

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13655

研究課題名(和文) サイズ・構造に分布のない分子性金属ナノ粒子の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Well-Defined Subnano-Sized Metal Cluster Molecules

研究代表者

大木 靖弘 (Ohki, Yasuhiro)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10324394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：代表者らが開発した独自のクラスター合成反応、すなわち非極性の有機溶媒中で低配位Fe, Coアミド錯体 $M\{N(SiMe_3)_2\}_2$ ($M = Co, Fe$)に対して補助配位子Lおよびピナコールボランを順次加える均一系の反応から、正方形型のCo₄クラスターや正八面体のCo₆ヒドリドクラスター、ヒドリド配位子を持つFe₄, Fe₆クラスターを合成した。一連のクラスターは全て常磁性化合物であったが、分光測定とX線結晶構造解析に基づいて同定した。

研究成果の概要(英文)：A series of hydride-supported Co and Fe cluster molecules were synthesized from one-pot, sigma-bond metathesis-type reactions in non-polar organic solvents, by using $M(II)$ amide complexes $M\{N(SiMe_3)_2\}_2$ ($M = Co, Fe$) and pinacolborane in the presence/absence of phosphines. The new Co and Fe clusters were identified by means of an X-ray crystallographic study as well as various spectroscopic techniques including the infrared, mass, and ⁵⁷Fe Mossbauer spectra, though the NMR spectrum was not useful due to their paramagnetism.

研究分野：錯体化学、有機金属化学、生物無機化学

キーワード：クラスター 鉄 コバルト ヒドリド ホスフィン

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、サイズや構造の僅かな違いに依存して反応性や物性を大きく変化させることが明らかにされ、現在は無機化学、物理化学から触媒化学、材料化学まで幅広い分野の研究者を巻き込んで力強く研究が進められている。しかし、現在までに合成し利用されているものは主にナノ粒子であり、大きさや金属数、構造には分布が存在するため、わずかな例外を除いて、単一化合物ではない。また、金属の種類も貴金属、特に金や白金に偏ってきた。その理由は大きく2点ある。一つは金ナノ粒子のサイズと反応性に関する研究、すなわちバルクでは不活性な金をナノ粒子化することで、有用な触媒（特に酸化反応触媒）へ転用できることが見出されたことであり、これを契機とした爆発的な研究展開が、この分野を支える大きな要素の一つとなっている。もう一つの理由は、鉄族元素に代表される第一周期遷移金属の化合物に比べ、貴金属化合物の安定性が高いこと、つまり貴金属クラスターが比較的合成し易いことである。実際に貴金属であれば、ナノ～サブナノメートル領域の金属クラスターの精密合成も、一部で達成されてきた。

2. 研究の目的

金属数や構造に分布がある金属“粒子”ではなく、関連化合物を金属数や構造が規定された“分子”として精密合成できれば、金属数や構造と性質・反応性の関係を明らかにし、合目的に触媒・材料開発等の応用へ繋ぐ端緒が開ける。そこで本研究では、代表者独自の合成コンセプトに基づいて、先例のない分子性の金属クラスター化合物群を創製することにした。金属元素としては、従来からナノ粒子・ナノクラスターの合成が検討されてきた貴金属元素ではなく、入手が比較的容易かつ高い反応性を兼ね備えた鉄族の金属元素、特に鉄とコバルトを主な対象とし、ボトムアップ型の均一系自己集積化反応を利用して、金属クラスター分子を精密合成する。

3. 研究の方法

金属ナノ粒子の代表的な合成法は、対象となる金属の塩（主にハロゲン化物）と還元剤（主にヒドリド剤）、および必要に応じて配位子や保護基を混合する反応であり、用いるイオン性試剤を溶解させるために高極性の溶媒（アルコール、DMSO、有機アミン類、水等）が用いられてきた。ここで反応制御に用いられてきた主な因子は、試薬等の化学量論、反応温度・時間、補助配位子の種類、であった。この従来法に対して本研究では、従来の制御因子に加えて、反応パターンに制限を設けることで、集積化反応を特定の構造へと収束し易くすることを目指した。具体的には、トルエン・ヘキサン等の非極性の有機溶媒を用い、無電荷の化合物だけを均一溶液として反応させる

ことにした。反応パターンと一見無関係そのような溶媒の極性変化は、以下の効果をもたらすと考えられる：(a) イオンの発生を抑制し分子間の電子授受を抑える、(b) 反応混合物の中で起こり得る電子移動そのものを抑制する、(c) 配位子置換反応を抑制する。

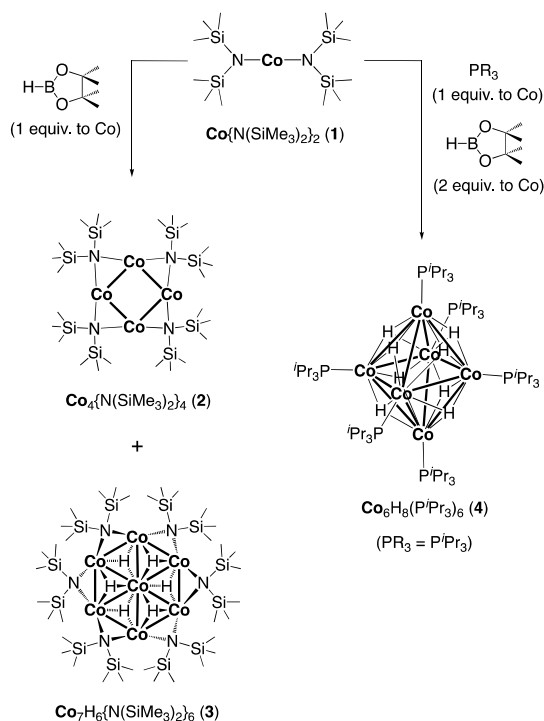
4. 研究成果

(4-1) コバルト(II)アミド錯体とピナコールボランの反応による低原子価コバルトクラスターの合成とヒドロシリル化反応

本研究ではヒドリド配位子を導入する新たな方法として、アミド錯体にボランを作用させる結合交換型の反応を用いることにした。ここでは、かさ高いアミド配位子を持つ低配位のコバルト(II)錯体 $\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (1)を前駆体とし、補助配位子 L をコバルトに配位させた上で、ピナコールボラン (HBpin)を加えてアミド配位子をヒドリドに置換すると想定した。この置換反応の結果、アミノボラン $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Bpin}$ が遊離するとともに、低配位の仮想中間体 $(\text{L})_n\text{Co}(\text{H})_2$ あるいは $(\text{L})_n\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{H})$ が生成する。低配位のコバルトを立体的に（速度論的に）安定化していた嵩高いアミド配位子が、最小の配位子であるヒドリドに置換されると、コバルトは立体保護の無い不安定な状態に置かれる。従って仮想中間体 $(\text{L})_n\text{Co}(\text{H})_2$ あるいは $(\text{L})_n\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{H})$ は、別の中間体のヒドリドと相互作用し（ヒドリドを架橋配位させ）、配位数を満足させるとともに電子的にも金属を安定化させる。このヒドリドを架橋配位させる過程が、金属の集積化するナノクラスター化であり、コバルトが十分な配位数と電子的安定化を確保するまで、集積化が繰り返される。また、多数のヒドリド配位子が近接して存在する中間体からは、水素分子が還元的に脱離する可能性が十分にある。その場合にはコバルトが還元され、配位数を確保するために別のコバルト-ヒドリド中間体のヒドリドを架橋させる集積化過程が続いて起こると考えた。

コバルト(II)アミド錯体 1 に対して Co あたり 1 当量のピナコールボラン (HBpin) を作用させたところ、正方形型の四核クラスター $\text{Co}_4\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$ (2) および平面構造の七核クラスター $\text{Co}_7\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6(\mu_3\text{-H})_6$ (3) が生成した。また、Co あたり 1 当量のホスフィンおよび 2 当量の HBpin を反応させる反応からは、用いるホスフィンが P^iPr_3 の場合には八面体型の六核クラスター $\text{Co}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6(\mu_3\text{-H})_8$ (4) が得られた。これらのクラスターの構造は X 線結晶構造解析により確認し、単離できたクラスター 2 および 4 は常磁性化合物であることを、 ^1H NMR により確認した。

クラスター 2 および 4 の化学組成は、質量分析 (ESI-MS) でも確認した。さらに、ヒドリドを重水素標識したクラスター 4、 $\text{Co}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6(\mu_3\text{-D})_8$ (4-d₈) の合成と質量分析を



試みた結果、クラスター化の過程で溶媒や $P'Pr_3$ の C-H 結合切断が可逆に起こることが明らかになった。具体的な観測結果としては、(a) DBpin を重水素源としてトルエン中で合成した **4**、(b) C_6D_6 を重水素源として HBpin 存在下で合成した **4**、(c) DBpin と C_6D_6 を重水素源として合成した **4** の順で、重水素を多く取り込んだ高分子量側の ESI-MS シグナル強度が増大した。また、(c) では弱いながらも $[4-d_6]^+$ の同位体分布より高分子量側のシグナルが現れ、 $P'Pr_3$ も部分的に重水素化されることを示唆した。一方で、生成した後の **4** には C_6D_6 や D_2 の重水素が取り込まれないことを、質量分析で追跡し確認した。

クラスター **4** の構造が八面体型の銅六核ヒドリドクラスター $Cu_6H_6(PPh_3)_6$ (通称 Stryker 試薬) に類似していること、また Stryker 試薬が α , β -不飽和カルボニル化合物の 1,4-選択的ヒドロシリル化を触媒することに着目して、クラスター **4** を触媒とするヒドロシリル化反応を検討した。ベンゼン中で **4** に対してそれぞれ 150 当量の 2-cyclohexen-1-one およびシラン類 (Ph_2SiH_2 , $PhSiH_3$) を作用させ、後処理したところ、1,4-共役還元生成物である cyclohexanone が主生成物として得られた。また、用いるクラスターによって反応選択性は大きく変化し、正方形型の四核クラスターを触媒とする反応では、主に 1,2-還元反応が進行することも明らかになった。

Stryker 試薬がキレート剤存在下で単核銅錯体に解離すると考えられていることを考慮し、**4** から Co 単核種が生じる可能性についても検討した。キラルな三座配位子 Bopa-ph を持つ Co 錯体がアセトフェノン誘導体の不斉ヒドロシリル化を触媒する (99% yield, 98% ee) ことを対照実験として、触媒量の **4**

に Co あたり 1 当量の Bopa-ph を加えて同じ反応を行った結果、エナンチオ選択性は 28% ee であった。従って、活性な Co 単核種が生じたとしても反応への寄与は小さく、反応を主に触媒する化学種はクラスター骨格をある程度保持していると考えている。

(4-2) 鉄(II)アミド錯体とピナコールボランの反応による鉄クラスターの合成と同定

コバルト(II)アミド錯体 **1** のコバルトを鉄に変えた類縁体を前駆体として用い、Fe あたり 1 当量のホスフィンと 1.5 当量の HBpin を反応させたところ、ホスフィンとアミド配位子を有する四核ヒドリドクラスター $Fe_4(\mu-H)_4(\mu_3-H)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2(PR_3)_4$ ($R_3 = Me_3$ (**5a**), Me_2Ph (**5b**), Et_3 (**5c**)) の黒色結晶が、それぞれ収率 13%, 11%, 18% で得られた。また、溶液中で **5a** を発生させ、さらに 0.5 当量の鉄アミド錯体と 1.5 当量の PMe_3 の混合溶液、1.5 当量の HBpin を加える反応からは、六核クラスター $Fe_6(\mu-H)_{10}(\mu_3-H)_2(PMe_3)_{10}$ (**6**) が得られた。さらに、ホスフィンの非存在下で鉄アミド錯体のトルエン溶液に対して 1 当量の HBpin を加える反応からは、トルエン配位型の四核クラスター $(\eta^6-C_7H_8)Fe_4(\mu-H)_2\{\mu-N(SiMe_3)_2\}_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$ (**7**) が得られた。これらのクラスター分子は常磁性であり、 1H NMR のシグナルは +50 ~ -80 ppm の範囲に現れた。ヒドリド配位子の NMR シグナルは観測されなかったが、計 12 のヒドリド配位子を含む六核クラスターの組成は、**6** および D 化した **6** の質量分析 (ESI-MS) に基づいて決定した。四核ヒドリドクラスター **5a-5c** の ESI-MS では有意なシグナルが観測されなかったが、**5a** のアミド配位子 $N(SiMe_3)_2$ をチオラート配位子 SDmp ($Dmp = 2,6-(mesityl)_2C_6H_3$) に置換したクラスター **8** および D 化した **8** の ESI-MS 測定により、計 6 つのヒドリド配位子を含む組成を確認した。架橋ヒドリド配位子の存在は IR スペクトルからも支持され、1670~1496 cm^{-1} の範囲に現れたブロードな Fe-H 伸縮帯は、D 化により 1233~979 cm^{-1} へと低波数シフトした。さらに一連のクラスターの結晶構造解析により、 Fe_4 , Fe_6 クラスター中の Fe 原子が同一平面上に配列していることと、金属間をヒドリド配位子が二重架橋あるいは三重架橋していることを確認した。また、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトルを測定し、 Fe_4 クラスター **5a-5c** と Fe_6 クラスター **6** に含まれる Fe が全て Fe(II) に帰属できることと、トルエン配位型 Fe_4 クラスター **7** の酸化状態はトルエンが配位した Fe(0) 中心を含む $Fe(II)_3Fe(0)$ と形式的に帰属できることを明らかにした。

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 12 件)

- (1) High-Efficiency Reduction of C₁ Substrates to Hydrocarbons by the Homometallic Precursor and Synthetic Mimic of the Nitrogenase Cofactor Nathaniel S. Sickerman, Kazuki Tanifuji, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Markus W. Ribbe, Yilin Hu
J. Am. Chem. Soc., **139**, 603-606 (2017).
査読有 doi : 10.1021/jacs.6b11633
- (2) Co₆H₈(PⁱPr₃)₆: A Cobalt Octahedron Having Face-Capping Hydrides Yasuhiro Ohki, Yuki Shimizu, Ryoichi Araake, Mizuki Tada, W. M. C. Sameera, Jun-Ichi Ito, Hisao Nishiyama
Angew. Chem. Int. Ed., **55**, 15821-15825 (2016).
査読有 doi : 10.1002/anie.201608262
- (3) Structure and reactivity of an asymmetric synthetic mimic of nitrogenase cofactor Kazuki Tanifuji, Nathaniel Sickerman, Chi Chung Lee, Takayuki Nagasawa, Kosuke Miyazaki, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Yilin Hu, Markus W. Ribbe
Angew. Chem. Int. Ed., **55**, 15633-15636 (2016)
査読有 doi : 10.1002/anie.201608806
- (4) Synthesis of Dimethylmanganese(II) Complexes bearing N-Heterocyclic Carbenes and Nucleophilic Substitution Reaction of Tetraalkoxysilanes by Diorganomanganese(II) Complexes Takayoshi Hashimoto, Yuko Kawato, Yumiko Nakajima, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Wataru Ando, Kazuhiko Sato, Shigeru Shimada
J. Organomet. Chem. **820**, 14-19 (2016).
査読有 doi : 10.1016/j.jorganchem.2016.07.025
- (5) Interconversion Between [Fe₄S₄] and [Fe₂S₂] Clusters Bearing Amide Ligands Kazuki Tanifuji, Shunichi Tajima, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi
Inorg. Chem., **55**, 4512-4518 (2016).
査読有 doi : 10.1021/acs.inorgchem.6b00352
- (6) N-Heterocyclic Carbene Complexes of Three- and Four-Coordinate Fe(I) Yasuhiro Ohki, Ryoko Hoshino, Kazuyuki Tatsumi
Organometallics, **35**, 1368-1375 (2016).
査読有 doi : 10.1021/acs.organomet.5b01025
- (7) Self-Assembly of 4-(Diethylboryl)pyridine: Crystal Structures of Cyclic Pentamer and Hexamer and Their Solvent-Dependent Selective Crystallization Shigeharu Wakabayashi, Yuka Hori, Seiji Komeda, Yuki Shimizu, Yasuhiro Ohki, Misaki Horiuchi, Takahito Itoh, Kazuyuki Tatsumi
J. Org. Chem., **81**, 2399-2404 (2016).
査読有 doi : 10.1021/acs.joc.5b02886
- (8) N-heterocyclic carbenes as supporting ligands in transition-metal N₂ complexes Yasuhiro Ohki, Hidetake Seino
Dalton Trans. **45**, 874-880 (2016).
査読有 doi: 10.1039/C5DT04298D

- (9) Combining a Nitrogenase Scaffold and a Synthetic Compound into an Artificial Enzyme Kazuki Tanifuji, Chi Chung Lee, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Yilin Hu, Markus W. Ribbe
Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 14022-14025 (2015).
査読有 doi : 10.1002/anie.201507646
- (10) Synthesis and Protonation of N-Heterocyclic-Carbene-Supported Dinitrogen Complexes of Molybdenum(0) Yasuhiro Ohki, Keiya Aoyagi, Hidetake Seino
Organometallics, **34**, 3414-3420 (2015).
査読有 doi : 10.1021/acs.organomet.5b00391
- (11) Mechanism of the Cooperative Si-H Bond Activation at Ru-S Bonds Timo Stahl, Peter Hrobárik, C. David F. Königs, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Sebastian Kemper, Martin Kaupp, Hendrik F. T. Klare, Martin Oestreich
Chem. Sci., **6**, 4324-4334 (2015).
査読有 doi : 10.1039/c5sc01035g
- (12) ニトロゲナーゼ活性中心の構造と機能に関する新展開 (Recent Progress in Research on the Structures and Functions of Nitrogenase Active Sites) 大木靖弘
Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem., **66**, 26-30 (2015).
査読有 doi: 10.4019/bjscc.66.26

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) 大木靖弘, “鉄系ヒドリドクラスター分子の創製と触媒的 N₂ 還元反応”, 京都大学化学研究所セミナー, 2017.3.13, 京都大学化学研究所
- (2) 大木靖弘, “窒素固定化酵素ニトロゲナーゼの機能に学ぶ分子性クラスターの創製”, 錯体化学若手の会北陸支部勉強会, 2016.12.3, 金沢大学
- (3) 大木靖弘, “化学の視点からニトロゲナーゼ活性中心の機能を考察し模倣する”, 第3回エネルギー物質創成のための触媒科学技術研究会, 2016.11.21, 名古屋工業大学
- (4) 大木靖弘, “トロゲナーゼの酵素機能に学ぶ金属クラスター化合物の合成”, 近畿大学応用化学セミナー, 2016.11.9, 近畿大学
- (5) 大木靖弘, “ニトロゲナーゼの機能モデルを志向した金属-硫黄クラスター”, 日本化学会青森地区講演会, 2016.10.14, 弘前大学
- (6) Yasuhiro Ohki, “Synthesis, Structures, and Reactivities of Iron and Cobalt Hydride Clusters Supported by Phosphines”, Pre-ICMM 2016 in Nagoya, 2016.9.2-3, Nagoya University
- (7) Yasuhiro Ohki, “Toward Functional Mimics of Nitrogenase: Synthesis, Structures, and Reactivities of New Molecular Metal-Sulfur Clusters”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, 2016.8.15-18, Kuching (Malaysia)
- (8) Yasuhiro Ohki, “N₂ Activation by Bio-Inspired Metal-Sulfur Clusters”, 19th International Congress on Nitrogen Fixation,

2015.10.4-9, Pacific Grove, California (USA)

(9) Yasuhiro Ohki, “Organo-Metallic Sulfur Clusters for Nitrogen Activation”, 第 65 回錯体化学討論会 シンポジウム”The state of the art metal cluster chemistry: from synthetic methodology to new functionality”, 2015.9.21-23、奈良女子大学

(10) 大木靖弘, “窒素固定化酵素の活性部位構造と機能に迫る合成化学”, 第 28 回生物無機化学夏季セミナー, 2015.8.28-30、伊東

〔図書〕(計 1 件)

自然界におけるアンモニア合成(窒素固定化)の化学的理解に向けて

(Toward understanding the biological N₂ fixation from chemical point of view)

大木靖弘

月刊ファインケミカル 45(3), 33-40 (2016).

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

受賞等

Yasuhiro Ohki, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016 Lecture Award (August 2016).

ホームページ等

<http://inorg.chem.nagoya-u.ac.jp/members/ohki/ohki-j-frame.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大木 靖弘 (OHKI, Yasuhiro)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10324394