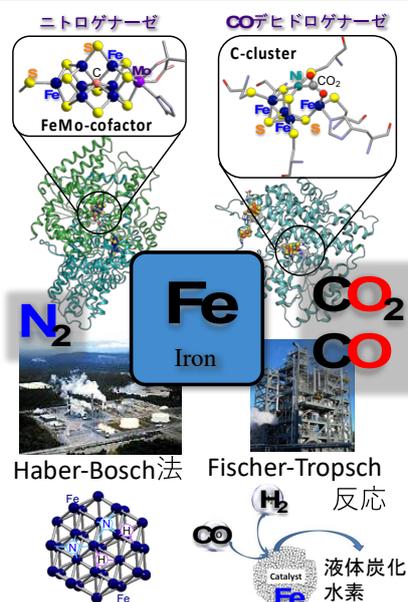


1. 氏名	大木 靖弘
2. 所属機関	京都大学 化学研究所
3. 研究題目	分子性ナノ金属触媒の創製とエネルギー変換反応

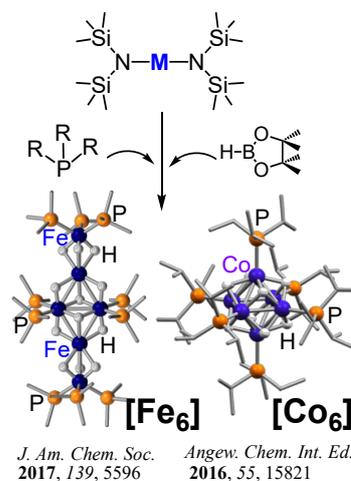
4. 研究の目的:

「Fe」は、 $N_2$ を6電子還元する酵素反応(ニトロゲナーゼ)や工業反応(Haber-Bosch法)、 $CO_2$ を $CO$ へ2電子還元する酵素反応( $CO$ デヒドロゲナーゼ)、 $CO$ から液体炭化水素を合成する工業反応(Fischer-Tropsch反応)の全てに関わる金属元素である(右図)。これらのエネルギー変換反応はいずれも難易度が高く、また複数の金属原子(Feのみ、あるいはFeともう一種類の遷移金属)を反応に関与させることを特徴としている。これらの反応に着想を得た本研究では、触媒候補となるクラスター錯体(分子性ナノ金属錯体)の創製を志向して、まず(1) Fe原子を集積化する反応の開発と、(2) Feともう一種類の金属を選択的に連結させる反応の開発を目指すことにした。さらに、これらの反応から得られるクラスター錯体を、エネルギー変換反応の触媒として用いることにした。

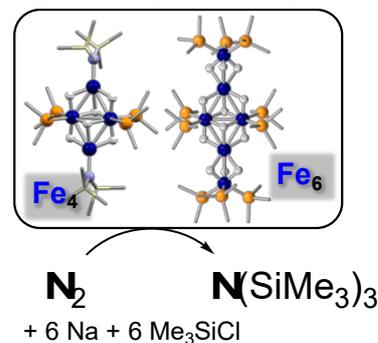


5. 研究の内容:

研究代表者らは、これまでに Fe, Co アミド錯体に対して保護剤(ホスフィン類)とホウ素試薬を加える、独自のクラスター錯体合成反応を開発してきた(右上図)。この実績を踏まえ、まず目的(1)の Fe 原子集積化では、研究代表者らの従来研究である金属-硫黄クラスター錯体の合成で培ってきた知見を組み合わせ、かさ高い芳香族置換基を持つホスフィン類を合成して Fe クラスター錯体の合成反応に利用した。また、目的(2)の Fe と異種金属の選択的な連結に向けては、酸-塩基型の反応を採用することにした。Fe 原料としては右上図に示す出発化合物の類縁体を用い、Fe に結合した  $-N(SiMe_3)_2$  基が強塩基として働くことを念頭に置きつつ、高原子価錯体(本研究では Mo(VI)ヒドリド錯体)の Mo に結合した H 原子を弱酸と見なすことにした。以下の項目 6 で述べる通り、この酸-塩基型の反応からは選択的に Mo-Fe 錯体が生成し、またその中心部が Mo, Fe, H 原子で構成されることを確認した。Mo-Fe 錯体が選択的に合成できたことを受けて、当初目的を超える新たな合成標的として、中心部が Mo, H 原子だけで構成される錯体を設定し、実際に Mo-Mo 錯体が合成できることも明らかにした。



得られた一連のクラスター錯体のうち、最も収率が高かった Mo-Fe 錯体を用いて、エネルギー変換反応を検討した。 $N_2$ を還元する酵素の活性中心が Mo と Fe を含むことと、特に右下図に示す Fe クラスター錯体の実績を踏まえて、 $N_2$ シリル化反応を本研究では検討した。



6. 研究の成果と結論、今後の課題:

(1) かさ高い芳香族基をもつホスフィンの合成と Fe クラスタ錯体の合成 (図1)

ニトロゲナーゼ活性中心の構造モデル研究で培ってきた研究代表者らの経験に基づいて、Dmp 基 (2,6-(mesityl)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)を持つ一級ホスフィン PH<sub>2</sub>Dmp を合成し、Fe クラスタ合成反応に用いた。その結果、P-H 結合と P-C 結合の切断を伴いつつ Fe 原子の集積化が起こり、かつ mesityl 基が一部の Fe 原子を安定化した新規[Fe<sub>10</sub>]クラスタ錯体が低収率ながら生成した。従来合成されてきた Fe クラスタ錯体よりも大きく、また平均酸化数が Fe(I)と Fe(II)の間にあると予想される還元状態のクラスタ錯体であることから、還元反応の触媒に利用可能と期待される。

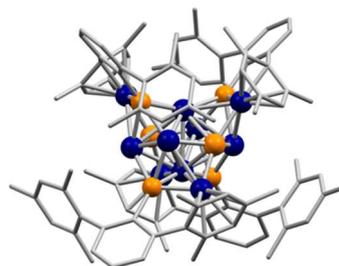


図 1: 新規[Fe<sub>10</sub>]クラスタ錯体

(2) Fe と異種金属の選択的な連結: Mo-Fe 錯体の合成 (図2)<sup>[ref 1]</sup>

水素原子を架橋させつつ選択的に Fe と異種金属を連結させる手段として、酸-塩基型の反応を採用した。強塩基として知られる-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を配位子とする Fe(II)錯体 Cp\*Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)と、高原子価で多数の Mo-H 結合を持つ Mo(VI)錯体 Cp\*MoH<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)の反応からは、結晶収率>80%以上でヒドリド架橋二核 Mo-Fe クラスタ錯体が得られた。異種金属錯体に含まれる金属の酸化数を帰属するのは容易ではないが、<sup>57</sup>Fe Mössbauer スペクトルや分子組成、分子構造から求めた金属-配位子間距離に基づいて、Mo(IV)-Fe(II)状態であると決定した。

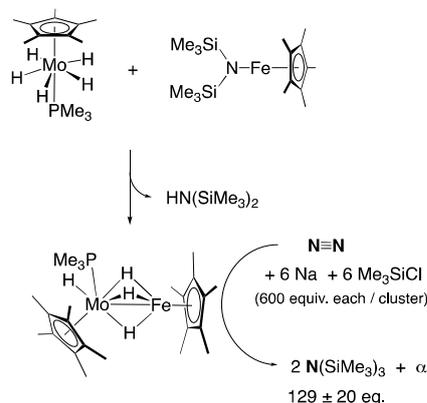


図 2: 選択的な Mo-Fe 連結反応と触媒的な N<sub>2</sub> 還元反応 (シリル化)

(3) ヒドリド架橋 Mo-Mo 錯体の合成とベンゼン取込 (図3)<sup>[ref 2]</sup>

ヒドリド架橋 Mo-Fe 錯体が下記(4)の通り N<sub>2</sub> の還元反応を触媒すると判明したこと、上記項目(5)の Fe ヒドリドクラスタも N<sub>2</sub> の還元反応を触媒することを受けて、当初研究目標を超えて Mo-Mo ヒドリド錯体の合成を検討した。Cp\*基 (C<sub>5</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)を持つ Mo(V)塩化物を H<sub>2</sub> 雰囲気下で還元処理すると、二核錯体 Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>H<sub>8</sub> が生成した。このヒドリド錯体の合成ではかさ高い Cp\*基が必要であり、Cp\*の代わりに小さい Cp\*や C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H 基を用いた場合は、Cp 配位子の解離が観察された。Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>H<sub>8</sub> は H<sub>2</sub> を脱離しつつベンゼンを取り込むことを確認した。

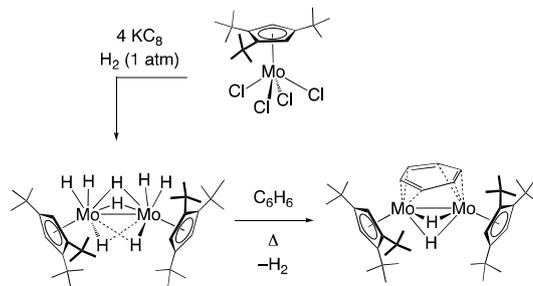


図 3: Mo-Mo ヒドリド錯体の合成とベンゼンの取り込み

(4) エネルギー変換反応への応用: Mo-Fe 錯体を触媒とする N<sub>2</sub> シリル化反応(図2)<sup>[ref 1]</sup>

本研究で合成したクラスター錯体のうち、最も収率が高かった Mo-Fe 錯体を触媒として、N<sub>2</sub> のシリル化反応を検討した。項目 5. に記載した Fe クラスター錯体より触媒活性は低かったものの、Mo-Fe 錯体は N<sub>2</sub> 還元反応を触媒することを確認した。一方で Mo-Fe 錯体の合成前駆体 Cp\*Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Cp\*MoH<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>) はいずれも触媒活性を示さなかったことから、単核錯体が触媒活性種として生じているとは考え難い。さらに DFT 計算を用いて、二核 Mo-Fe クラスター錯体による N<sub>2</sub> 還元反応を解析し、エネルギー障壁が小さい触媒反応経路を求めた。

**References** (上記成果のうち研究期間内に発表できた論文): 項目(1)は論文未発表

[1] K. Ishihara, Y. Araki, M. Tada, T. Takayama, Y. Sakai, W. M. C. Sameera, Y. Ohki, *Chem. Eur. J.*, **26**, 9537–9546 (2020).

[2] Y. Ohki, K. Ishihara, M. Yaoi, M. Tada, W. M. C. Sameera, R. E. Cramer, *Chem. Commun.*, **56**, 8035–8038 (2020).

## 7. 成果の価値

7.1\_学術的価値: 一般に困難と見なされるクラスター錯体の合成法を拡充し、触媒利用の可能性も実証した。

(1) Fe 原子の集積化反応において、一級ホスフィンが利用可能なことと、P-H, P-C 結合の切断反応が利用できることを見出した。また当初目標を超える成果として、Mo/H 原子の集積化と小分子(ベンゼン)活性化にも成功した。

(2) 「合金化」に向けた酸-塩基型反応の有用性実証: 近い将来の標的となる合金型クラスター錯体の合成は、現在までに達成している単一金属のクラスター錯体の合成よりも、難易度が格段に高い。本研究で採用した酸-塩基型の反応は、選択的に異種金属を合金化する手段として有効であると証明できた。

7.2\_社会的価値: 高難度かつ喫緊の社会的課題に向けた新たな基礎技術を追加した。

不活性小分子(N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>等)の多電子還元反応は、エネルギー変換/貯蔵の観点や SDGs の観点で注目を集めると同時に、社会的要請度の高い課題でもある。本研究では多電子還元反応の効率化に向けた新たな一歩として、クラスター錯体の合成法の拡充と触媒的な N<sub>2</sub> 還元反応を達成した。将来的な研究基盤になると期待される。

7.3 研究成果：報告枠との兼ね合いから、論文と受賞についてのみ以下に抜粋し報告する。

・「研究論文(原著)」

- 1) K. Tanifuji, Y. Ohki, “Metal–Sulfur Compounds in N<sub>2</sub> Reduction and Nitrogenase–Related Chemistry”, *Chem. Rev.*, **120**, 5194–5251 (2020). [招待]
- 2) K. Ishihara, Y. Araki, M. Tada, T. Takayama, Y. Sakai, W. M. C. Sameera, Y. Ohki, “Synthesis of Dinuclear Mo–Fe Hydride Complexes and Catalytic Silylation of N<sub>2</sub>”, *Chem. Eur. J.*, **26**, 9537–9546 (2020).
- 3) Y. Ohki, K. Ishihara, M. Yaoi, M. Tada, W. M. C. Sameera, R. E. Cramer, “A Dinuclear Mo<sub>2</sub>H<sub>8</sub> Complex Supported by Bulky C<sub>5</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> ligands”, *Chem. Commun.*, **56**, 8035–8038 (2020). [招待]
- 4) M. Oberling, E. Irran, Y. Ohki, H. F. T. Klare, M. Oestreich, “Cationic Ru–Se Complexes for Cooperative Si–H Bond Activation”, *Organometallics*, **39**, 4747–4753 (2020).
- 5) Y. Ohki, K. Munakata, Y. Matsuoka, R. Hara, M. Kachi, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, W. M. C. Sameera, T. Takayama, Y. Sakai, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi, K. Tanifuji, “Nitrogen Reduction by the Fe Sites of Synthetic [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Fe] Cubes”, *Nature*, **607**, 86–90 (2022).
- 6) K. Tanifuji, Y. Sakai, Y. Matsuoka, M. Tada, W. M. C. Sameera, Y. Ohki, “CO Binding onto Heterometals of [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M] (M = Fe, Co, Ni) Cubes”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 1190–1195 (2022).
- 7) K. Tanifuji, A. J. Jasniewski, C. C. Lee, J. B. Solomon, T. Nagasawa, Y. Ohki, K. Tatsumi, B. Hedman, K. O. Hodgson, Y. Hu, M. W. Ribbe, “Incorporation of an Asymmetric Mo–Fe–S Cluster as an Artificial Cofactor into Nitrogenase”, *ChemBioChem*, **2022**, e202200384.
- 8) K. Tanifuji, S. Ohta, Y. Ohki, H. Seino, “Activation of unsaturated small molecules by bio-relevant multinuclear metal–sulfur clusters”, *Coord. Chem. Rev.*, **475**, 214838 (2023). [招待]

・「受賞」

大木靖弘、日本化学会第 40 回学術賞、日本化学会、2022 年度、「酵素模倣型クラスター錯体の合成と不活性小分子の還元」(<https://www.chemistry.or.jp/news/information/2022-award-winners.html>)