

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(C)
 研究期間： 2007 ~ 2009
 課題番号： 19550061
 研究課題名 (和文) チオラート配位子で連結した分子性多核金属錯体の構造制御
 研究課題名 (英文) Controlled Synthesis of Multinuclear Metal Clusters
 Bridged by Thiolate Ligands
 研究代表者
 松本 剛 (MATSUMOTO TSUYOSHI)
 名古屋大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：50311717

研究成果の概要 (和文)：塩化ニッケルにチオエーテル-チオラート混合配位子と t-ブタンチオラートを 1 当量ずつ加え、これまで報告例のない大環状構造をもつチオラート架橋 10 核および 12 核ニッケル錯体を合成した。環状 10 核錯体に I_2 を作用させると半円状構造をもつニッケル 5 核錯体が生成することもわかった。また、三座チオラート配位子を導入したキューバン型四鉄四硫黄クラスターを合成し、一つの鉄上を選択的にカルボキシラートに置換したクラスターの合成に成功した。

研究成果の概要 (英文)：New deca- and dodeca-nuclear cyclic nickel(II) complexes bridged by thioether-thiolate hybrid ligands and tert-butanethiolate ligands have been synthesized, which represents a new addition to the family of large cyclic Ni thiolate cluster. The site-selective nickel-thiolate bonds of the decanuclear complex were cleaved by treatment with I_2 to form a pentanuclear complex assuming a semicircular core structure. We have also synthesized a 3:1 site-differentiated [4Fe-4S] clusters carrying a tridentate thiolate ligand and a carboxylate ligand.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：多核金属錯体・チオラート・スルフィド・ニッケル・鉄硫黄クラスター・大環状・三座チオラート配位子・クラスター

1. 研究開始当初の背景

多核遷移金属錯体は、様々な化学結合によって複数の遷移金属原子が連結された化合物群であり、これらは近接する金属原子間の相互作用によって、単核錯体にはみられないよ

うな特異な物性や反応性を持つことが知られている。多核遷移金属錯体の研究は、主に磁性などの物性への興味から比較的多くの研究が行われ、酸素や窒素原子を含む配位子を利用した多核錯体が数多く報告されてい

る。しかし、酸素と同族の硫黄を含む配位子による多核金属錯体となると、極端にその報告例は少なくなる。チオラートやスルフィドを配位子とする多核遷移金属錯体は、石油精製時に重要な水素化脱硫反応や、金属酵素内での特異な生体内反応の触媒として機能することが知られており、それらの触媒反応機構解明や高効率な工業的触媒への応用などが期待されている研究分野であるにもかかわらず、これらに関する研究は大きく立ち後れている。

2. 研究の目的

前述のように、機能の宝庫と考えられる金属チオラート・スルフィド錯体の研究が十分に進んでいないひとつの原因は、目的とするチオラート錯体やスルフィド錯体を選択的に合成する手法が限られているためと考えられる。この手法が確立されれば、合理的に分子性の多核遷移金属硫黄錯体を構築し、得られた多核錯体分子を用いた様々な構造をもつ機能性分子を構築できるものと考えられる。金属チオラート錯体を合理的に合成する手法として、かさ高いチオラート配位子による立体制御がひとつの常套手段となっている。しかしこの手法は多核化を防ぐためには有効だが、多くの金属からなる大きな多核錯体の構築にはかなりの試行錯誤が必要であり、適当とは思えない。このような状況をふまえ、本研究では様々な構造や大きさをもった分子性の多核遷移金属チオラート・スルフィド錯体を自在に構築する手法を確立し、実際に様々な金属化合物、特にニッケル錯体および鉄錯体の合成をめざした。

3. 研究の方法

(1) ニッケル多核チオラート錯体の合成

これまでの予備検討で、チオエーテルチオラート混合型配位子 $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) を用いたニッケルの多核錯体合成を検討し、塩化ニッケル(II)に $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ と *tert*-ブタンチオラートをそれぞれ1モル当量作用させた場合に、大環状構造をもつニッケルチオラート錯体 $[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SR})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})]_{10}$ が生成することを見いだしている。一方で *tert*-ブタンチオラートの代わりにより小さい2-プロパンチオラートを作用させた場合には、小さな環状の6核錯体得られることもわかっている。この結果は、置換基の立体的な影響によって、最終的に構築される環サイズが決まることを明確に示している。この結果をふまえ、用いるチオラートを代えることによって、環サイズの異なる多核ニッケル錯体の合成を検討する。

(2) 鉄硫黄クラスターの合成

また、鉄硫黄クラスターの合成と機能化

についても検討も行うこととした。 $[\text{4Fe-4S}]$ クラスターは生体内で様々な機能を担う多核金属錯体である。四つの鉄のうち、三つにはシステインチオラートが配位しているが、もう一つの鉄上の配位子はシステインチオラートに限らず、ヒスチジンイミダゾールやアスパラギン酸のカルボキシラートが配位して、生体内の電子伝達効率が巧みに制御されている。また1つの鉄上を触媒反応サイトに利用している酵素もある。それらのモデルとなる $[\text{4Fe-4S}]$ クラスターを構築する目的で、三つのチオラートを適切な位置に配した三座チオラート配位子を設計し、 $[\text{4Fe-4S}]$ クラスターの三つの鉄サイトを抑え、残る1つの鉄上を選択的に配位子置換、あるいは基質反応場として利用することを検討する。

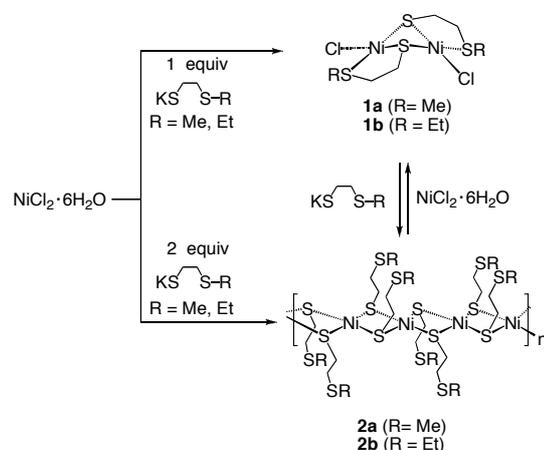
(3) 化合物の同定について

化合物の構造決定にはX線構造解析が有効であると考えられ、当該研究室で保有する単結晶X線構造解析装置を利用する。また物性面での測定については、学内の磁化率測定装置 (SQUID) や EPR を使用する。結晶の非線形光学特性についても、当研究室に博士研究員として在籍した外国人研究者 (中国・南京理工大学) に依頼する。

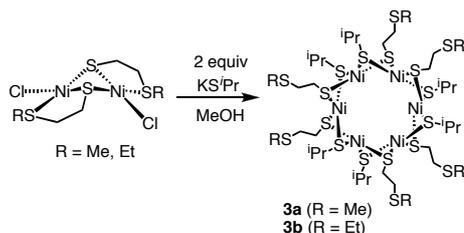
4. 研究成果

(1) ニッケル多核チオラート錯体の合成

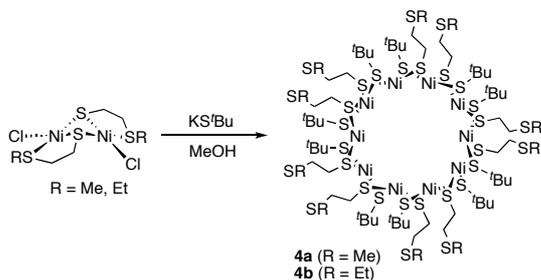
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に1当量の $\text{KSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) をメタノール中で反応させたところ、チオラートで架橋されたニッケル二核錯体 $[\text{NiCl}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]_2$ (**1a** ($\text{R} = \text{Me}$), **1b** ($\text{R} = \text{Et}$)) がそれぞれ収率70%、68%で得られた。また、2当量の $\text{KSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ を加えた場合には、鎖状ポリマー $[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]_n$ (**2a, b**) が黒茶色の結晶として得られた。また錯体 **2b** に1当量の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えると2核錯体 **1b** に変換されることもわかった。



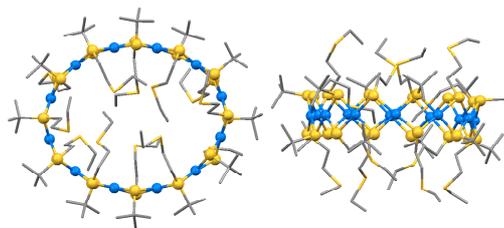
2核ニッケル錯体 **1a** および **1b** にメタノール中で KS^iPr を加えたところ、いずれもチオラート架橋環状ニッケル6核錯体 $[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SR})(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_6]$ (**3a,b**) を与えた。錯体 **3a** のX線構造解析の結果、ニッケル間を一对の S^iPr と $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ が交互に架橋した配位構造をとっていることがわかった。すでに同様の骨格構造をもつチオラート架橋6核ニッケル環状錯体はいくつか報告されているが、いずれも1種類のチオラート配位子のみで構築されており、錯体 **3a,b** のように2種類のチオラートを選択的に導入した例はない。



一方、よりかさ高いチオラートである KS^tBu を作用させた場合には、より大きな環状構造をもつニッケル10核錯体 $[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SR})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_{10}]$ (**4a,b**) が収率良く得られた。錯体 **4a,b** をベンゼンから結晶化すると、1分子のベンゼンをゲスト分子として環内部にとりこみ、環骨格は対称な円構造をとることがわかった。錯体 **4a** ($\text{R} = \text{Me}$) をトルエンから結晶化した場合には環内部にはトルエン分子は取り込まれず、分子内のチオエーテル鎖の一部を環内に取り込んだ楕円構造となり、向い合う Ni 間の距離は $9.50 - 11.1 \text{ \AA}$ であった。錯体 **4b** ($\text{R} = \text{Et}$) をトルエンから結晶化した場合にも環骨格は楕円構造になったが、**4a** でみられたようなチオエーテル鎖の内部空間への取り込みはなく、代わりにトルエン分子が取り込まれていることがわかった。

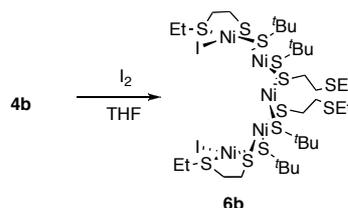


錯体 **4b** の合成の際に、より大きな環構造をもつ12核ニッケルチオラート錯体 $[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_{12}]$ (**5b**) も少量得られた。その構造はX線構造解析によって決定した。環内の向い合う Ni 間の距離は $11.4 - 14.1 \text{ \AA}$ であり、錯体 **5b** は **4b** よりひとまわり大きい楕円型の環構造をとっていることがわかった。



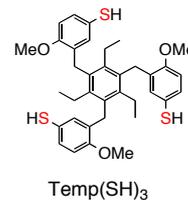
$[\text{Ni}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_{12}]$ (**5b**) の分子構造

10核ニッケルチオラート錯体 **4b** に I_2 を加えて室温でかくはんしたところ、 Ni-S 結合が一部開裂し、半円状の骨格を有する5核ニッケル錯体 **6b** が主生成物として得られた。錯体 **6b** の5つのニッケルのうち2つの末端ニッケル上の ^tBuS は I^- で置換され、また隣接するニッケルとの間を架橋する etet 配位子のチオエーテル部位が配位することによって末端ニッケルまわりは安定な平面4配位構造を形成している。X線構造解析の結果、錯体 **6b** の半円状の骨格は、もとの10核構造と同程度の曲率を有することがわかった。錯体 **6b** は10核構造が構築される際の間体に相当すると考えられ、速度論的にも熱力学的にも10核構造の生成が有利であることを示す結果と考えられる。



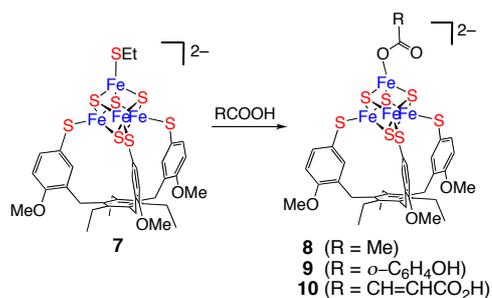
(2) 鉄硫黄クラスターの合成

生体中存在する $[\text{4Fe-4S}]$ キュバン型クラスターの4つの鉄のうち、1つがシステインチオラートではないアミノ酸残基で置換されたものが知られており、例えばアスパラギン酸アニオンが配位した $[\text{4Fe-4S}]$ クラスターをもつものが超好熱菌で見つかっている。そこで我々は、三座チオラート配位子 (TempS_3)³ を導入したキュバン型クラスターを合成し、残る一つの鉄原子上の位置選択的な配位子置換反応によってカルボン酸類の導入を検討した。



三座チオラート配位子をもつ $[\text{4Fe-4S}]$ クラスター $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SET})(\text{TempS}_3)]$ (**7**) は、 $\text{Temp}(\text{SH})_3$ と $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SET})_4]$ の反応から、収率81%で得られた。クラスター**7** に酢酸、サリチル酸およびマレイン酸をアセトニトリル中で作用させたところ、選択的なエタンチオラート配位子の置換反応が進行し、エタンチオール脱離にともなって

(PPh₄)₂[Fe₄S₄(OC(O)R)- (TempS₃)] (R = CH₃ (**8**), *o*-C₆H₄OH (**9**), CH=CHCOOH (**10**))がそれぞれ収率 67%, 79%, 49%で得られた。X線構造解析の結果、いずれのクラスターにおいてもカルボキシル基は鉄原子上に単座で配位している。なお以前、Holm らはアセテートが配位したクラスター**8**の類縁体を合成し、各種スペクトルデータに基づいて、その配位様式はη²であると報告しているが、今回の結果は、彼らの結論が誤りであったことを強く示唆している。



以上のように、三座チオラート配位子はキレート効果によって[4Fe-4S]クラスターに強く結合し、1つの鉄上に反応点を限定する上で極めて有効な手段であることがわかった。この研究を端緒として、生体内の様々な配位子をもつ[4Fe-4S]クラスターの機能が錯体化学の観点から解明できると期待される。

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 14 件)

- (1) Zhang, C.; Matsumoto, T.; Samoc, M.; Petrie, S.; Meng, S.; Corkery, T. C.; Stranger, R.; Zhang, J.; Humphrey, M. G.; Tatsumi, K. “Dodecanuclear Ellipse and Decanuclear Wheel Nickel(II) Thiolato Clusters with Efficient Femtosecond Nonlinear Absorption”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *in press*, 査読有 (Highlighted in the Inside Cover picture)..
- (2) Matsumoto, T.; Ito, M.; Kotera, M.; Tatsumi, K. “A Dinuclear Nickel Complex Modeling of the Ni_d(II)-Ni_p(I) State for the Active Site of Acetyl CoA Synthase”, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2995-2997, 査読有.
- (3) Hakoyama, T.; Niimi, K.; Watanabe, H.; Tabata, R.; Matsubara, J.; Sato, S.; Nakamura, Y.; Tabata, S.; Li, J.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K.; Nomura, M.; Tajima, S.; Ishizaka, M.; Yano, K.; Imaizumi-Anraku, H.; Kawaguchi, M.; Kouchi, H.; Suganuma, N. “Host plant genome overcomes the lack of bacterial gene for symbiotic nitrogen fixation”, *Nature* **2009**, *462*, 514-517, 査読有.
- (4) Matsumoto, T. “Acetyl CoA Synthase, a Key Player of Carbon Fixation in Nature”, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2009**, *54*, 38-51 (Review), 査読有.
- (5) Eweiner, F.; Senda, S.; Bergander, K.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S.; Fröhlich, R.; Aoyama, M.; Kawaguchi, H.; Ohki, Y.; Matsumoto, T.; Kehr, G.; Tatsumi, K.; Erker, G. “Evidence for a Rapid Degenerate Hetero-Cope-type Rearrangement in Cp*W(S)₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂”, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1830-1833, 査読有.
- (6) Ito, M.; Kotera, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Dinuclear Nickel Complexes Modeling the Structure and Function of the Acetyl CoA Synthase Active-Site”, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **2009**, *106*, 11862-11866, 査読有.
- (7) Matsumoto, T.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. “Organometallic Chemistry in [NiFe] Hydrogenases: Synthesis of the Structural and Functional Models”, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2009**, *67*, 540-553, 査読有.
- (8) Ito, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Synthesis and Reactions of Mono- and Dinuclear Nickel(I) Thiolate Complexes”, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2215-2223, 査読有.
- (9) Song, Y.; Ito, M.; Kotera, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Cationic and Anionic Dinuclear Nickel Complexes [Ni(N₂S₂)Ni(dtc)]ⁿ (n = -1, +1) Modeling the Active Site of Acetyl-CoA Synthase”, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 184-185, 査読有.
- (10) Ito, M.; Kotera, M.; Song, Y.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. “Structural Models for the Active Site of Acetyl-CoA Synthase: Synthesis of Dinuclear Nickel Complexes having Thiolate, Isocyanide, and Thiourea on the Ni_p Site”, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1250-1256, 査読有.
- (11) Matsumoto, T.; Matsui, Y.; Ito, M.; Tatsumi, K. “Synthesis of Ge₂NiS₄ Clusters and the Thermal Transformation to a Ge₄Ni₆S₁₂ Cluster”, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1901-1903, 査読有.
- (12) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Itakura, N.; Tatsumi, K. “A Functional Hydrogenase Model: Reversible Interconversion of H₂ and H₂O by a Hydroxo/Sulfido-Bridged Dinuclear Ruthenium-Germanium Complex”, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2458-2459, 査読有.
- (13) Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Tatsumi, K. “Heterolytic Dihydrogen Activation by a

Sulfido- and Oxo-Bridged Dinuclear Germanium-Ruthenium Complex”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1913-1915, 査読有.

- (14) Matsumoto, T.; Matsui, Y.; Ito, M.; Tatsumi, K. “Synthesis of *syn*-2,4-Dimercapto-1,3,2,4-dithiadigermetane and Its Application for Ge_2PdS_4 Cluster Synthesis”, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 607-613, 査読有 (Highlighted in the Cover picture).

[学会発表] (計 15 件)

- (1) 寺田玲季・松本剛・巽和行 “三座チオラート配位子をもつチオラート置換 [4Fe-4S] クラスターの酸化還元挙動” 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26-29 日 (東大阪)
- (2) 劉 東・松本剛・巽和行 “Synthesis, Reactions and X-ray Structures of Site-Differentiated [4Fe-4S] Clusters” 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26-29 日 (東大阪)
- (3) 寺田玲季・平林聖久・松本剛・巽和行 “三座チオラート補助配位子をもつカルボキシラートおよびイミダゾールが配位した [4Fe-4S] クラスターの合成” 第 59 回錯体化学討論会, 2009 年 9 月 25-27 日 (長崎)
- (4) D. Liu, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Ligand Substitution Reactions of the Chloride coordinated [3:1] Site-Differentiated [4Fe-4S] Clusters”, The 3rd International Conference on Joint Project of Chemical Synthesis Core Research Institutions, 2010 年 1 月 7-8 日 (名古屋)
- (5) T. Terada, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Reaction of [4Fe-4S] Clusters Carrying Tridentate Thiolate Ligand TempS_3^{3-} ”, The 3rd International Conference on Joint Project of Chemical Synthesis Core Research Institutions, 2010 年 1 月 7-8 日 (名古屋)
- (6) T. Terada, K. Hirabayashi, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Synthesis of [1:3] Site-Differentiated [4Fe-4S] Clusters”, The 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC14), 2009 年 7 月 25-30 日 (名古屋)
- (7) 松本剛, “カルコゲン架橋複核錯体を利用した小分子活性化”, 日本化学会第 89 春季年会特別企画 “若手研究者が語る次世代生物無機化学”, 2009 年 3 月 27-30 日 (千葉)
- (8) 劉 東・松本剛・巽和行 “Synthesis and Reactions of MFe_3S_4 Clusters (M = Mo, Cu, Ni) Having a Tridentate Ligand Composed of Indolethiolates” 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日 (船橋)
- (9) 平林聖久・寺田玲季・松本剛・巽和行 “アコニターゼ活性中心モデルとなる三座チオラート配位子をもつ [4Fe-4S] キュバン型クラスターの合成と反応” 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日 (船橋)
- (10) 寺田玲季・松本剛・巽和行 “三座チオラート配位子を有する [4Fe-4S] クラスター: [NiFe] ヒドロゲナーゼに存在する [4Fe-4S]_{dist} クラスターモデル構築” 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日 (船橋)
- (11) T. Terada, K. Hirabayashi, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Synthesis of 1:3 Site-Differentiated [4Fe-4S] Clusters Modeling Aconitase Active Site and [4Fe-4S]_{dist} Cluster of Hydrogenases”, International Symposium on Chemistry of Reductase II, 2009 年 1 月 15-16 日 (名古屋)
- (12) 劉 東・松本剛・巽和行, “Synthesis and Reactions of Dinuclear Fe-Ni Complexes Having Bis(trimethylsilyl)amides on Fe”, 第 58 回錯体化学討論会, 2008 年 9 月 20-22 日 (金沢)
- (13) 寺田玲季・松本剛・巽和行 “ベンゼン環に 3 つの 3-メルカプト-6-メトキシフェニル基を連結した三座チオラート配位子をもつ [4Fe-4S] クラスター” 第 58 回錯体化学討論会, 2008 年 9 月 20-22 日 (金沢)
- (14) T. Wakimoto, T. Matsumoto, K. Tatsumi, “Synthesis and Site Selective Substitution of [4Fe-4S] Clusters Bearing the Tridentate Ligand Composed of Fluorobenzenethiolate”, International Symposium on Chemistry of Reductase, 2008 年 3 月 11-12 日 (名古屋)
- (15) T. Matsumoto, “Dinuclear Nickel Complexes modeling Acetyl-CoA Synthase”, The 13th International Conference on Bioinorganic Chemistry (ICBIC 13), 2007 年 7 月 15 日-20 日 (ウイーン、オーストリア)

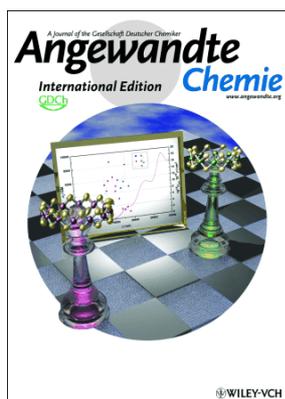
[その他]

成果は論文誌の表紙等に取り上げられた。

- (1) *Chem Asian J.* **2008**, 3 号の表紙



(2) Angew. Chem. Int. Ed. 2010 (in press)の中
表紙



6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 剛 (MATSUMOTO TSUYOSHI)

名古屋大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50311717

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：