

平成22年3月31日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750048

研究課題名 (和文) 特異な結合を誘起する二核錯体の研究

研究課題名 (英文) Study of Dinuclear Complexes Inducing Unique Bond

研究代表者

有川 康弘 (ARIKAWA YASUHIRO)

長崎大学・生産科学研究科・助教

研究者番号：30346936

研究成果の概要 (和文)：二核ルテニウム錯体上において誘起された、2つの一酸化窒素(NO)分子のN-Nカップリングを用いて、その錯体からの一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)分子の脱離に成功した。その際に生成した酸素架橋二核錯体を用いて、プロトン存在下、NOガスと反応させることにより、ジニトロシル錯体を単離した。これまでの研究をふまえると、これらのことより金属酵素が実際に行っているNO還元サイクルの機能を再現することに成功した。また、この系への一酸化炭素の導入にも成功している。

研究成果の概要 (英文)：We have found unique N-N coupling of two NO ligands on dinuclear ruthenium complexes. Use of the N-N coupling complexes led to release of N<sub>2</sub>O along with the formation of oxo-bridged dinuclear complexes. Their double protonation, followed by treatment with NO, afforded dinitrosyl complexes, completing NO reduction cycle. This indicates reproduction of the function of metalloenzyme, bacterial nitric oxide reductase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：一酸化窒素、ニトロシル、N-Nカップリング、NO還元サイクル、二核錯体、ピラゾリルボラト、ルテニウム

## 1. 研究開始当初の背景

金属錯体上のNO配位子は、その金属上の電子数により直線型から屈曲型まで自在に変化する、非常に興味深い配位子である。しかし、それらの多くの研究はNO配位子を単

に補助配位子としてみなした研究であり、NO配位子そのものの反応性を調査する研究は立ち遅れている。

我々はこれまで、直線型NO配位子の非常に強い電子吸引性の性質に注目した研究を

行ってきた。その直線型NO配位子の特徴が、アルキンの活性化に関する研究において十分にみられた。ビス(アルキニル)錯体  $\text{TpRu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{NO})$  の酸存在下における水和反応では、C-Cカップリング反応を伴った水和反応が進行し、五員環メタラサイクル錯体が得られた。これは、NO配位子の非常に強い $\pi$ 受容性の効果が多分に及んでいる。また、アルキンの種類を変えると非常に珍しい四員環メタラサイクル錯体が得られ、さらにジイン配位子を使いホスフィンの付加反応を組み合わせることで、興味深いナフタレン骨格を有するメタラサイクル錯体の単離に成功している。いずれの反応においても、単離された生成物は出発原料と同じ直線型NOであるため、反応の前後でNO配位子の変化はみられていない。

次のステップとして、配位NO分子の動的挙動に着目した。まずN-Cカップリング反応によるニトロソ錯体の生成に関する研究を行った。 $\text{TpRuCl}_2(\text{NO})$ とビニルピリジンとの反応により、ニトロソビニルピリジン錯体が単離された。これは、ビニル基のC-H結合活性化とともにN-C結合がone-potで形成し、六員環メタラサイクルとなっている。さらにそのニトロソ錯体のMeOH中におけるプロトン化により、3分子ものMeOHが付加したイミン錯体が得られるなど、非常に興味深い結果を得ている。

本研究では、配位NO分子の結合形成反応に関する研究を行う。特に、ニトロソ錯体の系ではなく、二核錯体上での2つの配位NO分子のN-Nカップリングについて研究し、さらに、この知見を基にNO分子以外の小分子の活性化について研究を行う。

## 2. 研究の目的

本研究は、ルテニウム錯体上での配位NO分子の動的挙動に着目し、特異な結合を誘起する反応について研究する。さらにこの系を発展させ、NO分子以外の小分子の活性化について研究を行う。

$\text{TpRuCl}_2(\text{NO})$ とピラゾールとの反応により、非常に興味深い二核ルテニウム錯体 **1** を単離した。この二核ルテニウム錯体 **1** は、2つのルテニウム間をクロライド、ピラゾラトおよびN(=O)-N(=O)で架橋された構造をとっている。この錯体は、X線構造解析により構造決定しており、そのN-N間距離は約1.86 Åと異常な距離となっており、これまで報告された一般的なN-N間距離(約1.42 Å)よりもはるかに長い。このN-N間結合の存在は、NO分子そのものが低温における固体状態において、N-N間距離が2.18 Åで結合していること、さらにはDFT計算によりHOMOにおいて、N-N間に結合性相互作用があることから確

認された。

二核錯体上での2つのNO分子のN-Nカップリング反応は前例がなく、世界初の発見である。また、このようなN-Nカップリングは、自然界に存在する一酸化窒素還元酵素のNO還元サイクルにおける鍵反応であると考えられており、金属酵素との関連からも非常に興味を持たれる。

この特異的なN-N結合を有する二核錯体 **1** の反応性として、そのN-N間結合の容易な可逆性を見いだしている。つまり、酸化反応によりN-N間結合が切断されジカチオン二核錯体 **2** を生成し、さらに還元反応により元の錯体 **1** へと変化することが分かった。ジカチオン二核錯体 **2** についてもX線構造解析によりその構造を決定しており、二核錯体そのものの骨格はほとんど変わらないが、そのN-N間距離は3.006(8) Åにまで延びた。さらにRu-N-O角は約30°程度広がり、N-O間距離は短くなり三重結合性を帯びた(IRスペクトルから確認)。また、この骨格がほとんど変化しない酸化還元反応は、CVスペクトルにおいて顕著に現れており、非常にきれいな2電子分の可逆な酸化還元波が観測されている。

これらの結果を元に、二核錯体 **1** のプロトン酸との反応( $\text{N}_2\text{O}$ 分子の脱離)およびそこから導かれるNO還元サイクルを達成させる。さらに、この還元サイクルの知見を基にNO分子以外の小分子(等電子であるCOやジアゾニウム塩など)の活性化に関する研究を行う。

## 3. 研究の方法

(1)二核錯体 **1** のプロトン酸との反応( $\text{N}_2\text{O}$ 分子の脱離)

二核錯体 **1** とプロトン酸との反応を行う。この反応は、予備的であるがすでに行っており、ジカチオン二核錯体 **2** とともに酸素架橋二核錯体 **3** が単離された。特筆すべきは、この反応において $\text{N}_2\text{O}$ 分子が脱離していることである(ガスクロマトグラフィーにより検出)。この $\text{N}_2\text{O}$ 分子の脱離は、まさしく一酸化窒素還元酵素のNO還元サイクルで生成する分子であり、酵素の機能を再現したことになる。

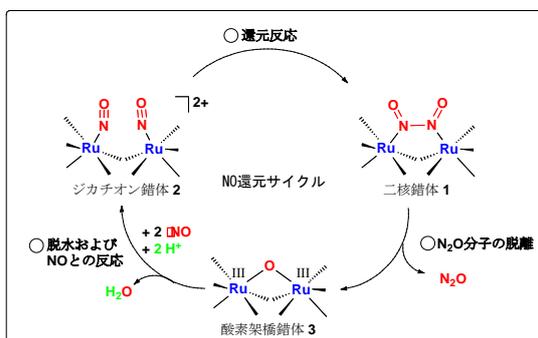


しかし、このプロトンとの反応による $\text{N}_2\text{O}$ 分子の脱離の変換効率が低いため、この反応の最適化を行う。また、反応機構に関する情報の入手、さらに $\text{N}_2\text{O}$ 分子の脱離に関する速度論的研究を行い、その酵素反応との比較を行う。

(2)NO還元サイクルの達成(脱水反応およ

## び NO との反応)

一酸化窒素還元酵素の NO 還元サイクルをモデルにし、これまで得られた二核錯体 **1** の反応性を考慮すると、以下のような還元サイクルが提案できる。



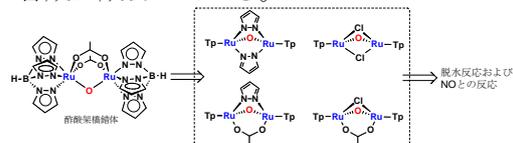
この NO 還元サイクルにおいて、還元による N-N カップリング反応と  $N_2O$  分子の脱離反応に関してはすでに見出しているため、最後のステップであるプロトン化による脱水反応および NO との反応に関する研究を行う。

まず、酸素架橋二核錯体 **3** に対してプロトン化反応を試み、架橋  $OH_2$  にまで架橋酸素部位にプロトン化させる。その後、2つの NO 導入方法が考えられるが、1つはその  $OH_2$  架橋ジカチオン二核錯体に直接 NO ガスと反応させることである。NO 分子自体ラジカルであるため、金属を還元しニトロシル配位子 ( $NO^+$ ) として金属に配位することが期待される。もう1つは、先に錯体を 2 電子還元し、その後ニトロソニウム塩 ( $NO^+BF_4^-$ ) などを用いて、NO 分子の導入を行い、ジカチオン二核錯体 **2** を生成させる方法である。これらにより NO 還元サイクルが達成される。



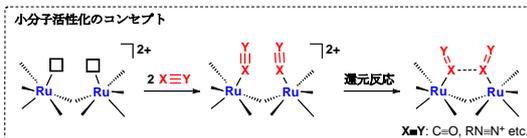
## (3) 架橋配位子の効果に関する研究

上記の酸素架橋二核錯体を用いて NO を導入することが可能となれば、これまで架橋配位子として錯体 **3** の様なクロライドとピラゾラの組み合わせの錯体しか研究できなかったが、いろいろな架橋配位子の組み合わせの錯体についても調査することができる。合成手法としては、2つの酢酸が架橋した酸素架橋二核錯体がすでに報告されており、これを元に多様な酸素架橋二核錯体を合成し、それらの NO 還元サイクルについて調査し、架橋配位子が与える影響について調査する。すでに、いくつかの酸素架橋二核錯体については合成に成功している。



## (4) 小分子の活性化について

NO 還元サイクルの知見を基にこの系を発展させ、NO 分子以外の小分子の活性化に関する研究を行う。この独特な二核ルテニウム錯体の反応場を使い、等電子構造であるジオニウム塩や直線型三重結合である一酸化炭素といった小分子の活性化について検討する。二核ルテニウム錯体の近接した位置に 2つの小分子を配置させれば、特異な結合の発現が期待される。



## 4. 研究成果

### (1) 二核錯体のプロトン酸との反応 ( $N_2O$ 分子の脱離)

特異な N-N 結合を有する二核錯体とプロトン酸との反応を行った。その結果、プロトン酸として  $HBF_4$  を用いた場合、ジニトロシル二核錯体 **3** とともにオキソ架橋二核錯体 **4** が単離された。他のルイス酸をいくつか試みたが、うまく反応は進行しなかった。また、この反応は溶媒の選択が重要であり、 $CH_2Cl_2$  を使用した場合、最も収率よくオキソ架橋二核錯体 **4** が得られた。特筆すべきは、この反応において  $N_2O$  分子が脱離していることである (ガスクロマトグラフィーにより検出)。この  $N_2O$  分子の脱離は、まさしく一酸化窒素還元酵素の NO 還元サイクルで生成する分子であり、酵素の機能を再現したことになる。

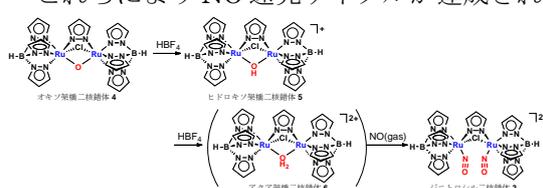


になる。

### (2) NO 還元サイクルの達成 (脱水反応および NO との反応)

得られたオキソ架橋二核錯体 **4** に対して  $HBF_4$  を用いて反応させたところ、ヒドロキソ架橋二核錯体 **5** がほぼ定量的に得られた。さらに、このヒドロキソ架橋二核錯体 **5** と  $HBF_4$  を反応させたところ、単離することはできなかったが、アクア架橋二核錯体 **6** が系中に発生していることが分った。そこで、系中に発生させたアクア架橋二核錯体 **6** を直接 NO ガスと反応させることで、ジニトロシル二核錯体 **3** を単離することに成功した。

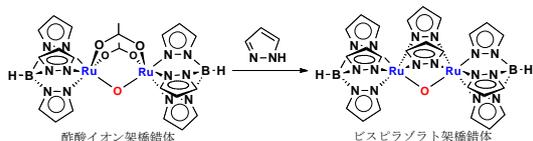
これらにより NO 還元サイクルが達成され



た。

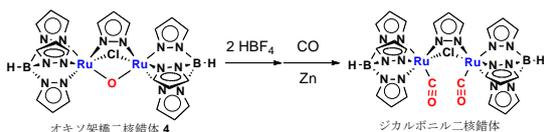
### (3) 架橋配位子の効果に関する研究

特異な結合を誘起する二核反応場として、架橋配位子の効果は電子のおよび立体的に重要であることが考えられる。そこで、2つの酢酸イオンが架橋した酸素架橋二核錯体がすでに報告されているため、これを元にビスピラゾラト架橋二核錯体の合成を行った。X線構造解析によりその構造を同定しており、Ru-Ru間距離はこれまでの錯体に比べて、長くなっていることがわかった。この結果により、これまで架橋配位子としてクロライドとピラゾラトの組み合わせの錯体しか研究できなかったが、いろいろな架橋配位子の錯体についても調査することができる。



### (4) 小分子の活性化について

我々が達成したNO還元サイクルを参考に、オキソ架橋二核錯体 **4** に対して2当量のHBF<sub>4</sub>と反応させて、アクア架橋錯体を系中に発生させた。その後、亜鉛存在下で一酸化炭素ガスと反応させたところ、ジカルボニル二核錯体が単離された。IRスペクトルにより、末端カルボニルに帰属されるバンドが観測され、またX線構造解析によりその構造を同定した。これにより、二核ルテニウム錯体の近接した位置に2つの小分子を配置させることができ、さらに、この合成法を用いることにより、他の小分子を導入することも可能である。



## 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3件)

- ① Yasuhiro Arikawa, Hayato Yamasaki, Mamoru Yamaguchi, Keisuke Umakoshi, and Masayoshi Onishi.  
Protonation of a Ruthenium Vinylidene Complex with a NO Ligand Leading to Ruthenium Vinyl Complexes. *Organometallics*, **28**, pp. 5587 - 5589 (2009). 査読有
- ② Mamoru Yamaguchi, Yasuhiro Arikawa, Yoshimasa Nishimura, Keisuke Umakoshi,

and Masayoshi Onishi.

Vinylidene rutheniums with an electrostructurally-flexible NO ligand and their ruthenacyclobutene formation.

*Chem. Commun.*, pp. 2911 - 2913 (2009). 査読有

- ③ Yasuhiro Arikawa, Taiki Asayama, Kazuki Itatani, and Masayoshi Onishi. N-C Bond Formation of NO Ligands on Ruthenium Complexes with Concurrent Vinylic C-H Activation and Subsequent Proton-Induced Reactivities of the Resulting Nitrosovinyl Species *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, pp. 10508 - 10509 (2008). 査読有

[学会発表] (計24件)

- ① 有川 康弘  
ルテニウム錯体上でのNO分子の動的挙動  
日本化学会第90春季年会、平成22年3月28日、近畿大学 本部キャンパス
- ② 有川 康弘  
二核ルテニウム錯体反応場でのNO分子の動的挙動  
2009年日本化学会西日本大会、平成21年11月8日、愛媛大学 城北キャンパス
- ③ 有川 康弘  
動的なNO配位子を指向したルテニウム錯体の研究  
第59回錯体化学討論会、平成21年9月27日、長崎大学 文教キャンパス
- ④ 有川 康弘  
ピラゾラト架橋二核錯体上での特異な反応性  
第58回錯体化学討論会、平成20年9月20日、金沢大学 角間キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

有川 康弘 (ARIKAWA YASUHIRO)  
長崎大学・生産科学研究科・助教  
研究者番号：30346936

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

