

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810035

研究課題名(和文)低原子価FeMo硫黄架橋二核錯体の創出を基盤とする新規窒素固定法の開発

研究課題名(英文)Development of nitrogen fixation by a low-valent FeMo dinuclear complex bridged by dithiolate ligands

研究代表者

久禮 文章 (KURE, Bunsho)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：30572557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：P2S2型四座配位子mepppによって支持された様々な金属を有する硫黄架橋二核錯体を系統的に合成した。これらの錯体と水素等価体と反応させた結果、対応するヒドリド錯体が系統的に得られた。得られたヒドリド錯体の反応性が中心金属のルイス酸性度とイオン半径によって変化することを明らかにするとともに、二つの硫黄原子と二つの金属原子から成るバタフライ骨格が非常に柔軟な骨格であり様々な不安定基質を安定化することができることを見出した。

研究成果の概要(英文)：A series of dithiolate-bridged heterodinuclear complexes supported by a P2S2 ligand meppp (H₂meppp = meso-1,3-bis[(mercaptoethyl)phenylphosphino]propane) have been systematically prepared. Reactions of these complexes with formate ion and hydrosilanes afforded the corresponding hydride complexes. The reactivity of these hydride complexes can be tuned by varying metal ions and depends on the Lewis acidity and ionic radii of metal ions. We have also revealed that the flexibly hinging M(μ-SR)₂M' structure has potential to stabilize small inorganic and organic ligands in its butterfly cleft by self-adjusting of the M-M' distances.

研究分野：無機化学

キーワード：チオラト錯体 ヒドリド 二核錯体 還元反応

1. 研究開始当初の背景

窒素と水素からアンモニアを高温・高圧で合成するハーバー・ボッシュ法が1913年に開発されてから、アンモニア合成法は様々な改良が加えられてきた。しかし、一世紀を経た現在においても依然として高温・高圧の条件が必要とされている。一方、自然界における窒素からのアンモニア合成は「ニトロゲナーゼ」という酵素によって常温・常圧で行われている。ニトロゲナーゼの活性中心の詳細な構造は中心金属にFeおよびMoを含む硫黄架橋多核金属クラスターであることが分かっているが(図1、Rees, D. C. et al. *Science* 2011, 334, 940) その詳細な反応メカニズムは未だに明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究ではニトロゲナーゼと同様の異種金属硫黄架橋二核錯体を合成し、水素、窒素およびその等価体との反応性を検討し、その反応メカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

以下に本研究で使用する異種金属硫黄架橋二核錯体の合成スキームを示す(図1)。

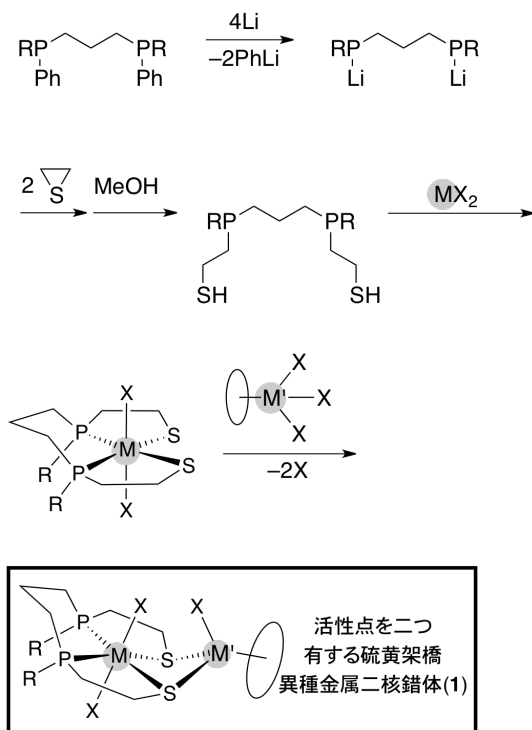


図1 硫黄架橋二核錯体の合成スキーム

まず P_2S_2 型四座配位子を有する単核錯体を合成し、得られた単核錯体に facial 配位子を有する単核錯体を反応させ、異種金属二核錯体を合成する。酸性の facial 配位子(例えばペンタメチルシクロペンタジエニル基、三座ホスフィンなど)を用いること

によって水素のヘテロリティックな活性化が可能となる。また、左側の金属の支持配位子として P_2S_2 型四座配位子を用いることによって、低原子価状態をホスフィン配位子で安定化するとともに、水素を活性化するサイトを二つの硫黄原子によって連結させることが可能となる。さらに、中心金属に様々な金属を用いて系統的に錯体を合成することによって、錯体全体の電子状態や中心金属のルイス酸性度などを調整することができ、二核錯体の反応性を制御することが可能である。本研究では以上のような方法によって異種金属硫黄架橋二核錯体を合成し、その反応性の検討を行った。

4. 研究成果

(1) meppp ($H_2meppp = meso-1,3-bis-(mercaptoethyl)phenylphosphino$)propane) 配位子によって支持された $M(\mu-SR)_2(\mu-H)M'$ ($M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir$) 錯体の系統的な合成とその反応性

meppp 配位子によって支持された $M(\mu-SR)_2M'$ ($M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir$) 型のクロル錯体 $[M(\mu-meppp)M' Cp^*Cl]PF_6$ ($M' = Rh$ ([2a-c]PF₆), Ir ([3a-c]PF₆); $M = Ni$ (a), Pd (b), Pt (c)) および硝酸錯体 $[M(\mu-meppp)M' Cp^*(NO_3)]NO_3$ ($M' = Rh$ ([4a-c]NO₃), Ir ([5a-c]NO₃); $M = Ni$ (a), Pd (b), Pt (c)) を系統的に合成した。同定は ¹H および ³¹P{¹H} NMR, ESI-MS, IR, 元素分析により明らかにし、詳細な構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。図2にはそのうち [3b]PF₆ および [4a]NO₃ の構造を示す。

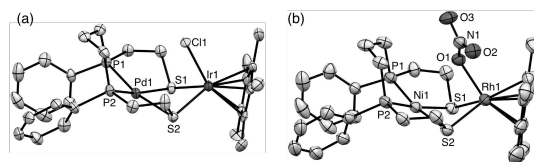


図2 [3b]PF₆ および [4a]NO₃ の結晶構造

錯体 [4a-c]NO₃ に水素等価体である蟻酸ナトリウムを反応させると、金属 M がニッケルの場合は架橋ヒドリド錯体 [6a]NO₃ が得られ(図3)、パラジウムおよび白金の場合は架橋ヒドリド錯体 [6b-c]NO₃ および低原子価の Cp*H 錯体 [7b-c]NO₃ の平衡混合物が得られた。錯体 [7b-c]NO₃ の構造は NMR によって確認した。錯体 [7b-c]NO₃ は錯体 [6b-c]NO₃ のヒドリド配位子が Cp* 配位子に移動することで生成したと考えられる。このような「metal-to-Cp* hydride migration」は水素化反応、不活性化結合(C-H, C-C, C-F 結合など)活性化反応などの触媒サイクルにおける鍵ステップであることが知られているが、NMR 等によって直接観測した例はほとんど知られておらず、本研究は「metal-to-Cp* hydride migration」を直接観測した極めて稀な例である。金属 M がニッケル、パラジウム、白金で錯体 7 のヒ

ドリド錯体との生成比は異なり、その比はニッケル<パラジウム<白金の順に増大した。これはニッケル<パラジウム<白金の順にイオン半径が増大し、ヒドリド配位子が不安定化することで「metal-to-Cp* hydride migration」が進行しやすくなったためであると考えられる。

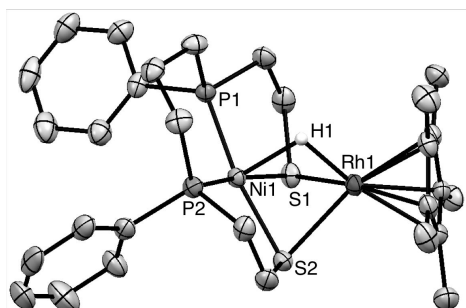


図3 架橋ヒドリド錯体[6a]NO₃の結晶構造

一方、金属 M' をイリジウムに変えた錯体 [5a-c]NO₃ を蟻酸ナトリウムと反応させると、すべての金属 M においてヒドリド錯体 [8a-c]NO₃ が得られ、低原子価の Cp*H 錯体は得られなかった。これはイリジウムのルイス酸性度がロジウムよりも高いためにヒドリドが安定化され、「metal-to-Cp* hydride migration」の進行が阻害されたためであると考えられる。これらのヒドリド錯体 [8a-c]NO₃ はベンズアルデヒドの水素移動型還元反応に触媒活性を示し、その活性はニッケル<パラジウム<白金の順に増大した。これはニッケル<パラジウム<白金の順にイオン半径が増大し、ヒドリド配位子が不安定化することでヒドリドが活性化され、触媒活性が向上したためと考えられる。

また、[6a]NO₃ は末端アルキンのフェニルアセチレンの挿入反応が生成し、その後置換反応が生成し、アルキニル錯体 [10a]NO₃ およびスチレンが生成した。(図4) 一方、中心金属がイリジウムの架橋ヒドリド錯体

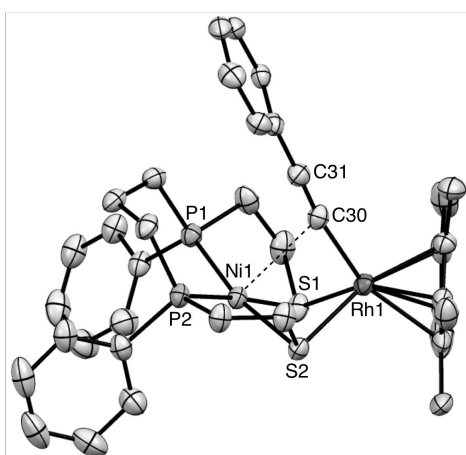


図4 アルキニル錯体[10a]NO₃の結晶構造

[8a]NO₃ はフェニルアセチレンと全く反応しない。これもまた中心金属のルイス酸性度の

違いによるものと考えられる。

以上本研究では Fe および Mo を有する錯体の合成には至らなかったものの、様々な金属を有する硫黄架橋異種金属二核錯体を系統的に合成し、水素等価体との反応を行い、対応するヒドリド錯体を合成した。そしてその反応性が中心金属によって大きく異なることを明らかにした。

(2) meppp 配位子によって支持された低原子価金属を有する Ni(μ -SR)₂M' (M' = Rh, Ir) 錯体の系統的な合成とその反応性

meppp 配位子によって支持された、低原子価金属である Rh^I および Ir^I を有する M(μ -SR)₂M' 型硫黄架橋二核錯体 [Ni(μ -meppp)ML₂]PF₆ (M = Rh, L = 1/2cod (1a), CO (1b), XyINC (1c), P(OPh)₃ (1d); M = Ir, L = 1/2cod (2a), CO (2b), XyINC (2c)) を合成した。同定は ¹H および ³¹P{¹H} NMR, ESI-MS, IR, 元素分析により明らかにし、詳細な構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。図5にはそのうち [3b]PF₆ および [4a]NO₃ の構造を示す。これまでに得られた硫黄架橋二核錯体の金属と硫黄から成る二面角に対して金属間距離をプロットしたところ直線的な相関が得られた。(図6)

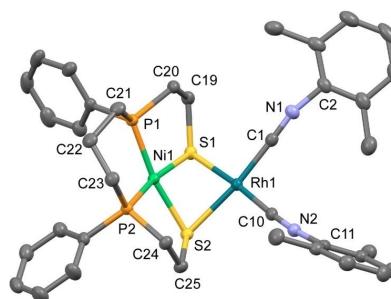


図5 低原子価硫黄架橋二核錯体 1c の結晶構造

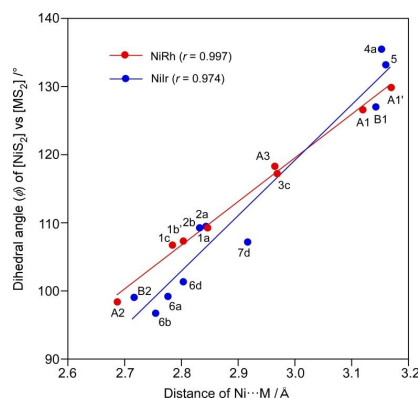


図6 硫黄架橋二核錯体の金属と硫黄から成る二面角に対する金属間距離の相関

得られた二核錯体をヨウ化メチルと反応させたところ、中心金属がロジウムである錯体 [1a-d] の場合は支持配位子が XyINC の 1c のみ酸化的付加反応が進行し、対応するヨウ化物メチル錯体 3c が得られた。(図7a) —

方、中心金属がイリジウムである錯体[2a-c]の場合は支持配位子が cod や C0 であっても酸化付加反応が進行し、対応するヨウ化物メチル錯体 4b (図 7b) および C0 が一つヨウ化物イオンに置き換わった錯体 5 が得られた。

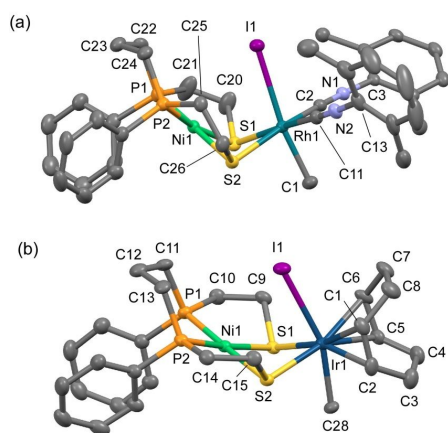


図 7 ヨウ化物メチル錯体 3c および 4a の結晶構造

次に、低原子価二核錯体を種々の置換基を有する水素等価体であるヒドロシランと反応させた結果、中心金属がイリジウムであり支持配位子が XyINC の錯体 2c の場合のみ酸化付加反応が進行し、対応するヒドリドシリル錯体 [Ni(μ -meppp)(μ -H)Ir(XyINC)₂(Si)]PF₆ (Si = SiEt₃ (6a), SiMe₂Ph (6b), SiMePh₂ (6c), SiPh₃ (6d)) が得られた。詳細な構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。(図 8)

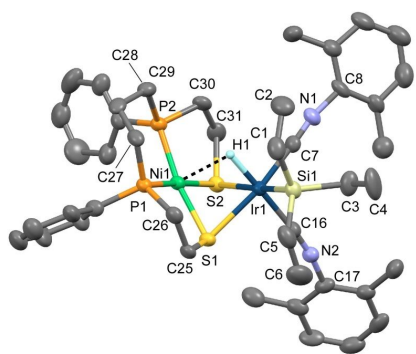


図 8 シリルヒドリド錯体 6a の結晶構造

この酸化付加反応はまず中央のバタフライ骨格の反対側において進行し、ヒドリド配位子がバタフライ骨格の反対側に存在する中間体 7 をまず生成し、そこからヒドリドがバタフライ骨格の内側に移動して錯体 6 を与える。(図 9、10) 中間体 7d の構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。(図 11) 中間体 7 から 6 への異性化反応はヒドロシランの置換基に立体的かさ高さに依存し、かさ高くなるほど異性化が遅くなることから NMR 測定により明らかになった。

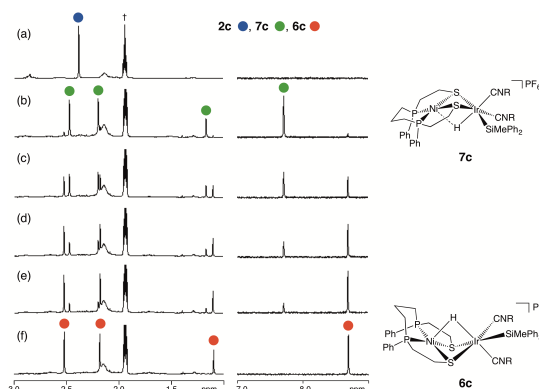


図 9 錯体 2 とヒドロシランの反応における ¹H NMR スペクトルの経時変化

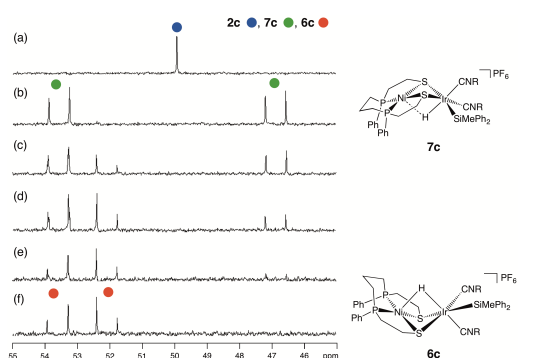


図 10 錯体 2 とヒドロシランの反応における ³¹P{¹H} NMR スペクトルの経時変化

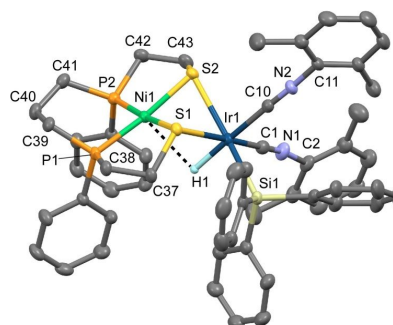


図 11 中間体 7d の結晶構造

以上本研究では低原子価金属を有する硫黄架橋異種金属二核錯体を系統的に合成し、水素等価体であるヒドロシランとの反応を行い、対応するシリルヒドリド錯体を合成し、その生成メカニズムを明らかにした。そしてその反応性が中心金属によって大きく異なることを明らかにするとともに、二つの金属と硫黄から成るバタフライ骨格が非常にフレキシブルで柔軟な挙動を示す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20件)

- (1) Synthesis and Reactivity of Thiolate-bridged Ni^{II}M^I Heterodinuclear Complexes (M = Rh, Ir) Using a S-Bidentate NiP₂S₂ Metalloligand. Kure, Bunsho; * Sano, Mikie; Natsuki, Watanabe; Takayuki, Nakajima; Tanase, Tomoaki. * *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017), in press. DOI: 10.1002/ejic.201700682.
- (2) A Fluxional Cu₈H₆ Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO₂. Nakamae, Kanako; Tanaka, Miho; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki; Ura, Yasuyuki; Tanase, Tomoaki. * *Chem. – Eur. J.* (2017), in press. DOI: 10.1002/chem.201702071. **[Selected as Cover Picture]**
- (3) Linear Triplatinum Tetrahydride Complex Supported by Triphosphine Ligands, [Pt₃(*m*-H)₂(H)₂(*m*-dpmp)₂](BF₄)₂ {dpmp = bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine}. Tanase, Tomoaki; * Yamamoto, Kana; Hatano, Rika; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Ura, Yasuyuki; Nakajima, Takayuki. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**(11), 1422–1426 (2017).
- (4) Chiral Self-Recognition between Stereogenic Tetrapalladium Units Affording Pd₈ Chains Supported by Homochiral Tetrachosphines. Tanase, Tomoaki; * Morita, Konomi; Otaki, Risa; Yamamoto, Kana; Kaneko, Yukino; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki. *Chem. – Eur. J.* **23**(3), 524–528 (2017).
- (5) Homo- and Heterodinuclear Rh and Ir Complexes Supported by SNn Mixed-Donor Ligands (n = 2–4). Stereochemistry and Coordination-Site-Exchange Reactions of Cp^{*}M (M = Rh, Ir) Units. Nakajima, Takayuki; * Kawasaki, Yuki; Kure, Bunsho; Tanase, Tomoaki. * *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**(28), 4701–4710 (2016).
- (6) Synthesis and Structure of Trihydride Hexaplatinum Complex Supported by Triphosphine Ligands, [Pt₆(μ -H)(H)₂(μ -dpmp)₄]BH₄ (dpmp = bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine). Tanase, Tomoaki; * Yamamoto, Kana; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki. *J. Organomet. Chem.* **814**, 35–41 (2016).
- (7) Electron-Rich Linear Triplatinum Complexes Stabilized by a Spinning Tetrachosphine, Tris(diphenylphosphinomethyl)phosphine. Tanase, Tomoaki; * Koike, Kanako; Uegaki, Miho; Hatada, Satoko; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Ura, Yasuyuki; Nakajima, Takayuki. *Dalton Trans.* **45**(17), 7209–7214 (2016).
- (8) Systematic Synthesis of Di-, Tri-, and

Tetranuclear Homo- and Heterometal Complexes Using a Mononuclear Copper Synthone with a Tetradentate Amino Alcohol Ligand. Nakajima, Takayuki; * Yamashiro, Chisako; Taya, Megumi; Kure, Bunsho; Tanase, Tomoaki. * *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**(17), 2764–2777 (2016).

(9) Oxidative Addition of an Aromatic *ortho* C–H Bond of Tetrachosphine to Asymmetric Diiridium(I) Centers. Nakajima, Takayuki; * Noda, Sayo; Sakamoto, Miyuki; Matsui, Aya; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Ura, Yasuyuki; Tanase, Tomoaki. * *Dalton Trans.* **45**(11), 4747–4761 (2016).

(10) Gold and Silver Chains Supported by Linear Hexachosphine Ligands. Tanase, Tomoaki; * Chikanishi, Mio; Morita, Konomi; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki. *Chem. – Asian J.* **10**(12), 2619–2623 (2015).

(11) Synthesis and Structures of Dinuclear Rh^{III} and Ir^{III} Complexes Supported by a Tetrachosphine, meso- or rac-bis{[(diphenylphosphinomethyl)-phenyl]phosphino}methane. Tanase, Tomoaki; * Yoshii, Akiko; Otaki, Risa; Nakamae, Kanako; Mikita, Yumina; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki. * *J. Organomet. Chem.* **797**, 37–45 (2015).

(12) Stepwise Expansion of Pd Chains from Binuclear Palladium(I) Complexes Supported by Tetrachosphine Ligands. Tanase, Tomoaki; * Hatada, Satoko; Noda, Sayo; Takenaka, Hiroe; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki. *Inorg. Chem.* **54**(17), 8298–8309 (2015).

(13) Self-Alignment of Low-Valent Octanuclear Palladium Atoms. Nakamae, Kanako; Takemura, Yukie; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki; Kitagawa, Yasutaka; Tanase, Tomoaki. * *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**(3), 1016–1021 (2015).

(14) Facile Insertion of Carbon Dioxide into Cu₂(*m*-H) Dinuclear Units Supported by Tetrachosphine Ligands. Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki; Ura, Yasuyuki; Tanase, Tomoaki. * *Chem. – Asian J.* **9**(11), 3106–3110 (2014). **[Selected as Cover Picture]**

(15) Tetranuclear Nickel and Cobalt Complexes with an Incomplete Double-Cubane Structure – Homo- and Heterometallic Complexes and Their 1D Coordination Polymers. Nakajima, Takayuki; * Seto, Keiko; Scheurer, Andreas; Kure, Bunsho; Kajiwara, Takashi; Tanase, * Tomoaki; Mikuriya, Masahiro; Sakiyama, Hiroshi. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**(29), 5021–5033 (2014).

(16) Synthesis and Structures of Pd₂M₂ (M

= Cu, Au) and Pd₂M (M = Cu, Ag) Mixed-Metal Complexes Supported by NPPN Tetradentate Ligands. Nakajima, Takayuki;* Tsuji, Minoru; Hamada, Naoko; Fukushima, Yuki; Kure, Bunsho; Tanase, Tomoaki.* *J. Organomet. Chem.* **768**, 61-67 (2014).

(17) Systematic Heterodinuclear Complexes with MM'(μ-meppp) Centers That Tune the Properties of a Nesting Hydride (M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir; H₂meppp = meso-1,3-Bis[(mercaptoethyl)-phenylphosphino]propane). Kure, Bunsho;* Sano, Mikie; Nakajima, Takayuki; Tanase, Tomoaki.* *Organometallics* **33**(15), 3950-3965 (2014).

(18) One-Dimensional Anisotropic Metal-Organic Module Containing a Pt₆ Chain Terminated with Redox Active Ferrocenyl Units. Tanase, Tomoaki;* Yamamoto, Chie; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki. *Chem. Lett.* **43**(6), 913-915 (2014).

(19) Electron-Deficient Pt₂M₂Pt₂ Hexanuclear Metal Strings (M = Pt, Pd) Supported by Triphosphine Ligands. Goto, Eri; Begum, Rowshan Ara; Ueno, Chiaki; Hosokawa, Aya; Yamamoto, Chie; Nakamae, Kanako; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki; Kajiwara, Takashi; Tanase, Tomoaki.* *Organometallics* **33**(8), 1893-1904 (2014).

[Selected as Cover Picture]

(20) Strongly Luminous Tetranuclear Gold(I) Complexes Supported by Tetrakisphosphine Ligands, meso- or rac-Bis[(diphenylphosphinomethyl)-phenylphosphino]methane. Tanase, Tomoaki;* Otaki, Risa; Nishida, Tomoko; Takenaka, Hiroe; Takemura, Yukie; Kure, Bunsho; Nakajima, Takayuki; Kitagawa, Yasutaka; Tsubomura, Taro. *Chem.-Eur. J.* **20**(6), 1577-1596 (2014).

[学会発表](計6件)

(1)「P₂S₂型ジチオラト配位子によって架橋された NiIr 二核錯体の合成とヒドロシランとの反応」、久禮文章、渡邊夏妃、佐野三記江、中前佳那子、中島隆行、棚瀬知明、第63回有機金属化学討論会、早稲田大学、2016年9月15日

(2)「Systematic Synthesis of Heterodinuclear Complexes with NiM(μ-SR)₂ (M = Rh, Ir) and Their Reactivity toward Organic Substrates」久禮文章、佐野三記江、渡邊夏妃、中前佳那子、中島隆行、棚瀬知明、27th International Conference on Organometallic Chemistry、Melbourne Convention and Exhibition Centre、2016年7月21日

(3)「Activation of Hydrosilanes by Novel Dithiolate-Bridged NiIr Dinuclear

Complexes Supported by a P₂S₂ Tetradentate Ligand」、久禮文章、渡邊夏妃、佐野三記江、中前佳那子、中島隆行、棚瀬知明、日本化学会第96回春季年会、同志社大学、2016年3月25日

(4)「P₂S₂型四座配位子を有する Ni^{II}Rh^I および Ni^{II}Ir^I 二核錯体の合成と構造及び反応性」

渡邊夏妃、佐野三記江、久禮文章、中島隆行、棚瀬知明、日本化学会第95回春季年会、日本大学、2015年3月27日

(5)「ヒドロゲナーゼからヒントを得た新規水中水素化触媒の開発」、久禮文章、錯体化学若手の会・近畿支部勉強会、大阪大学、2014年12月13日【招待講演】

(6)「Heterodinuclear Complexes with MM'(μ-meppp) Cores (M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir) That Tune the Properties of a Nesting Hydride」久禮文章、佐野三記江、中島隆行、棚瀬知明、the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)、Royton Sapporo、2014年7月17日

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/TanaseGroupJ/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久禮文章 (KURE, Bunsho)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：30572557