

金属錯体の酸化状態制御と特異的反応性に関する研究

著者	岩月 聡史
雑誌名	甲南大学理工学部・知能情報学部 私立大学等経常費補助金特別補助「大学間連携等による共同研究」成果報告集
巻	令和2年度
ページ	39-41
発行年	2022-02
URL	http://id.nii.ac.jp/1260/00004062/

大学間連携等による共同研究報告書

《金属錯体の酸化状態制御と特異的反応性に関する研究》

1. 報告書作成年月日：令和3年8月30日

2. 補助対象年度：令和2年度（令和2年4月1日～令和3年3月31日）

3. 共同研究期間：平成31年4月1日～令和4年3月31日

4. 研究の目的：通常安定な金属錯体に見られる酸化状態とは異なる特異的酸化状態の金属錯体を開発し、その電子状態に由来する特異的反応性を解明することを目的とする。具体的には、金属錯体の立体構造や配位構造を制御することにより特異的な酸化状態を誘起し、それらの分子構造と電子状態解析を詳細に行う。また、これらの電子状態制御により発現する特異的反応について精密なメカニズム解析を行う。得られた結果に基づいて、金属錯体の酸化状態制御と特異的反応性の発現との相関を詳細に検討する。

5. 研究組織

(1) 研究代表者

本共同研究は次の(2)研究分担者間の対等関係により推進しており、研究代表者は設定されていない。

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：岩月 聡史

ローマ字氏名：Iwatsuki, Satoshi

所属研究機関名：甲南大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：80373033

研究分担者氏名：島崎 優一

ローマ字氏名：Shimazaki, Yuichi

所属研究機関名：茨城大学

部局名：理工学研究科（理学野）

職名：准教授

研究者番号（8桁）：80335992

(3) 研究協力者

該当なし

6. 実施経過：（継続中）

本研究は、平成31年4月1日に国立大学法人茨城大学と学校法人甲南学園との間で締結された「金属錯体の酸化状態制御と特異的反応性に関する研究」に関する共同研究契約に基づくものである。

金属-配位子ラジカル錯体は、配位子骨格のわずかな違いにより中心金属-配位子ラジカル間の電子分布が様々に変化するため、新規物性や特異的反応の創出の観点から近年着目されている。本研究では、金属-配位子ラジカル錯体を創製し、分子構造や電子状態がマクロ物性や反応性にどのような影響を及ぼすか詳細に検討することにより、金属錯体の酸化状態制御と機能物性・反応性との相関について明らかにすることを目的としている。

共同研究の2年目となる本年度は、金属中心ではなく配位子が定量的に1電子および2電子酸化されることが前年度に見出された銅(II)-SALEN錯体（SALEN = N,N'-ビス(サリチリデン)エチレンジアミン系配位子）について、二電子酸化体である銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体（ $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ ）によるベンジルアルコールの酸化反応機構をさらに詳しく検討し、反応機構を決定した。一方、これらの $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ 錯体と、一電子酸化体である銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体（ $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet})]^+$ ）の固体物性を検討した。

7. 研究成果：

1) 銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体によるベンジルアルコールの酸化反応機構の解明

前年度の速度論的研究により、銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ (SALEN = MeO-salen, MeS-salen) によるベンジルアルコールの酸化反応は、多段階反応で定量的に進行することが見出された。そこで、各反応段階の詳細な反応機構の検討を行った。時間分解 GC-MS 測定の結果、一段階目の反応過程において、酸化生成物であるベンズアルデヒドが部分的に生成することがわかった。一方、この反応過程の速度論的解析から、 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ 錯体とベンジルアルコールが 1:1 と 1:2 で反応する 2 つの経路で同時に進む併発反応で進行することがわかった。1:1 の反応経路では、 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ 錯体によるベンジルアルコールの直接的な二電子酸化によりベンズアルデヒドが生成し、その際に放出される水素イオンが還元された銅(II)錯体に付加した錯体生成物 $[\text{Cu}(\text{SALEN}-2\text{H}^+)]^{2+}$ を生成すると考えられる。また、1:2 で反応するもう一つの反応経路では、 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ 錯体が 2 分子のベンジルアルコールをそれぞれ一電子ずつ酸化することにより Ph-C[•]H-OH ラジカル種と、水素イオンが付加した $[\text{Cu}(\text{SALEN}-2\text{H}^+)]^{2+}$ が生成したと考えられる。

しかしこれらの推測は、一段階目で生成する錯体中間体が銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体化学種であることを見出した前年度の結果と矛盾する。そこで、ジフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ とその二電子還元体 $[\text{Cu}(\text{SALEN})]$ の酸化還元反応を調べたところ、これらの錯体は迅速に均等化して銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet})]^+$ を生成することが明らかになった。したがって、一段階目で生成する $[\text{Cu}(\text{SALEN}-2\text{H}^+)]^{2+}$ 錯体は未反応の $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet\bullet})]^{2+}$ 錯体により容易かつ迅速に均等化し、水素イオンが付加した銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet}-\text{H}^+)]^{2+}$ を生成すると結論した。

二段階目以降の反応機構は、銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet})]^+$ によるベンジルアルコールの酸化反応と同様に、SALEN 配位子の置換基 R (R = MeO, MeS) の違いにより大きく異なっていた。MeO 錯体の二段階目の反応に関しては、一段階目で生成する錯体中間体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet}-\text{H}^+)]^{2+}$ によるベンジルアルコールの一電子酸化過程に相当することが明らかになった。この反応機構は、別途単離した $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet})]^+$ 錯体によるベンジルアルコールの酸化反応機構と異なっており、銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体の反応性は、水素イオンの付加により変化することがわかった。

一方、MeS 錯体では二段階目および三段階目の反応過程が観測された。時間分解 GC-MS 測定により、生成物のベンズアルデヒドは二段階目の反応過程では生成せず、三段階目で生成することが明らかになった。この結果は、別途単離した銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet})]^+$ によるベンジルアルコールの酸化反応の一段階目と二段階目と同様であった。これら反応段階の速度論的解析と合わせて反応機構を検討した結果、二段階目は一段階目で生成する錯体中間体 $[\text{Cu}(\text{SALEN}^{\bullet}-\text{H}^+)]^{2+}$ と 1 分子のベンジルアルコールの会合体形成過程であり、その会合体が三段階目でアルコールを一電子酸化する反応機構であると結論した。

以上のように本研究で解明した銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体によるベンジルアルコールの酸化反応機構は、*Inorg. Chim. Acta* 誌に論文発表した (8. 主な発表論文等 [雑誌論文] 1)。

2) 銅(II)-モノフェノキシラジカルおよびジフェノキシラジカル錯体の固体物性の検討

本年度は、上記 1) の溶液反応性以外の特異的物性として、固体状態の物性測定を行った。固体中の錯体構造に関する情報を得るため、銅(II)-モノフェノキシラジカルおよびジフェノキシラジカル錯体 $[\text{Cu}(\text{R-salen})](\text{SbX}_6)_n$ (R = MeO, MeS; X = F, Cl; n = 1, 2) のすべての錯体の単結晶を単離し、X 線結晶構造解析した。その結果、 $[\text{Cu}(\text{MeO-salen})]\text{SbF}_6$ は結晶中でフェノキシラジカル部位が完全に局在化した銅(II)-(フェノレート)(フェノキシラジカル)構造である一方、 $[\text{Cu}(\text{MeS-salen})]\text{SbCl}_6$ は完全に対称的な配位構造であり、見かけ上、銅(II)-ビス(0.5 ラジカル)構造であることが明らかになった。また、 $[\text{Cu}(\text{R-salen})](\text{SbX}_6)_2$ については、比較的対称性の高い配位構造を有しており、置換基 R にかかわらず銅(II)-ジフェノキシラジカル構造であることが示唆された。これらの錯体の固体粉末試料の磁化率の温度依存性を測定した結果、銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体については、 $[\text{Cu}(\text{MeO-salen})]\text{SbF}_6$ は弱い反強磁性である一方で $[\text{Cu}(\text{MeS-salen})]\text{SbCl}_6$ は強磁性であり、銅(II)-モノフェノキシラジカル錯体については、 $[\text{Cu}(\text{MeO-salen})](\text{SbF}_6)_2$ は強磁性である一方で $[\text{Cu}(\text{MeS-salen})](\text{SbCl}_6)_2$ は反強磁性であることが強く示唆された。このように、銅(II)-モノフェノキシラジカルおよびジフェノキシラジカル錯体の磁性が置換基 R の違いのみで著しく異なるのは極めて興味深い。最終年度となる次年度は、これらの固体状態の特異的物性に関して、錯体の電子状態と固体物性との相関、ならびに溶液中と固体状態の電子状態の違いを詳細に検討する予定である。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Takeyama, T.; Kobayashi, M.; Kikuchi, M.; Ogura, T.; Shimazaki, Y.; Iwatsuki, S. "Benzyl alcohol oxidation mechanisms by one- and two-electron oxidized species of Cu(II)-salen complexes with *para*-R-substituents, $[\text{Cu}(\text{R-salen})]^{n+}$ (R = MeO, MeS; n = 1, 2)" *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *511*, 119848.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.119848

2. Iwatsuki, S.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. "Kinetics and mechanisms for inorganic and organometallic reactions of bis(amidato)-bridged cis-diammineplatinum(III) binuclear complexes: A review" *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *512*, 119888.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.119888
3. Ito, Y.; Yamashima, K.; Arai, S.; Takahashi, M.; Ito, T.; Iwatsuki, S.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. "Decomposition and isomerization mechanisms of head-to-head α -pyridonato-bridged ethylenediamineplatinum(II) binuclear complex, $[\text{Pt}_2(\text{en})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]^{2+}$, in aqueous solution" *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *513*, 119934.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.119934
4. Suzuki, Y.; Kusuyama, D.; Sugaya, T.; Iwatsuki, S.; Inamo, M.; Takagi, H. D.; Ishihara, K. "Reactivity of Boronic Acids toward Catechols in Aqueous Solution" *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5255–5264.
DOI: 10.1021/acs.joc.9b03326
5. Oshita, H.; Shimazaki, Y. "Recent Advances in One-Electron-Oxidized Cu^{II} -Diphenoxide Complexes as Models of Galactose Oxidase: Importance of the Structural Flexibility in the Active Site" *Chem. Eur. J.* **2020**, *38*, 8324–8340.
DOI: 10.1002/chem.201905877
6. Takeyama, T.; Inoue, Y.; Chayama, K.; Iwatsuki, S.; Takao, K. "'Structural Chemistry and Stimuli-Responsive Phase Transition of *N,N'*-Dialkylimidazolium Nonafluorobutanesulfonate Ionic Liquids" *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 617–624.
DOI: 10.1021/acs.cgd.0c01419

[学会発表] (計 9 件)

「一般講演」

1. Formation of Cu^{II} -phenoxyl Radical by Reaction of O_2 with the Cu^{II} -Phenolate Complex via the Cu^{I} -Phenoxyl Radical Species
Yuichi Shimazaki
錯体化学会第 70 回討論会 (令和 2 年 9 月 28 日～9 月 30 日、オンライン)
2. Formation of Ni^{II} -phenoxyl radical species by O_2 from the Ni^{II} -(phenol)(phenolate) complexes and their mechanisms
Takashi Suzuki, Yuichi Shimazaki
錯体化学会第 70 回討論会 (令和 2 年 9 月 28 日～9 月 30 日、オンライン)
3. 分子内酸化還元反応による銅(I)-フェノキシラジカル錯体の生成と性質
島悠人、鈴木崇、島崎 優一
錯体化学会第 70 回討論会 (令和 2 年 9 月 28 日～9 月 30 日、オンライン)
4. 水溶性ホウ素の分離・回収・比色検出機能をあわせもつ三元ハイブリッド機能樹脂の開発
岩月聡史、増井愛恵、日野由梨
日本分析化学会第 69 年会 (令和 2 年 9 月 16～9 月 18 日、オンライン)
5. イオン液体抽出物を高分子化するモレキュラーインプリンティング
山本諒、大下宏美、岩月聡史、茶山健二
日本分析化学会第 69 年会 (令和 2 年 9 月 16～9 月 18 日、オンライン)
6. Anthracene により架橋されたジボロン酸と D-グルコースの反応に関する速度論的研究
田中玲衣、菅谷知明、岩月聡史、稲毛正彦、石原浩二
日本分析化学会第 69 年会 (令和 2 年 9 月 16～9 月 18 日、オンライン)
7. ピリジニウムを含むイオン液体生成を用いた色素の抽出
宇野綾、大下宏美、岩月聡史、茶山健二
第 39 回溶媒抽出討論会 (令和 2 年 11 月 30 日～12 月 1 日、オンライン)
8. Ni^{II} -フェノラート錯体及び Ni^{II} -フェノール錯体の酸素分子による酸化反応とプロトンの効果
鈴木崇、島崎優一
日本化学会第 101 春季年会 (令和 3 年 3 月 19 日～3 月 22 日、オンライン)
9. $\text{Cu}(\text{II})$ -フェノラート錯体の原子価互変異性により生成する銅(I)-フェノキシラジカル錯体の同定
島悠人、鈴木崇、島崎優一
日本化学会第 101 春季年会 (令和 3 年 3 月 19 日～3 月 22 日、オンライン)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)