

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02758

研究課題名（和文）配位不飽和な遷移金属カーバイドクラスターの創成および反応性

研究課題名（英文）Synthesis and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Transition Metal Carbide Clusters

研究代表者

竹本 真 (Takemoto, Shin)

大阪公立大学・大学院理学研究科 ・准教授

研究者番号：20347511

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、フィッシャートロプシュ反応や窒素固定酵素における触媒活性種のモデルとなる配位不飽和な分子性遷移金属カーバイドクラスターを創出した。さらに、これらのクラスターを反応場として、カーバイドからの炭素鎖生成反応および窒素固定関連基質の配位・変換様式を明らかにし、FT反応およびニトロゲナーゼ活性部位における金属カーバイド種の機能解明に向けた知的基盤となる新たな学術的知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、フィッシャートロプシュ反応や窒素固定反応の機構に関わりの深い、遷移金属カーバイドクラスターの合成法と反応性を明らかにした。C1源として $\text{Ph}_2\text{S}=\text{CH}_2$ を用いるカーバイドクラスターの新しい合成法を開発し、これにより二核カーバイド錯体を選択的に合成した。さらに、これらのクラスターをモデルとして、触媒反応の機構を研究し、次世代液体燃料やアンモニア合成の革新にも繋がりを提供する学術的知見を提供した。本研究は、基礎化学のみならず、触媒化学、生物無機化学、錯体化学、有機金属化学の各分野においても重要な学術的意義を有しており、社会的にも重要な反応プロセスの機構解明にも貢献している。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have created coordinatively unsaturated molecular transition metal carbide clusters, which serve as models for catalytic active species in the Fischer-Tropsch reaction and nitrogen fixation enzymes. Furthermore, we investigated the carbon chain formation reactions from carbides and the coordination and transformation modes of nitrogen fixation-related substrates using these clusters as the reaction field. This led to the acquisition of new academic insights that serve as an intellectual foundation for elucidating the functions of metal carbide species in the active sites of FT reactions and nitrogenases.

研究分野：錯体化学

キーワード：カーバイド メタロカルベン フィッシャートロプシュ ニトロゲナーゼ クラスター

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

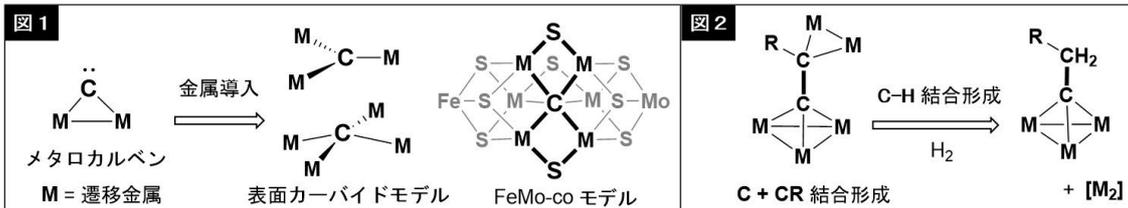
1. 研究開始当初の背景

遷移金属カーバイド錯体は、Fe, Co, Ru などの金属表面上で CO と H₂ から鎖状炭化水素を合成する Fischer-Tropsch (FT) 反応との関連から注目され、8~11 族金属の錯体を中心に数多くの化合物が合成されてきた。しかしながら、それらの多くは、カーバイド炭素を金属骨格内に内包したカルボニルクラスターであり、反応活性な金属表面カーバイドのモデルとしては適していなかった。計算化学によれば、金属表面のカーバイドは、3 個または 4 個の金属原子と結合した構造をとり、表面のステップにおいて、連鎖成長基との C-C 結合形成と引き続く水素化を繰り返すことで炭素鎖を生成するものと推定されている。分子性のカーバイドクラスターをモデルとして、このような表面カーバイドからの炭素鎖生成を実証・可視化することは、FT 反応の機構解明への大きな貢献が期待されるが、その実現には、カーバイド配位子の近傍に炭化水素基やヒドリドを導入するための空配位座を持つ配位不飽和な三核または四核カーバイドクラスターの合成が不可欠であった。

一方、2011 年に窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性部位として知られる鉄モリブデン硫黄クラスター (FeMo-co) の中心に、6 個の鉄原子を架橋したカーバイド配位子が含まれていることが明らかにされ、生物無機化学の領域においても遷移金属カーバイドクラスターが注目され始めた。現在、FeMo-co のモデルとなる遷移金属硫黄カーバイドクラスターの合成は、生物無機化学に関連した錯体合成の分野で最も挑戦的なテーマのひとつとなっている。その実現には、硫黄クラスターにカーバイド配位子を導入する、または、カーバイドクラスターに硫黄配位子を導入するための効果的な手法の開発が不可欠であった。

2. 研究の目的

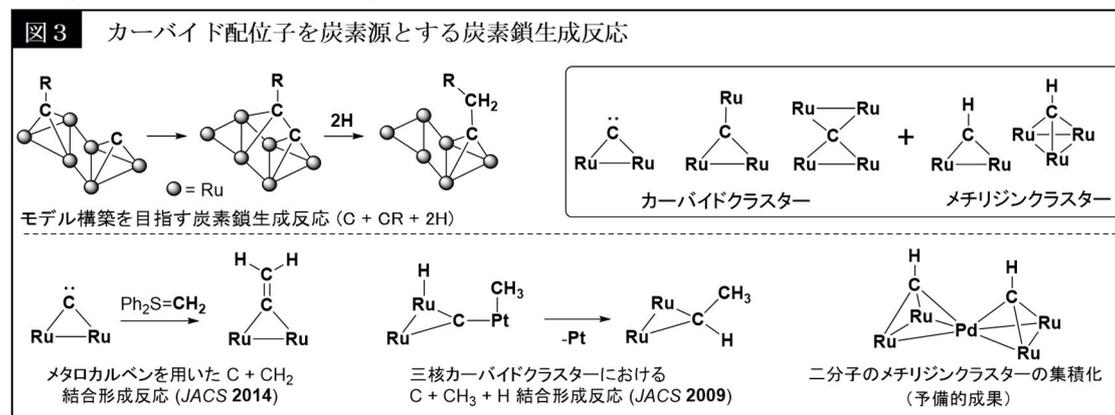
本研究では、申請者が開発したカルベンライクな性質を持つ配位不飽和な二核ルテニウムカーバイド錯体 (メタロカルベン) への金属導入反応を基盤として、FT 反応における金属表面カーバイドならびにニトロゲナーゼの活性部位に含まれる FeMo-co のモデルとなる配位不飽和な分子性遷移金属カーバイドクラスターを創成することを目的とした (図 1)。さらに、得られたクラスター上での炭素鎖生成反応 (図 2) および窒素固定関連基質の配位・変換様式を観測し、FT 反応および窒素固定化学における金属カーバイド種の機能解明に向けた知的基盤となる新たな学術的知見を獲得することも目指した。



3. 研究の方法

(3-1) カーバイド配位子を炭素源とする炭素鎖生成反応の開発

ルテニウム触媒による FT 反応では、カーバイドをモノマー、アルキリジン CR を成長鎖とする炭素鎖生成機構が DFT 計算により提案されている (図 3)。本研究ではこの機構を念頭に、カーバイドクラスターとメチリジンクラスターとの分子間反応による C1 + C1 結合生成反応と引き続く水素化反応を調査し、これらの C1 ユニットからアルキリジンなどの炭素鎖を生成するプロセスを明らかにする。分子性クラスターの利点を活かして、生成物および中間体の構造を詳細に解明するとともに、DFT 計算と同位体 (²H, ¹³C) 標識実験を組み合わせることで反応機構を明らかにする。これまでに二核、三核カーバイド錯体上での C + CH₂ および C + CH₃ + H 結合形成反応 (図 3; JACS 2009; 2014) を見出すとともに、予備的成果として Pd をテンプレートとし

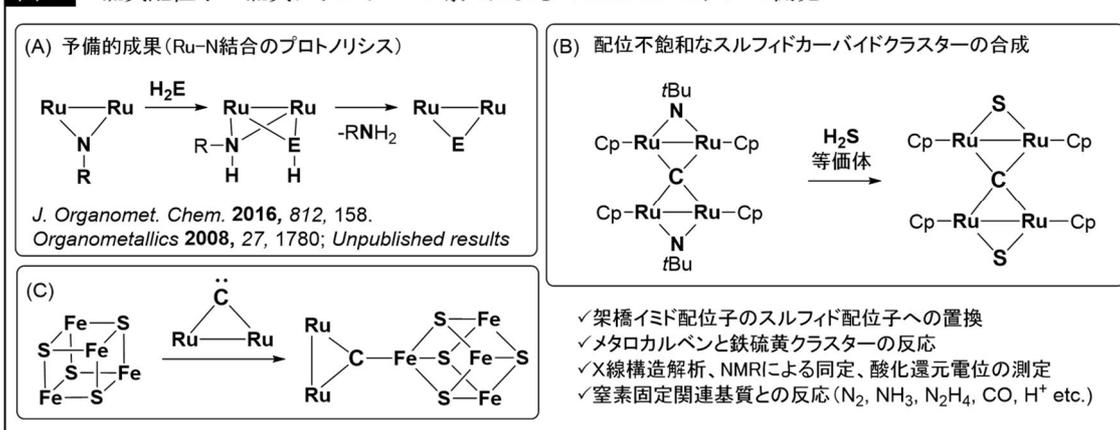


た二分子のメチリジン錯体の集積化に成功しており、これらから得られた知見を活用して、カーバイドクラスターとメチリジンクラスターとの分子間 C1 + C1 結合生成反応へと展開する。

(3-2) 硫黄配位子・硫黄クラスターの導入による FeMo-co モデルの開発

研究代表者は、二核ルテニウム錯体に含まれる架橋イミド配位子が、プロトンリシスにより他のジアニオン性配位子へと置換できることをすでに明らかにしている(図4(A))。これをふまえ、後にスルフィド配位子への変換が可能なチオール(Ph₃CSH, Ph₃SiSH など)を H₂S 等価体として用い、イミド配位子をスルフィド配位子へと置換する手法を開発する。続いて、この手法を一連のイミドカーバイドクラスターへと適用し、二核~四核の配位不飽和なスルフィドカーバイドクラスターを合成する。また、別のアプローチとして、既存の Fe₄S₄ クラスターにメタロカルベンを“配位子”として導入する方法も開発し、鉄を含むスルフィドカーバイドクラスターを合成する。これらのクラスターの同定には単結晶X線構造解析とともに、¹³C NMR によるカーバイドの観測が必須であるが、炭素源として用いるイリド Ph₂S=CH₂ の ¹³C ラベル化が容易であることは本研究の強みの一つである(メタロカルベンの同定において実証済み: JACS 2014, 136, 15889)。上記で得られたクラスターの配位不飽和な金属中心を活用して NH₃, N₂H₄, N₂, H₂, H⁺, CO, HC CR などのニトロゲナーゼ関連基質に対する反応性を解明し、FeMo-co の機能に関する基礎的知見を得る。さらに、還元剤共存下での触媒的 N₂ 還元反応の実証も目指す。また、N₂ 還元の間体モデルとみなせるイミド配位子を保持したスルフィドクラスターも合成し、そのクラスター上でのイミド配位子のアミンへの変換などの反応性も明らかにする。

図4 硫黄配位子・硫黄クラスターの導入による FeMo-co モデルの開発



4. 研究成果

(4-1) ルテニウムカーバイド錯体を起点とする直鎖状炭素鎖成長反応

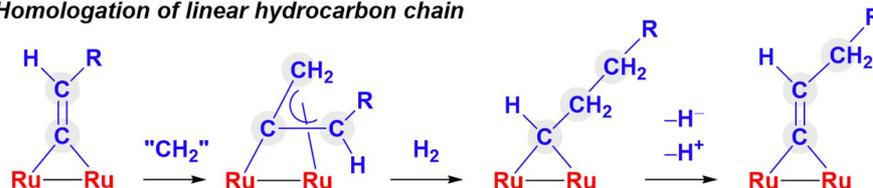
カーバイド配位子を有する配位不飽和な二核ルテニウム錯体を合成し、FT 反応のモデルとしての炭素鎖成長反応を見出した。この錯体はカルベンライクな二配位のカーバイド配位子を有する遷移金属錯体の初めての合成例である。本研究では、二核ルテニウムカーバイド錯体とメチレン供与体であるイリド Ph₂S⁺CH₂⁻との反応を起点とする段階的な C-C 結合形成反応を精査し、FT 反応における連鎖成長のモデルとなる炭素鎖成長反応を構築した。本反応は、同一形式の C_n + C1 結合形成反応を繰り返すことにより、直鎖状の炭化水素基を逐次的に(原理的には任意の鎖長まで)伸長させることが可能であるという点で、単発的な C-C 結合形成反応の観測にとどまっていた既存のモデル系とは一線を画すものである。本反応系で最も特徴的なのは、末端炭素で配位した ¹: ¹-ピニリデン配位子とメチレンとの反応で生じる ¹: ³-アレン配位子が極めて容易に水素化され、再び末端炭素で配位した ¹: ¹-炭化水素基(アルキリデン)が生成される点である。これは、炭化水素基が複数の金属中心に配位する際に末端の炭素だけで配位する構造が立体的に最も有利であることに起因すると考えられ、このことが FT 反応において直鎖状の炭化水素が選択的に生成されることの本質的な原因になっているものと推察される。

Formation of C₂ vinylidene initiator



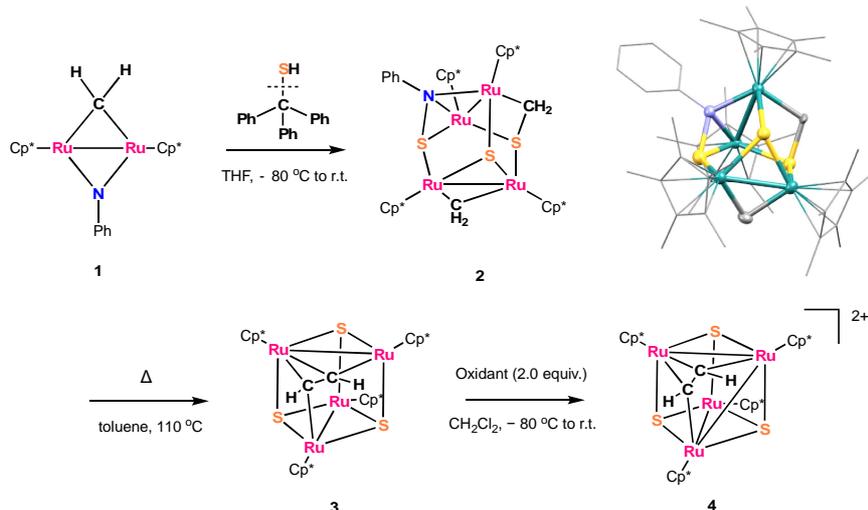
- Iterative chain homologation model
- Linear chain selective
- C and CH₂ as the C₁ building units

Homologation of linear hydrocarbon chain



(4-2) 炭素配位子を頂点に有するキューバン型ルテニウム硫黄クラスターの合成

窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性部位 (FeMoco) には、カーバイド配位子を共有頂点とするダブルキューバン型金属硫黄クラスターが存在する。このクラスターを模した金属硫黄カーバイドクラスターが近年報告されているが、キューバン骨格の頂点にカーバイドなどの架橋炭素配位子が導入された金属硫黄クラスターの合成例はない。我々は、架橋イミド配位子を有する二核ルテニウムメチレン錯体 **1** からのメチレン C-H 結合切断を経る遷移金属カーバイドクラスターの合成法を開拓してきた。本研究では、**1** への硫黄配位子の導入を検討したところ、CH₂-S 結合形成を経て四核ルテニウム硫黄クラスター **2** が得られるとともに、そこからの C-S 結合切断および C-H 結合切断により、キューバン型構造を有する四核ルテニウムスルフィドアセチレンクラスター **3** が得られることを見出した。クラスター **3** はキューバン骨格の頂点に架橋炭素配位子が導入された金属硫黄クラスターの初めての例である。また、S-CH₂ 結合の切断を伴うキューバン型金属硫黄炭素クラスターの生成は FeMoco の生合成機構との関連からも興味深い。



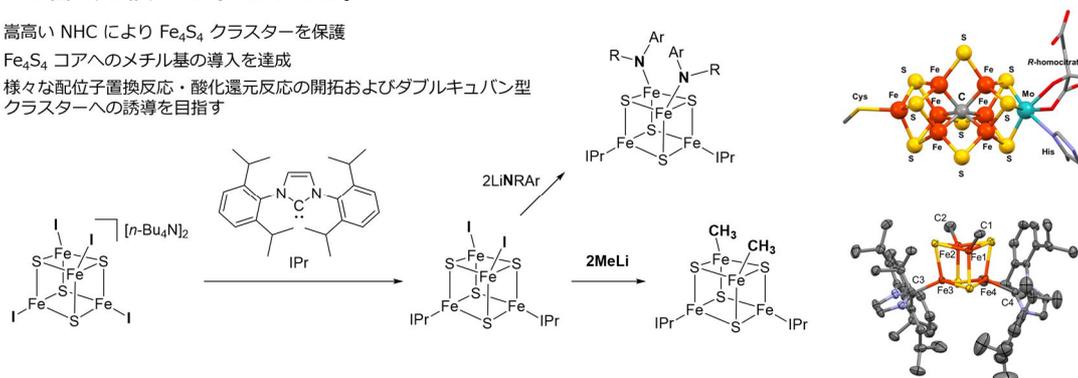
(4-2) NHC を支持配位子とする 4Fe-4S メチルクラスターの合成と性質

キューバン型 4Fe-4S クラスターをはじめとする鉄硫黄クラスターは、生体内の電子伝達や酵素反応に関与しており、その性質の解明に向けて様々なモデル化合物が研究されてきた。特に、4 個の鉄中心のうち 1 個 ~ 3 個を選択的に保護したヘテロレプティックな 4Fe-4S クラスターは、反応場や合成中間体としての有用性から重要な研究対象となっている。

N-ヘテロ環カルベン (NHC) は、その強い 供与性と立体的性質の制御の容易さのため、近年、4Fe-4S クラスターの支持配位子としての利用が注目されている。しかしながら、単純な配位子置換反応によって 4Fe-4S 骨格上に NHC 配位子を選択的に導入できた例は少ない。本研究では、[ⁿBu₄N]₂[Fe₄S₄I₄] のヨウ化物イオンの置換反応により NHC 配位子とヨウ化物イオンを配位子とする 4Fe-4S クラスターを合成した。

出発錯体 [ⁿBu₄N]₂[Fe₄S₄I₄] に対して 2 当量の IPr (1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazole-2-ylidene) を THF 中 50 °C で反応させることで、2 つのヨウ化物イオンが IPr に置換された中性錯体 [Fe₄S₄(IPr)₂I₂] が選択的に得られた。X 線構造解析の結果、[Fe₄S₄(IPr)₂I₂] は、2 つの鉄中心の周辺が IPr によってほぼ完全に保護され、ヨーヅド配位子を有する 2 つの鉄周りが立体的に空いている構造を持つことが分かった。一方、[ⁿBu₄N]₂[Fe₄S₄I₄] に対して 1 当量の IPr を THF 中で反応させた場合には、1 分子の IPr が導入されたアニオン性クラスター [ⁿBu₄N][Fe₄S₄(IPr)I₃] が得られることも予備的な X 線構造解析により明らかになった。さらに、[Fe₄S₄(IPr)₂I₂] のヨーヅド配位子の置換反応により、2 つのメチル配位子を有する 4Fe-4S キューバン型クラスターを初めて合成することに成功した。今後は、これらの知見を踏まえて、ニトロゲナーゼ活性中心のモデルとなる鉄硫黄カーバイドクラスターの合成を試みる予定である。

- ▶ 高い NHC により Fe₄S₄ クラスターを保護
- ▶ Fe₄S₄ コアへのメチル基の導入を達成
- ▶ 様々な配位子置換反応・酸化還元反応の開拓およびダブルキューバン型クラスターへの誘導を目指す



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 竹本真、松坂裕之	4. 巻 52(11)
2. 論文標題 6-アレーン錯体の形成を利用した芳香族化合物の触媒的変換	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 月刊ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takemoto Shin、Matsuzaka Hiroyuki	4. 巻 79
2. 論文標題 Linear Carbon Chain Growth Reactions of Ruthenium Carbide Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 1136 ~ 1143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.79.1136	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohata Jun、Teramoto Akira、Fujita Hiroaki、Takemoto Shin、Matsuzaka Hiroyuki	4. 巻 143
2. 論文標題 Linear Hydrocarbon Chain Growth from a Molecular Diruthenium Carbide Platform	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16105 ~ 16112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujita Hiroaki、Takemoto Shin、Matsuzaka Hiroyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Tin-Ruthenium Cooperative Catalyst for Disproportionation of Formic Acid to Methanol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7460 ~ 7466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01344	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takemoto Shin、Yoshii Kaname、Yamano Takahiro、Tsurusaki Akihiro、Matsuzaka Hiroyuki	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-metal multiple bond formation induced by π -acceptor Lewis acid ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 923 ~ 926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07278H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 木曾彩日・堀川順哉・阪上尚希・竹本真・松坂裕之
2. 発表標題 Synthesis, Structure, and Catalytic Properties of Platinum π -Allyl Complexes Supported by Ru(bpy) ₂ -based Metallorhosphine Ligand
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山雅記・矢野龍玄・竹本真・松坂裕之
2. 発表標題 NHCを支持配位子とする 4Fe-4S ハライドクラスターの合成と性質
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 由良圭佑・竹本真・松坂裕之
2. 発表標題 高いシクロペンタジエニル配位子を有する二核ルテニウムメチレン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀川順哉・阪上尚希・木曾彩日・竹本真・松坂裕之
2. 発表標題 レドックススイッチ機能を有する Ru-Pt 異種二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大橋 竜馬・辻脇 実那・竹本 真・松坂 裕之
2. 発表標題 ルテノジチオエーテルおよびルテノジチオールを利用した異種多核錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shin Takemoto
2. 発表標題 Synergy of Ruthenium and Tin in Metal-Metal Bond Formation and Catalysis
3. 学会等名 ACS Publications Summit: Organometallics Series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小関大輝、竹本真、松坂裕之
2. 発表標題 金属をテンプレートとするメチリジンクラスターの集積化と炭素-炭素結合形成反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川地奏、辻脇実那、北所幸奈、西村美那子、竹本真、松坂裕之
2. 発表標題 Ru-Ir および Ru-Rh 異種二核錯体を触媒とするアリルアルコールの C-O 水素化分解および電解還元反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤智大、竹本真、松坂裕之
2. 発表標題 炭素配位子を頂点に有するキューバン型ルテニウム硫黄クラスターの合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田裕成、竹本真、松坂裕之
2. 発表標題 ギ酸の不均化を利用したメタノール合成のためのスズルテニウム協同触媒の開発
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------