

シクロアルカン1,2-ジチオールを用いた新規な[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性部位モデルの開発

Development of Novel Active Site Model of [NiFe] Hydrogenase using Cycloalkane 1,2-Dithiols

プロジェクト代表者: 中田 憲男 (理工学研究科・助教)

Norio Nakata (Graduate School of Science and Engineering)

1 序論

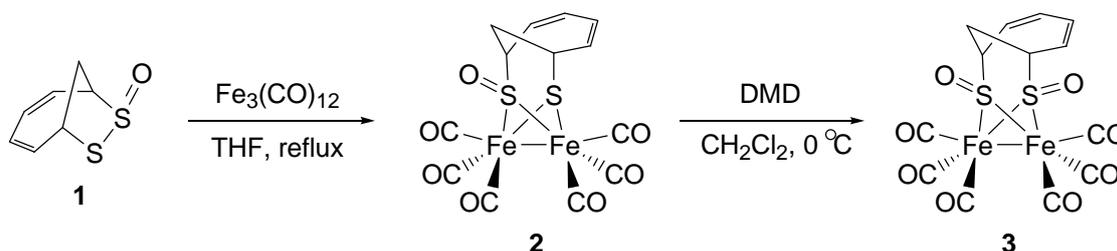
ヒドロゲナーゼは、温和な条件下で水素を分解して電子やプロトンを供給する金属酵素であり、多くの細菌においてはエネルギー代謝系を円滑に進める上で重要な役割を担っている。ヒドロゲナーゼには活性部位のタイプにより [Fe-only] ならびに [NiFe] ヒドロゲナーゼに分類され、近年国内外の研究者らによって [Fe-only] ヒドロゲナーゼの活性部位中心モデルとなりうる様々な金属錯体が多く報告されており、その水素化反応機構の解明だけでなく、次世代の燃料電池への可能性を追求する工学的応用が検討されている。一方、[NiFe] ヒドロゲナーゼの活性部位中心モデルについては、中心となる鉄-ニッケル錯体の適した合成法欠如のため、活性部位とは無関係な配位子（芳香族置換基や窒素やリンなどの供与性ヘテロ原子）を有した例がほとんどであり、より精度の高いモデル錯体は極めて少ない。

本研究では、[Fe-only] および [NiFe] ヒドロゲナーゼの新たな活性部位モデルの開発を目的とし、ごく最近申請者らのグループによって報告した新規な二環式チオスルフィナート [Org. Lett., 2004, 6, 2623.] ならびに *trans*-シクロオクタン1,2-ジチオール [Tetrahedron, 62, 5441 (2006).] を出発化合物とし、種々の遷移金属錯体の合成について検討した。

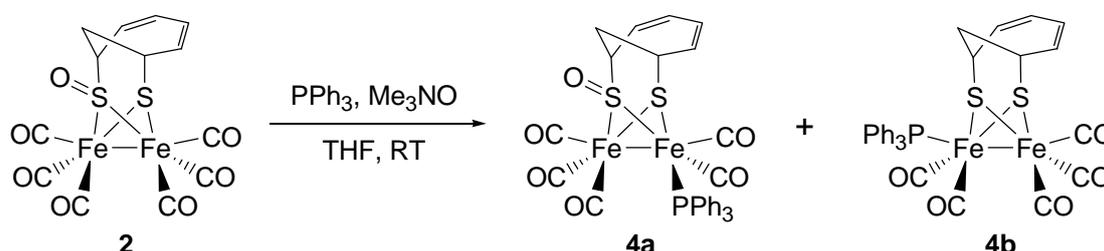
2 結果と考察

2-1 二環式（スルフェナト-チオラト）鉄二核錯体の合成と反応性

チオスルフィナート (1) と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を THF 中、加熱還流することにより（スルフェナト-チオラト）鉄二核錯体 (2) が褐色結晶として得られた。鉄二核錯体 2 に対し、ジメチルジオキシラン (DMD) を用いた酸化反応を行ったところ、対応するジオキシド体 (3) が得られた。これらの鉄二核錯体は [Fe-only] ヒドロゲナーゼの活性部位骨格に類似の構造を有しており、新たな活性部位モデルとして期待できる化合物である。

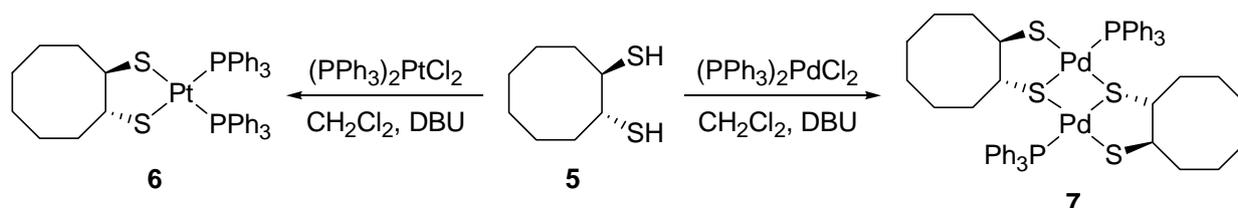


一方、 $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在下にて PPh_3 を作用させたところ、配位子交換反応が進行し二種類のホスフィン錯体 4a、4b が生成した。これらの錯体の分子構造は各種 NMR、IR スペクトルおよび X線構造解析によって決定し、サイクリックボルタンメトリーによる電気化学特性についても検討した。

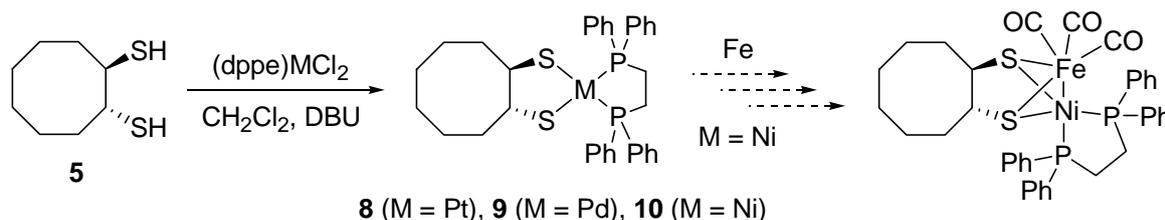


2-2 二環式(スルフェナトーチオラト)鉄二核錯体の合成と反応性

trans-シクロオクタン1,2-ジチオール (5) の配位子としての適応性を確認するため、5と二価白金およびパラジウム錯体との反応を塩基存在下で行った。白金の場合では対応する単核ジチオラト白金(II)錯体 (6) が得られたが、パラジウムの場合では類似の単核錯体は得られず、ホスフィン配位子が脱離し二量化したと考えられる二核パラジウム(II)錯体 (7) が生成した。これらの錯体の分子構造は各種NMRスペクトルおよびX線構造解析によって決定した。また、同様の反応を*cis*-シクロオクタン1,2-ジチオールならびにシクロヘプタン1,2-ジチオールを用いて検討したところ、対応する単核および二核ジチオラト錯体が生成することを見出した。



一方、ホスフィン配位子をPPh₃からビス(ジフェニルホスフィノエタン) (dppe) に代え、5と(dppe)MCl₂ (M = Ni, Pd, Pt) の反応を検討したところ、対応する単核ジチオラト錯体 (8-10) が得られた。これらの結果においてニッケル錯体10が得られたことは、[NiFe]ヒドロゲナーゼモデルの構築に向けて重要な知見であり、今後ニッケル錯体10を出発原料とし、鉄錯体との反応からバイメタリック錯体の形成を経て、[NiFe]ヒドロゲナーゼモデルの構築を目指していく予定である。



3 研究業績

1. T. Sasamori, K. Inamura, W. Hoshino, N. Nakata, Y. Mizuhata, Y. Watanabe, Y. Furukawa, and N. Tokitoh
Synthesis and Characterization of Two Isomers of 14 π -electron Germaaromatics: Kinetically Stabilized 9-Germaanthracene and 9-Germaphenanthrene
Organometallics, **25**, 3533–3536 (2006).
2. N. Nakata, T. Oikawa, T. Matsumoto, Y. Kabe, and A. Sekiguchi
Dilithium 1,4-Disilacyclohexa-2,5-diene-1,4-diide by the Reduction of 1,4-Disilabicyclo-[2.2.0]hexa-2,5-diene: Synthesis and Characterization
Organometallics, **25**, 5850–5851 (2006).
3. N. Nakata, T. Fujita, and A. Sekiguchi
A Stable Schrock-Type Hafnium-Silylene Complex
Journal of the American Chemical Society, **128**, 16024–16025 (2006).
4. N. Tokitoh, N. Nakata, A. Shinohara, N. Takeda, and T. Sasamori
Coordination Chemistry of a Kinetically Stabilized Germabenzene: Syntheses and Properties of Stable η^6 -Germabenzene Complexes Coordinated with Transition Metals
Chemistry-A European Journal, 1856–1862 (2007).