

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H00953

研究課題名(和文) 生体内感応性化学種を模倣した金属錯体の開発

研究課題名(英文) Development of metal complexes that mimic stimuli-responsive bio-related chemical species

研究代表者

中井 英隆 (NAKAI, Hidetaka)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：70377399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：生体反応系における感応性化学種の「機能モデル金属錯体」の開発を中心に研究を進めた。その結果、(i) 光エネルギー変換において重要な役割を果たしている「光感応性化学種」および(ii) 還元酵素における重要な中間体(感応性化学種)として知られている「低原子価金属種」の新規なモデル錯体を種々合成することに成功した。例えば、(i) 拡張性が高く、酸素応答性を有する強発光性のテルビウム錯体や(ii) 酸素分子の水への還元反応を触媒できる新規なニッケル-鉄錯体などである。

研究成果の概要(英文)：The research was mainly focused on the development of the “functional models (metal complexes)” of the stimuli-responsive bio-related chemical species. In this project, we have successfully synthesized new functional models of (i) “light-responsive chemical species” that play an important role in light energy conversion system and (ii) “low-valent metal species” that are known as reactive intermediates in reducing enzyme: for instance (i) a highly luminescent and highly oxygen-sensitive terbium complex with an extendable phenol pendant arm and (ii) a nickel-iron dinuclear complex that can catalyze reduction of dioxygen to water.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工酵素 光感応性金属錯体 低原子価金属錯体

### 1. 研究開始当初の背景

「人工酵素」の構築に関する研究は古くから活発に行われている。研究開始当初、分子設計の多様性から金属錯体を用いたシステムに強い期待が寄せられていたが、未だ発展途上の研究領域であり、様々な系による多角的な研究が必要であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、「光・二酸化炭素等の外部刺激に応答する金属錯体」を開発し、光駆動型的人工酵素システムを構築することである。具体的なターゲット反応の一つは、二酸化炭素の還元反応（炭酸固定）であり、生体反応系における感応性化学種の「機能モデル金属錯体」の開発を中心に研究を進めた。特に、(1)光エネルギー変換において重要な役割を果たしている「光感応性化学種」、(2)還元酵素における重要な中間体（感応性化学種）として知られている「低原子価金属種」に着目し、これらのモデル金属錯体を合成するとともに本研究領域のA04班が目的として掲げる「人工酵素システムの構築」に挑戦した。さらに、領域内共同研究を通して生体反応系における複合機能の解明・感応性金属錯体の新機能開拓をはかった。

### 3. 研究の方法

研究期間内に(2年間)、生体反応系における感応性化学種の「機能モデル金属錯体」の開発を中心に、下記4つの重点課題を設定して効率的に研究を進めた。

(重点課題1) 光感応性金属錯体の開発：生体反応系の光エネルギー変換において重要な役割を果たしている「光感応性化学種」のモデル金属錯体を設計・合成した。

(重点課題2) 低原子価金属錯体の開発：生体反応系の還元酵素における重要な中間体（感応性化学種）として知られている「低原子価金属種」のモデル金属錯体を設計・合成した。

(重点課題3) 人工酵素系の構築：上記重点課題で開発した「光感応性化学種」と「低原子価金属種」を用いて、炭酸固定をターゲット反応の一つとした「光駆動型的人工酵素システム」の構築を目指した。

(重点課題4) 模倣にとどまらない新機能開拓：本研究で開発した上記「感応性金属錯体」の物性や反応性を解明するとともに、領域内共同研究を積極的に行い、生体反応系の模倣にとどまらない材料・触媒開発への展開を目指した。

### 4. 研究成果

#### (1) 光感応性金属錯体の開発

新規な「光感応性金属錯体」として、(a) 拡張性が高く、酸素応答性を有する強発光性のテルビウム錯体、(b) 針状結晶が光誘起屈曲現象を示すロジウム二核錯体、(c) 酸素に応答する初めての発光性ディスプレイウム

錯体、(d) 結晶状態で配位子由来の室温リン光を示すガドリニウム錯体の合成に成功した。

(a)のテルビウム錯体の研究に関しては、配位子の化学修飾によって、テルビウムイオンの配位環境の制御にも成功している(図1)。

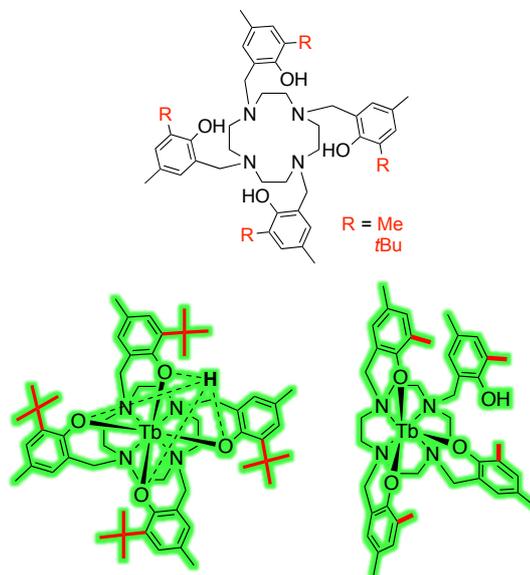


図1 「酸素応答性を有する強発光性のテルビウム錯体」における配位子の化学修飾による配位環境の制御 (R = tBu: 八配位, R = Me: 七配位)。

なお、(b)ロジウム二核錯体、(c)ディスプレイウム錯体および(d)ガドリニウム錯体の研究は、「光感応性金属錯体」の新しい機能を開拓したものである。例えば、ロジウム二核錯体の研究に関しては、申請者らのこれまでの研究により、類似のロジウム二核錯体が光に感応することを明らかにしていた。本研究では、新規に合成した「*n*-ペンチル基を有する錯体」の棒状結晶が、照射によって屈曲し、加熱すると初期の形状に戻ることを見つけた(図2)。

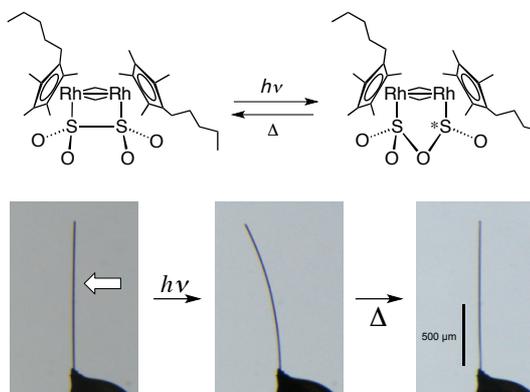


図2 光感応性のロジウム二核錯体とその針状結晶が示す可逆な光誘起屈曲現象。

すなわち、光感応性ロジウム二核錯体の巧みな分子設計により、大変珍しい「棒状結晶の可逆な光誘起屈曲現象」を引き出すことができた。

## (2) 低原子価金属錯体の開発

低原子価種を経由して小分子を活性化する新規金属錯体として、(e)窒素を活性化するルテニウム錯体および(f)酸素を活性化するニッケル-鉄二核錯体の合成に成功した。さらに、低原子価種を利用した研究として、(g)酸素を活性化するニッケルジヒドリド錯体、(h)ピリジン修飾した水溶性のニッケル-ルテニウムモノヒドリド錯体および(i)酵素「ニトロゲナーゼ」によるアセチレン還元反応の機能モデルとなる無機クラスターの合成にも成功している。

(d)のニッケル-鉄二核錯体は、酸素分子の水への還元反応を触媒することができる(図3)。この研究においては、反応の鍵となる活性酸素中間体が、単核の高原子価(4価)の鉄に酸素が結合したペルオキシ化合物であることをX線回折および各種分光分析によって明らかにしている。

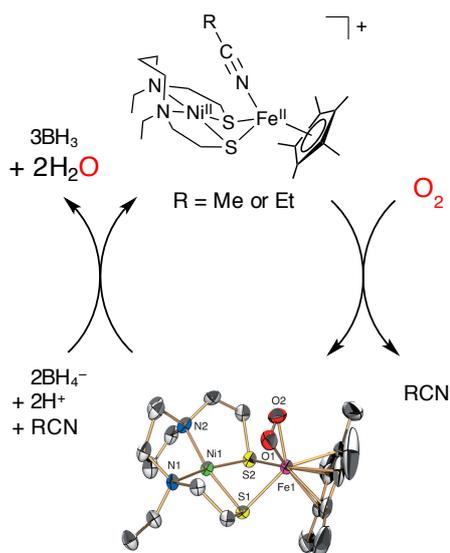


図3 ニッケル-鉄二核錯体を用いた酸素分子の水への還元反応(図中には、鍵となる活性酸素中間体であるペルオキシ化合物の結晶構造を示した)。

なお、申請者は、本新学術領域のA04班として活動してきた。(e)のルテニウム錯体に関する研究は、A04班の吉澤一成博士との、(f)のニッケル-鉄二核錯体に関する研究は、A04班の太田雄大博士との班内共同研究の成果である。

以上、本研究を通して得られた成果は、錯体化学討論会・光化学討論会を含めた学会等で発表した。また、上記成果を、11報の学術論文にまとめた。

## 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)

[雑誌論文] (計11件)

- ① K. Yoshimoto, T. Yatabe, T. Matsumoto, V.-H. Tran, A. Robertson, H. Nakai, K. Asazawa, H. Tanaka, S. Ogo, "Inorganic Clusters with a  $[\text{Fe}_2\text{MoOS}_3]$  core — a Functional Model for Acetylene Reduction by Nitrogenases", *Dalton. Trans.*, **45**, 14620-14627 (2016), 査読有  
DOI: 10.1039/c6dt01655c  
[Themed Issue, Small Molecule Activation]
- ② H. Nakai, K. Kitagawa, J. Seo, T. Matsumoto, S. Ogo, "A Gadolinium(III) Complex That Shows Room-temperature Phosphorescence in the Crystalline State", *Dalton. Trans.*, **45**, 11620-11623 (2016), 査読有  
DOI: 10.1039/c6dt01303a
- ③ H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, K. Nonaka, T. Matsumoto, S. Ogo, "Complex Control of Lanthanide Coordination Environment: Synthesis, Structure, and Oxygen-sensitive Luminescence Properties of an Eight-coordinate Tb(III) Complex", *Inorg. Chem.*, **55**, 6609-6615 (2016), 査読有  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00800
- ④ H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, T. Matsumoto, S. Ogo, "An Oxygen-Sensitive Luminescent Dy(III) Complex", *Dalton. Trans.*, **45**, 9492-9496 (2016), 査読有  
DOI: 10.1039/c6dt01057a
- ⑤ H. Nakai, K. Matsuba, M. Akimoto, T. Nozaki, T. Matsumoto, K. Isobe, M. Irie, S. Ogo, "Photoinduced Bending of Rod-like Millimetre-size Crystals of a Rhodium Dithionite Complex with *n*-Pentyl Moieties", *Chem. Commun.* **52**, 4349-4352 (2016), 査読有  
DOI: 10.1039/c6cc00059b
- ⑥ T. Matsumoto, K. Yoshimoto, C. Zheng, Y. Shomura, Y. Higuchi, H. Nakai, S. Ogo, "Synthesis and Reactivity of a Water-soluble NiRu Monohydride Complex with a Tethered Pyridine Moiety", *Chem. Lett.* **45**, 197-199 (2016), 査読有, [Editor's Choice]  
DOI: 10.1246/cl.151029
- ⑦ K. Yoshimoto, T. Yatabe, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakai, H. Tanaka, T. Kamachi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Asazawa, H. Tanaka, S. Ogo, "Synthesis and Structure of a Water-soluble  $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2$  Dinuclear Ru<sup>II</sup>

Complex with a Polyamine Ligand”, *Chem. Lett.* **45**, 149-151 (2016), 査読有  
DOI: 10.1246/cl.151004

- ⑧ K. Takashita, T. Matsumoto, T. Yatabe, H. Nakai, S. Ogo, “A Non-precious Metal, Ni Molecular Catalyst for a Fuel Cell Cathode”, *Chem. Lett.* **45**, 137-139 (2016), 査読有, [Editor’s Choice]  
DOI: 10.1246/cl.150988
- ⑨ K. Takashita, T. Matsumoto, T. Yatabe, H. Nakai, M. Suzuki, S. Ogo, “A Water-soluble Ni Dihydrido Complex That Reduces O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O in Water”, *Chem. Lett.* **45**, 72-74 (2016), 査読有  
DOI: 10.1246/cl.150935
- ⑩ T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Hayami, T. Ohta, S. Ogo, “A High-valent Iron(IV) Peroxo Core Derived from O<sub>2</sub>”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 724-727 (2016), 査読有, [Cover Picture]  
DOI: 10.1002/anie.201507022
- ⑪ H. Nakai, K. Nonaka, T. Goto, J. Seo, T. Matsumoto, S. Ogo, “A Macrocyclic Tetraamine bearing Four Phenol Groups: A New Class of Heptadentate Ligands to Provide an Oxygen-sensitive Luminescent Tb(III) Complex with an Extendable Phenol Pendant Arm”, *Dalton. Trans.* **44**, 10923-10927 (2015), 査読有  
DOI: 10.1039/c5dt00816f

[学会発表] (計 13 件)

- ① H. Nakai, S. Ogo, “Development of Metal Complexes That Mimic Stimuli-Responsive Bio-Related Chemical Species”, 2nd International Symposium on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2017 年 3 月 6 日、広島大学 (広島県・東広島市)
- ② H. Nakai, S. Ogo, “Oxygen-responsive Luminescent Lanthanide Complexes”, The 4th International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2016 年 12 月 12 日、大阪大学 (大阪府・吹田市)
- ③ 中井 英隆、刺激に応答する発光性ランタニド錯体、錯体化学若手の会 第 55 回近畿支部勉強会、2016 年 11 月 19 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ④ J. Seo, T. Matsumoto, S. Ogo, H. Nakai, “An Oxygen-sensitive Luminescent Dysprosium

(III) Complex”, 2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6 日、東京大学 (東京都・目黒区)

- ⑤ K. Kitagawa, T. Matsumoto, S. Ogo, H. Nakai, “A Gadolinium(III) Complex That Shows Room-temperature Phosphorescence in the Crystalline State”, 2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6 日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ⑥ M. Kuyama, T. Matsumoto, S. Ogo, H. Nakai, “High-performance Oxygen Sensors based on Luminescent Lanthanide(III) Complexes”, 2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6 日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ⑦ 中井 英隆、小江 誠司、生体内感応性化学種を模倣した金属錯体の開発、感応性化学種が拓く新物質科学 第 6 回公開シンポジウム、2016 年 5 月 21 日、広島大学 (広島県・東広島市)
- ⑧ H. Nakai, T. Goto, T. Yatabe, T. Matsumoto, S. Ogo, “A Highly Luminescent and Highly Oxygen-sensitive Terbium Complex”, 第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 22 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑨ ソ ジュンチョル、野中 鏡士朗、谷田部 剛史、松本 崇弘、中井 英隆、小江 誠司、酸素に応答する発光性テルビウム錯体の構造制御、第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑩ 森 雄貴、Nguyen Thi Thanh Nga、松本 崇弘、谷田部 剛史、嘉部 量太、中井 英隆、尹 基石、小江 誠司、ギ酸からの水素発生を触媒するヒドロゲナーゼモデル、第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑪ V.-H. Tran, T. Yatabe, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Ogo, “An IrSi Oxide Film as a Water-oxidation Catalyst”, 第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑫ H. Nakai, S. Ogo, “Small Molecules Activation by Dinuclear Metal Complexes”, 第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑬ 中井 英隆、小江 誠司、生体内感応性化学種を模倣した金属錯体の開発、感応性化学種が拓く新物質科学 第 4 回公開シンポジウム、2015 年 5 月 22 日、京都大学 (京都府・宇治市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中井 英隆 (NAKAI, Hidetaka)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：70377399