1}^{\text{ox}}\text{-py}]^{+}$ と比較し、大きなシフトは観測されなかったが、 $[\mathbf{2}^{\text{ox}}\text{-py}]^{2+}$ ではプリエッジ

が 8333.4 eV に、エッジが 8345.4 eV に観測され、 $[\mathbf{2}^{\text{ox}}\text{-py}]^{2+}$ と比較し約 0.7 eV 低エネルギー側へシフトした。このことから、5 員キレート環を有する $[\mathbf{1}^{\text{ox}}\text{-py}]^{2+}$ は酸化前と同じニッケル(III)種であるが、6 員キレート環を有する $[\mathbf{2}^{\text{ox}}\text{-py}]^{2+}$ は酸化に伴いニッケルイオンが還元されたニッケル(II)種であることが示唆された。

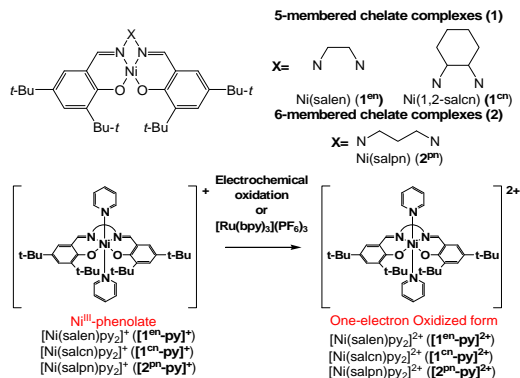
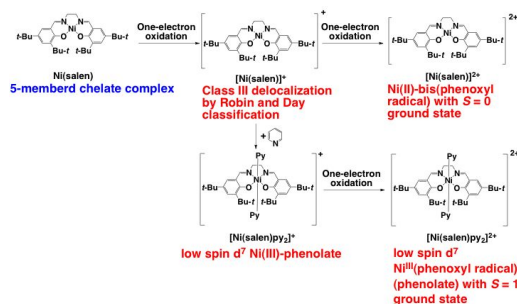


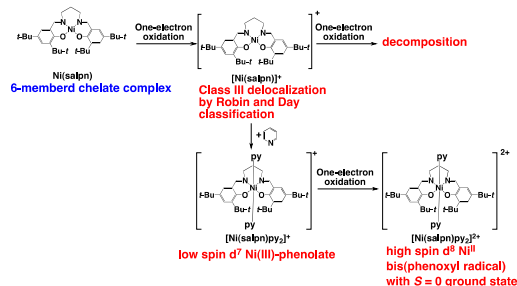
図 2 用いた Ni(III)錯体の構造(M = Ni)

これらの結果は共鳴ラマンスペクトル (413.1 nm 励起)、EXAFS、DFT 計算でも示唆されており、計算結果から、 $[\mathbf{1-py}]^{2+}$ は Ni(III)-フェノキシルラジカルで、ニッケル(III)イオンの d 電子とラジカルの不対電子が強磁性相互作用した $S = 1$ の化学種であり、 $[\mathbf{2-py}]^{2+}$ はニッケル(II)-ビス(フェノキシルラジカル)で、2 つのラジカル不対電子がニッケルイオンを介して反強磁性相互作用した化学種であることが示唆された。

(A)



(B)

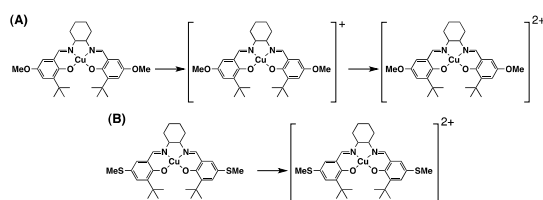


Scheme 1. Ni(II)-salen 錯体の酸化と電子状態;(A)5 員キレート錯体; (B) 6 員キレート錯体

(2) 銅(II)錯体の 2 電子酸化体の生成とそれらの電子状態

銅(II)-salen 錯体の一電子酸化体もニッケル錯体と同様、小さな配位子の構造の違いにより大きく異なる電子状態を示すことをこれまで示してきた。特にフェノールの置換基を変化させると、銅(III)-フェノラート種や銅(II)-フェノキシルラジカル種等、置換基によって制御できることをこれまで報告してきた。そこで、銅錯体については一電子酸化体の電子状態の違いが 2 電子酸化体の電子状態にどのような違いを導くかについて検討し、ニッケル錯体においては達成できなかった 2 電子酸化体の単離を目指した。

フェノールのパラ位にメトキシ基、メチルチオ基を導入した Cu(II)錯体の CV は大きく異なることを見出した。メトキシフェノラート錯体については 2 つの可逆な酸化還元波がそれぞれ 0.41V, 0.55V とともに可逆な酸化還元波を観測したが、メチルチオ基を導入した錯体は不可逆な酸化波を 0.32V に観測した。この不可逆な酸化波は DPV から 2 電子過程であることが示唆され、メチルチオフェノラート錯体の 1 電子酸化体の同定ならびに単離は困難であることが明らかとなった。そこで、各錯体の二電子酸化体の単離について試みた。メトキシフェノラート錯体については、AgSbF₆ をもちいて一電子酸化体を合成、単離したのち、チアントレニルラジカル (Th⁺SbCl₆⁻) を一当量反応させることで、単離・結晶化を試みたが、単離には至れなかった。一方、メチルチオフェノラート錯体について、Th⁺SbCl₆⁻ を 2 等量加えることで 2 電子酸化体と考えられる紫色の化学種を微結晶として単離することに成功した。



Scheme 2 銅(II)錯体の酸化; (A) メトキシフェノラート錯体; (B) メチルチオフェノラート錯体. メチルチオフェノラート錯体の一電子酸化体の単離はできなかった。

この紫色の錯体の 4 K における ESR は、 $g = 2$ 付近に等方的なシグナルを与えることから、 $S_{\text{total}} = 1/2$ の電子状態であると考えられ、銅(III)-フェノキシルラジカルまたは銅(II)-ビス(フェノキシルラジカル)が考えられる。共鳴ラマンスペクトルは、フェノキシルラジカル ν_{7a} のバンドが観測されたことから、フェノキシルラジカルの存在が示唆された。そのバンド強度はメトキシフェノキシルラジカルとの比較においても 2 倍以上の強度があり、フェノラートのラマンバンドを観測しない

ことから、銅(II)-ビス(フェノキシルラジカル)錯体の生成が示唆された。現在、銅(II)-ビス(フェノキシルラジカル)錯体の結晶化と、さらなる詳細な同定について検討している。

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 12 件)

[1] Linus Chiang, Ryan M. Clarke, Khrystyna Herasymchuk, Mathew Sutherland, Yuichi Shimazaki, and Tim Storr

“Electronic Structure Evaluation of an Oxidized Tris-Methoxy Ni Salen Complex”

Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 49-55. (査読有り)

[2] Yuichi Shimazaki, Tatsuo Yajima, Osamu Yamauchi

“Properties of the indole ring in metal complexes. A comparison with the phenol ring”

J. Inorg. BioChem., **2015**, 148, 105-115. (査読有り)

[3] Minoru Kawai, Takahide Yamaguchi, Shigeyuki Masaoka, Fumito Tani, Takamitsu Kohzuma, Linus Chiang, Tim Storr, Kaoru Mieda, Takashi Ogura, Robert K. Szilagy, Yuichi Shimazaki

“Influence of Ligand Flexibility on the Electronic Structure of Oxidized Ni^{III}-Phenoxide Complexes”

Inorg. Chem., **2014**, 53, 10195–10202. (査読有り)

[4] Kazutaka Asami, Akiko Takashina, Misato Kobayashi, Satoshi Iwatsuki, Tatsuo Yajima, Amélie Kochem, Maurice van Gastel, Fumito Tani, Takamitsu Kohzuma, Fabrice Thomas and Yuichi Shimazaki

“Characterization of One-Electron Oxidized Copper(II)-Salophen-Type Complexes; Effects of Electronic and Geometrical Structures on Reactivities”

Dalton Trans., **2014**, 43, 2283-2293. (査読有り)

[5] Linus Chiang, Didier Savard, Yuichi Shimazaki, Fabrice Thomas, and Tim Storr
“Fe^{III} Bipyrrrolidine Phenoxide Complexes and Their Oxidized Analogues”
Inorg. Chem., **2014**, 53, 5810–5819. (査読有り)

[6] Yuichi Shimazaki
“Properties of the One-Electron Oxidized Copper(II) Salen-Type Complexes: Relationship between Electronic Structures and Reactivities”
Pure Appl. Chem., **2014**, 86, 163-172. (査読有り)

[7] Yuichi Shimazaki
“Recent Advances in X-ray Structures of Metal-Phenoxy Radical Complexes”
Adv. Mater. Phys. Chem. **2013**, 3, 60-71. (査読有り)

[8] Tim J. Dunn, Michael I. Webb, Khatera Hazin, Pratik Verma, Erik C. Wasinger, Yuichi Shimazaki and Tim Storr
“Double oxidation localizes spin in a Ni bis-phenoxy radical complex”
Dalton Trans., **2013**, 42, 3950-3956. (査読有り)

〔学会発表〕(計 17件)

[1] Yuichi Shimazaki
“Characterization of one-electron oxidized metal(II) salen-type complexes; electronic structure and reactivity relationship” Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems, Maui, USA, (December 12-14, 2015)

[2] Yuichi Shimazaki
“Oxidation chemistry of nickel(II)-di(phenolate) complexes” Pacifichem 2015, Honolulu, USA (December 15-20, 2015)

[3] Yuichi Shimazaki
“Oxidation Chemistry of Metal(II)-diphenolato complexes with Salen-Type Ligands; Electronic Structure and Reactivity Relationship”
3rd International Conference on Materials Science and Engineering, San Antonio, USA

(October 6-8, 2014)

[4] Yuichi Shimazaki
“One-electron oxidized Cu(II)-salen type complexes; Relationship between electronic structure and reactivity”
33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto, Japan (July. 7-12, 2013)

〔図書〕(計 2件)

[1] Yuichi Shimazaki,
“Phenoxy radical metal complexes”, in *The Chemistry of Metal Phenolates*; Zabicky, J., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., **2014**; pp 593–667.

[2] Yuichi Shimazaki,
“Oxidation chemistry of metal(II) salen-type complexes”, in *Electrochemistry*; Khalid, M. A. A., Ed.; Intech: Croatia., **2013**; pp 51–70.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)
取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

ホームページ:

<https://info.ibaraki.ac.jp/Profiles/17/0001647/profile.html>

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