

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064009

研究課題名（和文） 遷移金属／カルコゲン複合系錯体の精密構築

研究課題名（英文） Design and Synthesis of Transition Metal-Chalcogen Compounds

研究代表者

大木 靖弘 (Yasuhiro Ohki)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10324394

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：遷移金属、硫黄、クラスター、集積化、カルコゲン

### 1. 研究計画の概要

金属と硫黄などのカルコゲンが三次元空間に規則配列したクラスターは、ニトロゲナーゼ中心等の酵素機能を発現する中核を形成しているが、それらを精密構築する無機合成化学は未だに発展途上である。本研究では、自己集合型のクラスター構築反応を支配する要素である化学量論、立体、酸化還元過程や酸化状態に着目し、これらを制御することで高度に精密配列する革新的な方法論を開拓する。また、任意の元素組成、元素配列、三次元構造を有する新規クラスターとその複合体における、多元素相乗効果に起因する物性、反応性を系統的に解明し、特異な電子状態を持つ新機能性物質の創出、小分子活性化を図る。

### 2. 研究の進捗状況

#### (1) ニトロゲナーゼ活性中心の人工構築

ニトロゲナーゼの活性中心構造を模倣する鉄-硫黄クラスターを、世界に先駆けて合成した。本合成のために開発した新規反応は、非極性溶媒中で無電荷の前駆体を均一に混合することを特徴としている。この反応系が優れる点は、イオン性の結合開裂反応やイオン性錯体の生成が抑制され、反応パターンがある程度限定されることであり、その結果、クラスター化反応を制御する指針として従来用いられてきた「量論」だけでなく、クラスターの「酸化状態」や配位子の「立体的要素」も組み合わせた複合的なアプローチが可能となっている。この新しい反応は、複雑なクラスター合成反応の仕組みを解き明かす端緒を開くとともに、無機合成化学の新しい合成手法になると期待される。また本研究の

結果は、金属と硫黄が創り出す幾何構造と機能との関係を知る基礎科学の面でも影響が大きく、世界的に注目を集めている。

#### (2) ヒドロゲナーゼ活性中心の人工構築

[NiFe]ヒドロゲナーゼ活性中心は、合成標的として注目される一方で、精度よいモデルの合成が困難を極めていた。本研究では、合成前駆体として有用な鉄カルボニル／シアニド／チオラート錯体や鉄カルボニル／チオラート錯体を調製し、ニッケル錯体との反応から[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性部位を精度よく再現するモデル化合物群の合成に成功した。

さらに、ヒドロゲナーゼがCOで阻害される反応や、ヒドロゲナーゼの特徴的なIRスペクトルを、モデル錯体を用いて再現することにも成功した。

#### (3) 鉄錯体による芳香族C-H結合活性化反応の開発

本研究課題の推進とともに蓄積した鉄錯体に関する知見に基づいて、反応活性な有機鉄錯体を新たに合成し、C-H結合活性化反応を達成した。具体的には、N-ヘテロ環カルベンを持つ配位不飽和な鉄錯体を合成し、これがヘテロ芳香環のC-H結合を室温で速やかに切断することを見いだした。さらに、芳香環の化学量論的なC-Hボリル化も達成した。

### 3. 現在までの達成度

#### ②おおむね順調に進展している。

前項(1)～(3)に示すように、本研究課題では無機化合物を精密合成する幾つかの反応を新たに開発し、それらの反応を利用して生物無機化学から有機金属化学まで幅広い分野で多くの成果をあげている。本研究課題を推

進するための基盤は確立しつつあり、今後も期待通りの研究成果が見込まれる。

#### 4. 今後の研究の推進方策

- (1) 開発した新規クラスター合成反応を発展させ、クラスター合成の制御指針を確立する
- (2) ヒドロゲナーゼのモデルを用いた酵素機能の再現
- (3) 鉄錯体による C-H 結合活性化を基軸とした触媒反応系の構築

#### 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 17 件：査読有)  
5 件を抜粋して以下に記載する。

- (1) C-H Bond Activation of Heteroarenes Mediated by a Half-Sandwich Iron Complex of N-Heterocyclic Carbene

Yasuhiro Ohki, Tsubasa Hatanaka, and Kazuyuki Tatsumi

*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17174-17186 (2008).

- (2) Reversible Heterolysis of H<sub>2</sub> Mediated by an M-S(thiolate) Bond (M = Rh, Ir): A Mechanistic Implication for [NiFe] Hydrogenase

Yasuhiro Ohki, Mayumi Sakamoto, and Kazuyuki Tatsumi

*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11610-11611 (2008).

- (3) Thiolate-bridged dinuclear iron(tris-carbonyl)-nickel complexes relevant to the active site of [NiFe] hydrogenase

Yasuhiro Ohki, Kazunari Yasumura, Katsuaki Kuge, Soichiro Tanino, Masaru Ando, Zilong Li, and Kazuyuki Tatsumi

*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 7652-7657 (2008).

- (4) Synthesis of New [8Fe-7S] Clusters: A Topological Link Between the Core Structures of P-cluster, FeMo-co, and FeFe-co of Nitrogenases

Yasuhiro Ohki, Yohei Ikagawa, and Kazuyuki Tatsumi

*J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10457-10465 (2007).

- (5) Dinitrogen Activation by Group 4 Metal Complexes

Yasuhiro Ohki and Michael D. Fryzuk

*Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3180-3183 (2007).

〔学会発表〕(計 139 件)

国際会議 59 件 (うち依頼講演 5 件)

国内会議 80 件 (うち依頼講演 9 件)

10 件を抜粋して以下に記載する。

- (1) 大木靖弘, “ニトロゲナーゼおよびヒドロゲナーゼ活性部位の人工構築”, 日本化学会第 89 春季年会, 2009.3.27-30, 船橋.

- (2) 大木靖弘, “鉄錯体による芳香族 C-H 結合活性化反応の開発”, 第 5 回有機元素化学セミナー, 2009.2.19-20, 京大化学研究所

- (3) 大木靖弘, “ニトロゲナーゼの活性中心を模倣する鉄-硫黄クラスターの合成”, 特定領域研究「元素相乗系の化合物の化学」第 4 回シンポジウム, 2009.1.9-10, 宮島

- (4) 大木靖弘, “ニトロゲナーゼ活性中心の人工構築に向けた鉄-硫黄クラスター合成反応の制御”, 第 21 回生物無機化学夏季セミナー, 2008.8.2-4, 聖護院御殿荘

- (5) 大木靖弘, “ニトロゲナーゼ活性中心の精密無機合成”, 第 7 回 生体金属機能を利用した物質変換システム研究会, 2008.1.28, 名古屋工業大学

- (6) Y. Ohki, “Thiolate-Bridged Dinuclear Fe-Ni Complexes Relevant to the Active Site of [NiFe] Hydrogenase”, 2008 Workshop on Organometallic Chemistry, Oct 9, 2008, Beijing, China.

- (7) Y. Ohki, “Inorganic Synthesis of the Nitrogenase Active Sites: from a discovery to a logic”, Am2Net Symposium, Dec 7-8, 2007, Münster, Germany.

- (8) Y. Ohki, “Synthesis of the P-cluster [8Fe-7S] Core of Nitrogenase”, The 3rd Joint Seminar between Nagoya University and University of Münster, Apr 19-20, 2007, Nagoya, Japan.

- (9) Y. Ohki, “Synthetic Studies on Modeling the Nitrogenase Active Sites”, IDG Seminar, Dec 7, 2006, Vancouver, Canada.

- (10) Y. Ohki, “Synthetic Studies on Modeling the Nitrogenase Active Sites”, Inorganic Seminar at the University of Alberta, Dec 4, 2006, Edmonton, Canada.

〔その他〕

大木靖弘, 第 58 回 日本化学会進歩賞

大木靖弘, 平成 21 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞