

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21207

研究課題名（和文）鉄族金属ナノクラスター分子の創製

研究課題名（英文）Synthesis of Metal-Nanoclusters of Iron Group Metals

研究代表者

大木 靖弘（Ohki, Yasuhiro）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：10324394

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究における代表的な成果は大きく3点ある。1つ目はかさ高い芳香族置換基を持つ一級ホスフィンが鉄クラスター錯体の合成に有用であると見出したことである。2つ目は鉄クラスター錯体の骨格変換反応の発見であり、具体的には平面で直線型に近いFe₆クラスター錯体から正三角形型のFe₆クラスター錯体が生成することを見出した。3つ目はN₂のシリル化反応の触媒として働く鉄クラスター触媒活性種に関する知見を得たことである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素分子や二酸化炭素の還元反応は、エネルギー変換/貯蔵の観点やSDGsの観点で社会的な注目を集めている。窒素分子をアンモニアへ還元する酵素反応や工業反応、二酸化炭素を一酸化炭素へ還元する酵素反応、一酸化炭素から液体炭化水素を合成する工業反応の全てに関わる金属元素が鉄であり、これらの反応の高効率化に向けた触媒候補になり得るのが、金属塊より反応性が高く、複数の金属原子が反応に関わる可能性があるのが金属クラスター錯体である。また、構造と組成が一義的に決まる金属クラスター錯体は、反応性の詳細を確認し易く、高効率触媒を開発するための基礎的な知見も提供すると期待できる。

研究成果の概要（英文）：This research study provided the following three representative outcomes. The first one is the synthesis of an Fe-cluster complex using a primary phosphine with a bulky aromatic group. The second result is the discovery of the skeletal rearrangement of a planar Fe₆ cluster complex into a triangular complex. The third achievement is the detailed analysis of the catalytically active Fe-cluster species in the silylation of N₂.

研究分野：錯体化学、有機金属化学、生物無機化学

キーワード：鉄 ホスフィン ホウ素 アミド

1. 研究開始当初の背景

主に金属-金属結合で骨格が形成される分子性化合物(金属クラスター錯体)は、バルク金属や数ナノメートル以上のナノ粒子、あるいは単核、二核の一般的な錯体分子の間に位置付けられ、反応性や物性が一般的な錯体やナノ粒子と異なるだけでなく、構造・組成や原子配列の僅かな違いに依存して、新しい性質を発現することが明らかにされつつある。近年、貨幣金属(金、銀、銅)原子を多数集積したクラスター錯体が様々に合成されるようになり、他には dendrimer 保護された白金錯体やパラジウム化合物等が僅かに知られるが、比較的安定で反応性が低い貨幣金属のクラスター錯体を除いて、金属クラスター錯体は非常に稀にしか合成あるいは利用されていない。貨幣金属や白金族元素と他の遷移金属元素で研究進展に差が生じる主な理由は、合成難易度にある。例えば鉄族金属のクラスター錯体は、貨幣金属クラスター錯体より反応性が格段に高く、言い換えれば不安定でもあるため、合成や精製の手段に限られ、貨幣金属クラスター錯体の合成に用いられている手法の大多数が使えない。従って鉄族金属のクラスター錯体を合成するには、生成物の種類を減らせるよう予め反応に工夫を施す必要がある。また、金属クラスター錯体の反応利用においては、反応性まで制御しつつクラスター錯体を合成するのが困難なことから、錯体の合成と反応では必要な知識や経験が大きく異なることが主なハードルとなっていた。つまり合成と反応利用の両面で高い参入障壁が存在するため、鉄族金属クラスター錯体の化学は進んでいなかった。

2. 研究の目的

本研究に先立ち、研究代表者らは鉄族金属 M(II)アミド錯体(M = Fe, Co)に対してホスフィン類とボランを非極性の有機溶媒中で作用させる、金属-ヒドリドクラスター分子の合成法を開発した(図1, *ACIE* 2016, 55, 15821, *JACS* 2017, 139, 5596)^①。この反応をより発展させることで、鉄族金属のクラスター錯体を多様化することと、従来合成してきた金属クラスター錯体も含めて反応性をより詳細に明らかにすることを、本研究の目的とした。

3. 研究の方法

金属ナノ粒子は、本研究の合成標的である金属クラスター錯体に関連深い。一般的な金属ナノ粒子の合成法は、金属塩と還元剤の塩を極性溶媒中で混合するイオン交換型の反応(と続く脱水素反応)であり、このとき主に反応の終点に着目して生成物の構造制御が試みられてきた。具体的な構造制御の手段は、粒子外部から保護する適切な保護基(配位子)の選択と、望む外形やサイズ分布へ生成物を誘導する溶媒や界面活性剤や反応温度等の探索および条件精査であり、肝心の金属集積化の過程は”ブラックボックス”と見なされてきた。その理由は、金属ナノ粒子が生成するまでの反応ステップ数が膨大なことに加え、出発原料の変換過程や金属の凝集過程で起こる反応素過程の種類が多すぎる点にある。本研究では独自設計の反応(前項目)により、金属を集積する素過程の種類を減らすことを目指した。なお、本研究で用いる化合物群は、ほぼ全て空気に対して非常に不安定であるため、N₂やArを充填したグローブボックスや真空ラインを駆使して取り扱うことにした。

4. 研究成果

(1) 一級ホスフィンの P-H, P-C 結合切断を利用した新規 Fe クラスター錯体の合成

研究代表者らは従来研究において、窒素還元酵素ニトロゲナーゼに特有な金属-硫黄クラスター錯体の合成を達成してきた。その研究において有用であった、かさ高い芳香族置換基を本研究でも生かすことを目指した。金属-硫黄クラスター錯体の合成において特に有用であった Dmp 基(2,6-(mesityl)₂C₆H₃)を持つ一級ホスフィン PH₂Dmp を合成し、図1左に例示する Fe クラスター錯体の合成反応に用いたところ、P-H 結合と P-C 結合の切断を伴いつつ Fe 原子の集積化が起こり、かつ mesityl 基が一部の Fe 原子に面配位した新規[Fe₁₀]クラスター錯体が低収率ながら生成した(図2)。従来合成されてきた Fe クラスター錯体よりも大きく、また平均酸化数が Fe(I)と Fe(II)の間にあると予想される還元状態のクラスター錯体であることから、還元反応の触媒に利用可能と期待される。

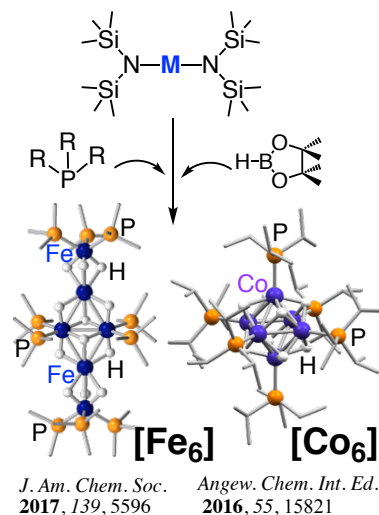


図1. 研究代表者らの Fe, Co クラスター錯体合成反応例

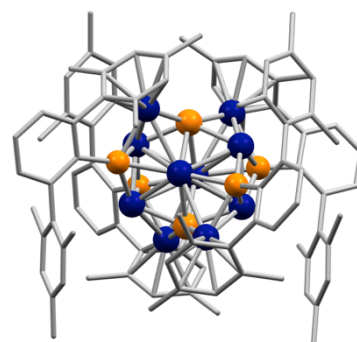


図2. [Fe₁₀]クラスター錯体

(2) Fe クラスタ錯体の骨格変換の検討

金属クラスタ錯体の合成手段を広げることを目指して、これまでの研究で合成した Fe クラスタ錯体を出発として、骨格の変換反応を検討した。種々検討した中で見出した反応は、 $\text{Fe}_6\text{H}_{12}(\text{PMe}_3)_{10}$ (図1左) と Brønsted 酸の反応であり、この反応を低温で実施すると、金属の平面配置を保持しながらも直線型に近い構造から正三角形型 (図3) への骨格変換が起こることが分かった。また、出発に用いた Fe_6 クラスタ錯体は電荷を持たない中性の錯体であったが、生成物は2+の電荷を持ち、電荷に応じてクラスタ骨格の安定構造が変化の様子が見られた。

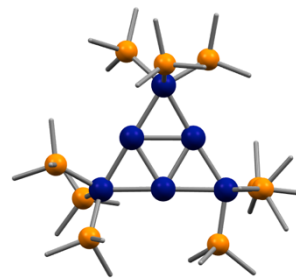


図3. $\text{Fe}_6(\text{PMe}_3)_9$ クラスタ錯体。Fe (青), P (橙色), C (灰)

(3) Fe クラスタ錯体の反応性の詳細説明

前項でも登場した $\text{Fe}_6\text{H}_{12}(\text{PMe}_3)_{10}$ は、常温常圧下で N_2 をシリル化する反応の触媒として働くことが判明している。ただしこのクラスタ錯体の中心部は主に Fe-Fe 結合と Fe-H 結合で構成されることから、反応条件下では分割されて触媒活性種を生じる可能性、あるいは凝集してナノ粒子化して触媒活性種を生じる可能性が捨てきれない。この触媒反応では N_2 が配位した錯体や N_2 が変換される過程の中間体が検出できなかったことから、(i) 凝集してナノ粒子化してから触媒活性種を生じる可能性、および(ii) 金属ヒドリド錯体を過剰量の Me_3SiCl で処理すると起こりやすい H/Cl 交換反応の2つについて検証し、homogeneity test の結果から(i)は可能性が低く (図4)、また(ii)の H/Cl 交換反応は起こらないことを確認した (図5)。さらに、H/Cl 交換反応とクラスタ錯体の分割が起こった場合を仮定し、想定生成物 $(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{FeCl}_2$ を合成したが、この錯体は N_2 シリル化反応を触媒しなかった。

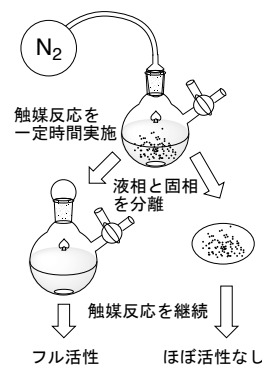


図4. Homogeneity test. この結果から、触媒活性種は液相に存在すると結論できる。

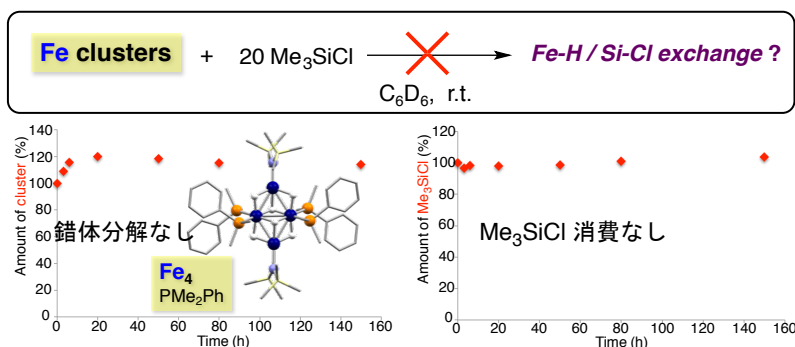


図5. Fe_4 ヒドリドクラスタ錯体と過剰量の Me_3SiCl の反応 (室温で100時間以上未反応)。この結果から、Fe-H 部位と Si-Cl 部位の交換は起こらないと結論できる。

(4) 新規元素 (ニッケル) への展開に向けた金属アミド錯体の合成

鉄族元素 (鉄、コバルト、ニッケル) のうち、未着手であったニッケルのクラスタ錯体を新たに合成するべく、出発原料の候補となる金属アミド錯体の合成を検討した。初めに検討したのは Tilley らが報告している二配位錯体 $\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ar}\}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, *Chem. Commun.* **48**, 7146 (2012)) であるが、この錯体のニッケル周りが混み合っていることから、ホウ素試薬類との反応が進行しにくいことが判明した。そこで鉄やコバルト錯体で実績がある $\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2$ 基を用い、Power らが報告している平面型四核錯体 $\text{Ni}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$ (*ACIE* **54**, 12914 (2015)) を用いることにしたが、文献収率 57% と報告されているこの四核錯体は、少なくとも研究代表者らのチームでは再現性良く合成できなかった。何度繰り返しても $\text{Ni}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$ の収率が向上せず、そもそも反応式と量論関係が四核錯体の生成を合理的に説明できないことから、Power らの論文の実験項には何らかの記述ミス等があるものと判断した。そこで、Werncke らが報告している $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (*Inorg. Chem.* **61**, 7794 (2022)) に原料候補を変更した。このニッケル錯体は溶液中でアミド基の1つを自発的に解離することが知られており、鉄やコバルトのクラスタ錯体の合成原料として用いた M(II)アミド錯体 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) と同様に利用可能と期待している。

<引用文献>

- ① R. Araake, K. Sakadani, M. Tada, Y. Sakai, Y. Ohki, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 5596-5606 (2017).
- ② Y. Ohki, Y. Shimizu, R. Araake, M. Tada, W. M. C. Sameera, J. Ito, H. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15821-15825 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masaoka Kakeru, Ohkubo Manami, Taue Haruka, Wakioka Masayuki, Ohki Yasuhiro, Ogasawara Masamichi	4. 巻 7
2. 論文標題 Synthesis of Monophosphaferrocenes Revisited	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202104472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202104472	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 Tanifuji Kazuki, Jasniewski Andrew J., Villarreal David, Stiebritz Martin T., Lee Chi Chung, Wilcoxon Jarett, Ohki Yasuhiro, Chatterjee Ruchira, Bogacz Isabel, Yano Junko, Kern Jan, Hedman Britt, Hodgson Keith O., Britt R. David, Hu Yilin, Ribbe Markus W.	4. 巻 13
2. 論文標題 Tracing the incorporation of the "ninth sulfur" into the nitrogenase cofactor precursor with selenite and tellurite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 1228 ~ 1234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-021-00799-8	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 該当する
1. 著者名 Yasuhiro Ohki, Kodai Ishihara, Moeko Yaoi, Mizuki Tada, W. M. C. Sameera, Roger E. Cramer	4. 巻 56
2. 論文標題 A dinuclear Mo ₂ H ₈ complex supported by bulky C ₅ H ₂ tBu ₃ ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 8035-8038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc03274c	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 該当する
1. 著者名 Ishihara Kodai, Araki Yuna, Tada Mizuki, Takayama Tsutomu, Sakai Yoichi, Sameera W. M. C., Ohki Yasuhiro	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of Dinuclear Mo-Fe Hydride Complexes and Catalytic Silylation of N ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 9537 ~ 9546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202000104	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 該当する

1. 著者名 Tanifuji Kazuki, Ohki Yasuhiro	4. 巻 120
2. 論文標題 Metal-Sulfur Compounds in N_2 Reduction and Nitrogenase-Related Chemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 5194 ~ 5251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.9b00544	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 Oberling Marvin, Irran Elisabeth, Ohki Yasuhiro, Klare Hendrik F. T., Oestreich Martin	4. 巻 39
2. 論文標題 Cationic Ru-Se Complexes for Cooperative Si-H Bond Activation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4747 ~ 4753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00719	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 該当する

1. 著者名 Ohki Yasuhiro, Munakata Kenichiro, Matsuoka Yuto, Hara Ryota, Kachi Mami, Uchida Keisuke, Tada Mizuki, Cramer Roger E., Sameera W. M. C., Takayama Tsutomu, Sakai Yoichi, Kuriyama Shogo, Nishibayashi Yoshiaki, Tanifuji Kazuki	4. 巻 607
2. 論文標題 Nitrogen reduction by the Fe sites of synthetic $[Mo_3S_4Fe]$ cubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 86 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-022-04848-1	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 該当する

1. 著者名 Sameera W.M.C., Takeda Youhei, Ohki Yasuhiro	4. 巻 78
2. 論文標題 Transition metal catalyzed cross-coupling and nitrogen reduction reactions: Lessons from computational studies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Adv. Organomet. Chem.	6. 最初と最後の頁 35 ~ 78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/bs.adomc.2022.03.002	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 該当する

1. 著者名 Tanifuji Kazuki, Sakai Yuta, Matsuoka Yuto, Tada Mizuki, Sameera W. M. C., Ohki Yasuhiro	4. 巻 95
2. 論文標題 CO Binding onto Heterometals of [Mo ₃ S ₄ M] (M = Fe, Co, Ni) Cubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1190 ~ 1195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220143	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 該当する

1. 著者名 Tanifuji Kazuki, Jasniewski Andrew J., Lee Chi Chung, Solomon Joseph B., Nagasawa Takayuki, Ohki Yasuhiro, Tatsumi Kazuyuki, Hedman Britt, Hodgson Keith O., Hu Yilin, Ribbe Markus W.	4. 巻 23
2. 論文標題 Incorporation of an Asymmetric Mo-Fe-S Cluster as an Artificial Cofactor into Nitrogenase	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemBioChem	6. 最初と最後の頁 e2022003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cbic.202200384	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 該当する

1. 著者名 Nishimoto Koji, Taue Haruka, Ohji Takehito, Funakoshi Sayaka, Ohki Yasuhiro, Ogasawara Masamichi	4. 巻 24
2. 論文標題 Diastereo- and Enantioselective Metathesis Dimerization/Kinetic Resolution of Racemic Planar-Chiral Vinylferrocenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 7355 ~ 7360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c02888	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 Tanifuji Kazuki, Ohta Shun, Ohki Yasuhiro, Seino Hidetake	4. 巻 475
2. 論文標題 Activation of unsaturated small molecules by bio-relevant multinuclear metal-sulfur clusters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214838 ~ 214838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214838	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15件(うち招待講演 15件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Bio-inspired Cubic Metal-Sulfur Clusters for N ₂ Activation
3. 学会等名 ACS Meeting Spring 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Hydride- or sulfur-supported Fe-containing cluster molecules for nitrogen reduction
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 金属-硫黄クラスターによる小分子変換反応
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会2021年度第4回例会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 金属 - 硫黄クラスター錯体による小分子活性化
3. 学会等名 有機合成化学研究所講演会 (第36回) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 有機金属化学・錯体化学・生化学をつなぐ金属-硫黄クラスター錯体
3. 学会等名 有機合成化学協会第33回若手研究者のためのセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Activation of N ₂ and Small Molecules by Metal-Sulfur Cluster Molecules
3. 学会等名 LHFA virtual seminar（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 自然に学び超える高難度還元反応の触媒開発へ
3. 学会等名 Roadmap to 2050 カーボン・ニュートラル推進連続セミナー 第6回「触媒を用いたグリーンイノベーションへの挑戦」（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 三元系金属-ヘテロ原子化合物による窒素分子の活性化と変換
3. 学会等名 近畿化学協会ヘテロ原子部会第一回懇話会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Nitrogen Activation and Conversion by the Fe Sites of Biomimetic Mo-Fe-S Cubes
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 The very first step toward mimicking the biological nitrogen fixation
3. 学会等名 Sri Lanka Association for the Advancement of Science (SLAAS) webinar "Frontiers in Chemistry" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 立方体型Mo-Fe-Sクラスター錯体による触媒的なN ₂ シリル化反応
3. 学会等名 名古屋大学学際統合物質科学研究機構キックオフシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Bio-inspired Cubic Metal-Sulfur Clusters for N ₂ Activation
3. 学会等名 UNIST-Kyoto Symposium 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Activation and Reduction of N ₂ by Bioinspired Metal-Sulfur Clusters
3. 学会等名 The 19th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ohki
2. 発表標題 Biomimetic [Mo ₃ S ₄ Fe] Cubes for Catalytic N ₂ Silylation
3. 学会等名 10th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大木 靖弘
2. 発表標題 酵素模倣型クラスター錯体の合成と不活性小分子の還元
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2022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			
スリランカ	University of Colombo			