

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-3. 有機遷移金属化合物
小項目	2-3-10. 水中での有機金属化学

概要（200字以内）

生命は「水」を媒体とし、水素・酸素・窒素・二酸化炭素・メタン等の小分子を常温・常圧下で巧みに活性化し、化学反応の原料に用いることで生命に必要な物質を再生産する物質循環を営んでいる。水中・常温・常圧で「水素の酸化／プロトンの還元」、「 H_2/D_2O 同位体交換」および「オルト・パラ水素変換」を触媒する酵素であるヒドロゲナーゼを範とする水中での H_2 活性化の研究の現状と最前線、将来予測を述べる。

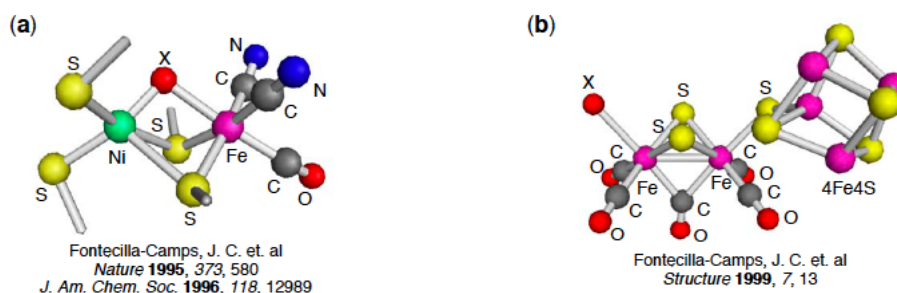


図 1. (a) [NiFe]ヒドロゲナーゼ (*D. gigas*) の休止状態の活性中心構造 (X は OH_2 、 OH または、 O^{2-})。 (b) [FeFe]ヒドロゲナーゼ (*D. gigas*) の休止状態の活性中心構造

現状と最前線

ヒドロゲナーゼは、活性中心に Ni イオンと Fe イオンを含む [NiFe]ヒドロゲナーゼと、2つの Fe イオンを含む [FeFe]ヒドロゲナーゼに分類できる。[NiFe]ヒドロゲナーゼは H_2 活性化を、[FeFe]ヒドロゲナーゼは H_2 発生を主に触媒すると考えられている。1995年、Fontecilla-Campsらは、[NiFe]ヒドロゲナーゼ (*D. gigas*) の休止状態の結晶構造を明らかにした。[NiFe]ヒドロゲナーゼの休止状態の活性中心は2つの S^2 配位子が金属イオンを架橋した $Ni(\mu-S)_2(\mu-X)Fe$ 構造である。X 配位子は、 H_2 を活性化する前（休止状態）は OH_2 、 OH 又は O^{2-} であり、 H_2 を活性化した後（活性化状態）は H であると考えられている。Ni イオンは空配位座を1つ持つ八面体構造である。Fe イオンには2つのシアノ基と1つのカルボニル基が配位している。[NiFe]ヒドロゲナーゼの代表的なモデル錯体を図2に示す。Darensbourgらは、[NiFe]ヒドロゲナーゼの結晶構造が報告されると直ちに平面四角形型 Ni イオンと、4つの CO 配位子を持つ八面体型 Fe イオンが一つの S^2 配位子で架橋された $Ni(\mu-S)Fe$ 錯体を報告した（図2a）。Osterlohらは平面四角形型 Ni イオンと、2つの NO 配位子を持つ四面体型 Fe イオンが二つの S^2 配位子で架橋された $Ni(\mu-S)_2Fe$ 錯体を報告した（図2b）。2005年、巽（名大）らは、シアノ基とカルボニ

ル基の両方を有する構造モデル錯体を報告した (図 2g)。2007 年、小江 (九大) らは、X 配位子として H₂O を有する Ni (μ -S)₂(μ -X)Ru 錯体を合成し、水中・常温・常圧で H₂ をヘテロリティックに活性化し、架橋ヒドリド配位子を持つ Ni (μ -H)Ru 錯体の単離に成功した (図 2j)。

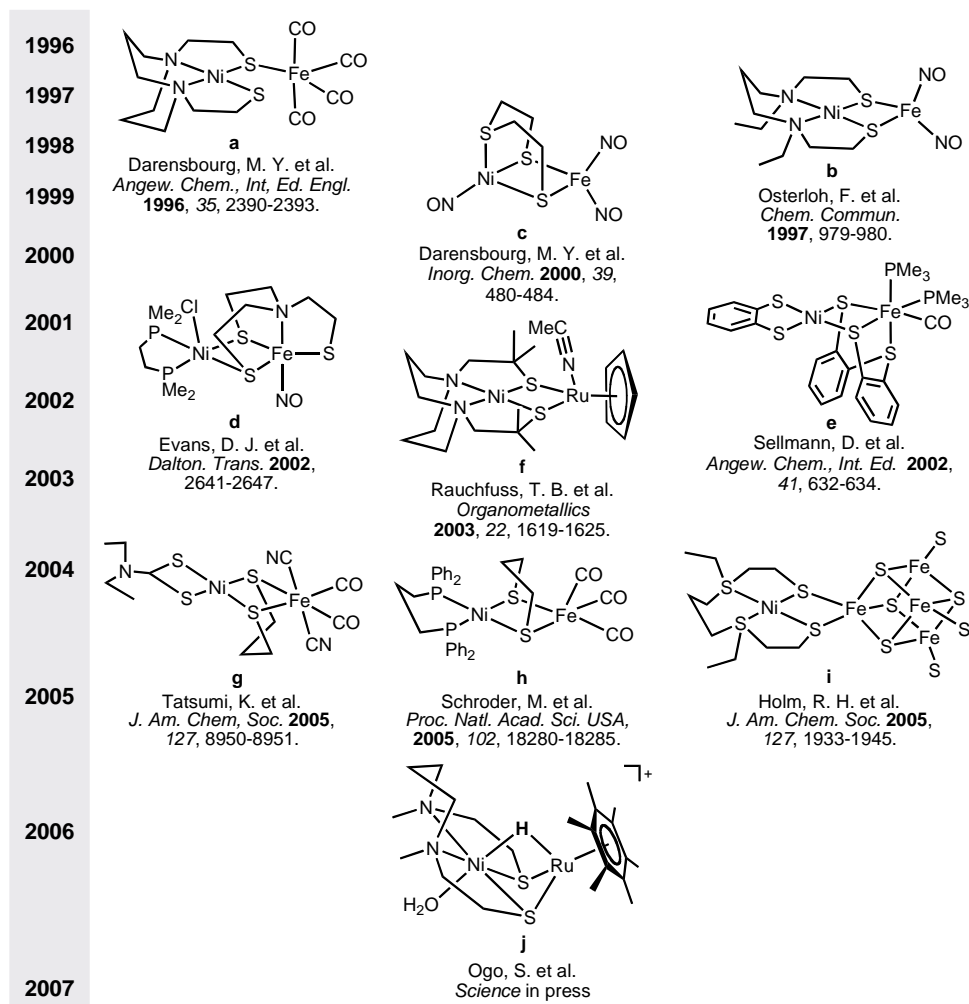


図 2. [NiFe]ヒドロゲナーゼの代表的なモデル錯体

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

ヒドロゲナーゼの Ni (μ -S)₂(μ -X)Fe ユニットが H₂ を活性化するメカニズムの解明

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

水中・常温・常圧で H₂ をヘテロリティックに活性化し、電子を取り出す。

キーワード

水素・水中・電子・ヒドリド・ヒドロゲナーゼ

(執筆者：小江 誠司)