

令和元年6月19日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05729

研究課題名(和文)メタラサイクルで安定化したチオラート鉄錯体による触媒的水素化反応の開発

研究課題名(英文)Development of catalytic hydrogenation using thiolate iron complexes stabilized by metallacycles

研究代表者

廣津 昌和(Hirotsu, Masakazu)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：30312903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：N,C,S-三座配位子とリン配位子をもつチオラート鉄(III)カルボニル錯体を合成し、可視～近赤外光の照射による一酸化炭素放出挙動を明らかにした。また、適度な置換活性度を有するチオエーテル側鎖を導入し、S,N,C,S-四座配位子をもつ鉄錯体を合成することで、チオエーテル側鎖とCOの可逆な置換反応を見出した。ジホスフィン配位子で架橋した二核鉄チオラート錯体では、水素分子の活性化によるヒドリド錯体の生成を確認した。また、キノリル基をもつチオフエン誘導体を用いて、メタラサイクルで安定化した鉄カルボニル錯体を合成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球上に豊富に存在し、環境適合性の高い鉄を利用した機能性物質の開発は、持続可能な社会を築くうえで有用である。自然界の酸化還元酵素では鉄-硫黄骨格が重要な役割を果たしているが、その仕組みを人工触媒に組み込むことは非常に難しい。本研究では、メタラサイクルで安定化したチオラート鉄錯体を多く開発しており、酵素に見られる鉄-硫黄骨格の特徴を生かした触媒開発への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：N,C,S-pincer iron(III) carbonyl complexes with two phosphorus ligands were synthesized, and the CO releasing properties induced by visible to near-IR light were investigated. Iron complexes of S,N,C,S-tetradentate ligands were synthesized by introducing a pendant thioether arm, which is reversibly replaced by CO. Hydride iron complexes were detected in the reaction of diphosphine-bridged diiron thiolate complexes with dihydrogen. Iron carbonyl complexes stabilized by metallacycles were synthesized from quinolyl-substituted thiophene derivatives.

研究分野：錯体化学

キーワード：チオラート 鉄錯体 メタラサイクル チオフエン誘導体 光反応 一酸化炭素放出 ヒドリド錯体
水素分子活性化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄は豊富な金属資源であると同時に、環境適合性の高い元素である。自然界は長い年月をかけて鉄を利用する仕組みをつくり上げており、我々が手本とすべき点が多い。例えば、ヒドロゲナーゼやニトロゲナーゼに存在する鉄 - 硫黄骨格は、生命活動の根幹を支える反応において電子移動、プロトン移動、多核反応場形成などの重要な役割を果たしている。

近年、鉱物資源の枯渇や偏在性が問題となる中で、鉄化合物を触媒として利用する研究が急速に進展している。しかし、安定性に欠ける Fe - S 結合をもつ錯体は、分解により生じる硫化物が触媒毒となりやすく、人工触媒では十分に活用されていない。このような背景のもと、チオラート配位子と鉄中心を強固なメタラサイクル中に組み込むことで硫黄の弱点を克服し、酵素に見られる鉄 - 硫黄骨格の特徴を生かした触媒を開発する研究を進めてきた。

これまでに開発してきた N,C,S-三座配位子は、2つのメタラサイクルを形成することでピンサー型のチオラート鉄錯体を安定化する。近年、N,C,S-ピンサー鉄(III)カルボニル錯体が、可視光の照射により配位子である一酸化炭素を放出することを見出した。そこで、この反応により生じる配位不飽和錯体を用いて水素分子を活性化することで、チオラート鉄錯体による水素化触媒機能の発現を目指すことにした。

2. 研究の目的

カルボニル基の触媒的水素化反応は工業的に重要であるが、貴金属を中心とする触媒が一般的に用いられる。一方、これまでに開発してきたチオラート鉄錯体は、鉄 - 硫黄骨格が電子系メタラサイクルの中に組み込まれており、多様な酸化状態を安定化する。本研究では、この特徴的な電子構造がもたらす反応性を利用して、鉄錯体を用いた水素分子の活性化を研究する。配位不飽和種の生成の鍵となる光誘起 CO 脱離反応を調査すると同時に、メタラサイクルで安定化したチオラート鉄錯体を新規に開発し、それらを基盤として水素分子活性化に関する研究を進め、続いてカルボニル基の触媒的水素化反応へと展開することを目的とした。

3. 研究の方法

メタラサイクルで安定化したチオラート鉄錯体を用いて水素分子を活性化するために、以下の課題について研究する。

(1) 軸位に2つのリン配位子をもつ N,C,S-ピンサー鉄(III)カルボニル錯体について、光誘起 CO 脱離反応を調査する。N,C,S-三座配位子の化学修飾および軸配位子の変更により反応性がどのように変化するのかを明らかにし、水素分子との反応を解析するための基礎となる情報を得る。また、反応量子収率の波長依存性を調べ、さらに計算化学による電子構造の解明を進めることで、光誘起 CO 脱離反応の機構を解明する。

(2) メタラサイクル構造をもつチオラート鉄錯体と水素分子の反応を調査し、水素分子の活性化に関する研究を進める。N,C,S-ピンサー鉄錯体に加えて、N,C,S-三座配位子に配位性の側鎖を導入することで安定化した錯体、ベンゾチオフエンから誘導されるチオラート架橋二核鉄錯体をジホスフィン配位子の架橋により安定化した錯体について調査する。

(3) 単環チオフエン類にキノリル基を導入した配位子前駆体を用いて鉄錯体を合成することで、安定かつ化学修飾が容易なメタラサイクル鉄錯体を開発する。

4. 研究成果

(1) N,C,S-三座配位子とホスフィン配位子をもつチオラート鉄(III)カルボニル錯体(図1)を合成し、その酸化還元挙動、電子構造、反応性について研究した。チオラート鉄(III)錯体としては初めての安定なカルボニル錯体を単離し、結晶構造を決定した。また、この鉄(III)錯体の溶液に可視光を照射することでカルボニル配位子が脱離することを見出した。一酸化炭素放出後の化学種を質量分析で検出すると同時に、生じた配位不飽和化学種が配位性分子やハロゲン化物イオンなどと反応することを明らかにした。イソシアニドとの反応においては置換反応生成物の単離にも成功した。これらの成果は国際誌に速報として掲載された[雑誌論文]。

この光誘起 CO 脱離反応の機構を解明するために、実験と計算の両面から研究を進めた。N,C,S-三座配位子のピリジル基に置換基を導入した鉄(III)錯体を合成し、それらを用いて光反応を調査ところ、影響は比較的小さいことが分かった。次に軸位のリン配位子を変更した誘導体を合成し、光反応を調査した。その結果、リン配位子をホスフィンからホスファイトに変更することで、有効な励起波長が大きく長波長側にシフトすることを見出した。そこで、照射光の波長と反応量子収率の関係を詳細に調査した(図2)。また、チオラート鉄(III)錯体の量子化学計算(DFT, TD-DFT)を行い、電子構造に関する知見を得た。これらの結果を総合的に解析したところ、CO 脱離に有効な遷移は d - d 遷移であり、リン配

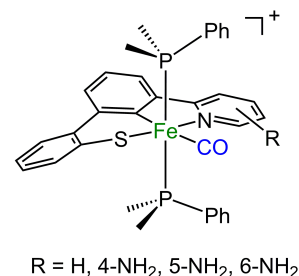


図1 可視光照射によりCOが脱離するチオラート鉄(III)カルボニル錯体

子の受容性の増大が有効励起波長の長波長化につながっていることが示唆された。さらに、ホスファイト配位子をもつ N,C,S-ピンスー鉄(III)錯体は近赤外光(800 nm)にも応答して CO を放出することが分かった。これらの成果は国際的な学術雑誌に掲載された[雑誌論文]。

また、鉄錯体が生体透過性の高い近赤外光に応答して一酸化炭素を放出する現象は、医用分野にも応用可能な重要な知見であることから、知的財産権(特許)の申請を行った。

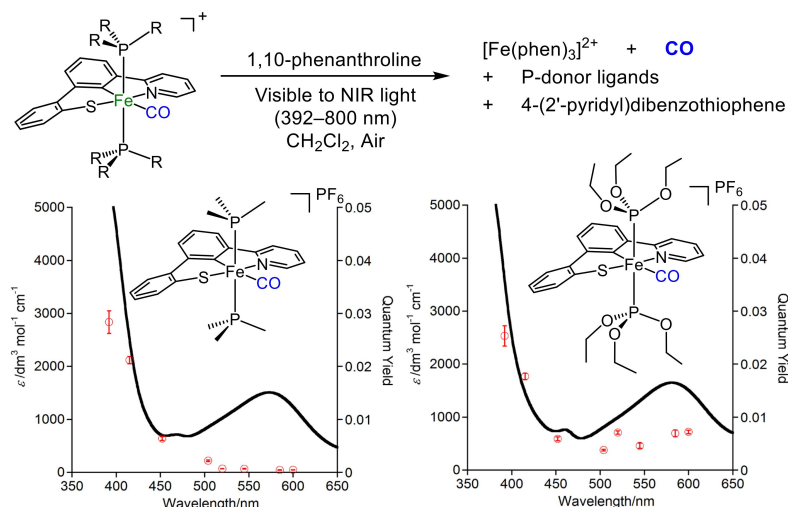


図2 チオラート鉄(III)カルボニル錯体の光誘起CO脱離反応:吸収スペクトル(実線)および量子収率の波長依存性(O)。800 nm については量子収率を決定していないが、ホスファイト錯体(右)についてCO放出を確認した。

(2) 上記のチオラート鉄(III)カルボニル錯体と水素分子を可視光照射下で反応させるにより、水素分子の活性化を試みた。水素分子との反応に起因するスペクトル変化を検出したものの、反応後の錯体が不安定であり、十分な解析には至らなかった。チオラート配位子の高い求核性に問題があると考え、配位硫黄原子の近傍にトリメチルシリル基を導入した錯体を合成して調査を進めたが、安定性の改善にはつながらなかった。

次にチオラート鉄錯体の安定化を期待して、N,C,S-三座配位子をP,N,C,S-四座配位子に変更し、その二核鉄カルボニル錯体を用いて水素分子との反応を調査した。水素雰囲気下、二核鉄錯体をジホスフィンとともに反応させることでヒドリド種の生成を確認した。そこでアセトフェノンを基質として水素化反応を試みたが、水素化生成物は得られなかった。

P,N,C,S-四座配位子のリン配位部位を適度な置換活性度を示すチオエーテルに変更することで、基質に対する反応場の提供が容易になると考え、S,N,C,S-四座配位子をもつ鉄錯体を新規に合成した(図3)。予想通り、チオエーテル側鎖はCOと可逆的に置換可能であることが分かった。さらにルイス塩基との反応を調査し、単核錯体や二量体型錯体への変換反応を見出した。これらの成果は学術雑誌に掲載された[雑誌論文]。チオエーテル側鎖を導入した鉄錯体と水素分子の反応性に関する調査は今後の課題である。

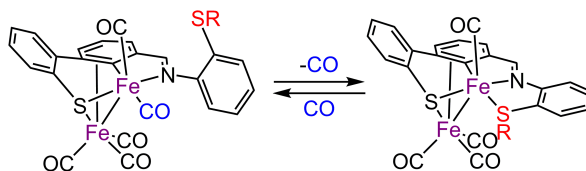


図3 チオエーテル側鎖をもつチオラート鉄カルボニル錯体

一方、全体構造は大きく異なるものの、類似のメタラサイクル構造をもつチオラート架橋二核鉄カルボニル錯体をビス(ジメチルホスフィノ)メタンで架橋することにより安定化した錯体を合成した。この錯体を水素雰囲気下で光照射することにより、ヒドリド架橋鉄錯体が生成することを見出した。そこでアセトフェノンを基質として水素化反応を試みたが、水素化生成物は得られなかった。

以上のように、一部の錯体で水素分子の活性化に成功したものの、触媒的水素化反応へは至っておらず、引き続き検討が必要である。

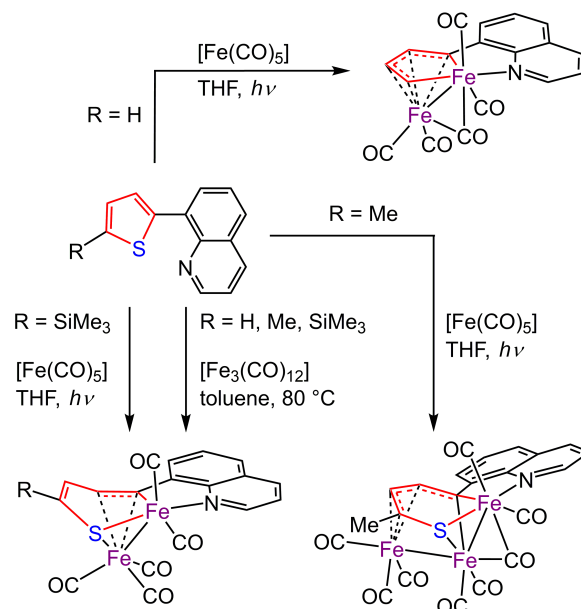


図4 キノリル基をもつチオフェン誘導体から合成されるチオラート鉄カルボニル錯体

(3) 単環チオフェンにキノリル基を導入した配位子前駆体を用いて、N,C,S-三座配位子をもつ二核鉄あるいは三核鉄カルボニル錯体を合成した(図4)。この反応においては、硫黄に隣接する炭素上の置換基が脱硫反応の阻害に有効であることを明らかにした。光反応では置換基により主生成物の骨格構造が異なるが、熱反応では二核鉄錯体が主生成物となることが分かった。また、キノリル基を導入することでチ

オラートを含むメタラサイクル鉄錯体が安定化されることが明らかとなった。これらの成果は国際的な学術雑誌に掲載された[雑誌論文]。

上記の二核鉄錯体とホスフィン類の反応により、図1の鉄(III)錯体の一電子還元体に類似したN,C,S-ピンサー鉄(II)カルボニル錯体の合成にも成功している。プリジル置換ジベンゾチオフェン誘導体を配位子前駆体とする従来の錯体では、メタラサイクル周辺のビフェニル骨格にひずみが生じるが、新規に合成した鉄(II)錯体のメタラサイクルは平面性が高く、大きなひずみは見られなかった。一方、新規鉄(II)錯体の酸化還元挙動は従来の錯体と類似しており、一電子酸化反応により鉄(III)カルボニル錯体とすることで、光誘起CO脱離反応による配位不飽和種の生成が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Toyotaka Nakae, Masakazu Hirotzu, Shigetoshi Aono, Hiroshi Nakajima, Visible-light-induced release of CO by thiolate iron(III) carbonyl complexes bearing N,C,S-pincer ligands, Dalton Trans., 査読有、45巻、2016、16153-16156

DOI:10.1039/c6dt03399g

Takumi Matsunaga, Isamu Kinoshita, Masakazu Hirotzu, Carbon-Sulfur Bond Cleavage Reactions of Quinoly-Substituted Thiophenes with Iron Carbonyls, Organometallics, 査読有、36巻、2017、2228-2236

DOI:10.1021/acs.organomet.7b00280

Masakazu Hirotzu, Kiyokazu Santo, Yui Tanaka, Isamu Kinoshita, Iron carbonyl complexes of N,C,S-pincer ligands with a pendant thioether arm: Synthesis, structures and reactivity, Polyhedron, 査読有、143巻、2018、201-208

DOI:10.1016/j.poly.2017.10.014

Toyotaka Nakae, Masakazu Hirotzu, Hiroshi Nakajima, CO Release from N,C,S-Pincer Iron(III) Carbonyl Complexes Induced by Visible-to-NIR Light Irradiation: Mechanistic Insight into Effects of Axial Phosphorus Ligands, Inorg. Chem., 査読有、57巻、2018、8615-8626

DOI:10.1021/acs.inorgchem.8b01407

中島 洋, 廣津 昌和, 近赤外光応答性一酸化炭素放出物質の開発 ガス医療への応用を目指して、化学工業、査読無、69巻、2018、595-601

[学会発表](計31件)

Masakazu Hirotzu, Iron Complexes with Redox-Active Thiolate Ligands Derived from Thiophenes, RIIS Symposium, Cooperative Symposium among Universities of Toulouse, Copenhagen, and Okayama (招待講演) 2016年9月2日、岡山大学、岡山

Toyotaka Nakae, Masakazu Hirotzu, Hiroshi Nakajima, Visible-light-induced CO release of N,C,S-pincer iron(III) carbonyl complexes, 錯体化学会第66回討論会、2016年9月10-12日、福岡大学、福岡

田中 優衣, 廣津 昌和, 中島 洋, チオエーテル側鎖をもつN,C,S-三座シッフ塩基鉄カルボニル錯体の反応性、錯体化学会第66回討論会、2016年9月10-12日、福岡大学、福岡

村田 千智, 廣津 昌和, 中島 洋, チオラートおよびジホスフィン架橋配位子をもつ二核鉄錯体の合成と反応性、錯体化学会第66回討論会、2016年9月10-12日、福岡大学、福岡

廣津 昌和, 松永 拓海, 中島 洋, チオフェン類から誘導されるレドックス活性チオラート配位子をもつ鉄錯体の合成と性質、第63回有機金属化学討論会、2016年9月14-16日、早稲田大学、東京

Toyotaka Nakae, Masakazu Hirotzu, Hiroshi Nakajima, Effect of Axial Phosphorus Ligands on Visible-Light-Induced CO-Release Properties of N,C,S-Pincer Iron(III) Complexes, 日本化学会第97春季年会、2017年3月16-19日、慶應義塾大学、横浜

Masakazu Hirotzu, Yukari Ishimoto, Hiroshi Nakajima, Synthesis of μ -Bridged Thiolate Iron Carbonyl Complexes by Using Thiophene Derivatives, 日本化学会第97春季年会、2017年3月16-19日、慶應義塾大学、横浜

石本 有佳梨, 中島 洋, 廣津 昌和, チオフェン誘導体を用いた架橋チオラート鉄カルボニル錯体の合成、錯体化学会第67回討論会、2017年9月16-18日、北海道大学、札幌

中村 佳輔, 中島 洋, 廣津 昌和, かさ高い置換基をもつチオラート鉄メタラサイクル錯体の合成と反応、錯体化学会第67回討論会、2017年9月16-18日、北海道大学、札幌

中江 豊崇, 廣津 昌和, 中島 洋, 生体内での利用を目指した光応答性一酸化炭素放出鉄錯体の開発、錯体化学会第67回討論会、2017年9月16-18日、北海道大学、札幌

Masakazu Hirotzu, Thiolate Iron Carbonyl Complexes of N,C,S-Tridentate Ligands Derived from Thiophenes with N-Donor Groups, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISAPAC) 2017 (招待講演) June 8-10, 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam

Masakazu Hirotzu, Reactivity and Redox Properties of Thiolate Iron Metallacyclic

Complexes Derived from Functionalized Thiophenes、The 2nd International RINS Symposium
(招待講演) 2017年12月1日、岡山理科大学、岡山

Masakazu Hirotsu, Yui Tanaka, Yusuke Nakamura, Toyotaka Nakae, Hiroshi Nakajima,
Reactivity of iron carbonyl complexes of N,C,S-pincer ligands with a pendant thioether
arm、第43回錯体化学国際会議、2018年7月30-8月4日、東北大学、仙台

Masakazu Hirotsu、Photoreactivity of Thiolate Iron Metallacyclic Complexes Derived
from Functionalized Thiophenes、The 2nd International Symposium on Coordination Ionic
Compounds (招待講演) 2018年12月7日、大阪大学、豊中

Masakazu Hirotsu, Kotomi Nakazawa、Synthesis and Properties of N,C,S-Pincer Iron
Carbonyl Complexes Bearing a Quinolyli Group、日本化学会第99春季年会、2019年3月
16-19日、甲南大学、神戸

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：一酸化炭素放出分子

発明者：中江 豊崇、廣津 昌和、中島 洋

権利者：公立大学法人大阪市立大学

種類：特許

番号：特願 2017-038424

出願年：2017年

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.sci.kanagawa-u.ac.jp/chem/hirotsu/index.html>

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。