

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810034

研究課題名(和文) 第一遷移系列元素を用いた低原子価多核金属錯体の合成と小分子活性化

研究課題名(英文) Activation of small molecules by multinuclear complexes having low-valent first-row transition metals

研究代表者

畑中 翼 (HATANAKA, Tsubasa)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80595330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：第一遷移系列元素を中心金属として有する多核金属錯体による基質の活性化を達成することを目的に研究を行った。籠型配位子やお椀型配位子等の多座配位子に対して金属イオンを作用させることで、目的とするマンガ、鉄、コバルトの多核錯体を合成できた。また得られた錯体やその還元種を用いることで、二酸化炭素やアゾベンゼンの活性化が可能であることを確認した。さらに単核錯体を用いた検討も同時に行い、配位子の骨格変換を伴う基質活性化が進行することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Activation of small molecules has been studied with multinuclear manganese, iron, and cobalt complexes. We employed cage type and bowl type ligands to synthesize the objective complexes. The multinuclear complexes and their reduced species were found to mediate the reductive activation of carbon dioxide and azobenzene. We also studied the synthesis and reactions of mononuclear manganese, iron, and cobalt complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：鉄 基質活性化 多核錯体 第一遷移系列元素 低原子価 ヒドリド

## 1. 研究開始当初の背景

錯体分子を用いた小分子活性化の研究分野において、マンガン、鉄、コバルトなどの第一遷移系列に属する金属群の研究は他の遷移金属元素と比べ大きく立ち後れている。それは第二、第三遷移系列元素で確立された方法論をそのまま当てはめる研究方法に起因すると考えており、具体的にはマンガン、鉄、コバルトイオンは外部基質との間での多電子の授受を苦手としているにもかかわらず、第二、第三遷移系列の金属を用いる場合と同様に単核もしくは二核錯体で基質活性化を検討していることが問題点として挙げられる。そこで、第一遷移系列元素による新奇な基質活性化を目指す上で、多核金属錯体を用いた検討を行う研究を立案した。

## 2. 研究の目的

本研究では第一遷移系列元素による基質活性化の普遍的な方法論の確立を最終目標とした。また副次的な目標として、反応活性な多核金属錯体の合成法、構造、性質を明らかにすることを掲げた。

なお第一遷移系列の多核錯体の反応としてはカルボニル錯体のものが古くから報告されているが、カルボニル配位子は $\pi$ 酸性度が高く金属中心が低原子価の状態安定化されるため、反応性の低い基質と作用することはない。このことを踏まえ本研究では、カルボニル、ホスフィン等の $\pi$ 酸性配位子を持たない錯体を対象とした。

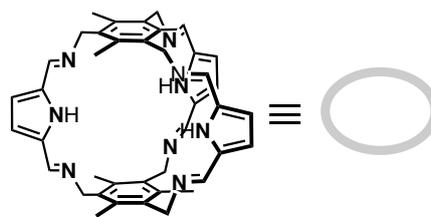
## 3. 研究の方法

マンガン、鉄、コバルトを中心金属に有する反応活性な多核金属錯体の合成およびそれらを用いた基質活性化に向けて以下の検討を実施した。まず多核金属錯体を指向する配位子を設計、合成し、その配位子への金属の取り込みを行い、多核金属錯体を合成した。そして得られた多核錯体を化学還元することで低原子価錯体への誘導を行った。その後種々の基質と作用させることで基質活性化反応を検討した。

## 4. 研究成果

## (1) 籠型配位子を有する錯体

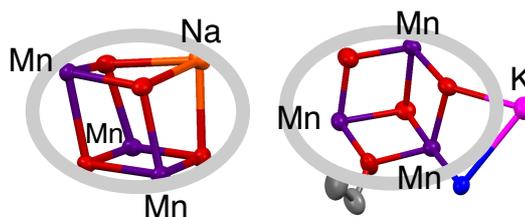
ここでは支持配位子として複数のビス(イミノピロール)部位を有する籠型配位子を用いた多核錯体の合成と反応を検討した。この籠型配位子は、配位部位が籠の内部空間に存在するため、複数の金属イオンを強固に保持できることが期待される。実際に、この籠状の多座配位子を用いた合成を行ったところ、目的とするマンガン、鉄およびコバルトを中心金属として有する三核錯体が合成できることが確認できた。また得られたそれぞれの錯体を用いて生体内反応を模倣する反応の観察や、有機基質の還元反応の開発を行った。以下にその詳細を記す。



## (1)-①酸素発生中心を模倣するマンガン錯体の合成

上記の籠型配位子に対して、塩基として3当量のナトリウムエトキシドを加え、ピロール部位の脱プロトン化を行った。さらに3当量の無水塩化マンガン(II)、4当量のナトリウムエトキシド、3当量の水を順に加えることで、籠型配位子の内部空間にマンガン原子3つおよびナトリウム原子1つを酸素原子4つで架橋したキューバン型クラスターを得た。また、加える塩基をカリウムエトキシドに変更することによって、籠型配位子の外側にカリウムが存在する、オープンキューバン型クラスターを得た。得られた錯体構造の差異はナトリウムイオンとカリウムイオンのイオン半径の差によるものであり、籠型配位子がクラウンエーテルやクリプタンドと同様に、空間的な制限や選択性の機能を有しているためであることが示唆された。

光化学系 II の活性部位である酸素発生中心では、水の酸化分解による酸素発生反応を触媒しているが、近年、X線構造解析によってその構造は1つのカルシウムおよび4つのマンガン酸素原子で架橋したクラスター構造であることが明らかとなった。本研究において得られた、多核マンガン錯体は酸素発生中心の特徴的なキューバン型構造を良く模倣している点で興味深い。



## (1)-②三核鉄錯体の合成

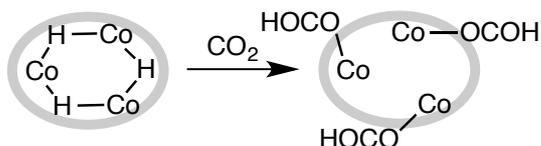
生体内での酵素反応や化学工業での触媒反応において、鉄は複数の金属中心で基質に対して協同的に作用することで、窒素固定化反応などの高難易度の基質変換反応を達成している。ここでは、その機構を明らかにし、また応用するため、籠型配位子を用いて、複数の鉄中心が近傍に存在する錯体の合成およびその性質の評価を行った。

種々条件検討したところ、非極性溶媒に可溶性鉄アミド錯体を用いて合成を行うことで、三核鉄錯体が良好な収率で得られることがわかった。また得られた錯体に対して3当量のチオールまたは水を加えることでチオラート錯体およびヒドロキシ錯体をそれぞれ

れ合成した。これらの錯体の電気化学測定の結果、3Fe(II)~3Fe(III)に対応する非可逆な酸化波と還元波が3つつつ観測され、また連続して3回掃引してもそれらの波の減衰は確認されなかった。この結果から、得られた錯体は容易に酸化することが可能であり、また原子価の変化に応じて構造が大きく変化していることが示唆された。一般に大きな構造変化を伴う酸化還元反応は、それに引き続き分解反応が進行してしまうが、籠型配位子によってクラスターコアの分解が抑制されていることが期待される結果である。

### (1)-③コバルト錯体を用いた二酸化炭素還元

籠型配位子と塩基さらに塩化コバルトを加えることで、三核コバルトクロライド錯体およびコバルトヒドリド錯体を合成した。各種分光測定の結果より、得られた三核コバルトクロライド錯体およびヒドリド錯体の構造を確認した。ヒドリド錯体と二酸化炭素との反応について検討したところ、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR スペクトル測定及び、FT-IR スペクトル測定の結果から、Co-H 結合に二酸化炭素が挿入されたコバルトギ酸錯体の生成が確認できた。コバルト錯体を用いて二酸化炭素の還元を達成した例はまだ限定的であり、興味深い成果であると言える。

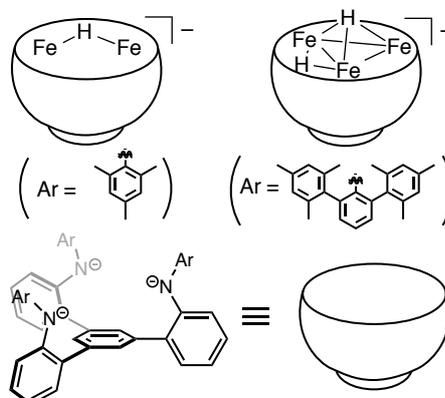


### (2) お椀型配位子を用いた錯体合成

ここでは配位子としてトリアミノアリールベンゼンを用いることとした。この配位子は次の点の特徴として挙げられる；(i) 窒素原子上に導入されたかさ高いアリール基により反応活性なクラスターコアを速度論的に安定化することが期待できる、(ii) アミノ基の脱プロトン化により生じるアミド基は高い電子供与性を有するため、中心金属に高い基質還元能を付与することが可能となる (iii) 配位子の母環のベンゼン環と金属とが相互作用することでクラスターの準安定化が期待できる。これらの特徴を持つ配位子を利用することで多核鉄錯体の合成を行った。さらに、合成した錯体に対してヒドリド試剤を反応させることで錯体の低原子価種への誘導を行った。

具体的には、トリアミノアリールベンゼンに対して塩基を作用させた後に、塩化鉄を加えることで、目的とする多核鉄クロリド錯体を合成した。窒素原子上の置換基によって得られる錯体の核数が異なり、メシチル基の場合二核錯体が得られ、2,6-ジメシチルフェニル基の場合三核錯体が見出された。さらに得られた錯体に対してヒドリド試剤を作用させることで、目的とする低原子

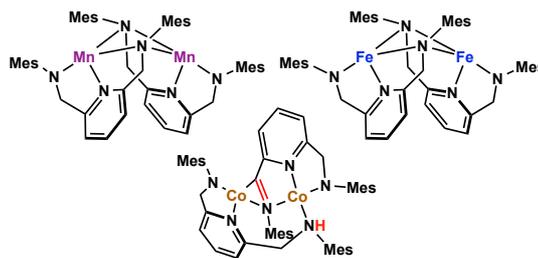
価多核鉄錯体を得ることができた。得られた錯体を用いた小分子活性化反応を検討したところ、アゾベンゼンのN=N二重結合切断が可能であることが分かった。本成果を基に新しい結合切断法の開発につながることを期待される。



### (3) 単核錯体の反応探索

上記(1)で用いた配位子と同等の配位部位を持つ配位子を用いて単核錯体の合成および反応を行い、配位子の性質の解明や単核および多核錯体の反応性の比較を行うことを狙った。

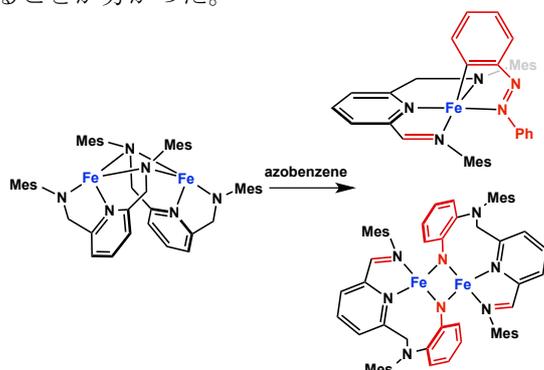
マンガン、鉄、コバルトへの配位子の導入はジシラジド錯体を前駆体として用いた酸塩基反応によって行った。その結果、マンガンと鉄では想定していたビスアミド錯体が見られる一方で、コバルトでは配位子の片側のアミドメチル部位がイミノ基へと変換されることがわかった。後者の反応にはβ-水素脱離が関与していると推測でき、イミノ基が生成することで元々電子豊富である金属中心からイミノ基のπ軌道への逆供与のために生成物が安定化したと考えられる。



得られた鉄二核錯体について、その配位不飽和性と鉄周りの歪んだ配位構造から高い反応性が期待できるため、種々の基質との反応を検討した。ドナー性配位子である DMAP および IMes を反応させると、これらが配位した鉄単核錯体が見出された。しかし、π酸性を有するドナー性配位子である CO や <sup>t</sup>BuNC との反応では、興味深いことに配位子の一部がイミノ基へと変換された鉄0価錯体が見出された。また鉄二核錯体とアゾベンゼンを反応させると、アゾベンゼン中の不活性結合である C-H 結合や N=N 結合の切断を伴った錯体が見出された。得られた錯体の

構造から、これらの反応にも配位子のβ-水素脱離が関与していることが推測される。

以上によりここで得られた錯体は、配位子の高い電子供与性により、高い活性を有しており、種々の安定な基質との反応が可能であることが分かった。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- ① Kojiro Nagata, Tsubasa Hatanaka, Kensuke Fukui, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, Kiyoshi Tsuge, Hideki Masuda, Yasuhiro Funahashi, Tricopper(I) Complexes Encapsulating a  $\{Cu_3X_3\}$  Core Structure (X = Cl, Br, and I) in a Polyaza Cryptand, *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 45, No.5, 2016, 541-543, DOI: 10.1246/cl.160105
- ② Shuichi Nakamura, Ayaka Toda, Masahide Sano, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi, Organocatalytic Enantioselective Conjugate Addition of Malonic Acid Half Thioesters to Coumarin-3-carboxylic Acids Using N-Heteroarenesulfonyl Cinchona Alkaloid Amides, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 査読有, Vol. 358, No.7, 2016, 1029-1034, DOI: 10.1002/adsc.201600040
- ③ Masaru Kondo, Tomoki Nishi, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi, Shuichi Nakamura, Catalytic Enantioselective Reaction of  $\alpha$ -Aminoacetonitriles Using Chiral Bis(imidazoline) Palladium Catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, Vol. 54, No.28, 2015, 8198-8202, DOI: 10.1002/anie.201503098
- ④ Masaru Kondo, Natsumi Kobayashi, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi, Shuichi Nakamura, Catalytic Enantioselective Reaction of  $\alpha$ -Phenylthioacetonitriles with Imines Using Chiral Bis(imidazoline)-Palladium Catalysts, *Chemistry-A European Journal*, 査読有, Vol. 21, No. 25, 2015, 9066-9070, DOI: 10.1002/chem.201501351
- ⑤ Daisuke Nakane, Yuko Wasada-Tsutsui, Yasuhiro Funahashi, Tsubasa Hatanaka, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda, A Novel Square-Planar Ni(II) Complex with an Amino-Carboxamido-Dithiolato-Type Ligand

as an Active-Site Model of NiSOD, *Inorganic Chemistry*, 査読有, Vol. 53, No. 13, 2014, 6512-6523,

DOI: 10.1021/ic402574d

- ⑥ Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Coupling of an N-Heterocyclic Carbene on Iron with Alkynes to Form  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Diimine Ligands *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, Vol. 53, No. 10, 2014, 2727-2729, DOI: 10.1002/anie.201309021
- ⑦ Takayoshi Hashimoto, Ryoko Hoshino, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Dinuclear Iron(0) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes, *Organometallics*, 査読有, Vol.33, No. 4, 2014, 921-929, DOI: 10.1021/om401039z

〔学会発表〕(計 28 件)

- ① 和田武蔵、永田光知郎、畑中 翼、船橋靖博、「ビスイミノピロール部位を有する籠型配位子を用いた三核鉄錯体の合成」、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 24 日(木)~3 月 27 日(日)、同志社大学(京都府京田辺市)
- ② 楠本匡章、畑中 翼、船橋靖博、「二座および三座イミノピロール配位子を用いたマンガン錯体の合成と性質」、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 24 日(木)~3 月 27 日(日)、同志社大学(京都府京田辺市)
- ③ K. Nagata, T. Hatanaka, T. Inomata, T. Ozawa, M. Hideki, Y. Funahashi 「Synthesis and Reactivity of Tricopper Complexes Encapsulated in a Cryptand containing Bisaminomethyl Pyridyl Groups」、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 24 日(木)~3 月 27 日(日)、同志社大学(京都府京田辺市)
- ④ 世永秀平、丹下晃介、畑中 翼、船橋靖博、「籠状分子の内部空間に構成されたキューバン型マンガンクラスターの性質」、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 24 日(木)~3 月 27 日(日)、同志社大学(京都府京田辺市)
- ⑤ 原 佳那恵、畑中 翼、船橋靖博、「籠型配位子内に包接させたルテニウムテルピリジル部位の発光挙動に対する立体効果」、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 24 日(木)~3 月 27 日(日)、同志社大学(京都府京田辺市)
- ⑥ 増田紘之、小田康平、畑中 翼、船橋靖博、「環状配位子内にルテニウムテルピリジン部位を導入した異種金属錯体の合成」、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 24 日(木)~3 月 27 日(日)、同志社大学(京都府京田辺市)
- ⑦ S. Yonaga, K. Tange, T. Hatanaka, Y. Funahashi, 「Synthesis of multinuclear manganese complexes having a cage-type

- ligand: Structural models of oxygen evolving center], The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 平成 27 年 12 月 15 日(火)~12 月 20 日(日), Honolulu (USA)
- ⑧ T. Higashi, T. Hatanaka, Y. Funahashi, 「Synthesis of first-row transition metal complexes with bis(aminomethyl)pyridine ligands and reactions of the iron complex involving beta-hydrogen elimination」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 平成 27 年 12 月 15 日(火)~12 月 20 日(日), Honolulu (USA)
- ⑨ K. Hara, T. Hatanaka, Y. Funahashi, 「Effect of cavity size toward photochemical properties of a ruthenium(II) terpyridyl group encapsulated in cage-type ligands」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 平成 27 年 12 月 15 日(火)~12 月 20 日(日), Honolulu (USA)
- ⑩ K. Nagata, T. Hatanaka, T. Inomata, T. Ozawa, M. Hideki, Y. Funahashi, 「Synthesis and spectroscopic characterization of a cryptate complex of tricopper-peroxo as a biomimetic model of multicopper oxidase」 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 平成 27 年 12 月 15 日(火)~12 月 20 日(日), Honolulu (USA)
- ⑪ Y. Funahashi, K. Nagata, T. Hatanaka 「Biomimetic model studies on dicopper peroxo species using a pre-organized ligand」 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 平成 27 年 12 月 15 日(火)~12 月 20 日(日), Honolulu (USA)
- ⑫ Y. Funahashi, K. Hara, S. Yonaga, K. Nagata, T. Hatanaka 「Utilization of cage-type ligands for photochemical and oxygen-converting transition metal complexes」 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 平成 27 年 12 月 15 日(火)~12 月 20 日(日), Honolulu (USA)
- ⑬ 世永秀平、丹下晃介、畑中 翼、船橋靖博 「酸素発生中心の構造モデルを目指したキューバン型 マンガンクラスターの合成と性質」、錯体化学会第 65 回討論会、平成 27 年 9 月 21 日(月)~9 月 23 日(水)、奈良女子大学 (奈良県奈良市)
- ⑭ 原 佳那恵、畑中 翼、船橋靖博 「籠型配位子内に導入したルテニウムテルピリジル部位の発光挙動に対する立体効果」錯体化学会第 65 回討論会、平成 27 年 9 月 21 日(月)~9 月 23 日(水)、奈良女子大学 (奈良県奈良市)
- ⑮ 永田光知郎、畑中 翼、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹、船橋靖博 「クリプタンド内部で金属間距離を規制した三核銅錯体の合成および反応性」、錯体化学会第 65 回討論会、平成 27 年 9 月 21 日(月)~9 月 23 日(水)、奈良女子大学 (奈良県奈良市)
- ⑯ 東 智之、畑中 翼、船橋靖博 「ビス(アミノメチル)ピリジン配位子を用いた第一遷移系列錯体の合成と反応」第 62 回有機金属化学討論会、平成 27 年 9 月 7 日(月)~9 月 9 日(水)、関西大学 (大阪府吹田市)
- ⑰ 原 佳那恵、畑中 翼、船橋靖博 「ルテニウムテルピリジル部位を有する包接化合物の空間制御による発光挙動の変化」、第 27 回配位化合物の光化学討論会、平成 27 年 8 月 7 日(金)~8 月 9 日(日)、あいぽーと佐渡 (新潟県佐渡市)
- ⑱ K. Nagata, T. Hatanaka, Y. Funahashi 「Conversion of Dicopper Dioxygen Complexes with an Axial Coligand」 "Metals in Biology" in Wako, 平成 27 年 6 月 16 日(火)~6 月 17 日(水)、理化学研究所 (埼玉県和光市)
- ⑲ K. Nagata, T. Hatanaka, K. Fukui, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, Y. Funahashi 「Tricopper Clusters Assembled with a Cryptand for Synthetic Model Studies on Multicopper Oxidase and Its Reactivity」 "Metals in Biology" in Wako, 平成 27 年 6 月 16 日(火)~6 月 17 日(水)、理化学研究所 (埼玉県和光市)
- ⑳ 世永秀平、丹下晃介、畑中 翼、船橋靖博 「酸素発生中心の構造モデルとして籠型配位子内に構築した多核マンガン錯体の性質」、第 25 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム (SRM2015)、平成 27 年 5 月 30 日(土)~5 月 31 日(日)、長崎大学 (長崎県長崎市)
- ㉑ 原 佳那恵、畑中 翼、船橋靖博 「籠型配位子に包接されたルテニウムテルピリジル錯体の合成と性質」日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26 日(木)~3 月 29 日(日)、日本大学 (千葉県船橋市)
- ㉒ 世永秀平、丹下晃介、畑中 翼、船橋靖博 「酸素発生中心の構造モデルとなる籠型配位子を用いた多核マンガン錯体の合成」日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26 日(木)~3 月 29 日(日)、日本大学 (千葉県船橋市)
- ㉓ 永田光知郎、畑中 翼、福井健佑、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹、船橋靖博 「マルチ銅酸化酵素のペルオキシ中間体モデルとなる多核銅酸素錯体の合成」、日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26 日(木)~3 月 29 日(日)、日本大学 (千葉県船橋市)
- ㉔ 東 智之、畑中 翼、船橋靖博 「ビス(アミノメチル)ピリジン配位子を用いた第一遷移系列錯体の合成」、日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26 日(木)~3 月 29 日(日)、日本大学 (千葉県船橋市)
- ㉕ 永田光知郎、畑中 翼、岩崎友哉、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹、船橋靖博 「籠

状多座アミン配位子を用いた多核銅錯体の合成と酸素活性化」、錯体化学会第 64 回討論会、平成 26 年 9 月 18 日(木)～9 月 20 日(土)、中央大学(東京都文京区)

- ②⑥ 世永秀平、丹下晃介、畑中 翼、舩橋靖博「籠型配位子を用いた酸素発生中心の構造モデルとなる多核マンガン錯体の合成」、錯体化学会第 64 回討論会、平成 26 年 9 月 18 日(木)～9 月 20 日(土)、中央大学(東京都文京区)
- ②⑦ 原 佳那恵、畑中 翼、舩橋靖博、「籠型配位子に内包したルテニウムテルピリジル錯体の合成」、錯体化学会第 64 回討論会、平成 26 年 9 月 18 日(木)～9 月 20 日(土)、中央大学(東京都文京区)
- ②⑧ K. Nagata, T. Hatanaka, Y. Iwasaki, K. Fukui, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, Y. Funahashi, 「Reduction of Dioxygen by Bi- and Trimetallic Copper complexes with a Cage Type Ligand」, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41),平成 26 年 7 月 21 日(月)～7 月 25 日(金), Singapore (Singapore).

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/funahashi/hatanaka.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

畑中 翼 (HATANAKA, Tsubasa)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：80595330

### (2) 研究協力者

以下すべて研究室所属の学生  
永田 光知郎 (NAGATA, Kojiro)  
丹下 晃介 (TANGE, Kosuke)  
原 佳那恵 (HARA, Kanae)  
東 智之 (HIGASHI, Tomoyuki)  
世永 秀平 (YONAGA, Shuhei)  
楠本 匡章 (KUSUMOTO, Masaaki)  
和田 武蔵 (WADA, Musashi)  
河原 和哉 (KAWAHARA, Kazuya)  
増田 紘之 (MASUDA, Hiroyuki)