

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2年8月3日

2. 補助対象年度：令和元年度（平成31年4月1日～令和2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、令和元年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。

遷移金属は複数の酸化状態が可能であるため、一般的には、遷移金属錯体を酸化すると、その中心金属(M^{n+})が酸化され、 $M^{(n+1)+}-L$ 錯体(L = 配位子)となる傾向がある。一方、中心金属ではなく配位子が酸化され $M^{n+}-(L^+)$ のような金属-配位子ラジカル錯体となる例も近年報告されるようになった。このような金属-配位子ラジカル錯体は、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ことが可能であるため、新たな機能性や特異的な反応性を生み出す可能性が極めて高い。本研究では、このような金属-配位子ラジカル錯体を創製し、その分子構造や電子状態を精密に解析するとともに、これらの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検討し、金属錯体の酸化状態制御と機能性との相関について明らかにすることを目的とする。

本研究の初年度となる本年度は、一電子酸化体が金属-配位子ラジカル錯体となることを見出されている N,N' -ビス(サリチリデン)エチレンジアミン誘導体(総称 SALEN 配位子)が配位した銅(II)錯体(Cu(II)-SALEN 錯体)に着目し、さらにもう一電子酸化した二電子酸化体の生成と電子状態について検討した。

7. 研究成果：

以下に記すように、SALEN 配位子の二つのフェノレート部位のパラ位に *tert*-ブチル基 (tBu-salen)、メトキシ基 (MeO-salen)、および、メチルチオ基 (MeS-salen) がそれぞれ配位した銅(II)錯体を合成し、その酸化還元特性を検討するとともに、二電子酸化体を生成させ、その電子状態について検討した。

1) 溶液中における Cu(R-salen)²⁺錯体 (R = tBu, MeO, MeS) の酸化還元特性と酸化体の生成

ジクロロメタン中における電気化学的測定 (サイクリックボルタンメトリーおよび微分パルスボルタンメトリー) を行った結果、いずれの銅(II)錯体も、二つの可逆な酸化還元波が観測された。したがって、これらの錯体は、一電子ずつ二電子まで酸化可能であることがわかった。また、これらの一電子酸化体および二電子酸化体はジクロロメタン中において、酸化剤のチアントレンラジカル塩を用いて化学的に酸化生成することが可能であり、銅(II)錯体に対して 1 当量で一電子酸化体、2 当量で二電子酸化体をつくり分けることができることが分光滴定により明らかになった。なお、二電子酸化体である [Cu(MeO-salen)]²⁺錯体および [Cu(MeS-salen)]²⁺錯体については、溶液中で長時間安定であったが、一方で [Cu(tBu-salen)]²⁺錯体は溶液中で比較的短時間で自己分解することがわかった。これは、Cu(tBu-salen) の酸化還元電位が他の二つの錯体の酸化電位より 0.2 V 程度高く、二電子酸化体が熱力学的に非常に不安定であることに起因すると考えられる。

2) 溶液中における二電子酸化体 [Cu(R-salen)]²⁺錯体 (R = MeO, MeS) の電子状態

溶液中での化学的酸化により生成した安定な二電子酸化体である [Cu(MeO-salen)]²⁺錯体および [Cu(MeS-salen)]²⁺錯体について、吸収スペクトルの帰属を行った。いずれの錯体も、配位子のフェノレート部位が酸化されたフェノキシラジカルの π - π^* 遷移に由来する吸収帯が観測され、その吸収強度 (モル吸光係数) は、それぞれの一電子酸化体の約 2 倍であった。一電子酸化体は、銅(II)-モノフェノキシラジカル種であることが明らかになっていることから、精製した各二電子酸化体は、フェノキシラジカルを二つもつ銅(II)-ジフェノキシラジカル種であると推測される。一方で、これらの二電子酸化体においては、一電子酸化体に特徴的な、SALEN 配位子のフェノキシラジカル部位とフェノレート部位間の電荷移動 (LLCT) 遷移に帰属される吸収帯が完全に消失していた。この吸収帯の消失は、二電子酸化体上の二つのフェノレート骨格がいずれも等価なフェノキシラジカルであることを強く示唆している。以上の結果から、[Cu(MeO-salen)]²⁺錯体および [Cu(MeS-salen)]²⁺錯体はいずれも銅(II)-ジフェノキシラジカル種であると結論した。このように中心金属ではなく配位子が二電子酸化された例は珍しく、錯体一分子内にモノラジカル部位を二つ有する新たな金属-配位子ラジカル錯体の例となった。

3) 二電子酸化体 [Cu(R-salen)]²⁺錯体 (R = MeO, MeS) の反応性に関する速度論的解析

このような珍しい銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体の反応性を解明するために、ベンジルアルコールの酸化反応の速度論的研究を行った。[Cu(MeO-salen)]²⁺錯体および [Cu(MeS-salen)]²⁺錯体はいずれもベンジルアルコールと 1 : 1 の化学量論で定量的に反応し、酸化生成物であるベンズアルデヒドと、還元された銅(II)錯体を生成することが GC-MS 測定により明らかになった。ベンジルアルコール基質濃度が錯体濃度に対して大過剰の条件下で反応速度を測定したところ、[Cu(MeO-salen)]²⁺錯体では二段階擬一次反応速度則に、[Cu(MeS-salen)]²⁺錯体では三段階擬一次反応速度則に従い反応が進行することがわかった。各反応段階における条件速度定数の基質濃度依存性を検討したところ、いずれの錯体も一段階目の反応は [Cu(R-salen)]²⁺錯体と基質が 1 : 1 および 1 : 2 で反応する併発反応経路で進行し、生成物のベンズアルデヒドと一電子酸化種に帰属される錯体中間体を生成することが明らかになった。一方、二段階目以降の反応機構は、一電子酸化体によるベンジルアルコールの酸化反応機構と類似点が多かった。一電子酸化体である [Cu(R-salen)]⁺錯体 (R = MeO, MeS) によるベンジルアルコールの酸化反応機構は、置換基 R の違いにより大きく異なり、これは一電子酸化体の配位子ラジカルの電子分布 (電子状態) の違いを反映している。その観点から、本研究の二つの二電子酸化体の溶液内の電子状態は類似しているため、一段階目の反応機構が類似したものになったと結論した。二電子酸化体の反応性に関する厳密な速度論的研究はこれまでに報告例がなく、本年度の研究は、銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体の反応性に関する基盤的知見を与えた。

以上のように、本年度は金属-配位子ラジカル錯体の新たな例として、銅(II)-ジフェノキシラジカル錯体を生成し、その反応性について詳細に検討を進めた。次年度以降、これらの錯体の電子状態が反応性に及ぼす影響をさらに検討するとともに、反応性以外の物性に及ぼす影響について検討を進めていく予定である。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Mikata, Y.; Kaneda, M.; Konno, H.; Matsumoto, A.; Sato, S.; Kawamura, M.; Iwatsuki, S. "Methoxy-substituted tetrakisquinoline analogs of EGTA and BAPTA for fluorescent detection of Cd²⁺" *Dalton Trans.* **2019**, 48, 3840–3852.
DOI: 10.1039/C8DT04735A

2. Kusuyama, D.; Samukawa, Y.; Sugaya, T.; Iwatsuki, S.; Inamo, M.; Takagi, H. D.; Ishihara, K. “Detailed Reaction Mechanisms of 4-Pyridylboronic Acid and (N-Methyl)-4-Pyridinium Boronic Acid with D-Sorbitol in Aqueous Solution” *ChemistrySelect* **2019**, 4, 4944–4951.
DOI: 10.1002/slct.201900275
3. Chayama, K.; Hirooka, T.; Iwatsuki, S. “Thermosensitive gels incorporating cyclic monoazatetrathioether units for the selective extraction of class b metal ions” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2019**, 94, 211–218.
DOI: 10.1007/s10847-019-00928-4
4. Oshita, H.; Suzuki, T.; Kawashima, K.; Abe, H.; Tani, F.; Mori, S.; Yajima, T.; Shimazaki, Y. “The effect of π - π stacking interaction of the indole ring with the coordinated phenoxyl radical in a nickel(II)-salen type complex. Comparison with the corresponding Cu(II) complex” *Dalton Trans.* **2019**, 48, 12060–12069.
DOI: 10.1039/C9DT01887E
5. Oshita, H.; Suzuki, T.; Kawashima, K.; Abe, H.; Tani, F.; Mori, S.; Yajima, T.; Shimazaki, Y. “ π - π Stacking Interaction in an Oxidized Cu^{II}-Salen Complex with a Side-Chain Indole Ring: An Approach to the Function of the Tryptophan in the Active Site of Galactose Oxidase” *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 7649–7658.
DOI: 10.1002/chem.201900733
6. Suzuki, T.; Oshita, H.; Yajima, T.; Tani, F.; Abe, H.; Shimazaki, Y. “Formation of the Cu^{II}-Phenoxyl Radical by Reaction of O₂ with a Cu^{II}-Phenolate Complex via the Cu^I-Phenoxyl Radical” *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15805–15814.
DOI: 10.1002/chem.201903077
7. Mikata, Y.; Kaneda, M.; Tanaka, M.; Iwatsuki, S.; Konno, H.; Matsumoto, A. “A Tetrakisquinoline Analog of Calcium Indicator Quin2 for Fluorescence Detection of Cd²⁺” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 757–763.
DOI: 10.1002/ejic.201901323
8. 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.* in press.
DOI: 10.1002/chem.201905877

〔学会発表〕（計 14 件）

「一般講演」

1. Formation of the Cu^{II}-phenoxyl radical complex by O₂ from the Cu^{II}-phenolate and its mechanism
Suzuki, T.; Shimazaki, Y.
19th International Biological Inorganic Chemistry Conference (Interlaken, Switzerland, 2019, August 11–16)
2. The effect of π - π stacking interaction in the one-electron oxidized metal(II)-diphenolate complexes containing a side chain indole ring
Oshita, H.; Shimazaki, Y.
19th International Biological Inorganic Chemistry Conference (Interlaken, Switzerland, 2019, August 11–16)
3. 金属(II)-フェノキシラジカル錯体におけるインドール基の挙動と電子状態に与える効果
大下宏美、森聖治、矢島辰雄、島崎優一
第 13 回バイオ関連化学シンポジウム（令和元年 9 月 4 日～9 月 6 日、東北大学）
4. イオン液体抽出物を高分子化する分子インプリント法
山本諒、大下宏美、岩月聡史、茶山健二
日本分析化学会第 68 年会（令和元年 9 月 11 日～9 月 13 日、千葉大学）
5. 銅(II)-salen 錯体の二電子酸化体によるベンジルアルコール酸化反応機構
竹山知志、岩月聡史、島崎優一
錯体化学会第 69 討論会（令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学）
6. β -diketonato BF₂ 錯体の発光特性を利用したボロン酸型糖センサーの合成と D-fructose との反応性の評価
齋藤仁美、菅谷智明、岩月聡史、稲毛正彦、高木秀夫、石原浩二
錯体化学会第 69 討論会（令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学）
7. 強い酸解離能を有する N-メチル-3-ピリジニウムボロン酸と D-フルクトースの錯形成反応機構
岩月聡史、村岡沙紀、石原 浩二
錯体化学会第 69 討論会（令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学）
8. Cu^{II}-フェノラート錯体と酸素分子との反応による Cu^{II}-フェノキシラジカル錯体の生成とその生成機構
鈴木崇、島崎優一
錯体化学会第 69 討論会（令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学）
9. イオン液体生成反応を利用する色素の共抽出挙動

川西莉咲、外山真理、岩月聡史、茶山健二

第 38 回溶媒抽出討論会（令和元年 11 月 20 日～11 月 21 日、佐賀大学）

10. イオン液体生成平衡を用いる色素の抽出

宇野綾、大下宏美、岩月聡史、茶山健二

第 38 回溶媒抽出討論会（令和元年 11 月 20 日～11 月 21 日、佐賀大学）

11. イオン液体生成を用いた金属イオンの抽出と定量

井上優輝、大下宏美、岩月聡史、茶山健二

第 38 回溶媒抽出討論会（令和元年 11 月 20 日～11 月 21 日、佐賀大学）

12. 酸素分子による Cu^{II} -フェノキシラジカル錯体の生成と反応機構の解明

鈴木崇、島崎優一

第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（令和 2 年 1 月 10 日～12 日、愛知県産業労働センター）

13. 酸素分子による $\text{Ni}(\text{II})$ -フェノキシラジカル錯体の生成機構の解明

鈴木崇、島崎優一

日本化学会第 100 回春季年会（令和 2 年 3 月 22 日～25 日、東京理科大学、COVID-19 により現地開催中止、発表は成立）

14. 分子内酸化還元反応する銅(II)-ジフェノラート錯体の生成と性質

島悠人・鈴木崇・島崎優一

日本化学会第 100 回春季年会（令和 2 年 3 月 22 日～25 日、東京理科大学、COVID-19 により現地開催中止、発表は成立）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）