

学位論文題名

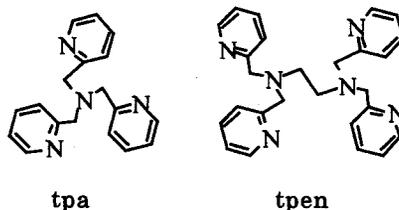
Preparations and Redox Behavior of Vanadium Complexes
with Poly(pyridylmethyl) amine Ligands(ポリピリジルメチルアミンを配位子とする
バナジウム錯体の合成と酸化還元挙動)

学位論文内容の要旨

バナジウム錯体には様々な酸化反応（有機基質のハロゲン化、オキシ付加など）が知られており、触媒としてもその有用性が注目されている。また、構造面から見るとバナジウム錯体は酸化数の増加に連れてオキシ配位子(O^2)の数が増加する傾向がある。

バナジウム錯体が酸化反応に関与する時、バナジウムの酸化数が変化するので、オキシ配位子の数が変化し、分子構造も変化する。しかし、このようなバナジウム錯体の酸化還元に伴う構造変換過程を詳細に研究した例はほとんどない。そこで、この点を詳細に明らかにする目的で、同一の配位子を用いて酸化数の異なるバナジウム単核錯体を合成し、それらの構造、及び酸化還元挙動等について研究を行うこととした。

本研究では、バナジウム錯体の酸化還元反応を主に電気化学的に調べるため、幅広い電位での測定が可能で、なおかつ錯体の加水分解などが防げる有機溶媒を用いることとし、有機溶媒に可溶性錯体を与える配位子としてトリス(2-ピリジルメチル)アミン(tpa)とテトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン(tpen)を選択した。

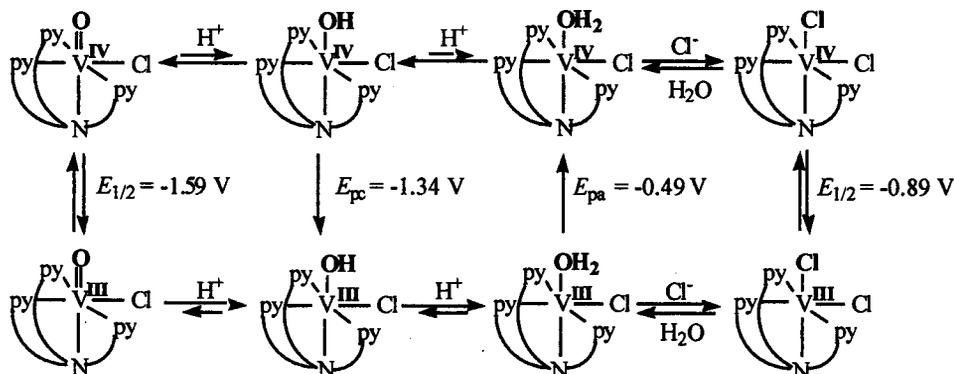


本論文は五章で構成されている。

第一章では序論としてバナジウム錯体の一般的な性質、および配位子として用いた tpa、tpen の特徴について述べた。第二章では四座配位子、tpa、を配位子とするバナジウム錯体について述べた。tpa を配位子として用い、IV 価および V 価バナジウム単核錯体 $[V^{IV}OX(tpa)]^{n+}$ ($n = 0, X = SO_4^{2-}; n = 1, X = F^-, Cl^-, Br^-$)、 $[V^V(O)_2(tpa)]^+$ 、 $[V^V(O)(O_2)(tpa)]^+$ とバナジウム III 価複核錯体 $(\mu-O)[V^{III}Cl(tpa)]_2^{2+}$ を合成した。これらすべての化合物について X 線結晶構造解析を行った結果、バナジウムの酸化数が異なるにも関わらず、tpa はよく似た配位構造をとり、4 つの V-N 結合距離の和が非常に近い値となった。 $[VOCl(tpa)]^+$ のアセトニトリル中でのサイクリックボルタモグラム(CV)は準可逆な V^{IV}/V^{III} の酸化還元波を与えた。これに *p*-トルエンスルホン酸(TsOH)を添加していくと、オキシ錯体、ヒドロキシ錯体、アコ錯体由来する波が観測された。酸の添加量と CV の変化を考慮すると、この変換過程には 1 電子 2 プロ

トンが関わるということが明らかになった。さらに Bu_4NCl を添加するとアコ配位子と Cl^- の交換反応が進行し、ジクロロ錯体に由来する波が観測された (Scheme 1)。このことはバナジウム中心の酸化還元がオキソ配位子へのプロトネーションを経て配位子交換反応まで進行することを示している。

第三章では tpa を配位子とするバナジウム(V)錯体と有機基質との酸化反応

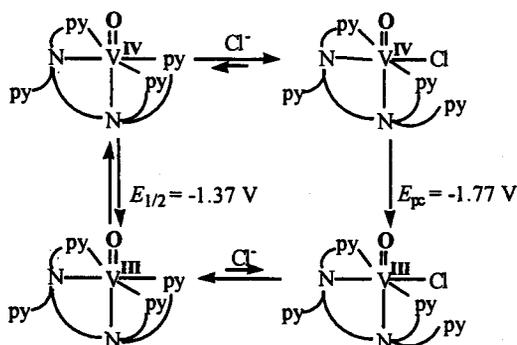


Scheme 1 $[\text{VOCl}(\text{tpa})]^+$ の酸化還元に伴う変換過程

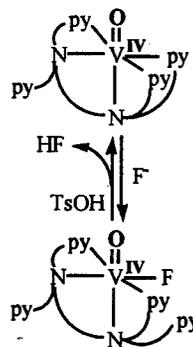
について述べた。ジオキソバナジウム(V)錯体およびオキソ-ペルオキソ錯体の反応性を直接比較した研究例はこれまで少なかった。有機基質には酸化を受けやすく、かつ、反応後の生成物が単純なものを与えることから α -terpinene と 2,6-di-*tert*-butylphenol を用いた。NMR および吸収スペクトル測定によって反応を追跡した結果、ジオキソ錯体の方がオキソ-ペルオキソ錯体よりも高い反応性を示すという、これまでの報告から考えると意外とも思える結果を得た。

第四章では六座配位子、tpen、を配位子とするバナジウム(IV)錯体について述べた。V(IV)イオンと tpen を反応させるとピリジルメチル基が非配位のまま余った構造を持つ錯体を得られた。非配位のピリジルメチル基を一つ持つ構造の $[\text{VO}(\text{tpen})]^{2+}$ はハロゲン化物イオン (Cl^- , F^-) に対して容易に配位座を明け渡し、ハロゲン錯体を与える。アセトニトリル中で生成する $[\text{VOCl}(\text{tpen})]^+$ は電気化学的に還元すると Cl^- を放出し、tpen は 5 配位状態へ戻る (Scheme 2)。これはバナジウムイオンと配位子との親和性が酸化数によって異なることを示している。また、 $[\text{VOF}(\text{tpen})]^+$ に TsOH を添加すると、 F^- が脱離した。これは TsOH よりも弱い酸である HF が遊離すると考えると説明できる (Scheme 3)。このように tpen 錯体を用いて様々な配位子交換反応をピリジルメチル基の配位/非配位状態の "switching" として示すことができた。

第五章では本研究で得られた結果の総括を述べた。



Scheme 2 $[\text{VO}(\text{tpen})]^{2+}$ と Cl^- の反応スキーム



Scheme 3 $[\text{VO}(\text{tpen})]^{2+}$ と F^- の反応スキーム

学位論文審査の要旨

主査	教授	佐々木	陽一
副査	教授	魚崎	浩平
副査	教授	辻	康之
副査	助教授	今村	平

学位論文題名

Preparations and Redox Behavior of Vanadium Complexes with Poly(pyridylmethyl) amine Ligands

(ポリピリジルメチルアミンを配位子とする
バナジウム錯体の合成と酸化還元挙動)

バナジウムという元素は、比較的高い酸化状態 III, IV, V 価を取り易く、その間の酸化還元反応が容易に起こる。しかし、通常 IV, V 価ではオキソ配位子の配位が安定化に必要なことに加え、どの酸化状態でも配位子置換活性なので、酸化還元反応に伴い配位構造の変化が起こり易い。さらに、水溶液中では、単核錯体から出発しても水との反応よりオキソ架橋複核錯体が容易に生成する。これらの性質のため、バナジウム錯体の酸化還元反応は複雑となり、他の遷移金属元素の錯体に比べ、定量的な研究があまり行われて来なかった。一方で、バナジウムはある種の生体内酵素中や触媒反応において、酸化還元中心として作用し、かつ活性状態では単核錯体が主要な化学種であることが知られている。これらのことから、バナジウム単核錯体の酸化還元反応の理解が重要な課題となっていた。

本研究では、(i) キレート配位子を用いて配位構造の変化を抑えるとともに、オキソ配位子の配位部位を限定する、(ii) 有機溶媒を用いて溶媒の配位による構造変化を抑える、(iii) 多座配位子を用いて非配位で残る配位子部分を創出させ、酸化還元に伴うこの部分の配位/非配位平衡が可能となるようにする、という方針のもとに対象となる化学種を設計し、バナジウム単核錯体の酸化還元反応の研究が進められた。この目的のために選ばれた配位子は、4 座配位子、tris(2-pyridylmethyl)amine (tpa と略す)と、6 座配位子、*N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (tpen と略す)である。

合成された tpa 錯体は、 $[V^{IV}O(X)(tpa)]^{n+}$ ($X = F, Cl, Br$ ($n = 1$); SO_4^{2-} ($n = 0$)), $[V^{VO}_2(tpa)]^+$ および $[V^V(O)(O_2)(tpa)]^+$ である。従来合成が困難とされていたバナジウムの tpa 単核錯体が、溶媒や反応条件を工夫することにより合成された。次に、 $[V^{IV}O(Cl)(tpa)]^+$ の

$[V^{III}(OH)_2(Cl)(tpa)]^{2+}$ への還元反応の過程が、アセトニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリー(CV)により詳細に解明された。ことに p-トルエンスルホン酸を添加することによる CV の変化を調べる手法は有効であった。CV の酸濃度依存性や、シミュレーション結果をもとにした詳細な酸化還元過程の解析により、関与する化学種の酸化還元電位や酸解離定数が決定された。これは、バナジウム錯体に限らず、オキソ配位子へのプロトン付加と連動した酸化還元反応に関する貴重な情報である。さらに、従来プロトン付加が起こらないと見られていたオキソバナジウム(IV)錯体のオキソ配位子へのプロトン付加が初めて観測された点も重要である。また、 $[V^VO_2(tpa)]^+$ および $[V^V(O)(O_2)(tpa)]^+$ の有機化合物の酸化反応性についても 1H NMR を用いた詳しい研究がなされた。その結果、従来の見解とは異なり、ジオキソ錯体の方がはるかに活性であることが明らかにされた。

六座配位子、tpen の錯体の研究では、まず六座のうち一個、および二個の 2-pyridylmethyl 基が非配位のまま残った錯体 3 種が合成され、この配位子の配位構造の柔軟性が示された。次に $[V^{IV}O(\kappa^5\text{-tpen})]^+$ の V(III)錯体への還元に伴う配位 2-pyridylmethyl 基 1 個の解離と Cl⁻への置換反応の過程が明らかにされた。この反応が酸化還元に伴い、可逆的に起こることも示された。この変化は酸化還元に伴う金属中心の hard-soft 性の変化で説明されるが、配位子置換と酸化還元が連動して起こることが初めて示された貴重な成果である。

以上の成果は、定量的な研究が難しいとされてきた一方で、酸化還元が大きな特徴でもあるバナジウム錯体について、独自の研究手法を用いてプロトン共役電子移動や酸化還元に伴う配位基の脱着の様子を定量的に明らかにしたものである。この成果は、バナジウム錯体のみならず、高い酸化状態を含む金属錯体の酸化還元反応の理解に新たな視点を提供したもので、錯体化学全体への貢献も大きい。関連原著論文 1 編が英文で国際誌に掲載されている。

よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと判定した。