

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5371031号
(P5371031)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013.9.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 15/04 (2006.01)
C O 1 B 4/00 (2006.01)
C O 1 B 3/02 (2006.01)
C O 1 G 55/00 (2006.01)
C O 7 C 59/06 (2006.01)

C O 7 F 15/04 C S P
 C O 1 B 4/00 C
 C O 1 B 3/02 Z
 C O 1 G 55/00
 C O 7 C 59/06

請求項の数 13 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-172414 (P2008-172414)
 (22) 出願日 平成20年7月1日 (2008.7.1)
 (65) 公開番号 特開2009-235054 (P2009-235054A)
 (43) 公開日 平成21年10月15日 (2009.10.15)
 審査請求日 平成23年3月15日 (2011.3.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-58438 (P2008-58438)
 (32) 優先日 平成20年3月7日 (2008.3.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504145342
 国立大学法人九州大学
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 (73) 特許権者 311002067
 J N C株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100110663
 弁理士 杉山 共永
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

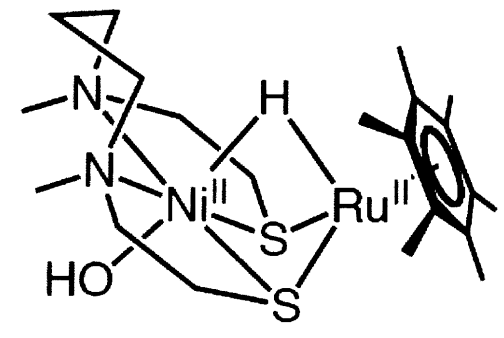
(54) 【発明の名称】 ヒドリド金属錯体および低原子価金属錯体、並びにそれらを用いて、水素分子から電子を取り出す方法、基質を水素化する方法、および重水素から水素を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構造式(4)で表されるヒドリド金属錯体。

【化1】

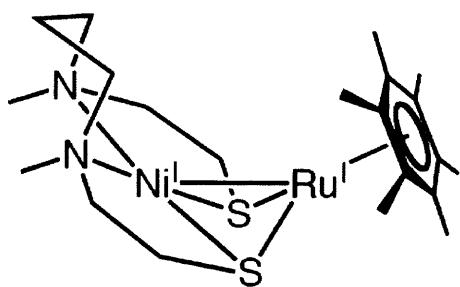


構造式(4)

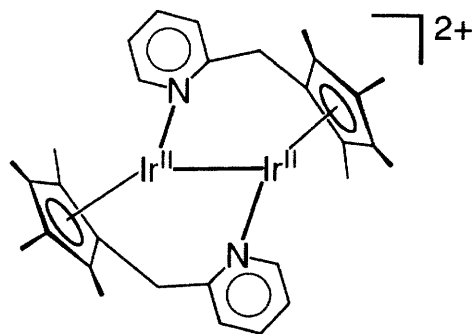
【請求項2】

下記構造式(3)または(5)で表される低原子価金属錯体。

【化 2】



構造式 (3)

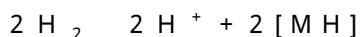


構造式 (5)

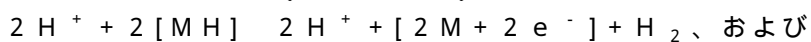
10

【請求項 3】

水素分子 (H_2) に、下記構造式 (1) で表されるアクア金属錯体 (M) を作用させ、該水素分子をヘテロリティックに活性化し、下記反応式で表されるように、下記構造式 (2) で表されるヒドリド金属錯体 (MH) とプロトン (H^+) とを生成する工程 A、



前記ヒドリド金属錯体の作用により、下記反応式で表されるように、前記プロトン (H^+) と該ヒドリド金属錯体とから水素を発生させるとともに、下記構造式 (3) で表される低原子価金属錯体 ($M + 2 e^-$) に電子を保持させる工程 B、

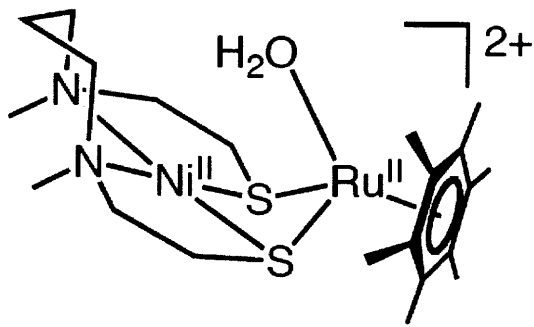


下記反応式で表されるように、前記構造式 (3) で表される低原子価金属錯体 ($M + 2 e^-$) から電子を放出させる工程 C、

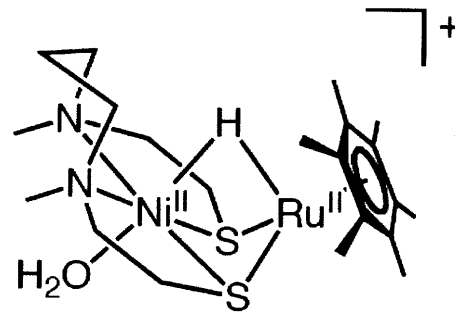
$2 H^+ + [2 M + 2 e^-] + H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 M + 2 e^- + H_2$ 、を有する水素分子から電子を取り出す方法。

20

【化 3】

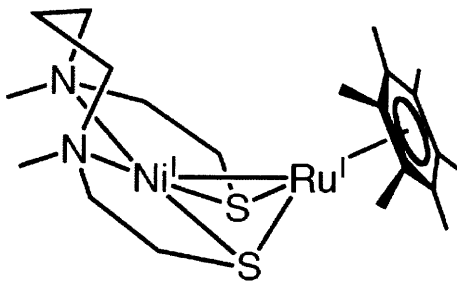


構造式 (1)



構造式 (2)

10



構造式 (3)

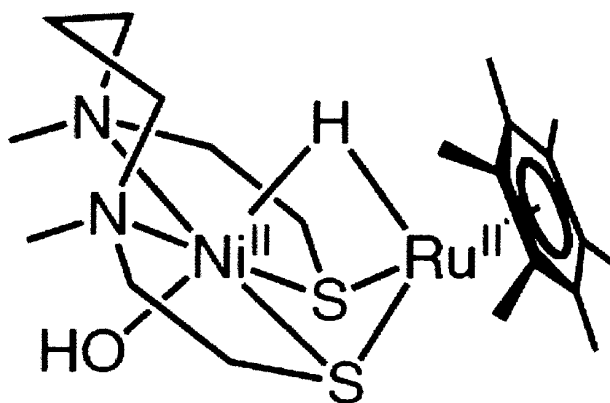
20

【請求項 4】

前記工程 B において、前記構造式 (2) で表されるヒドリド金属錯体を、pH 6.5 から 10 の条件下で脱プロトン化させ、下記構造式 (4) で表されるヒドリド金属錯体とし、このヒドリド金属錯体と前記プロトン (H^+) から水素を発生させるとともに、前記構造式 (3) で表される低原子価金属錯体 ($M + 2e^-$) に電子を保持させる、請求項 3 に記載の水素分子から電子を取り出す方法。

30

【化 4】



構造式 (4)

40

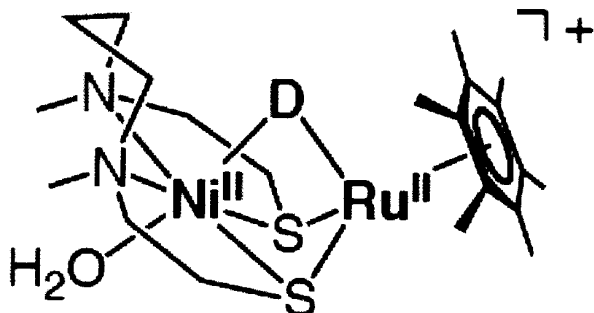
【請求項 5】

前記工程 B において、前記構造式 (2) で表されるヒドリド金属錯体を、pH 3 から 6

50

． 5 の条件下で重水素化反応させ、下記構造式（ 7 ）で表される金属錯体（ D は、重水素原子を表す。）とし、この金属錯体と前記プロトン（ H^+ ）から水素を発生させるとともに、前記構造式（ 3 ）で表される低原子価金属錯体（ $M + 2 e^-$ ）に電子を保持させる、請求項 3 に記載の水素分子から電子を取り出す方法。

【化 5】



10

構造式（ 7 ）

【請求項 6】

20

温度が $0 \sim 100$ 、水素の圧力が $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ の条件下に反応を行う、請求項 3 から 5 のいずれかに記載の水素分子から電子を取り出す方法。

【請求項 7】

$pH 6.5$ から 10 の条件下、請求項 1 に記載の構造式（ 4 ）で表されるヒドリド金属錯体を用いて、基質を水素化する方法。

【請求項 8】

前記基質が、グリオキシル酸および置換基を有していてもよいベンズアルデヒドからなる群より選択される、請求項 7 に記載の基質を水素化する方法。

【請求項 9】

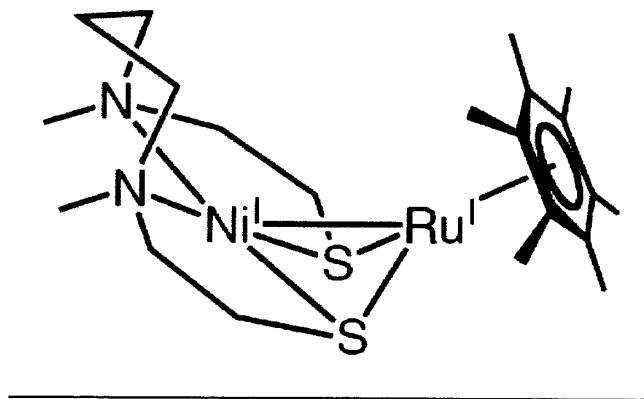
温度が $0 \sim 100$ 、水素の圧力が $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ の条件下に反応を行う、請求項 7 または 8 に記載の基質を水素化する方法。

30

【請求項 10】

反応中、前記構造式（ 4 ）で表されるヒドリド金属錯体が、下記構造式（ 3 ）で表される低原子価金属錯体へと可逆的に変化する、請求項 7 から 9 のいずれかに記載の基質を水素化する方法。

【化 6】



10

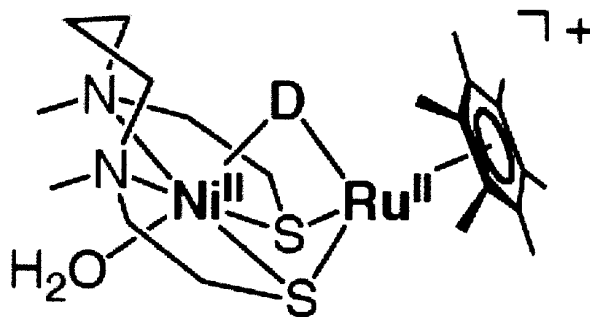
構造式 (3)

【請求項 11】

pH 3 から 6.5 の条件下、下記構造式 (7) で表される金属錯体 (D は、重水素原子を表す。) を用いた同位体交換反応により、水素から重水素あるいは重水素から水素を製造する方法であって、

20

【化 7】

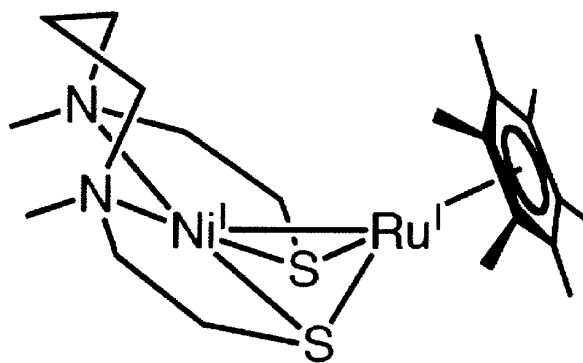


30

構造式 (7)

反応中、前記構造式 (7) で表される金属錯体が、下記構造式 (3) で表される低原子価金属錯体へと可逆的に変化する、前記方法。

【化 8】



構造式 (3)

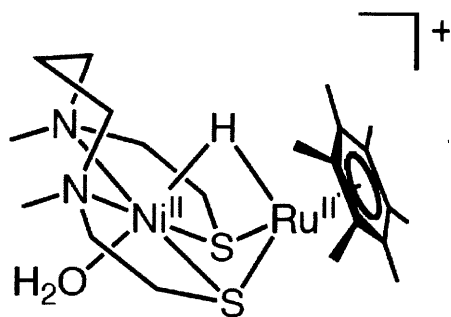
【請求項 12】

温度が $0 \sim 100$ 、水素の圧力が $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ の条件下に反応を行う、請求項 1 に記載の水素から重水素あるいは重水素から水素を製造する方法。

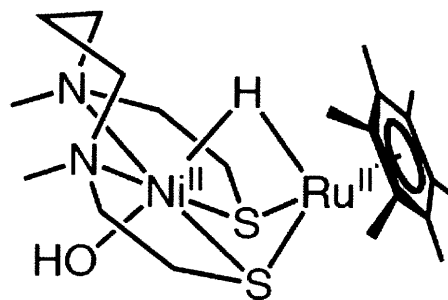
【請求項 13】

下記構造式 (2) で表されるヒドリド金属錯体を、 $\text{pH } 6.5$ から 10 の条件下で脱プロトン化させる工程を有する、下記構造式 (4) で表されるヒドリド金属錯体の製造方法。

【化 9】



構造式 (2)



構造式 (4)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なヒドリド金属錯体および低原子価金属錯体に関し、更に、それらを触媒として用い、温和な条件下でも水素分子から電子を取り出すことができる方法に関する。更に、上記触媒によって、基質を水素化する方法、重水素から水素あるいは水素から重水素を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本件発明者らは、ヒドリド金属錯体を用いて、水素発生を伴うことによって、「水素のヘテロリティックな活性化」、「水素からの電子の取り出し」および「還元反応」を行った例を報告している (JACS 2002, 124, 597, Ogo et al.). それによると、下記構造式 (8) で表されるアクア金属錯体を、水中・常温で常圧の水素と反応させると、錯体 2 分

10

20

30

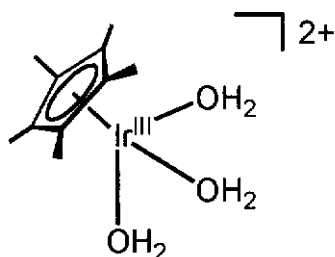
40

50

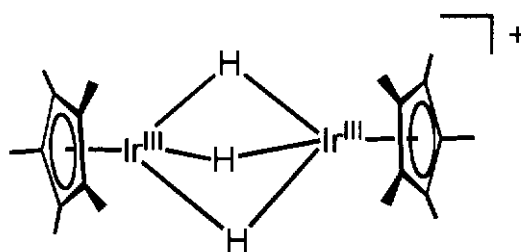
子に対して3分子の水素がヘテロリティックに活性化され、下記構造式(9)で表されるヒドリド金属錯体が生成する。ここで、水素分子(H_2)を、プロトン(H^+)とヒドリドイオン(H^-)へ変換することを、「水素分子のヘテロリティックな開裂」と言う。ヒドリドイオンとは、マイナスの電荷を持つ水素イオンのことである。このヒドリド錯体はpH-1の硝酸水溶液中で、2つのヒドリド配位子の還元的脱離によって硝酸イオンを二酸化窒素、および一酸化窒素へと還元する。しかし、このヒドリド錯体は非常に安定であり、この還元反応を触媒的に行うことはできない。

【0003】

【化10】



構造式(8)



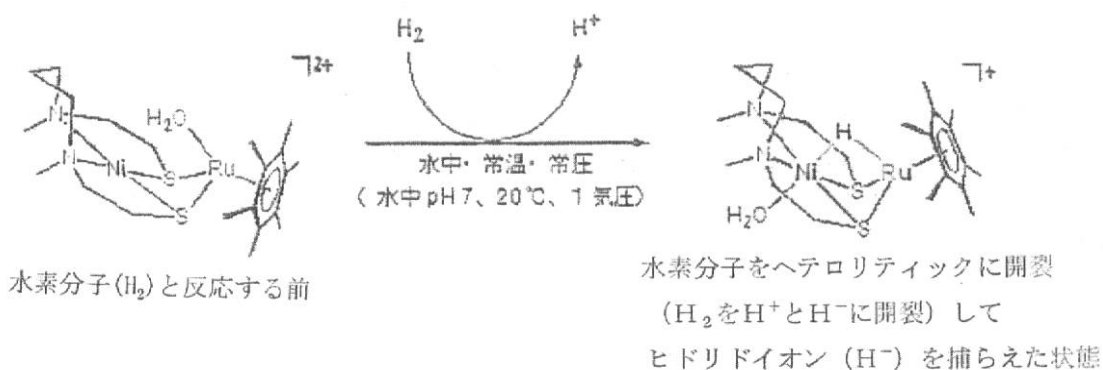
構造式(9)

【0004】

また、本件発明者らは、温和な条件(常温、常圧、水中)で水素をヘテロリティックに活性化した例を報告している(Science 2007, 316, 585, Ogo et al.). 即ち、下記反応式に示されるように、水素分子をヘテロリティックに活性化(水素分子をプロトンとヒドリドイオンに開裂)し、ヒドリドイオン(H^-)をニッケル(Ni)とルテニウム(Ru)の間で捕らえた金属錯体の合成に成功した。しかし、「水素からの電子の取り出し」および「還元反応」の報告はされていない。

【0005】

【化11】



【非特許文献1】JACS 2002, 124, 597, Ogo et al.

【非特許文献2】Science 2007, 316, 585, Ogo et al.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

温和な条件(常温、常圧、水中)のもと、次期エネルギーである「水素」から電子を取り出す方法が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、新規な構造を有するヒドリド金属錯体および低原子価

10

20

30

40

50

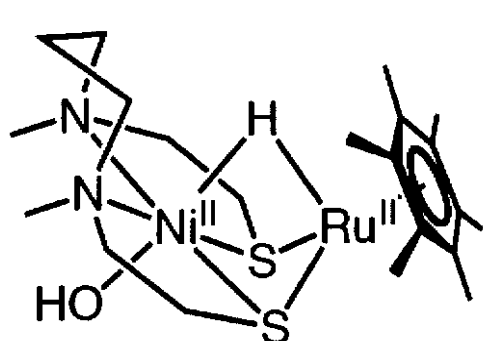
金属錯体の触媒作用によって、温和な条件の下でも、水素分子から電子を取り出すことができることを見出した。更に、上記触媒作用によって、基質を水素化する方法、および重水素から水素あるいは水素から重水素を製造する方法を見出した。

上記課題は、以下の手段によって達成することができる。

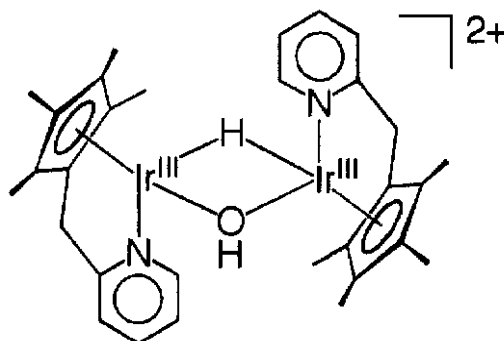
[1] 本発明の一実施形態は、下記構造式(4)または(6)で表されるヒドリド金属錯体である。

【0008】

【化12】



構造式(4)

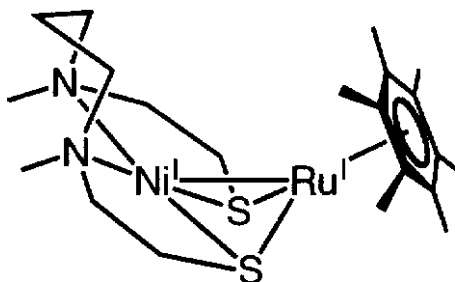


構造式(6)

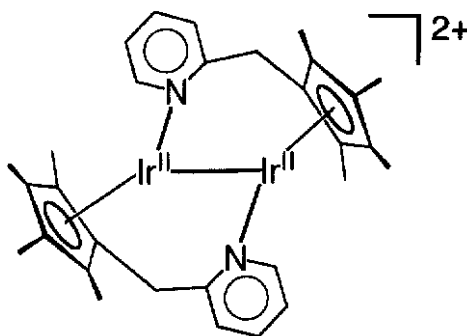
[2] 本発明の他の実施形態は、下記構造式(3)または(5)で表される低原子価金属錯体である。

【0009】

【化13】



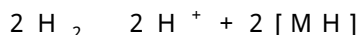
構造式(3)



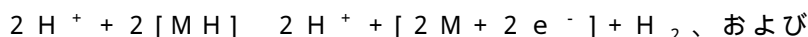
構造式(5)

【0010】

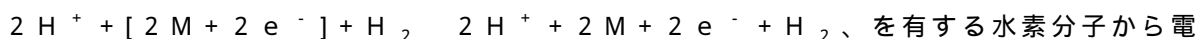
[3] 更に、本発明の別の実施形態は、水素分子(H_2)に、下記構造式(1)で表されるアクア金属錯体(M)を作用させ、該水素分子をヘテロリティックに活性化し、下記反応式で表されるように、下記構造式(2)で表されるヒドリド金属錯体(MH)とプロトン(H^+)とを生成する工程A、



前記ヒドリド金属錯体の作用により、下記反応式で表されるように、前記プロトン(H^+)と該ヒドリド金属錯体とから水素を発生させるとともに、下記構造式(3)で表される低原子価金属錯体($M + 2e^-$)に電子を保持させる工程B、



下記反応式で表されるように、前記構造式(3)で表される低原子価金属錯体($M + 2e^-$)から電子を放出させる工程C、



10

20

30

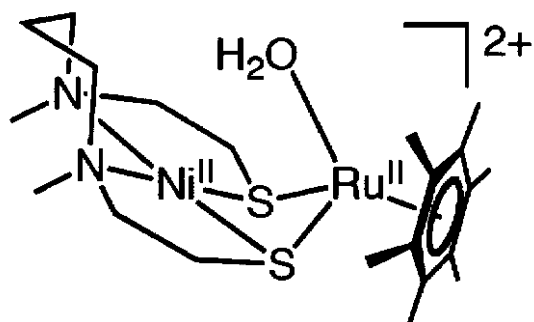
40

50

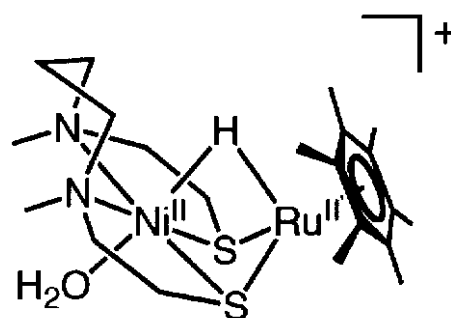
子を取り出す方法である。

【 0 0 1 1 】

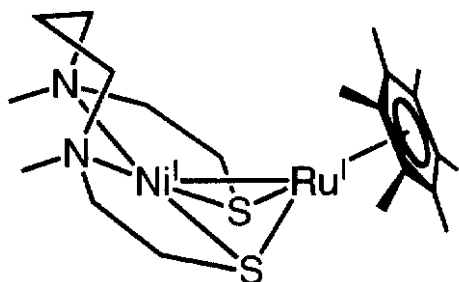
【化 1 4】



構造式 (1)



構造式 (2)

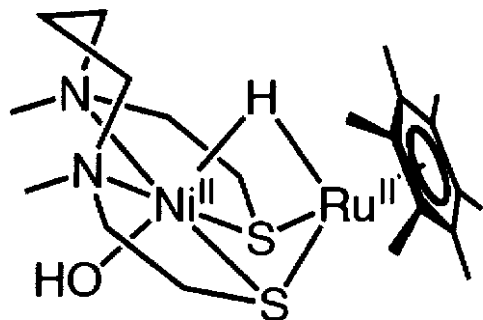


構造式 (3)

【 0 0 1 2 】

[4] 本発明の好ましい実施形態は、前記工程 B において、前記構造式 (2) で表されるヒドリド金属錯体を、 $\text{pH } 6.5$ から 10 (より好ましくは、 $\text{pH } 7 \sim 10$) の条件下で脱プロトン化させ、下記構造式 (4) で表されるヒドリド金属錯体とし、このヒドリド金属錯体と前記プロトン (H^+) から水素を発生させるとともに、前記構造式 (3) で表される低原子価金属錯体 ($\text{M} + 2\text{e}^-$) に電子を保持させる、上記 [3] に記載の水素分子から電子を取り出す方法である。

【化 1 5】

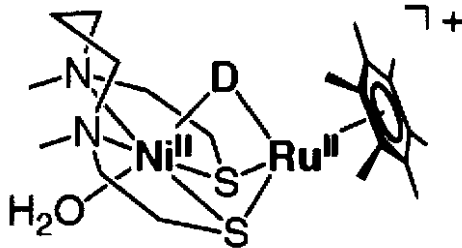


構造式 (4)

【 0 0 1 3 】

〔５〕 本発明の別の好ましい実施形態は、前記工程Ｂにおいて、前記構造式（２）で表されるヒドリド金属錯体を、 pH ３から ６．５（より好ましくは、 pH ３～６）の条件下で重水素化反応させ、下記構造式（７）で表される金属錯体（ D は、重水素原子を表す。）とし、この金属錯体と前記プロトン（ H^+ ）から水素を発生させるとともに、前記構造式（３）で表される低原子価金属錯体（ $\text{M} + 2\text{e}^-$ ）に電子を保持させる、上記〔３〕に記載の水素分子から電子を取り出す方法である。

【化１６】



構造式（７）

10

【００１４】

〔６〕 本発明の別の好ましい実施形態は、温度が ０～１００、水素の圧力が ０．１～１ＭＰａの条件下に反応を行う、上記〔３〕から〔５〕のいずれかに記載の水素分子から電子を取り出す方法である。より好ましい温度範囲は、２０～６０であり、より好ましい水素の圧力は ０．１～０．７ＭＰａである。本発明は、温和な条件（常温、常圧、水中）においても水素分子から電子を取り出す反応を行うことができるという点で優れている。

20

〔７〕 本発明の別の実施形態は、 pH ６．５から １０（より好ましくは pH ７～１０）の条件下、上記〔１〕に記載の構造式（４）または（６）で表されるヒドリド金属錯体を用いて、基質（特に、カルボニル化合物）を水素化する方法である。

〔８〕 本発明の好ましい実施形態は、前記基質が、 $\text{CH}(=\text{O})\text{COOH}$ （グリオキシル酸）および置換基を有していてもよいベンズアルデヒドからなる群より選択される、上記〔７〕に記載の基質を水素化する方法である。

30

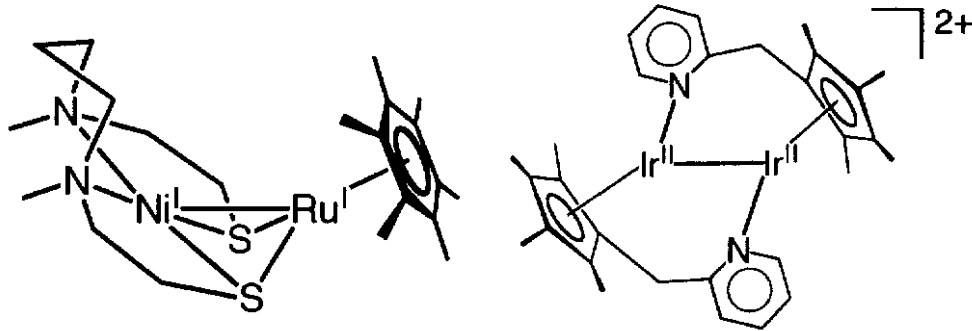
〔９〕 本発明の別の好ましい実施形態は、温度が ０～１００、水素の圧力が ０．１～１ＭＰａの条件下に反応を行う、上記〔７〕または〔８〕に記載の基質を水素化する方法である。より好ましい温度範囲は、２０～６０であり、より好ましい水素の圧力は ０．１～０．７ＭＰａである。本発明は、温和な条件（常温、常圧、水中）においても基質を水素化できるという点で優れている。

〔１０〕 更に、本発明の別の好ましい実施形態は、反応中、前記構造式（４）または（６）で表されるヒドリド金属錯体が、下記構造式（３）または（５）で表される低原子価金属錯体へと可逆的に変化する、上記〔７〕から〔９〕のいずれかに記載の基質を水素化する方法である。

【００１５】

40

【化 17】



構造式 (3)

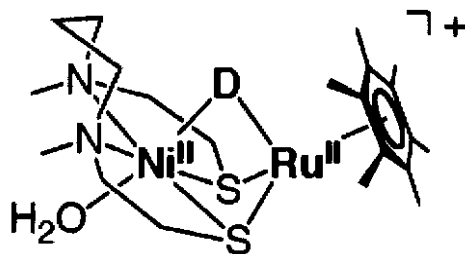
構造式 (5)

10

【0016】

[11] 本発明の別の実施形態は、pH 3 から 6.5 (より好ましくは pH 3 ~ 6) の条件下、下記構造式 (7) で表される金属錯体 (D は、重水素原子を表す。) を用いた同位体交換反応により、水素から重水素あるいは重水素から水素を製造する方法である。

【化 18】



構造式 (7)

20

30

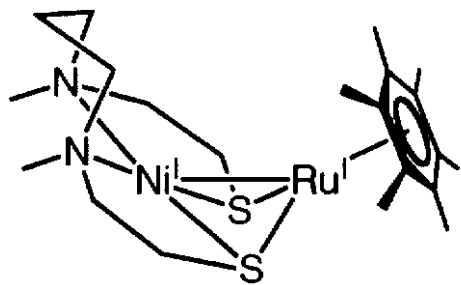
【0017】

[12] 本発明の好ましい実施形態は、温度が 0 ~ 100、水素の圧力が 0.1 ~ 1 MPa の条件下に反応を行う、上記 [11] に記載の水素から重水素あるいは重水素から水素を製造する方法である。より好ましい温度範囲は、20 ~ 60 であり、より好ましい水素の圧力は 0.1 ~ 0.2 MPa である。本発明は、温和な条件 (常温、常圧、水中) においても水素から重水素あるいは重水素から水素を製造することができるという点が優れている。

[13] 更に、本発明の好ましい実施形態は、反応中、前記構造式 (7) で表される金属錯体が、下記構造式 (3) で表される低原子価金属錯体へと可逆的に変化する、上記 [11] または [12] に記載の水素から重水素あるいは重水素から水素を製造する方法である。

40

【化 19】



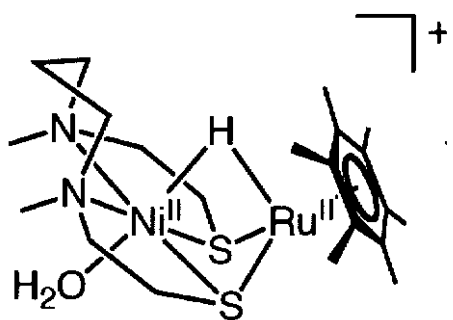
構造式 (3)

10

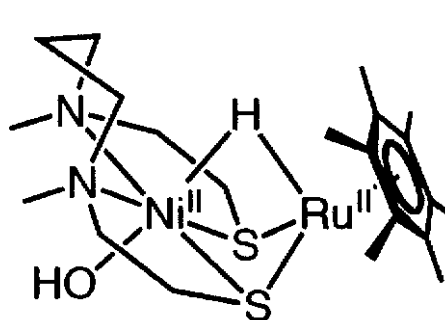
【0018】

【14】 本発明の別の実施形態は、下記構造式(2)で表されるヒドリド金属錯体を、 $\text{pH} 6.5$ から 10 (より好ましくは $\text{pH} 7 \sim 10$) の条件下で脱プロトン化させる工程を有する、下記構造式(4)で表されるヒドリド金属錯体の製造方法である。

【化 20】



構造式 (2)



構造式 (4)

20

【発明の効果】

【0019】

次期エネルギーである「水素」を温和な条件(常温、常圧、水中)で活性化することは長い間の人類の夢であった。本発明によって、温和な条件下でも水素分子から電子を取り出すことができ、得られた電子は、例えば燃料電池などに利用が期待され、社会に与えるインパクトが大きい。本発明は温和な条件(常温、常圧、水中)で反応が行えるため「環境調和性」がよいという利点もある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、水中における pH 依存性の水素同位体交換およびカルボニル化合物の水素化に関し、 $[\text{NiFe}]$ ヒドロゲナーゼの機能的モデルとして水溶性 $\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}^{\text{II}}$ 錯体を用いて研究を行ってきた。酸性媒体($\text{pH} 3 \sim 6$)では、 $\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-H})\text{Ru}^{\text{II}}$ 錯体の H リガンドが H^+ の特性を有し、 $\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-H})\text{Ru}^{\text{II}}$ 錯体が同位体交換を触媒することを見出した。また、低原子価 $\text{Ni}^{\text{I}}(\mu\text{-S})_2\text{Ru}^{\text{I}}$ 錯体による同位体交換のメカニズムを提唱することもできる。対照的に、塩基性媒体($\text{pH} 7 \sim 10$)では、 $\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-H})\text{Ru}^{\text{II}}$ 錯体の H リガンドが H^- として作用し、 $\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-H})\text{Ru}^{\text{II}}$ 錯体がカルボニル化合物の水素化を触媒することを見出した。

【0021】

ヒドロゲナーゼ(H_2 ase)は細菌酵素であり、周囲環境条件下で2個のプロトンおよび2個の電子への H_2 の可逆的活性化を触媒する(下記反応式[1])。活性化に関する

30

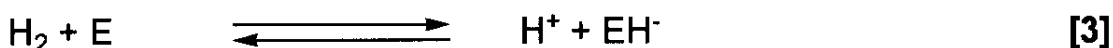
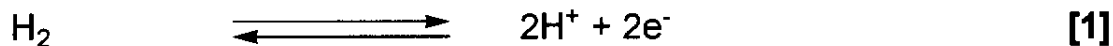
40

50

理解のほとんどは、 H_2ase によって触媒される気体中の同位体 (H_2 、 HD 、および D_2) と媒体中の同位体 (H^+ および D^+) との水素同位体交換反応に関する研究から得られており (下記反応式[2])、当交換では単回交換生成物 (HD) と二回交換生成物 (D_2 または H_2) が同時に認められる。同位体交換の研究から、酵素 (E) に結合する H_2 が分裂して H^+ および水素化した酵素 (EH^-) を生成することが示唆される (下記反応式[3])。

【0022】

【化21】



【0023】

H_2ase は電子伝達体に対する特異性によっていくつかの種類に分類され、例えば水素デヒドロゲナーゼの電子伝達体は NAD^+ である (下記反応式[4])。

【化22】

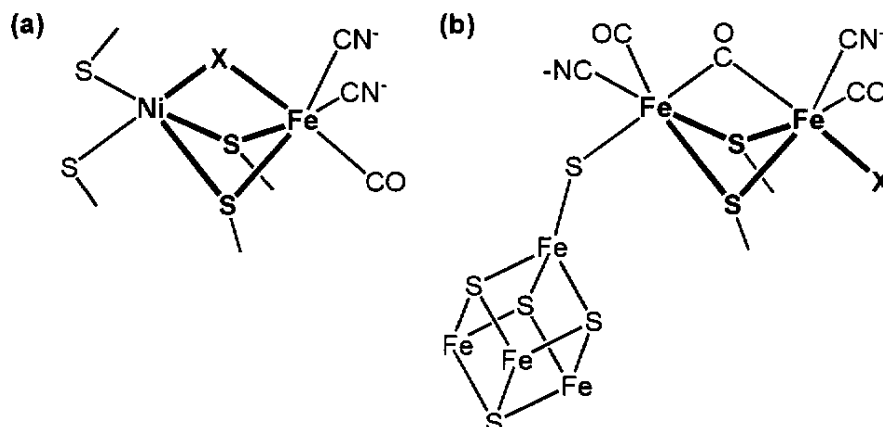


【0024】

また、 H_2ase は $[NiFe]H_2ase$ および $[FeFe]H_2ase$ というそれぞれの二核活性部位の含有金属に基づいた2つの主要な群に分類される。 H_2ase の構造に関するX線分析、分光技術、および理論的方法によって、 H_2ase の両タイプの活性部位が特有な $M(\mu-S)_2M$ ($M = Ni$ または Fe) ユニットおよびXリガンドを有していることが示されている (下記構造式)。Xリガンドは静止状態における H_2O 、 OH^- 、または O^{2-} などの酸素リガンドであると考えられており、活性状態ではヒドリド (H^-) リガンドの可能性もある。

【0025】

【化23】



$[NiFe]H_2ase$ (a) および $[FeFe]H_2ase$ (b) の静止型における活性部位構造 ($X = H_2O$ 、 OH^- 、または O^{2-})

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

$M(\mu-S)_2M$ (M = 金属イオン) ユニットを有する多くのモデル錯体が H_2 の活性化メカニズムを解明するために合成されており、水素同位体交換および不飽和化合物の水素化におけるその触媒能力が研究されている(水素同位体交換に関する過去の研究から、触媒および実験条件によって HD および D_2 (または H_2) が順次または同時に発生することが示されている。)。しかし、メカニズムおよび触媒能力の詳細は議論の対象となるには程遠い。 $M(\mu-S)_2M$ 錯体によって触媒される水素同位体交換および不飽和化合物の水素化について数例が有機溶媒中で進められているだけである(下記表 1)。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

表 1. ビス($\mu-S$)二核錯体によって触媒される水素同位体交換および基質の水素化

番号	触媒	同位体交換		水素化	
		系	時間に依存する同位体発生	基質/生成物	溶媒
1		H_2/D_2O D_2/H_2O	未測定	エチレン/ エタン	CH_2Cl_2
2		H_2/D_2O	未測定	S_8/H_2S^{11}	$CDCl_3$
3		未測定	未測定	シクロヘキセン/ シクロヘキサン	トルエン
4		未測定	未測定	1-オクテン/ オクタン、1-オクテン、 2-オクテン、他	アセトン
5		H_2/D_2O D_2/H_2O	同時	ベンズアルデヒド/ ベンジルアルコール	H_2O

¹¹ β -プロモスチレンおよびアゾベンゼンの水素化も同一錯体で報告された。

【 0 0 2 8 】

本発明者らは最近、 $[NiFe]H_2ase$ の静止型 (E) および活性型 (EH^+) の機能的モデルとしてそれぞれ水溶性の $[(Ni^{II}L)Ru^{II}H_2O(6-C_6Me_6)](OTf)_2$ {アqua金属錯体 [1] (OTf)₂、 $L = N$, N' -ジメチル- N , N' -ビス(2-メルカプトエチル)-1,3-プロパンジアミン、 $OTf = CF_3SO_3$ } および $[(Ni^{II}L)(OH_2)(\mu-H)Ru^{II}(6-C_6Me_6)](NO_3)$ {ヒドリド金属錯体 [2] (NO_3)} の合成および構造を報告した(下記構造

10

20

30

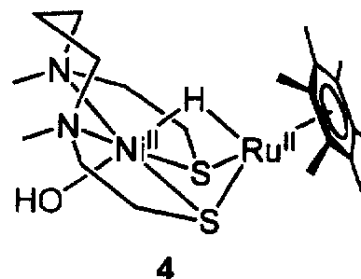
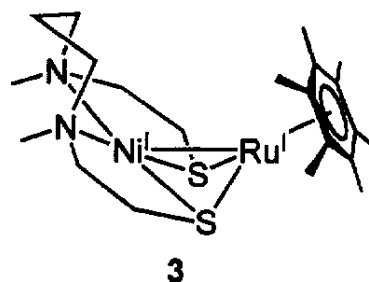
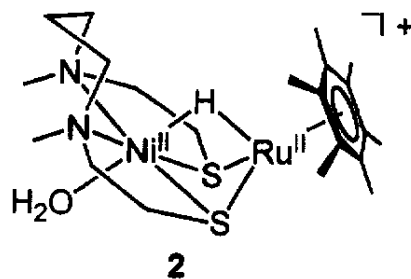
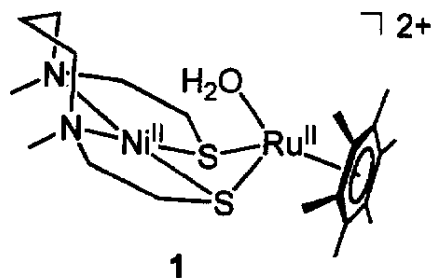
40

50

式)。下記構造式(1)および(2)の構造はX線分析および中性子回折分析によって測定した。なお、本願明細書中、アクア金属錯体[1]とは、下記構造式(1)で表されるアクア金属錯体を指し、ヒドリド金属錯体[2]とは、下記構造式(2)で表されるヒドリド金属錯体を指し、低原子価金属錯体[3]とは、下記構造式(3)で表される低原子価金属錯体を指し、ヒドリド金属錯体[4]とは、下記構造式(4)で表されるヒドリド金属錯体を指す。

【0029】

【化24】



(低原子価金属錯体)

(2の脱プロトン化型)

水溶性(μ-チオラト)NiRu錯体1~4

【0030】

まず、低原子価金属錯体である $[(Ni^{II}L)Ru^{II}(\mu^6-C_6Me_6)]$ (低原子価金属錯体[3])を通して、ヒドリド金属錯体[2]によって触媒されるpH依存性の水素同位体交換(pH3~6)、および pK_a が6.5でありヒドリド金属錯体[2]の脱プロトン種である $[(Ni^{III}L)(OH)(\mu-H)Ru^{III}(\mu^6-C_6Me_6)]$ (ヒドリド金属錯体[4])によって触媒される基質(特に、カルボニル化合物)の水素化(pH7~10)について以下に説明する(図1)。

【0031】

$[(Ni^{III}L)Ru^{III}(H_2O)(\mu^6-C_6Me_6)](NO_3)_2$ {アクア金属錯体[1]}(NO_3)₂、 $L=N,N'$ -ジメチル-N,N'-ビス(2-メルカプトエチル)-1,3-プロパンジアミン}、 $[(Ni^{III}L)(OH_2)(\mu-H)Ru^{III}(\mu^6-C_6Me_6)](NO_3)$ {ヒドリド金属錯体[2]}(NO_3)、 $[Ru(\mu^6-C_6Me_6)(H_2O)_3](SO_4)$ 、およびニッケル錯体 $[Ni^{III}L]$ は文献(Ogo S, Kabe R, Uehara K, Kure B, Nishimura T, Menon SC, Harada R, Fukuzumi S, Higuchi Y, Ohhara T, Tamada T, Kuroki R (2007) Science 316:585-587; Rauchfuss TB (2007) Science 316:553-554; Jahncke, M, Meister G, Rheinwald G, Stoeckli-Evans H, Süss-Fink G (1997) Organometallics 16:1137)に記載されている方法に従って調製した。酸性媒体中の操作は(金属を含まない)プラスチック製またはガラス製の器具を用いて実施した。蒸留水、0.1MのNaOH/H₂O、および0.1MのHNO₃/H₂OはWako Pure Chemical Industries, Ltd.から、65% DNO₃/D₂O(99%D)はIsotec Inc.から、K₂DPO₄(99%D)はCDN Isotopesから、CH₃COOD(99%D)はAldrich Co.から、D₂O(99.9%D)、40% NaOD/D₂O(99%D)、お

10

20

30

40

50

よび KD_2PO_4 (98% D) は Cambridge Isotope Laboratories, Inc. から購入しそのまま使用した。 H_2 ガス (99.9999%) は Taiyo Toyo Sanso Co., Ltd. から、 D_2 ガス (99.5%) は Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. から、 HD ガス (HD 97%、 H_2 1.8%、 D_2 1.2%) は Isotec Inc. から購入し、精製せずに使用した。

【0032】

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型 (MALDI-TOF) 質量分析 (MS) は PE Voyager DE-RP で記録し、ジトラノールをマトリックスとして使用した。ESI-MS データは、イオンスプレーインターフェースを備えた API 365 トリプル四重極質量分析計 (PE-Sciex) を陽性検出モードで用いて得た。噴霧器は電位を +5.0 kV で維持し、圧縮 N_2 で液体噴霧を補助した。 ^1H NMR スペクトルは、23 で JEOL JNM-AL300 スペクトロメーターを用いて記録した。 H_2 、HD、および D_2 ガスは熱伝導度検出器を備えた Shimadzu GC-14B {He キャリヤ、-196 (液体 N_2) で 10% MnCl_2 - アルミナ 100/120 カラム (4.0 mm × 3.0 mm i.d.)} および Shimadzu GC-8A {He キャリヤ、活性チャコール 60/80 カラム (2.0 mm × 3.0 mm i.d.)、GL Sciences Inc.} を用いて測定した。IR スペクトルは周囲環境温度で標準分解能 2 cm^{-1} を用いて 350 から 4000 cm^{-1} スペクトルを Therm Nicolet NEXUS 8700 FT-IR 装置によって記録した。X 線光電子スペクトル (XPS) は Mg-K 照射を使用した VG Scientific ESCALAB MK II 電子スペクトロメーターで測定し、結合エネルギーは試料中リガンドの炭素原子の C 1s 結合エネルギーを 284.5 eV として補正した。Nissin マグネチックスターラー (型式 SW-R700) を使用した。

【0033】

溶液の pH は、 HNO_3 / H_2O の 0.1 M 溶液 (pH 1 ~ 3)、 CH_3COOH / CH_3COONa の 25 mM 溶液 (pH 4 ~ 6)、 Na_2HPO_4 / KH_2PO_4 の 25 mM 溶液 (pH 7 ~ 8)、および NaOH / H_2O の 0.1 M 溶液 (pH 9 ~ 10) を使用して調整した。pH 1.0 ~ 11.0 の範囲では、溶液の pH はガラス電極 (TOA; GS-5015C) を備えた pH メーター (TOA; HM-5A) によって測定した。pD 値は測定した値に 0.4 を加えて補正した ($\text{pD} = \text{pH}$ メーター読み値 + 0.4)。二相媒体では、水相の pH 値を適用する。

【0034】

$[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L})(\text{OH}_2)(\mu\text{-D})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{}^6\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{NO}_3)$
[D-標識 2] (NO_3)
アクア金属錯体 [1] (NO_3)₂ (125 mg、0.2 mmol) を pD 5 の D_2O (5 mL) に溶解した 25 mM の K_2DPO_4 / KD_2PO_4 溶液に加えた。 D_2 (0.1 MPa) を 23 で溶液に通してバブリングして [D-標識 2] (NO_3) の暗赤色結晶を徐々に析出させた。 D_2 のバブリング 3 時間後、結晶をろ過して分離した {アクア金属錯体 [1] (NO_3)₂ を基準として 30% の分離収率}。混合物を 1 mL に濃縮して得られる暗赤色固体をろ過して採取し、真空乾燥した {収率: アクア金属錯体 [1] (NO_3)₂ を基準として 80%}。ろ液の ESI-MS 分析によってピークが m/z 544.2 {相対強度 (I) = m/z 100 ~ 2000 の範囲で 100%} で認められた。IR (cm^{-1} 、KBr ディスク換算) 1248 (Ni-D-Ru)。

【0035】

$[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{L})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{}^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (低原子価金属錯体 [3])
ヒドリド金属錯体 [2] (NO_3) を pH 4 で H_2O に溶解し、 H_2 ガスを 23 で溶液に通してバブリングした。1 時間後、溶媒を蒸発させて低原子価金属錯体 [3] の赤色粉末を得、MALDI-TOF/TOF-MSMS および XPS によって分析した。MALDI-TOF/TOF-MS: m/z 542.1 (低原子価金属錯体 [3] $^+$; I =

m/z 20 ~ 2480 の範囲で 89 %)。FT - IR (KBr ディスク cm^{-1}) : 2957 (脂肪族 C - H)、2924 (脂肪族 C - H)、2854 (脂肪族 C - H)、1720、1576 (芳香族 C = C)、1457 (芳香族 C = C)、1384 (芳香族 C = C)、1263、1197、1178、1150、1111、1072、1017、969、872、862、833、776、749、XPS : 852 . 5 eV (Ni 2p_{3/2} 領域)、279 . 3 eV (Ru 3d_{5/2} 領域)。

【0036】

[(Ni^I L) (OH) (μ - H) Ru^I (⁶ - C₆Me₆)] (ヒドリド金属錯体 [4])

[方法 A] アクア金属錯体 [1] (NO₃)₂ (125 mg、0 . 20 mmol) を pH 10 で H₂O (5 mL) に溶解した Na₃PO₄ · 12 H₂O (95 mg、0 . 25 mmol) 溶液に加えた。H₂ を 25 で溶液に通してバブリングし、ヒドリド金属錯体 [4] の暗赤色固体を徐々に析出させた。3 時間後、結晶をろ過して採取し、真空乾燥した。収率 : アクア金属錯体 [1] (NO₃)₂ を基準として 30 %。

[方法 B] ヒドリド金属錯体 [2] (NO₃) (10 . 0 mg、16 . 0 μ mol) を H₂O に加え、得られる溶液を 0 . 001 M の NaOH / H₂O で pH 8 に調整した。溶媒を蒸発させてヒドリド金属錯体 [4] の暗赤色粉末を析出させた。この粉末をろ過して採取し、真空乾燥した。収率 : ヒドリド金属錯体 [2] (NO₃) を基準として 72 %。ESI - MS (CH₃CN 中) m/z 543 . 2 ([4 - OH]⁺ ; I = m/z 100 ~ 2000 の範囲で 100 %)。FT - IR { H₂O 中 (pH 8)、 cm^{-1} } : 1742 (Ni - H - Ru)、1552 (芳香族 C = C)、1509 (芳香族 C = C)、1461 (芳香族 C = C)、1384 (芳香族 C = C)、1309、1288、1259、1208、1110、1091、1065、1041、1018、999、970、946、XPS : 853 . 9 eV (Ni 2p_{3/2} 領域)、280 . 5 eV (Ru 3d_{5/2} 領域)。

【0037】

ヒドリド金属錯体 [2] (NO₃) によって触媒される H₂ / D⁺ 同位体交換反応の典型的方法。

H₂ 下で 3 mL バイアルにヒドリド金属錯体 [2] (NO₃) を 1 . 0 μ mol およびスターラーバーを入れてセプタムキャップをした。バイアルに Ar でバブリングした D₂O を 1 mL 注入してから直ちに H₂ ガスを 1 mL 取り除いた。ついでバイアルを 60 で 1 時間激しく攪拌した (5000 rpm、Nissin マグネチックスターラー型式 SW - R700)。バイアル内のガスは気密性シリンジでサンプリングして GC によって H₂、HD、および D₂ ガスを分析した。同一試験で得られたそれぞれの同位体比を平均した。同位体交換反応はアクア金属錯体 [1]、ヒドリド金属錯体 [2]、または低原子価金属錯体 [3] が存在しないと起こらないことが確認された (ブランク試験)。D₂ および H₂O を用いて実験する場合、その結果は同位体効果で期待される結果と同様であり、H₂ / HD 比は H₂ / D₂O 交換の D₂ / HD 比に匹敵する。

ヒドリド金属錯体 [4] によって触媒されるカルボニル化合物の水素化の典型的方法

ベンズアルデヒド (50 μ mol) およびヒドリド金属錯体 [4] (0 . 63 mg、1 . 0 μ mol) を pH 2 ~ 10 で H₂O (2 mL) に溶解した。溶液を 60 で 0 . 1 ~ 0 . 7 MPa の压力下、H₂ 下で攪拌した。1 時間後、0 に冷却して得られる混合物を ¹H NMR によって分析した。水素化はアクア金属錯体 [1] またはヒドリド金属錯体 [4] が存在しないと起こらないことが確認された (ブランク試験)。

【0038】

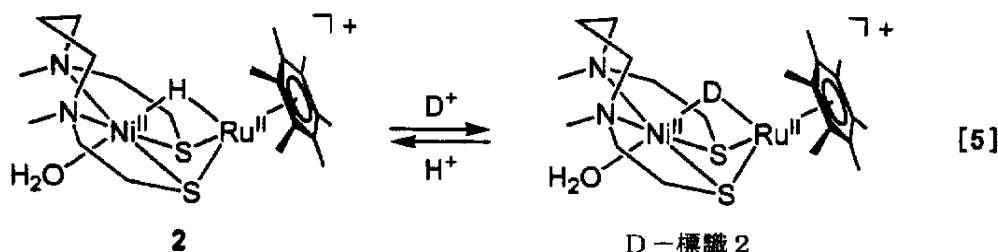
酸性媒体 (pH 3 ~ 6) における Ni (μ - H) Ru 錯体の挙動

Ni (μ - H) Ru 錯体 (ヒドリド金属錯体 [2]) および D - 標識 2 (下記構造式) を暗赤色の結晶として得て本試験に使用した。意外にも、ヒドリド金属錯体 [2] は酸性媒体 (pH > 3) 中で安定である。pH が約 3 以下で、ヒドリド金属錯体 [2] は [Ru (⁶ - C₆Me₆) (H₂O)₃] (NO₃)₂ および未特定物質に分解される。ヒドリド金

属錯体[2]の構造が酸性媒体(pD 3~6)中で維持されることがESI-MSおよびIRによって確認された。ヒドリド金属錯体[2]のヒドリドリガンドはプロトン特性を示し、pDが約3~6の範囲のD₂O中でH⁺/D⁺とD⁺との交換が行われる(下記反応式[5])。図2にESI-MSで測定した60における15分間のpDによるH⁺/D⁺交換速度の結果を示し、約pD 4で最高となる。pDが4~6の範囲では、溶液のpDが低いほどH⁺/D⁺交換速度が速くなり、H⁺/D⁺交換はD⁺濃度に依存している。

【0039】

【化25】



10

【0040】

酸性媒体においてD-標識2によって触媒される同位体交換

錯体D-標識2はH₂とD₂O(またはD₂とH₂O)の間の同位体交換を触媒する。HDおよびD₂(またはH₂)の発生をGCによって測定した。図3に60における1時間の同位体交換反応のpD依存性を示し、これは図2のH⁺/D⁺交換反応におけるpD依存性と類似している。

20

D-標識2によって触媒されるH₂とD₂Oとの間(またはD₂とH₂Oの間)の水素同位体交換の時間的変化によって、HDとD₂(またはH₂)が図4のように同時に生成されることが示され、このことは様々な種類のH₂aseによる水素同位体交換における時間依存性のHDとD₂(またはH₂)の発生と一致している。H₂(またはD₂)の消費は、3~5半減期にわたって一次速度式に従った。この反応では、速度論的同位体効果{KIE=1.6、k_{obs}(H)=1.03×10⁻⁴ s⁻¹、およびk_{obs}(D)=6.36×10⁻⁵ s⁻¹}が観測された(図3)。KIEの存在は、律速段階にH-H(またはD-D)結合開裂が含まれるメカニズムを示している。同様な傾向は[NiFe]ヒドロゲナーゼでも認められている。

30

D-標識2以外でも、ヒドリド金属錯体[2]およびアクア金属錯体[1]が、H₂とD₂O(またはD₂とH₂O)との間の同位体交換反応を触媒する。アクア金属錯体[1]およびヒドリド金属錯体[2]によって触媒される同位体交換反応のpH依存性および時間的変化の結果は、D-標識2によって触媒される結果と類似している。

【0041】

低原子価金属錯体Ni^I(μ-S)₂Ru^I

酸性媒体(pH 4~6)におけるヒドリド金属錯体[2]とH₂との反応によって低原子価のNi^I(μ-S)₂Ru^I錯体(低原子価金属錯体[3])が得られた。ヒドリド金属錯体[2](NO₃)をpH 4.4でH₂Oに溶解し、H₂ガスによって23でバブリングした。1時間後に溶媒を完全に蒸発させて低原子価金属錯体[3]の赤色粉末を得た。低原子価金属錯体[3]のMALDI-TOF/TOF-MSの結果からm/z 542.1{相対強度(I)=m/z 200~1000の範囲で90%}でのシグナルが示された(図5A)。m/z 542.1での包絡線は[3]⁺(低原子価金属錯体[3]から、レーザー照射による光電子移動によって生成したラジカルイオン種を表す。)で算出された同位体分布とよく一致したアイソトポマーの特徴的分布を有している(図5Bおよび5C)。低原子価金属錯体[3]が塩基性媒体(pH 7~10)で生成されなかったことは重要である。

40

XPSでも低原子価金属錯体[3]の存在が示される。低原子価金属錯体[3]のNi

50

$2p_{3/2}$ (852.1 eV) および $Ru\ 3d_{5/2}$ (279.3 eV) の結合エネルギーは、 Ni (II) および Ru (II) 種を含むアクア金属錯体 [1] (NO_3)₂ ($Ni\ 2p_{3/2}$: 853.9 eV、 $Ru\ 3d_{5/2}$: 280.3 eV) よりも低い。この低い結合エネルギーによって低原子価金属錯体 [3] の Ni および Ru 原子の電荷がともに +1 であることが示される (図 6 A および 6 B)。

【0042】

同位体交換反応のメカニズム

本発明者らは、下記反応式に示す同位体交換反応メカニズムを提唱する。ヒドリド金属錯体 [2] のヒドリドリガンドが $pD\ 3 \sim 6$ の範囲において D_2O 中で H^+ / D^+ と D^+ との交換を行って D -標識 2 を生じる (図 3)。 D -標識 2 と H_2 の反応は下記反応式 B に示すように D -標識ジヒドリド種である Q (HD ヒドリド) を生じる可能性がある。 Q の D_2O における H^+ / D^+ と D^+ との交換が生じると、二重 D -標識ジヒドリド種 R (DD ヒドリド) が得られ、二電子還元錯体 (低原子価金属錯体 [3]) を生成するために HD の分子内還元的脱離と競合する。 R から D_2 の分子内還元的脱離も生じて低原子価金属錯体 [3] を生成する。触媒サイクルを完成するため、 D -標識 2 は低原子価金属錯体 [3] のプロトン化によって再生成された。このことは低原子価金属錯体 [3] が H_2 と D_2O (または D_2 と H_2O) との間の同位体交換反応を触媒したことによっても確認された。この結果は、 HD が最初に生成され、ついで D_2 が生成されて HD が減少するという HD と D_2 が連続して生成されるというよく知られている H_2 / D^+ 同位体交換反応と全く異なっている。

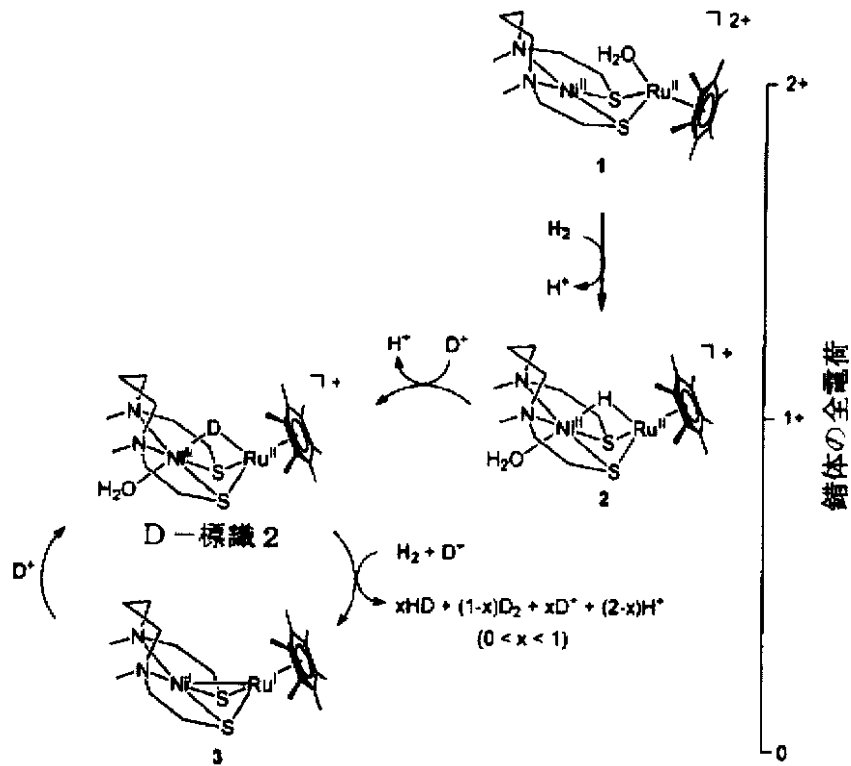
【0043】

10

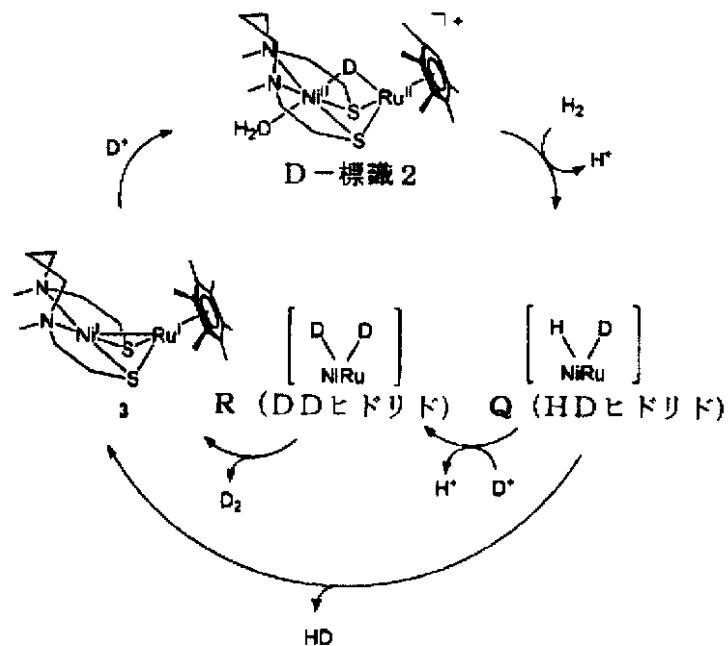
20

【化 2 6】

A



B



【0044】

中性 - 塩基性媒体 (pH 7 ~ 10) における Ni (μ -H) Ru 錯体の挙動

ヒドリド金属錯体[2]は pH が約 7 ~ 10 の塩基性媒体中で可逆的に脱プロトン化されて、ヒドリド金属錯体[2]の脱プロトン種であるヒドリド金属錯体[4]となる(下記反応式[6])。ヒドリド金属錯体[4]は pD が約 7 ~ 10 の範囲で D_2 中においてヒドリドリ

10

20

30

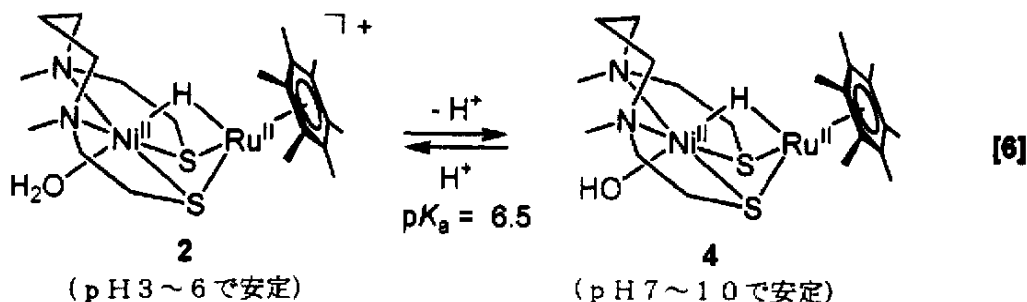
40

50

ガンドの H^+ / D^+ と D^+ との交換を行わないということは注目に値する。UV 滴定実験によってヒドリド金属錯体[2]の pK_a 値が 6.5 であることが示された(図7)。アクア金属錯体は塩基性媒体中で脱プロトン化してヒドロキソ錯体を生成することができることが知られている。また、ヒドリド金属錯体[2]は H_2O ($pH 7 \sim 10$) 中でアクア金属錯体[1]を H_2 と反応させて調製し、暗赤色の固体として単離した。

【0045】

【化27】



10

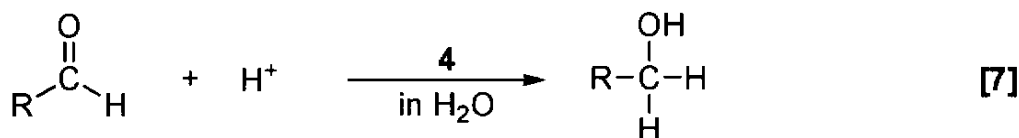
【0046】

塩基性媒体中でヒドリド金属錯体[4]によって触媒された水素化

ヒドリド金属錯体[4]は pH が約 7 以上でベンズアルデヒドなどのカルボニル化合物に対する還元能力を有している(下記反応式[7])。 H_2 が存在しない化学量論的条件下 {ヒドリド金属錯体[4] / カルボニル化合物 = 1 / 1} では、ベンズアルデヒドはヒドリド金属錯体[4]によって $pH 8, 60$ において 1 時間でベンジルアルコールに還元される(収率: 6%)。

20

【化28】

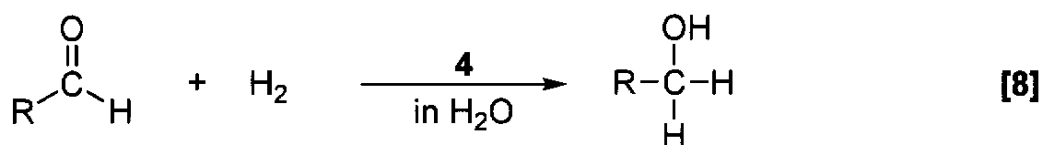


一方、触媒条件下 ($H_2 = 0.5 MPa$) では、ベンズアルデヒド (50 当量) は pH が約 8.0 の H_2O 中で 60 において 12 時間でヒドリド金属錯体[4]によって触媒されてベンジルアルコールに還元される(収率: 98%、下記反応式[8])。 1H NMR 実験によって標識された水素原子 (D) は、 D_2 を水素化の水素供与体として使用する場合にカルボニル化合物に取り込まれることが示された。本発明者らの知る限り、これは $M(\mu-S)_2M$ (M = 金属イオン) 錯体によって触媒される水性媒体中における基質の水素化を示す最初の事例である。

30

【0047】

【化29】



40

アルデヒド水素化の TON (「Turnover Frequency」の略語で、TON (= 生成物のモル数 / 触媒のモル数) の値を反応時間で割ったものであり、「一定時間内で、何回触媒サイクルが回ったか」を示す数値 (h^{-1}) を意味する) は溶液の pH 、反応温度、および H_2 の圧力に依存している。図 8 に N_2 下で 60 において 15 分間でヒドリド金属錯体[4]によって o -フルオロベンズアルデヒドと合成される o -フルオロベンジルアルコールの収率における pH 依存性の分析結果を示す。これによって N_2 下における o -フルオロベンズアルデヒドの還元における pH 依存性は、 H_2 ($0.5 MPa$) 下における o -フ

50

ルオロベンズアルデヒドの触媒による還元と類似していることが確認された。本発明において試験したアルデヒドの水素化速度は、 pH が約7～10の範囲で最大となることが示される。そのためヒドリド金属錯体[4]による o -フルオロベンズアルデヒド水素化の TOF は、ヒドリド金属錯体[2]による TOF よりも有意に高い。 pH が約6よりも低いときの触媒反応における低下は、ヒドリド金属錯体[2]のヒドリドリガンドの低い還元能によるものである。

【0048】

図9にグリオキシル酸の水素化における TOF の温度依存性を示す。移動水素化の TOF は60以上で劇的に増加する。ヒドリド金属錯体[4]は Ar 下でも80以上ではゆっくりと分解するため、触媒反応は60で実施した。ヒドリド金属錯体[4]は還元可能なアルデヒドが存在しない場合、 pH が約7～10の Ar 下では70以下で極めて安定であることが ESI-MS によって確認された。

10

さらに、図10に60における pH 8での水素化に使用された o -フルオロベンズアルデヒドの濃度に依存する TOF を示す。本発明において試験したアルデヒド水素化の TOF はヒドリド金属錯体[4]/アルデヒドの比が1/50で飽和する。

図11に示すように、 o -フルオロベンズアルデヒド水素化の TOF は0.1から0.7 MPa の範囲の H_2 圧力に依存性があり、0.5 MPa で飽和する。

図12に最適条件下(pH 8、60、 H_2 が0.5 MPa 、ヒドリド金属錯体[4]/アルデヒドの比が1/50)における o -フルオロベンズアルデヒド水素化のターンオーバー数(=TON、生成物のモル数/触媒のモル数)の時間的变化を示す。

20

さらに、ヒドリド金属錯体[4]は少なくとも3回再使用できることが確認された。すなわち、ヒドリド金属錯体[4]は徐々に不活性化されるが、反応後に基質を追加することによって触媒サイクルが再開される(図13)。

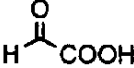
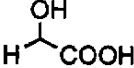
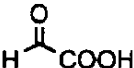
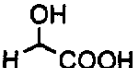
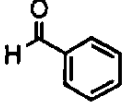
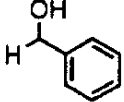
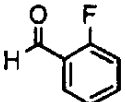
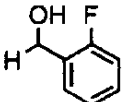
【0049】

表2に、ヒドリド金属錯体[4]によって最適条件下で触媒されるアルデヒド水素化をまとめて示す。水溶性アルデヒド(グリオキシル酸)は非水溶性アルデヒド(ベンズアルデヒドおよび o -フルオロベンズアルデヒド)よりも非常に効率的に相当するアルコールに転化される。電子求引性基を有するベンズアルデヒド(o -フルオロベンズアルデヒド)の60における pH 8での水素化の TOF は、ベンズアルデヒドの水素化の TOF よりも高い(表2)。

30

【表 2】

表 2. pH 8 においてヒドリド金属錯体[4]によって触媒される水中の水溶性アルデヒド(番号 1 および 2) および二相媒体中の非水溶性アルデヒド(番号 3 および 4) の水素化*

番号	基質	生成物	TOF	時間 (h)	収率 (%)	温度 (℃)
1			3	24	44	23
2			24	4	98	60
3			6	12	98	60
4			11	9	99	60

* 二相媒体の場合、水相の pH 値を用いた。

【 0 0 5 0 】

カルボニル化合物の水素化メカニズム

ヒドリド金属錯体[4]によって触媒される水溶性および非水溶性のアルデヒドの水素化における触媒サイクルを下記に示す。ヒドリド金属錯体[4]はアルデヒドと反応して相当するアルコールおよびアクア金属錯体[1]を生じる。ヒドリド金属錯体[4]は pH 8 でアクア金属錯体[1]と H₂ の反応によって再生成される。H₂O リガンドは極性溶媒中で不均一な H₂ 活性化を加速して H₃O⁺ を放出することが知られている。

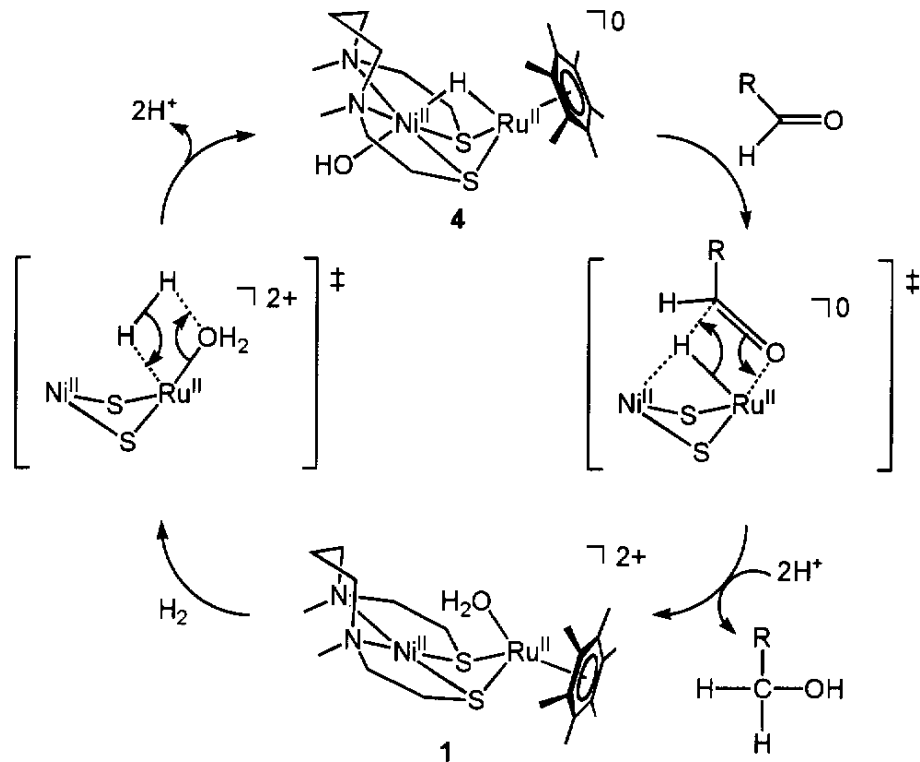
【 0 0 5 1 】

10

20

30

【化 3 0】



10

20

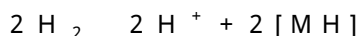
本発明者らは、ヒドリド金属錯体[2]によって触媒されるpH依存性の同位体交換反応(pH3~6)およびヒドリド金属錯体[4]によって触媒される水素化(pH7~10)に成功した。同位体交換反応におけるHDおよびD₂(またはH₂)の発生は、[NiFe]ヒドロゲナーゼと同様に同時でありpH依存性がある。低原子価Ni^I(μ-S)₂Ru^I錯体が初めて酸性媒体中でヒドリド金属錯体[2]とH₂との反応によって分離された。

【0052】

また、本発明者らは、温和な条件(常温、常圧、水中)のもとでも、次期エネルギーである「水素」から電子を取り出す方法に成功した。得られた電子は、例えば燃料電池などに好適に利用することができる。

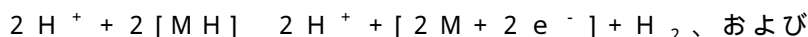
30

即ち、本発明の一実施形態は、水素分子(H₂)に、アクア金属錯体[1](「M」として表す)を作用させ、該水素分子をヘテロリティックに活性化し、下記反応式で表されるように、ヒドリド金属錯体[2](「MH」として表す)とプロトン(H⁺)とを生成する工程A、



前記ヒドリド金属錯体[2]の作用により、下記反応式で表されるように、前記プロトン(H⁺)と該ヒドリド金属錯体[2]とから水素を発生させるとともに、低原子価金属錯体[3](「M+2e⁻」として表す)に電子を保持させる工程B、

40



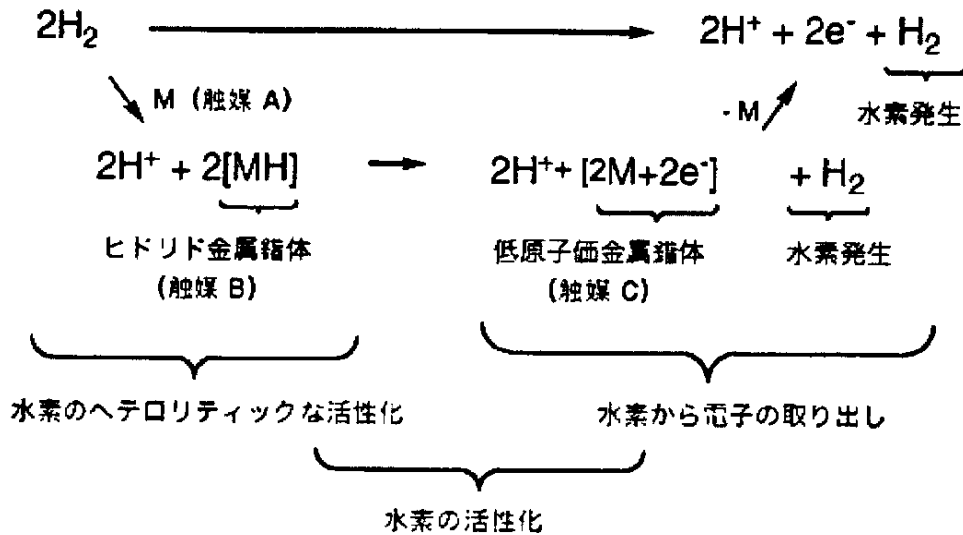
下記反応式で表されるように、低原子価金属錯体[3]から電子を放出させる工程C、

$$2\text{H}^+ + [\text{M} + 2\text{e}^-] + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{M} + 2\text{e}^- + \text{H}_2、を有する水素分子から電子を取り出す方法である。$$

これらの反応工程をまとめると以下のようになる。

【0053】

【化 3 1】



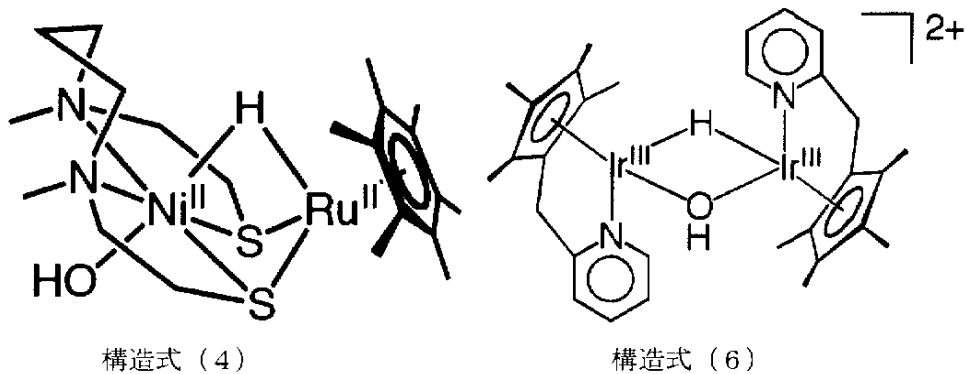
10

【0054】

なお、以上では、Ni-Ru金属錯体について説明してきたが、下記構造式(4)で表されるヒドリド金属錯体の代わりに、下記構造式(6)で表される新規なヒドリド金属錯体を用いることもできる。

20

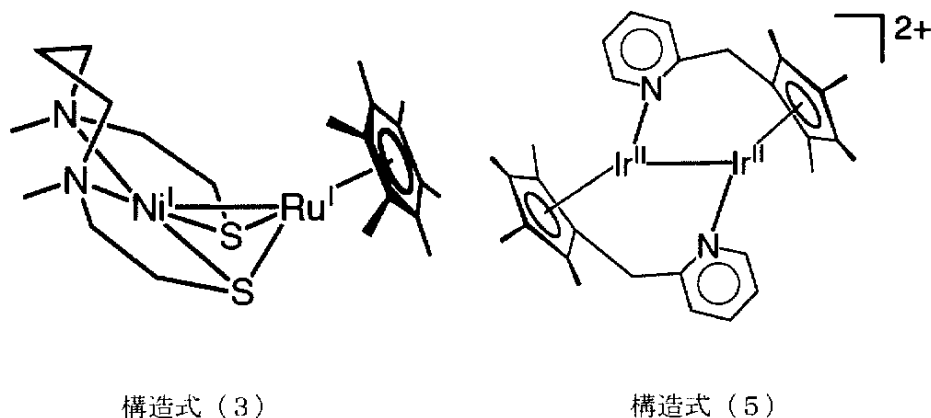
【化 3 2】



30

また、本発明では、下記構造式(3)で表される低原子価金属錯体の代わりに、下記構造式(5)で表される新規な低原子価金属錯体を用いることもできる。

【化 3 3】



40

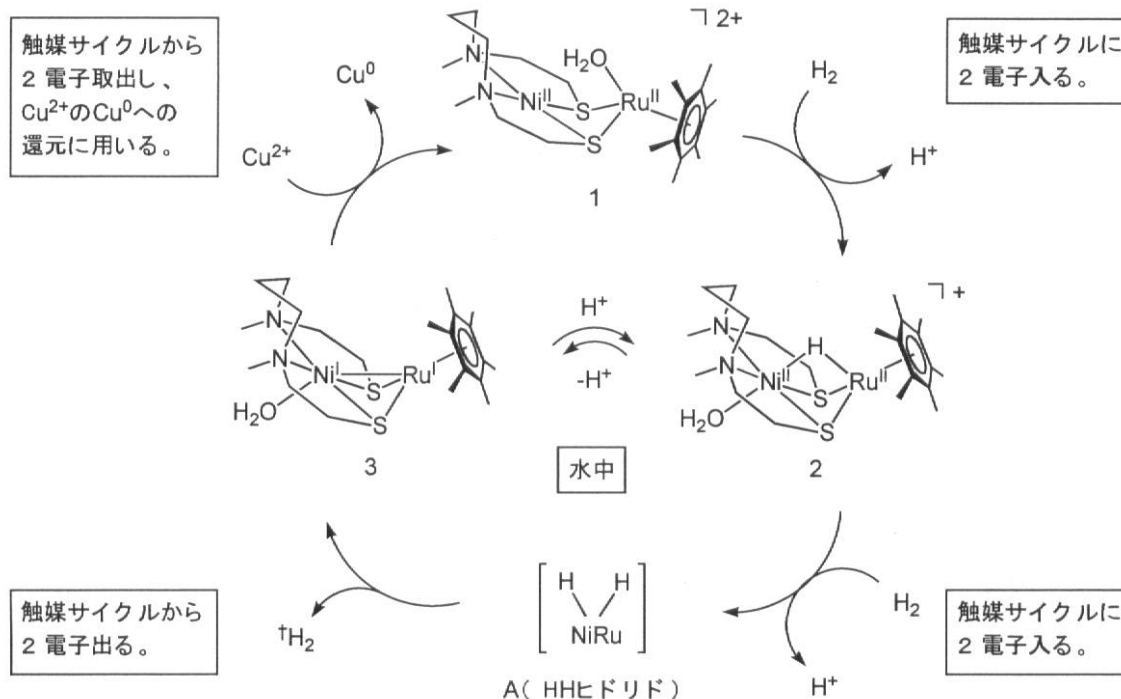
50

【 0 0 5 5 】

水素分子から電子を抽出する反応のメカニズム

上記構造式 (3) の低原子価金属錯体を経由し、水素発生を伴う水素分子の電子抽出反応のメカニズムは以下のように表される。

【 化 3 4 】



H_2 の発生は、同位体ラベル実験 ($\text{H}_2/\text{D}_2\text{O}$) を行い、 D_2 および HD の発生をガスクロマトグラフにより確認した。

【 実施例 】

【 0 0 5 6 】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

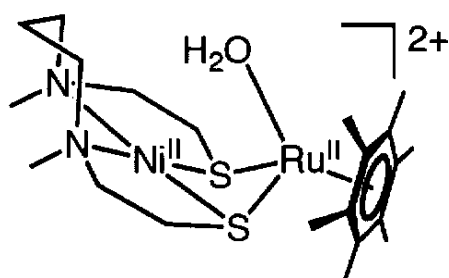
【 0 0 5 7 】

(実施例 1)

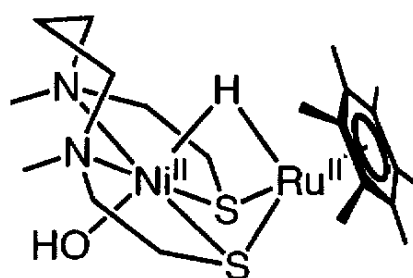
Science 2007, 316, 585, Ogo et al. 記載の方法により合成した下記構造式 (1) のアクア金属錯体を含む pH 10 のリン酸三ナトリウム水溶液 (25 mM) に、23 で水素ガス (0.1 MPa) を 3 時間吸収させた。生成した暗赤色の結晶を濾別し、真空乾燥し、下記構造式 (4) のヒドリド金属錯体を下記構造式 (1) のアクア金属錯体に対する収率 30% で得た。

ESI-MS (in CH_3CN) m/z 543.2 ($[\text{4} - \text{OH}]^+$; $I = 100\%$ in the range of m/z 100-2000). FT-IR {in H_2O (pH 8), cm^{-1} }: 1742 (Ni-H-Ru), 1552 (aromatic C=C), 1509 (aromatic C=C), 1461 (aromatic C=C), 1384 (aromatic C=C), 1309, 1288, 1259, 1208, 1110, 1091, 1065, 1041, 1018, 999, 970, 946. XPS: 853.9 eV (Ni $2p_{3/2}$ region), 280.5 eV (Ru $3d_{5/2}$ region).

【化 3 5】



構造式 (1)



構造式 (4)

10

【0058】

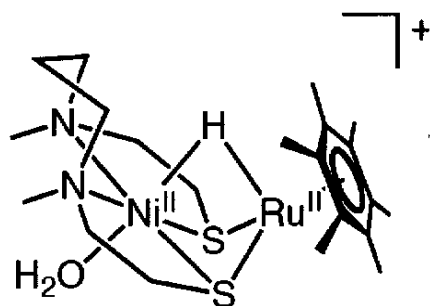
(実施例 2)

Science 2007, 316, 585, Ogo et al.記載の方法により合成した下記構造式(2)のヒドリド金属錯体を含むpH 4の酢酸バッファー水溶液に、23 で水素ガス(0.1 MPa)を1時間吸収させた後、ジクロロメタンで抽出し、溶媒を減圧留去した。生成した赤色の固体を真空乾燥し、下記構造式(3)の低原子価金属錯体を下記構造式(2)のヒドリド金属錯体に対する収率77%で得た。

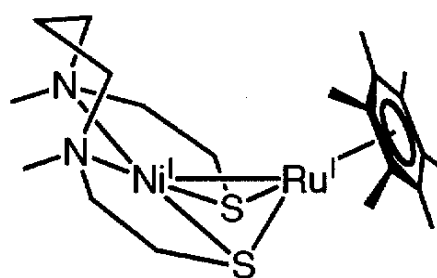
MALDI-TOF/TOF-MS: m/z 542.1 ($[3]^{-+}$; $I = 89\%$ in the range of m/z 20-2480). FT-IR (KBr disk, cm^{-1}): 2957 (aliphatic C-H), 2924 (aliphatic C-H), 2854 (aliphatic C-H), 1720, 1576 (aromatic C=C), 1457 (aromatic C=C), 1384 (aromatic C=C), 1263, 1197, 1178, 1150, 1111, 1072, 1017, 969, 872, 862, 833, 776, 749. XPS: 852.6 eV (Ni $2p_{3/2}$ region), 279.5 eV (Ru $3d_{5/2}$ region).

20

【化 3 6】



構造式 (2)



構造式 (3)

30

【0059】

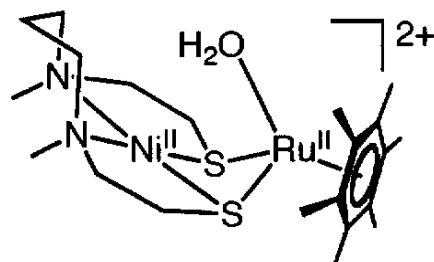
(実施例 3)

Science 2007, 316, 585, Ogo et al.記載の方法により合成した下記構造式(1)のアクア金属錯体を含むpD 5の25 mMリン酸バッファーのD₂O溶液に、23 でD₂ガス(0.1 MPa)を3時間吸収させた。生成した暗赤色の結晶を濾別し、真空乾燥し、下記構造式(7)の金属錯体を下記構造式(1)のアクア金属錯体に対する収率30%で得た。

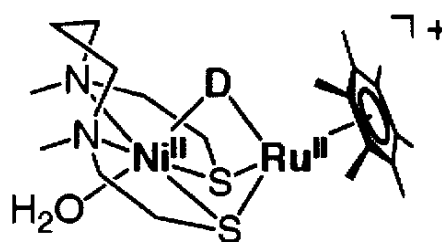
40

ESI-MS analysis of the filtrate has shown a prominent signal at m/z 544.2 {relative intensity (I) = 100% in the range of m/z 100-2000}. IR (cm^{-1} , as a KBr disk) 1248 (Ni-D-Ru).

【化 3 7】



構造式 (1)



構造式 (7)

10

【 0 0 6 0】

(実施例 4)

Organometallics 2001, 20, 4903-4910 記載の方法により合成したジアクア[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル-N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(III) 硫酸塩 24.1 mg (45.0 μ mol) とヘキサフルオロりん酸アンモニウム 73.4 mg (450 μ mol) を溶かした水溶液 (3 mL) に、20 $^{\circ}$ C、pH 2.8 で水素ガス (0.1 MPa) を1時間通じると、緑色の固体が徐々に生成した。得られた固体を濾別し、ジクロロメタンで再結晶すると、緑色結晶の μ -ヒドリド- μ -ヒドロキソ-ビス-[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル-N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(III)ヘキサフルオロりん酸塩を、ジアクア[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル-N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(III) 硫酸塩に対する収率 30% で得た。

20

^1H NMR (acetone- d_6 , 内部標準 tetramethylsilane): -13.47 (s, μ -H, 1H), 0.69 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 1.91 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 1.99 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 2.17 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 4.25 (s, $-\text{CH}_2-$, 4H), 7.71 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, py, 2H), 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, py, 2H), 8.17 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, py, 2H), 9.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, py, 2H).

ESI-MS (MeOH): m/z 825.2 {[M-H] $^+$ }.

元素分析 $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_1\text{P}_2$ 計算値: C 32.26, H 3.43, N 2.51%

30

分析値: C 32.18, H 3.33, N 2.47%.

【 0 0 6 1】

(実施例 5)

Organometallics 2001, 20, 4903-4910 記載の方法により合成したジアクア[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル-N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(III) 硫酸塩 24.1 mg (45.0 μ mol) の水溶液 (3 mL) に、20 $^{\circ}$ C、pH 2.8 で水素ガス (0.1 MPa) を1.5時間通じ、テトラフェニルホウ酸ナトリウム 30.8 mg (90 μ mol) を加えると、橙色固体が析出した。得られた橙色固体をジクロロメタン/テトラヒドロフラン/ヘキサンで再結晶すると、ビス-[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル-N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(II)テトラフェニルホウ酸塩が、ジアクア[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル-N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(III) 硫酸塩に対する収率 13% で得られた。

40

^1H NMR (acetone- d_6 , 内部標準 tetramethylsilane): 0.85 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 1.76 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 1.87 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 1.95 {s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$, 6H}, 4.20 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 2H), 4.52 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 2H), 6.78-7.38 (m, phenyl group of BPh_4 , 40H), 7.58 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, py, 2H), 7.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, py, 2H), 8.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, py, 2H), 8.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, py, 2H).

MADLI-TOF-MS: m/z 808.2 {[M] $^+$ }.

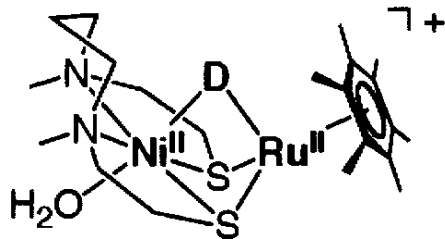
【 0 0 6 2】

50

(実施例 6)

実施例 3 の方法により合成した下記構造式 (7) の金属錯体 1 μmol を含む pH 4 の D_2O 水溶液に、23 で 84 μmol の水素ガス (0.1 MPa) を 1 時間反応させた。反応開始後 1 時間で HD ガスが 3 μmol 、 D_2 ガスが 29 μmol 得られた。

【化 3 8】



構造式 (7)

【0063】

(実施例 7)

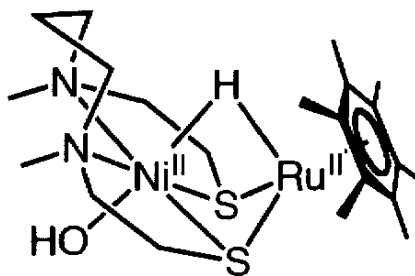
実施例 4 で得られた μ -ヒドリド- μ -ヒドロキソ-ビス-[(1,2,3,4,5-)-1,2,3,4-テトラメチル-5-[(2-ピリジニル- N)メチル]-2,4-シクロペンタジエン-1-イル]イリジウム(II)ヘキサフルオロリン酸塩を D_2O に溶かし、 H_2 を吹き込むと、HD 及び D_2 が発生した。

【0064】

(実施例 8)

反応基質としてグリオキシル酸 50 μmol を含む pH 8 の水溶液に、実施例 1 の方法により合成した下記構造式 (4) のヒドリド金属錯体 1 μmol を加え、反応温度 60 で水素ガス (0.5 MPa) を 1 時間反応させた。反応開始後 1 時間でグリコール酸が 24 μmol 得られた。

【化 3 9】



構造式 (4)

【0065】

(実施例 9 ~ 11)

実施例 8 において、反応基質および反応温度を表 3 に示す条件に変更した以外は実施例 8 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

【0066】

【表 3】

実施例	反応基質	反応温度	生成物	1 時間後の生成量 (μmol)
9	グリオキシル酸	23°C	グリコール酸	15
10	ベンズアルデヒド	60°C	ベンジルアルコール	30
11	2-フルオロベンズアルデヒド	60°C	2-フルオロベンジルアルコール	55

10

【0067】

以下の実施例 12 ~ 17 では、抽出した電子により、銅(II)イオンは金属銅 (Cu^0) に還元されることを確認した。

【0068】

(実施例 12)

上記構造式 (3) の低原子価金属錯体 (10.8 mg, 20 μmol) のアセトニトリル溶液 (2 mL) に、23 でトリフルオロメタンスルホン酸銅 (7.2 mg, 20 μmol) を加えると、上記構造式 (1) のアクア金属錯体と金属銅 (Cu^0) が生成した。トリフルオロメタンスルホン酸銅に対する低原子価金属錯体の各当量数 (0、0.5、1.0、1.5) における各成分の量を下記表 4 に示し、更に、各当量数と各成分の収率との関係を図 14 に示す。ただし、図 14 における % (収率) = (生成した金属銅のモル数) / { 構造式 (3) の低原子価金属錯体のモル数 } \times 100 である。

20

【0069】

【表 4】

当量数	金属銅 (Cu^0)		構造式 (3) (μmol)	構造式 (1) (μmol)
	(mg)	(μmol)		
0	0	0	20.0	0
0.5	0.7	11	10.2	9.7
1.0	1.2	19	0.1	19.8
1.5	1.2	19	0.1	19.8

30

【0070】

(実施例 13)

上記構造式 (1) のアクア金属錯体 (3.4 mg, 5.0 μmol) を含む pD 4.0 の 25 mM 酢酸バッファー ($\text{CH}_3\text{COOD}/\text{CH}_3\text{COONa}$) の D_2O 溶液 (1 mmol) に、硫酸銅五水和物 (1.25 mg, 5 μmol) を加え、23 で H_2 ガス (47.5 μmol) を 1 時間反応させた。反応が進行すると、金属銅 (Cu^0) の生成、 H_2 ガスの消費、 D_2 ガスの発生が観測された。各経過時間 (0 分、20 分、40 分、60 分) における各成分の量を下記表 5 および図 15 に示す。ただし、図 15 における $|\mu\text{mol}| = |\{\text{経過時間 0 分における金属銅 } (\text{Cu}^0) \text{ のモル数} - \{\text{ある経過時間における金属銅 } (\text{Cu}^0) \text{ のモル数}\}|$ 、 $|\mu\text{mol}| = |(\text{経過時間 0 分における } \text{H}_2 \text{ ガスのモル数}) - (\text{ある経過時間における } \text{H}_2 \text{ ガスのモル数})|$ 、 $|\mu\text{mol}| = |(\text{経過時間 0 分における } \text{D}_2 \text{ ガスのモル数}) - (\text{ある経過時間における } \text{D}_2 \text{ ガスのモル数})|$ である。

40

【0071】

50

【表 5】

経過時間 (分)	金属銅 (Cu ⁰)		H ₂ (μmol)	D ₂ (μmol)
	(mg)	(μmol)		
0	0	0	47.5	0
20	0.1	1.6	42.96	1.38
40	0.2	3.2	41.3	3.47
60	0.25	3.94	40.56	4.27

10

【0072】

(実施例14)

上記構造式(1)のアクア金属錯体(3.4 mg, 5.0 μmol)を含むpH 4.0の25 mM酢酸バッファー(CH₃COOH/CH₃COONa)のH₂O溶液(1 mL)に、硫酸銅五水和物(250 mg, 1 mmol)を加え、50 °CでH₂ガス(0.8 MPa)を反応させた。反応が進行すると、金属銅(Cu⁰)の生成が観測された。各経過時間(0分、30分、60分、90分、120分)における金属銅の量を下記表6に示し、更に、経過時間とTON(ターンオーバーナンバー)との関係を図16に示す。ただし、表6および図16におけるTON(ターンオーバーナンバー) = (生成した金属銅のモル数) / {構造式(1)のアクア金属錯体のモル数}である。

20

【0073】

【表 6】

経過時間 (分)	金属銅 (Cu ⁰)		TON
	(mg)	(μmol)	
0	0	0	0
30	3.1	49	9.8
60	4.8	76	15
90	5.1	80	16
120	5.4	85	17

30

【0074】

(実施例15)

上記構造式(1)のアクア金属錯体(17 mg, 25 μmol)を含むpH 1-10.0のH₂O溶液(5 mmol)に、硫酸銅五水和物(6.2 mg, 25 μmol)を加え、23 °CでH₂ガス(0.1 MPa)を1時間反応させた。反応が進行すると、金属銅(Cu⁰)の生成が観測された。ただし、溶液のpHは、HNO₃/H₂Oの0.1M溶液(pH 1-3)、CH₃COOH/CH₃COONaの25 mM溶液(pH 4-6)、Na₂HPO₄/KH₂PO₄の25 mM溶液(pH 7-8)、およびNaOH/H₂Oの0.1M溶液(pH 9-10)を使用して調整した。各pH(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10)における金属銅の量を下記表7に示し、更に、pHと収率との関係を図17に示す。ただし、表7および図17における%(収率) = (生成した金属銅のモル数) / {構造式(1)のアクア金属錯体のモル数}である。

40

【0075】

【表 7】

pH	金属銅 (Cu ⁰)		収率 (%)
	(mg)	(μmol)	
1	0.1	1.6	6.3
2	0.3	4.7	19
3	1.0	16	63
4	1.2	19	76
5	0.9	14	57
6	0.4	6.3	25
7	0.2	3.1	13
8	0.1	1.6	6
9	0.1	1.6	6
10	0.1	1.6	6

10

20

【0076】

(実施例16)

上記構造式(1)のアクア金属錯体(3.4 mg, 5.0 μmol)を含むpH 4.0の25 mM酢酸バッファー(CH₃COOH/CH₃COONa)のH₂O溶液(1 mL)に、硫酸銅五水和物(250 mg, 1 mmol)を加え、23-50 でH₂ガス(0.8 MPa)を1時間反応させた。反応が進行すると、金属銅(Cu⁰)の生成が観測された。各温度(23、30、40、50)における金属銅の量を下記表8に示し、更に、温度とTON(ターンオーバーナンバー)との関係を図18に示す。ただし、表8および図18におけるTON(ターンオーバーナンバー) = (生成した金属銅のモル数) / {構造式(1)のアクア金属錯体のモル数}である。

30

【0077】

【表8】

温度 (°C)	金属銅 (Cu ⁰)		TON
	(mg)	(μmol)	
23	2.4	38	7.6
30	2.9	46	9.1
40	3.7	58	12
50	4.8	76	15

40

【0078】

(実施例17)

上記構造式(1)のアクア金属錯体(3.4 mg, 5.0 μmol)を含むpH 4.0の25 mM酢酸バッファー(CH₃COOH/CH₃COONa)のH₂O溶液(1 mL)に、硫酸銅五水和物(250 mg, 1 mmol)を加え、50 でH₂ガス(0.1-0.8 MPa)を1時間反応させた。反応が進行すると、金属銅(Cu⁰)の生成が観測された。各水素圧(0 MPa、0.1 MPa、0.4 MPa、0.6 MPa、0.8 MPa)

50

における金属銅の量を下記表 9 に示し、更に、水素圧とTON (ターンオーバーナンバー) との関係を図 1 9 に示す。ただし、表 9 および図 1 9 において、TON (ターンオーバーナンバー) = (生成した金属銅のモル数) / { 構造式 (1) のアクア金属錯体のモル数 } であり、図 1 9 における $P(H_2)$ は水素圧を示す。

【 0 0 7 9 】

【表 9】

水素圧 (MPa)	金属銅 (Cu^0)		TON
	(mg)	(μmol)	
0	0	0	0
0.1	1.3	20	4.1
0.4	3.2	50	10
0.6	4.6	72	14
0.8	4.8	76	15

10

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 8 0 】

【図 1】図 1 は、 $Ni(\mu-H)Ru$ 錯体によって触媒される pH 依存反応を図示したものである。

【図 2】図 2 は、60 における D_2O (1 mL、 pD 1 ~ 10) 中のヒドリド金属錯体 [2] (NO_3) のヒドリドリガンド ($1.0 \mu mol$) の pD 依存性の H^+ / D^+ 交換を示すグラフである。

【図 3】図 3 は、60 における D_2O (1 mL) 中での 1 時間のヒドリド金属錯体 [2] (NO_3) ($1.0 \mu mol$) と H_2 ($2.0 cm^3$ 、 $84 \mu mol$ 、 $0.1 MPa$) の反応における HD および D_2 の pD 依存性の発生を示すグラフである。

【図 4】図 4 A は、60 における D_2O (1 mL、 pD 4.0) 中での [D - 標識 2] (NO_3) ($1.0 \mu mol$) と H_2 ($2.0 cm^3$ 、 $84 \mu mol$ 、 $0.1 MPa$) との反応における HD および D_2 発生を GC で測定した時間的変化を示すグラフであり、図 4 B は、 H_2 消費 (黒丸) および D_2 消費 (白丸) の一次速度式を示すグラフである。

30

【図 5】図 5 A は、低原子価金属錯体 [3] の MALDI - TOF / TOF マススペクトルを示すグラフである (ジトラノールをマトリックスとして使用。 m/z 542.1 でのシグナルは [3] $^{+}$ に相当する。 m/z 579.1 でのシグナル ($^{+}$) は [($Ni^{II}L$) $Ru^{III}Cl(C^6-Me_6)$] $^{+}$ に相当する)。図 5 B は、 m/z 542.1 でのシグナルを示す。図 5 C は、[3] $^{+}$ の算出による同位体分布を示す。

【図 6】図 6 A は、低原子価金属錯体 [3] における Ni 2p 領域の XPS を示すグラフである (破線は、低原子価金属錯体 [3] のスペクトルのガウス解析)。図 6 B は、低原子価金属錯体 [3] における Ru 3d 領域の XPS を示すグラフである (破線は、低原子価金属錯体 [3] のスペクトルのガウス解析)。

40

【図 7】図 7 は、 pH 5.5 ~ 9.5 の範囲におけるヒドリド金属錯体 [2] ($4.7 \times 10^{-5} M$) の pH 依存性の紫外可視スペクトルを示すグラフである。差し込み図は pH に対する吸収 ($\lambda = 296 nm$) を示す。実験は 23 でヒドリド金属錯体 [2] を 0.1 M の $NaOH / H_2O$ で滴定して行った。

【図 8】図 8 は、 N_2 下の 60 で 15 分間での水中 (1 mL) における o - フルオロベンズアルデヒド ($160 \mu mol$) とヒドリド金属錯体 [4] (NO_3) $_2$ ($1.6 \mu mol$) との反応による o - フルオロベンジルアルコールの pH 依存性の収率を示すグラフである。

50

【図 9】図 9 は、*o*-フルオロベンズアルデヒドの水素化における T O F の温度依存性の変動を示すグラフである。

【図 10】図 10 は、*o*-フルオロベンズアルデヒドの水素化の T O F の基質モル数依存性を示すグラフである。

【図 11】図 11 は、*o*-フルオロベンズアルデヒドの水素化の T O F の H_2 圧力依存性を示すグラフである。

【図 12】図 12 は、*o*-フルオロベンズアルデヒドの水素化における T O N の時間的変化を示すグラフである。

【図 13】図 13 は、60 での水中におけるヒドリド金属錯体 [4] による *o*-フルオロベンズアルデヒドの触媒水素化の再開を示すグラフである（初期条件：ヒドリド金属錯体 [4] ($5 \mu\text{mol}$)、*o*-フルオロベンズアルデヒド ($250 \mu\text{mol}$)、 H_2 (0.5 MPa)、 H_2O (2 mL 、 $\text{pH} 8$)、60)。

【図 14】図 14 は、実施例 12 の実験結果を示すグラフであり、各当量数と各成分の収率との関係を示す。

【図 15】図 15 は、実施例 13 の実験結果を示すグラフであり、経過時間と各成分の量との関係を示す。

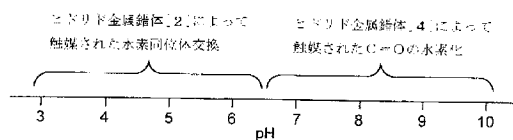
【図 16】図 16 は、実施例 14 の実験結果を示すグラフであり、経過時間と TON (ターオーバーナンバー) との関係を示す。

【図 17】図 17 は、実施例 15 の実験結果を示すグラフであり、 pH と収率との関係を示す。

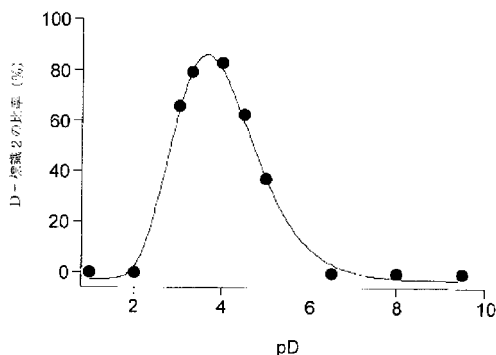
【図 18】図 18 は、実施例 16 の実験結果を示すグラフであり、温度と TON (ターオーバーナンバー) との関係を示す。

【図 19】図 19 は、実施例 17 の実験結果を示すグラフであり、水素圧と TON (ターオーバーナンバー) との関係を示す。

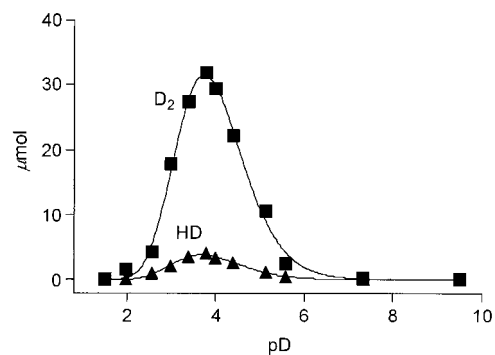
【図 1】



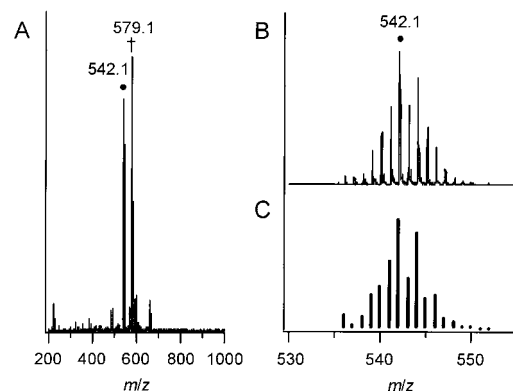
【図 2】



【図 3】



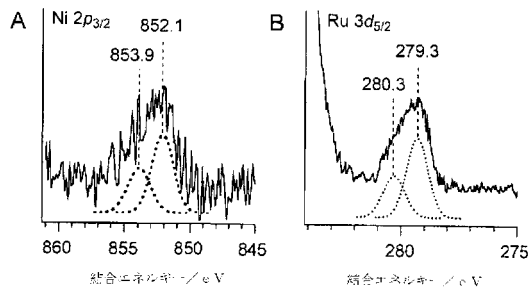
【図 5】



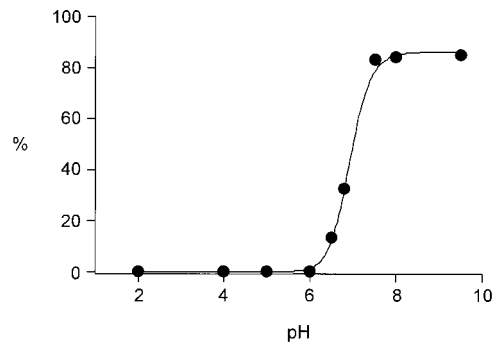
10

20

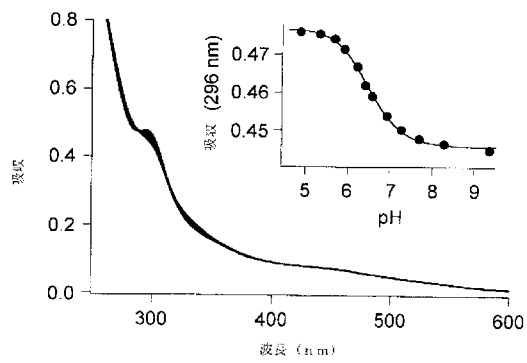
【図 6】



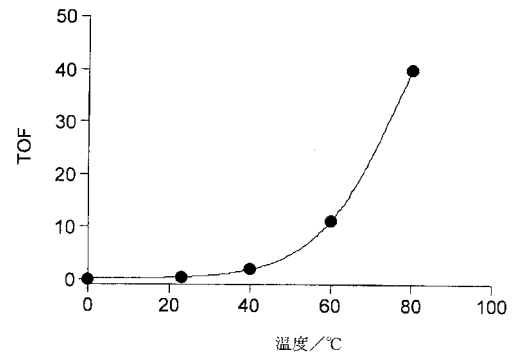
【図 8】



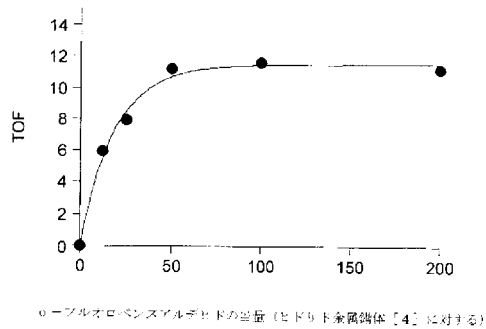
【図 7】



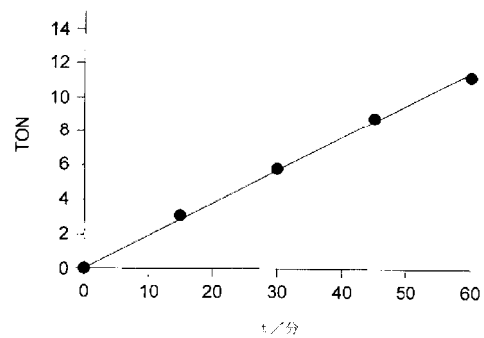
【図 9】



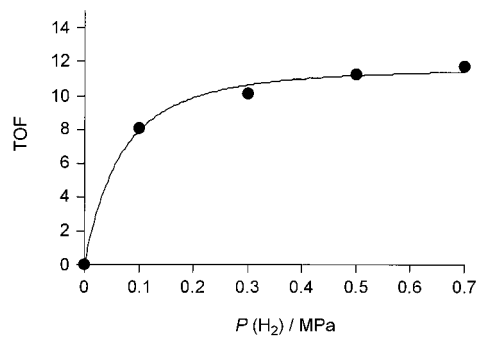
【図 10】



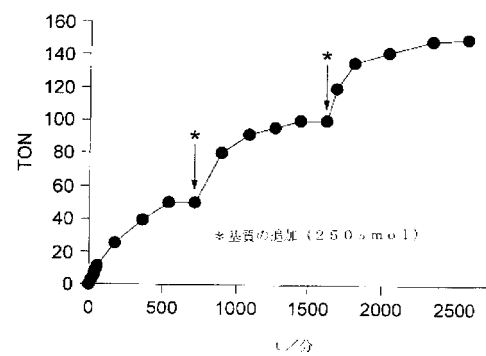
【図 12】



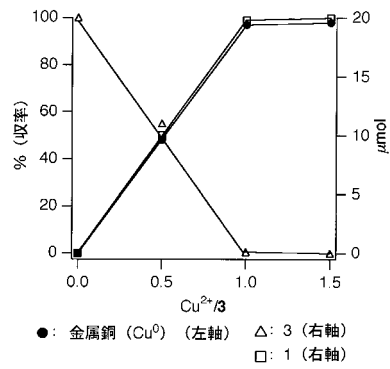
【図 11】



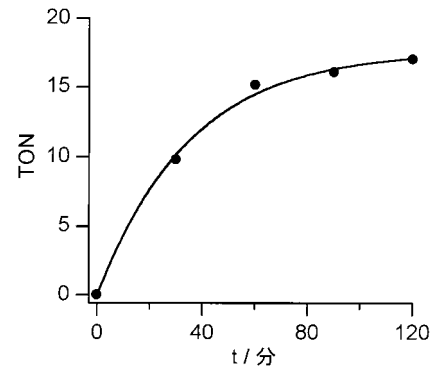
【図 13】



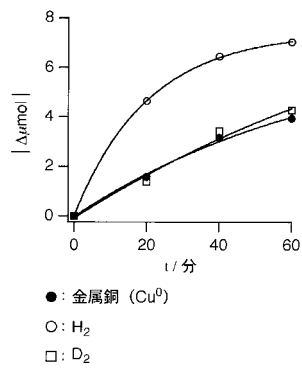
【図 14】



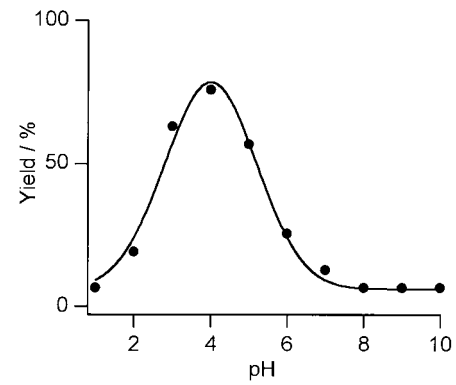
【図 16】



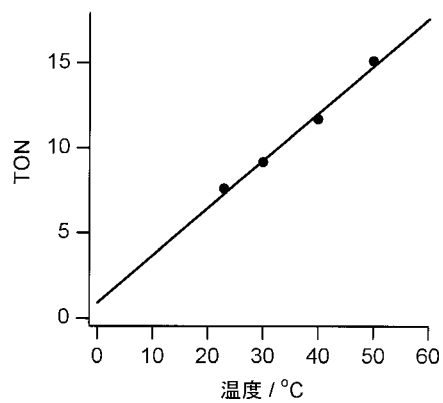
【図 15】



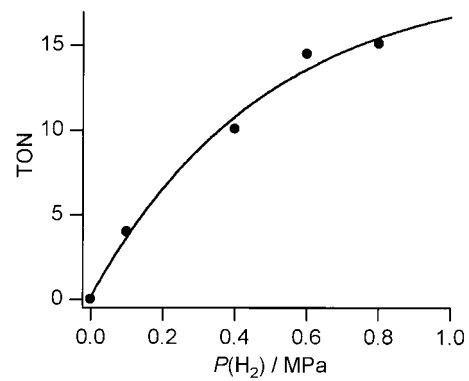
【図 17】



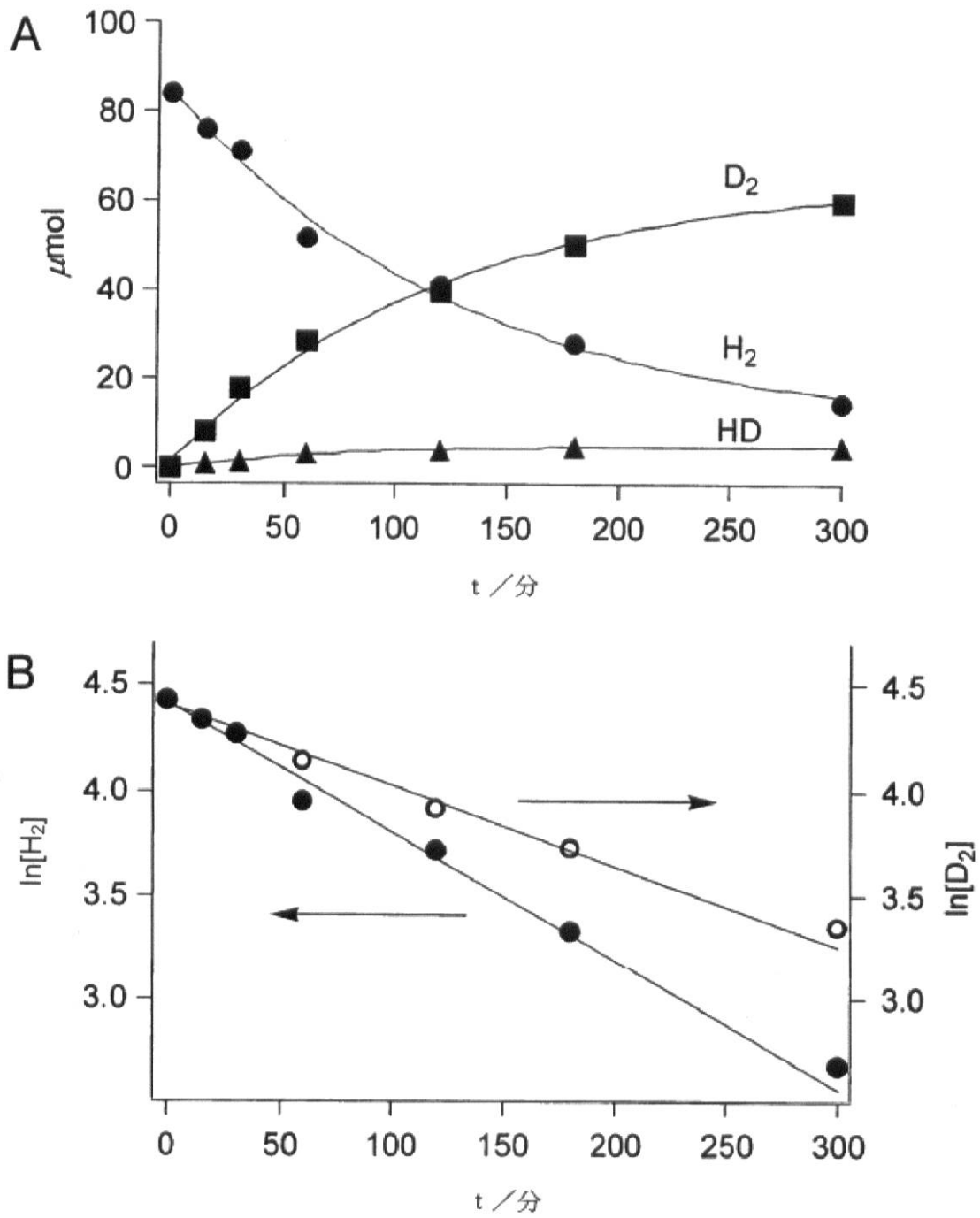
【図 18】



【図 19】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 51/367 (2006.01)		C 0 7 C 51/367	
C 0 7 C 33/22 (2006.01)		C 0 7 C 33/22	
C 0 7 C 29/141 (2006.01)		C 0 7 C 29/141	
C 0 7 F 15/00 (2006.01)		C 0 7 F 15/00	E
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 小江 誠司
福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 大場 智之
熊本県水俣市野口町 1 - 1 チッソ株式会社 水俣研究所内

審査官 上村 直子

(56)参考文献 小江 誠司, 水中での生物有機金属化学, 日本化学会第 8 7 春季大会 - 講演予稿集 I I , 社団法人日本化学会, 2 0 0 7 年 3 月 1 2 日, 第 1 6 1 5 頁
久禮 文章、外 2 名, 水溶性 N i R u ヒドリド錯体によるカルボニル化合物の還元, 第 5 7 回錯体化学討論会要旨集, 錯体化学会, 2 0 0 7 年 9 月 1 0 日, 第 2 4 頁
OGO,S. et al. , A Dinuclear Ni(μ-H)Ru Complex Derived from H₂, Science (Washington, DC, United States) , 2 0 0 7 年, 316(5824) , 585-587
REYNOLDS,M.A. et al. , Ruthenium derivatives of NiS₂N₂ complexes as analogs of bioorganometallic reaction centers, Organometallics , 2 0 0 3 年, 22(8) , 1619-1625
OUDART,Y. et al. , Dinuclear nickel-ruthenium complexes as functional bio-inspired models of [NiFe] hydrogenases, European Journal of Inorganic Chemistry, 2 0 0 7 年, (18) , 2613-2626
BRIVIO,E. et al. , Nickel-ruthenium mixed-metal carbonyl clusters. Syntheses and solid state structures of the two tetrahedral clusters [PPh₄][NiRu₃(μ₃-H)(CO)₉(μ-CO)₃] and [NEt₄]₂[NiRu₃(CO)₈(μ-CO)₄], Journal of Cluster Science , 1 9 9 5 年, 6(2) , 271-87
OGO,S. et al. , pH-Dependent Transfer Hydrogenation, Reductive Amination, and Dehalogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds and Alkyl Halides Promoted by Cp*Ir Complexes, Organometallics , 2 0 0 1 年, 20(23) , 4903-4910

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J M E D P l u s (J D r e a m I I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)