

酵素模倣型クラスター錯体の合成と不活性小分子の還元

(京大化研¹) ○大木 靖弘¹

Synthesis of Biomimetic Cluster Complexes and Reduction of Inert Small Molecules (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Yasuhiro Ohki¹

Among various enzymatic reactions, multiple-electron reduction and oxidation reactions are catalyzed by cluster complexes comprising multiple transition metal atoms. Inspired by the unique functions of these clusters in enzymes, we synthesized artificial cluster complexes as functional analogues. Representative achievements include the first catalytic N₂ reduction by Mo-Fe-S clusters, direct conversion of CO₂ into hydrocarbons catalyzed by Fe-S clusters, and synthesis and catalytic applications of phosphine-supported Fe- and Co-hydride clusters.

Keywords : *Transition Metal Complexes; Metal-Sulfur Clusters; Small Molecule Activation; Iron; Molybdenum*

自然界で行われる酵素反応のうち、特に多電子の還元反応や酸化反応は、多数の遷移金属原子を含むクラスター錯体により触媒される。その主な理由の一つは、クラスター錯体が酸化・還元における負荷すなわち電子状態の変化に伴う不安定化を、複数の金属原子で分担できることである。本研究では、窒素(N₂)や二酸化炭素(CO₂)などの不活性小分子を多電子還元する酵素を発想の原点とし、酵素の活性中心であるクラスター錯体がどのように働くか仮説を立てた上で、鍵となる要素を反映した独自のクラスター錯体を設計・合成した。こうして合成した酵素模倣型のクラスター錯体は、酵素機能を模倣あるいは凌駕する触媒機能を示すとともに、酵素活性中心の複雑な構造と機能の関係解明にも寄与することを見出した^{1,2,3}。

References

- 1) functional analogues of nitrogenase: (a) Y. Ohki, K. Munakata, Y. Matsuoka, R. Hara, M. Kachi, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, W. M. C. Sameera, T. Takayama, Y. Sakai, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi, K. Tanifuji, *Nature* **2022**, 607, 86. (b) Y. Ohki, R. Hara, K. Munakata, M. Tada, T. Takayama, Y. Sakai, R. E. Cramer, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5230. (c) Y. Ohki, K. Uchida, R. Hara, M. Kachi, M. Fujisawa, M. Tada, Y. Sakai, W. M. C. Sameera, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17138. (d) Y. Ohki, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, T. Ogura, T. Ohta, *Nature Commun.* **2018**, 9, 3200.
- 2) CO₂ reduction catalyzed by metal-sulfur clusters: (a) K. Tanifuji, Y. Sakai, Y. Matsuoka, M. Tada, W. M. C. Sameera, Y. Ohki, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1190. (b) M. T. Stiebritz, C. J. Hiller, N. S. Sickerman, C. C. Lee, K. Tanifuji, Y. Ohki, Y. Hu, *Nature Catal.* **2018**, 1, 444. (c) N. S. Sickerman, K. Tanifuji, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. W. Ribbe, Y. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5596. (d) K. Tanifuji, N. Sickerman, C. C. Lee, T. Nagasawa, K. Miyazaki, Y. Ohki, K. Tatsumi, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15633.
- 3) bio-inspired metal-hydride clusters: (a) K. Ishihara, Y. Araki, M. Tada, T. Takayama, Y. Sakai, W. M. C. Sameera, Y. Ohki, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 9537. (b) Y. Ohki, Y. Araki, M. Tada, Y. Sakai, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 13240. (c) R. Araake, K. Sakadani, M. Tada, Y. Sakai, Y. Ohki, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5596. (d) Y. Ohki, Y. Shimizu, R. Araake, M. Tada, W. M. C. Sameera, J. Ito, H. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15821.