

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22685008

研究課題名(和文)二核錯体反応場でのNO分子および小分子活性化

研究課題名(英文)Activation of NO and Small Molecules on Dinuclear Ruthenium Complexes

研究代表者

有川 康弘 (ARIKAWA, Yasuhiro)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30346936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円、(間接経費) 5,760,000円

研究成果の概要(和文)：二核ルテニウム錯体を用いて、2分子の一酸化窒素(NO)を2つのプロトンおよび2電子を用いて、亜酸化窒素(N₂O)と水へと変換するNO還元サイクルを段階的に達成している。変換効率を上げるために、二核ルテニウム錯体間の架橋配位子の効果、反応機構に関する研究を行った。さらに、光反応によるN₂O分子の脱離反応を行い、高収率で進行することを見出した。

また、NO分子と他の小分子を二核ルテニウム錯体上に隣接配置させることにも成功し、それらの還元反応により、二核ルテニウム錯体上におけるラジカル屈曲型NO配位子の合成および単離に成功した。

研究成果の概要(英文)： We have achieved a stepwise NO reduction cycle based on a dinuclear ruthenium complex. This cycle means conversion of two NO molecules to a N₂O and a H₂O using two electrons and two protons. To increase the conversion efficiency of each step in the cycle, we investigated the effect of the bridging ligands between two ruthenium atoms and the reaction mechanism including the intermediates. Moreover, light-induced elimination of N₂O, instead of proton, was found in high yield.

We also succeeded in arranging two neighboring ligands including a NO⁺ ligand on the dinuclear ruthenium complexes. From their reduction reactions, we isolated a half-bent radical NO ligand on the dinuclear complexes.

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 還元サイクル ニトロシル 金属酵素 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

一酸化窒素(NO)分子は、様々な研究分野において非常に注目を集めている分子である。NO分子は、環境科学的には光化学スモッグや酸性雨の要因となる有害な分子である一方、生体内においては、血管拡張作用や神経伝達物質として働き、非常に重要な分子である。錯体化学的な観点からも非常に興味を持たれており、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特徴を有する。しかし、それら金属錯体の多くの研究は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の研究は立ち遅れている。

我々は、出発錯体である $\text{TpRuCl}_2(\text{NO})$ を用いて研究を行っていたが、いずれの反応においても、単離された生成物は出発錯体と同じ直線型 NO^+ であるため、反応の前後でNO配位子の変化はみられず、NO配位子は静的な効果を及ぼしているのみであった。しかし、これらの研究を展開していく上で、主に3つの興味深い動的なNO配位子を発見した。

- (1) ホスフィン配位子に支持されたピリリデン錯体の化学において、NO配位子が直線型→屈曲型→直線型へと変化する動的なNO配位子を見出した。
- (2) NO配位子そのものが反応に関与する、C-H結合活性化を伴ったNO配位子のN-Cカップリングを発見した。
- (3) 二核ルテニウム錯体上での、非常に珍しい2つのNO分子によるN-Nカップリング錯体 **1** を発見した。本研究では、この研究に関して展開する。

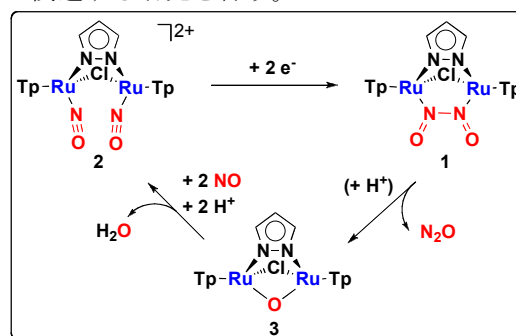
本研究の鍵となるN-Nカップリング錯体 **1** は、X線構造解析によりその構造を明らかにしており、N-N間距離は $1.861(3) \text{ \AA}$ となっており、通常のN-N単結合距離 (1.42 \AA) よりも長く、異常な距離となっていた。我々は、この錯体 **1** を用いて、NO還元サイクルを達成した。このNO還元サイクルは、バクテリア内に存在する一酸化窒素還元酵素(NOR)が行っている機能と同じであり、そのサイクルを再現することに成功した。NORは、2分子のNOと2電子および2つのプロトンにより、 N_2O と H_2O へと変換している。活性部位は、ヘム鉄および近接した位置に存在するノンヘム鉄からなる二核ユニットであり、最も重要な点は、2つのNO分子によるN-Nカップリングの形成である。このような金属錯体上でのNO分子のN-Nカップリングを目指し、1996年にS. J. Lippardが試みているが成功していない。近年、このNORが注目されており、2005、2009年にK. D. Karlinが、さらに2008年にはJ. P. Collmanがそれぞれ独自のモデル錯体を合成している。これらの錯体は、確かにNOR活性はあるものの、鍵となるN-Nカップリング錯体をとらえていない。

2. 研究の目的

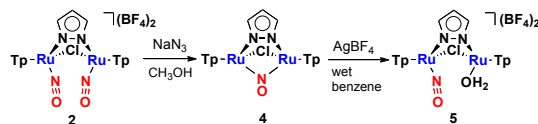
本研究では、動的なNO配位子を指向した錯体に関する研究を行う。特に、特異なN-N結合を有する二核錯体 **1** を用いたNO還元サイクルについて注目し、触媒反応へと展開するため、各ステップを精査する。また、特異なN-N結合を有する二核錯体 **1** のN-N結合と架橋配位子との関連について調査する。さらに、この独特な反応場を用いて、小分子の活性化、特に1つのNO分子と他の小分子との特異な結合を誘起させる研究へと展開する。二核ルテニウム錯体上の近接した位置に2つの小分子を配置させれば、特異な結合の発現が期待される。

3. 研究の方法

(1) 我々が達成したNO還元サイクルの中で、まず、オキソ架橋二核ルテニウム錯体 **3** からダブルプロトネーションおよびNOとの反応によりジカチオン性ジニトロシル二核ルテニウム錯体 **2** が生成するステップの反応機構に関連する研究を行う。

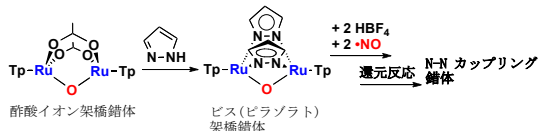


メタノール中、ジカチオン性ジニトロシル錯体 **2** にアジ化ナトリウムを作用させることにより、1つのNO配位子が脱離し還元された中性のニトロシル架橋二核ルテニウム錯体 **4** が得られている。この錯体を未蒸留のベンゼン中で酸化させることにより、水分子が配位したジカチオン性モノニトロシル錯体 **5** をさらに得ている。この錯体 **5** は、上記のステップにおける中間体と関連していると考えられ、その反応性の研究は反応機構解明へと繋がる。

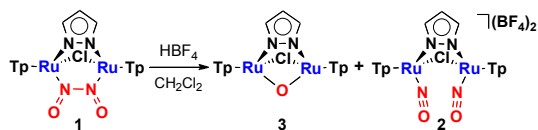


(2) NO還元サイクルにおいて特筆すべきは、二核ルテニウム錯体上に誘起された特異なN-N結合であり、このような結合様式を有する二核錯体を、世界に先駆けて単離することに成功した。この二核錯体 **1** は、2つのルテニウム金属間をピラゾラトおよび塩素配位子で架橋されている。必然的に、その架橋配位子を変えることにより、ルテニウム金属間の距離が変化し、その鍵となるN-N間距離も変化すると考えられる。また、電子的な影響を変化させることも可能となる。そこで、架橋配位子の異なる新規な二核錯体を合成し、

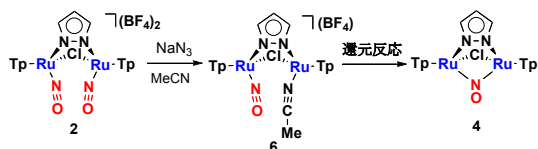
それらの N-N 間距離と結合性相互作用との関係について調査する。出発錯体として、2つの酢酸イオンが架橋したオキソ架橋二核錯体とピラゾールとの反応により、ビス(ピラゾラト)架橋錯体をすでに合成している。これをもとに、NO 分子を導入し還元することにより、目的とする新規 N-N カップリング二核錯体を合成する。



(3) NO 還元サイクルの中で、最も効率の低いステップは、N₂O 分子の脱離のステップである。この変換は、N-N カップリング二核錯体 **1** にプロトン酸を作用させることにより進行した。しかし、塩化メチレン反応溶媒中、プロトン酸として HBF₄ を使用した場合、目的とするオキソ架橋錯体 **3** は得られるが、収率は 21%であった。さらに、副生成物として、酸化されたジカチオン性ジニトロシル錯体 **2** が収率 43%も発生した。そこで、このステップのプロトン酸以外の熱や光といった外部刺激による変換を新たに開発し、効率の向上を図る。



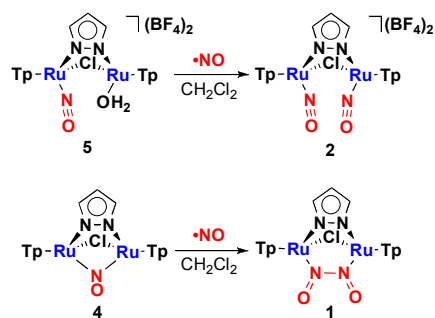
(4) 珍しい N-N カップリング錯体 **1** の生成は、二核ルテニウム錯体上に 2つの NO 分子を隣接配置させることにより成功したと考えられる。そこで、この独特な反応場を用いて、1つの NO 分子と他の小分子との特異な結合を誘起させる研究を行う。アセトニトリル中、アジ化ナトリウムを用いることにより、モノアセトニトリル/ニトロシル二核錯体 **6** を単離している。還元反応による特異な結合を誘起させるため、この錯体の還元反応を行ったところ、アセトニトリル配位子が脱離してしまう結果となった。還元反応させるためには、アセトニトリル配位子の置換反応により、より強固に結合する配位子に交換する必要がある。まず、この配位子置換反応について調査し、還元反応を行う。



4. 研究成果

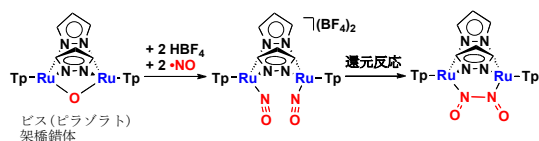
(1) 水分子が配位したジカチオン性モノニトロシル錯体 **5** を NO ガスと反応させることにより、ジカチオン性ジニトロシル錯体 **2** を 50%の収率で得た。また、中性のニトロシル架橋二核ルテニウム錯体 **4** と NO ガスとの反

応では、N-N カップリング二核錯体 **1** を 67%の収率で得た。



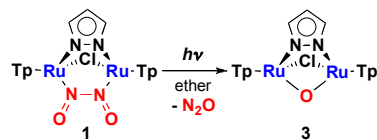
これらのことから、オキソ架橋二核ルテニウム錯体 **3** からジカチオン性ジニトロシル錯体 **2** が生成するステップにおいて、NO 分子は段階的に配位している (**3**→**5**→**2**) と考えられ、反応過程において還元反応のみが進行する段階はないと考えられる。

(2) ビス(ピラゾラト)架橋錯体に当量のプロトンを反応させることにより、ヒドロキソ架橋錯体を単離し、さらに当量のプロトン存在下、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。また、ジニトロシル錯体を還元させることにより、目的とする N-N カップリング錯体の単離に成功した。



これらの錯体の単結晶 X 線構造解析およびサイクリックボルタモグラムの結果、塩素架橋からピラゾラト架橋に変えることで、ルテニウム間の距離は長くなっているものの N-N 間の距離はほとんど変化していなかった。むしろ、還元されにくくなっており立体的な効果よりも電子的な効果の方が大きいことが分かった。

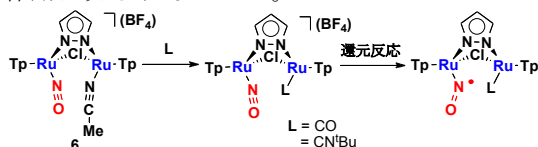
(3) N₂O 分子の脱離のステップは、光照射により進行することを見出した。N-N カップリング二核錯体 **1** をジエチルエーテル溶媒中、高圧水銀灯を用いて光を照射し、可視紫外吸収スペクトルにより反応を追跡したところ、目的とするオキソ架橋錯体 **3** に特徴的な 600 nm 付近のピークの増大が観測された。そこで、実際に単離を試みたところ、オキソ架橋錯体 **3** を収率 52%で単離した。反応溶媒として、塩化メチレンやアセトニトリルを用いた場合、反応がきれいに進行しなかったが、エーテル系溶媒(THF やシクロペンチルメチルエーテル(CPME))では、オキソ架橋錯体 **3** を収率 45%(THF)および 66%(CPME)で単離した。高圧水銀灯を用いて光を照射することによ



り、収率が向上した。また、 N_2O の発生もガスクロマトグラフにより検出した。

さらに、キセノンランプを用いた可視光を、N-Nカップリング二核錯体 **1** のジエチルエーテル溶液に照射することによっても変換反応が進行し、目的とするオキソ架橋錯体 **3** が生成した。

(4) モノアセトニトリル/ニトロシル二核錯体 **6** の配位子置換反応について調査した。アセトニトリル配位子は、一酸化炭素(CO)やイソシアニド($BuNC$)配位子と容易に置換し、カルボニル/ニトロシルおよびイソシアニド/ニトロシル二核錯体をそれぞれ得た。還元反応を行ったところ、それぞれの還元体の単離に成功した。赤外吸収スペクトルにおいて、NOの伸縮振動が大きく低波数シフトしていることが確認された。イソシアニド/ニトロシル二核錯体の還元体では、単結晶が得られたのでX線構造解析により構造解析を行った。その結果、ラジカルNO配位子に特徴的な half bent 型構造をとっていることが分かった。しかし、隣接したイソシアニド配位子との相互作用は見られなかった。



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 7 件)

- ① Yasuhiro Arikawa, Ayumi Ikeda, Naoki Matsumoto, and Keisuke Umakoshi.
Reactivity of a nitrosyl ligand on dinuclear ruthenium hydrotris(pyrazolyl)borato complexes toward a NO molecule.
Dalton Trans., **42**, pp. 11626–11631 (2013).
査読有
DOI: 10.1039/C3DT51319J
- ② Yasuhiro Arikawa, and Masayoshi Onishi.
Reductive N–N coupling of NO molecules on transition metal complexes leading to N_2O .
Coord. Chem. Rev., **256**, pp. 468–478 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.ccr.2011.10.023
- ③ Yasuhiro Arikawa, Naoki Matsumoto, Taiki Asayama, Keisuke Umakoshi and Masayoshi Onishi.
Conversion of oxido-bridged dinuclear ruthenium complex to dicationic dinitrosyl ruthenium complex using proton and nitric oxide: Completion of NO reduction cycle.
Dalton Trans., **40**, pp. 2148–2150 (2011).
査読有
DOI: 10.1039/C0DT01002B

[学会発表] (計 2 3 件)

- ① Yasuhiro Arikawa
Dynamic Behavior of NO Ligands on Dinuclear Ruthenium Complexes.
第 6 2 回錯体化学討論会、平成 2 4 年 9 月 2 1 日、富山大学 五福キャンパス
- ② Yasuhiro Arikawa
Unprecedented N-N coupling of NO ligands on dinuclear ruthenium complexes and their application to NO reduction cycle.
The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 平成 2 2 年 1 2 月 1 6 日, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii
- ③ Yasuhiro Arikawa
NO Reduction Cycle on Dinuclear Ruthenium Complexes using Unprecedented N-N coupling of NO ligands.
24th International Conference on Organometallic Chemistry, 平成 2 2 年 7 月 2 1 日, Taiwan International Convention Center, Taipei

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有川 康弘 (ARIKAWA, Yasuhiro)
長崎大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：3 0 3 4 6 9 3 6