

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 谷 山 暢 啓

論 文 題 目

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 Nitrogenase and CO-Dehydrogenase Active Sites

(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 デヒドロゲナーゼの活性中心の構造モデル)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科	准教授	博士(工学)	大木 靖弘
委 員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教 授	博士(理学)	唯 美津木
委 員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教 授	理学博士	渡辺 芳人
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	准教授	博士(理学)	中島 洋

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

生体内に広く存在する金属硫黄クラスターのうち、鉄ともう一種類の金属を含むクラスターは小分子を変換する酵素の活性中心として存在する。代表的なものとして、 N_2 を NH_3 へと還元するニトロゲナーゼの活性中心である FeMo-cofactor や CO と CO_2 の可逆な変換を触媒する Ni-CODH の C クラスターなどが挙げられる。これらのクラスターは特異な無機骨格を有しており、クラスター構造と機能の関係を解明する上で、構造を再現もしくは模倣するモデルクラスターの合成は重要である。申請者は活性中心のクラスターのモデルクラスターを合成すべく、非極性溶媒中で多元素の非イオン性試剤を混合する、独自の自己集合型反応を開発した。その結果、活性部位の構造に関連深い V/Fe/S, Mo/Fe/S および Fe/S クラスターの合成に成功した。

まず、アミド錯体 $M(NMe_2)_4$ ($M = V, Mo$) に対し、二つのフェノール基と配位原子 E を併せ持つ三座(O,E,O)型配位子 ($O = P, O, N$)、およびかさ高いチオール類との反応から、三座配位子を導入した V(III)、および Mo(IV)チオラート錯体を合成した。この反応では様々なチオラート錯体の合成が可能であることを明らかにした。

次に、合成したチオラート錯体を用いて、中性の鉄(II)チオラート錯体と無機硫黄を作用させ、V/Fe/S および Mo/Fe/S クラスターの合成を行った結果、(O,O,O)型配位子を持つバナジウム錯体を用いた場合は、キューバン型(立方体型) $[VFe_3S_4]$ 骨格の外側に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 $[VFe_3S_4-Fe]$ 型クラスターの合成に成功した。このクラスターは、CO デヒドロゲナーゼの活性中心構造を模倣すること、またその特異な骨格構造が、柔軟に金属と相互作用する三座配位子によって安定化されていることを見出した。また、(O,N,O)配位子を持つモリブデン錯体を用いた場合は、先例のない高酸化状態をとるキューバン型 $[MoFe_3S_4]$ クラスターの合成に成功した。このクラスターに含まれる $Mo(O)_2(N)(S)_3$ 六配位構造のモリブデンは、FeMo-cofactor に含まれるモリブデンの配位環境を精度よく再現している。

また、鉄(II)アミド錯体とかさ高いチオール、(O,O,O)三座配位子および無機硫黄を順次作用させた結果、 $[Fe_6S_5]$ 骨格を含む新規鉄硫黄クラスターの合成に成功した。このクラスターの中心をなす $[Fe_6S_5]$ 骨格は、 $[Fe_2S_2]$ および $[Fe_4S_3]$ ユニットが硫黄原子を介して連結された構造と見ることができる。うち $[Fe_4S_3]$ ユニットは、酸素存在下で水素分子の代謝を触媒する酸素耐性型 $[NiFe]$ ヒドロゲナーゼに特有な、 $[Fe_4S_3]$ クラスターの構造を精度よく再現している。

以上の通り申請者は、非極性溶媒中で無電荷の化合物を用い、かさ高いチオラート配位子や柔軟な三座配位子による構造制御を組み合わせた、独自の自己集合型反応を開発し、金属酵素のクラスター活性部位の構造モデルとなる複数種の金属元素を含む新しい金属硫黄クラスターの合成に成功した。申請者の研究成果は、錯体合成化学および生物無機化学の進展に大きく寄与するものとして高く評価できる。従って、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。