

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能
2021 年度採択研究代表者

2022 年度
年次報告書

大木 靖弘

京都大学 化学研究所
教授

金属配列による電子伝達ネットワーク形成と触媒機能開拓

主たる共同研究者:

君島 堅一 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別准教授)

中島 裕美子 (産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 研究チーム長)

研究成果の概要

2022年度の本研究は、三次元の原子配列すなわちクラスター錯体による触媒機能の開発、メソポーラス有機シリカ (PMO) 上でのクラスター錯体の構築法の開発、および新しい配位部位を持つ PMO の創製を主な検討項目として進め、全ての項目において十分な進捗が見られた。中でも特筆すべき成果は、前人未到達だった金属-硫黄化合物による N_2 還元反応に成功したことである(下記¹⁾)。

アミノ酸や DNA に含まれる窒素原子を供給し、生命活動を維持する上で欠かせない窒素固定 (N_2 還元反応) は、自然界では Fe-Mo-S-C から構成される酵素活性中心 (FeMoco) により触媒される。FeMoco の働きを人工物で代替する新技術を開発できれば、SDGs (持続的な開発目標) の実現に役立つと期待できるが、複雑な FeMoco は構造と機能の関係を理解するのが難しく、またタンパク質から取り出すと触媒機能を失う。これまで半世紀に渡り合成されてきた FeMoco に関連する金属-硫黄化合物も、 N_2 を還元できなかったことから、 N_2 還元作用の鍵となる要素は未解明のままであった。本研究では、どのように N_2 が FeMoco へ結合するのか、なぜタンパク質に保護されなければ FeMoco が N_2 を還元しないのか、の2点について化学の視点から仮説を導き、それらの要点を満たしつつ大胆に構造を簡略化した Mo-Fe-S 化合物 (金属-硫黄クラスター錯体) を設計・合成し、これを触媒として N_2 の還元反応を達成した。つまり今回の Mo-Fe-S 化合物は、FeMoco による N_2 還元作用の鍵要素を部分的に反映していることが分かる。人工の金属-硫黄化合物による N_2 還元反応の第一歩を踏み出しただけでなく、酵素に学びつつ適切な分子設計を施すことで、金属-硫黄化合物が持つ可能性を広げられることを示す好例でもある。ただし今回の成果は第一歩に過ぎず、この先には酵素を超える触媒活性に向けた挑戦が待っている。

【代表的な原著論文情報】

- 1) 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, “Nitrogen Reduction by the Fe Sites of Synthetic $[Mo_3S_4Fe]$ Cubes” *Nature*, **607**, 86-90 (2022).
- 2) K. Ishizuka, Y. Nakajima, K. Sato, “Heterolytic cleavage of a Si-H bond by a metal-ligand cooperation of a cationic iridium amido complex and hydrosilylation of aldehydes” *Dalton Trans.*, **51**, 12781-12785 (2022).
- 3) K. Tanifuji, Y. Sakai, Y. Matsuoka, M. Tada, W. M. C. Sameera, Y. Ohki, “CO Binding onto Heterometals of $[Mo_3S_4M]$ (M = Fe, Co, Ni) Cubes” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 1190-1195 (2022).
- 4) K. Tanifuji, A. J. Janiewski, C. C. Lee, J. B. Solomon, T. Nagasawa, Y. Ohki, K. Tatsumi, B. Hedman, K. O. Hodgson, Y. Hu, M. W. Ribbe, “Incorporation of an Asymmetric Mo-Fe-S Cluster as an Artificial Cofactor into Nitrogenase” *ChemBioChem*, e220200384 (2022).
- 5) Y. Nakagawa, A. Fujita, K. Sakamoto, S. Tanaka, K. Sato, Y. Nakajima, “Borane-Protecting Strategy for Hydrosilylation of Phosphorus-Containing Olefins” *ACS Omega*, **8**, 5672-5682 (2023).

