

ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼモデル錯体による水素 および酸素分子の活性化

木島, 崇宏

<https://doi.org/10.15017/1806982>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

九州大学大学院工学府
物質創造工学専攻

博士論文

ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼモデル錯体による
水素および酸素分子の活性化

木島 崇宏

2017

目次

第 1 章 緒言	1
1-1. 序	1
1-2. 水素分子の活性化	1
1-3. NiFe ヒドロゲナーゼ	2
1-4. NiFe ヒドロゲナーゼのモデル研究	4
1-5. 本論文の構成	6
1-6. 参考文献	10
第 2 章 NiFe ヒドロゲナーゼモデル錯体を用いた酸素分子の活性化	12
2-1. 序	13
2-2. 実験	15
2-2-1. 試薬および測定機器	15
2-2-2. 錯体の合成法	16
2-2-3. 速度論的測定 (錯体 1e から錯体 3e の生成反応)	17
2-2-4. 3e (または ^{18}O -labeled 3e) と $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (または H_2O_2) の反応	18
2-2-5. 1e ^{MeCN} と $^{18}\text{O}_2$ からの H_2^{18}O の生成	18
2-2-6. ^{18}O -labeled 3e からの H_2^{18}O の生成	18
2-2-7. Koutecky-Lecich プロット	18
2-2-8. 回転ディスクボルタンメトリー (3e による O_2 の還元反応)	19
2-2-9. X 線構造解析	19
2-3. 結果と考察	20
2-3-1. 錯体の合成と同定	20
2-3-2. NiFe 錯体による O_2 の活性化	24
2-3-3. 3e による O_2 の還元	29

2-4. 結論	31
2-5. 参考文献	32
第3章 有機金属 Ru 錯体による酸素分子の活性化と C-H 結合酸化反応機構の解明	34
3-1. 序	35
3-2. 実験	36
3-2-1. 試薬および測定機器	36
3-2-2. 錯体の合成法	37
3-2-3. 6 と NaBH ₄ または NaBD ₄ の反応	38
3-2-4. X 線構造解析	38
3-3. 結果と考察	39
3-3-1. 錯体の合成、定性、および構造解析	39
3-3-2. 4 と O ₂ の反応による 5 の生成と、 5 の定性、構造解析	41
3-3-3. 5 の分子内酸化による 6 の生成	44
3-3-4. 6 と NaBH ₄ の反応による 4 の再生	46
3-3-5. プロトン共役電子移動による分子内酸化反応	47
3-4. 結論	48
3-5. 参考文献	49
第4章 配位子効果の制御による水素および酸素分子の選択的活性化	51
4-1. 序	52
4-2. 実験	54
4-2-1. 試薬および測定機器	54
4-2-2. 錯体の合成	54
4-2-3. 1a-1c による H ₂ の活性化とヒドリド錯体 (2a-2c) の生成	56
4-2-4. 1a-1c による D ₂ の活性化とジウテリド錯体	

(D-labeled 2a–2c) の生成	57
4-2-5. 1d 、 1e による O ₂ の活性化とペルオキシド錯体 (3d 、 3e) の生成	57
4-2-6. 1d 、 1e による ¹⁸ O ₂ の活性化と ¹⁸ O ラベル化 ペルオキシド錯体 (¹⁸ O-labeled 3d 、 ¹⁸ O-labeled 3e) の生成	58
4-2-7. 速度論的解析	58
4-2-8. 電気化学的測定	59
4-2-9. X 線構造解析	59
4-3. 結果と考察	60
4-3-1. 錯体の合成、定性分析、および構造解析	60
4-3-2. 1a–1c による H ₂ の活性化および 1d–1e による O ₂ の活性化	60
4-3-3. 1a–1c による H ₂ の活性化反応の速度論的解析	63
4-3-4. 1d および 1e による O ₂ の活性化反応の速度論的解析	70
4-4. 結論	74
4-5. 参考文献	76
第 5 章 結語	77
発表論文目録	80
謝辞	81

第1章 緒言

1-1. 序

近代以降における化石燃料の急激な消費拡大は、その枯渇問題だけではなく、大気汚染や地球温暖化などの社会問題を引き起こしてきた。環境調和型エネルギーへの転換が叫ばれるようになって久しいが、依然として化石燃料ベースの経済・産業構造から脱却できていない。クリーンなエネルギー媒体である水素 (H_2) は、自動車業界を始めとする多くの産業分野において、次世代のエネルギーインフラの根幹を成すものとして見なされている。特に近年においては、燃料電池車および住宅用の燃料電池発電システムの市販化や、政府による普及支援など、将来の「水素エネルギー社会」を想定した先行投資が活発である。この産業界・エネルギー業界における新潮流は、「水素エネルギー革命」の幕開けを告げるものである。

しかし、水素エネルギー社会実現のためには、技術的に解決すべき課題が存在する^{1,2)}。特に、水蒸気改質を用いないクリーンな水素製造の実現や、希少・高価な白金に代替する水素酸化触媒の発明といった、基盤技術のブレークスルーが不可欠である。また、水素ステーションなどのインフラ整備も重要であるが、基盤技術に課題を抱えた現状では、積極的な投資誘致は期待できない。したがって、黎明期の水素エネルギー革命を確実に軌道に乗せるためには、技術革新に向けた研究開発を一層推進する必要がある。本論文では、重要課題の1つである、「白金代替水素酸化触媒の開発」を主題に据える。

1-2. 水素分子の活性化

燃料電池や水素化反応など、水素分子 (H_2) をデバイスや工業反応に利用するためには、H-H結合を開裂する必要がある (図 1-1)²⁾。H-H結合の開裂方法には、ホモリティックな開裂 (式 1) およびヘテロリティックな開裂 (式 2) が存在し、それぞれが必要とするエネルギーは異なっている (表 1-1)。表 1-1 に示した通り、これらの開裂反応はエネルギー的に不利であり、反応を進行するには触媒を用いて活性化エネルギーを下げる (活性化する) 必要がある。

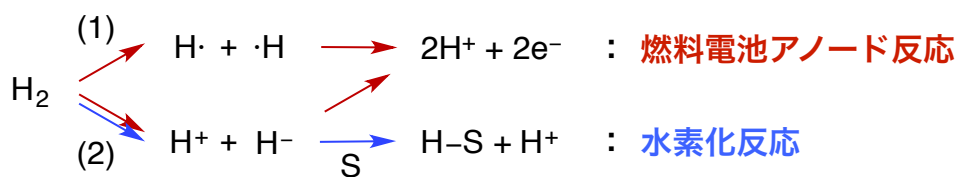


図 1-1 水素分子の活性化と応用方法.

表 1-1 気相中または各種溶媒中における、H-H 結合の開裂に必要なエネルギー

	ホモリティックな開裂 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$ (式 1) $:\Delta_f G^\circ(2\text{H}\cdot)$ (kJ/mol)	ヘテロリティックな開裂 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ (式 2) $:\Delta_f G^\circ(\text{H}^+ \text{H}^-)$ (kJ/mol)
気相	406.6 ^{3a-c)}	1642 ^{3c, 3d)}
水	442.0 ^{3a-c)}	176 ^{3c, 3d)}
アセトニトリル	433.4 ^{3a, 3b)}	318.3 ^{3d)}

表 1 に示したように、ヘテロリティックな開裂は、ホモリティックな開裂よりエネルギー的に有利である。白金などの固体触媒は、H-H 結合をホモリティックに開裂する。一方自然界では、 H_2 酸化酵素ヒドロゲナーゼ (H_2ase) が、H-H 結合をヘテロリティックに開裂している。つまり、生物は水素代謝のために、理にかなった H_2 活性化方法を選択していると言える。実際に、アノード触媒として H_2ase を使用した燃料電池が、一時的ではあるが、白金触媒の燃料電池より高い発電効率を示している⁴⁾。この事実は、 H_2ase が白金を上回る触媒の潜在性を秘めていることを示している。したがって、 H_2ase についての知見を深めることは、白金代替 H_2 酸化触媒を開発する上で重要である。

1-3. NiFe ヒドロゲナーゼ

ヒドロゲナーゼ (H_2ase) は、微生物が水素代謝を行う過程で重要な役割を担っている⁵⁾。 H_2ase は活性中心の金属原子によって、鉄ヒドロゲナーゼ、およびニッケル-鉄ヒドロゲナーゼ ($[\text{NiFe}]\text{H}_2\text{ase}$) に分類される。どちらの H_2ase も H_2 の可逆的な酸化還元反応を触媒するが、 $[\text{NiFe}]\text{H}_2\text{ase}$ では H_2 酸化反応が優勢である。本論文は、水素酸化触媒に

焦点を当てているため、ここでは [NiFe]H₂ase についてのみ詳細を述べる。

[NiFe]H₂ase は、中心金属である Ni と Fe が、システイン残基由来の 2 つのチオレートで架橋された二核構造をとっている (図 1-2a)⁶⁾。Ni に対し、更に 2 つのチオラートが配位し、Fe に対して 2 つの CN および 1 つの CO が配位している。図 1-2a における配位子 X は、H₂O、OH⁻、O²⁻ などであるとされている。H₂ を活性化する際は、配位子 X のサイトに H₂ が配位すると推定される。また、[NiFe]H₂ase の活性中心は様々な酸化状態をとる (図 1-2b)。水素を活性化した状態においては、配位子 X がヒドリドイオンになると考えられている (Ni-R 状態)。CO 存在下では、Ni の空配位座に CO が配位することによって水素活性が阻害される (Ni-CO 状態)。

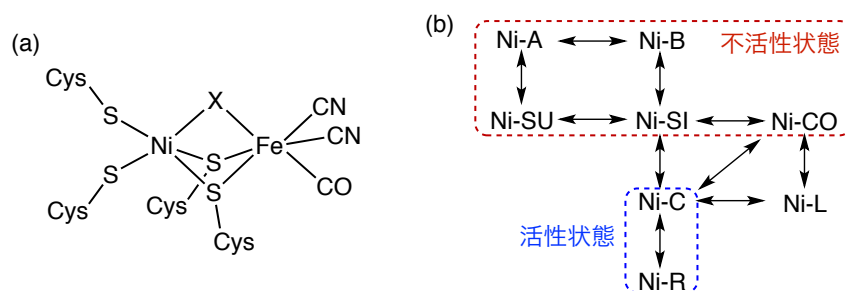


図 1-2 [NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心と酸化還元状態. (a) 活性中心の構造. X = H₂O、OH⁻、O²⁻. (b) 各種酸化還元状態.

また、[NiFe]H₂ase には O₂ 存在下においても活性を維持するサブクラスが存在し、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase と呼称されている⁷⁾。その O₂ 耐性機構は、以下の 2 種類が提唱され、検証が行われてきた。1 つ目は、O₂ を物理的に遮断して活性中心を保護する機構である。分子が [NiFe]H₂ase の活性中心へアクセスする際にはガスチャネルを経由する (図 1-3a)。O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase のチャネルには、通常型には存在しない比較的大きな残基 (フェニルアラニンとイソロイシン) が存在し、この部分が O₂ を遮断する機能を担っているという報告がある^{8a)}。しかし現在は、この説は主流ではなくなりつつある。2 つ目は、O₂ を還元することで活性を再生する機構である。近年、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase が O₂ を還元して H₂O や H₂O₂ を生成するという報告がなされた⁹⁾。具体的な反応機構は明らかとなっていないが、O₂ によって酸化を受けた活性中心に対し、近傍の Fe-S クラスタ

ーが電子を供与して、元の状態を再生するという説が有力である (図 1-3)。鉄硫黄クラスターが通常型 (4Fe4S) と O₂ 耐性型 (4Fe3S) で異なることや、酸化剤の添加による鉄硫黄クラスターの変形がメカニズムの根拠とされている (図 1-4)¹⁰。しかし、O₂還元反応の中間体などの、反応機構の議論を行う上で重要な情報は明らかとなっていない。

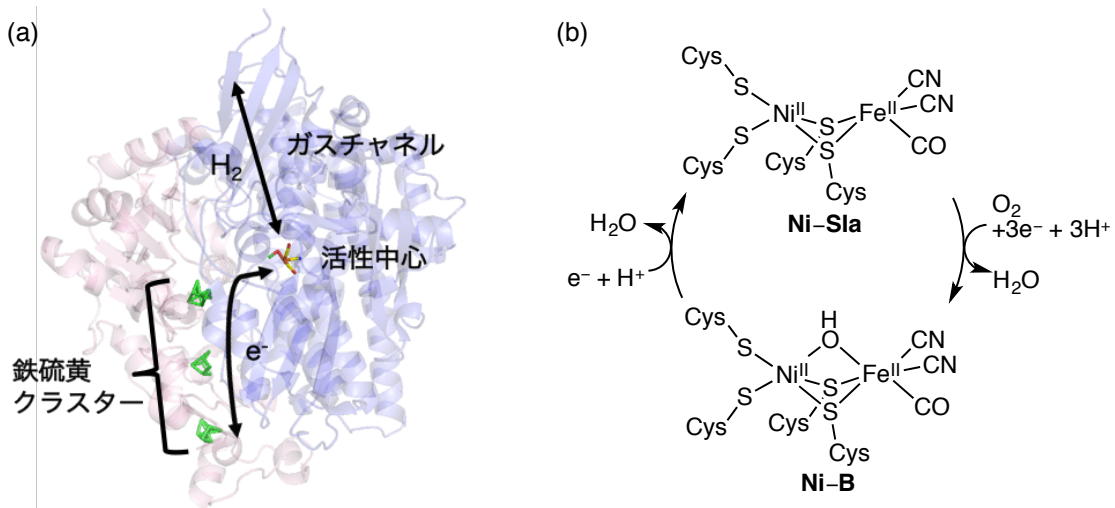


図 1-3 [NiFe]ヒドロゲナーゼの結晶構造と O₂還元メカニズム. (a) [NiFe]ヒドロゲナーゼの結晶構造. ガスチャネルを介して分子が活性中心へと移動し、鉄硫黄クラスターを介して電子が移動する. (b) 酸素耐性ヒドロゲナーゼによる O₂還元メカニズム.

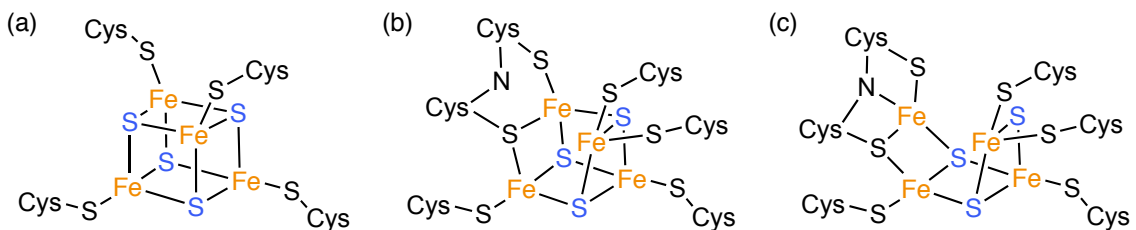


図 1-4 通常型ヒドロゲナーゼと酸素耐性ヒドロゲナーゼの鉄硫黄クラスターの構造比較. (a) 通常型の鉄硫黄クラスター (4Fe4S) の構造. (b) 酸素耐性ヒドロゲナーゼの鉄硫黄クラスター (4Fe3S) の構造. (c) b の酸化型の構造.

1-4. NiFe ヒドロゲナーゼのモデル研究

1995 年に [NiFe]H₂ase の結晶構造が明らかにされたのを皮切りに、活性中心の構造を

模倣した多くのモデル錯体が報告されてきた¹¹⁾。しかし、その多くが H_2 や O_2 を活性化する機能を持たない錯体であり、 H_2 酸化反応を触媒するモデル錯体が 2007 年に初めて報告されるまでに、12 年の歳月を要した (図 4-a)^{11e)}。小江らによって開発された NiRu 錯体は、水中・常温常圧という温和な条件で H_2 活性化が可能である。さらに同グループは、2013 年に NiFe モデル錯体による H_2 活性化反応を達成している (図 1-5b)^{11g)}。これらの H_2 活性化メカニズムについては、第 4 章において詳細に説明する。

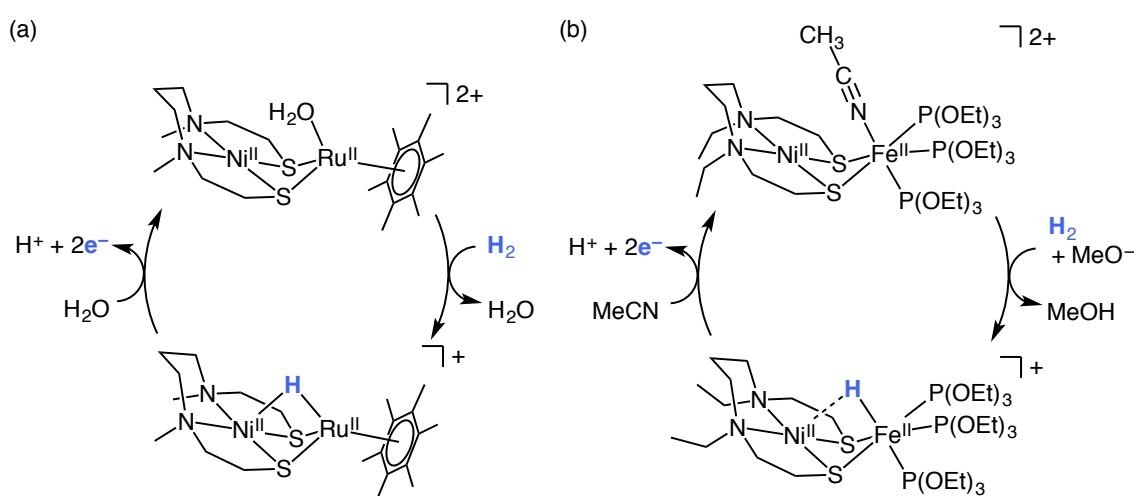


図 1-5 モデル錯体による H_2 酸化反応. (a) NiRu モデル錯体による H_2 酸化サイクル. (b) NiFe モデル錯体による H_2 酸化サイクル.

O_2 活性化反応を行うモデル錯体は、2003 年に Rauchfuss らによって報告された (図 1-6a)^{12a)}。この NiRu モデル錯体は、 O_2 を活性化して NiRu ペルオキシド錯体を形成する。小江らも 2012 年に NiRu 錯体を用いたモデル研究を報告しており、Rauchfuss らのモデルと同様に、NiRu ペルオキシド錯体を形成することを明らかにしている (図 1-6b)^{12b)}。さらに NiRu ペルオキシド錯体は、外部電子源・プロトン源の存在下において、配位酸素分子を還元して H_2O を生成することが報告されている。しかし、これまで O_2 還元メカニズムのモデル研究は、NiRu 錯体を用いた例しか報告されていない。詳細かつ厳密なメカニズムの議論を行うためには、生体と同様の NiFe 錯体を用いたモデル研究が必要である。

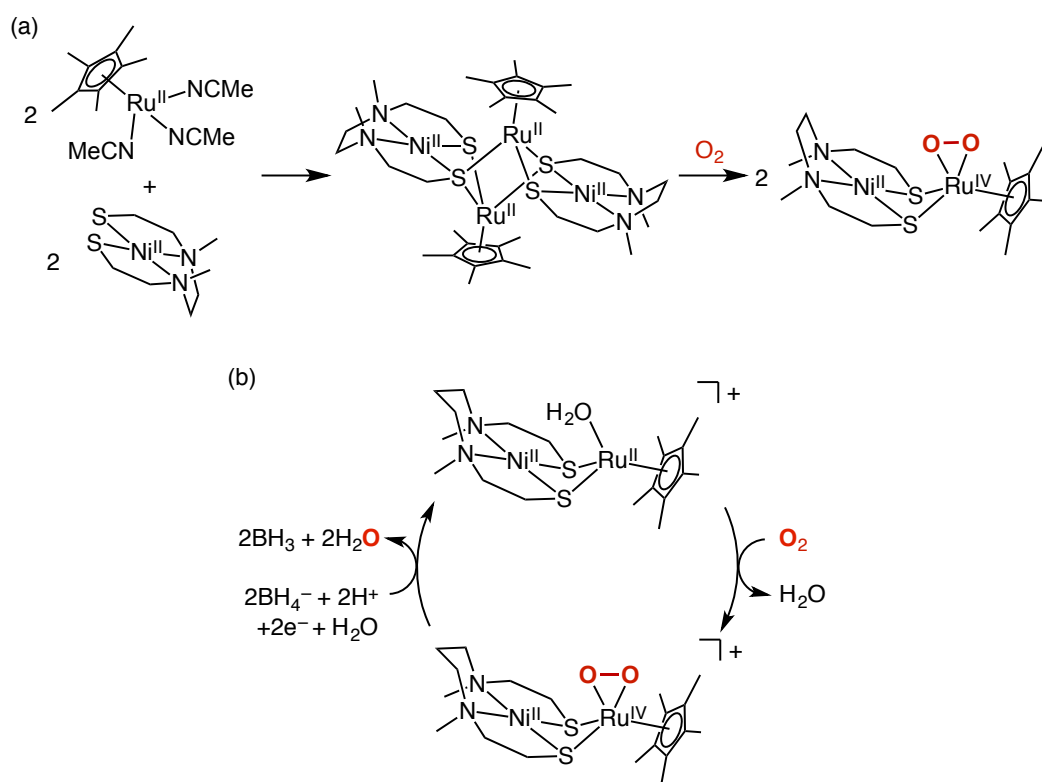


図 1-6 モデル錯体による O₂ 還元反応. (a) NiRu 錯体による O₂ の活性化反応. (b) NiRu 錯体による O₂ 還元サイクル.

1-5. 本論文の構成

本論文では、[NiFe]H₂ase のモデル研究において、これまで行われてこなかった研究領域を議論する (表 1-2)。基本構成は、O₂ 耐性[NiFe]H₂ase モデル錯体による O₂ 還元メカニズムの検証 (第 2-3 章)、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase モデル錯体による H₂ 及び O₂ 活性化反応の速度論解析 (第 4 章) となっている。

第 2 章では、O₂ 耐性[NiFe]H₂ase の O₂ 還元システムに着目した。1-2 で述べた通り、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase の触媒する O₂ 還元反応は、酵素化学的・触媒化学的に注目を集めている。モデル錯体による反応中間体の単離・分析は、反応メカニズムの解明に重要であるが、NiFe 錯体を用いたモデル研究は、これまで行われていない。本研究では、NiFe 錯体による O₂ 耐性 H₂ase のモデル研究を行った。反応中間体の構造解析や詳細な分光分析を行うことにより、[NiFe]H₂ase の O₂ 還元メカニズムを議論した。

第 3 章では、第 2 章の NiFe 酸素錯体が O₂ を還元して H₂O を生成する反応に着目した。この反応は、O₂ を H₂O へと選択的に還元しており、H₂O₂ が生成する副反応は起こ

表 1-2 [NiFe]H₂ase モデル研究の現状. 網掛けの部分が本論文の内容である.

	H ₂ 酸化錯体	H ₂ 酸化の熱力学的解析	O ₂ 還元錯体	O ₂ 還元熱力学的解析
NiRuモデル	1 例 ^{1d)}	1 例 ^{12c)}	2 例 ¹²⁾	1 例 ^{12c)}
NiFeモデル	2 例 ^{11e, 11g)}	0 例	0 例	0 例

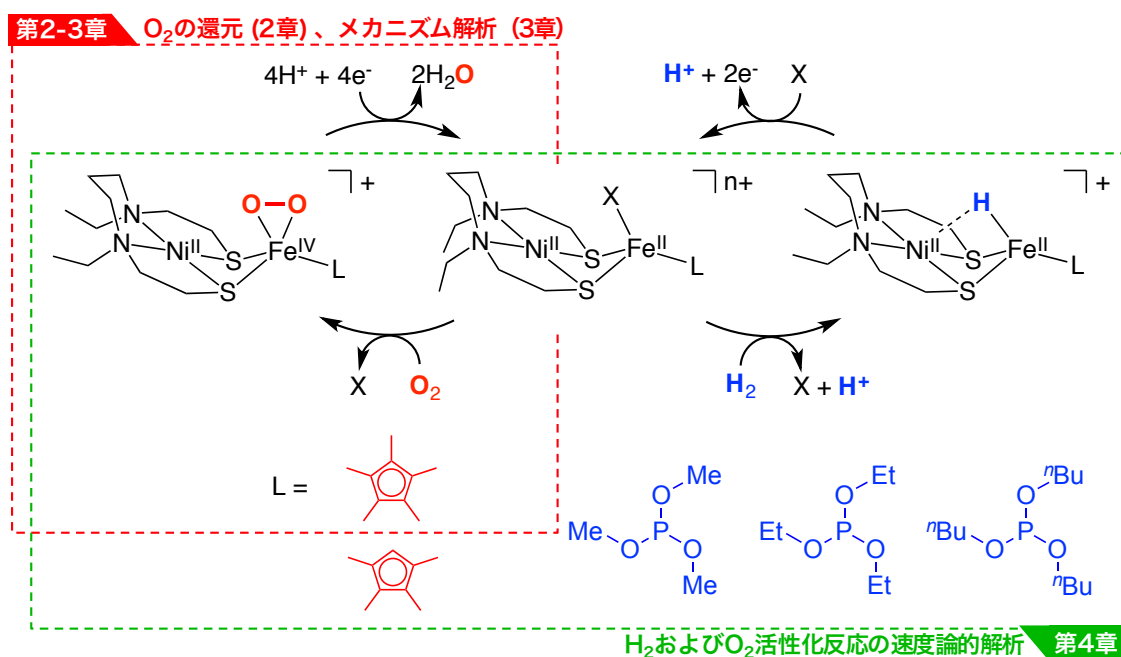


図 1-7 本研究の概要.

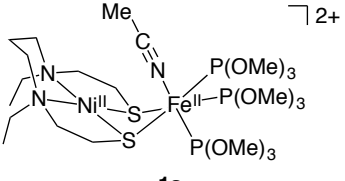
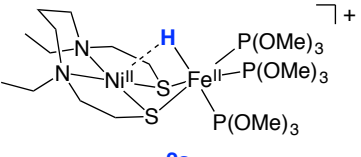
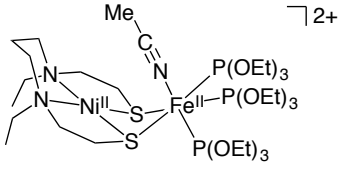
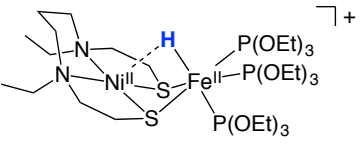
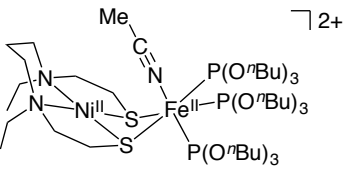
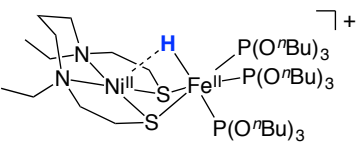
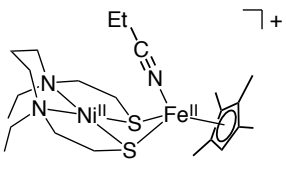
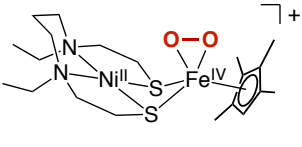
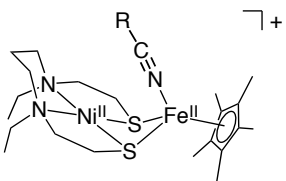
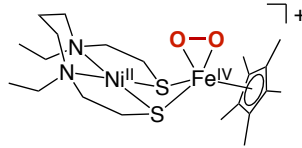
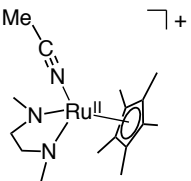
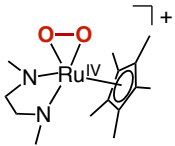
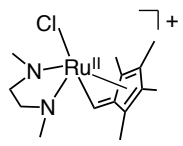
らない (第 2 章参照)。また、過去の NiRu 錯体の系においても類似の反応が報告されているが、これらの反応の詳細なメカニズムは解明されていない。本研究では、より単純かつ安定なモデルとして Ru 単核錯体を選択し、反応中間体の単離に成功した。中間体の構造解析や詳細な分光分析によって、有機金属酸素錯体が O₂ を還元するメカニズムを詳細に解析した。

第 4 章では、NiFe 錯体の配位子効果による H₂ 及び O₂ 活性化反応の制御と、それらの反応の速度論的解析を行う。これまで、NiRu モデル錯体の配位子効果を制御して、H₂ および O₂ の活性化を選択的・連続的に制御を行った研究は存在する。しかし、中心金属として Fe ではなく Ru を用いている点や、H₂ に対する飽和挙動が [NiFe]H₂ase と異なる

点から、O₂ 耐性[NiFe]H₂ase のモデル系として単純比較ができない。本研究では、自然界と同様の NiFe 錯体を用いて、より詳細・厳密に反応機構の検証を行った。速度論的解析により、鉄配位子の立体的・電子的効果と反応速度の相関や、活性化反応の熱力学パラメーターを明らかにした。

第 5 章では、得られた結果を総括し、本論文の意義と今後の展望を述べる。

表 1-3 本論文で用いた錯体の一覧.

Ni-S1a モデル		Ni-R モデル		
	1a		2a	
	1b		2b	
	1c		2c	
Ni-S1a モデル		OBS モデル		フルベン錯体
	1d		3d	
	R: Et (1e) Me (1e ^{MeCN})		3e	
	4		5	
				6

1-6. 参考文献

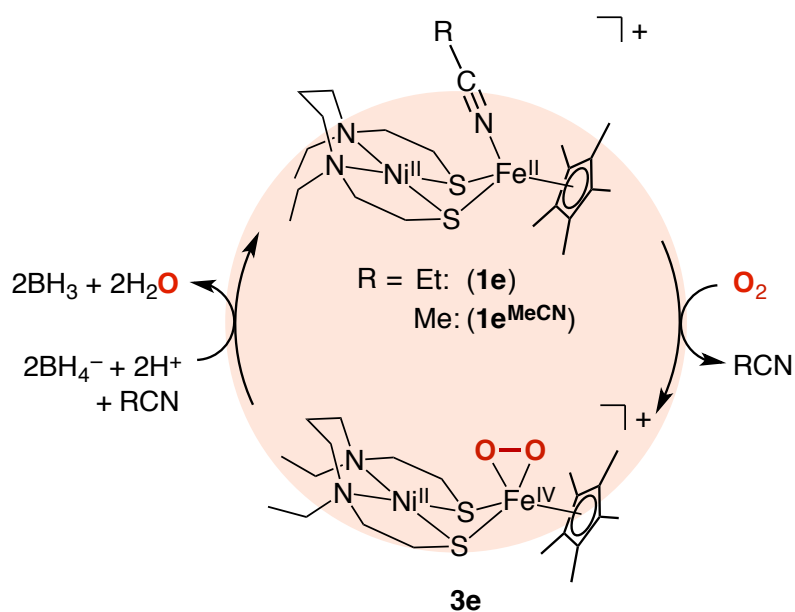
- 1 (a) R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3952. (b) D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767. (c) F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294.
- 2 (a) R. Cammack, M. Frey, R. Robson, *Hydrogen as a Fuel: Learning from Nature* (Taylor and Francis, London, **2001**). (b) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.
- 3 (a) D. D. M. Wayner, V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 287. (b) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6109. (c) C. Creutz, M. H. Chou, H. Hou, J. T. Muckerman, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9809. (d) C. J. Curtis, A. Miedaner, W. W. Ellis, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1918.
- 4 T. Matsumoto, S. Eguchi, H. Nakai, T. Hibino, K.-S. Yoon, S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8895.
- 5 (a) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245. (b) F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100. (c) J. W. Tye, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 16911.
- 6 A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580.
- 7 (a) J. Fritsch, P. Scheerer, S. Frielingsdorf, S. Kroschinsky, B. Friedrich, O. Lenz, C. M. T. Spahn, *Nature* **2011**, *479*, 249. (b) Y. Shomura, K.-S. Yoon, H. Nishihara, Y. Higuchi, *Nature* **2011**, *479*, 253.
- 8 (a) L. Kleihues, O. Lenz, M. Bernhard, T. Buhrke, B. Friedrich, *J. Bacteriol.* **2000**, *182*, 2716. (b) T. Buhrke, O. Lenz, N. Krauss, B. Friedrich, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 23791.
- 9 (a) P. Wulff, C. C. Day, F. Sargent, F. A. Armstrong, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 6606. (b) J. Fritsch, O. Lenz, B. Friedrich, *Nat. Rev. Microbiol.* **2013**, *11*, 106. (c) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081.
- 10 K. Grubel, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3308.
- 11 (a) C. H. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2390. (b) S. Canaguier, V. Artero, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2008**, 315. (c) C. Tard, C. J.

- Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245. (d) Z. L. Li, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8950. (e) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science* **2007**, *316*, 585. (f) S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science* **2013**, *339*, 682. (g) B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942. (h) B. C. Manor, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11895.
- 12 (a) M. A. Reynolds, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2003**, *22*, 1619. (b) K. Kim, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakai, S. Ogo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1394. (c) K. Kim, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Ogo, *Organometallics* **2013**, *32*, 79.

第2章 NiFe ヒドロゲナーゼモデル錯体を用いた酸素分子の活性化

概要

本研究では、 O_2 還元反応を触媒する NiFe 錯体を開発し、酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼのモデル研究を行った。電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を導入した新規 NiFe モデル錯体 **1e** (または **1e^{MeCN}**) は、酸素分子を2電子還元して、活性酸素中間体 **3e** を形成する。X線構造解析および各種分光分析により、**3e** は side-on Fe^{IV} ペルオキシド種であることを明らかにした。また、**3e** に対し外部電子源およびプロトン源を加えることで、 H_2O の発生を伴いながら錯体 **1e** (または **1e^{MeCN}**) を再生することを明らかにした。



Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Hayami, S.; Ohta, T.; Ogo, S.

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 724–727.

2-1. 序

通常の [NiFe]H₂ase は、O₂ 存在下では活性を維持することができない。一方、膜結合型ヒドロゲナーゼは、酸素存在下であっても水素酸化活性を示す¹⁾。近年、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase の O₂ 還元反応が学問的・工業的に注目されており、そのメカニズムの解明が求められている。1-3 で述べた通り、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase は、O₂ を還元して H₂O や H₂O₂ を生成することによって、O₂ 耐性を発現するとされている¹⁾。しかし、反応中間体の単離などによる、詳細な反応機構の解明は達成されていない。

Kim らは、NiRu 錯体による O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase のモデル研究を報告している (図 2-1a)²⁾。ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する NiRu 錯体は、O₂ を 2 電子還元し、NiRu ペルオキシド錯体を形成する。さらに、NiRu ペルオキシド錯体に対し、外部電子源とプロトン源を添加することにより、H₂O の発生を伴いながら、出発錯体を再生する。この研究は、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase の O₂ 還元メカニズムを提唱した初のモデル研究であり、大変意義深い報告である。しかし、生態系と同様の NiFe 錯体を用いた O₂ 還元メカニズムのモデル研究は報告されていない。

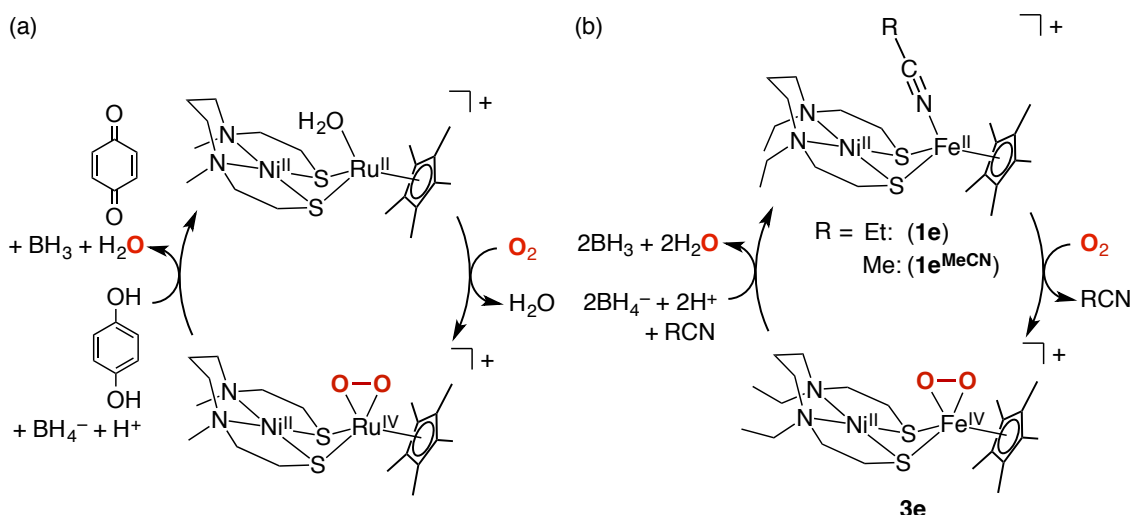


図 2-1 (a) NiRu 錯体による O₂ 還元メカニズム. (b) NiFe 錯体による O₂ 還元メカニズム.

本章では、O₂ 還元反応を触媒する新規 NiFe 錯体 **1e** (または **1e^{MeCN}**) による、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase のモデル研究を報告する (図 2-1b)。まず、O₂ 還元反応の中間体である NiFe

酸素錯体 **3e** の結晶構造および、詳細な分光学的データを示す。さらに、**3e** が O_2 配位子を還元して H_2O を生成する機能があることを示す。これらの結果から、 O_2 耐性 [NiFe] H_2ase の O_2 還元メカニズムを提唱する (図 2-1b)。

2-2. 実験

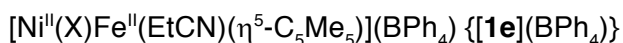
2-2-1. 試薬および測定機器

すべての実験は、窒素下またはアルゴン下にて、標準的なシュレンク (Schlenk) 技術またはグローブボックスを用いて行った。アセトニトリル、アセトニトリル- d_3 、プロピオニトリル、プロピオニトリル- d_3 は、水素化カルシウムで脱水し蒸留後使用した。エタノールは Mg/I_2 で脱水し蒸留後使用した。 O_2 (99.9999%) は日本エア・リキード株式会社から購入した。 $^{18}O_2$ (98 atom%) は、昭光通商株式会社から購入した。 $H_2^{18}O$ (98 atom%) は大陽日酸株式会社から購入した。 $[Ni^{II}(X)]$ ($X = N,N'$ -diethyl-3,7-diazanonane-1,9-dithiolato)³⁾、 $[Fe^{II}(MeCN)(CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)](BF_4)$ ⁴⁾、および $H_2^{18}O_2$ ⁵⁾ は、文献に従って合成した。

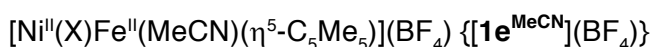
エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) のデータは JEOL JMS-T100LC AccuTOF により得た。化合物 **3e** 及び ^{18}O ラベル化 **3e** (^{18}O -labeled **3e**) の個体化合物の赤外 (IR) スペクトルは、ATR TerminatIR (Smiths detection) を用いて、 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。KBr ディスク中の固体化合物の赤外 (IR) スペクトルは、Thermo Nicolet NEXUS 8700 FT-IR instrument を用いて測定した。拡散反射 UV-vis スペクトルは、Otsuka Electronics optical fiber attachment を接続した Otsuka Electronics MCPD-2000 photodiode array spectrometer を用いて記録した (光路長: 1.0 cm)。 1H NMR スペクトルは、JEOL JNM-AL300 spectrometer を用いて記録した。 1H NMR スペクトル測定には、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として使用した。Mössbauer スペクトルは、wissel MVT 1000 Mössbauer spectrometer を用いて記録した。温度調整には、variable temperature cryostat (Iwatani Co., Ltd.) を接続した temperature controller (SI9650, YOYO Co.) を使用した。メスバウアースペクトルは、 ^{57}Co 線源を用いて測定した。速度スケールと同位体シフト値は、室温での鉄ホイルで標準化した。X-band 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルは、JEOL JES-FA200 spectrometer を用いて行った。磁化率は、superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (Quantum Design MPMS-5S) を用いて測定した。ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) のデータは、SHIMADZU GCMS-QP 2010 を用いて記録した。元素分析は、PerkinElmer 2400II series CHNS/O analyzer を用いて行った。

電気化学的測定は、rotating ring-disk electrode RPDE-3 を接続した ALS Electrochemical Analyzer Model 760DT を用いて行った。

2-2-2. 錯体の合成法



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{BF}_4)$ (350 mg, 934 μmol) をアセトニトリル (100 mL) に溶解した。溶媒を減圧留去しながら、溶液に対し USHIO Optical ModuleX (Deep UV 500, BAM500) を 4 時間照射することで、紫色粉末を得た。紫色粉末に対し、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})]$ (287 mg, 934 μmol) のプロピオニトリル溶液 (30 mL) を加え、18 時間攪拌した。 NaBPh_4 (477 mg, 1.40 mmol) を加えた後、不溶物が生成するまで濃縮した。不要物をろ別した後、ろ液に対しジエチルエーテルを徐々に拡散させることで、黒色結晶を得た。結晶はろ過で回収し、ジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した (収率: 34%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, in $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CN}$, referenced to TMS, 25 °C): δ (ppm) = 1.33–1.37 (t, 6H, NCH_2CH_3), 1.49 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.55–1.70, 1.83–1.91, 2.10–2.16, 2.41–2.64, 2.78–2.87 (m, 18H, CH_2), 6.80–6.85, 6.94–6.99, 7.21–7.28 ppm ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$). ESI-MS (in EtCN): m/z 497.1 ($[\mathbf{1e} - \text{EtCN}]^+$). FT-IR (KBr disk): 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2850–3050 cm^{-1} (aliphatic C–H). Mössbauer (固体サンプル, 5 K, 外部磁場なし): $\delta = 0.55$, $\Delta E_{\text{Q}} = 2.1$. Anal. Calcd [%] for $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{BFeN}_3\text{NiS}_2$): C 66.08, H 7.39, N 4.82; found: C 65.86, H 7.42, N 4.83.



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{BF}_4)$ (326 mg, 870 μmol) をアセトニトリル (100 mL) に溶解した。溶液に対し USHIO Optical ModuleX (Deep UV 500, BAM500) を照射しながら、溶液量が 10 mL になるまで減圧濃縮した。得られた紫色溶液に対し、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})]$ (267 mg, 869 μmol) のアセトニトリル溶液 (20 mL) を加えた。18 時間攪拌後、不溶物が生成するまで濃縮した。不要物をろ別した後、ろ液に対しジエチルエーテルを徐々に拡散させることで、黒色結晶を得た。結晶はろ過で回収し、ジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した (収率: 57%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, in CD_3CN , referenced to TMS, 25 °C): δ (ppm) =

1.36–1.41 (t, 6H, NCH₂CH₃), 1.50 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.58–1.75, 1.87–1.96, 2.13–2.25, 2.48–2.69, 2.84–2.96 ppm (m, 18H, CH₂). ESI-MS (in MeCN): *m/z* 497.1 ([**1e**^{MeCN} – MeCN]⁺). FT-IR (KBr disk): 2232 (C≡N), 2850–2980 cm⁻¹ (aliphatic C–H). Anal. Calcd [%] for [**1e**^{MeCN}](BF₄) (C₂₃H₄₂BF₄FeN₃NiS₂): C 44.12, H 6.76, N 6.71; found: C 43.82, H 6.48, N 6.59.

[Ni^{II}(X)Fe^{IV}(η²-O₂)(η⁵-C₅Me₅)](BPh₄) {**[3e]**(BPh₄)}

窒素雰囲気下において、**[1e]**(BPh₄) (50 mg, 57 μmol) のプロピオニトリル溶液 (4.0 mL) の上に、ジエチルエーテル (100mL) をゆっくりと添加し、二相状態にした。−80 °C に冷却後、O₂ 雰囲気下で 24 時間静置すると、熱的に不安定な **[3e]**(BPh₄) の褐色粉末が沈殿した。得られた粉末をろ過で回収し、冷却したジエチルエーテルで洗浄したのち、−80 °C で真空乾燥した (収率: 31%; 分解物の重量から算出した)。**[3e]**(BPh₄) は −40 °C において 90 分、−80 °C において 1 週間安定である。¹H NMR (300 MHz, in CD₃CD₂CN, referenced to TMS, −80 °C): δ (ppm) = 1.02 (t, 6H, NCH₂CH₃), 1.50 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.94–4.61 (m, 18H, CH₂), 8.58–9.04 ppm (B(C₆H₅)₄). ESI-MS (in EtCN): *m/z* 529.1 (**[3e]**⁺). FT-IR (固体サンプル, 100 °C): 940 cm⁻¹ (O–O). Mössbauer (固体サンプル, 30 K, 外部磁場なし): δ = 0.42, ΔE_Q = 0.33.

[Ni^{II}(X)Fe^{IV}(η²-¹⁸O₂)(η⁵-C₅Me₅)](BPh₄) {¹⁸O-labeled **[3e]**(BPh₄)}

¹⁸O-labeled **[3e]**(BPh₄) は O₂ の代わりに ¹⁸O₂ を使用して、**[3e]**(BPh₄) と同様の方法で調製した。ESI-MS (in EtCN): *m/z* 533.1 (¹⁸O-labeled **[3e]**⁺). FT-IR (固体サンプル, 100 °C): 887 cm⁻¹ (¹⁸O–¹⁸O).

2-2-3. 速度論的測定 (錯体 **1e** から錯体 **3e** の生成反応)

[1e](BPh₄) (0.050 mM) の酸素化反応に伴う UV-vis スペクトル変化は、O₂ 飽和のプロピオニトリル溶液中、−80 °C において測定した (図 2-9)。速度定数は、410 nm における吸光度変化から、最小二乗法により 6.0 × 10⁻⁴ s⁻¹ と算出した。

2-2-4. **3e** (または ^{18}O -labeled **3e**) と $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (または H_2O_2) の反応

-40 °C で調製した **3e** (または ^{18}O -labeled **3e**) のアセトニトリル溶液 (0.5 mM) に対し、500 等量の $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (または H_2O_2) を加えた。30 分後、反応溶液を ESI-MS で解析した (図 2-13)。

2-2-5. 1e^{MeCN} と $^{18}\text{O}_2$ からの H_2^{18}O の生成

$[1\text{e}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ (3.1 mg, 5.0 μmol) のアセトニトリル溶液 (500 μL) に $^{18}\text{O}_2$ (10mL) を吹き込み、電子源として $^n\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ (25.6 mg, 99 μmol) のアセトニトリル溶液 (90 μL) を、プロトン源としてエタノール (100 μL) を加えた。6 時間後、反応溶液をシリカゲルカラム (100 mg) に通し、錯体を除去した。得られた溶液に含まれる H_2^{18}O は、GC-MS によって定量した (TON = 1.3)。

2-2-6. ^{18}O -labeled **3e** からの H_2^{18}O の生成

$[^{18}\text{O}$ -labeled **3e**](BPh_4) (7.4 mg, 8.7 μmol) を -40 °C においてアセトニトリル (500 μL) もしくはプロピオニトリル (500 μL) に溶解し、 $^n\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ (4.5 mg, 17 μmol) のアセトニトリル溶液 (50 μL) とエタノール (50 μL) を加えた。1 時間後、反応溶液をシリカゲルカラム (100 mg) に通し、錯体を除去した。得られた溶液に含まれる H_2^{18}O は、GC-MS によって検出した。

2-2-7. Koutecky-Levich プロット

25 °C で 20 分間 O_2 をバブリングし、その後 -40 °C に冷却することにより、 O_2 飽和のアセトニトリル溶液 ($[\text{O}_2] = 8.1 \text{ mM}$) を調製した。プロトン源としてエタノール (50 mM) を、電解質として $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (100 mM) を含む **3e** のアセトニトリル溶液 (5.0 mM) を調製し、回転ディスク電極 (RDE) によって **3e** による O_2 還元反応を評価した。測定温度は -40 °C、掃引速度は 100 mV s^{-1} であり、幾つかの回転速度で測定を行った。回転速度を 500 から 2000 rpm まで上昇させたところ、電流値の増加が観測された (図 2-18a)。グラッシーカーボン (ディスク面積: 0.07065 cm^2)、白金 (Pt)、そして Ag/AgNO_3 (10 mM)

を、それぞれ作用極、対極、参照電極として使用した。図 2-18b は $-1.5\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ における還元電流の逆数の、回転速度の平方根の逆数に対する Koutecky-Levich プロットを示している。Koutecky-Levich プロットの傾きから、 O_2 還元電子数 n は 4.0 と決定した。アセトニトリル溶液中の酸素濃度 ($[\text{O}_2] = 8.1 \times 10^{-6}\text{ mol mL}^{-1}$) は、文献値を参考にした⁶⁾。 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ でのアセトニトリル中における O_2 の拡散係数 ($D_{\text{O}_2} = 7.30 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) は、過去の文献のアレニウスプロットのデータから推定した⁷⁾。 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ でのアセトニトリルの動粘度 ($\nu = 0.94\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$) は、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ でのアセトニトリルの粘度/密度から計算した。 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ でのアセトニトリルの粘度は、過去の文献のアレニウスプロットのデータから推定した⁸⁾。 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ でのアセトニトリルの密度は、 $dT(\text{g cm}^{-3}) = 0.805(5) - 0.00108(2) \times T(T\text{ in }^\circ\text{C})$ から求めた⁶⁾。

2-2-8. 回転ディスクボルタンメトリー (3e による O_2 の還元反応)

回転ディスクボルタンメトリーにおいて、 H_2O_2 還元由来する電流は観測されなかった。このことは、 O_2 の完全な 4 電子還元が起こり、 H_2O が生成していることを示している。測定条件は、上記の電気化学測定と同様である。

2-2-9. X 線構造解析

X 線結晶構造解析に適した $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ の結晶は、 $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ のプロピオニトリル溶液にジエチルエーテルを拡散することで得られた。X 線結晶構造解析に適した $[\mathbf{1e}^{\text{MeCN}}](\text{BPh}_4)$ の結晶は、 $[\mathbf{1e}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ と NaBPh_4 のアセトニトリル溶液にジエチルエーテルを拡散することで得られた。X 線結晶構造解析に適した $[\mathbf{3e}](\text{BPh}_4)$ の結晶は、 $[\mathbf{1e}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ と NaBPh_4 のアセトニトリル/ジエチルエーテル (1/19) 溶液を O_2 雰囲気下、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することで得られた。測定は、単色 $\text{Mo-K}\alpha$ 照射 ($\lambda = 0.7107\text{ \AA}$) を用いる Rigaku XtaLAB P200 にて行った。データを収集し、CrystalClear program にて処理した。精密化を除く全ての計算は、Molecular Structure Corporation の teXsan または CrystalStructure 結晶学的ソフトウェアパッケージを用いて行い、精密化は、SHELXL-97 を用いて行った。 $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ 、 $[\mathbf{1e}^{\text{MeCN}}](\text{BPh}_4)$ および $[\mathbf{3e}](\text{BPh}_4)$ の結晶学的データは、

Cambridge Crystallographic Data Center に Supplementary Publication No. CCDC-1411049 (1e)、1411050 (1e^{MeCN})、および 1411048 (3e) として保管されている。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 錯体の合成と同定

まず、O₂と反応する新規 NiFe 錯体 **1e** (または **1e^{MeCN}**) を開発した。Fe の支持配位子として、電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を導入し、Fe の O₂ に対する反応性を高めた。[Fe^{II}(MeCN)(CO)₂(η⁵-C₅Me₅)](BF₄) のアセトニトリル溶液を、減圧乾燥しながら USHIO Optical ModuleX (Deep UV 500, BAM500) を照射することで、[Fe^{II}(MeCN)₃(η⁵-C₅Me₅)](BF₄) の紫色粉末が得られた。生成物に対し、Ni^{II}(X) の RCN 溶液 {R = Et (**1e**) または Me (**1e^{MeCN}**)} を加えることにより、[Ni^{II}(X)Fe^{II}(EtCN)(η⁵-C₅Me₅)]⁺ (**1e**) または [Ni^{II}(X)Fe^{II}(MeCN)(η⁵-C₅Me₅)]⁺ (**1e^{MeCN}**) が生成した。溶液に任意のカウンターアニオンを加え、ジエチルエーテルを拡散させることにより、[Ni^{II}(X)Fe^{II}(EtCN)(η⁵-C₅Me₅)](BPh₄) {[**1e**](BPh₄)} または [Ni^{II}(X)Fe^{II}(MeCN)(η⁵-C₅Me₅)](BF₄) {[**1e^{MeCN}**](BF₄)} の黒色結晶が得られた。**1e** および **1e^{MeCN}** の結晶構造解析により、Ni と Fe 原子が配位子 X のチオレート部位によって架橋されたバタフライ型構造を形成していることを明らかにした (図 2-2)。**1e** の Ni と Fe の原子間距離 [3.2325(6) Å] および Ni-S-Fe 結合角 [92.93(2)° および 93.25(2)°] は、**1e^{MeCN}** のそれら [Ni⋯Fe: 3.2407(7); Ni-S-Fe: 93.35(3)°, 93.40(2)°] と同等であった。5 K における **1e** のメスバウアー分光分析 (外部磁場なし) によって、異性体シフト (δ) = 0.55 mm s⁻¹、四極分裂 (ΔE_Q) = 2.1 mm s⁻¹ が得られた (図 2-3)。これらの値は、低スピン d⁶ 状態のフェロセン誘導体に典型的である⁹⁾。¹H NMR スペクトル (図 2-4) および ESR サイレントから、**1e** および **1e^{MeCN}** が反磁性であると結論づけた。また、**1e** および **1e^{MeCN}** はエレクトロスプレーイオン化質量分析 (図 2-5、2-6) 及び IR 分光分析 (図 2-7) によって同定した。

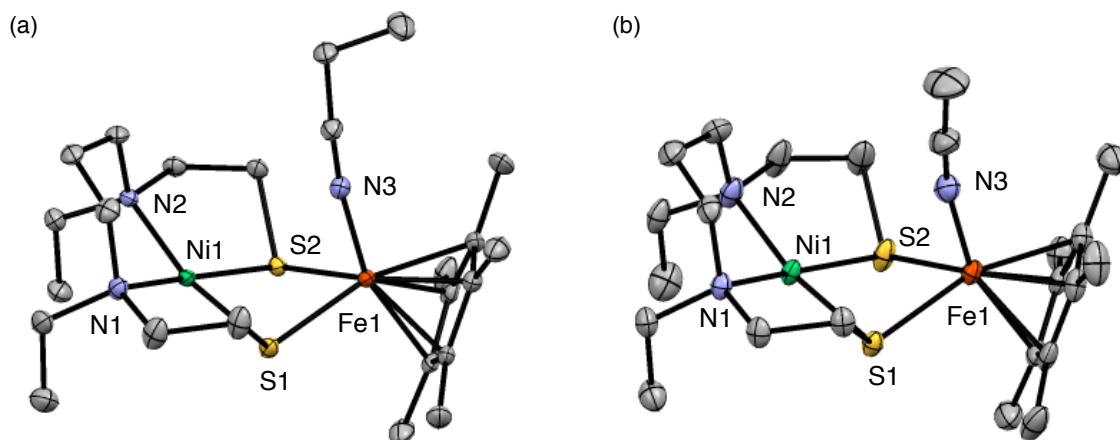


図 2-2 (a) $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 対アニオン (BPh_4^-) および水素原子は省略している. 原子間距離 (\AA) および角度 ($^\circ$): $\text{Ni1}\cdots\text{Fe1} = 3.2325(6)$, $\text{Fe1-N3} = 1.8967(19)$, $\text{Fe1-S1} = 2.2867(6)$, $\text{Fe1-S2} = 2.2839(6)$, $\text{Ni1-N1} = 2.0287(19)$, $\text{Ni1-N2} = 2.0269(18)$, $\text{Ni1-S1} = 2.1709(6)$, $\text{Ni1-S2} = 2.1618(6)$, $\text{Ni1-S1-Fe1} = 92.93(2)$, $\text{Ni1-S2-Fe1} = 93.25(2)$.
 (b) $[\mathbf{1e}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 対アニオン (BF_4^-) および水素原子は省略している. 原子間距離 (\AA) および角度 ($^\circ$): $\text{Ni1}\cdots\text{Fe1} = 3.2407(7)$, $\text{Fe1-N3} = 1.913(2)$, $\text{Fe1-S1} = 2.2850(6)$, $\text{Fe1-S2} = 2.2863(6)$, $\text{Ni1-N1} = 2.030(2)$, $\text{Ni1-N2} = 2.032(2)$, $\text{Ni1-S1} = 2.1667(6)$, $\text{Ni1-S2} = 2.1673(7)$, $\text{Ni1-S1-Fe1} = 93.40(2)$, $\text{Ni1-S2-Fe1} = 93.35(3)$.

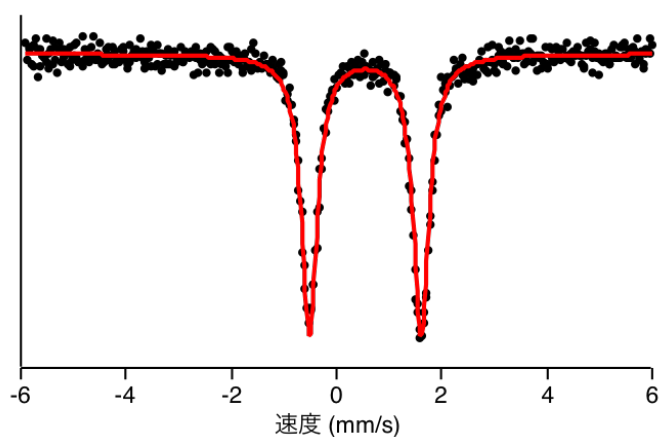


図 2-3 $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ のメスバウアースペクトル (5K、固体状態、外部磁場無し). 同位体シフト (δ) = 0.55. 四極分裂 (ΔE_Q) = 2.1. これらの値は、フィッティング (赤線) によって求めた.

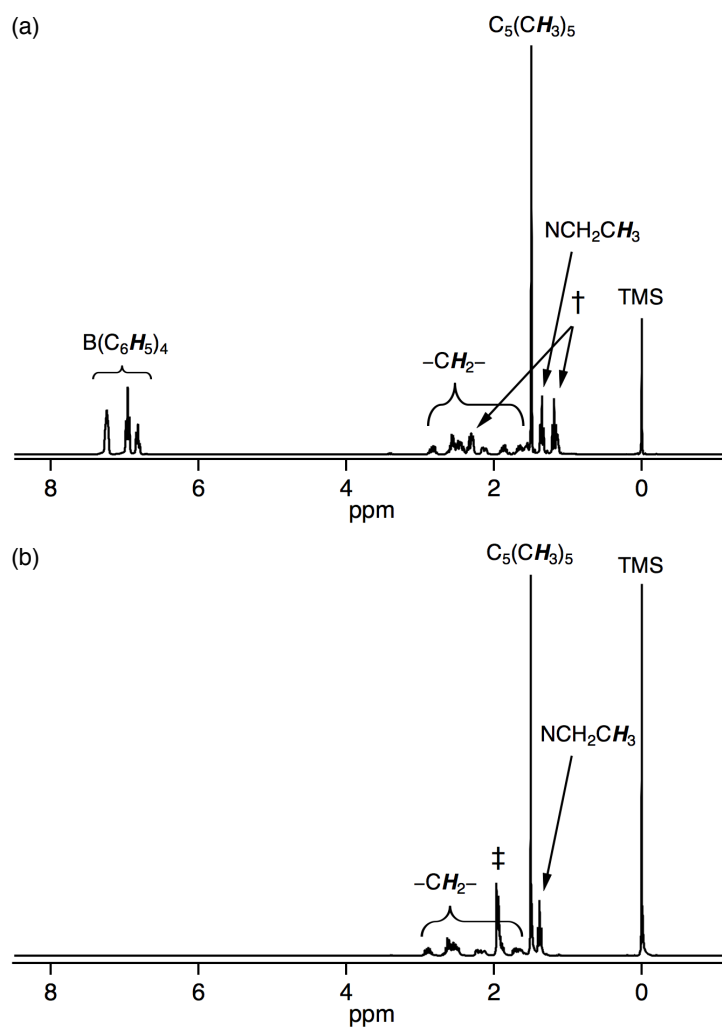


図 2-4 (a) $[1e](BPh_4)$ の 1H NMR スペクトル (プロピオニトリル- d_5 中、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 下). (b) $[1e^{MeCN}](BF_4)$ の 1H NMR スペクトル (アセトニトリル- d_3 中、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 下). テトラメチルシラン (TMS) のプロトン共鳴を 0.00 ppm として参照. †: プロピオニトリル. ‡: アセトニトリル.

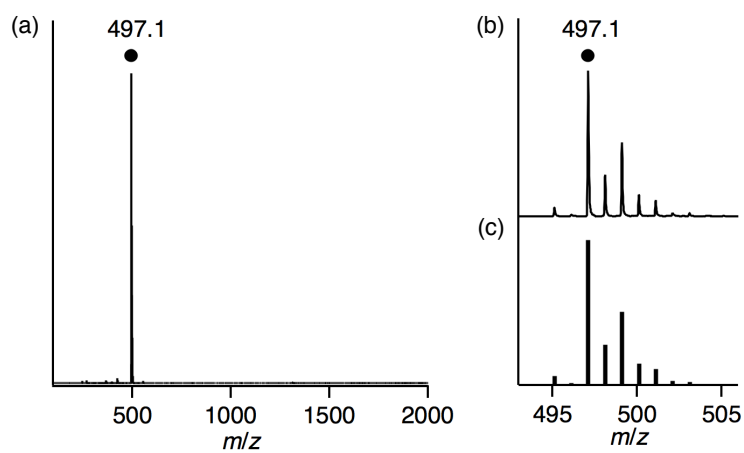


図 2-5 (a) $[1e](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (プロピオニトリル中、 N_2 下). (b) $m/z\ 497.1$ のシグナルは $[1e-EtCN]^+$ に対応する. (c) $[1e-EtCN]^+$ の同位体分布の計算値.

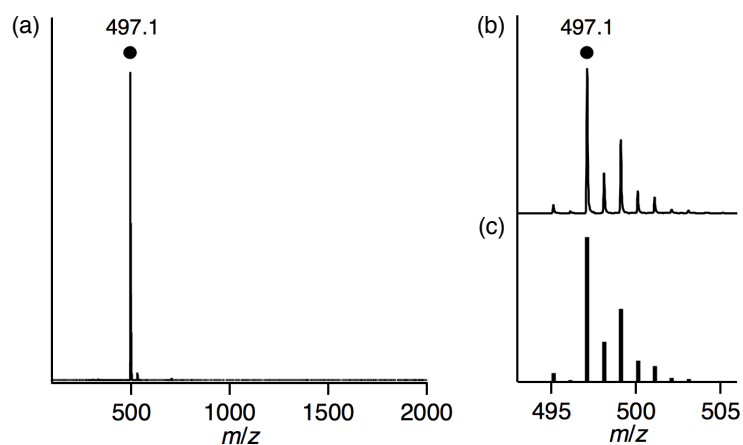


図 2-6 (a) $[1e^{MeCN}](BF_4)$ の ESI マスペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). (b) m/z 497.1 のシグナルは $[1e^{MeCN} - MeCN]^+$ に対応する. (c) $[1e^{MeCN} - MeCN]^+$ の同位体分布の計算値.

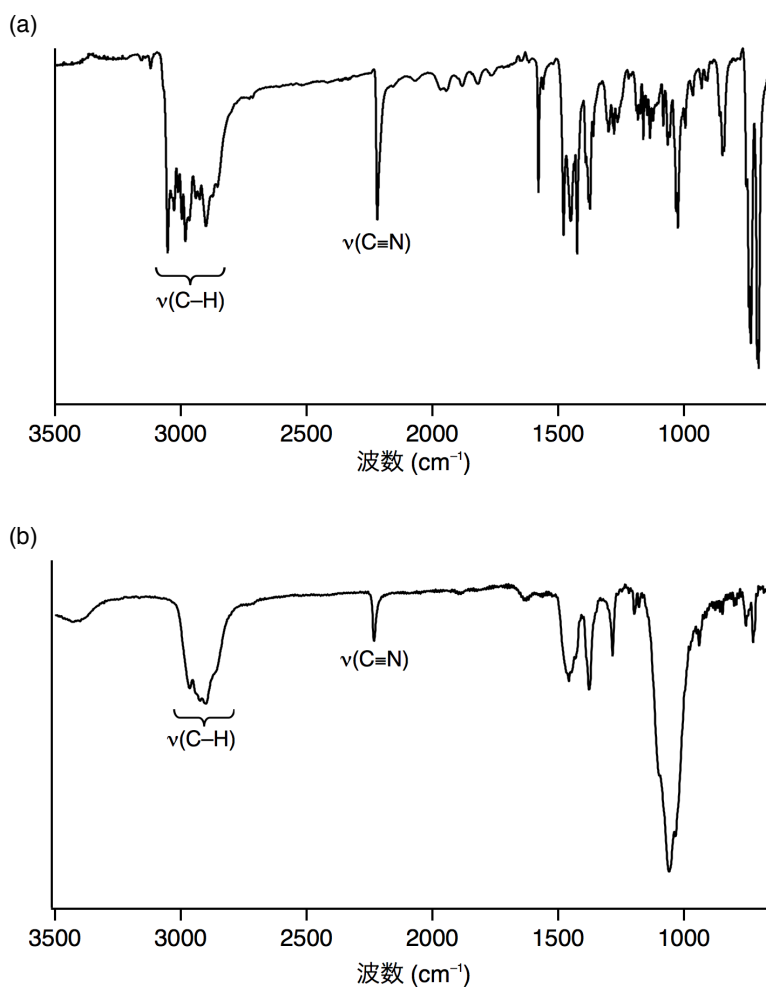


図 2-7 KBr 法による (a) $[1e](BPh_4)$ および (b) $[1e^{MeCN}](BF_4)$ の IR スペクトル.

2-3-2. NiFe 錯体による O₂ の活性化

錯体 **1e** および **1e^{MeCN}** は、H₂ とは反応しないが、O₂ と反応して O₂ 付加体 **3e** を形成する (図 2-8)。 **1e** のプロピオニトリル溶液を -80 °C で O₂ バブリング、もしくは **1e^{MeCN}** のアセトニトリル溶液を -40 °C で O₂ バブリングすることにより、溶液が紫色から茶色に変化する。 **3e** の UV-vis スペクトルより、410 nm ($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) および 520 nm ($\epsilon = 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に電荷移動遷移に由来する吸収帯が観察される (図 2-9)。 O₂ 付加体 **3e** の生成は不可逆的であり、N₂ や H₂ のバブリングによって O₂ が脱着することはない。また、UV-vis スペクトル測定によって、**1e** と O₂ の反応 (プロピオニトリル中、-80 °C) を追跡することにより、5 半減期の間、擬一次速度過程に従うことを明らかにした。反応速度定数 (k_{obs}) は、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。

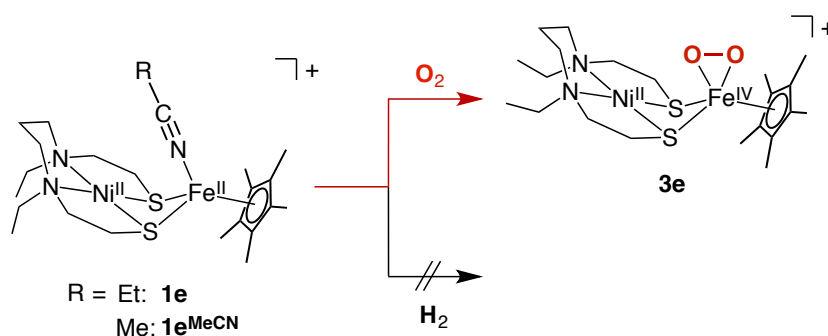


図 2-8 錯体 **1e** および **1e^{MeCN}** による O₂ の活性化.

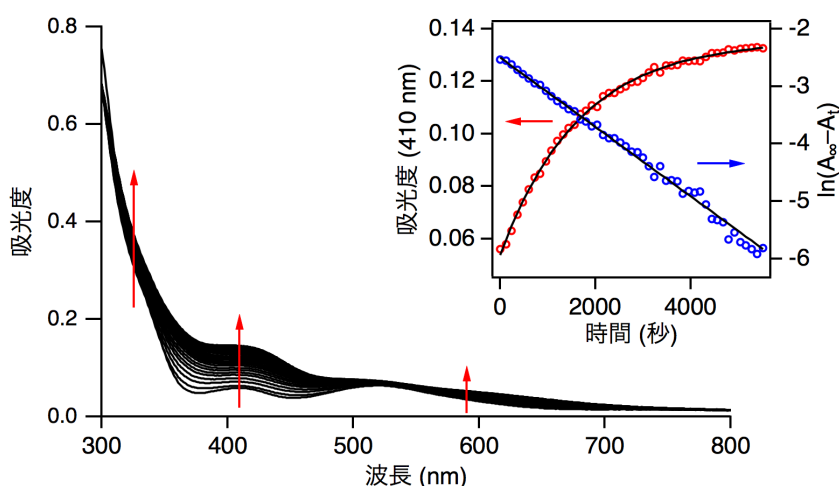


図 2-9 -80 °C の O₂ 飽和プロピオニトリル中における [**1e**](BPh₄) (0.050 mM) と O₂ との反応の UV-vis スペクトル変化. 差込図: 410 nm における吸光度の経時変化 (赤)、および擬一次プロット (青).

X線結晶構造解析に適した O₂ 付加体 **3e** の結晶は、アセトニトリル/ジエチルエーテル混合溶液から得られた。構造解析により、O₂ は Fe 中心に対し *side-on* で配位していることを明らかにした (図 2-10) ¹⁰⁻¹⁸)。また、O–O 結合長は 1.381(3) Å であり、他の金属ペルオキシド錯体と同等である (例えば Cu^{III} 種や Ni^{III} 種) ¹⁹⁻²¹)。また、生態系の *side-on* Fe^{III} ペルオキシド種と近い値 (1.4 Å) である ¹⁸)。一方、*side-on* スーパーオキシド Fe^{III} 錯体の O–O 結合長 [1.306(7)–1.323(3) Å] ¹⁵) や、生態系の *side-on* スーパーオキシド Fe^{II} 種の O–O 結合長 [例えば homoprotocatechuate 2,3-dioxygenase: 1.34 Å ¹⁶)、homogentisate 1,2-dioxygenase: 1.35 Å ¹⁷)] より長い。また、**3e** の Ni と Fe の原子間距離は、**1e**、**1e**^{MeCN} と比較し、わずかに短い。

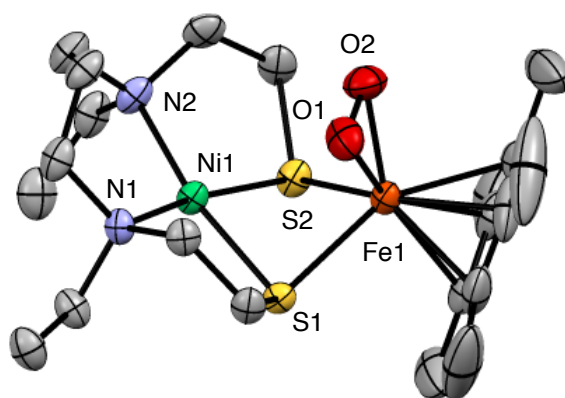


図 2-10 [3e](BPh₄) の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 対アニオン (BPh₄⁻)、溶媒分子 (ジエチルエーテル)、および水素原子は省略している. 原子間距離 (*d*/Å) および角度 (*φ*/°): Ni1…Fe1 = 3.0354(7)、Fe1–O1 = 1.904(2)、Fe1–O2 = 1.890(2)、O1–O2 = 1.381(3)、Ni1–S1–Fe1 = 85.84(3)、Ni1–S2–Fe1 = 85.16(3)、Fe1–O1–O2 = 68.11(14)、Fe1–O2–O1 = 69.22(13)、O1–Fe1–O2 = 42.67(10).

3e のプロピオニトリル溶液の陽イオン ESI マススペクトルは、*m/z* 529.1 (relative intensity = 100 % in the range of *m/z* 100–2000) にシグナルを示す (図 2-11)。このシグナルの同位体分布は、[**3e**]⁺ の同位体分布の計算値に良く一致する。**3e** のペルオキシド配位子の由来を調べるために、¹⁸O₂ を用いた同位体実験を行なった。[Ni^{II}(X)Fe^{IV}(η²-¹⁸O₂)(η⁵-C₅Me₅)]⁺ (¹⁸O-labeled **3e**) はプロピオニトリル中で **1e** と ¹⁸O₂ を反応させることにより合成した。*m/z* 529.1 のシグナルが 533.1 にシフトしたことから、ペルオキシド配位子は酸

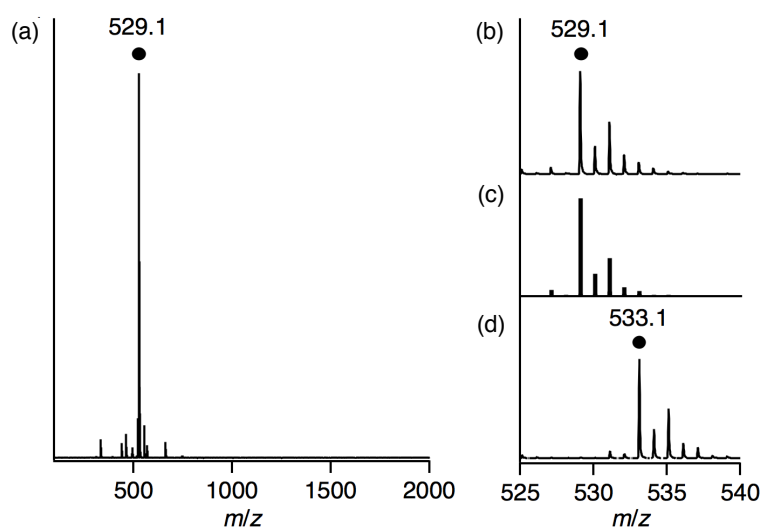


図 2-11 (a) $[3e](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (プロピオニトリル中、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$) . (b) m/z 529.1 のシグナルは $[3e]^+$ に対応する. (c) $[3e]^+$ の同位体分布の計算値. (d) $[^{18}\text{O}\text{-labeled } 3e](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (プロピオニトリル中、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$) . 533.1 のシグナルは $[^{18}\text{O}\text{-labeled } 3e]^+$ に対応する.

素分子由来であることが証明された。

$-100\text{ }^\circ\text{C}$ における個体状態の $3e$ の IR スペクトルは、 940 cm^{-1} に O-O 伸縮振動に由来するピークを示す (図 2-12)。ペルオキシド配位子を $^{16}\text{O}_2$ から $^{18}\text{O}_2$ に置換 ($^{18}\text{O}\text{-labeled } 3e$) することで、ピークが 887 cm^{-1} へとシフトした。同位体シフト値 (53 cm^{-1}) は、Hooke の法則による計算値 (54 cm^{-1}) と良い一致を示す。観測された O-O 伸縮振動の波数は、

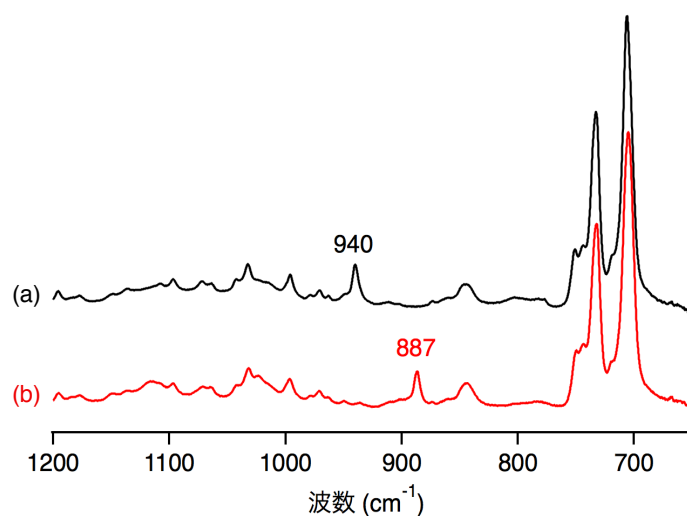


図 2-12 ATR 法による (a) $[3e](BPh_4)$ および (b) $[^{18}\text{O}\text{-labeled } 3e](BPh_4)$ の IR スペクトル (固体状態、 $-100\text{ }^\circ\text{C}$) .

金属ペルオキシド錯体 (例えば Cu^{III} や Ni^{III} 錯体) に特徴的な値である¹⁹⁻²¹⁾。また、 ^{18}O -labeled **3e** は **3e** と 500 当量の $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ の反応 (式 1) によっても合成できる (逆もまた然りである) (図 2-13)。

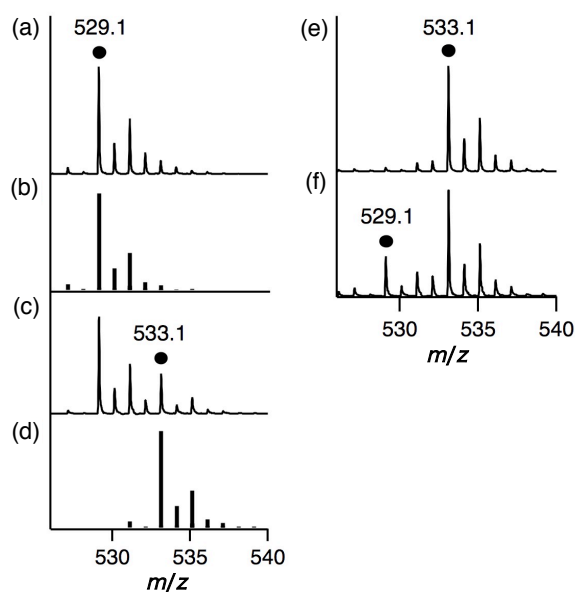
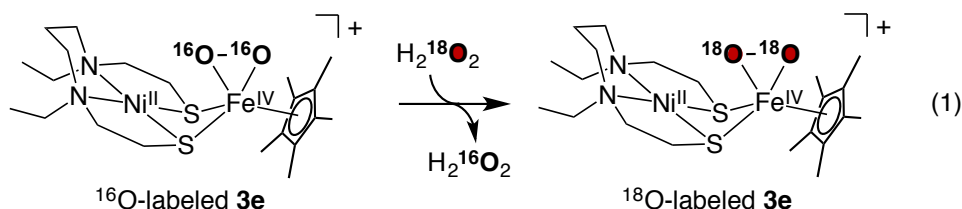


図 2-13 (a) $[\mathbf{3e}]^+$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$). (b) $[\mathbf{3e}]^+$ の同位体分布の計算値. (c) $[\mathbf{3e}]^+$ と 500 当量の $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ を 30 分間反応させた後の溶液の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$). (d) $[\mathbf{3e}]^+$ と 500 当量の $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ を 30 分間反応させた後の溶液の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$). (e) $[\mathbf{3e}]^+$ の同位体分布の計算値. (f) $[\mathbf{3e}]^+$ と 500 当量の $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ を 30 分間反応させた後の溶液の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$).

30 K における **3e** の ^{57}Fe メスバウアースペクトル測定 (外部磁場なし) によって、異性体シフト (δ) = 0.42 mm s^{-1} 、四極分裂 (ΔE_Q) = 0.33 mm s^{-1} が得られた (図 2-14)。これらの値は、 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\delta = 0.38\text{ mm s}^{-1}$ 、 $\Delta E_Q = 0.33\text{ mm s}^{-1}$)²²⁾ に近く、**3e** が Fe^{IV} 状態であることを支持している。以上のメスバウアースペクトル分析、O-O 結合長、IR 分光分析、そして $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ を用いた実験によって、**3e** における Fe の酸化状態が +4 であること

を明らかにした。この結果を裏付けるために、超伝導量子干渉計 (SQUID) による **3e** の磁化率の測定を行なった。5–200 K の範囲において **3e** の個体サンプルを測定したところ、観測された磁気モーメントは $S = 0$ の基底状態を示すものであった。この結果は、**3e** の ^1H NMR スペクトルが反磁性領域にシグナルを示すことと、良い相関がある。

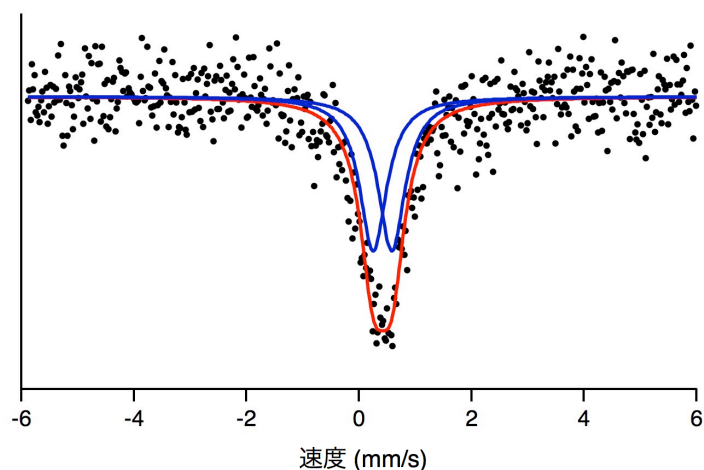


図 2-14 $[\mathbf{3e}](\text{BPh}_4)$ のメスバウアースペクトル (30 K、固体状態、外部磁場無し). 同位体シフト (δ) = 0.42. 四極分裂 (ΔE_Q) = 0.33. これらの値は、青色の2本のフィッティングを重ね合わせた、赤色のフィッティングによって求めた.

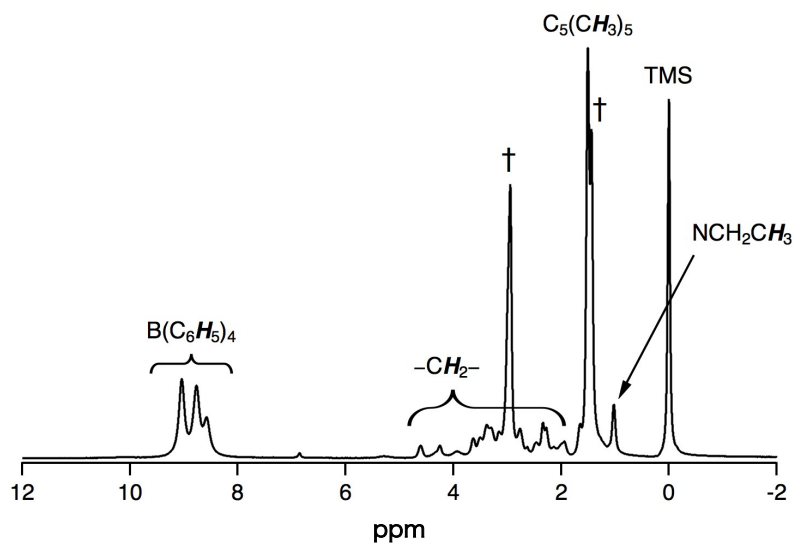


図 2-15 $[\mathbf{3e}](\text{BPh}_4)$ の ^1H NMR スペクトル (プロピオニトリル- d_5 、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$). テトラメチルシラン (TMS) のプロトン共鳴を 0.00 ppm として参照. †: プロピオニトリル.

2-3-3. 3e による O₂ の還元

外部電子源およびプロトン源存在下において、錯体 **3e** がペルオキシド配位子を還元して水を生成することを、**1e^{MeCN}** の ¹⁸O ラベル化実験によって明らかにした。**1e^{MeCN}** は、電子源の BH₄ とプロトン源の EtOH が存在する条件において、過剰量の ¹⁸O₂ と反応し、H₂¹⁸O を生成する。GC-MS による分析によって、触媒回転数 (TON) は 1.3 であると算出された (図 2-16)。また、¹⁸O-labeled **3e** が BH₄ および EtOH 存在下において、H₂¹⁸O を生成することも確認した (式 2)。さらに、サイクリックボルタンメトリー (CV) および回転ディスク (RDE) 電極測定によって、O₂ 還元反応を検証した (図 2-17、2-18)。Koutecky–Levich プロットから、O₂ 還元に使われる電子数は、4.0 と算出された (図 2-18b)。つまり錯体 **3e** は、過酸化水素の副生成を伴わずに、O₂ を 4 電子還元して水を生成することが可能である。錯体 **3e** は、電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有しており、鉄中心は高い電子密度を有している。このことが、酸素

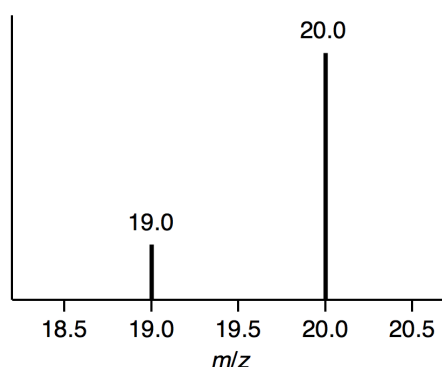
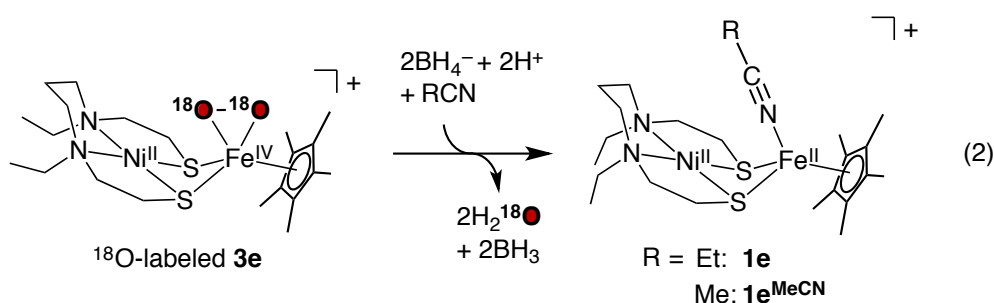


図 2-16 アセトニトリル中、ⁿBu₄NBH₄ およびエタノール存在下において **1e^{MeCN}** と ¹⁸O₂ の反応によって生成した H₂¹⁸O の陽イオン GC マススペクトル。m/z 20.0 および 19.0 のシグナルは、それぞれ [H₂¹⁸O]⁺、[H₂¹⁸O-H]⁺ に対応する。

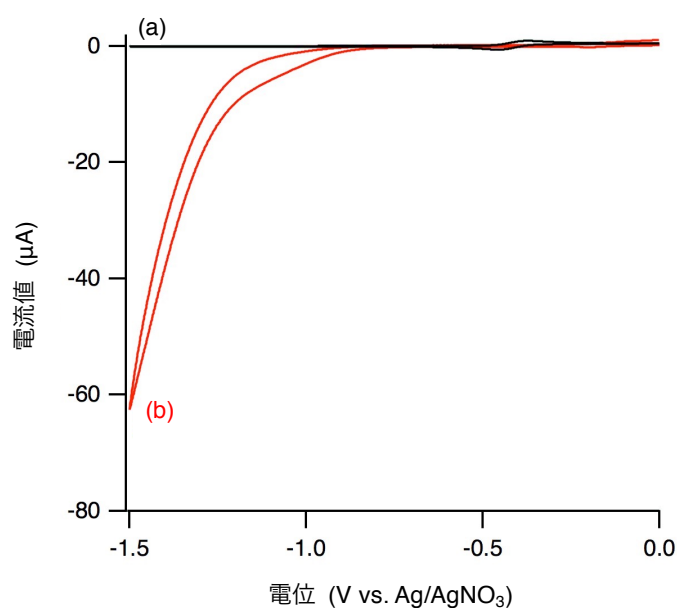


図 2-17 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるアセトニトリル中の $1e^{\text{MeCN}}$ (5.0 mM) の CV. (a) N_2 下 および (b) O_2 下 (50 mM の EtOH を含む). 作用極: グラッシーカーボン電極、対極: Pt、参照電極: Ag/AgNO₃ (10 mM)、操引速度: 100 mV s^{-1} 、ディスク面積: 0.07065 cm^2 、電解質: ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

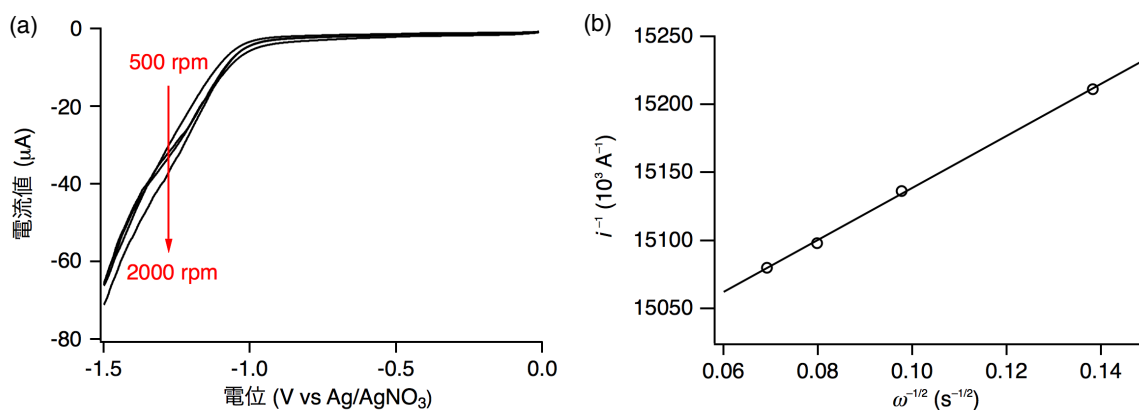


図 2-18 (a) EtOH (50 mM) を含む $3e$ のアセトニトリル溶液 (5.0 mM) の $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ における回転ディスクボルタモグラム {作用極: グラッシーカーボン電極、対極: Pt、参照電極: Ag/AgNO₃ (10 mM)、操引速度: 100 mV s^{-1} 、ディスク面積: 0.07065 cm^2 、電解質: ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ } . (b) 回転速度の逆数の平方根に対する、ディスク電流値の逆数の Koutecky-Levich プロット ($-1.5\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ で測定). フィッティング直線から $n = 4.0$ が得られた. Koutecky-Levich のパラメーター: O_2 の拡散係数 (D_{O_2}) = $7.30 \times 10^{-5}\text{ cm s}^{-1}$ 、 O_2 の濃度 ($[\text{O}_2]$) = $8.1 \times 10^{-6}\text{ mol mL}^{-1}$ 、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ でのアセトニトリルの動粘度 (ν) = $0.94\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$. これらのパラメーターは実験項に示した方法で推定した.

分子の反結合性軌道への逆供与を助長し、O-O 結合の開裂を促進していると考えられる。以上の結果は、O₂ 耐性ヒドロゲナーゼの研究分野に対し知見を与えるのみならず、副生成する過酸化水素が問題視されている燃料電池カソード触媒の開発分野に対して、新たな触媒設計指針をもたらすものとする。

2-4. 結論

本研究では、O₂ 活性化 NiFe 錯体を開発し、O₂ 耐性ヒドロゲナーゼのモデル研究を行った。O₂ の活性化により生成する NiFe 酸素錯体は、Fe^{IV} (S=0) ペルオキシド錯体として単離に成功した初めての例であり、錯体化学の分野に対して貴重な知見をもたらした。また、過酸化水素の発生を伴わずに O₂ を水へと還元する特性は、燃料電池カソード触媒の新たな設計指針を提供した。

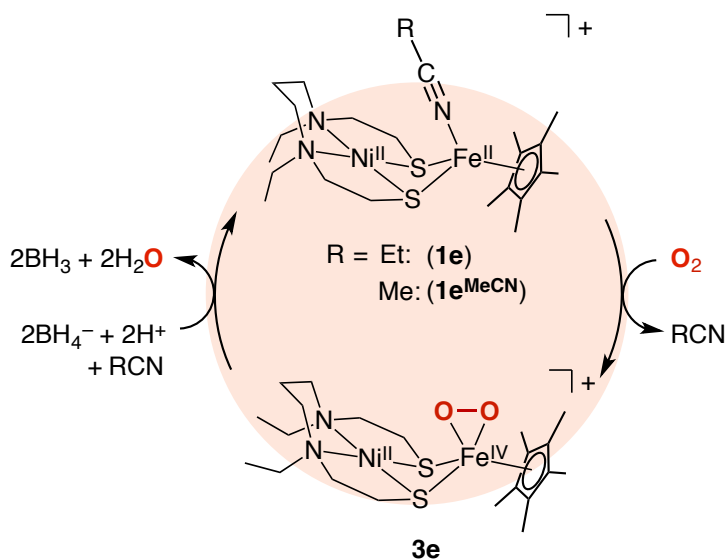


図 2-19 本研究で達成した、NiFe モデル錯体による O₂ 還元サイクル。

2-5. 参考文献

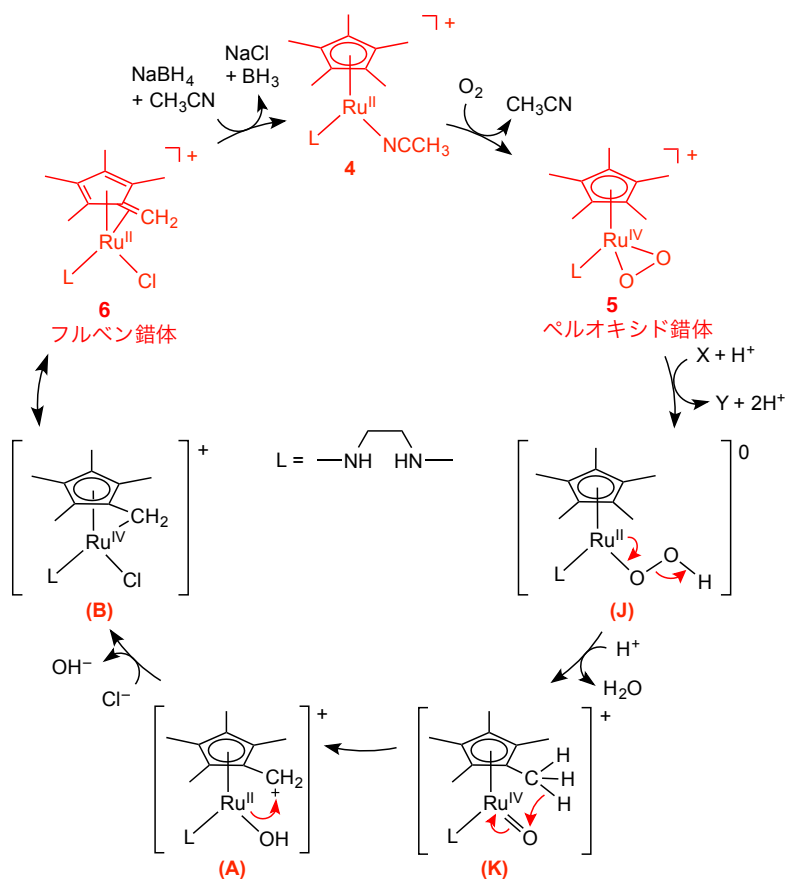
- 1 (a) P. Wulff, C. C. Day, F. Sargent, F. A. Armstrong, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 6606. (b) J. Fritsch, O. Lenz, B. Friedrich, *Nature Rev. Microbiol.* **2013**, *11*, 106. (c) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081.
- 2 K. Kim, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakai, S. Ogo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1394.
- 3 F. Osterloh, W. Saak, S. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5648.
- 4 (a) D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, *3*, 1094. (b) P. G. Edwards, P. D. Newman, K. M. A. Malik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2922.
- 5 A. J. Sitter, J. Turner, *J. Label. Comp. Radiopharm.* **1985**, *22*, 461.
- 6 S. V. Kryatov, S. Taktak, I. V. Korendovych, E. V. Rybak-Akimova, J. Kaizer, S. Torelli, X. Shan, S. Mandal, V. L. MacMurdo, A. M. i Payeras, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 85.
- 7 Q. Li, C. Batchelor-McAuley, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *688*, 328.
- 8 H. Shekaari, M. T. Zafarani-Moattar, S. N. Mirheydari, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 1572.
- 9 V. N. Nemykin, R. G. Hadt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8297.
- 10 J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, W. T. Robinson, G. A. Rodley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 1326.
- 11 J. S. Anderson, A. T. Gallagher, J. A. Mason, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16489.
- 12 S. E. V. Phillips, *Nature* **1978**, *273*, 247.
- 13 I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615.
- 14 J. Cho, S. Jeon, S. A. Wilson, L. V. Liu, E. A. Kang, J. J. Braymer, M. H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, J. S. Valentine, E. I. Solomon, W. Nam, *Nature* **2011**, *478*, 502.
- 15 S. Hong, K. D. Sutherlin, J. Park, E. Kwon, M. A. Siegler, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5440/1.
- 16 E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, *Science* **2007**, *316*, 453.

- 17 J.-H. Jeoung, M. Bommer, T.-Y. Lin, H. Dobbek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 12625.
- 18 A. Karlsson, J. V. Parales, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Science* **2003**, *299*, 1039.
- 19 C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601.
- 20 J. Cho, R. Sarangi, J. Annaraj, S. Y. Kim, M. Kubo, T. Ogura, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 568.
- 21 J. Kim, B. Shin, H. Kim, J. Lee, J. Kang, S. Yanagisawa, T. Ogura, H. Masuda, T. Ozawa, J. Cho, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6176.
- 22 O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, Jr., A. Bakac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6871.

第3章 有機金属 Ru 錯体による酸素分子の活性化と C-H 結合酸化反応機構の解明

概要

本研究では、Fe と比較して取り扱いの容易な Ru を用いて、酸素錯体が外部プロトン源および電子源と反応する際のメカニズムを解明した。本研究の結果から我々は、プロトン共役電子移動 (proton-coupled electron transfer, PCET) による C-H 結合の活性化を伴う、分子内酸化機構を提案する。



Yatabe, T.; Kishima, T.; Nagano, H.; Matsumoto, T.; Yamasaki, M.; Yoon, Ki-S.; Ogo, S.

Chem. Lett. **2017**, *46*, 74–76.

3-1. 序

O₂ 耐性ヒドロゲナーゼの O₂ 還元機構に関するモデル研究は、2013 年のキムらによる NiRu 錯体を用いた研究、および第 2 章で述べた NiFe 錯体を用いた研究の 2 例が存在する¹⁾。両研究の反応メカニズムとも、まず出発錯体が O₂ と反応して酸素錯体を形成する。次に、酸素錯体が外部プロトン源と電子源によって O₂ を H₂O へ還元し、出発錯体を再生する。しかし、酸素錯体がプロトンおよび電子と反応し、H₂O の生成を伴いながら出発錯体を再生するメカニズムが不明であった (図 3-1a)。

本研究では、安定で取り扱いの容易な Ru 酸素錯体を開発し、酸素錯体が外部プロトン源および電子源と反応する際のメカニズムを検証した (図 3-1b)。先の 2 例のモデル錯体と同様に、ペンタメチルシクロペンタジエニル (Cp*) 配位子を導入した。また、分子内酸化反応を抑制するため、酸化を受けやすいチオレート配位子ではなく、2 座ジアミン配位子を選択した。本研究の結果から、プロトン共役電子移動 (proton-coupled electron transfer、PCET; 図 3-2)²⁻⁵⁾ による C-H 結合の活性化を伴う、リカバリー機構を提案する。

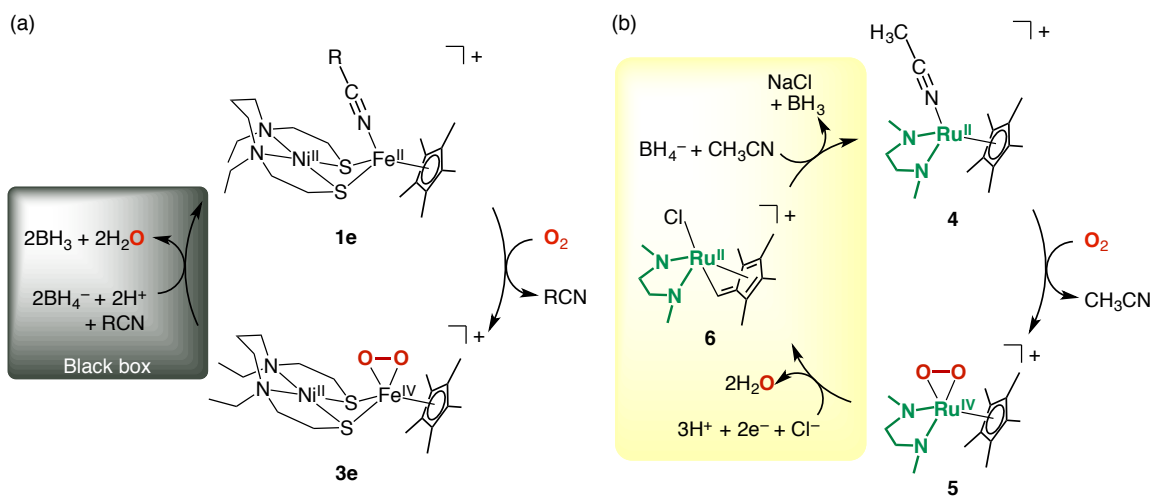


図 3-1 (a) NiFe モデル錯体による O₂ 還元メカニズム. (b) 本研究のコンセプト.

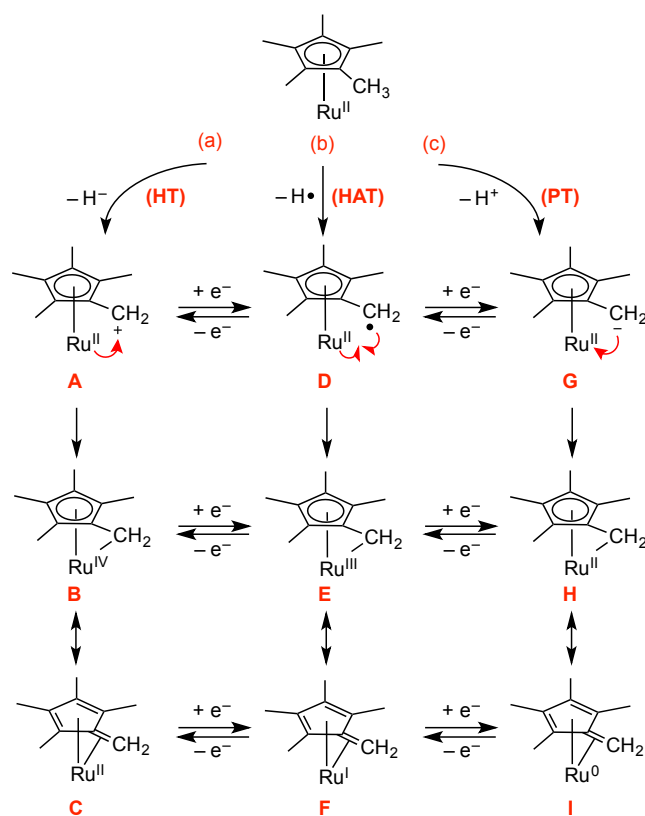


図 3-2 PCET による Cp* のメチル基の C-H 結合酸化反応. (a) ヒドリド移動 (HT). (b) 水素原子移動 (HAT). (c) プロトン移動 (PT). C、F、I: テトラメチルフルベン錯体.

3-2. 実験

3-2-1. 試薬および測定機器

すべての実験は、窒素下またはアルゴン下にて、標準的なシュレンク (Schlenk) 技術またはグローブボックスを用いて行った。ジエチルエーテルは Na/ベンゾフェノンで脱水し、蒸留後使用した。トリフオロメタンスルホン酸 (TfOH)、*p*-ヒドロキノン、NaBH₄、および NaBD₄ は和光純薬工業株式会社から購入した。N,N'-ジメチルエチレンジアミン (L) は東京化成株式会社から購入した。H₂¹⁸O (98 atom%) は大陽日酸株式会社から購入した。¹⁸O₂ (98 atom%) は、昭光通商株式会社から購入した。これらの試薬は、精製を行わずに実験に使用した。[Ru^{II}(Cp*)(CH₃CN)₃](NO₃) (Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル) は、文献に従って合成した⁶⁾。

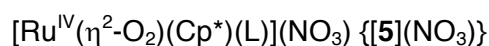
¹H NMR スペクトルは、JEOL JNM-AL300 spectrometer を用いて記録し、テトラメチ

ルシラン (TMS) を内部標準として使用した。UV-vis スペクトルは、JASCO V-670 UV-Visible-NIR Spectrophotometer (光路長 : 1.0 cm) を用いて記録した。5 および ^{18}O -labeled 5 の IR スペクトルは、ATR accessory を接続した Perkin-Elmer Spectrum Two IR spectrometer を用いて記録した。KBr ディスク中の固体化合物 4 および 6 の赤外 (IR) スペクトルは、Thermo Nicolet NEXUS 8700 FT-IR instrument を用いて測定した (2 cm^{-1} standard resolution in a range of $4000\text{ to }650\text{ cm}^{-1}$)。エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) は JEOL JMS-T100LC AccuTOF によって行った。元素分析は、PerkinElmer 2400II series CHNS/O analyzer を用いて、Ar をキャリアガスとして行った。

3-2-2. 錯体の合成法



$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{NO}_3)$ (400 mg, 0.95 mmol) のアセトニトリル溶液 (4.0 mL) に L (150 μL , 1.42 mmol) を加えた。室温で 2 時間攪拌した後、ジエチルエーテル (30 mL) を加えた。溶液を室温で 1 時間静置すると、黄色の結晶が析出した。得られた結晶は、ろ過で回収して真空乾燥した $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{NO}_3)$ 基準で 74% の収率 $\}$ 。 ^1H NMR (300 MHz, in CD_3CN , referenced to TMS, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 1.57 {s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ }, 2.46 (d, 6H, N- CH_3), 2.49–2.71 (m, 4H, N- C_2H_4 -N), 4.19 (s, 2H, N-H). ESI-MS (in CH_3CN): m/z 325.1 $\{[\mathbf{4} - \text{CH}_3\text{CN}]^+$, relative intensity (I) = 100% in the range of m/z 200–2000 $\}$. Anal. Calcd for $[\mathbf{4}](\text{NO}_3)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_{3.5}\text{Ru}$): C, 44.02; H, 7.16; N, 12.84%. Found: C, 44.24; H, 6.92; N, 12.91%.



$[\mathbf{4}](\text{NO}_3)$ (60 mg, 0.14 mmol) の CH_3CN /ジエチルエーテル溶液 (1/2, 2.0 mL) に対し、 O_2 (8.0 mL) を吹き込んだ。溶液を $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 日静置すると、褐色の結晶が得られた。ESI-MS (in CH_3CN): m/z 357.1 ($[\mathbf{5}]^+$, I = 100% in the range of m/z 200–2000).



^{18}O -labeled **5** は、 $^{18}\text{O}_2$ を用いて **5** と同様の手法で合成した。ESI-MS (in CH_3CN): m/z 361.1 ($[\text{O-labeled } \mathbf{5}]^+$, $I = 100\%$ in the range of m/z 200–2000).

[Ru^{II}(tetramethylfulvene)(L)(Cl)](OTf) {**[6]**(OTf)}

[**4**](NO_3) (30 mg, 70 μmol) のアセトニトリル溶液 (1.0 mL) に対し、 O_2 (3.0 mL)、*p*-ヒドロキノン (23 mg, 0.21 mmol)、および TfOH (21 mg, 0.14 mmol) を加えた。得られた溶液を 1 時間攪拌した後、 Ph_4PCl (26 mg, 70 μmol) を加えた。溶媒を減圧留去した後、 CH_2Cl_2 を加え、不溶物をデカンテーションで除去した。得られた溶液に対し、*n*-ヘキサンを拡散させると、黄色結晶が析出した。得られた結晶は、ろ過で回収し、真空乾燥した { [**4**](NO_3) 基準で収率 54%}. ^1H NMR (300 MHz, in CD_3CN , referenced to TMS, 25 °C): δ (ppm) = 1.52 {s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ }, 1.69 {s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ }, 1.82 {s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ }, 1.84 {s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$ }, 2.39 (d, 3H, N- CH_3), 2.53 (d, 3H, N- CH_3), 2.27–2.63 (m, 4H, N- C_2H_4 -N), 4.38 (d, 1H, C= CH_2), 4.53 (d, 1H, C= CH_2). ESI-MS (in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$): m/z 355.1 ($[\mathbf{6} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}]^+$, $I = 100\%$ in the range of m/z 200–2000). Anal. Calcd for [**6**](OTf) ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}$): C, 35.47; H, 5.16; N, 5.52%. Found: C, 35.12; H, 4.98; N, 5.61%.

3-2-3. **6** と NaBH_4 または NaBD_4 の反応

p-ヒドロキノン (38.5 mg, 0.35 mmol) および TfOH (11 mg, 70 μmol) を含む [**4**](NO_3) (15 mg, 35 μmol) の CH_3CN 溶液に対し、 O_2 (5.0 mL) を吹き込み、1 時間攪拌することで **6** の溶液を調製した (ESI-MS で確認した)。溶液に対し、過剰量の NaBH_4 または NaBD_4 を加えることで、**4** または D-labeled **4** が生成した (ESI-MS で確認した)。D-labeled **4** は D-labeled Cp* によって形成されていると考えられる。

3-2-4. X 線構造解析

X 線結晶構造解析に適した [**4**](NO_3) および [**5**](NO_3) の単結晶は、錯体のアセトニトリル溶液に対し、それぞれ室温、 -40 °C でジエチルエーテルを拡散させることにより得られた。X 線結晶構造解析に適した [**6**](BPh_4) の単結晶は、 NaBPh_4 を含む [**6**](OTf) の

CH₂Cl₂ 溶液に対し、*n*-ヘキサンを拡散することで得られた。測定は、単色 Mo-K α 照射 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) を用いる Rigaku/MS Saturn CCD diffractometer にて行った。データを収集し、CrystalClear program にて処理した。精密化を除く全ての計算は、CrystalStructure 結晶学的ソフトウェアパッケージを用いて行い、精密化は、SHELXL-97 を用いて行った。[4](NO₃)、[5](NO₃)、および [6](BPh₄) の結晶学的データは、Cambridge Crystallographic Data Center に Supplementary Publication No. CCDC-1508183 (4)、1508184 (5)、および 1508185 (6) として保管されている。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 錯体の合成、定性、および構造解析

[Ru^{II}(Cp*)(L)(CH₃CN)](NO₃) {[4](NO₃)} は、[Ru^{II}(Cp*)(CH₃CN)₃]⁺ と L をアセトニトリル中で攪拌することで合成した。4 の生成は X 線構造解析 (図 3-3)、ESI-MS (図 3-4)、¹H NMR (図 3-5)、および IR (図 3-6) によって確認した。X 線構造解析に適した 4 の単結晶は、アセトニトリル溶液にジエチルエーテルを拡散することで得られた⁷⁾。4 は歪んだ 8 面体型配位構造をとっており、Ru 中心に対し、Cp*、L、および CH₃CN が結合している (図 3-3)。

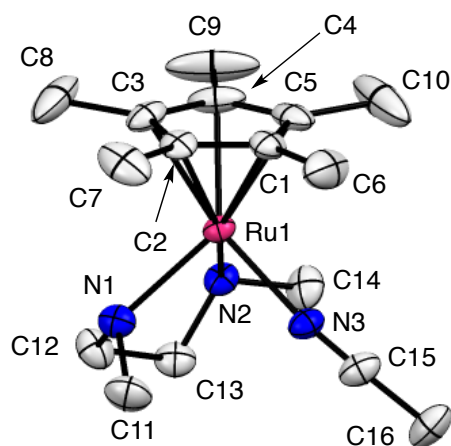


図 3-3 [4](NO₃) の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 水素原子および対アニオン (NO₃⁻) は省略している. 原子間距離 (*d*/Å) および角度 (ϕ°): Ru1–C1 = 2.142(5), Ru1–C2 = 2.157(4), Ru1–C3 = 2.150(5), Ru1–C4 = 2.127(6), Ru1–C5 = 2.137(6), Ru1–N1 = 2.183(4), Ru1–N2 = 2.202(4), Ru1–N3 = 2.082(4), N1–Ru1–N2 = 79.37(15), N1–Ru1–N3 = 89.94(16), N2–Ru1–N3 = 85.58(16).

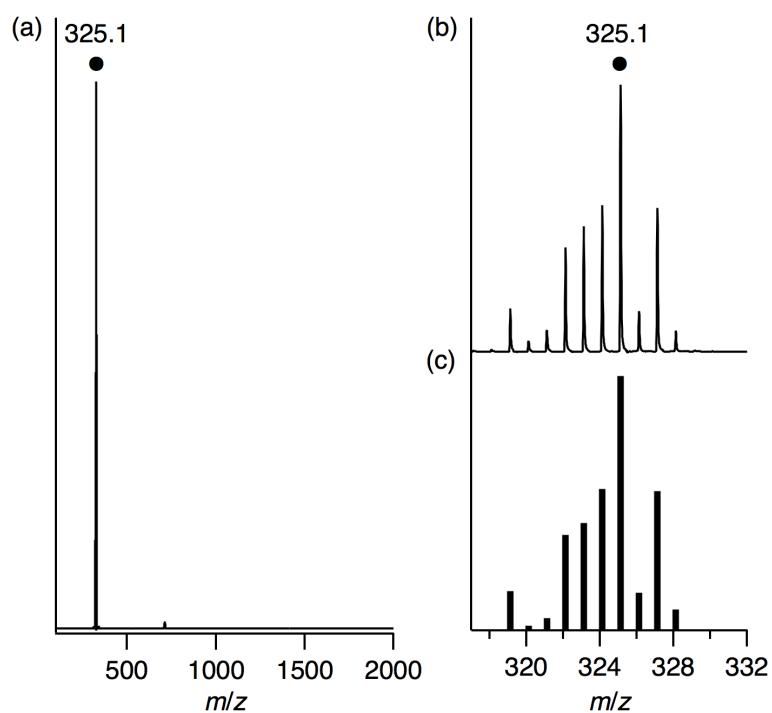


図 3-4 (a) [4](NO₃) の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、N₂ 下). (b) m/z 325.1 のシグナルは [4-CH₃CN]⁺ に対応する. (c) [4-CH₃CN]⁺ の同位体分布の計算値.

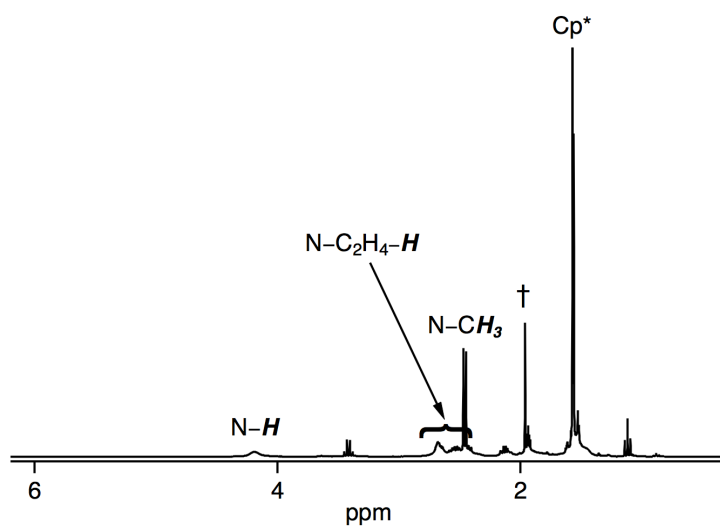


図 3-5 [4](NO₃) の ¹H NMR スペクトル (アセトニトリル-*d*₃ 中、25 °C、N₂ 下). テトラメチルシラン (TMS) のプロトン共鳴を 0.00 ppm として参照. †: アセトニトリル.

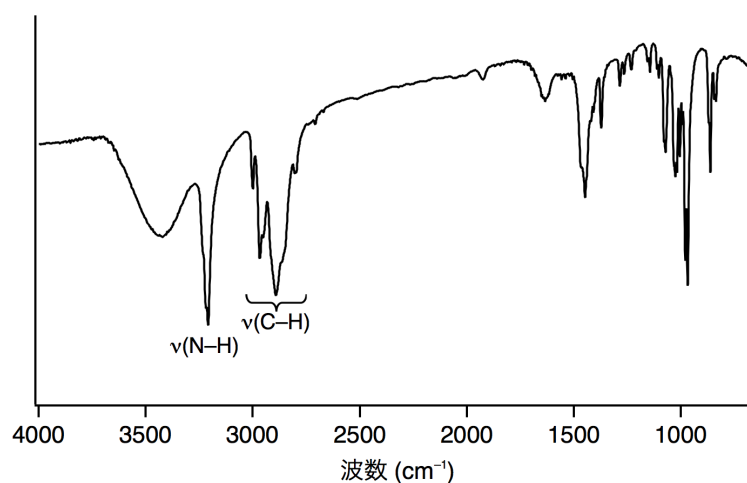


図 3-6 KBr 法による [4](NO₃) の IR スペクトル.

3-3-2. 4 と O₂ の反応による 5 の生成と、5 の定性、構造解析

[4](NO₃) はアセトニトリル中で酸素と反応して、Ru^{IV} ペルオキシド錯体 [Ru^{IV}(η²-O₂)(Cp*)(L)](NO₃) { [5](NO₃) } を生成した。4 と O₂ の反応は、X 線構造解析 (図 3-7)、UV-vis スペクトル測定 (図 3-8)、ESI-MS (図 3-9)、および IR 分光分析 (図 3-10) によって追跡した。X 線構造解析に適した 5 の単結晶は、5 のアセトニトリル/ジエチルエーテル溶液を -40 度に冷却することで得られた⁸⁾。5 は歪んだ 8 面体型構造をとっており、Ru 中心に対し、Cp*、L、および O₂ (η²形式) が結合している。O-O 結合の結合長は、1.371(10) Å であり、他の RuCp*骨格を有するペルオキシド錯体と同等である⁹⁾。また、Cp*のメチル基と O₂ 配位子の間には水素結合が働いており (C-H⋯O = 2.706、2.827 Å; 図 3-7b)¹⁰⁾、Cu^{III}₂(μ-O)₂ の系と同様に、PCET による C-H 結合の酸化が起こり得る距離である¹¹⁾。

5 の陽イオン ESI-マススペクトルは、*m/z* 357.1 {relative intensity (*I*) = 100% in the range *m/z* 200–2000} にシグナルを示す (図 3-9)。このシグナルの同位体分布は、[5]⁺ の同位体分布の計算値に良く一致する。5 のペルオキシド配位子の由来を調べるために、¹⁸O₂ を用いた同位体実験を行なった。[Ru^{IV}(η²-¹⁸O₂)(Cp*)(L)]⁺ (¹⁸O-labeled 5) は 4 と ¹⁸O₂ を反

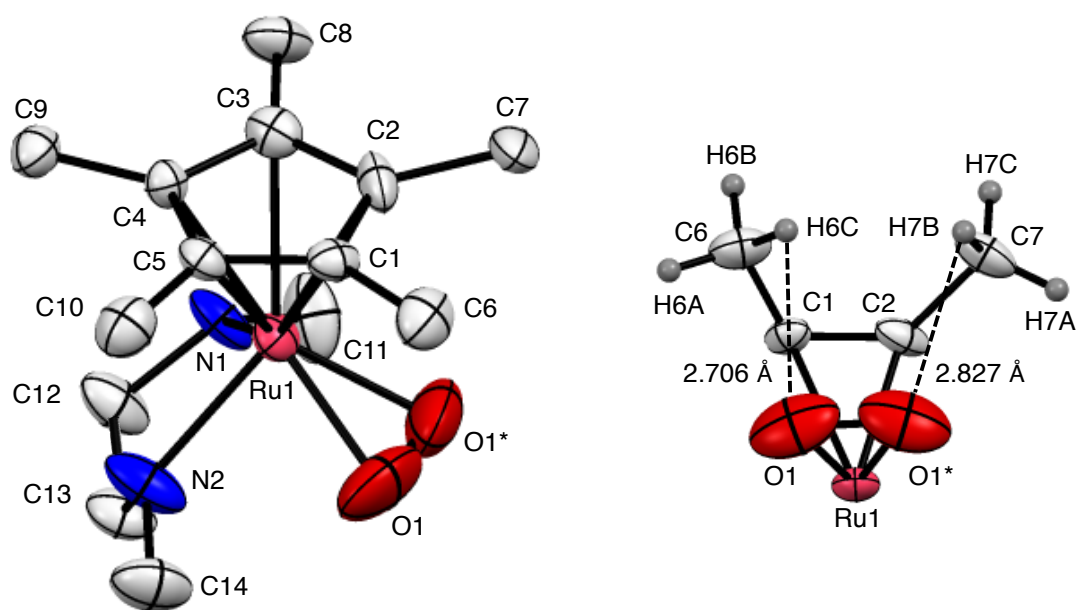


図 3-7 (a) [5](NO₃) の ORTEP 図 (ellipsoids at 30% probability) . 水素原子および対アニオン (NO₃⁻) は省略している. (b) Ru(η²-O₂) 中心周りの水素結合. 原子間距離 (l/Å) および角度 (φ/°) : O1-O1* = 1.371(10)、Ru1-O1 = 1.994(4)、Ru1-N1 = 2.159(19)、Ru1-N2 = 2.12(2)、Ru1-C1 = 2.26(2)、Ru1-C2 = 2.23(2)、O1-C6 = 3.02(1)、O1*-C7 = 3.24(1)、O1-H6A = 2.968、O1-H6B = 3.987、O1-H6C = 2.706、O1*-H7A = 3.349、O1*-H7B = 2.827、O1*-H7C = 4.178、O1-Ru1-O1* = 40.2(3)、Ru1-O1-O1* = 69.89(14).

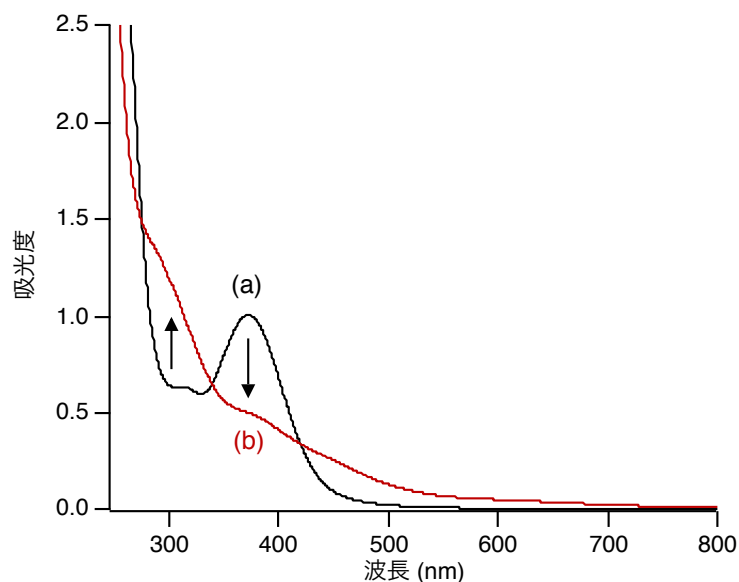


図 3-8 4 と O₂ の反応による UV-vis スペクトル変化 (アセトニトリル中).

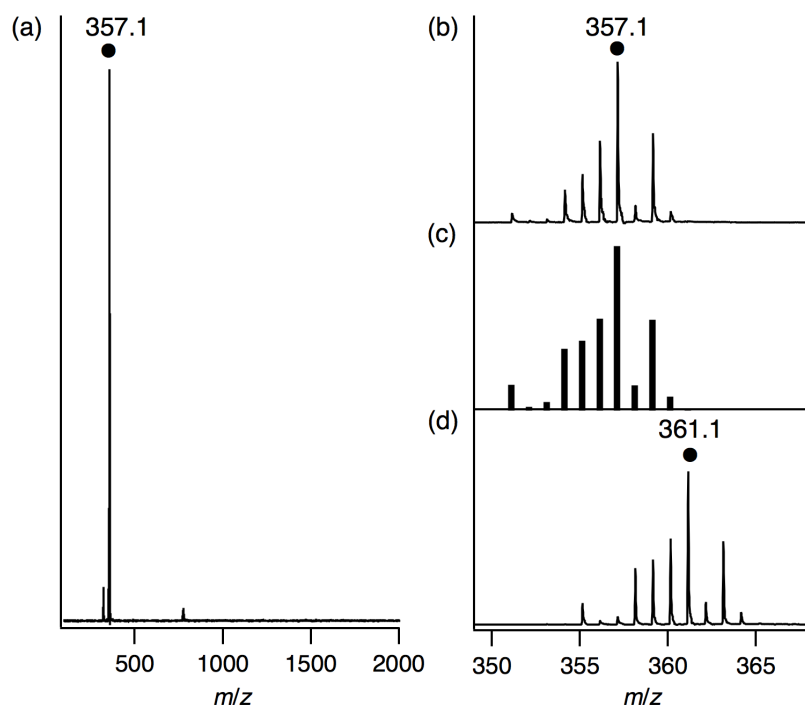


図 3-9 (a) **4** と O_2 の反応により生成した **5** の ESI マスペクトル (アセトニトリル中). (b) m/z 357.1 のシグナルは $[\mathbf{5}]^+$ に対応する. (c) $[\mathbf{5}]^+$ の同位体分布の計算値. (d) **4** と $^{18}\text{O}_2$ の反応により生成した ^{18}O -labeled **5** の ESI マスペクトル (アセトニトリル中). m/z 361.1 のシグナルは $[^{18}\text{O}\text{-labeled } \mathbf{5}]^+$ に対応する.

応させることにより合成した。 m/z 357.1 のシグナルが 361.1 にシフトしたことから、ペルオキシド配位子は酸素分子由来であることが証明された。

固体状態の **5** の IR スペクトルは、 834 cm^{-1} に O–O 伸縮振動に由来するピークを示す (図 3-10)。ペルオキシド配位子を $^{16}\text{O}_2$ から $^{18}\text{O}_2$ に置換 (^{18}O -labeled **5**) することで、ピークが 798 cm^{-1} へとシフトした。観測された O–O 伸縮振動の波数は、他の side-on 金属ペルオキシド錯体のものと近い値である^{9,12)}。また、過去の $\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2)$ 錯体と比べて最も低い値である⁹⁾。つまり、最も弱い O–O 結合を有しており、O–O 結合の開裂とそれに追隨する C–H 結合の活性化を容易にしていると考えられる。

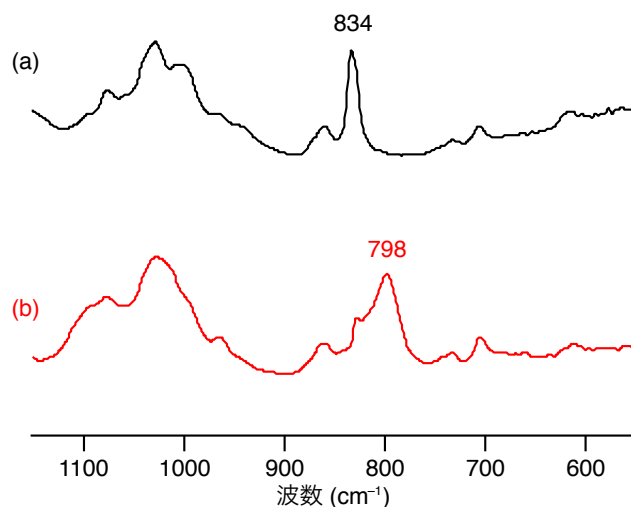


図 3-10 ATR 法による (a) **5** および (b) ^{18}O -labeled **5** の IR スペクトル (固体状態).

3-3-3. **5** の分子内酸化による **6** の生成

Ru^{IV} ペルオキシド錯体 **5** は、 Cp^* の C–H 結合の活性化を行うことが可能である。この反応は、トリフルオロメタンスルホン酸からプロトン、*p*-ヒドロキノンから電子を受け取ることで起こる O–O 結合の開裂に付随する。反応溶液に Ph_4PCl を加えることで、テトラメチルフルベン錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tetramethylfulvene})(\text{L})(\text{Cl})](\text{OTf})$ **{[6](OTf)}** を形成する。X 線結晶構造解析 (図 3-11)、UV-vis スペクトル測定 (図 3-12)、 ^1H NMR および IR 分光分析 (図 3-13)、ESI-MS (図 3-14) によって、**6** の構造解析と定性分析を行なった。X 線結晶構造解析に適した **6** の単結晶は、 NaBPh_4 を加えた **6** の CH_2Cl_2 溶液に *n*-ヘキサンを拡散することにより得た (図 3-11)¹³⁾。C1–C2、C3–C4、および C5–C6 の結合長 {1.408(2), 1.405(2), and 1.408(3) Å} は、C2–C3、C4–C5、および C2–C6 の結合長 {1.469(3), 1.459(3), and 1.466(3) Å} と比べ顕著に短く、前者が二重結合的、後者が単結合的な C–C 結合であることを示している。このような結合の局在化は、テトラメチルフルベン錯体に特徴的である^{2a, 4a-4d, 14)}。**6** の ^1H NMR スペクトルは、4.38 および 4.53 ppm にテトラメチルフルベン錯体に特徴的なピークを示す^{2a, 4a-4d, 14)}。**6** の IR スペクトルは、 1640 cm^{-1} に Ru 中心に結合した C1–C2 の伸縮振動に由来するピークを示す

(図 3-13)^{4c, 4d})。図 3-14 はアセトニトリル/メタノール中の **6** の陽イオン ESI マススペクトルである。 m/z 355.1 ($I = 100\%$ in the range m/z 200–2000) のシグナルの同位体分布は、 $[\mathbf{6} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}]^+$ の同位体分布の計算値に良く一致する。

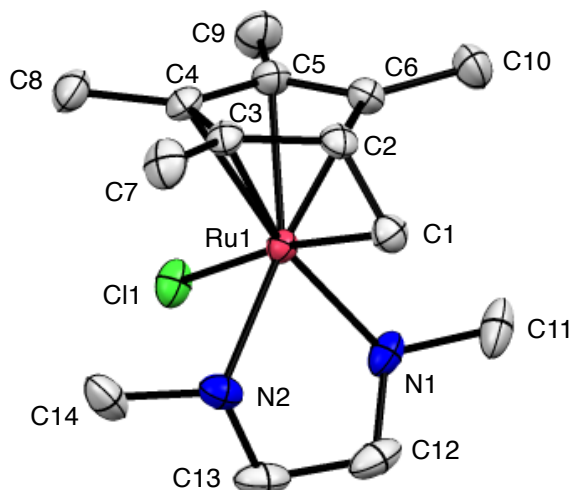


図 3-11 $[\mathbf{6}](\text{BPh}_4)$ の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability) . 対アニオン (BPh_4^-) および水素原子は省略している. 原子間距離 (\AA) および角度 ($^\circ$): Ru1–C1 = 2.2403(18)、Ru1–C2 = 2.0512(17)、Ru1–C3 = 2.1833(16)、Ru1–C4 = 2.2372(16)、Ru1–C5 = 2.2445(19)、Ru1–C6 = 2.207(2)、Ru1–Cl1 = 2.4027(5)、Ru1–N1 = 2.1597(14)、Ru1–N2 = 2.1653(19)、C1–C2 = 1.408(2)、C2–C3 = 1.469(3)、C3–C4 = 1.405(2)、C4–C5 = 1.459(3)、C5–C6 = 1.408(3)、C6–C2 = 1.466(3)、Cl1–Ru1–N1 = 82.28(5)、Cl1–Ru1–N2 = 84.08(4)、N1–Ru1–N2 = 80.39(7)、C1–Ru1–Cl1 = 172.46(5)、C1–Ru1–N1 = 91.64(6)、C1–Ru1–N2 = 90.53(7).

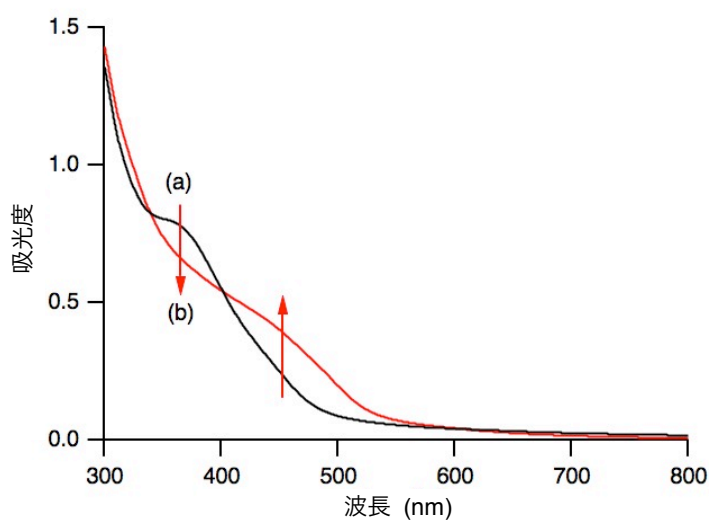


図 3-12 3 当量の *p*-ヒドロキノンおよび 2 当量の TfOH を含む **5** のアセトニトリル溶液に対し、1 当量の Ph_4PCl を加えた時の UV-vis スペクトル変化 (a→b)。 Ph_4PCl 、**5**、*p*-ヒドロキノン、および TfOH の最終濃度は、それぞれ 5.1、5.1、15.3、10.2 mM である。

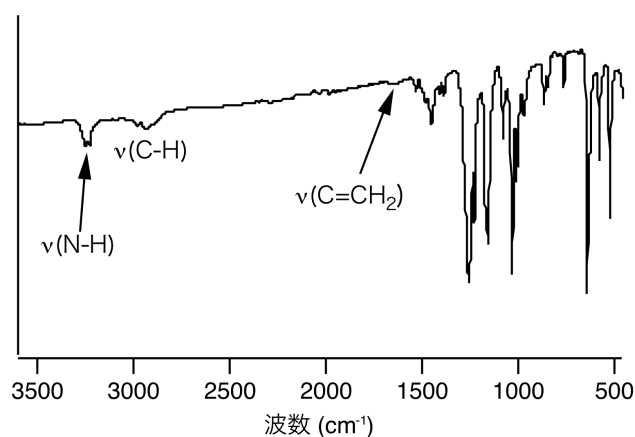


図 3-13 KBr 法による **6** の IR スペクトル.

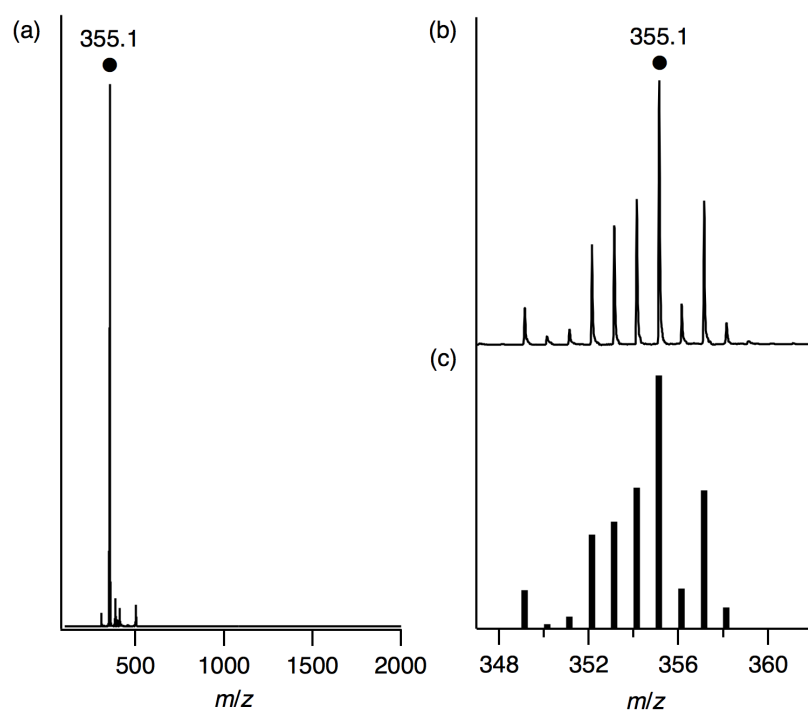


図 3-14 (a) **6** の陽イオン ESI マススペクトル (アセトニトリル/メタノール中). (b) m/z 355.1 のシグナルは $[\mathbf{6}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{O}]^+$ に対応する. (c) $[\mathbf{6}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{O}]^+$ の同位体分布の計算値.

3-3-4. **6** と NaBH_4 の反応による **4** の再生

フルベン錯体 **6** が、 NaBH_4 と反応して **4** を再生することは、ESI-MS によって確認した (図 3-15)。 **6** と NaBH_4 の反応溶液の ESI マススペクトルは、 m/z 325.1 ($I=100\%$ in the range m/z 200–2000) にシグナルを示す。このシグナルの同位体分布は、 $[\mathbf{4}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$ の

同位体分布の計算値に良く一致する。 NaBH_4 の代わりに NaBD_4 を用いることで、 m/z 325.1 のシグナルは 326.1 へとシフトした。このことは、テトラメチルフルベン配位子がヒドリドイオンの求核攻撃を受けて Cp^* を生成することを示している。

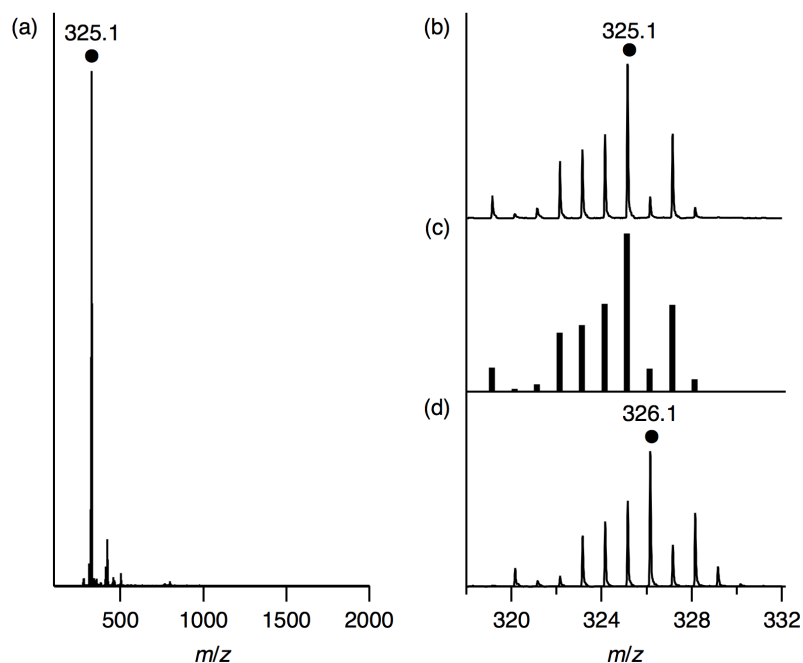


図 3-15 (a) **6** と NaBH_4 の反応により生成した **4** の陽イオン ESI マススペクトル (アセトニトリル中). (b) m/z 325.1 のシグナルは $[\mathbf{4}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$ に対応する. (c) $[\mathbf{4}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$ の同位体分布の計算値. (d) **6** と NaBD_4 の反応により生成した D-labeled **4** の陽イオン ESI マススペクトル (アセトニトリル中). m/z 326.1 のシグナルは $[\text{D-labeled } \mathbf{4}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$ に対応する. D-labeled **4** は D-labeled Cp^* で形成されていると考えられる。

3-3-5. プロトン共役電子移動による分子内酸化反応

以上の結果から、Ru 酸素錯体による C-H 結合の活性化は、PCET メカニズムによって進行すると考えられる (図 3-16)。 Ru^{II} 錯体 **4** は O_2 を 2 電子還元して、 Ru^{IV} ペルオキシド錯体 **5** を生成する。ペルオキシド錯体 **5** は、プロトンと電子を受け取り、 Ru^{II} ヒドロペルオキシド錯体 **J** を生成する。その後、O-O 結合が開裂して Ru^{IV} オキシド錯体 **K** が生成する。この活性酸素種は、 Cp^* からヒドリドを引き抜くことにより、**A** および **B** を経由して Ru^{II} テトラメチルフルベン錯体 **6** を生成する。最終的に **6** は、 NaBH_4 と反応して **4** を再生する。

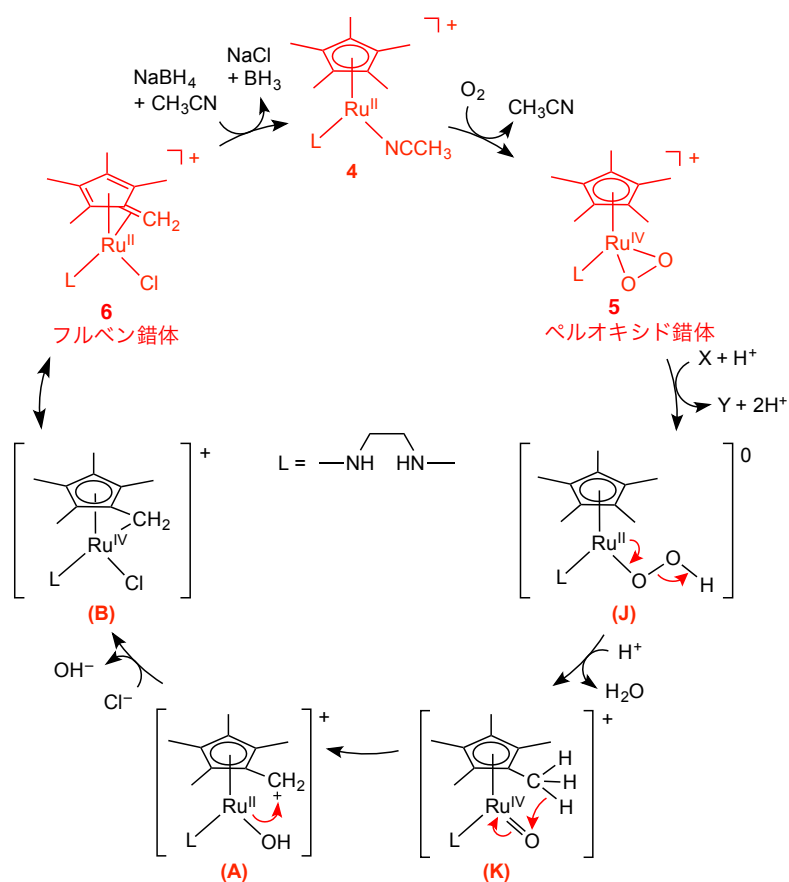


図 3-16 本研究で提案する、PCET による Cp* 上の C-H 結合活性化メカニズム. ペルオキシド錯体 (5)、テトラメチルフルベン錯体 (6)、X = p-ヒドロキノン、Y = p-ベンゾキノン.

3-4. 結論

Ru 単核錯体による O₂ の活性化反応と、それに引続く分子内酸化過程を、中間体を明らかにすることで詳細に議論した。O₂ の 2 電子還元により生成する Ru^{IV} ペルオキシド錯体は、Cp* 配位子の C-H 結合を PCET 過程で活性化することにより、テトラメチルフルベン中間体を形成する。さらに電子源とプロトン源を加えることにより、出発錯体を再生する。この反応メカニズムは、2 章の NiFe 錯体による O₂ 還元メカニズムを、より段階的にしたものを見なすことができる。NiFe 錯体の系では反応中間体が不安定であり、反応を段階的に観測することが困難であったが、本研究では構造的に頑強な Ru 単核錯体を用いることで、これが可能になったと考えられる。

3-5. 参考文献

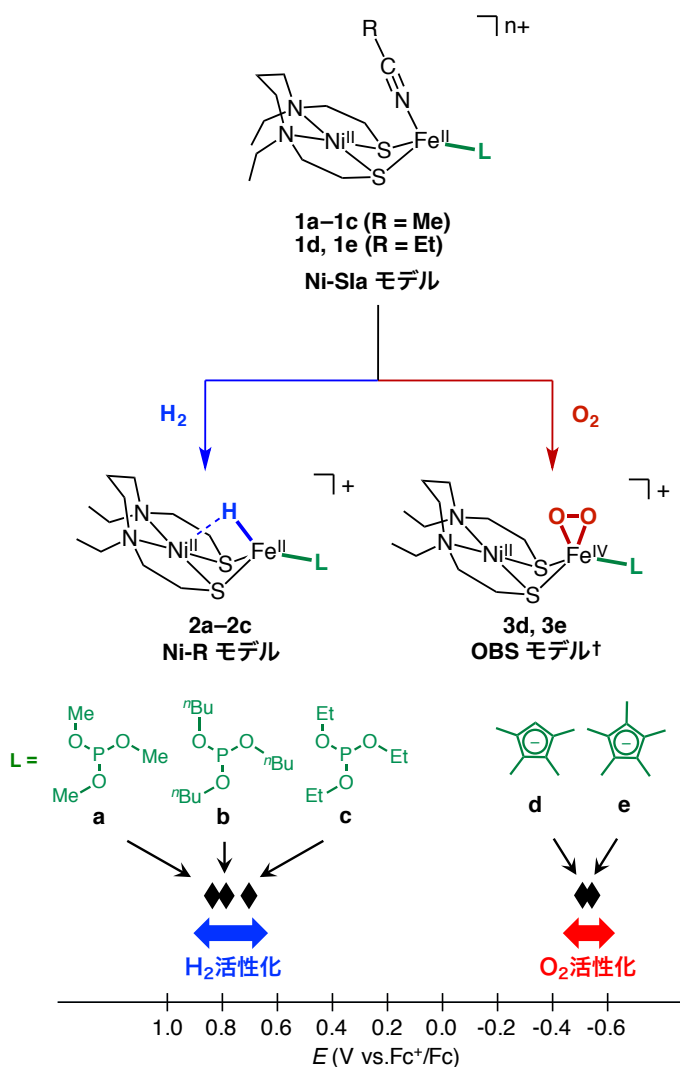
- 1 (a) K. Kim, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakai, S. Ogo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1394.
(b) T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Hayami, T. Ohta, S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 724.
- 2 (a) J. M. Meredith, K. I. Goldberg, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2012**, *31*, 8459. (b) H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H.-J. Kraus, C. Krüger, *Organometallics* **1983**, *2*, 1369. (c) C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629.
- 3 (a) D. Rais, R. G. Bergman, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3970. (b) P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3579. (c) C. Li, L. Luo, S. P. Nolan, *Organometallics* **1996**, *15*, 3456. (d) J. A. Miguel-Garcia, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 427. (e) D. S. Glueck, R. G. Bergman, *Organometallics* **1990**, *9*, 2862. (f) L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7701.
- 4 (a) M. E. N. Clemente, P. J. Saavedra, M. C. Vásquez, A. Paz-Sandoval, *Organometallics* **2002**, *21*, 592. (b) C. Gemel, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1997**, *16*, 5601. (c) L. Fan, M. L. Turner, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1995**, *14*, 676. (d) L. Fan, M. L. Turner, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, O. V. Gusev, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 385. (e) D. W. Hoard, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 612.
- 5 (a) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016. (b) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961. (c) M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004. (d) J. M. Mayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 363.
- 6 P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.
- 7 The crystal data for [4](NO₃) has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication No. CCDC 1508183.

- 8 The crystal data for [5](NO₃) has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication No. CCDC 1508184.
- 9 (a) S. L. Kuan, W. K. Leong, R. D. Webster, L. Y. Goh, *Organometallics* **2012**, *31*, 5159. (b) K. Kim, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakai, S. Ogo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1394. (c) T. A. Tronic, W. Kaminsky, M. K. Coggins, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10916. (d) W. M. Khairul, M. A. Fox, N. N. Zaitseva, M. Gaudio, D. S. Yufit, B. W. Skelton, A. H. White, J. A. K. Howard, M. I. Bruce, P. J. Low, *Dalton Trans.* **2009**, 610. (e) L. Cuesta, E. Tomat, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2008**, 3744. (f) M. D. Palacios, M. C. Puerta, P. Valerga, A. Lledós, E. Veilly, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6958. (g) S. Nagao, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *Dalton Trans.* **2005**, 3166. (h) M. A. Reynolds, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2003**, *22*, 1619. (i) G. Jia, W. S. Ng, H. S. Chu, W.-T. Wong, N.-T. Yu, I. D. Williams, *Organometallics* **1999**, *18*, 3597. (j) M. I. Bruce, B. C. Hall, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1793. (k) M. Sato, M. Asai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 121. (l) E. Lindner, M. Haustein, R. Fawzi, M. Steimann, P. Wegner, *Organometallics* **1994**, *13*, 5021.
- 10 T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10146.
- 11 S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555.
- 12 (a) T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Hayami, T. Ohta, S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 724. (b) J. Kim, B. Shin, H. Kim, J. Lee, J. Kang, S. Yanagisawa, T. Ogura, H. Masuda, T. Ozawa, J. Cho, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6176. (c) J. Cho, R. Sarangi, J. Annaraj, S. Y. Kim, M. Kubo, T. Ogura, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 568. (d) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601.
- 13 The crystal data for [6](BPh₄) has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication No. CCDC 1508185.
- 14 A. Rodríguez-Bárzano, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16669.

第 4 章 配位子効果の制御による水素および酸素分子の 選択的活性化

概要

O₂ 耐性 NiFe ヒドロゲナーゼモデル錯体の鉄配位子を変更することにより、H₂ および O₂ の活性化反応を制御することに成功した。速度論的解析から、H₂ および O₂ の活性化反応は、ヒドロゲナーゼ同様のミカエリス-メンテン型の飽和挙動を示すことを明らかにした。



Matsumoto, T.; Kishima, T.; Yatabe, T.; Yoon, Ki-S.; Ogo, S.

J. Am. Chem. Soc. **2017**, in preparation.

4-1. 序

2章で述べたように O_2 耐性 $[NiFe]H_2ase$ は、 H_2 酸化および O_2 還元二元機能を示す酵素である。このように単一酵素が複数の小分子を活性化する例は稀であり、酵素化学的に大変興味深い。また、 O_2 耐性 $[NiFe]H_2ase$ が触媒する H_2 酸化および O_2 還元反応は、燃料電池の電極反応と等価であり、触媒化学的・産業的にも重要な研究対象である。このように、 O_2 耐性 $[NiFe]H_2ase$ の有する二元機能は、幅広い領域で着目されており、触媒機構の検証や機能模倣が行われてきた¹⁾。

小江らは、NiRu 錯体の配位環境を立体的・電子的に制御することで、 H_2 および O_2 の活性化を選択的・連続的に制御することに成功している (図 4-1)^{1b)}。 O_2 活性化 NiRu 錯体はミカエリス-メンテン型の飽和挙動を示す。一方、 H_2 活性化 NiRu 錯体は、ミカエリス-メンテン型の飽和挙動を示さない。これは $[NiFe]H_2ase$ とは異なる挙動であり、NiRu 錯体と H_2 との錯形成反応が不可逆的であることが要因であると結論づけている。また、中心金属に Fe ではなく Ru を用いており、より詳細・厳密な議論を行うには、自然界と同様の NiFe 錯体を用いた研究が必要である。

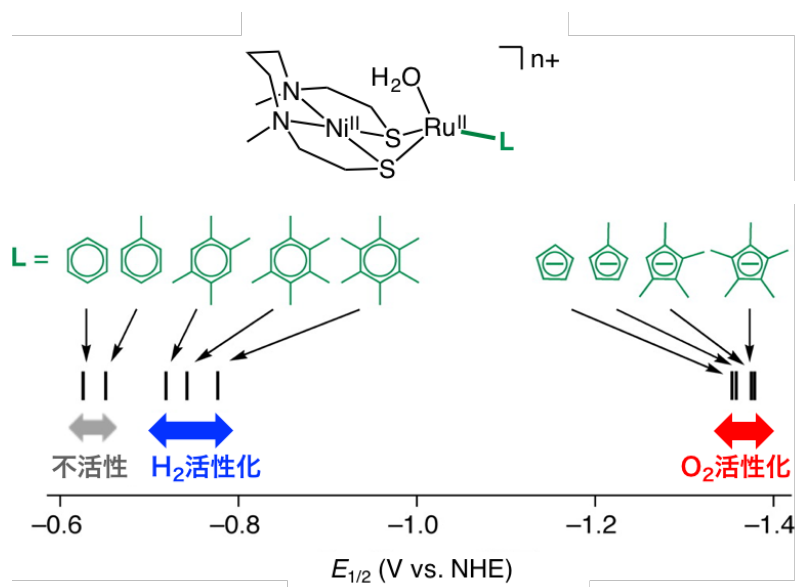


図 4-1 NiRu モデル錯体による H_2 および O_2 の選択的活性化.

本研究では、より[NiFe]H₂aseに近いモデルとして、NiFe 錯体を選択した。Fe 配位子の異なる 5 種類の NiFe 錯体を開発し、Fe 配位子の電子供与性・立体効果を変更することにより、H₂ および O₂ の活性化反応の制御を行った。また、詳細な速度論的解析を行うことにより、H₂ および O₂ 活性化反応のメカニズムを検証した。

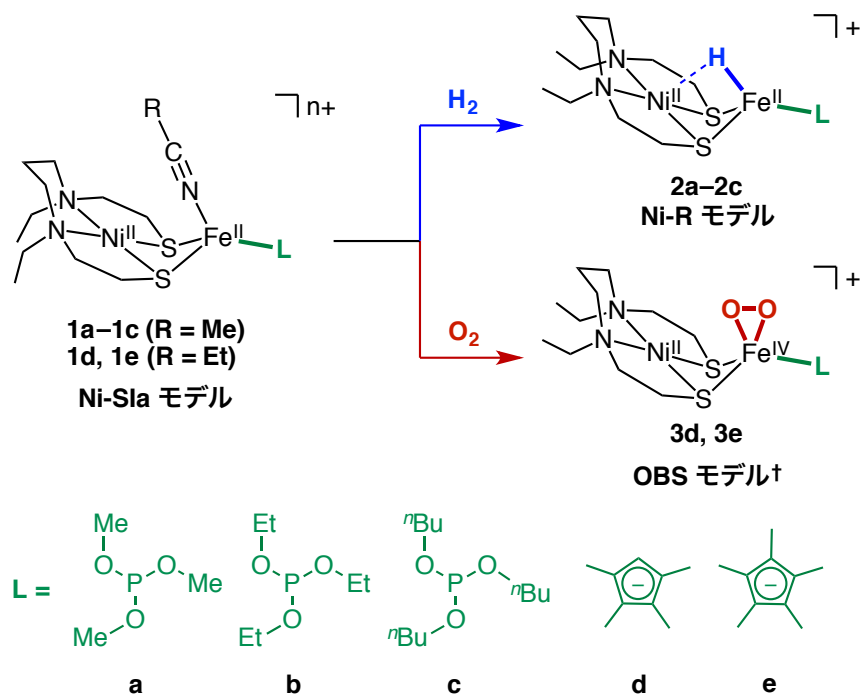


図 4-2 本研究のコンセプト. †: 酸素結合種 (Oxygen-Bound Species).

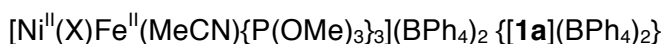
4-2. 実験

4-2-1. 試薬および測定機器

すべての実験は、窒素下またはアルゴン下にて、標準的なシュレンク (Schlenk) 技術またはグローブボックスを用いて行った。メタノールは Mg/I で脱水し、ペンタンとジエチルエーテルは Na/ベンゾフェノンで脱水し、アセトニトリル、アセトニトリル- d_3 、プロピオニトリル、およびジクロロメタンは CaH₂ で脱水の上、蒸留して N₂ 下で使用した。H₂ (99.9999%)、H₂/N₂ 混合ガス (75/25 and 50/50%)、O₂ (99.9999%)、O₂/N₂ 混合ガス (70/30 and 50/50%)、および D₂ (99.5%) は住友精化から購入した。¹⁸O₂ (98 atom%) は、昭光通商株式会社から購入した。P(OMe)₃ および NaBPh₄ は東京化成株式会社から購入した。HBF₄·Et₂O、P(O^{*n*}Bu)₃、および ^{*n*}Bu₄NPF₆ は Sigma-Aldrich から購入した。これらの試薬は、精製を行わずに実験に使用した。28% MeONa メタノール溶液は和光純薬工業株式会社から購入した。[Ni^{II}(X)] (X = *N,N'*-diethyl-3,7-diazanonane-1,9-dithiolato)²⁾、[Fe^{II}(MeCN)(CO)₂(η⁵-C₅Me₅)](BF₄)³⁾、[Fe^{II}(MeCN)(CO)₂(η⁵-C₅Me₄H)](BF₄)³⁾、[Ni^{II}(X)Fe^{II}(Cl)₂]⁴⁾、[Ni^{II}(X)Fe^{II}(MeCN){P(OEt)₃}₃](BPh₄)₂^{1h)}、および [Ni^{II}(X)Fe^{II}(EtCN)(η⁵-C₅Me₅)](BPh₄)¹ⁱ⁾ は、文献に従って合成した。

エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) のデータは JEOL JMS-T100LC AccuTOF により得た。KBr ディスク中の固体化合物の赤外 (IR) スペクトルは、Thermo Nicolet NEXUS 8700 FT-IR instrument を用いて測定した。拡散反射 UV-vis スペクトルは、Otsuka Electronics optical fiber attachment を接続した Otsuka Electronics MCPD-2000 photodiode array spectrometer を用いて記録した (光路長: 1.0 cm)。¹H NMR スペクトルは、JEOL JNM-AL300 spectrometer を用いて記録した。¹H NMR スペクトル測定には、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として使用した。電気化学的解析のデータは、PerkinElmer 2400II series CHNS/O analyzer を用いて測定した。元素分析は、PerkinElmer 2400II series CHNS/O analyzer を用いて、Ar をキャリアガスとして行った。

4-2-2. 錯体の合成



[Ni^{II}(X)Fe^{II}(Cl)₂] (831 mg, 1.92 mmol) のメタノール溶液 (25 mL) に対し、P(OMe)₃ (1.00 mL, 8.43 mmol) を加えた。溶液に対し NaBH₄ (320 mg, 8.46 mmol) を加えると、溶液の色が黄色から濃い褐色に変化した。溶液を室温で1時間攪拌した後、NaBPh₄ (960 mg, 2.81 mmol) を加えた。析出した濃い褐色の沈殿は、ろ過で回収し、真空乾燥した。析出物にジクロロメタン (40 mL) を加え、不要物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去して得られた析出物に対し、0 °C において HBF₄·Et₂O (600 μL, 4.41 mmol) のアセトニトリル溶液 (20 mL) を加えた。溶液を室温で30分攪拌した後、溶液に対し NaBPh₄ (734 mg, 2.15 mmol) のメタノール溶液 (10 mL) を加え、さらに15分攪拌した。溶液にメタノール (120 mL) を加えると、橙色の沈殿が生成した。生成物はろ過で回収し、メタノールとジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥した ([Ni^{II}(X)Fe^{II}(Cl)₂] 基準で収率 64%)。 ¹H NMR (300 MHz, in acetonitrile-*d*₃, referenced to TMS, 25 °C): δ (ppm) = 1.56 (t, 6H, N-CH₂-CH₃), 1.82–1.86, 2.18–2.55, 2.82–2.94, 3.13–3.23 (m, 18H, -CH₂-), 3.76 (m, 27H, O-CH₃), 6.82–6.87, 6.97–7.02, 7.25–7.29 {B(C₆H₅)₄}. ESI-MS (in acetonitrile): *m/z* 367.1 {[**1a** - MeCN]²⁺, relative intensity (I) = 100% in the range of *m/z* 100–2000}. FT-IR (cm⁻¹, KBr disk): 2844–3054 (aliphatic C-H); Anal. Calcd for [**1a**](BPh₄)₂: C₇₀H₉₄B₂FeN₃NiO₉P₃S₂: C, 59.43; H, 6.70; N, 2.97%. Found: C, 59.60; H, 6.78; N, 3.05%.

[Ni^{II}(X)Fe^{II}(MeCN){P(O^{*n*}Bu)₃]₃](BPh₄)₂ {[**1c**](BPh₄)₂}

[Ni^{II}(X)Fe^{II}(Cl)₂] (817 mg, 1.88 mmol) のメタノール溶液 (30 mL) に対し、P(OnBu)₃ (2.00 mL, 7.39 mmol) を加えた。溶液に対し NaBH₄ (320 mg, 8.46 mmol) を加えると、溶液の色が赤から濃い褐色に変化した。1時間攪拌した後、NaBPh₄ (966 mg, 2.82 mmol) を加えた。溶媒を減圧留去した後、残留物に対してジクロロメタン (40 mL) を加え、不要物をろ別した。濾液を乾固した後、得られた濃い褐色の残留物に対して HBF₄·Et₂O (600 μL, 4.41 mmol) のジクロロメタン/アセトニトリル溶液 (1/1, 20 mL) を加えた。反応溶液に対し、NaBPh₄ (724 mg, 2.12 mmol) のメタノール溶液 (10 mL) を加えた。2時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残留物に対しジクロロメタン (20 mL) を加え、不要物を濾別した。溶媒を減圧留去した後、得られた赤色のオイル状物質をペンタンお

よびジエチルエーテルで洗浄した。得られた赤色の粉末は濾過によって回収し、真空乾燥した ($[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})_2]$ 基準で収率 61%)。 ^1H NMR (300 MHz, in acetonitrile- d_3 , referenced to TMS, 25 °C): δ (ppm) = 0.91–0.96 {t, 27H, O-(CH₂)₃-CH₃}, 1.55 (t, 6H, N-CH₂-CH₃), 1.34–3.15 (m, 54H, -CH₂-), 3.97–4.13 {m, 18H, O-CH₂-(CH₂)₂-CH₃}, 6.81–6.86, 6.96–7.01, 7.26–7.32 {B(C₆H₅)₄}; ESI-MS (in acetonitrile): m/z 556.4 {[**1c** - MeCN]²⁺, relative intensity (I) = 100% in the range of m/z 100–2000}. FT-IR (cm⁻¹, KBr disk): 2872–3055 (aliphatic C-H); Anal. Calcd for [**1c**](BPh₄)₂·H₂O: C₉₇H₁₅₀B₂FeN₃NiO₁₀P₃S₂: C, 64.32; H, 8.35; N, 2.32%. Found: C, 64.22; H, 8.62; N, 2.32%.

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EtCN})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})](\text{BPh}_4)$ {[**1d**](BPh₄)}

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})](\text{BF}_4)$ (347 mg, 961 μmol) のアセトニトリル溶液 (100 mL) に対し、USHIO Optical ModuleX (Deep UV 500, BA-M500) を照射しながら、溶媒を4時間かけて減圧留去した。得られた紫色の粉末に対し、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})]$ (295 mg, 961 μmol) のプロピオニトリル溶液 (30 mL) を加えた。18時間攪拌した後、NaBPh₄ (477 mg, 1.40 mmol) を加えた。不要物が析出するまで溶液を濃縮した後、不要物を濾別した。濾液に対しメタノールを拡散させることで、[**1d**](BPh₄) の紫色粉末が得られた。生成物は濾過によって回収し、メタノールとジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した {[$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})](\text{BF}_4)$ 基準で収率 76%}。 ^1H NMR (300 MHz, in acetonitrile- d_3 , reference to TMS, 25 °C): δ (ppm) = 1.37–1.42 (t, 6H, N-CH₂-CH₃), 1.53, 1.58 {s, 12H, C₅(CH₃)₄H}, 1.60–2.61, 2.84–2.95 (m, 18H, -CH₂-), 3.19 {s, 1H, C₅(CH₃)₄H}, 6.80–6.85, 6.95–7.00, 7.23–7.27 {B(C₆H₅)₄}; ESI-MS (in propionitrile): m/z 483.1 ([**1d** - EtCN]⁺, I = 100% in the range of m/z 100–2000); FT-IR (cm⁻¹, KBr disk): 2222 (C≡N), 2857–3035 (aliphatic C-H); Anal. Calcd for [**1d**](BPh₄)·CH₃OH: C₄₈H₆₆BFeN₃NiO₅: C, 64.74; H, 7.47; N, 4.72%. Found: C, 64.72; H, 7.21; N, 4.91%.

4-2-3. **1a–1c** による H₂ の活性化とヒドリド錯体 (**2a–2c**) の生成.

[**1a**](BPh₄)₂、[**1b**](BPh₄)₂、および [**1c**](BPh₄)₂ (0.15 mM, 2.0 mL) のアセトニトリル/メ

タノール (1:1) 溶液を H₂ バブリングし、MeONa のメタノール溶液 (300 mM, 50 μL) を加えた。反応溶液の ESI マススペクトルから、Ni^{II}Fe^{II} ヒドリド錯体 [Ni^{II}(X)(μ-H)Fe^{II}{P(OMe)₃}₃](BPh₄) {[**2a**](BPh₄)}、[Ni^{II}(X)(μ-H)Fe^{II}{P(OEt)₃}₃](BPh₄) {[**2b**](BPh₄)} ^{1h)}、および [Ni^{II}(X)(μ-H)Fe^{II}{P(OⁿBu)₃}₃](BPh₄) {[**2c**](BPh₄)} がそれぞれ生成していることを確認した。ESI-MS {in acetonitrile/methanol (1:1)}: *m/z* 735.1 {[**2a**]⁺; relative intensity (*I*) = 100% in the range of *m/z* 100–2000} for **2a**、*m/z* 861.2 ([**2b**]⁺; *I* = 100% in the range of *m/z* 100–2000) for **2b** ^{1h)}、*m/z* 1113.6 ([**2c**]⁺; *I* = 100% in the range of *m/z* 100–2000) for **2c**.

4-2-4. **1a–1c** による D₂ の活性化とジウテリド錯体 (D-labeled **2a–2c**) の生成.

[**1a**](BPh₄)₂、[**1b**](BPh₄)₂、および [**1c**](BPh₄)₂ (0.15 mM, 2.0 mL) のアセトニトリル/メタノール (1:1) 溶液を D₂ バブリングし、MeONa のメタノール溶液 (300 mM, 50 μL) を加えた。反応溶液の ESI マススペクトルから、Ni^{II}Fe^{II} ジウテリド錯体 [Ni^{II}(X)(μ-D)Fe^{II}{P(OMe)₃}₃](BPh₄) {[D-labeled **2a**](BPh₄)}、[Ni^{II}(X)(μ-D)Fe^{II}{P(OEt)₃}₃](BPh₄) {[D-labeled **2b**](BPh₄)} ^{1h)}、および [Ni^{II}(X)(μ-D)Fe^{II}{P(OⁿBu)₃}₃](BPh₄) {[D-labeled **2c**](BPh₄)} がそれぞれ生成していることを確認した。ESI-MS {in acetonitrile/methanol (1:1)}: *m/z* 736.1 ([D-labeled **2a**]⁺; *I* = 100% in the range of *m/z* 100–2000) for D-labeled **2a**、*m/z* 862.2 ([D-labeled **2b**]⁺; *I* = 100% in the range of *m/z* 100–2000) for D-labeled **2b** ^{1h)}、*m/z* 1114.5 ([D-labeled **2c**]⁺; *I* = 100% in the range of *m/z* 100–2000) for D-labeled **2c**.

4-2-5. **1d**、**1e** による O₂ の活性化とペルオキシド錯体 (**3d**、**3e**) の生成.

[**1d**](BPh₄) および [**1e**](BPh₄) のプロピオニトリル溶液 (0.15 mM, 2.0 mL) を -78 °C に冷却した後、O₂ をバブリングした。反応溶液の ESI マススペクトルから、Ni^{II}Fe^{II} ペルオキシド錯体 [Ni^{II}(X)Fe^{IV}(η²-O₂)(η⁵-C₅Me₄H)](BPh₄) {[**3d**](BPh₄)} および [Ni^{II}(X)Fe^{IV}(η²-O₂)(η⁵-C₅Me₅)](BPh₄) {[**3e**](BPh₄)} ¹ⁱ⁾ がそれぞれ生成していることを確認した。ESI-MS (in propionitrile): *m/z* 515.1 ([**3d**]⁺; *I* = 100% in the range of *m/z* 100–2000) for

3d, m/z 529.1 ($[\mathbf{3e}]^+$; $I = 100\%$ in the range of m/z 100–2000) for **3e** ¹ⁱ⁾.

4-2-6. **1d**, **1e** による $^{18}\text{O}_2$ の活性化と ^{18}O ラベル化ペルオキシド錯体 (^{18}O -labeled **3d**, ^{18}O -labeled **3e**) の生成.

$[\mathbf{1d}](\text{BPh}_4)$ および $[\mathbf{1e}](\text{BPh}_4)$ のプロピオニトリル溶液 (0.15 mM, 2.0 mL) を $-78\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した後、 $^{18}\text{O}_2$ をバブリングした。反応溶液の ESI マススペクトルから、 ^{18}O ラベル化 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ペルオキシド錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Fe}^{\text{IV}}(\eta^2\text{-}^{18}\text{O}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})](\text{BPh}_4)$ $\{[^{18}\text{O}$ -labeled **3d**](BPh_4) $\}$ および $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Fe}^{\text{IV}}(\eta^2\text{-}^{18}\text{O}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{BPh}_4)$ $\{[^{18}\text{O}$ -labeled **3e**](BPh_4) $\}$ ¹ⁱ⁾ がそれぞれ生成していることを確認した。ESI-MS (in propionitrile): m/z 519.1 (^{18}O -labeled **3d**) $^+$; $I = 100\%$ in the range of m/z 100–2000) for ^{18}O -labeled **3d**, m/z 533.1 (^{18}O -labeled **3e**) $^+$; $I = 100\%$ in the range of m/z 100–2000) for ^{18}O -labeled **3e** ¹ⁱ⁾.

4-2-7. 速度論的解析.

アセトニトリル/メタノール (1/1, 2.50 mL) 中、10 から $20\text{ }^\circ\text{C}$ の条件における $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体 **1a–1c** (0.15 mM) の H_2 活性化反応を、400 nm の吸光度変化測定によって追跡した。 H_2 もしくは H_2/N_2 混合ガス (75/25% または 50/50%) を MeONa のアセトニトリル/メタノール溶液 (1/1) に、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ で 15 分バブリングすることで、各 H_2 濃度のアセトニトリル/メタノール溶液を調製した。溶液は、10、15、もしくは $20\text{ }^\circ\text{C}$ で 20 分静置した。10、15、もしくは $20\text{ }^\circ\text{C}$ の各温度の条件で、 $[\mathbf{1a}](\text{BPh}_4)_2$ 、 $[\mathbf{1b}](\text{BPh}_4)_2$ 、もしくは $[\mathbf{1c}](\text{BPh}_4)_2$ のアセトニトリル溶液 (12.5 mM, 30 μL) を、 H_2 もしくは H_2/N_2 バブリングした MeONa のアセトニトリル/メタノール溶液 (2.47 mL) に加えた。擬一次速度定数 (k_{obs}) は、最小二乗曲線フィッティング法によって決定した。 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体および MeONa の最終濃度は、それぞれ 0.15 mM および 150–1200 mM である。

プロピオニトリル中、 -75 から $-55\text{ }^\circ\text{C}$ の条件における $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体 **1d** および **1e** (0.060 mM) の O_2 活性化反応を、400 nm の吸光度変化測定によって追跡した。 O_2 もしくは O_2/N_2 混合ガス (50/50% または 30/70%) をプロピオニトリル (4.90 mL) に $25\text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分バブリングすることで、各 O_2 濃度のプロピオニトリル溶液を調製した。溶液は、 -75 、

-70、-65、-60、または -55 °C で 30 分静置した。-75、-70、-65、-60、または -55 °C において、[1d](BPh₄) and [1e](BPh₄) のプロピオニトリル溶液 (3.0 mM, 100 μL) を、シユレンク中の O₂ もしくは O₂/N₂ バブリングしたプロピオニトリル溶液に加えた。擬一次速度定数 (k_{obs}) は、最小二乗曲線フィッティング法によって決定した。Ni^{II}Fe^{II} 錯体の最終濃度は 0.06 mM である。H₂ 飽和のアセトニトリル/メタノール (1:1) 中の H₂ 濃度 (4.4 mM)、および O₂ 飽和のプロピオニトリル中の O₂ 濃度 (8.8 mM) は、文献を参考に決定した^{7,8)}。混合ガス溶液中の H₂ および O₂ 濃度は、ヘンリーの法則に基づき、H₂/N₂ または O₂/N₂ の比によって算出した。

4-2-8. 電気化学的測定.

電気化学的分析は、ⁿBu₄NPF₆ (100 mM) を電解質として含む Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1a-1e** のアセトニトリル溶液 (1.0 mM) に対して行った。測定は室温にて、グラッシーカーボン電極を作用極とする BAS660A 電気化学測定装置を用いて行った。カウンターアニオンである BPh₄⁻ の酸化ピークがサイクリックボルタモグラムに観測されたため、PPh₄BF₄ を用いて BF₄⁻ へカウンター交換した。Fc⁺/Fc (フェロセニウム/フェロセン) を基準電位とし、操引速度 200 mV s⁻¹ にてサイクリックボルタンメトリーを行った。

4-2-9. X 線構造解析.

X 線結晶構造解析に適した [1a](BPh₄)₂ の結晶は、[1a](BPh₄)₂ のアセトニトリル溶液にジエチルエーテルを拡散することで得られた。X 線結晶構造解析に適した [1d](BPh₄) の結晶は、[1d](BPh₄) のプロピオニトリル溶液にジエチルエーテルを拡散することで得られた。X 線結晶構造解析に適した [2a](BPh₄) の結晶は、[2b](BPh₄) と同様の手法で得られた⁵⁾。測定は、単色 Mo-K α 照射 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) を用いる Rigaku XtaLAB P200 にて行った。データを収集し、CrystalClear program にて処理した。精密化を除く全ての計算は、Molecular Structure Corporation の teXsan または CrystalStructure 結晶学的ソフトウェアパッケージを用いて行い、精密化は、SHELXL-97 を用いて行った。[1a](BPh₄)₂、[1d](BPh₄)、および [2a](BPh₄) の結晶学的データは、Cambridge Crystallographic Data

Center に Supplementary Publication No. CCDC-1507696 (**1a**), 1507697 (**1d**), and 1507698 (**2a**) として保管されている。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 錯体の合成、定性分析、および構造解析

トリアルキルホスファイト錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{RCN})(\text{L})_3](\text{BPh}_4)_2$ {X = *N,N'*-diethyl-3,7-diazanonane-1,9-dithiolato, R = Me, L = P(OMe)₃: **1a**, P(OEt)₃: **1b**, P(O^{*n*}Bu)₃: **1c**} およびメチル置換シクロペンタジエニル錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{RCN})(\text{L})](\text{BPh}_4)$ (R = Et, L = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$: **1d**, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$: **1e**) の2系統の Ni^{II}Fe^{II} 錯体を合成した。トリアルキルホスファイト錯体は H₂ を活性化し、メチル置換シクロペンタジエニル錯体は O₂ を活性化することができる。**1a** および **1c** は **1b** を参考に合成し、**1d** は **1e** を参考に合成した^{1h, 1i}。

4-3-2. **1a-1c** による H₂ の活性化および **1d-1e** による O₂ の活性化

トリアルキルホスファイト錯体 **1a-1c** は、ルイス塩基である MeONa の存在下において H₂ をヘテロリティックに開裂し、ヒドリド錯体 **2a-2c** を生成する。一方、メチル置換シクロペンタジエニル錯体 **1d, 1e** は、O₂ を2電子還元してペルオキシド錯体 **3d, 3e** を生成する。すべての NiFe 錯体の特性評価と、それらの H₂ または O₂ 活性化反応は、X線構造解析 (図 4-3、4-6)、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) (図 4-4、4-5、4-7)、サイクリックボルタンメトリー (図 4-15a、4-21a)、および UV/vis 分光法による速度論解析 (図 4-9-14、4-17-20) によって分析した。

1a, 1d、および **2a** の結晶構造解析により、Ni と Fe 原子が配位子 X のチオレート部位によって架橋されたバタフライ型構造を形成していることを明らかにした (図 4-3、4-6)。**1a** の Ni と Fe の原子間距離 [3.2800(8) Å]、および Ni-S-Fe 結合角 [93.81(4)° および 93.72(4)°] は、**1b** の値と近い^{1h}。**1a** による H₂ のヘテロリティックな活性化の結果、生成する **2a** の Ni-S-Fe 結合角は、75.31(5)° および 75.36(5)° と減少する。この傾向は **1b** から **2b** が生成する際も同様に見られる^{1h}。

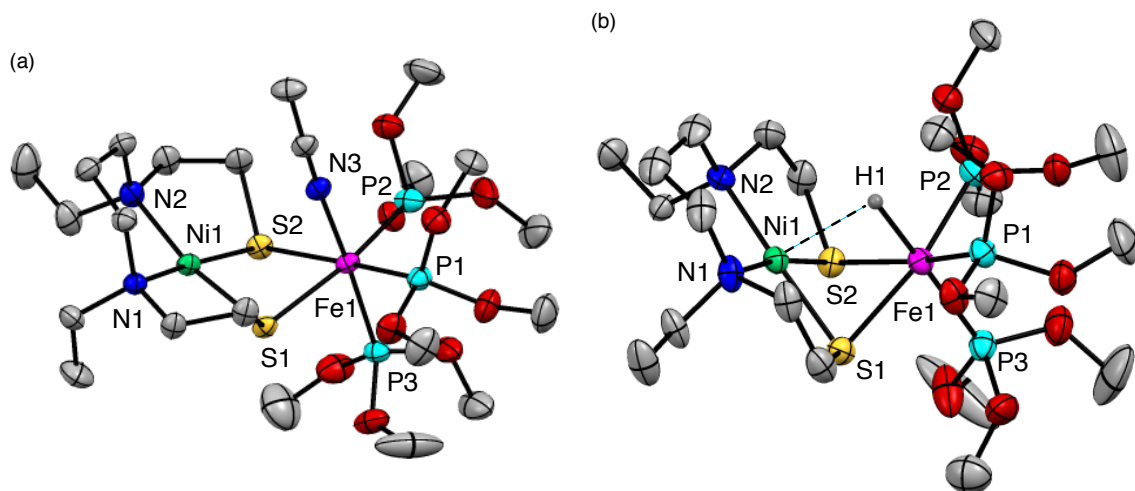


図 4-3 (a) $[1a](BPh_4)_2$ の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 対アニオン (BPh_4^-) および水素原子は省略している. 原子間距離 (\AA) および角度 ($^\circ$): Ni1 \cdots Fe1 3.2800(8), Ni1-S1 2.1650(10), Ni1-S2 2.1609(11), Ni1-N1 2.032(3), Ni1-N2 2.021(3), Fe1-S1 2.3245(11), Fe1-S2 2.3315(11), Fe1-N3 1.959(3), Fe1-P1 2.1979(11), Fe1-P2 2.1915(11), Fe1-P3 2.1795(12), Ni1-S1-Fe1 93.81(4), Ni1-S2-Fe1 93.72(4). (b) $[2a](BPh_4)$ の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 対アニオン (BPh_4^-) および水素原子は省略している. 原子間距離 (\AA) および角度 ($^\circ$): Ni1 \cdots Fe1 2.7796(11), Ni1 \cdots H1 2.28(5), Fe1-H1 1.67(5), Ni1-S1 2.1673(16), Ni1-S2 2.1809(15), Ni1-N1 1.994(4), Ni1-N2 1.990(5), Fe1-S1 2.3747(17), Fe1-S2 2.3605(17), Fe1-P1 2.1223(17), Fe1-P2 2.1366(17), Fe1-P3 2.1867(17), Ni1-S1-Fe1 75.31(5), Ni1-S2-Fe1 75.36(5).

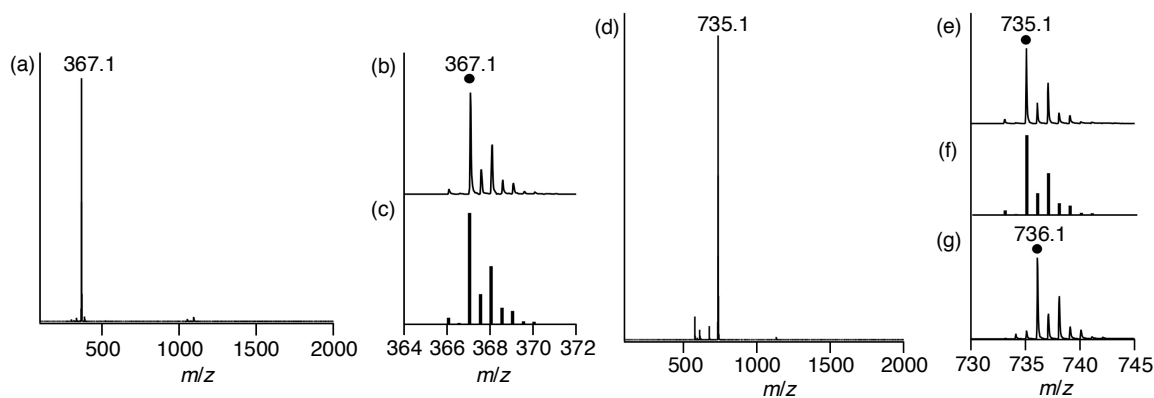


図 4-4 (a) $[1a](BPh_4)_2$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). (b) m/z 367.1 のシグナルは $[1a - MeCN]^{2+}$ に対応する. (c) $[1a - MeCN]^{2+}$ の同位体分布の計算値. (d) MeONa 存在下で H_2 と $[1a](BPh_4)_2$ の反応によって生成した $[2a](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). (e) m/z 735.1 のシグナルは $[2a]^+$ に対応する. (f) $[2a]^+$ の同位体分布の計算値. (g) MeONa 存在下で D_2 と $[1a](BPh_4)_2$ の反応によって生成した $[D\text{-labeled } 2a](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). m/z 736.1 のシグナルは $[D\text{-labeled } 2a]^+$ に対応する.

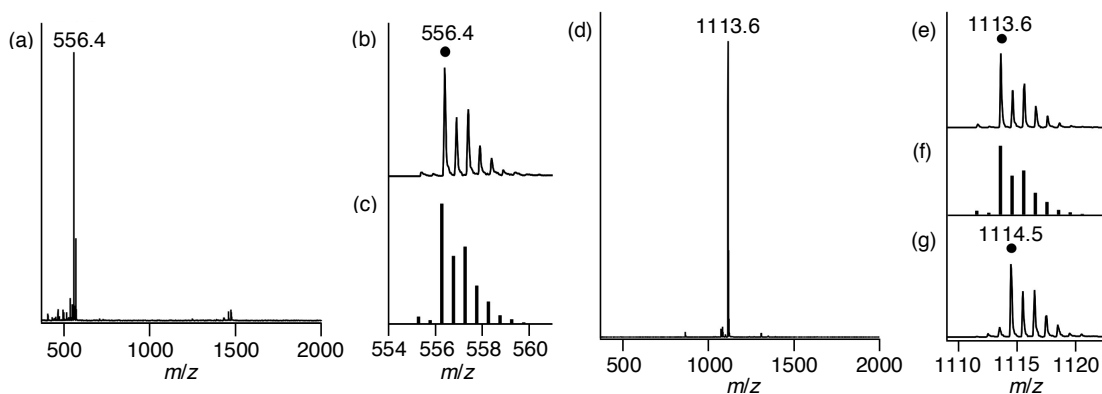


図 4-5 (a) $[1c](BPh_4)_2$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). (b) m/z 556.4 のシグナルは $[1c - MeCN]^{2+}$ に対応する. (c) $[1c - MeCN]^{2+}$ の同位体分布の計算値. (d) MeONa 存在下で H_2 と $[1c](BPh_4)_2$ の反応によって生成した $[2c](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). (e) m/z 1113.6 のシグナルは $[2c]^+$ に対応する. (f) $[2c]^+$ の同位体分布の計算値. (g) MeONa 存在下で D_2 と $[1c](BPh_4)_2$ の反応によって生成した $[D\text{-labeled } 2c](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中、 N_2 下). m/z 1114.5 のシグナルは $[D\text{-labeled } 2c]^+$ に対応する.

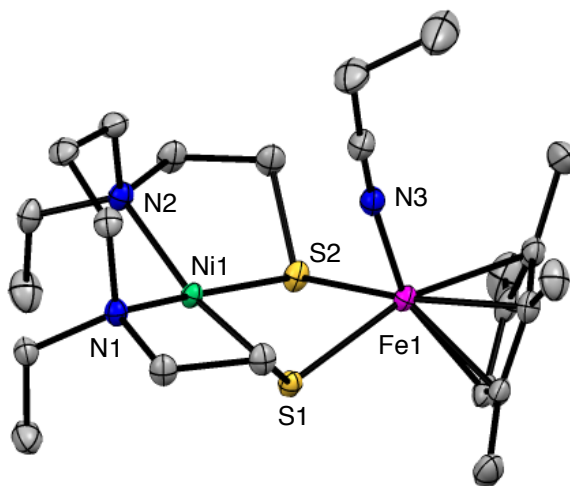


図 4-6 $[1d](BPh_4)$ の ORTEP 図 (ellipsoids at 50% probability). 対アニオン (BPh_4^-) および水素原子は省略している. 原子間距離 (\AA) および角度 ($^\circ$): Ni1...Fe1 3.2199(6)、Ni1-S1 2.1670(4)、Ni1-S2 2.1722(4)、Ni1-N1 2.0279(13)、Ni1-N2 2.0327(14)、Fe1-S1 2.2835(4)、Fe1-S2 2.2907(4)、Fe1-N3 1.8943(14)、Ni1-S1-Fe1 92.654(16)、Ni1-S2-Fe1 92.322(16).

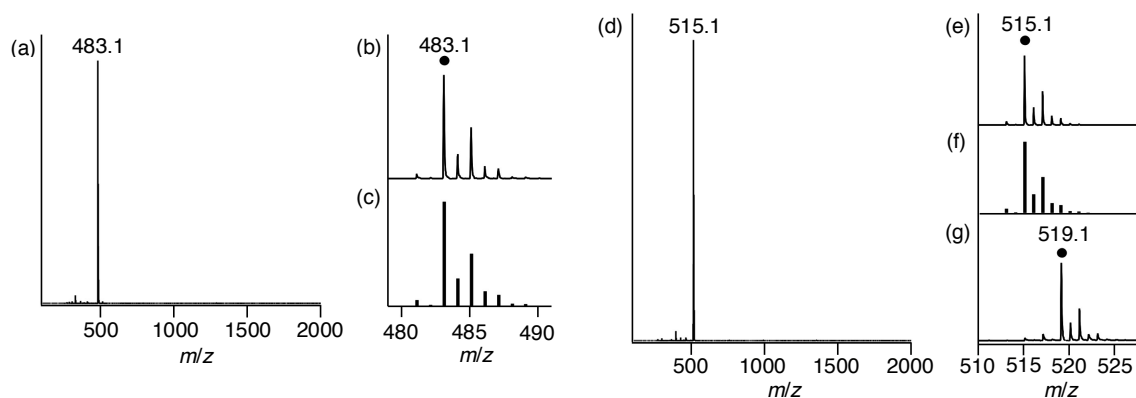


図 4-7 (a) $[1d](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (プロピオニトリル中、 N_2 下). (b) m/z 483.1 のシグナルは $[1d - EtCN]^+$ に対応する. (c) $[1d - EtCN]^+$ の同位体分布の計算値. (d) $-78^\circ C$ において O_2 と $[1d](BPh_4)$ の反応によって生成した $[3d](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (プロピオニトリル中). (e) m/z 515.1 のシグナルは $[3d]^+$ に対応する. (f) $[3d]^+$ の同位体分布の計算値. (g) $-78^\circ C$ において $^{18}O_2$ と $[1d](BPh_4)$ の反応によって生成した $[^{18}O\text{-labeled } 3d](BPh_4)$ の ESI マススペクトル (アセトニトリル中). m/z 519.1 のシグナルは $[^{18}O\text{-labeled } 3d]^+$ に対応する.

4-3-3. 1a–1c による H_2 の活性化反応の速度論的解析

1a–1c による H_2 活性化反応の速度論解析は、400 nm における吸光度増加の観測によって行った。これらの反応は、5 半減期の間、擬一次速度過程に従う ($v = k_{obs}[NiFe \text{ 錯体}]$)。MeONa および H_2 の濃度に対する擬一次速度定数 (k_{obs}) のプロットは、それぞれ比例関係 (図 4-10d, 4-12d, 4-14d)、ミカエリス–メンテン型飽和挙動 (図 4-10a–c, 4-12a–c, 4-14a–c) を示す。ラインウェーバー–バークプロット {図 4-10a–c, 4-12a–c, 4-14a–c、式 1 と式 2} から、平衡定数 K および速度定数 k_2 を得た (表 4-1)。これらの結果は、ヘテロリティックな H_2 活性化によるヒドリド錯体の生成反応が、 H_2 の金属中心への結合に引き続き、MeONa と NiFe 錯体によって二分子的に起こることを示している。

$$k_{obs} = \frac{Kk_2[H_2][MeONa]}{1 + K[H_2]} \quad (1)$$

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_2[MeONa]} + \frac{1}{Kk_2[H_2][MeONa]} \quad (2)$$

ここで、 k_{obs} は観測された速度定数、 K は平衡定数 ($=k_1/k_{-1}$)、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は、図 4-8 中で示される速度定数、 $[H_2]$ は水素の濃度、 $[MeONa]$ は MeONa の濃度を示す。

この H₂ 活性化メカニズムは、[NiRu] モデル錯体とは異なるが^{1b)}、[NiFe]H₂ase と同様である⁷⁾。[NiRu] モデルと [NiFe] モデルの H₂ 活性化メカニズムには、大きく異なる点が2つ存在する。1つ目は、H₂の開裂に必要なルイス塩基が、外圏塩基か内圏塩基であるかという点である。[NiFe] モデルは、H₂の開裂に外圏のルイス塩基である MeONa を必要とする。このメカニズムは、近年提唱されたアルギニンを外圏塩基とする [NiFe]H₂ase の H₂ 活性化メカニズムと類似している⁸⁾。一方、[NiRu] モデルは、H₂の開裂に Ru のアクア配位子を内圏塩基として使用する。2つ目は、Fe 中心および Ru 中心に結合しているヒドリド配位子の性質である。[NiFe]H₂ase および [NiFe] モデルのヒドリド配位子はヒドリド的な性質を有する一方、[NiRu] モデルのヒドリド配位子はプロトン的な性質を有する。以上の結果から、ミカエリス-メンテン型の H₂ 錯体の形成に引き続いて H₂ のヘテロリティックな開裂が起こるメカニズムは、外圏塩基とヒドリド配位子のヒドリド的な性質によるものであると結論付けられる。

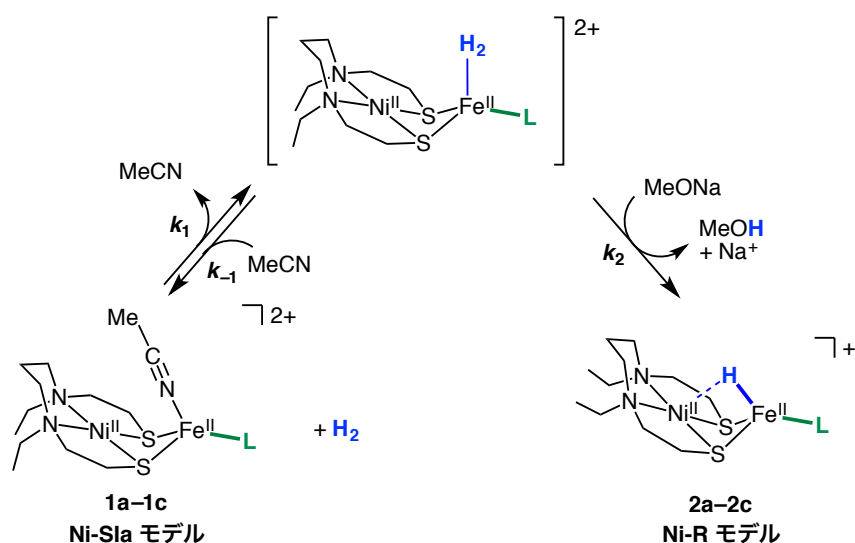


図 4-8 Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1a-1c** による H₂ 活性化メカニズム。

NiFe 錯体 **1a-1c** の準可逆ボルタモグラムから、Fe^{III}/Fe^{II} の酸化ピーク電位 (E_{pa}) を得た (図 4-15a)。これらの E_{pa} の値は、電子供与性の序列が P(OEt)₃ > P(OⁿBu)₃ > P(OMe)₃ であることを示している。より強い π 酸性配位子を有する NiFe 錯体ほど、速い H₂ 活性

化速度を示す {15 °C における $k_2 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**1a**) > $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**1c**) > $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**1b**)}. **1a** ($K=517$) と **1c** ($K=35$) を比較した際、 $K (=k_1/k_{-1})$ の値が 10 倍以上異なるにも関わらず、 k_2 の値がほとんど変わらないのは、 K の反応に、配位子の立体的要因が大きく影響しているからであると考えられる。即ち、 K の反応では、 H_2 が Fe^{II} 中心へ接近する必要がある、配位子の立体的な影響がこの反応に大きく寄与すると考えられる。これに対し、 k_2 の反応では、 Fe^{II} にヒドリドイオンの結合が起こるため、配位子の電子的効果が強く影響するものと思われる。これら 2 つの反応の性質の違いが、配位子の立体的・電子的効果を反映して、平衡定数と速度定数に影響しているものと推測できる。

また、 k_2 に関するアイリングプロット (図 4-15b) から、**1a-1c** による H_2 活性化反応の熱力学パラメーターを決定した (表 4-1)。配位子の電子供与性が小さいほど、活性化エンタルピー (ΔH^\ddagger) 的に有利である。つまり、電子密度の低い Fe^{II} 中心は負電荷のヒドリド配位子と強く結合するため、ヘテロリティックな H_2 活性化を促進すると考えられる。活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) は、 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ から得られる。 ΔG^\ddagger の E_{pa} に対するプロットは、自由エネルギー直線関係を示す (図 4-15c)。この傾向は、内圈的塩基としてのアクア配位子を有する [NiRu] モデルの系とは逆の傾向である^{1b)}。

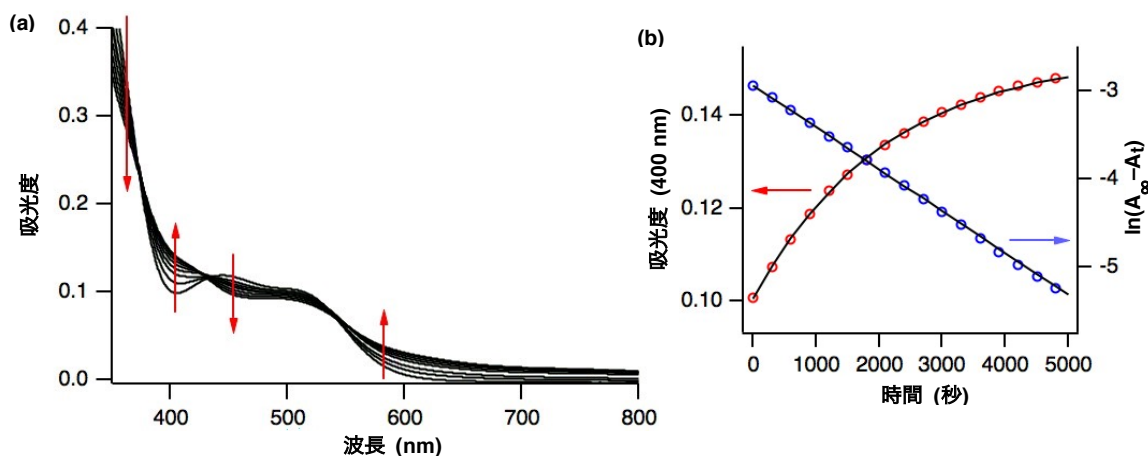


図4-9 (a) MeONa (150 mM) の存在下、**1a** (0.15 mM) と H_2 (100%, 4.4 mM) の反応による UV-vis スペクトル変化 {20 °C、アセトニトリル/メタノール (1/1) 中}. (b) 400 nm の吸光度の経時変化 (○)、擬一次速度プロット (○)、および最小二乗法によるフィッティング (曲線、直線).

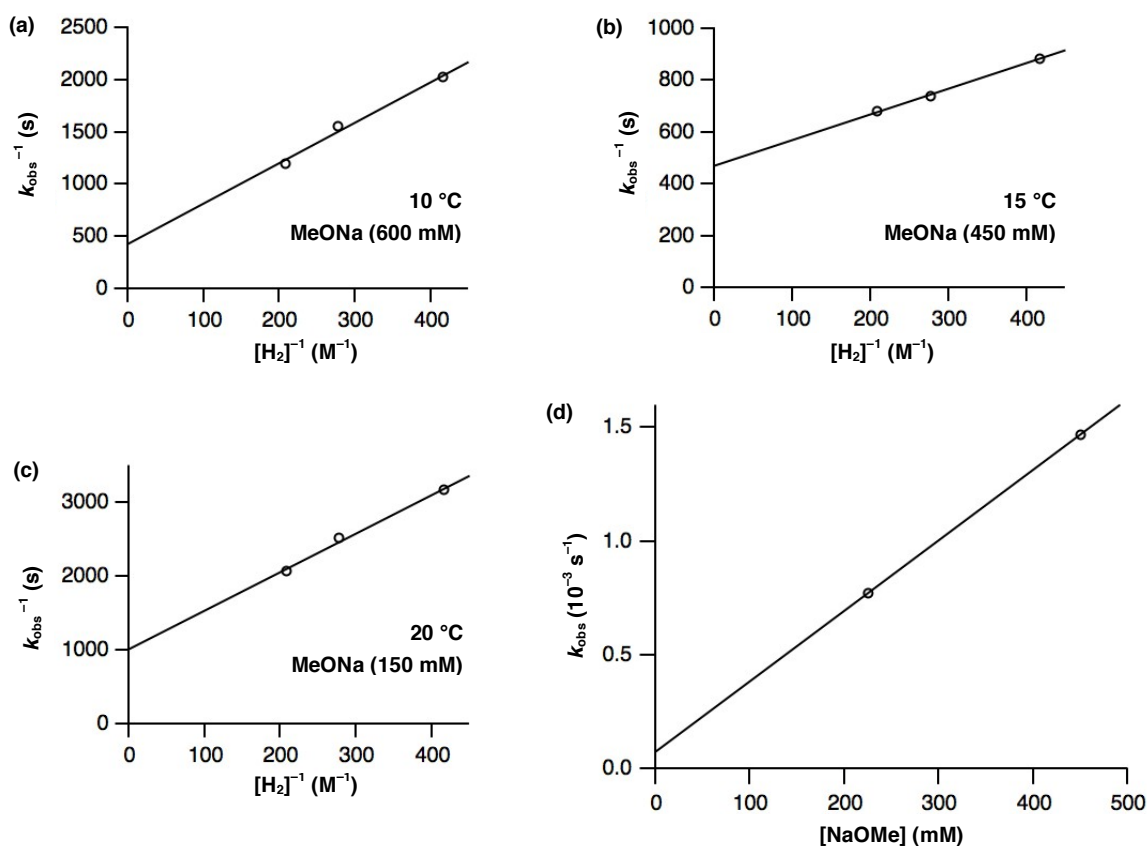


図 4-10 (a-c) 各温度および NaOMe 濃度条件についての、 H_2 濃度 (2.2 mM、3.3 mM、および 4.4 mM) に対する k_{obs} のラインウェーバー＝バークプロット {アセトニトリル/メタノール (1/1) 中}. (d) MeONa の濃度に対する k_{obs} のプロット {15 °C、アセトニトリル/メタノール (1/1) 中、 H_2 下 (100%、4.4 mM)}. k_{obs} : **1a** による H_2 活性化反応の擬一次速度定数.

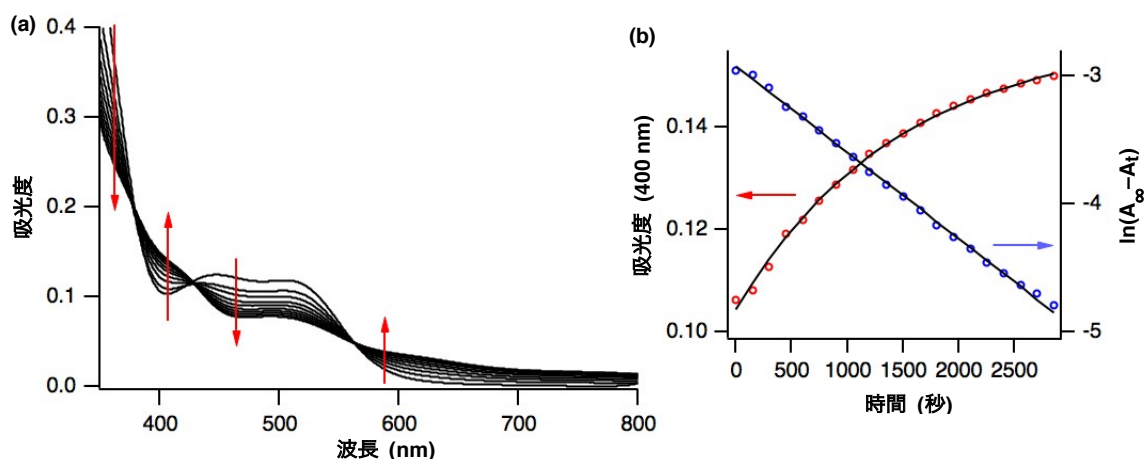


図4-11 (a) MeONa (1200 mM) の存在下、**1b** (0.15 mM) と H₂ (100%, 4.4 mM) の反応による UV-vis スペクトル変化 {15 °C、アセトニトリル/メタノール (1/1) 中}. (b) 400 nm の吸光度の経時変化 (○)、擬一次速度プロット (○)、および最小二乗法によるフィッティング (曲線、直線).

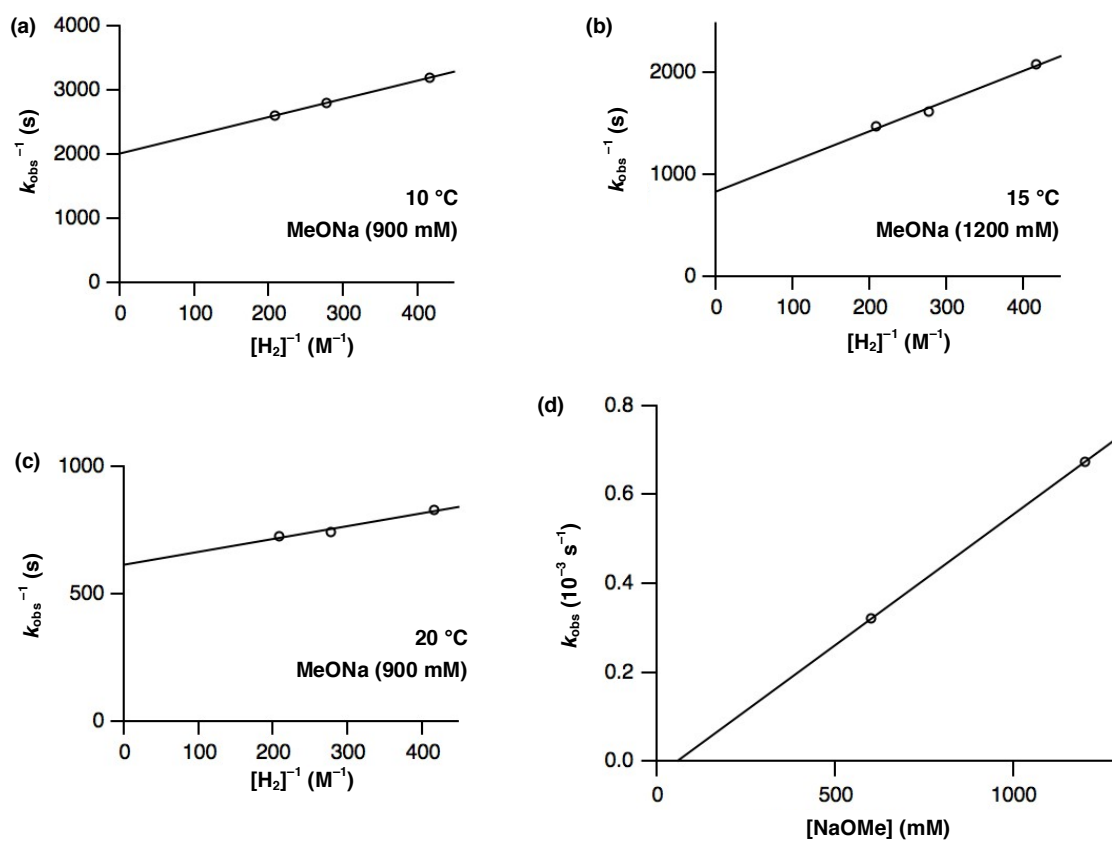


図 4-12 (a-c) 各温度および NaOMe 濃度条件についての、H₂ 濃度 (2.2 mM、3.3 mM、および 4.4 mM) に対する k_{obs} のラインウェーバー=バークプロット {アセトニトリル/メタノール (1/1) 中}. (d) MeONa の濃度に対する k_{obs} のプロット {15 °C、アセトニトリル/メタノール (1/1) 中、H₂ 下 (100%、4.4 mM)}. k_{obs} : **1b** による H₂ 活性化反応の擬一次速度定数.

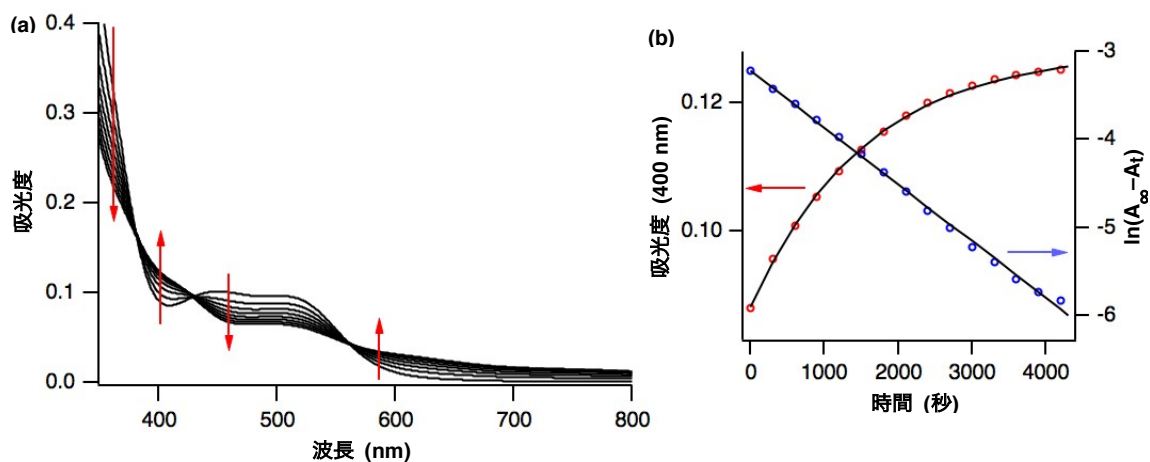


図4-13 (a) MeONa (300 mM) の存在下、**1c** (0.15 mM) と H_2 (100%, 4.4 mM) の反応による UV-vis スペクトル変化 {20 °C、アセトニトリル/メタノール (1/1) 中}. (b) 400 nm の吸光度の経時変化 (○)、擬一次速度プロット (○)、および最小二乗法によるフィッティング (曲線、直線).

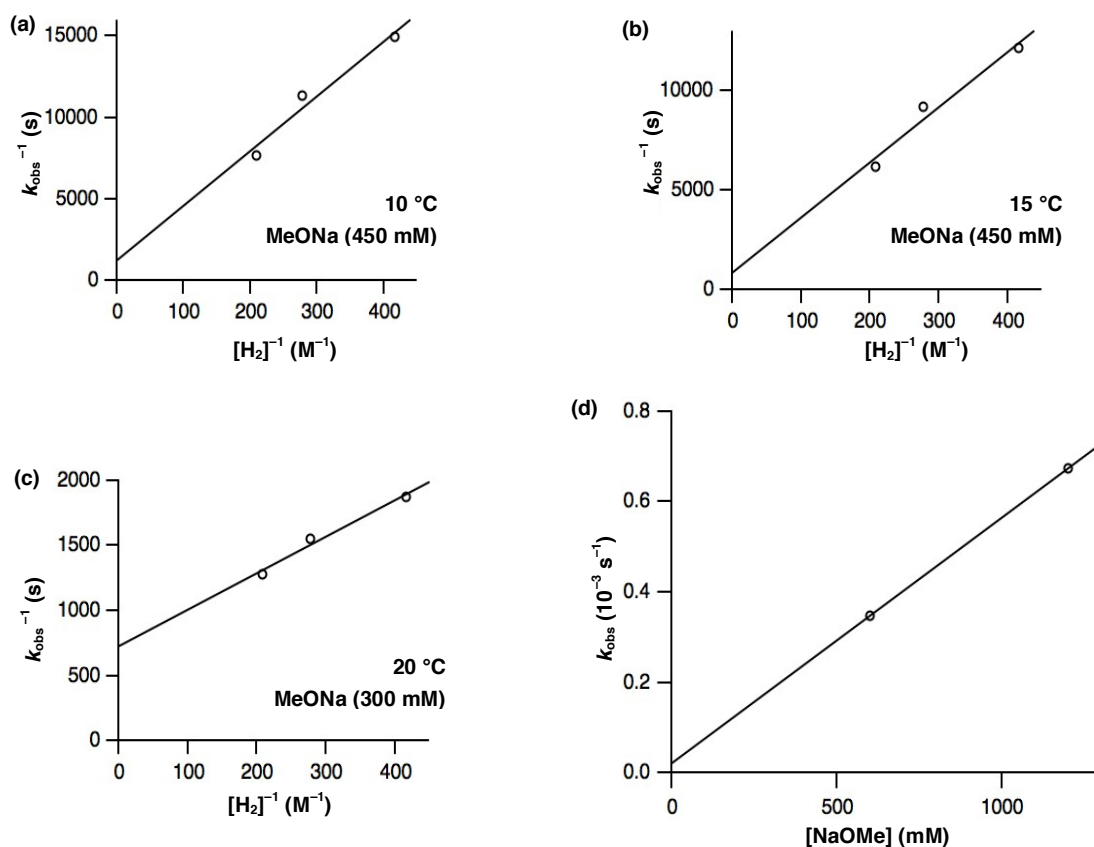


図 4-14 (a-c) 各温度および NaOMe 濃度条件についての、 H_2 濃度 (2.2 mM、3.3 mM、および 4.4 mM) に対する k_{obs} のラインウェーバー=バークプロット {アセトニトリル/メタノール (1/1) 中}. (d) MeONa の濃度に対する k_{obs} のプロット {20 °C、アセトニトリル/メタノール (1/1) 中、 H_2 下 (100%、4.4 mM)}. k_{obs} : **1c** による H_2 活性化反応の擬一次速度定数.

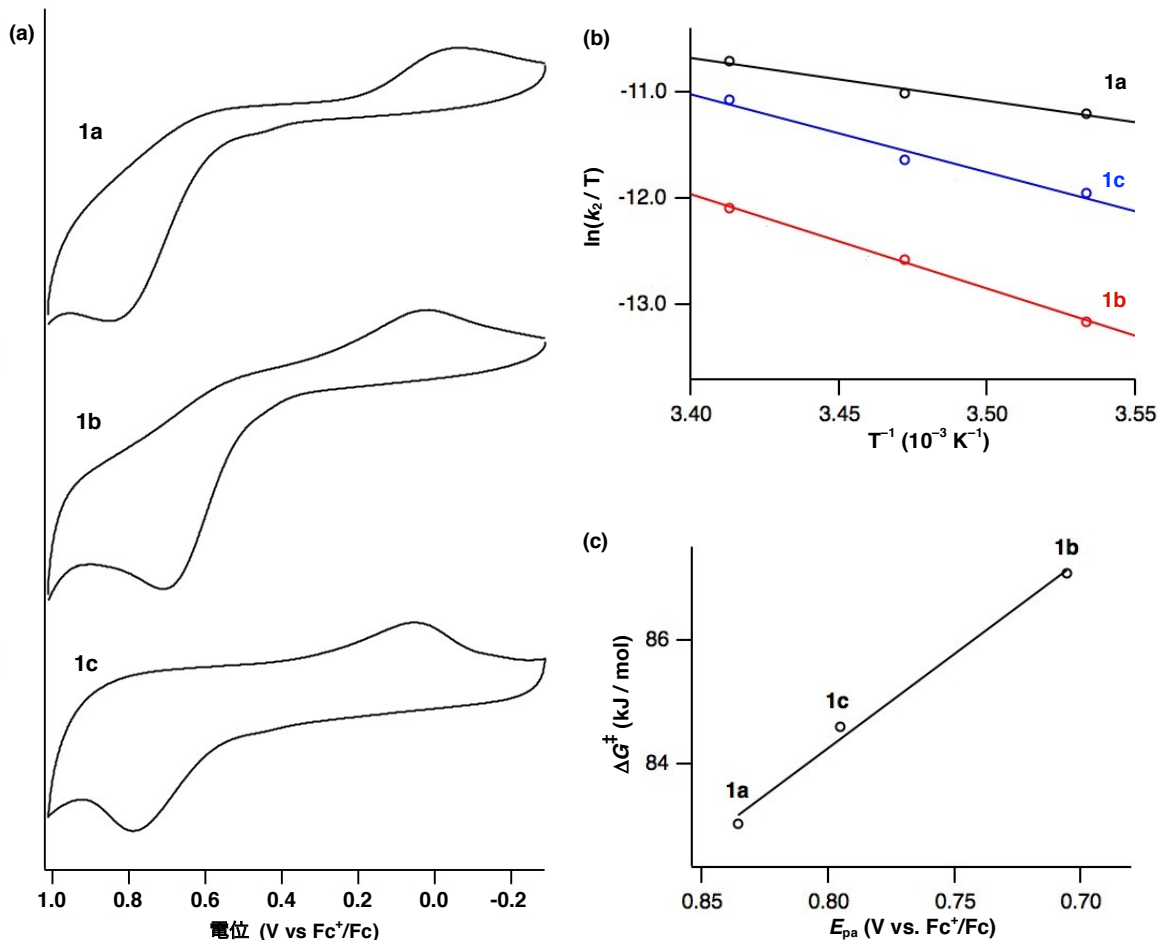


図 4-15 (a) **1a**、**1b**、および **1c** のサイクリックボルタモグラム (アセトニトリル中、N₂ 下). Fc⁺ = フェロセニウムイオン. Fc = フェロセン. (b) **1a** (○)、**1b** (●)、および **1c** (○) による H₂ 活性化反応の速度定数 (k_2) に基づくアイリングプロット. (c) 15 °C における **1a**–**1c** の E_{pa} (Fe^{III}/Fe^{II}) に対する ΔG^\ddagger のプロット. Fc⁺ = フェロセニウムイオン、Fc = フェロセン.

4-3-4. **1d** および **1e** による O₂ の活性化反応の速度論的解析.

錯体 **1d** および **1e** による O₂ 活性化反応の速度論解析 (図 4-17-20) は、-75 °C から -55 °C の温度範囲で、プロピオニトリルを溶媒として行った。これらの反応は、5 半減期の間、擬一次速度過程に従う ($v = k_{\text{obs}}[\text{NiFe 錯体}]$) (図 4-17a、4-19a)。O₂ の濃度に対する擬一次速度定数 (k_{obs}) のプロットは、ミカエリス-メンテン型飽和挙動 (図 4-18a-c、4-20a-c) を示す。このことは、ペルオキシド錯体の生成の前に、O₂ 錯体の錯形成過程が存在することを示している (図 4-16)。この反応メカニズムは、[NiRu] モデルの系と同様である。ラインウェーバー=バークプロット (式 3 と式 4) (図 4-18a-c、4-20a-c) から、平衡定数 K および速度定数 k_2 を得た (表 4-1)。

$$k_{\text{obs}} = \frac{Kk_2[\text{O}_2]}{1 + K[\text{O}_2]} \quad (3)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{Kk_2[\text{O}_2]} \quad (4)$$

ここで、 k_{obs} は観測された速度定数、 K は平衡定数 ($=k_1/k_{-1}$)、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は、図 4-16 中で示される速度定数、 $[\text{O}_2]$ は酸素の濃度を示す。

また、 k_2 に関するアイリングプロットから、**1d** および **1e** による O₂ 活性化反応の熱力学パラメーターを決定した (表 4-1)。**1d** および **1e** のサイクリックボルタモグラムから、 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (**1e**) は、メチル基が 1 つ少ない $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ (**1d**) より高い電子供与性を示すことが明らかとなった (図 4-21a)。O₂ 還元反応の ΔG^\ddagger と Fe 中心の酸化還元電位 ($E_{1/2}$) の関係は、電子供与性のメチル基が少ないほど O₂ との反応速度が早いことを示している (図 4-21b)。この結果は、酸素化反応の速度が配位子の立体効果に依存していることを示しており、 K や k_2 の値 { $K = 4141$ (**1d**) $>$ 289 (**1e**)、 -65 °C における $k_2 = 1.8 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**1d**) $>$ $8.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (**1e**)} もこの傾向を支持している。**1d** の両定数が **1e** のそれらより大きいことは、より立体障害の小さい配位子が Fe に対する O₂ の接近を容易にすることを示している。この考察は、より小さい配位子が有利となる活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) の値が、**1e** より **1d** の方が大きいことから支持される。

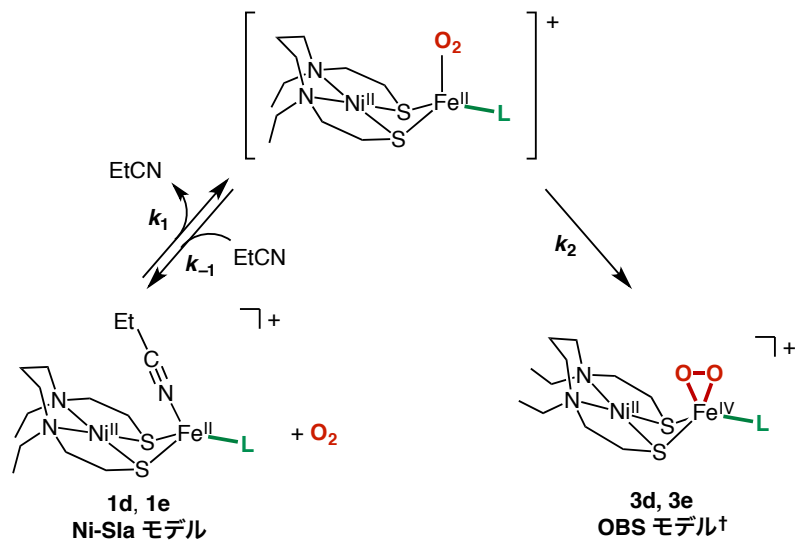


図 4-16 Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1d**、**1e** による O₂ 活性化メカニズム. †: 酸素結合種 (Oxygen-Bound Species).

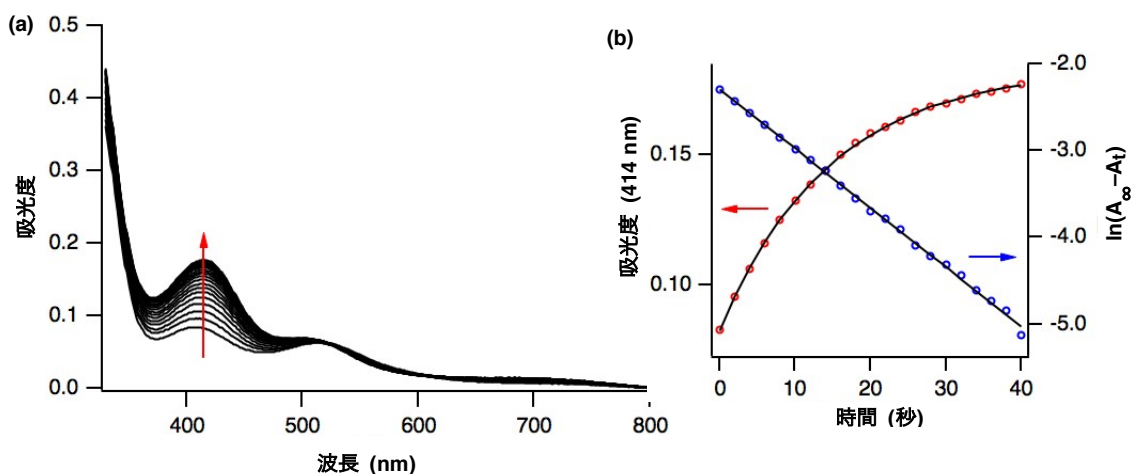


図 4-17 (a) **1d** (0.060 mM) と O_2 (100%, 8.8 mM) の反応による UV-vis スペクトル変化 ($-65\text{ }^\circ\text{C}$ 、プロピオニトリル中). (b) 414 nm の吸光度の経時変化 (○)、擬一次速度プロット (○)、および最小二乗法によるフィッティング (曲線、直線).

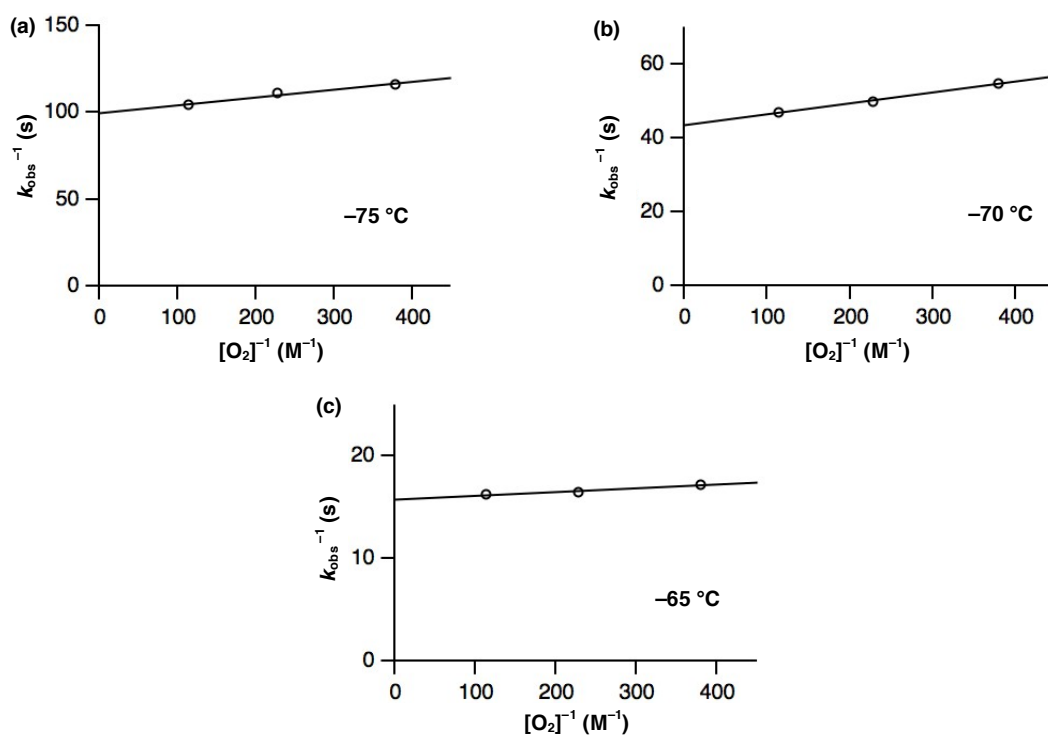


図 4-18 (a-c) 各温度条件についての、 O_2 濃度 (2.64 mM、4.4 mM、および 8.8 mM) に対する k_{obs} のラインウェーバー-バークプロット (プロピオニトリル中). k_{obs} : **1d** による O_2 活性化反応の擬一次速度定数.

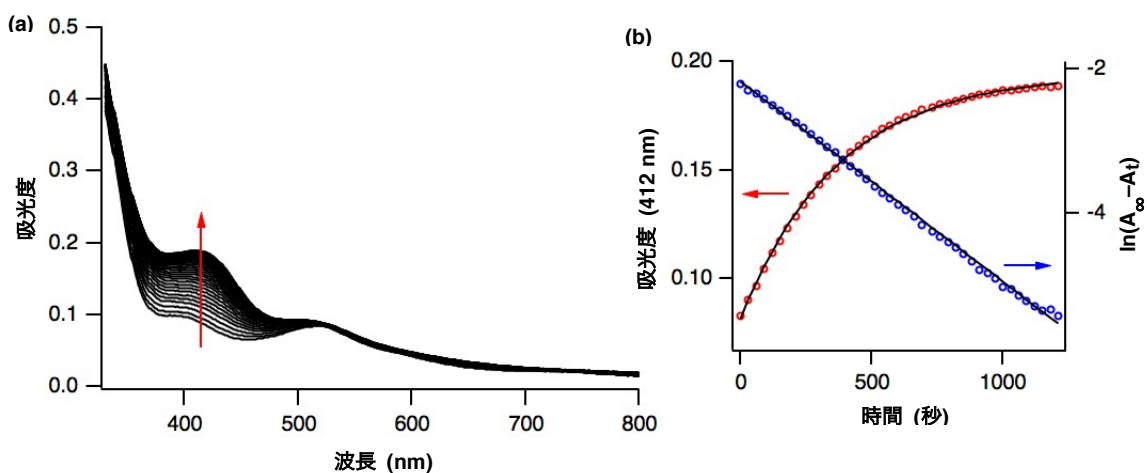


図 4-19 (a) **1e** (0.060 mM) と O_2 (100%, 8.8 mM) の反応による UV-vis スペクトル変化 ($-65^\circ C$ 、プロピオニトリル中). (b) 412 nm の吸光度の経時変化 (○)、擬一次速度プロット (○)、および最小二乗法によるフィッティング (曲線、直線).

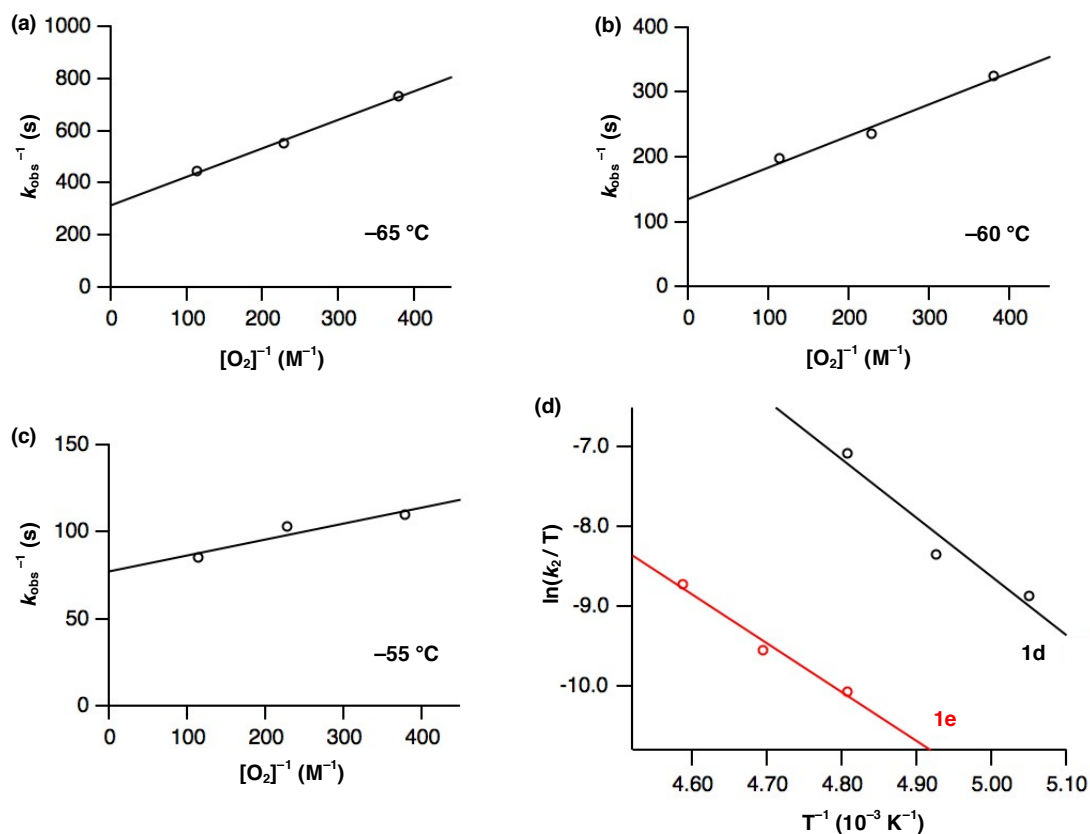


図 4-20 (a-c) 各温度条件についての、 O_2 濃度 (2.64 mM、4.4 mM、および 8.8 mM) に対する k_{obs} のラインウェーバー＝バークプロット (プロピオニトリル中). k_{obs} : **1e** による O_2 活性化反応の擬一次速度定数. (d) **1d** (○) および **1e** (○) による O_2 活性化反応のアイリングプロット.

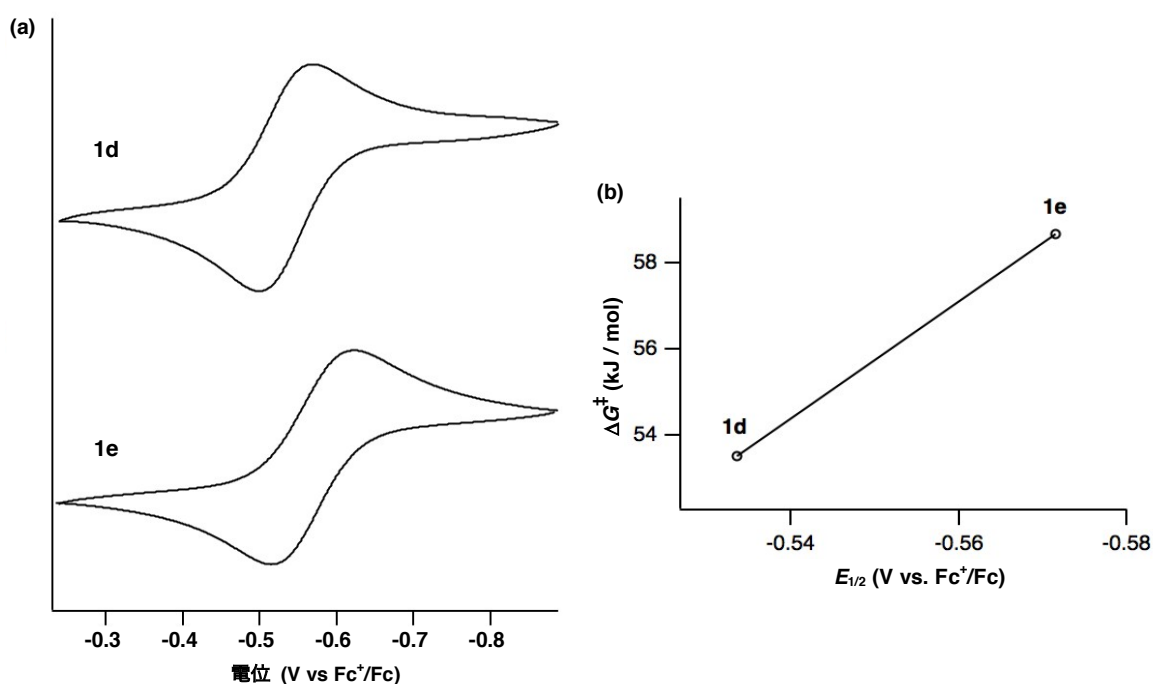


図 4-21 (a) **1d**、および **1e** のサイクリックボルタモグラム (アセトニトリル中、 N_2 下). Fc^+ = フェロセニウムイオン. Fc = フェロセン. (b) $-65\text{ }^\circ\text{C}$ における **1d** および **1e** の $E_{1/2}(Fe^{III}/Fe^{II})$ に対する ΔG^\ddagger のプロット.

表 4-1. **1a–1c** による H_2 活性化反応と **1d** および **1e** による O_2 活性化反応の熱力学パラメーター.

NiFe錯体	ΔH^\ddagger / kJ mol^{-1}	ΔS^\ddagger / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	K (k_1/k_{-1})	k_2
1a	33.8	-171	517 ^a	$4.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^a
1b	73.5	-47.1	305 ^a	$1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^a
1c	60.7	-83.0	35 ^a	$2.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^a
1d	61.5	30.4	4141 ^b	$6.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ^b
1e	51.1	-43.7	289 ^b	$3.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ^b

^a at $15\text{ }^\circ\text{C}$. ^b at $-65\text{ }^\circ\text{C}$.

4-4. 結論

本研究は、NiFe 錯体の H_2 および O_2 活性化反応の速度論的解析を行った。まず配位子の電子的および立体的効果の制御によって、 $Ni^{II}Fe^{II}$ 錯体の H_2/O_2 活性化反応を制御で

けることを示した (図 4-22)。H₂ 活性化においては、Fe^{II} 中心の電子密度が低いほど、生成するヒドリド錯体が安定であり、高い反応速度を示す。O₂ 活性化においては、Fe^{II} 中心周りの立体障害が小さいほど O₂ の接近が容易となり、高い反応速度を示す。本研究の結果から、O₂ 耐性 [NiFe]H₂ase が、活性中心の配位環境を制御することで、H₂/O₂ に対する反応性を制御していることが示唆される。この制御機構が、[NiFe]H₂ase がヒドロゲナーゼとして機能するか、またはオキシダーゼとして機能するか (もしくはその両方か) を決定していると考えられる。

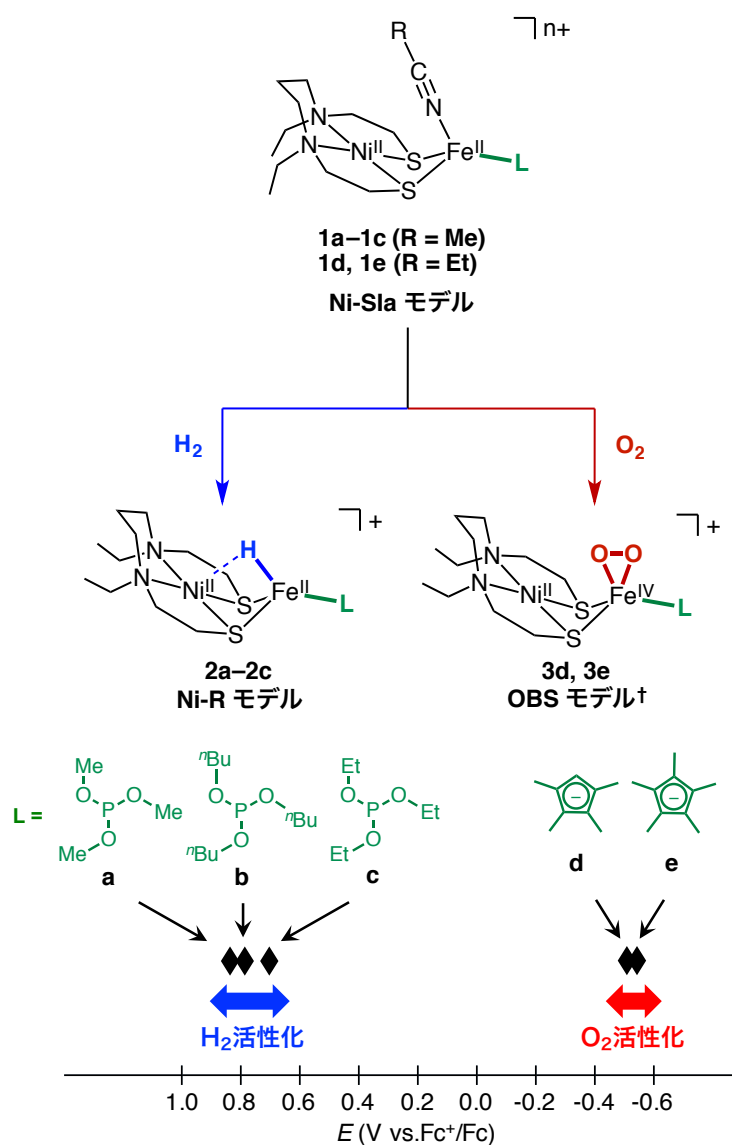


図 4-22 Fe 配位子の制御による、H₂ および O₂ の選択的活性化. †: 酸素結合種 (Oxygen-Bound Species).

4-5. 参考文献

- 1 (a) K. Kim, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakai, S. Ogo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1394.
(b) K. Kim, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Ogo, *Organometallics* **2013**, *32*, 79.
(c) M. A. Reynolds, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2003**, *22*, 1619. (d) B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942.
(e) B. C. Manor, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11895. (f) Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14303. (g) K. Ishiwata, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5001. (h) S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science* **2013**, *339*, 682. (i) T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Hayami, T. Ohta, S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 724.
- 2 F. Osterloh, W. Saak, S. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5648.
- 3 (a) D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, *3*, 1094. (b) P. G. Edwards, P. D. Newman, K. M. A. Malik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2922.
- 4 P. V. Rao, S. Bhaduri, J. Jiang, D. Hong, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1933.
- 5 (a) E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 269. (b) K. Radhakrishnan, P. A. Ramachandran, P. H. Brahme, R. V. Chaudhari, *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 1.
- 6 (a) K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506. (b) A. L. Feig, M. Becker, S. Schindler, R. van Eldik, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2590.
- 7 (a) J. A. Cracknell, A. F. Wait, O. Lenz, B. Friedrich, F. A. Armstrong, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20681. (b) T. Goris, A. F. Wait, M. Saggiu, J. Fritsch, N. Heidary, M. Stein, I. Zebger, F. Lenzian, F. A. Armstrong, B. Friedrich, O. Lenz, *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7*, 310. (c) P. Wulff, C. C. Day, F. Sargent, F. A. Armstrong, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 6606.
- 8 R. M. Evans, E. J. Brooke, S. A. Wehlin, E. Nomerotskaia, F. Sargent, S. B. Carr, S. E. Phillips, F. A. Armstrong, *Nat. Chem. Biol.* **2015**, *12*, 46.

第5章 結言

本論文では、 H_2 酸化酵素 NiFe ヒドロゲナーゼ ([NiFe]H₂ase) のモデル研究を論じた。[NiFe]H₂ase は、 H_2 酸化能力だけではなく、 O_2 還元能力も有している。これらの反応は、産業的に重要な反応であり、機能模倣や反応メカニズムの解明が求められている。したがって、[NiFe]H₂ase のモデル研究を進展させることは、重要な意義を持っている。本論文では、[NiFe]H₂ase のモデル研究において、これまで行われてこなかった研究領域を検証した。以下に、結果の概略を記す (図 5-1)。

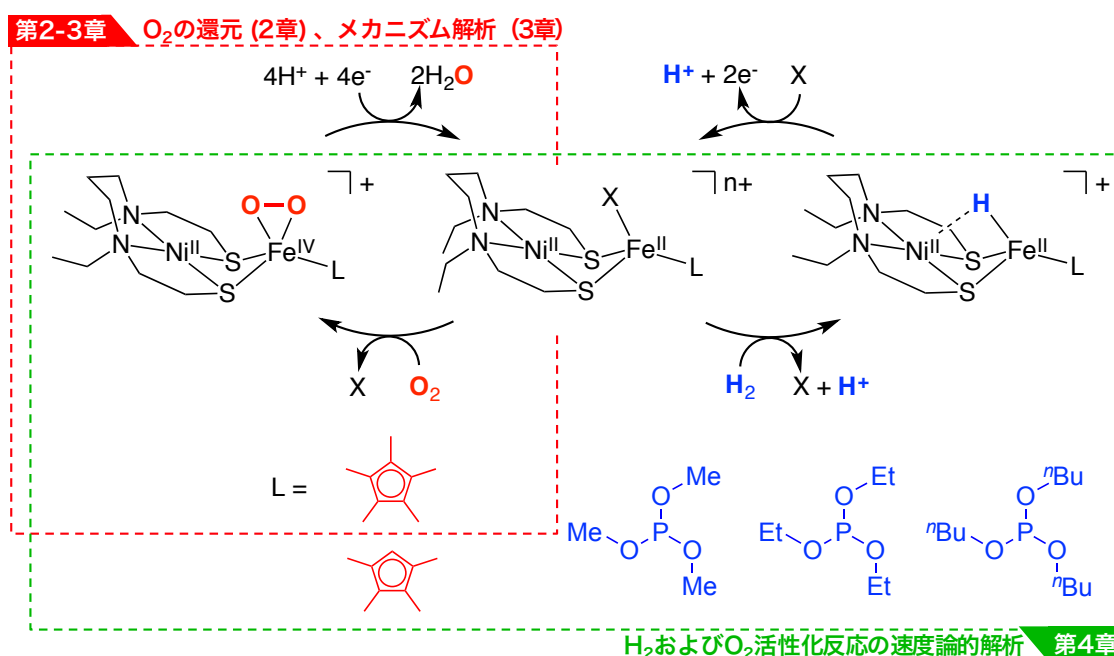


図 5-1 本研究の概要.

第2章

本章では、 O_2 耐性 [NiFe]H₂ase による O_2 還元反応を、NiFe 錯体を用いて再現した。これまで、本研究領域において NiFe 錯体を用いたモデル研究が存在しなかったのは、生成する反応中間体が不安定であり、単離や観測を行うことが困難であったためであると考えられる。本研究においては、低温条件における錯体の単離・分析技術を確立し、不安定中間体の詳細な分析を行うことに成功した。その不安定中間体が、 O_2 の2電子

還元により生成する NiFe ペルオキシド錯体である。この錯体は、Fe^{IV} のペルオキシド錯体として初めて単離・構造解析に成功した例であり、モデル研究の領域に留まらず、錯体化学の分野に対して貴重な知見をもたらした。また、NiFe ペルオキシド錯体は、電子源およびプロトン源の存在下において、配位 O₂ 分子を H₂O へ還元することが可能である。さらに、O₂ 還元の際し、H₂O₂ を生成しないことを回転ディスクボルタンメトリーによって明らかにした。この理由は、電子供与性の強いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子 (Cp*) により、配位 O₂ 分子の O-O 結合の開裂が促進されたためと推測される。したがって本研究は、H₂O₂ の副生成が問題となっている燃料電池カソード触媒の開発分野に対し、新たな触媒の設計指針を提供した。

第 3 章

本章では、第 2 章の研究において不明瞭であった、配位 O₂ 分子が水へと還元されて出発錯体を再生する反応過程を詳細に解析した。NiFe 錯体の系においては、反応中間体が熱的に不安定であるため、配位 O₂ 分子の還元反応を詳細に分析することが困難であった。本研究では、より安定な Ru 酸素錯体を用いて、O₂ 還元反応を段階的に検証することに成功した。その結果、プロトン共役電子移動反応 (PCET) による分子内酸化反応が起こっていることを明らかにした。Ru 酸素錯体は、電子源およびプロトン源の存在下において、フルベン錯体を生成する。この反応は、PCET による Cp* の C-H 結合の活性化によって進行したと考えられる。さらにフルベン錯体は、ボロヒドリドと反応することによって、出発錯体が再生することを明らかにした。

第 4 章

本章では、NiFe 錯体の配位子制御により、H₂/O₂ 活性化反応の制御が可能であることを述べた。また、H₂ および O₂ 活性化反応の速度論的解析を行うことにより、両反応ともヒドロゲナーゼ同様のミカエリス-メンテン型の飽和挙動を示すことを明らかにした。本研究の結果より、NiFe モデル錯体が [NiFe]H₂ase と等価の反応を行なっていることが証明され、NiFe 錯体によるモデル研究の重要性が示された。また、より高効率な

H₂酸化または O₂還元 NiFe 錯体の開発のための、重要な設計指針を与えた。

本論文で議論した内容によって、[NiFe]H₂ase のモデル研究の基礎的な領域は網羅されたと言える。また、第 4 章で述べた研究は、モデル研究から実用触媒開発へのステップアップのための重要な指針を示すものである。本研究の結果が、[NiFe]H₂ase のモデル研究の深化や、応用技術開発に寄与することができれば幸いである。今後 [NiFe]H₂ase モデル研究が燃料電池などの開発研究に貢献し、水素エネルギー革命を加速する“触媒”となることを期待する。

発表論文目録

第2章 NiFe ヒドロゲナーゼモデル錯体を用いた酸素分子の活性化

“A high-valent Iron(IV) peroxo core derived from O₂”

Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Hayami, S.; Ohta, T.; Ogo, S.

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 724–727.

第3章 有機金属 Ru 錯体による酸素分子の活性化と C-H 結合酸化反応機構の解明

“Structure and reactivity of a Ru-based peroxide complex as a reactive intermediate of

O₂-promoted activation of a C-H bond in a Cp* ligand”

Yatabe, T.; Kishima, T.; Nagano, H.; Matsumoto, T.; Yamasaki, M.; Yoon, Ki-Seok.; Ogo, S.

Chem. Lett. **2017**, *46*, 74–76.

第4章 配位子効果の制御による水素および酸素分子の選択的活性化

“Mechanistic Insight into Switching between H₂- or O₂-Activation by Simple Ligand

Effects of [NiFe]hydrogenase Models”

Matsumoto, T.; Kishima, T.; Yatabe, T.; Yoon, Ki-Seok.; Ogo, S.

manuscript in preparation

謝辞

本研究の遂行に際し、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました、九州大学大学院工学研究院の小江誠司教授に心より感謝の意を表します。また、本研究を行う上でご指導および有益なご助言を頂きました、中井英隆准教授（現 近畿大学理工学部応用化学科 准教授）、尹基石准教授、松本崇弘准教授、谷田部剛史助教に深く感謝致します。研究を行う上で有益なご助言を頂きました、磯邊清先生、鈴木正樹先生に深く感謝致します。

本論文の執筆にあたり、有益なご教示、ご助言を頂きました九州大学大学院工学研究院の久枝良雄教授、後藤雅宏教授に深く感謝致します。

第2章の研究におきまして、メスバウアー分光分析および磁化率測定にご尽力いただきました、熊本大学大学院自然科学研究科の速水真也教授に深く感謝致します。

第2章の研究におきまして、振動分光分析にご尽力いただきました、兵庫県立大学大学院生命理学研究科の太田雄大助教に深く感謝致します。

第3章の研究におきまして、単結晶 X 線構造解析にご尽力いただきました、株式会社リガク 応用技術センターの山崎幹雄様に深く感謝致します。

事務手続き等でお世話になりました、小江研究室の重松由美子秘書に深くお礼申し上げます。

研究室生活において、様々な場面でお世話になった先輩方に心から感謝致します。また、苦楽を共にした、同期、後輩諸君に心から感謝致します。

最後に、6年に渡り経済的・精神的に研究生活を支えてくれた家族に心より感謝致します。

2017年1月

木島 崇宏