

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

Synthesis of V/Fe/S and Mo/Fe/S Clusters Bearing Phenoxide-Based Tridentate [O,E,O] (E=N, O, P)  
Ligands as Structural Models of the Nitrogenase and CO-Dehydrogenase Active Sites

論文題目 (フェノキシド基を含む三座[O, E, O]配位子 (E=N, O, P) を有する V/Fe/S および Mo/Fe/S  
クラスターの合成 : ニトロゲナーゼおよび CO デヒドロゲナーゼ活性中心の構造モデル)

氏 名 谷 山 暢 啓

## 論 文 内 容 の 要 旨

生体内には様々な金属硫黄クラスターが存在しており、多様な機能を発現する。多くの金属硫黄クラスターは金属元素として鉄だけを含んでいるが、鉄ともう一種類の金属を含むクラスターも幾つか知られており、これらは共通して、小分子を変換する金属酵素の活性中心として存在している。代表的なものとしては、穏和な条件下で窒素分子をアンモニアへと還元するニトロゲナーゼの活性中心である **FeMo-cofactor** は、1つのモリブデンと7つの鉄、9つの硫黄を含んでいる。また、モリブデンの代わりにバナジウムを含む **FeV-cofactor** の存在も知られている。また、CO と CO<sub>2</sub> の可逆な変換を触媒する酵素、CO デヒドロゲナーゼには、3つの鉄と4つの硫黄からなる[3Fe-4S]ユニットとニッケル、および鉄が結合したクラスターが存在し、CoA のアセチル化を行うアセチル CoA 合成酵素の活性中心には、ニッケル二核錯体と4つの鉄と4つの硫黄からなる[4Fe-4S]ユニットが連結したクラスターが存在する。その他に、水素分子をヘテロリティックに開裂し、プロトンと電子に変換する[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心も Ni と Fe を含んでいるが、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼには[4Fe-4S]クラスターの一つの硫黄がシステインチオラートに変換された[4Fe-3S]クラスターと呼ばれる特異なクラスターが存在しており、興味深い。これらのクラスターはいずれも無機合成化学において重要な標的化合物であり、機能解明のため構造を再現したモデルクラスターの合成が重要であるが、これまでにこれらのクラスターを完全に再現したモデルクラスターの合成は達成されていない。本研究ではこれらの構造的特徴を捉えたクラスターの合成を達成すべく、非極性溶媒中で金属チオラート錯体と無機硫黄を反応させることによって、新規 Mo/Fe/S クラスターおよび V/Fe/S クラスターの合成に成功した。また、同様の反応を用いて新規 Fe/S クラスターの合成にも成功した。

まず、クラスター合成の前駆体となる三座配位子を導入したバナジウム(III)チオラート錯体および、モリブデン(IV)チオラート錯体をアミド錯体  $M(NMe_2)_4$  ( $M=V, Mo$ ) に対し1当量の三座配位子と2当量チオールを順次反応させることによって合成した。この反応では幾つかの種類の三座配位子やチオラート配位子の導入が可能であり、様々なチオラート錯体の合成が可能であることが明らかになった。合成したチオラート錯体のう

ちバナジウム錯体では、配位子の違いによらず、五配位、三方両錐型構造をとっており、導入した三座配位子は equatorial 位の二カ所と axial 位を占めており、1つのチオラート配位子が equatorial 位を、1つのジメチルアミンは axial 位を占めていることが明らかとなった。また、モリブデン錯体では、導入した三座配位子により配位様式は異なるが、2つのチオラート配位子はいずれの場合もシス配置していることが明らかとなった。

合成したチオラート錯体と鉄チオラート錯体である  $[(\text{TipS})\text{Fe}]_2(\mu\text{-SDmp})_2$  ( $\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{Dmp} = 2,6\text{-}(\text{mesityl})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) と無機硫黄とのトルエン中での反応から新規クラスターの合成を行った。バナジウムチオラート錯体を用いた場合は三座配位子(O,P,O) ( $\text{H}_2(\text{O,P,O}) = \text{bis}(3,5\text{-di-}i\text{-tert-butyl-2-hydroxyphenyl})\text{phenylphosphine}$ ) を導入した(O,P,O)V(STip)(HNMe<sub>2</sub>)を用いて反応を行った結果、エッジブリッジダブルキューバン型クラスター  $[(\text{O,P,O})\text{VFe}_3\text{S}_4(\text{SDmp})(\text{NHMe}_2)]_2$  (**1**) が得られた。また三座配位子(O,O,O) ( $\text{H}_2(\text{O,O,O}) = \text{bis}(3,5\text{-di-}i\text{-tert-butyl-2-hydroxyphenyl})\text{phenylphosphineoxide}$ ) を導入した(O,O,O)V(STip)(HNMe<sub>2</sub>)を用いて反応を行った場合は、キューバン型  $[\text{VFe}_3\text{S}_4]$  クラスターの外側に1つの鉄原子が三座配位子の2つの酸素原子を介して連結したクラスター  $[(\mu\text{-O,O,O})\text{VFe}_3\text{S}_4(\text{SDmp})(\text{STip})\text{Fe}(\mu\text{-SDmp})]$  (**2**) が得られた。クラスター**1**は通常のダブルキューバン型クラスターより高い酸化状態を持っている。また、クラスター**2**の骨格はCODHの活性中心構造と関連しており、興味深い。

モリブデンチオラート錯体を用いた場合は三座配位子(O,N<sup>Cy</sup>,O) ( $\text{H}_2(\text{O,N}^{\text{Cy}},\text{O}) = \text{N,N-bis}(3,5\text{-di-}i\text{-tert-butyl-2-hydroxybenzyl})\text{cyclohexylmethylamine}$ ) を有する(O,N,O)Mo(SDmp)(NMe<sub>2</sub>)を用いて反応を行った結果、キューバン型クラスター  $[(\text{O,N}^{\text{Cy}},\text{O})\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{SDmp})_3]$  (**3**) が得られた。クラスター**3**のモリブデン周りは六配位、八面体型構造を取っており、導入した三座配位子[O,N,O]は facial に配位しており、残りに3つのスルフィドが配位していることが明らかとなった。この配位環境はFeMo-cofactorの配位環境を模倣している。また、クラスター**3**は通常のキューバン型クラスターよりも高い酸化状態を有した稀な状態であることが明らかとなった。

異種金属を用いず、三座配位子の柔軟性を活かして新規鉄硫黄クラスターの合成を検討した結果、鉄アミド錯体  $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  とチオールである HSTip、三座配位子  $\text{H}_2(\text{O,O,O})$  および無機硫黄をトルエン中で順次反応させた結果、多核クラスター  $[\text{Fe}_6\text{S}_5(\text{STip})(\mu\text{-STip})]\text{-}[(\text{O,O,O})\text{Fe}_2(\mu\text{-STip})_3]_2$  (**4**) が得られた。クラスター**4**は  $[6\text{Fe-5S}]$  ユニットに2つの鉄二核部位が4つの Tip チオラート配位子を介して左右から結合した構造を有していることが明らかとなった。  $[6\text{Fe-5S}]$  ユニットは  $[2\text{Fe-2S}]$  ユニットと  $[4\text{Fe-3S}]$  ユニットが連結した構造と見ることができる。この  $[4\text{Fe-3S}]$  部分は、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼに含まれる  $[4\text{Fe-3S}]$  クラスターの骨格を模倣しており、  $[4\text{Fe-3S}]$  部分を再現した初めての例である。