

平成 22 年 5 月 1 日現在

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

研究成果の概要（和文）：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、ニトロゲナーゼの活性中心をなす金属-硫黄クラスターのうち、P-cluster の骨格をほぼ完璧に再現するとともに、FeMo-cofactor の構造をよく模倣する鉄-硫黄クラスターの合成にも成功した。また、[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心を精度よく再現する架橋鉄-ニッケル二核錯体も合成した。さらに、有機-鉄錯体を用いた芳香族 C-H 結合活性化反応を開発し、ヘテロ芳香環の触媒的な C-H ボリル化反応を達成した。

研究成果の概要（英文）：Metal-chalcogen cluster compounds are important constituents in catalysts, luminescent and optical materials, and enzymes. Of particular interest in this project is the synthesis of metal-sulfide/thiolate active site in enzymes, whose structures have been determined owing to the recent development in crystallographic studies on proteins. We have developed new synthetic methodologies for iron-sulfur clusters modeling the P-cluster and FeMo-cofactor of nitrogenases and for thiolate-bridged iron-nickel complexes analogous to the active site of [NiFe] hydrogenase. Also achieved is the C-H bond activation and borylation of heteroarenes promoted by half-sandwich organo-iron complexes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,700,000	0	6,700,000
2007 年度	6,700,000	0	6,700,000
2008 年度	6,700,000	0	6,700,000
2009 年度	6,700,000	0	6,700,000
年度			
総計	26,800,000	0	26,800,000

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. 研究開始当初の背景

金属—カルコゲン化合物は身近なものであり、生体系や固体触媒から発光材料、薬剤

用の小分子に至るまで幅広く見受けられる。この適用範囲の広さゆえ、大きさや三次元配列を制御する自己集合型反応の開発が強く

望まれる。すでに Lehn や藤田らに代表される科学者が自己集合型反応の制御指針を確立しているが、ポイントは熱力学的な平衡支配、すなわち配位子置換反応を親和性/広義のキレート効果で制御するものであり、基本的に平衡支配されない金属-カルコゲン相互作用を組み上げる反応系には適用できない。カルコゲン系化合物の組み上げが潜在的に抱える困難さは、結合の形成/切断とそれに伴う酸化還元過程にあり、また遷移金属-カルコゲンの相互作用は柔軟かつ多様であるため、選択的な合成は非常に困難であった。

2. 研究の目的

本研究代表者が独自に開発した、非極性の有機溶媒中で非イオン性化合物を均一に反応させる新しい金属-硫黄クラスター構築方法を基軸として、ボトムアップの手法を用いてクラスター、サブナノオーダー分子を合理的に設計する指針を立てることを目的とする。また、本研究で実施するクラスターの構築方法は、本質を詰めていくことで無機合成化学の新しい指針となるものであるため、対象を金属-カルコゲン化合物に限定せず、より深い無機合成概念へと拡張することを目指す。

3. 研究の方法

クラスター化反応の過程をよく考察すると、全ては素反応から構成されており、各々には制御できる要素がある。本研究では、これまでに反応の制御要素として用いられてきた「量論」、すなわち用いる前駆体とカルコゲン試薬の比を予定する生成物に合わせることに加え、特にクラスター化の過程で起こる素反応を考慮した反応制御の要素を開拓する。特に重要と考えられるのは「酸化還元と酸化状態」「立体」の制御であり、それらを狙いとして a) 複数種の配位子を前駆体に導入する、b) 酸化還元を伴って脱離しない配位子を導入し、高酸化状態の前駆体を調製する、c) 嵩高い置換基を用いる、の要素を活用する。大きいクラスターやサブナノメートルサイズの化合物を合成するには、必ずしもボトムアップ法がよいとはされないが、ボトムアップ法で大きな分子性化合物の構造を組み上げた場合、原理的に均質かつ十分量の試料作成が可能であり、これは化合物を利用した展開を考える上で重要である。

4. 研究成果

(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、熱力学的に不安定かつ酸素・湿気に敏感な化合物を取り扱う実験手法を開発するとともに、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、反応温度と配位子の立体によって逐次的な自己集合反応を制御する方法と、酵素活性部位の構成要素をあらかじめ組み込んだ鉄およびニッケルの前駆体を組み合わせる方法の二通りの反応から、[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。一連の化合物は、最も精度が高い構造モデルとして認知されている。

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。合成したモデル化合物群を用いた反応化学は、新しい概念に基づく分子触媒を開発する契機になると期待される。

(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-ヘテロ環カルベン配位子を持つ配位不飽和な半サンドイッチ型鉄錯体を合成し、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、続いてボランで処理することにより、ヘテロ芳香環をボリル化できることを見いだした。さらに、これらの反応を発展させ、ヘテロ芳香環の触媒的な C-H ボリル化反応を、10mol% の鉄錯体存在下で達成した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件：全て査読有)

(1) A Model for the CO-Inhibited Form of [NiFe] Hydrogenase: Synthesis of $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_3\text{Ni}\{\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(mesityl)}_2\}$ and

- Reversible CO Addition at the Ni Site
Yasuhiro Ohki, Kazunari Yasumura, Masaru Ando, Satoko Shimokata, and Kazuyuki Tatsumi
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **107**, 3994-3997 (2010).
- (2) Evidence for a Rapid Degenerate Hetero-Cope-type Rearrangement in $Cp^*W(S)_2S-CH_2-CH=CH_2$
 Florian Eweiner, Shunsuke Senda, Klaus Bergander, Christian Mück-Lichtenfeld, Stefan Grimme, Roland Frölich, Michiko Aoyama, Hiroyuki Kawaguchi, Yasuhiro Ohki, Tsuyoshi Matsumoto, Gerald Kehr, Kazuyuki Tatsumi, and Gerhard Erker
Chem. Asian J., **4**, 1830-1833 (2009).
- (3) Synthesis, Structures, and Electronic Properties of [8Fe-7S] Cluster Complexes Modeling the Nitrogenase P-cluster
Yasuhiro Ohki, Motosuke Imada, Yusuke Sunada, Ayuro Murata, Shun Ohta, Masaru Honda, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Motomi Katada, and Kazuyuki Tatsumi
J. Am. Chem. Soc., **131**, 13168-13178 (2009).
- (4) Catalytic Hydrogenation of C=O and C=N Bonds via Heterolysis of H₂ Mediated by Metal-Sulfur Bonds of Rhodium and Iridium Thiolate Complexes
 Mayumi Sakamoto, Yasuhiro Ohki, Gerald Kehr, Gerhard Erker, and Kazuyuki Tatsumi
J. Organomet. Chem., **694**, 2820-2824 (2009).
- (5) C-H Bond Activation of Decamethylcobaltocene Mediated by a Nitrogenase Fe₈S₇ P-Cluster Model
Yasuhiro Ohki, Ayuro Murata, Motosuke Imada, Kazuyuki Tatsumi
Inorg. Chem., **48**, 4271-4273 (2009).
- (6) A Dithiolate-Bridged (CN)₂(CO)Fe-Ni Complex Reproducing the IR Bands of [NiFe] Hydrogenase
 Soichiro Tanino, Zilong Li, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi
Inorg. Chem., **48**, 2358-2360 (2009).
- (7) Dithiolate-bridged Fe-Ni-Fe Trinuclear Complexes Consisting of Fe(CO)_{3-n}(CN)_n (n = 0, 1) Components Relevant to the Active Site of [NiFe] Hydrogenase
 Satyanarayan Pal, Yasuhiro Ohki, Teppei Yoshikawa, Katsuaki Kuge, and Kazuyuki Tatsumi
Chem. Asian J., **4**, 961-968 (2009).
- (8) 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).
- (9) Reversible Heterolysis of H₂ 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).
- (10) Heterolytic Cleavage of Dihydrogen by Frustrated Lewis Pairs Derived from α -(Dimesitylphosphino)ferrocenes and B(C₆F₅)₃
 Dominique P. Huber, Gerald Kehr, Klaus Bergander, Roland Frölich, Gerhard Erker, Soichiro Tanino, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi
Organometallics, **27**, 5279-5284 (2008).
- (11) Reactions at the Ru-S Bonds of Coordinatively Unsaturated Ruthenium Complexes Having Tethered 2,6-Dimesitylphenyl Thiolate
Yasuhiro Ohki, Yuko Takikawa, Hitomi Sadohara, Christian Kesenheimer, Barthel Engendahl, Elissavet Kapatsina, and Kazuyuki Tatsumi
Chem. Asian J., **3**, 1625-1635 (2008).
- (12) 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).
- (13) Molybdenum Trisulfido-Chlorido Anion [MoClS₃]: A Versatile Precursor for Thiomolybdate Derivatives
 Jun-ichi Ito, Yasuhiro Ohki, Masatoshi Iwata, and Kazuyuki Tatsumi
Inorg. Chem., **47**, 3763-3771 (2008).
- (14) 3-(Dimethylboryl)pyridine: Synthesis, Structure, and Remarkable Steric Effects in Scrambling Reactions
 Shigeharu Wakabayashi, Saori Imamura, Yoshikazu Sugihara, Makoto Shimizu, Toshikazu Kitagawa, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi
J. Org. Chem., **73**, 81-87 (2008).
- (15) 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).
- (16) Synthesis and Dehydrogenation of M(AlH₄)₂ (M = Mg, Ca)
 K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, and M. Morinaga
J. Alloys Compd., **446-447**, 237-241 (2007).
- (17) Synthesis and Characterization of Heteroleptic Iron(II) Thiolate Complexes with

Weak Iron-Arene Interactions

Shun Ohta, Yasuhiro Ohki, Yohei Ikagawa, Rie Suizu, and Kazuyuki Tatsumi

J. Organomet. Chem., **692**, 4792-4799 (2007).

(18) Dinitrogen Activation by Group 4 Metal Complexes

Yasuhiro Ohki and Michael D. Fryzuk

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

(19) Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes V: Hybrid-DFT Studies of the Inorganic [8Fe-7S] Core

M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Y. Ohki, Y. Sunada, M. Honda, and K. Tatsumi

Int. J. Quant. Chem., **106**, 3288-3302 (2006).

(20) Mono{Hydrotris(mercaptoimidazolyl)borato} Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Halides

Shunsuke Senda, Yasuhiro Ohki, Tomoko Hirayama, Daisuke Toda, Jing-Lin Chen, Tsuyoshi Matsumoto, Hiroyuki Kawaguchi, and Kazuyuki Tatsumi

Inorg. Chem., **45**, 9914-9925 (2006).

〔学会発表〕 (計 184 件)

国際会議 75 件 (うち依頼講演 6 件)

国内会議 109 件 (うち依頼講演 12 件)

うち 10 件の依頼講演を抜粋して以下に記載する。

(1) 大木靖弘, “ニトロゲナーゼ活性中心の人工構築に向けた合成無機化学の挑戦”, 第 2 回 ChemBio ハイブリッドレクチャー, 2009.11.14, 東大本郷キャンパス

(2) 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.

(3) 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

(4) 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

(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

屋工業大学

(6) Y. Ohki, S. Ohta, Y. Ikagawa, M. Imada, Y. Sunada, K. Tatsumi, “Synthetic Approaches toward the Nitrogenase Metallo-Clusters”, The 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC14), Sep 25-30, 2009, Nagoya, Japan.

(7) 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.

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

(9) 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.

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

〔図書〕 (計 1 件)

(1) 大木靖弘, 巽和行, 三共出版、錯体化学選書 超分子錯体の化学 (2009), pp208-225

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.chem.nagoya-u.ac.jp/~inorg/members/ohki/ohki-j-frame.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 連携研究者

巽 和行 (Kazuyuki Tatsumi)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究者番号：10155096