

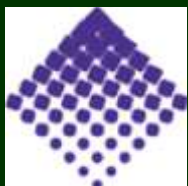
最終講義

名古屋大学

平成25年 3月19日

金属錯体の理論研究から 還元系金属酵素活性中心の研究へ

— 出合いに恵まれて —



物質科学国際研究センター

翼 和行



奈良県北葛城郡新庄町(昭和24年)



- *大阪府天王寺高校
- *大阪大学基礎工学部
(化学工学科)
- *テキサスA&M大学
- *コーネル大学
- *大阪大学理学部
- *大阪大学基礎工学部
(合成化学科)
- *名古屋大学理学部



物質科学国際研究センター
(野依記念物質科学研究館)

(昭和45年4月—51年3月)

化学工学から理論化学へ



レイノルズ数・乱流・整流

抽出・蒸留・精留

境膜・熱伝導

分子軌道法

遷移金属錯体の結合と電子状態

遷移金属錯体の反応性

理論研究



笛野 高之 先生
(大阪大学基礎工学部化学工学科)



大塚 齊之助 先生
(大阪大学基礎工学部合成化学科)

笛野 研究室
奥山 格 先生、梶本興亜先生、山口 兆 先生
井澤邦輔さん、永瀬茂さん、高塚和夫さん

大塚 研究室
中村 晃 先生
吉田寿勝 先生
谷 一英 先生

半経験的分子軌道計算法
遷移金属錯体、酸素錯体、有機金属反応

博士論文

“Theoretical Studies on the Chemical Characteristic of Transition Metal Complexes”

TexasA&M大学 Tsutsui研究室

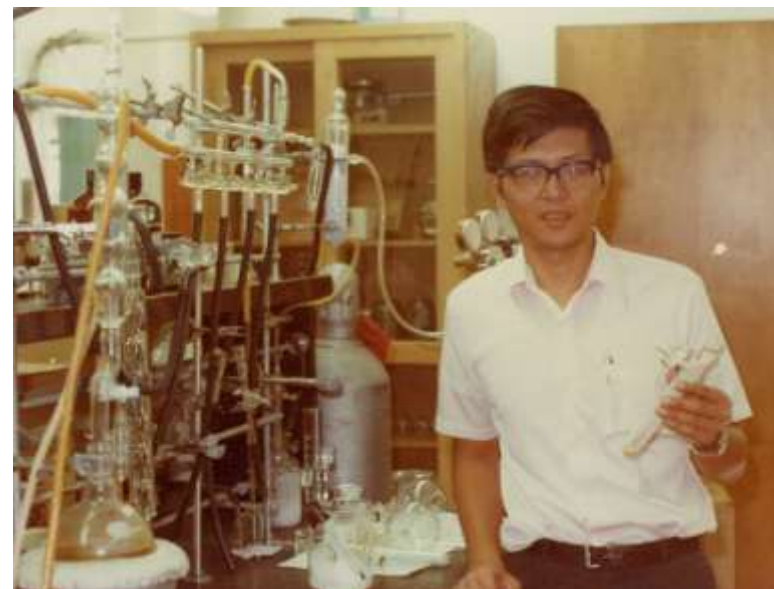
(昭和52年1月—54年5月)



Prof. Minoru Tsutsui

ランタニド(4f)・アクチニド(5f)
ポルフィリン・フタロシアニン

合成・ESCA



空気に不安定な錯体の合成

(昭和54年6月—57年3月)



Prof. Roald Hoffmann

Theory in Chemistry (C&EN)

The most important role for theory in chemistry is to provide a framework in which to think, to organize knowledge.

Theory is a search for understanding. There is an innate psychological factor that makes a man rejoice in understanding a phenomena. Perhaps, complete predictability constitutes complete understanding.

The Chemistry is Right (Cornell Alumni News) etc.

Chemistry is beauty.

Problems rapidly become so complex that “Chemists are in no danger of finding themselves with time on their hands”.

Roald uses words like “beautiful” or “elegant”, not “useful” to describe the objects of his study.

“There is no ugly molecule,” he said.

Prof. Linus Pauling

理論研究

- * Participation of the Second Acetylene π orbital in Transition Metal Alkyne Complexes
- * A Highly Distorted Octahedral d^4 Molybdenum Thiolate/Isocyanide Complex (with Sei Otsuka)
- * Molybdenum Thiolate/Acetylene Complexes (with Sei Otsuka)
- * Bent Cis d^0 MoO_2^{2+} vs. Linear Trans d^0f^0 UO_2^{2+}
 - A Significant Role for Non-valence 6p orbitals in Uranyl
- * Single Atom Bridged Porphyrin Dimers and Possible Carbon Sandwich
- * Metalloporphyrins with Unusual Geometries
- * Reductive Elimination of d^8 -Organotransitionmetal Complexes (with Akio Yamamoto)

<出会い> *Inorganic Days*

Sason Shaik (Israel)

David M. Hoffman (Houston)

Richard Goddard (Germany)

C. Zheng (North Illinois)

Odile Eisenstein (France)

Tim Hughbanks (Texas A&M)

Christian Minot (France)

Tom A. Albright (Houston)

Micklos Kertesz (Hungary, USA)

Alan Dedieu (France)

Elvadinghal Jemmis (India)

Peter Hofmann (Germany)

Carlo Mealli (Italy)

Tobin J. Marks (Northwestern)

Zdenek Havlas (Czech Republic)

Gerhard Erker (Germany)

San-Yam Chu (Taiwan)

(昭和54年6月—57年3月)

理論研究

Writing manuscripts with Roald

“Metalloporphyrins with Unusual Geometries I”

Dear Kaz:

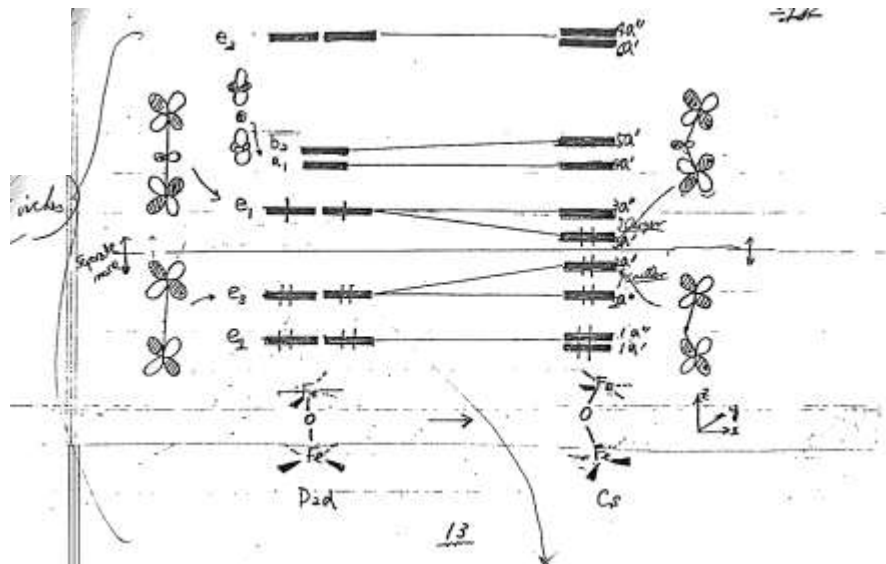
I've now rewritten the first porphyrin paper. It was, in fact, very easy to do, because you had done such a good job on the organization! Your English is also improving!!

Here are some specific comments. After you consider them I think you can (a) proceed with the drawings, (b) give the manuscript to Ellie to type. You can give the drawings to Jane Jorgensen without waiting for my seeing them.

Page references are to new ms, unless otherwise noted
 1. p.3 How about trying a side on drawing of the porphyrin ring, as you are using in the second paper; i.e.



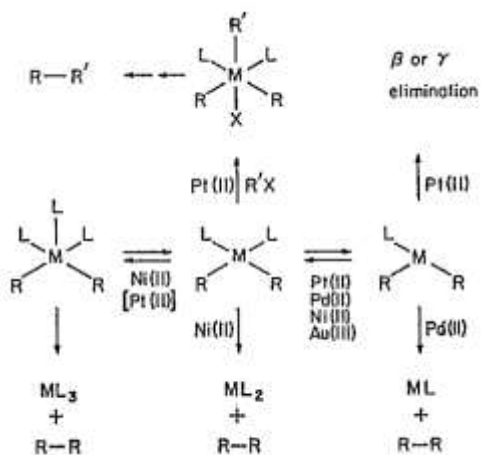
I like this shape



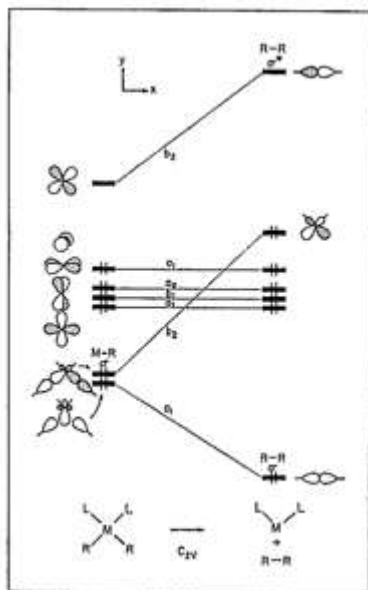
is almost unchanged, the b_2 being stabilized. The important orbital energy changes ~~is~~ occur in the e_1 and e_3 . ~~By these, the components in the xz plane, which turn to d_{xz} in the lowered symmetry C_s , are affected by the bonding motion.~~ ~~The $3a_1'$ from e_1 favors bonding, possibly due to (1) an increasing bonding interaction between Fe d_{xz} orbitals and/or (2) a hybridization of O $2s$ with $2p$ which may enfeeble the Fe-O antibonding character. The O $2s$ - $2p$ hybridization may be expressed in terms of an e_1 - a_1 MO mixing on the ~~at a~~ lower symmetry. The $2a_1'$ from e_3 , on the other hand, resists binding because of an increasing Fe-Fe antibonding interaction. Another factor opposing bonding comes from "core" levels below the d -block, where ligand-ligand steric repulsions are to be seen. The net balance of these ~~opposing~~ effects is that the stabilization of e_1 slightly ~~overcomes~~ ^{overcomes, even so} the latter two factors. ~~of destabilization for bonding.~~~~

理論研究

(昭和54年6月—57年3月)



Scheme 1.



山本 明夫 先生
(東京工業大学資源化学研究所)

山本 研究室
小宮三四郎 先生、小澤文幸先生、
宮下 晃 先生、(鈴木寛治 先生)



Cornell大学 Hoffmann研究室

(昭和54年6月—57年3月)

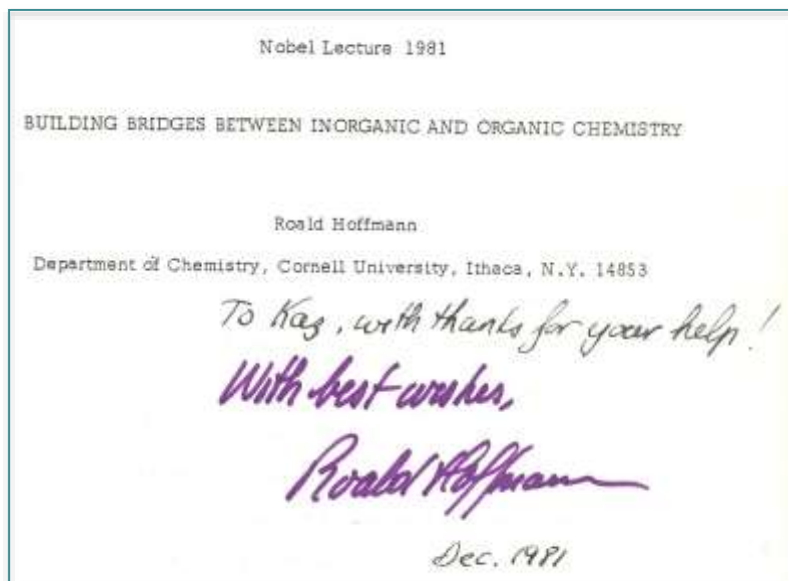
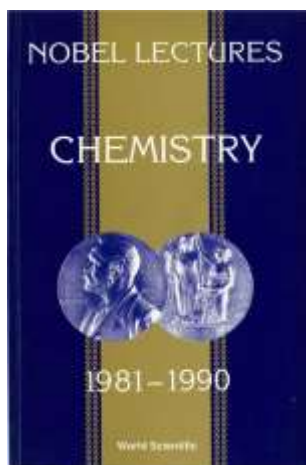
Nobel Prize in 1981



Hoffmann's Group Meeting



In my apartment





中村 晃 先生

(大阪大学理学部高分子学科)

中村 研究室

安田 源 先生、上山憲一先生
関口洋逸さん、松原一郎さん、
井上佳尚さん、川口博之さん

理論化学

- * 一酸化炭素の金属—炭素結合への挿入反応
- * 有機アクチニド錯体の結合と電子状態
- * 遷移金属共役ジエン錯体の結合
- * 遷移金属ポリエン錯体の結合

合成化学

- * 前周期遷移金属錯体
- * チオラート錯体(炭素—硫黄結合の切断)
- * 配位硫黄上での反応
- * 金属酵素(モリブデン酸化酵素)

Theoretical Chemistry



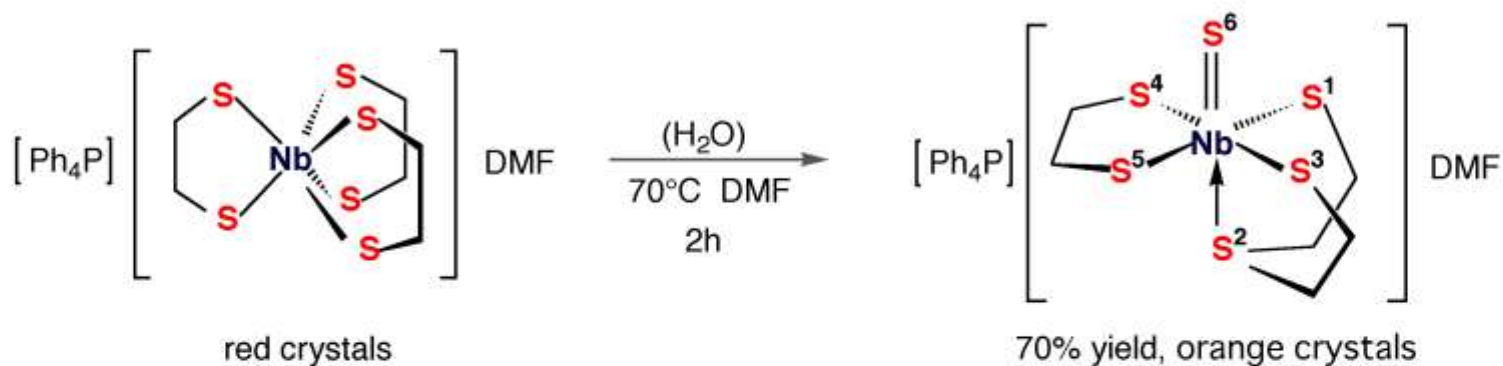
Logical



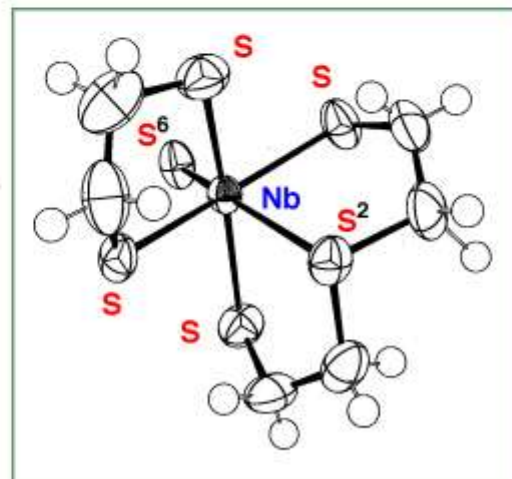
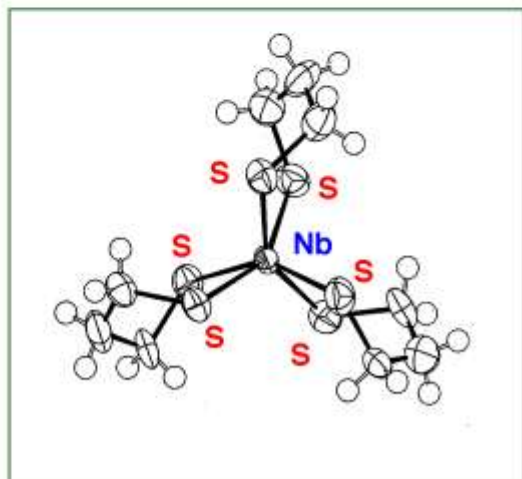
Synthetic Chemistry

炭素-硫黄結合切断

How it got started!

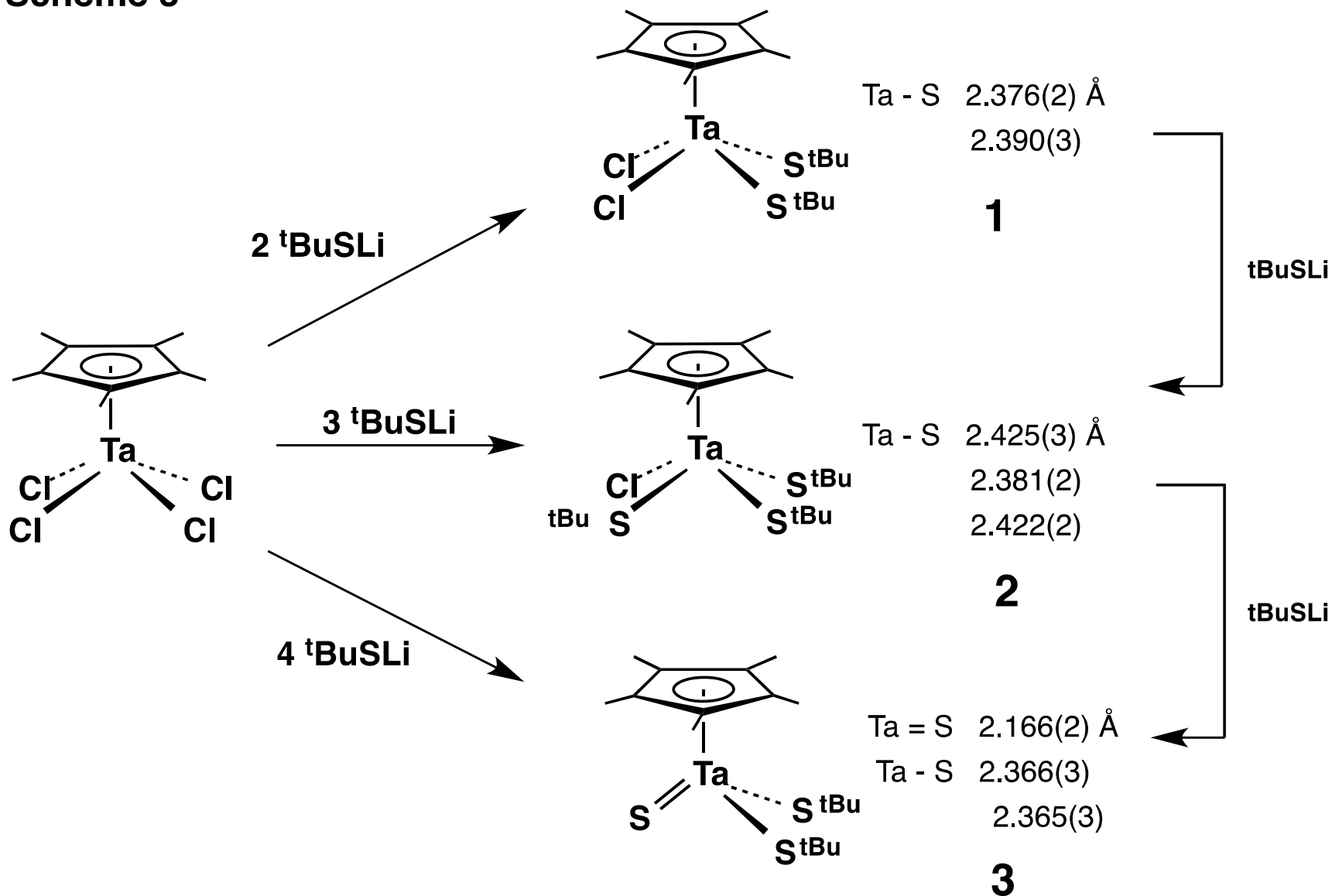


X-ray: Roger Cramer (U. Hawaii)

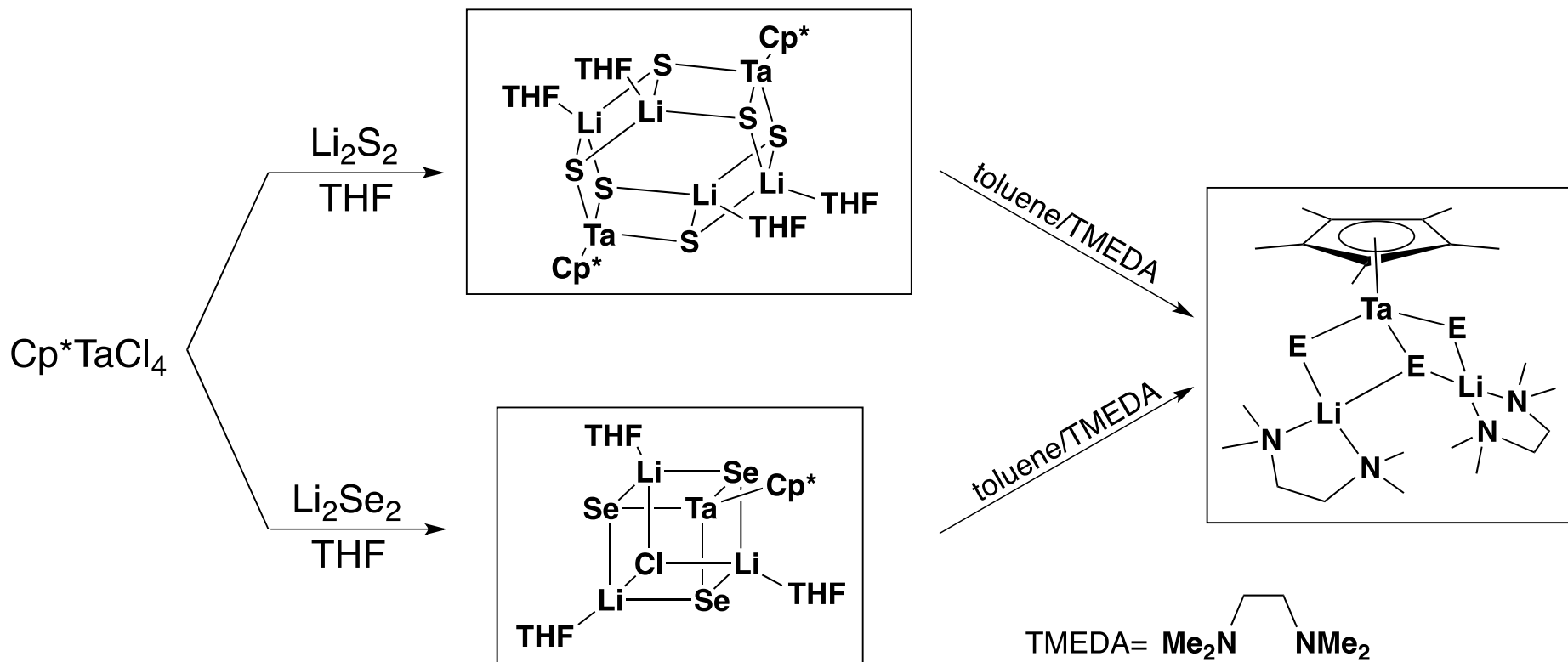


$\text{Nb-S}^6 = 2.192(3) \text{ \AA}$
 $\text{Nb-S}^{1,3,4,5} = 2.436(4)$
 - 2.484(3)
 $\text{Nb-S}^2 = 2.740(4)$

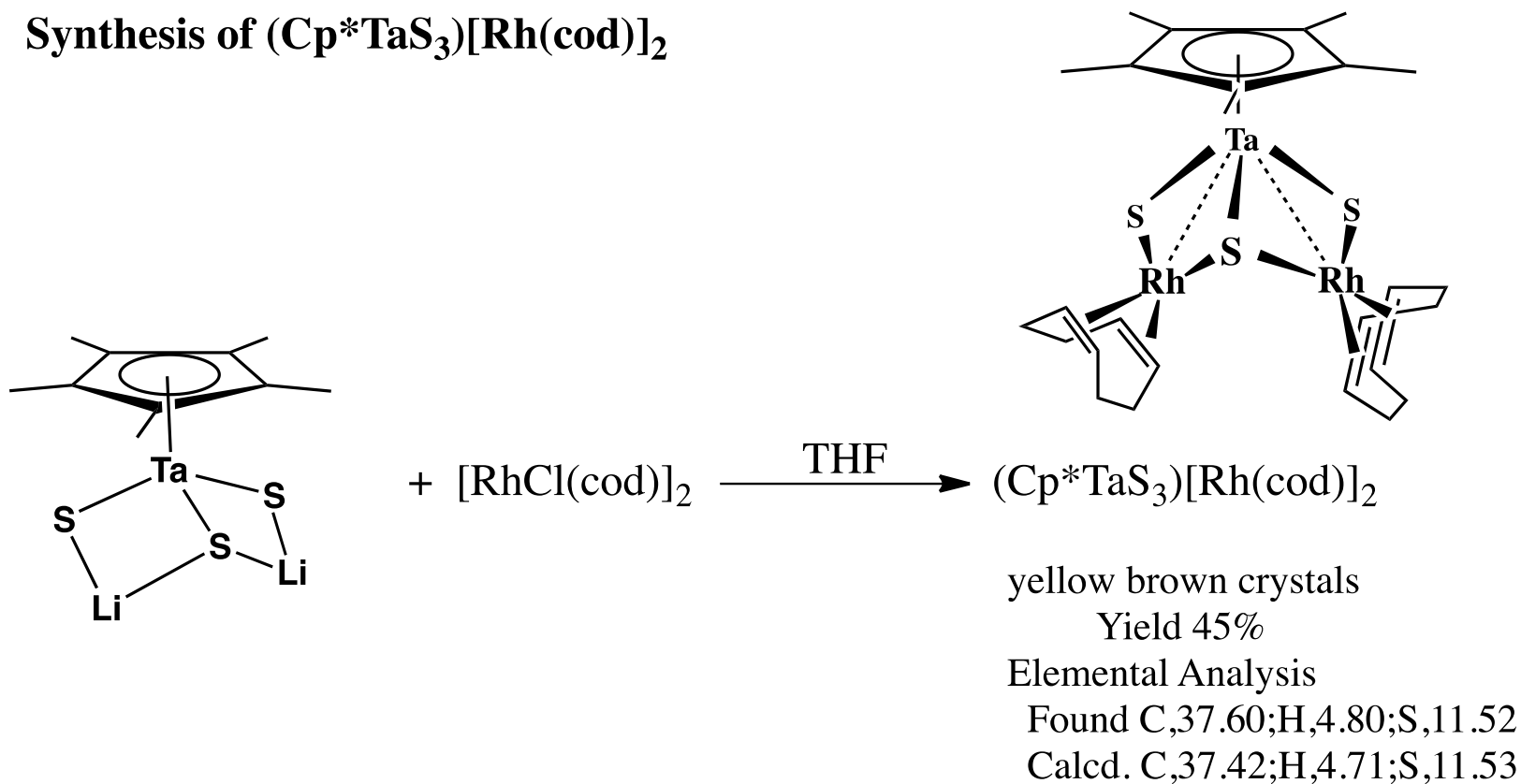
Scheme 3



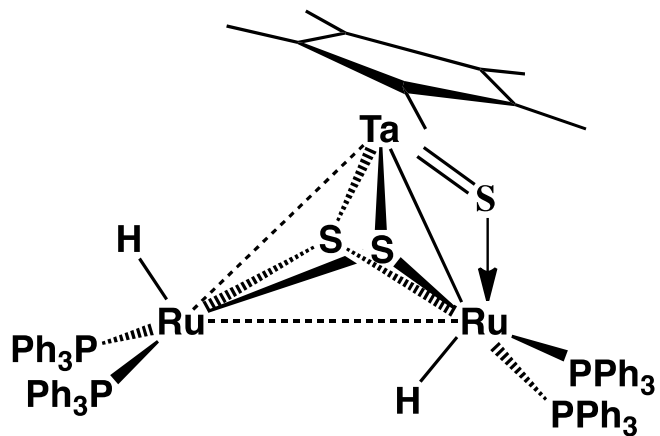
Cp*TaS₃ vs Cp*TaSe₃



Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{TaS}_3)[\text{Rh}(\text{cod})]_2$

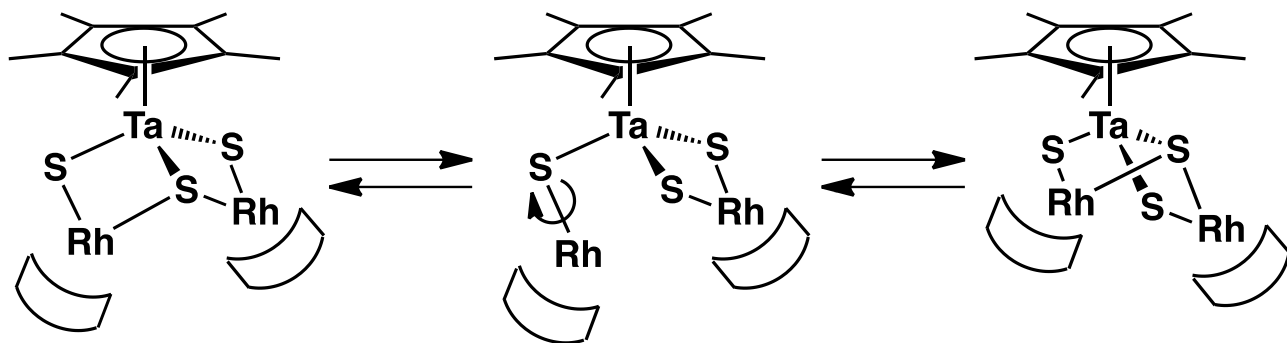
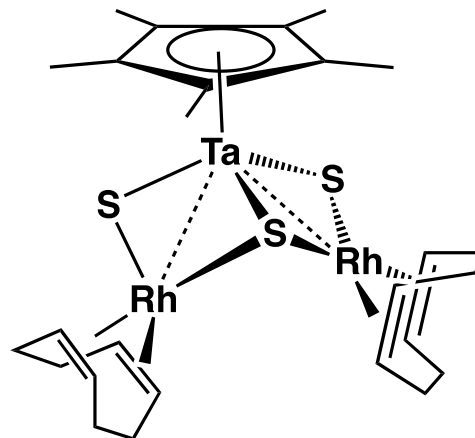


The TaRu₂ core is rigid in solution.



vs.

The TaRh₂ core is fluxional in solution.



大阪大学基礎工学部合成化学科 谷 一英 研究室

錯体合成研究

(平成3年4月—平成6年3月)



谷 一英 先生
(大阪大学基礎工学部合成化学科)

谷 研究室
片岡靖隆先生、山縣恒明先生、
川口博之さん



名古屋大学理学部化学科 無機化学研究室

錯体合成研究

(平成6年4月—平成25年3月)



山崎一雄 先生、山寺秀雄 先生、山内 脩 先生



A2号館にて、平成8年



平成12年



平成24年

謝辞

(敬称略)

教員： 柏原和夫、野々山松雄、川口博之、松本 剛、大木靖弘

名古屋大学 無機化学研究室・学生

森山 彰
浅岡 敬子
安達 京子
大西 志保
辻 直樹
野嶋 芳紀
林 朱美
山田 和寛
伊東 征一
桑山 知之
長澤 賢幸
樋口 乃理子
松崎 一崇
青山 美千子
有川 康弘
糝谷 直子
林 裕司
山本 良亮
岩瀬 倫技
大野 雅人
岡田 宣宏
田島 恒夫
戸田 大輔
三好 寛幸
吉川 鉄平
小室 貴士
砂田 祐輔

仙波 久代
丹羽 孝介
丸本 忠
三宅 美緒
山田 吉徳
和田 友孝
犬飼 裕美
大辻 美里
笠井 健
酒井 克彦
田熊 元紀
長谷川 健
堀部 良子
松井 洋輔
佐渡原 一十三
鹿野 典子
孫入 達矢
高田 悟史
中谷 祐希子
長谷川 敦
平山 智子
松浦 信雄
千駄 俊介
中川 泰伸
中村 美和子
西垣 潤一
布目 陽子

本多 将
渡辺 浩
伊藤 幹直
神谷 幸太郎
光岡 秀人
安村 和成
劉 東
五十川 陽平
大池 さやか
大山 直樹
瀧川 優子
谷野 聡一郎
李 基春
板倉 直久
今田 基祐
後藤 和広
阪本 真由美
畑中 翼
安藤 勝
太田 俊
村田 鮎郎
脇本 卓也
小寺 麻衣
下方 聡子
安田 智美
山田 昇広
今井 一平

大西 行志
河戸 悠子
杉村 宣明
大山 直樹
瀧川 優子
谷野 聡一郎
李 基春
板倉 直久
今田 基祐
後藤 和広
阪本 真由美
畑中 翼
安藤 勝
太田 俊
村田 鮎郎
脇本 卓也
小寺 麻衣
下方 聡子
安田 智美
山田 昇広
今井 一平
大西 行志
河戸 悠子
杉村 宣明
寺田 玲季
橋本 享昌
谷藤 一樹

谷山 暢啓
平林 聖久
三木 未来
荒江 祥永
大島 野乃花
星野 涼子
宮崎 広輔
横澤 早織
小穴 彩香
川瀬 げんき
粉川 友美子
秦 瀚洋
中村 友彦
永原 集
伊東 貴宏
小澤 由佳
田中 香帆
長崎 彩華
牧野 哲也
村山 司
青柳 圭哉
内田 圭亮
大須 理恵
岡地 雄太郎
鈴木 宏徳
田島 峻一

秘書

服部 美紀
小林 三記子
河原 眞知子
佐藤 弘美
(勤続15年以上)
金谷 恵子

謝辞

(敬称略)

教員： 柏原和夫、野々山松雄、川口博之、松本 剛、大木靖弘

博士研究員

Pierre P. Chappuis (SWI)
柳 尚薫 (CHI)
Michael James (AUS)
郎 建平 (CHI)
趙 群 (CHI)
曹 栄 (CHI)
久家 克明 (JPN)
Ruifang Chen (CHI)
伊藤 淳一 (JPN)
李 子龍 (CHI)
Satyanarayan Pal (IND)
張 弛 (CHI)
岩田 真叔 (JPN)
陳 景林 (CHI)
水津 理恵 (CHI)
韓 元錫 (KOR)
田嶋 智之 (JPN)
C. Kesenheimer (GER)
Weibing Dong (TWN)
李 平 (CHI)
謝 奕明 (CHI)
Gabriele Manca (ITA)

主な外国人招聘教授

Claude Friedli (SWI)
洪 茂椿 (CHI)
M. David Curtis (USA)
金 国新 (CHI)
Roger E. Cramer (USA)
Roald Hoffmann (USA)
Dimitri Coucouvanis (USA)
Youngkyu Do (KOR)
Ian P. Rothwell (USA)
孫 文華 (CHI)
Jun Okuda (GER)
Henri Kagan (FRA)
Wolfgang Weigand (GER)
許 鵬飛 (CHI)
Josef Takats (CAN)
Gerhard Erker (GER)
Bernt Krebs (GER)
Lamce C. Seefeldt (USA)
Robert Huber (GER)
Bärbel Friedrich (GER)
Carlo Mealli (ITA)

外国人留学生

Peter Voth (GER)
Steffen Dietrich (GER)
Marcel Friedrich (GER)
Thorsten Metzroth (GER)
Carmen Beck (GER)
Carola Jost (GER)
Stephan Göttke (GER)
F. J. L. Villanueva (GER)
Elissavet Kapatsina (GER)
Christian Mersch (GER)
Florian Schiffmann (GER)
Michael Kölzer (GER)
Dominik Wöll (GER)
Barthel Engendahl (GER)
Frank M. A. Geilen (GER)
René Petz (GER)
Ortloff Timon (GER)
Zaengel Clemens (GER)
Kubitzky Andre (GER)
宋 玉梅 (CHI)
Eweiner Florian (GER)

Gerrit Lubbe (GER)
Kirsten Spannhof (GER)
Jan Golder (GER)
Hendrik Klare (GER)
Christoph Grohmann (GER)
Kristine Mütter (GER)

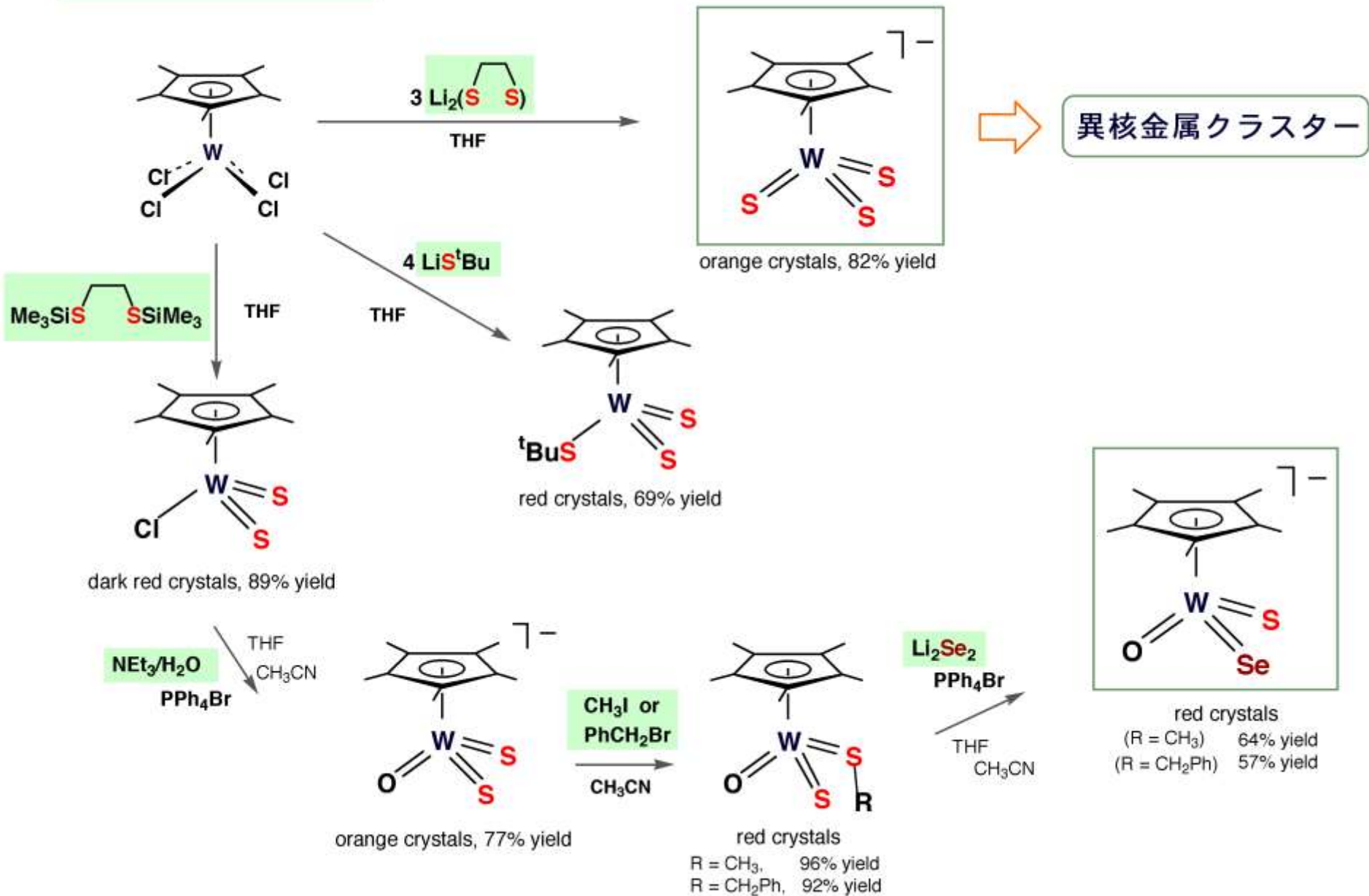
テクニカルスタッフ

安藤 理恵
畑中 愛
宮前 千恵
李 基春

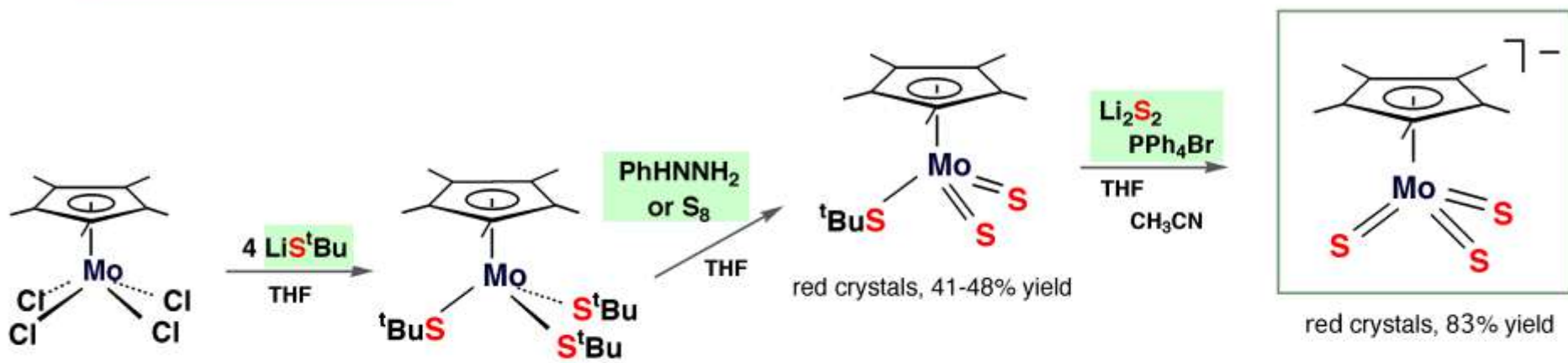
物国センター事務

稲田 美華 (旧 藤井)
平松 寛子
木原 優子
丹菊 園恵
古村 佐紀子
Evan Gach

炭素-硫黄結合切断



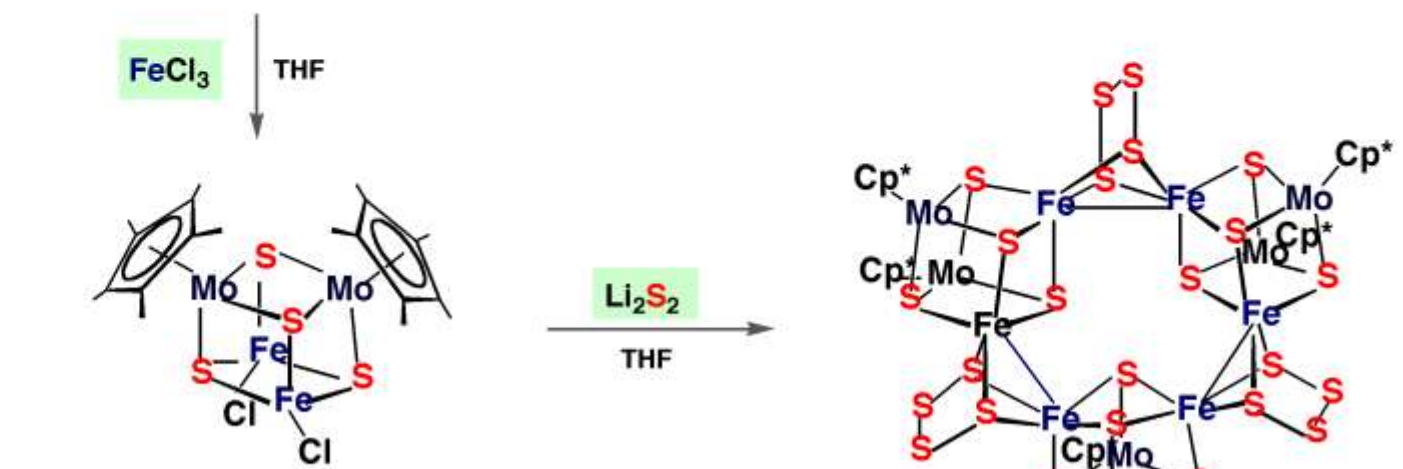
炭素-硫黄結合切断



dark red crystals, 89% yield

red crystals, 41-48% yield

red crystals, 83% yield

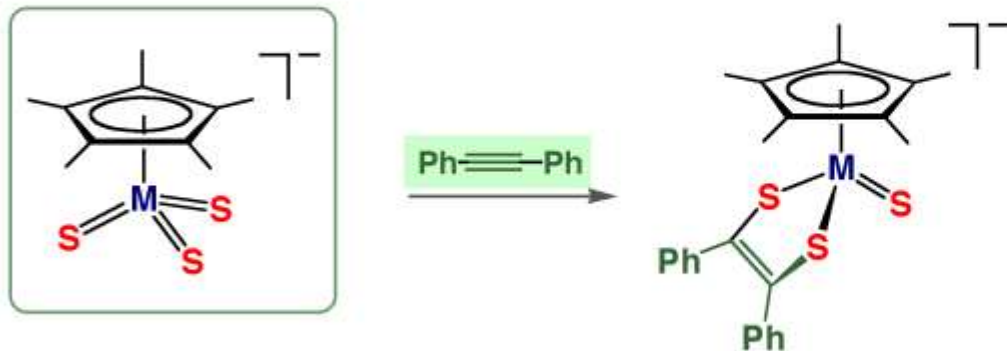


black crystals, 39% yield

black crystals, 84% yield

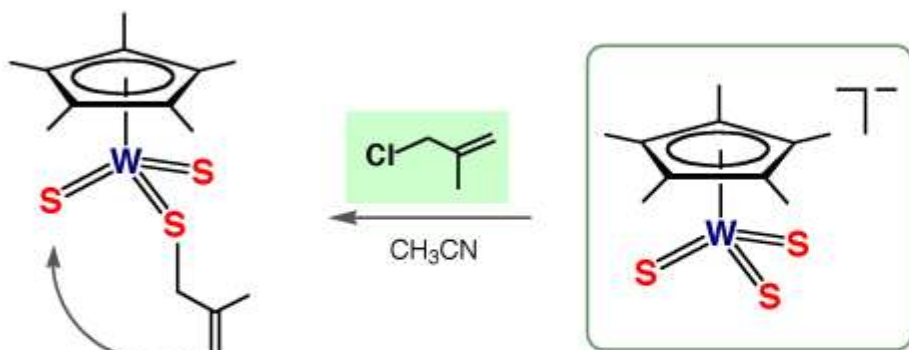
クラスタのクラスタ化

炭素-硫黃結合生成

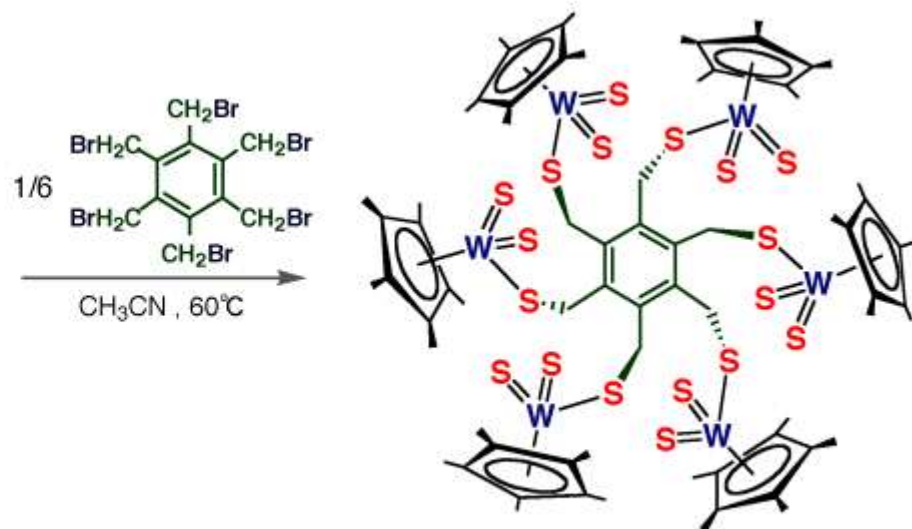


2nd Order Kinetics

M	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol K)
Mo	13.0	-25
W	15.2	-24



red crystals, 95% yield

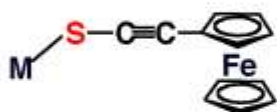
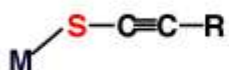
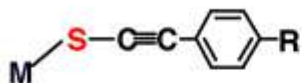


red crystals, 77% yield

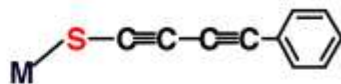
Dynamic

特殊チオラート配位子

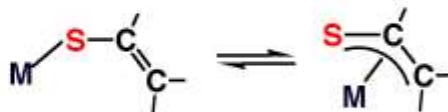
アルキンチオラート



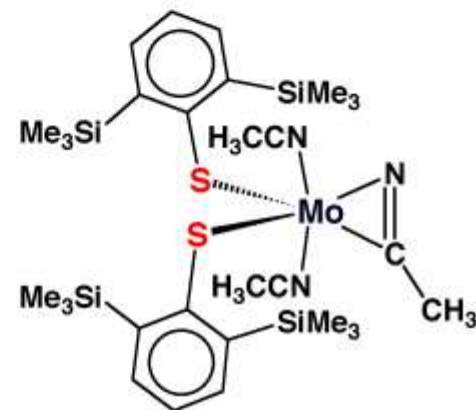
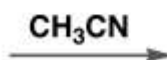
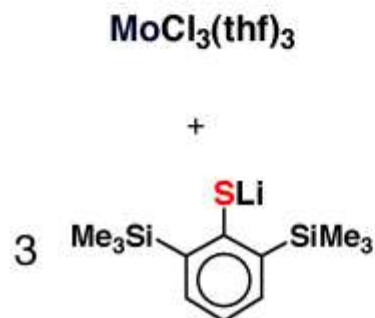
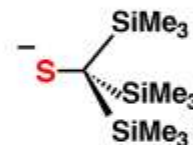
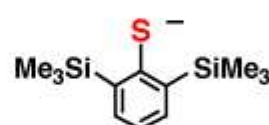
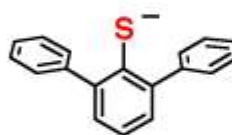
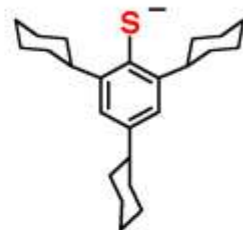
ジインチオラート



ビニルチオラート



かさ高いチオラート



Oxidoreductase Cluster Active Sites

Nitrogenase



O₂ Evolving Center of PS II



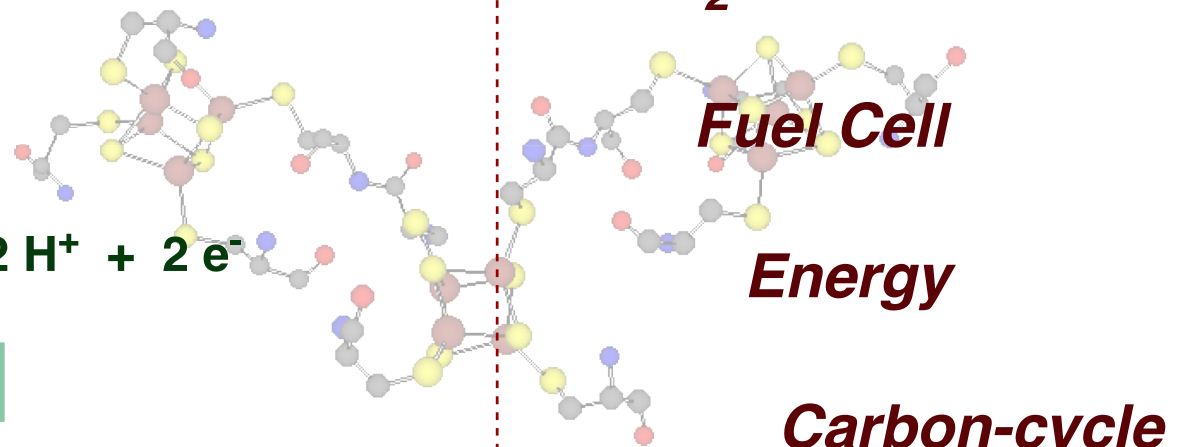
Hydrogenase



CO-Dehydrogenases



Acetyl-CoA Synthase



A Key to Realizing a Sustainable Society

Splitting of H₂O

O₂ Evolution

Fertilizer

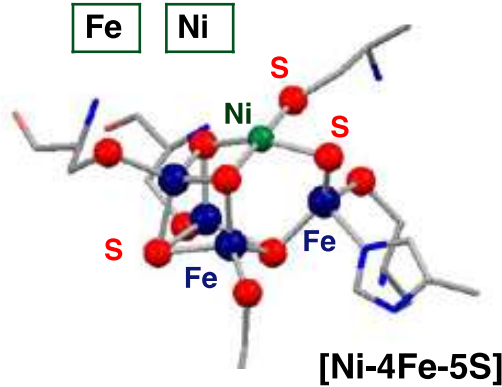
H₂ Production

Fuel Cell

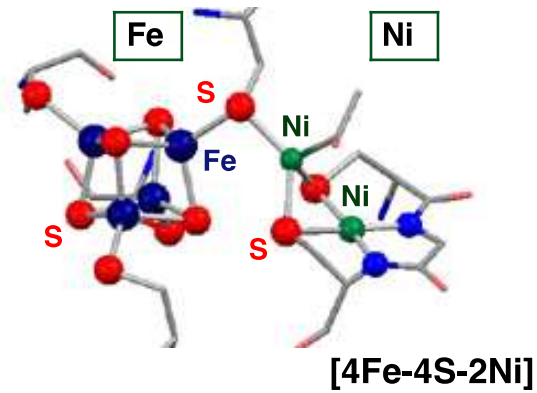
Energy

Carbon-cycle

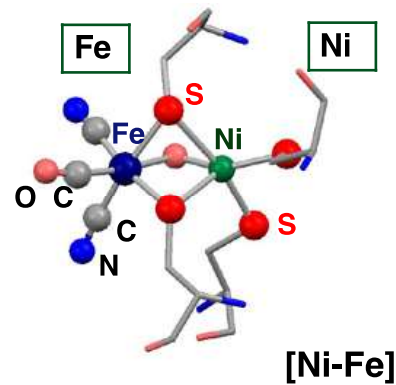
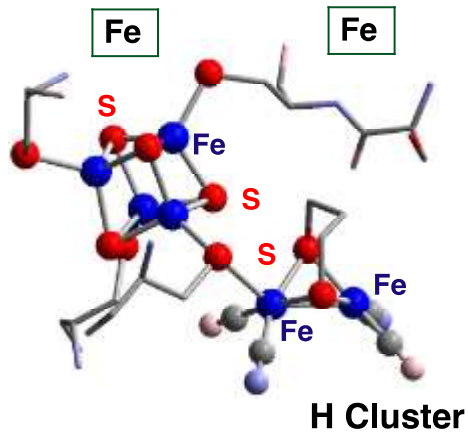
CO-Dehydrogenase



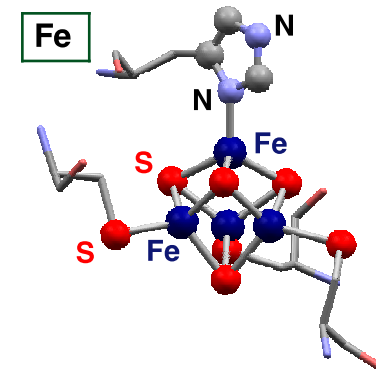
Acetyl-CoA Synthase



Hydrogenase

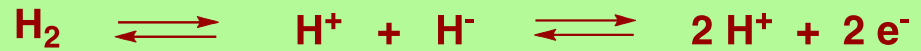


Fe-S Clusters



[NiFe]型ヒドロゲナーゼの構造と機能

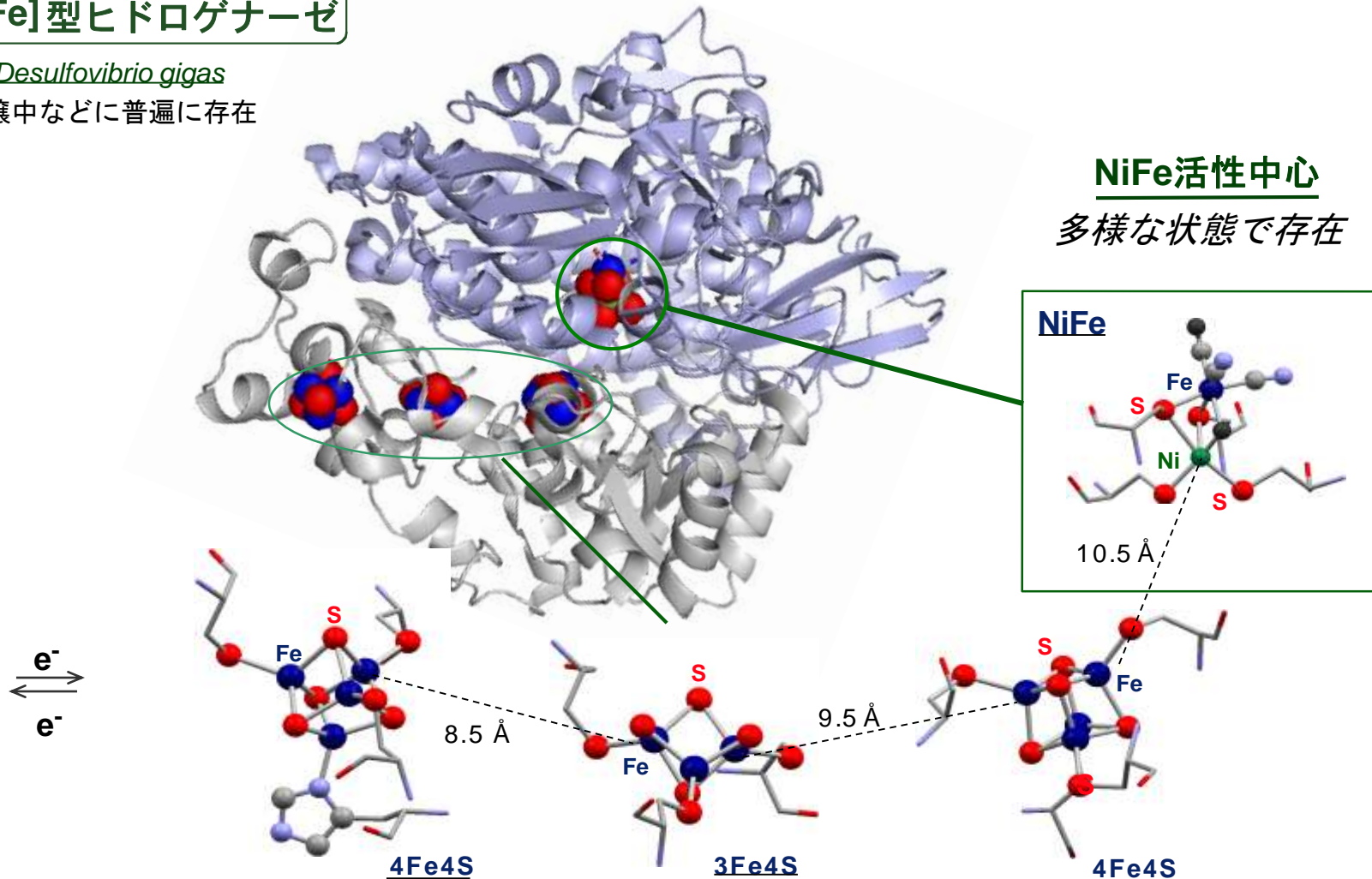
機能：還元作用



[NiFe]型ヒドロゲナーゼ

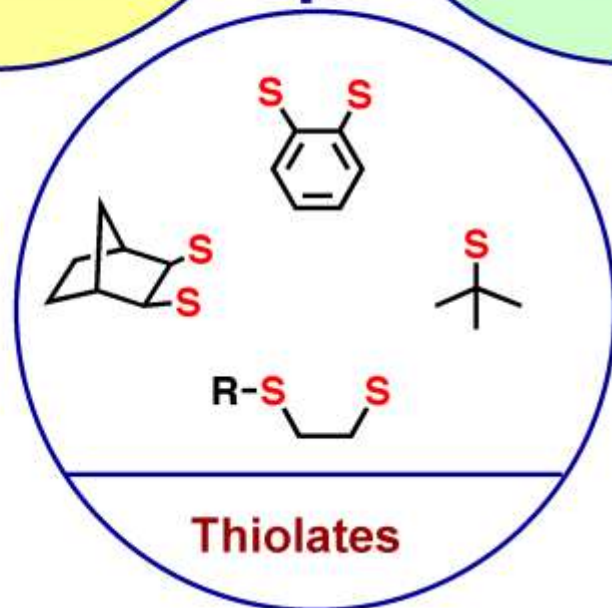
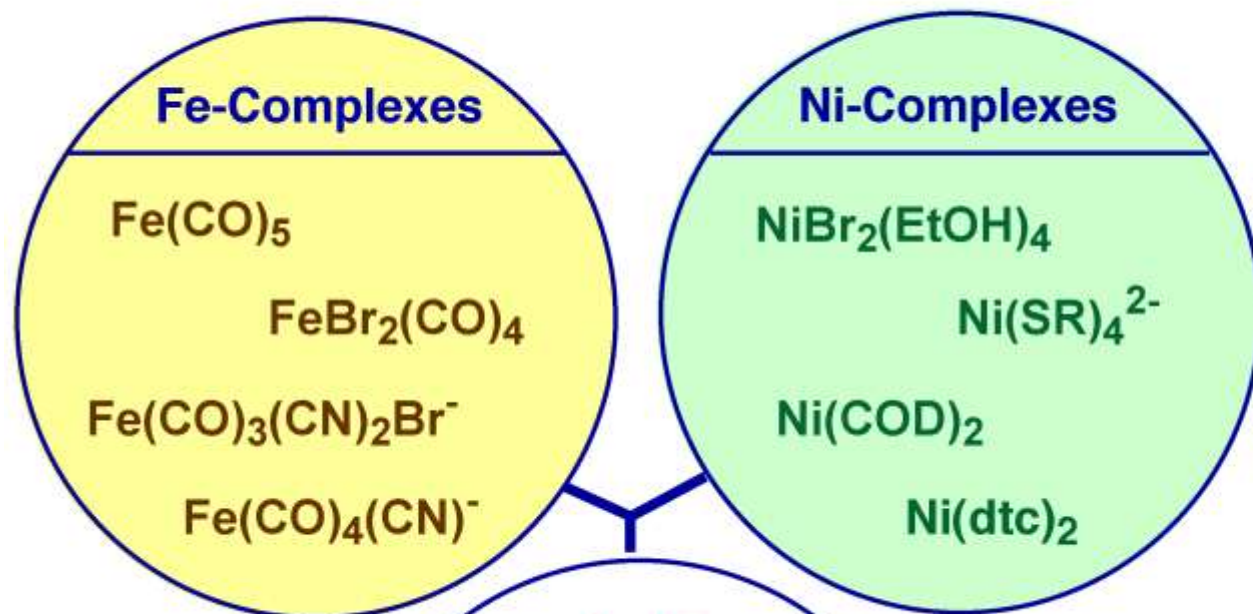
Desulfovibrio gigas

土壌中などに普遍に存在



電子移動にかかわる鉄硫黄クラスター

Strategy for Synthesizing [NiFe] Hydrogenase Models

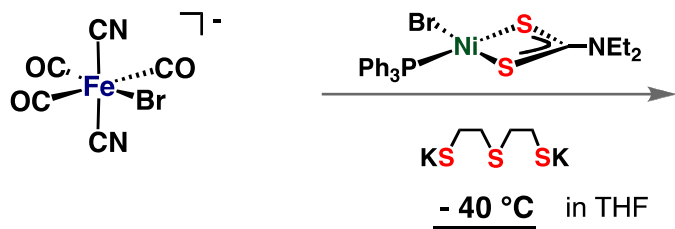


Requirements

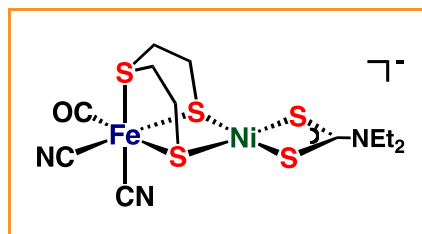
- Fe-Ni Dinuclear Framework
- Thiolate Ligands (bridging, Ni)
- Carbonyls on Fe
- Cyanides on Fe

多様な状態をとる[NiFe]型ヒドロゲナーゼ活性中心のモデル錯体

酸化型活性中心のモデル



合成錯体

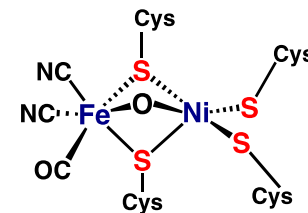


Fe(II) Ni(II)

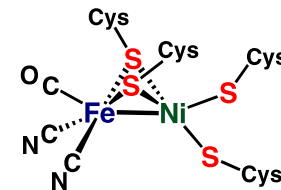
ヒドロゲナーゼのIRスペクトルを再現

ヒドロゲナーゼ

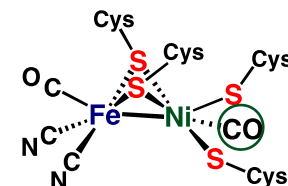
Oxidized Form



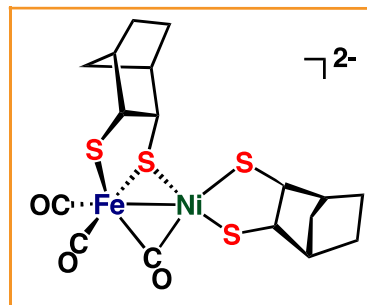
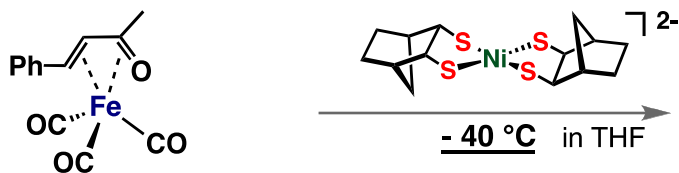
Reduced Form



Reduced CO-Bound Form

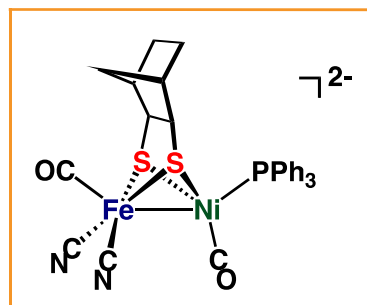


還元型活性中心のモデル



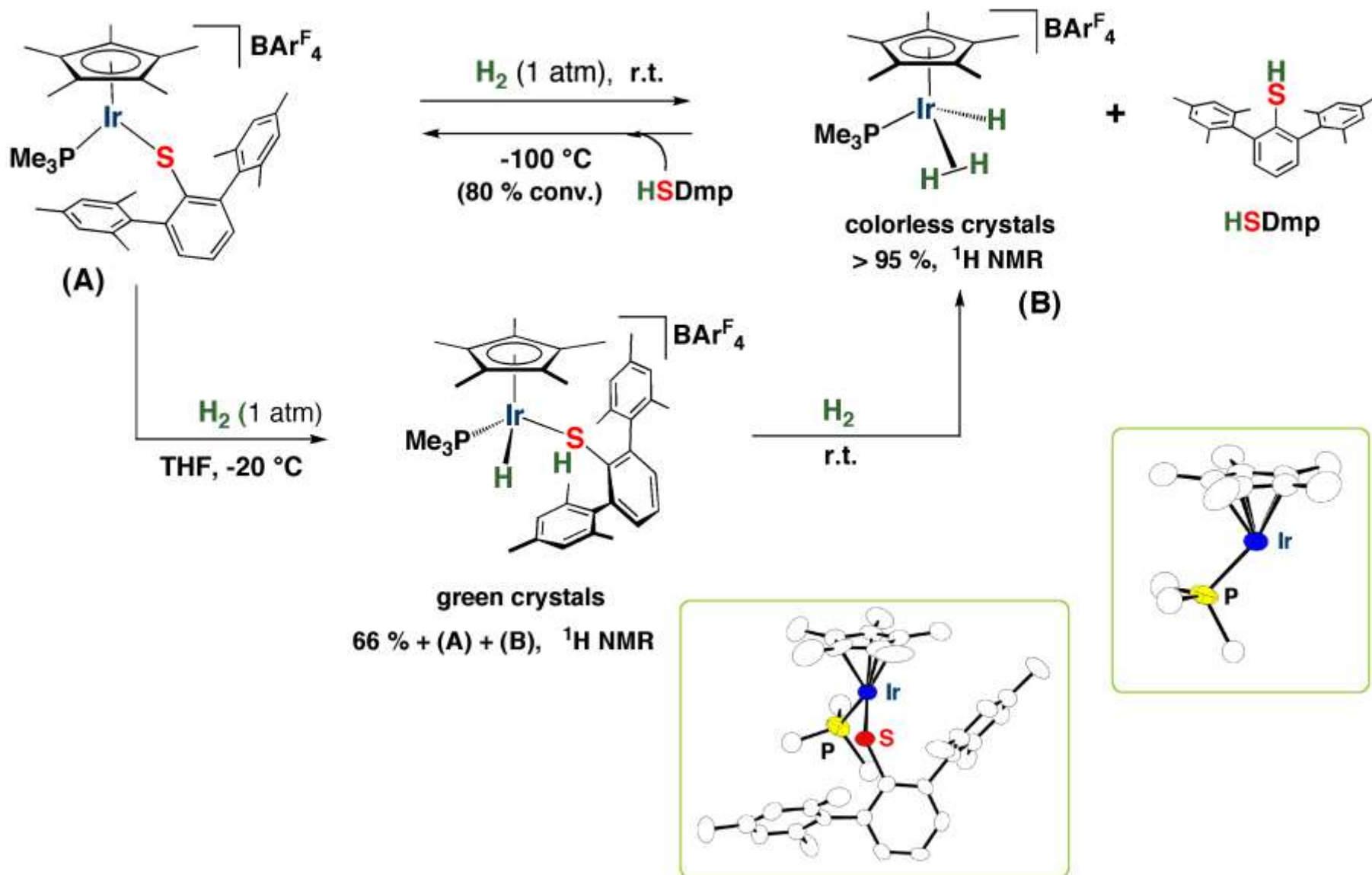
Fe(0) Ni(II)

CO結合型活性中心のモデル

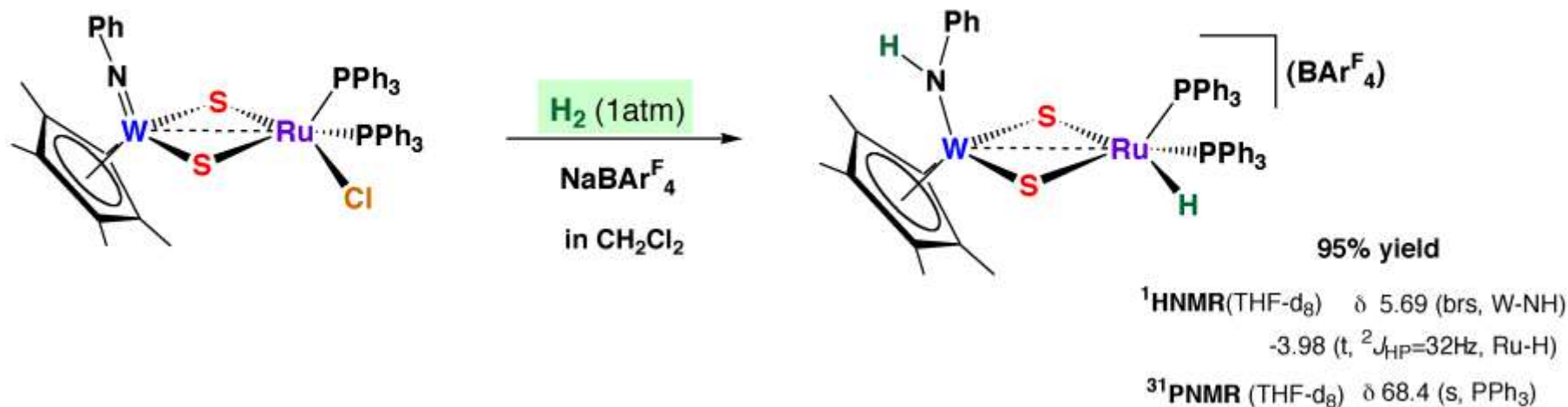
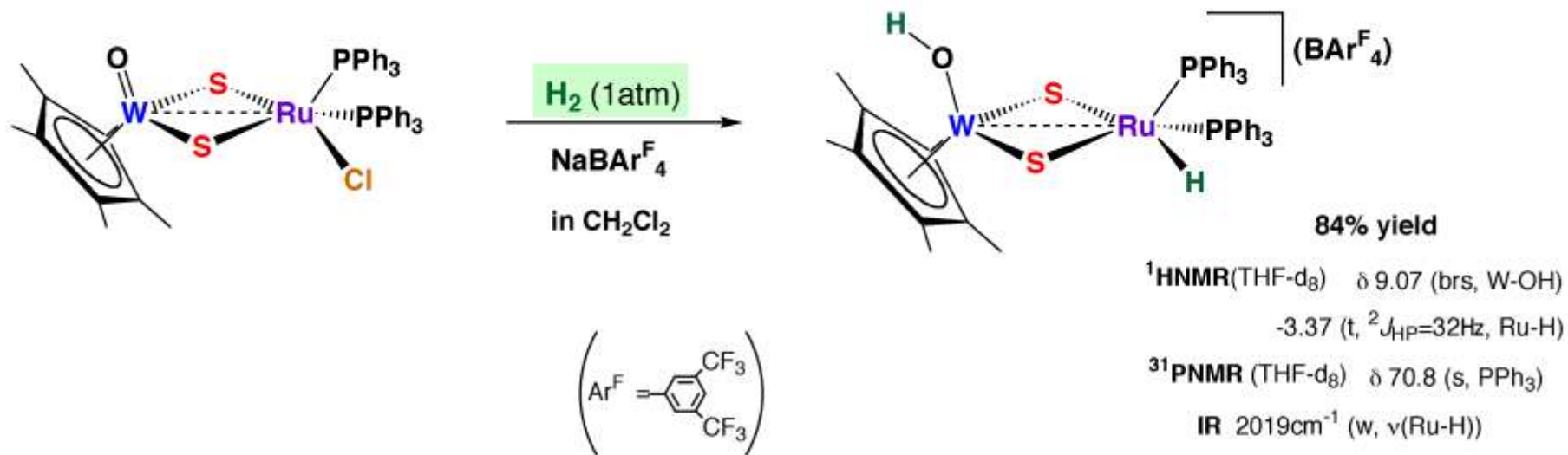


Fe(II) Ni(0)

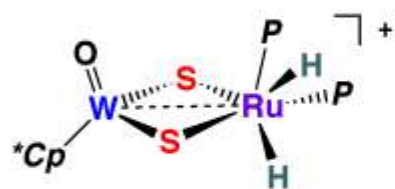
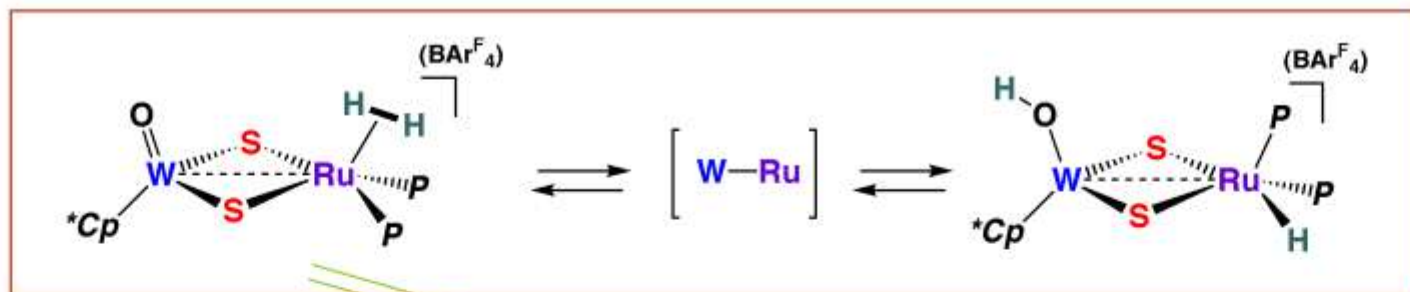
Reaction of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SDmp})\text{PMe}_3]^+$ with H_2



Activation of Dihydrogen Molecule Promoted by the W-Ru Complexes



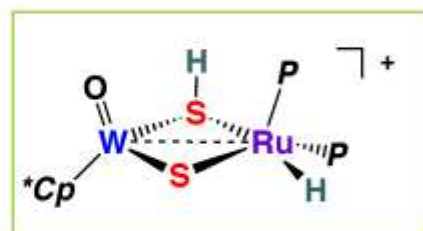
Reaction Pathways for H₂ Heterolysis



high barrier
E_a = 29.2 kcal/mol

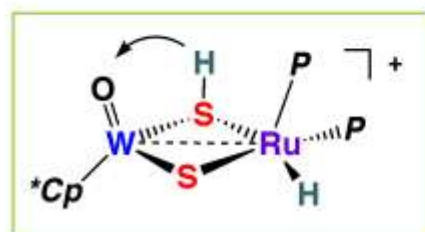


low barrier
6.1 / 8.4 kcal/mol

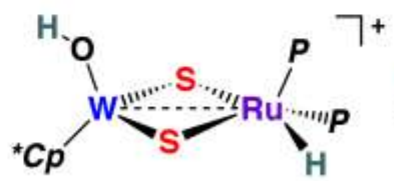


with/without solvent effect

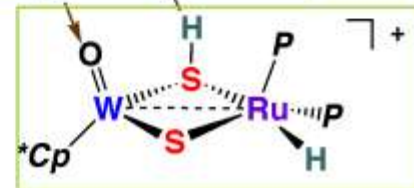
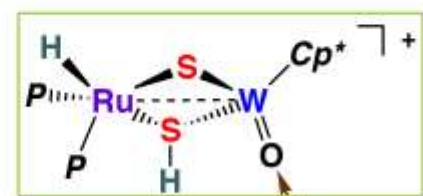
P = PMe₃



high barrier
33.8 / 35.9

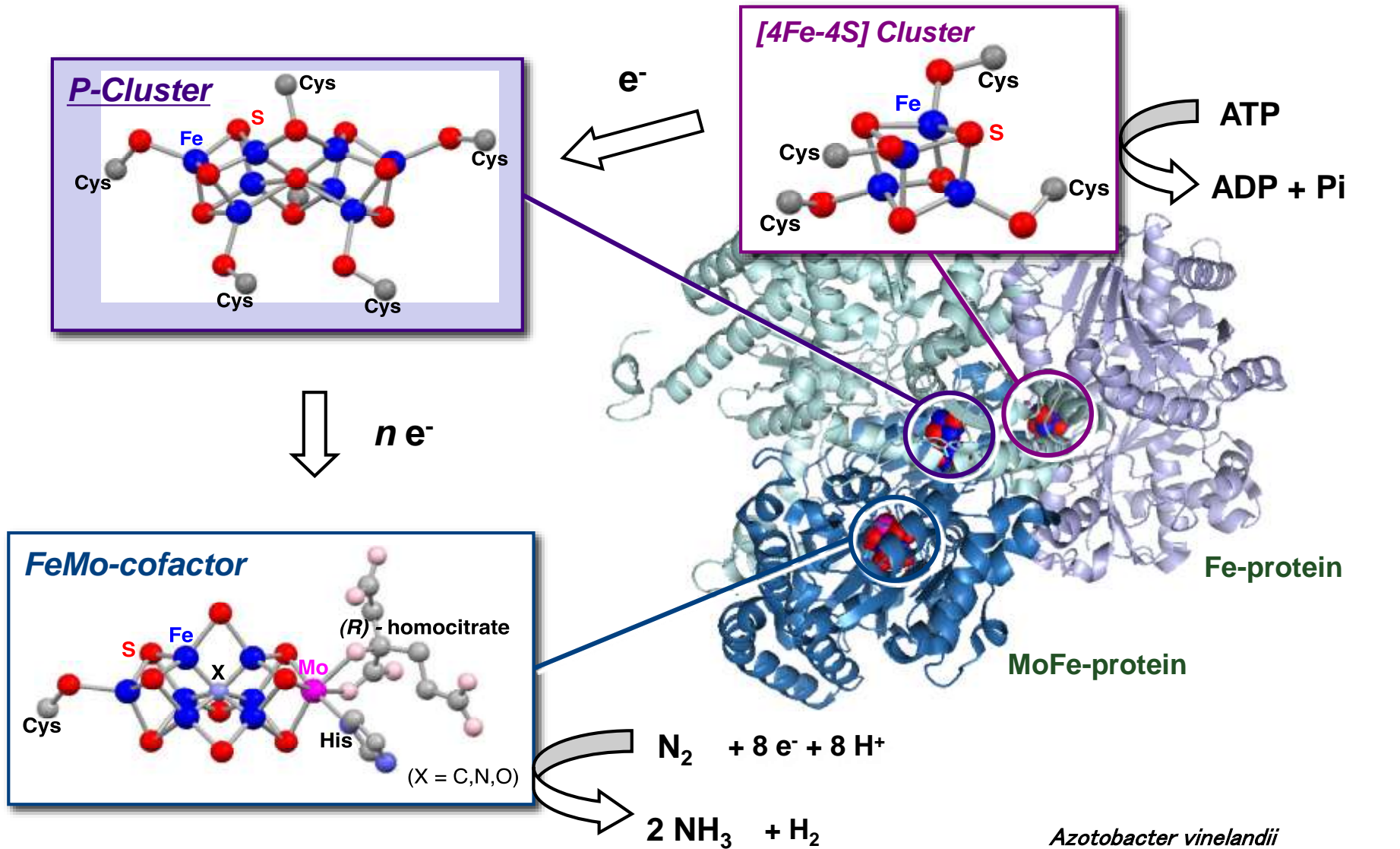


low barrier
9.2 / 9.6



27.8 / 2.56 kcal/mol

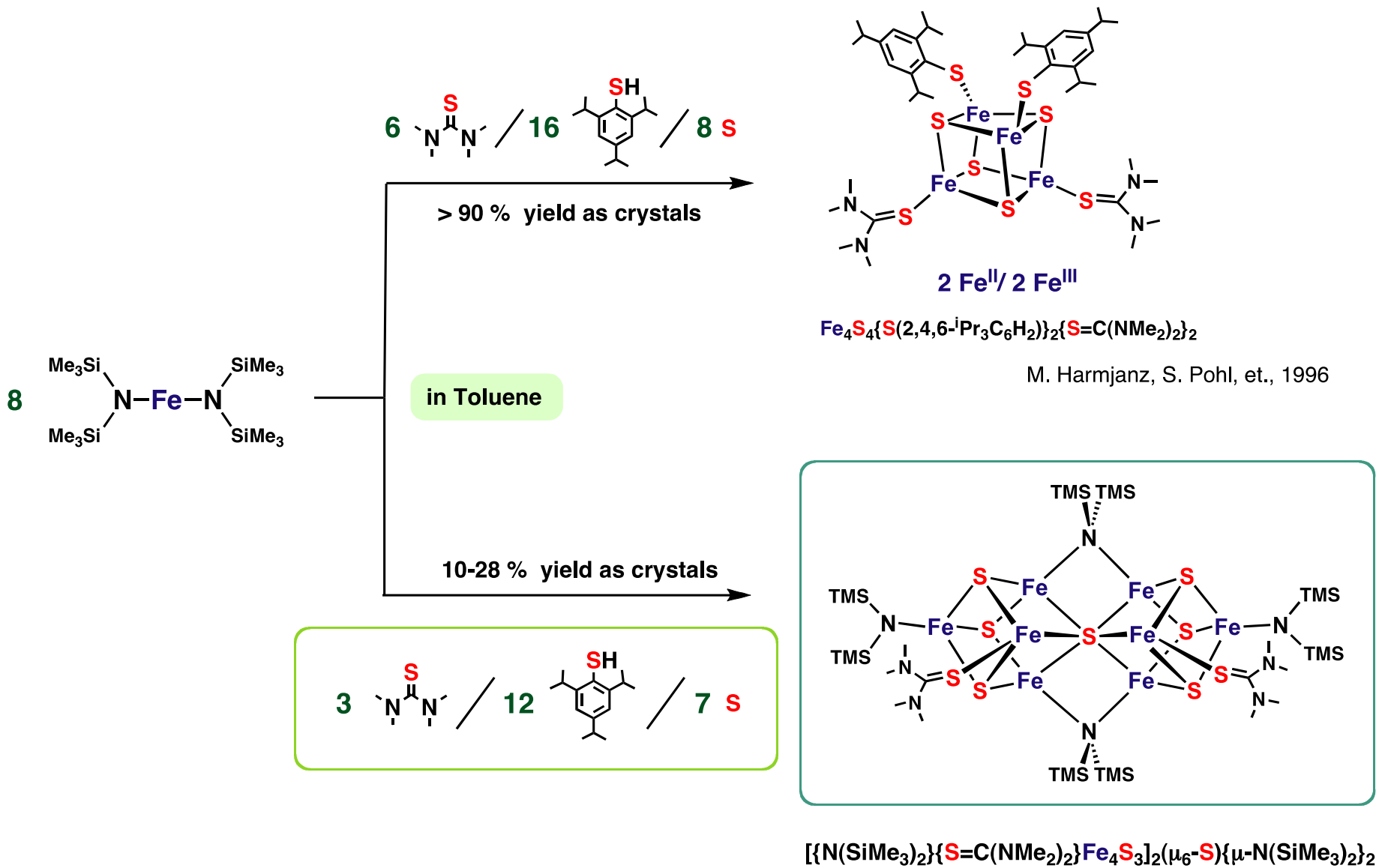
The Electron Transfer System of Nitrogenase



Azotobacter vinelandii

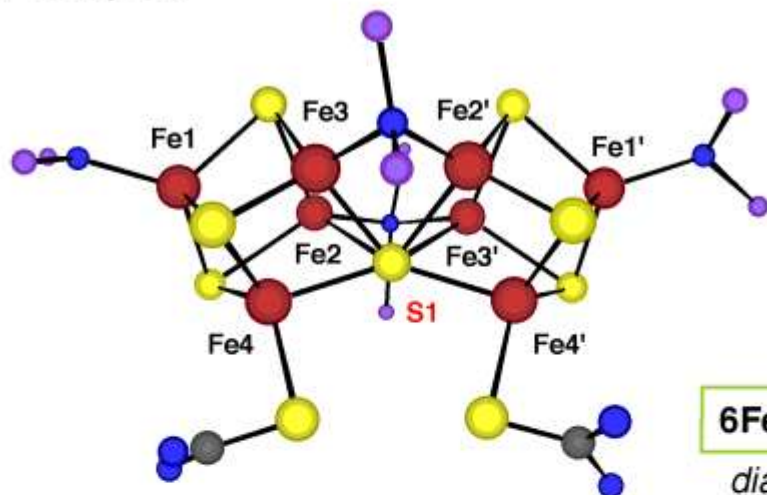
D. C. Rees, et al. *Science*, **297**, 1696 (2002)

Cluster Synthesis in a Non-polar Solvent and Formation of a [8Fe-7S] Cluster



Bond Distances (Å)

Our Complex



Fe4-S1-Fe4' 143.7°

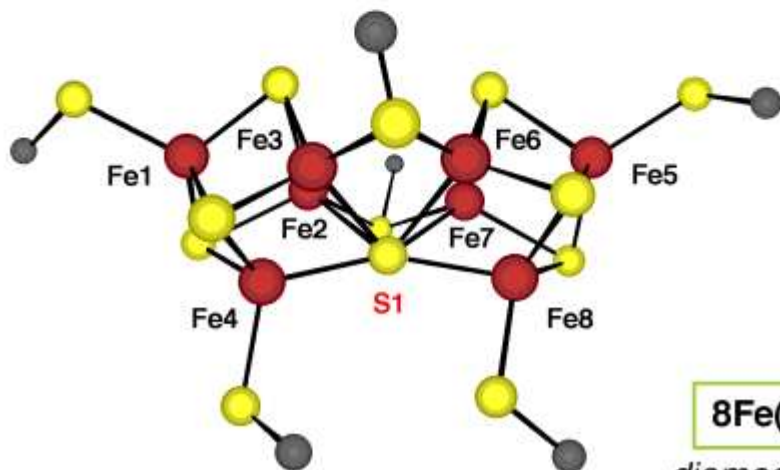
	Fe2	Fe3	Fe4
S1	2.3719(7)	2.3969(7)	2.3489(5)

other Fe-S (core) av. 2.285

	Fe2	Fe3	Fe4
Fe1	2.8150(6)	2.8263(7)	2.7346(6)
Fe2	-----	2.7026(6)	2.6433(6)
Fe3	-----	-----	2.6507(6)

Fe2-Fe3' 2.7903(6)

P-cluster (P^N)



Fe4-S1-Fe8 155.6°

	Fe2	Fe3	Fe4	Fe6	Fe7	Fe8
S1	2.48	2.40	2.45	2.42	2.43	2.45

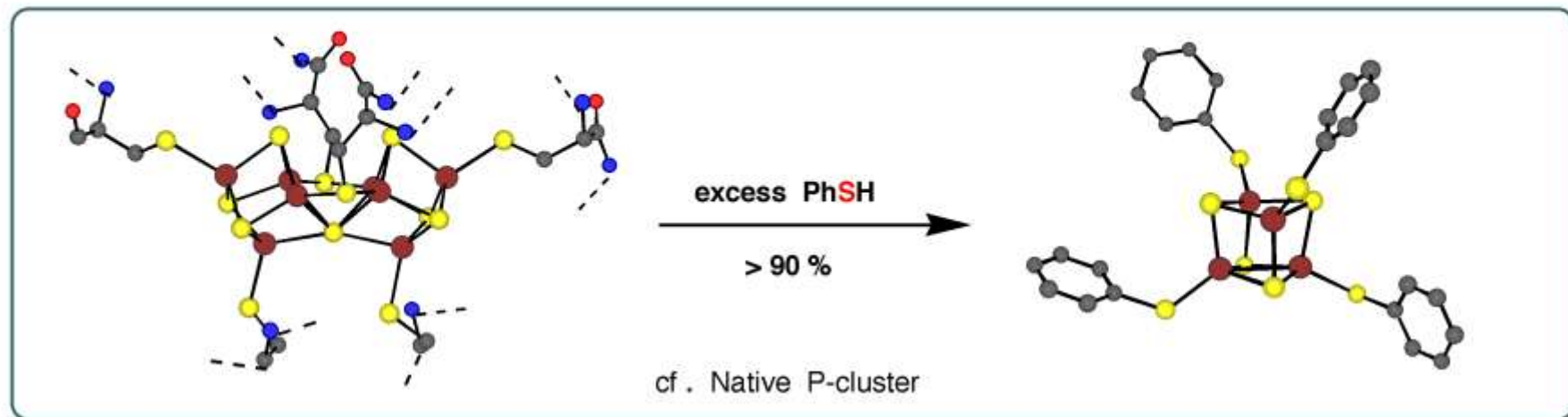
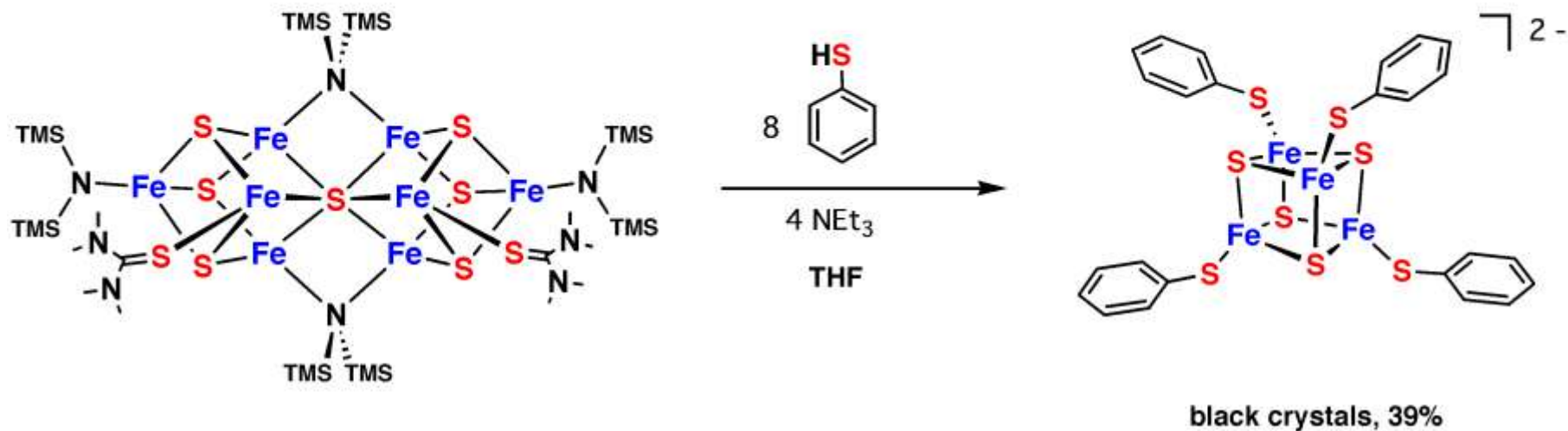
other Fe-S (core) av. 2.31

	Fe2	Fe3	Fe4	Fe6	Fe7	Fe8
Fe1	2.75	2.69	2.80	Fe5 2.81	2.76	2.89
Fe2	-----	2.60	2.52	Fe6 -----	2.55	2.54
Fe3	-----	-----	2.61	Fe7 -----	-----	2.53

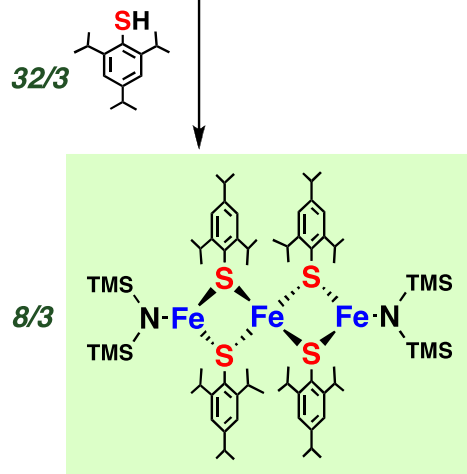
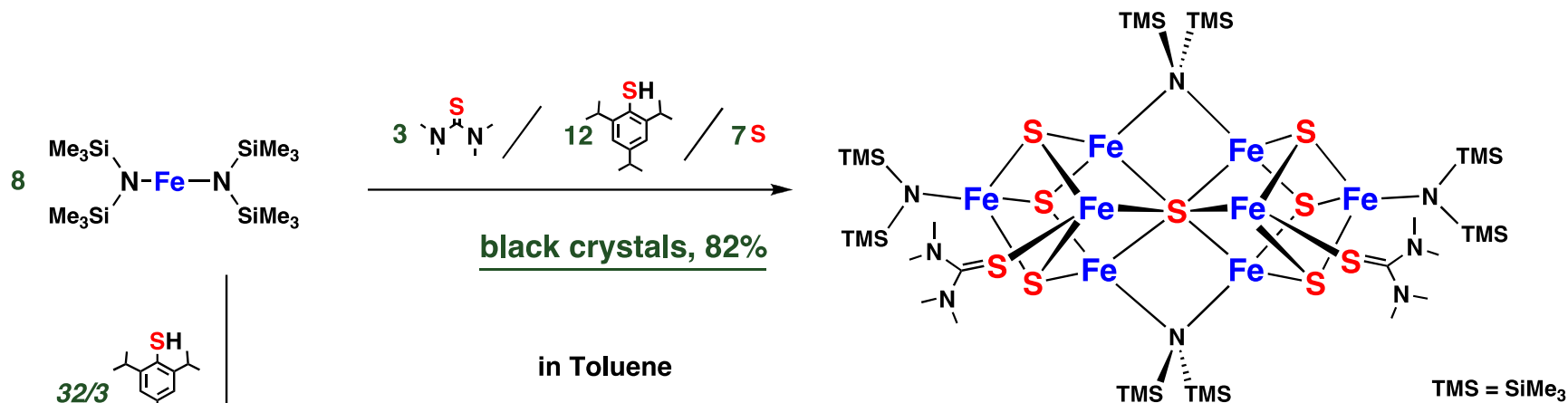
Fe2-Fe7 2.93

Fe3-Fe6 2.89

Fragmentation of the [8Fe-7S] Cluster



High Yield Synthesis of the P-Cluster Inorganic Core



Fe₃{N(SiMe₃)₂}₂{S(2,4,6-iPr₃C₆H₂)₂}₄ P. P. Power (1995)

EPR : Silent (X-band, 4 K, 1mW, 5 mM in toluene)

IR (Nujol, cm⁻¹)

1556, 1259, 1108 (S=C(NMe₂)₂)

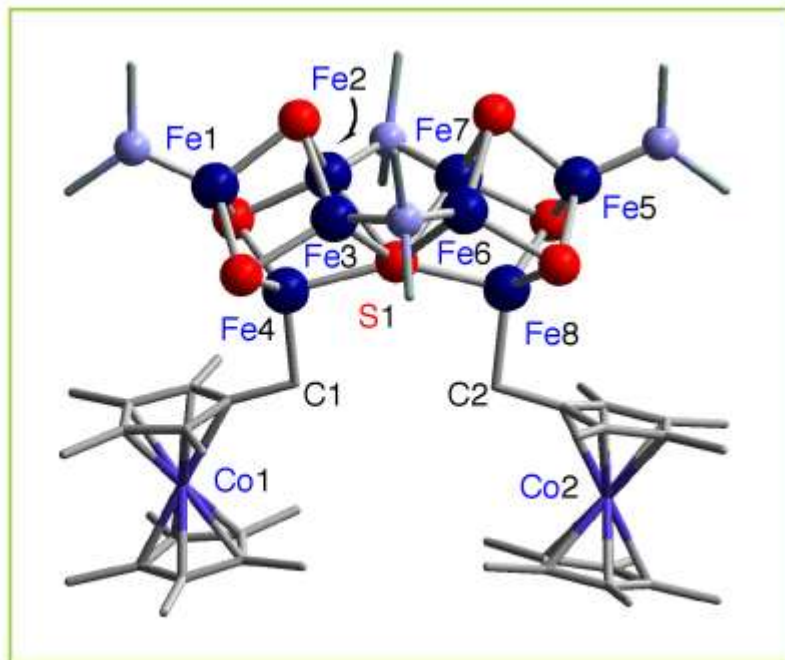
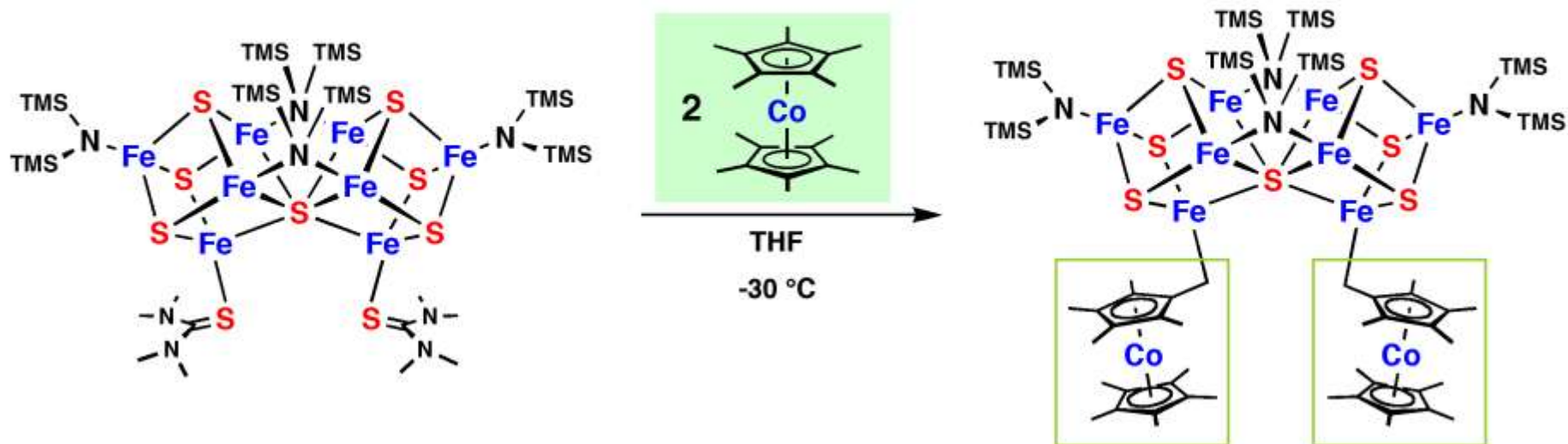
948, 933, 844 (N(SiMe₃)₂)

Anal. Calcd for C₄₁H₁₀₄N₈Si₈S₉Fe₈

C : 29.50 H : 6.28 N : 6.71

Found C : 29.65 H : 5.97 N : 6.25

C-H Bond Cleavage of Cp*₂Co by the Fe₈S₇ Cluster



Selected Bond Distances (Å) and Angles (°)

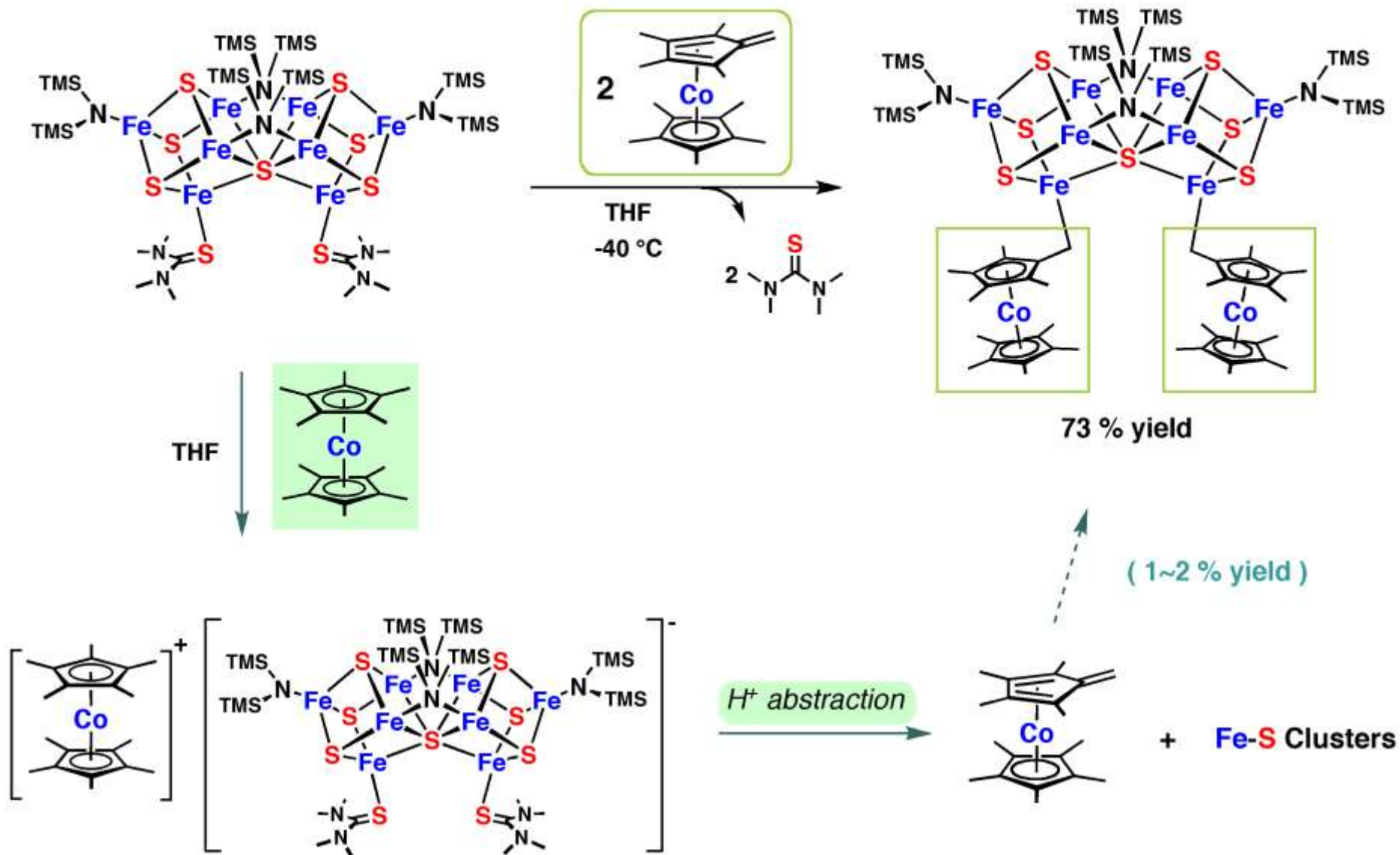
	Fe2	Fe3	Fe4
Fe1	2.7954(18)	2.7918(17)	2.7635(17)
Fe2		2.6930(18)	2.6388(17)
Fe3			2.6247(17)

$$\text{Fe2-Fe7} = 2.7376(15) \quad \text{Fe4-C1} = 2.110(8)$$

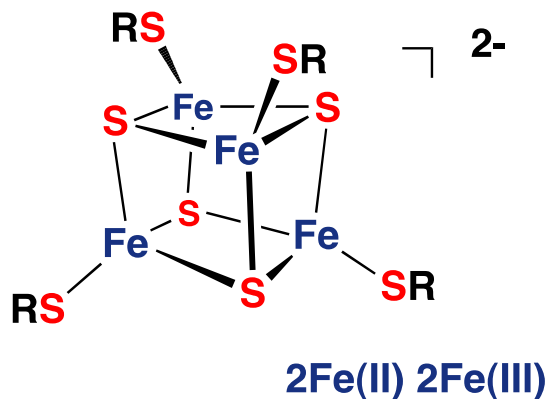
$$\text{Fe3-Fe6} = 2.7381(15) \quad \text{Fe8-C2} = 2.127(7)$$

$$\text{Fe4-S1-Fe8} = 150.65(9)$$

C-H Bond Cleavage of Cp*₂Co by the Fe₈S₇ Cluster



Thermodynamically Stable $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ Cluster Core



Ferredoxin

Fe(II)3Fe(III)



2Fe(II)2Fe(III)

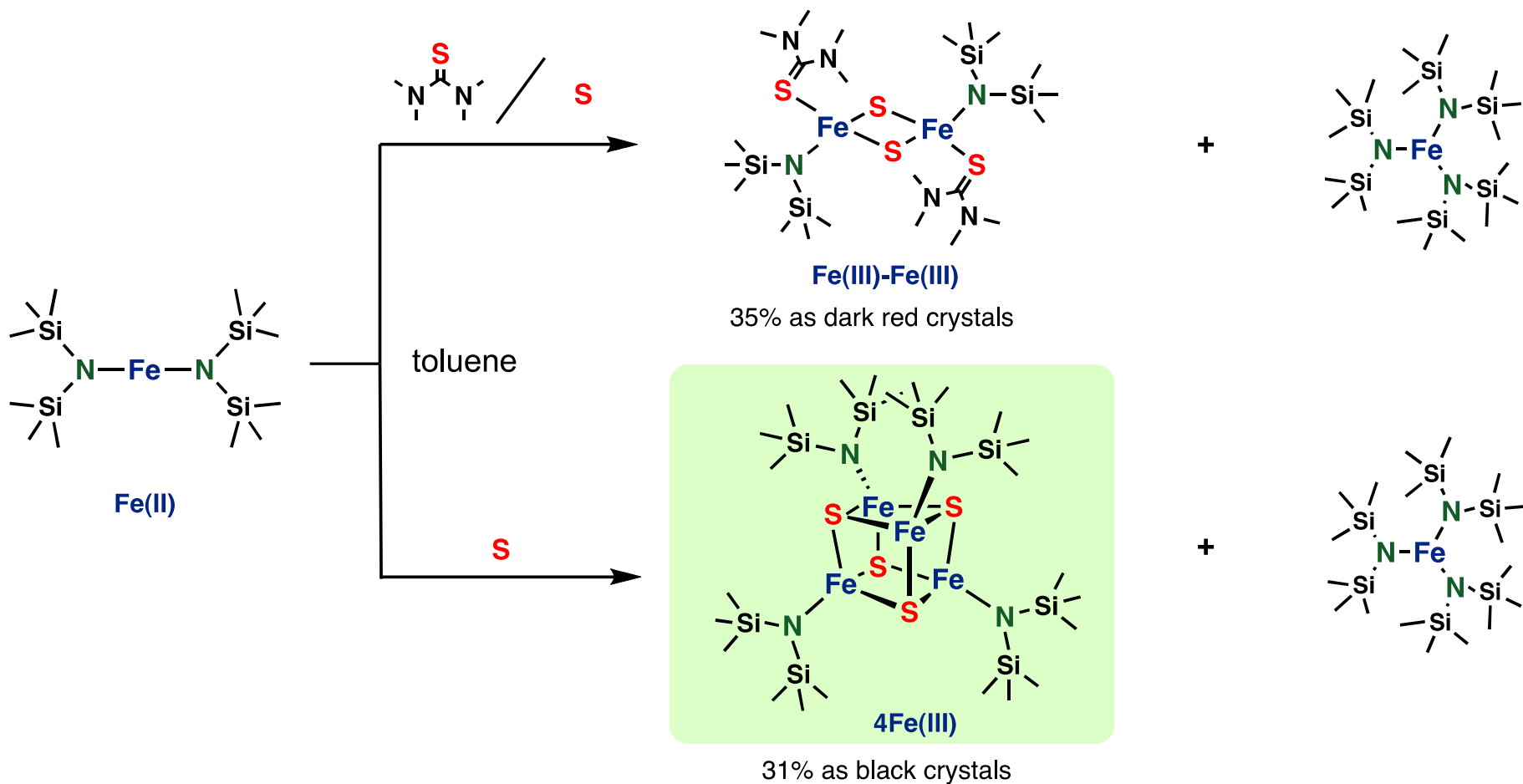


3Fe(II) Fe(III)

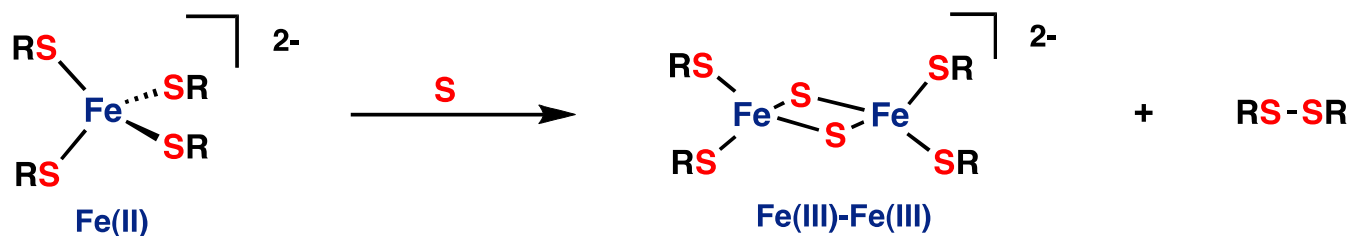
- * *How rigid/flexible is the cubane core structure ?*
- * *How stable/variable is the 2Fe(II)2Fe(III) electronic configuration ?*

HiPIP: Fe(II)3Fe(III) State (1 model cluster)

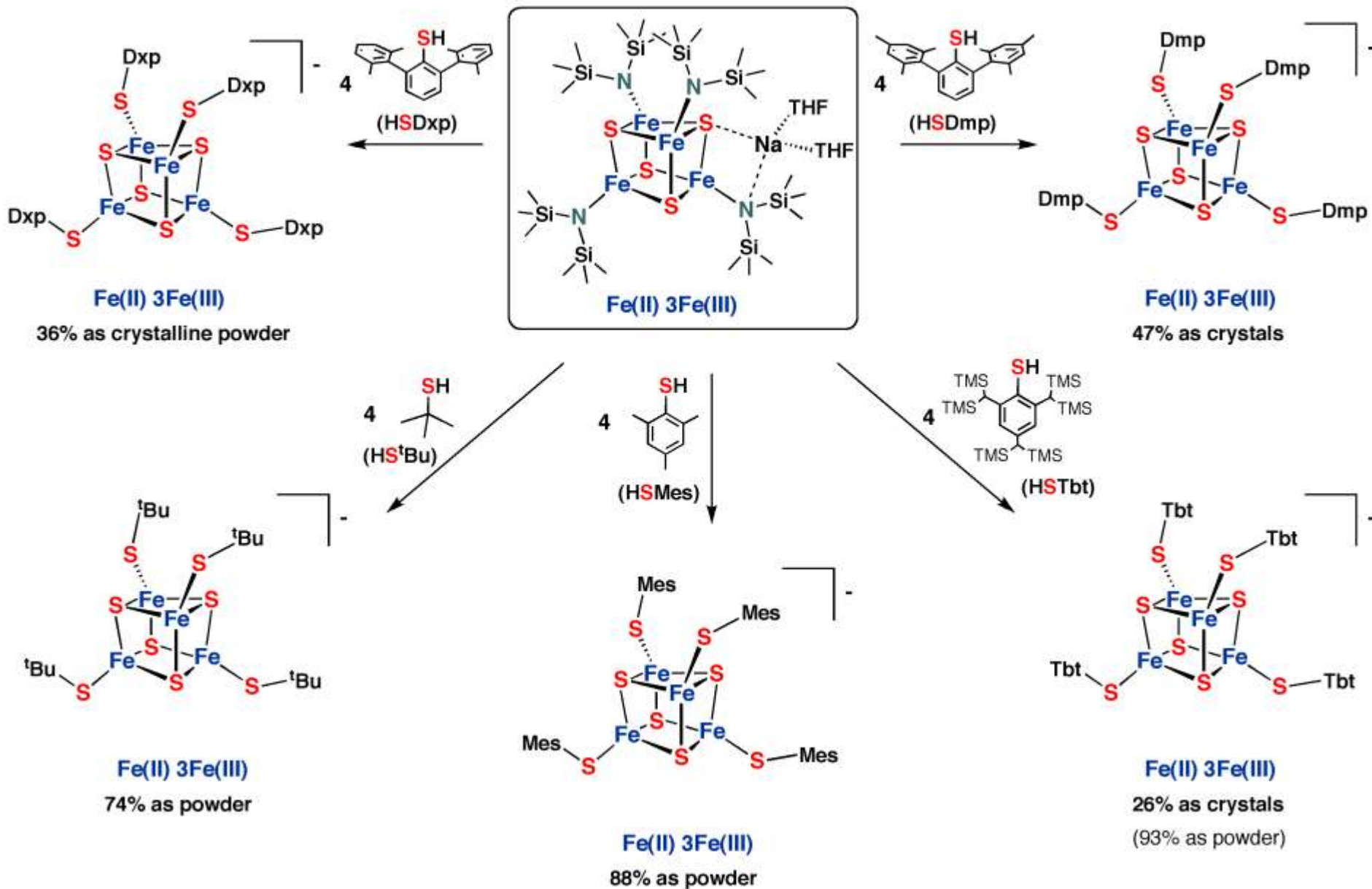
Synthesis of Amide-ligated [2Fe-2S] and [4Fe-4S] Clusters



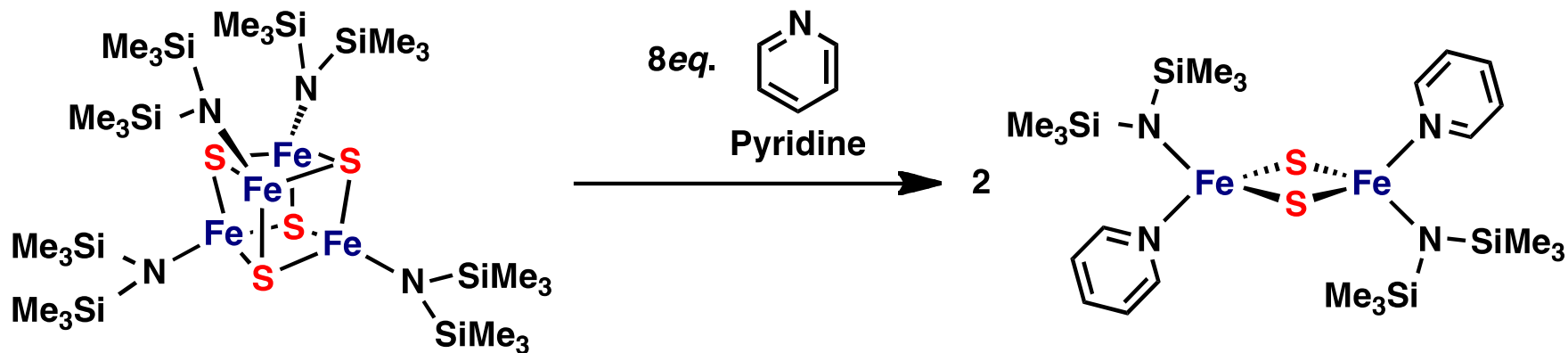
Y. Ohki, K. Tatsumi, 2005



Synthesis of HiPIP Models (Fe(II) 3Fe(III) Clusters)



Splitting of [4Fe-4S] Cubane into Two [2Fe-2S] Clusters



Fe(III)-Fe(III)

90% yield

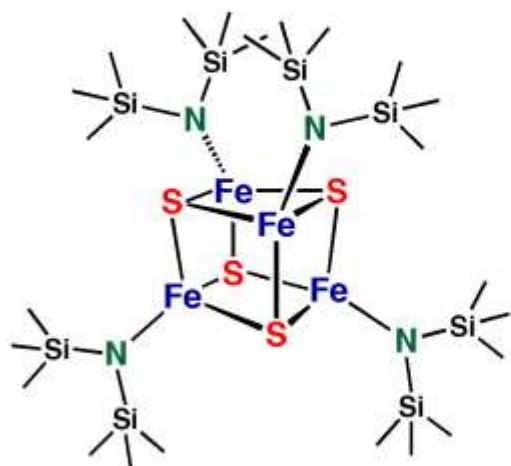
triclinic *P*-1(#2)
 $R_1/wR_2 = 0.0269/0.0723$
GOF = 1.056

Selected Bond Distances (Å)

Fe-Fe	2.7444(6)
ave. Fe-S	2.2056(10)
Fe-N (amide)	1.9313(15)
Fe-N (pyridine)	2.1126(17)



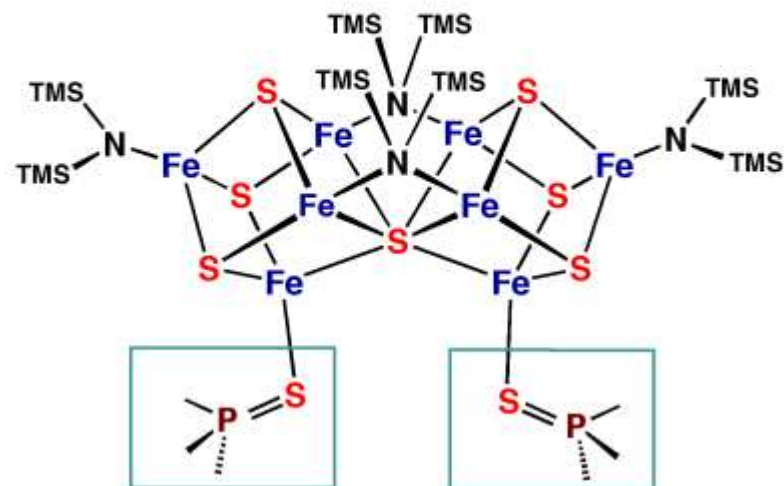
Reductive Coupling of All-Ferric [4Fe-4S] Cluster



4Fe(III)

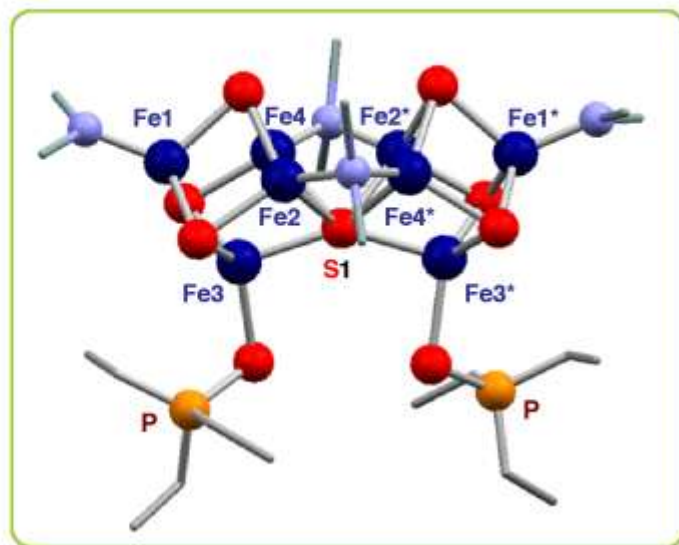
1 eq. PEt₃

toluene, rt



6Fe(II) 2Fe(III)

29% as crystals



$R_1 = 0.0431$
 $wR_2 = 0.1255$
 GOF = 0.997

Selected Bond Distances (Å)

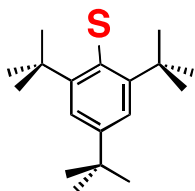
Fe-Fe	2.6521(5)-2.8075(5)
Fe-(μ^3 -S)	2.2578(10)-2.3030(9)
Fe-S1	2.3510(4)-2.4006(7)
Fe-N (terminal)	1.915(2)
Fe-N (bridged)	2.059(2)
Fe-S (terminal)	2.3445(9)
P-S	1.9966(13)

Coordinatively Unsaturated Iron Complexes of Bulky Thiolates

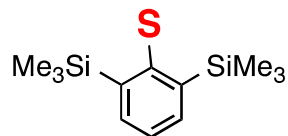
S*Tip*



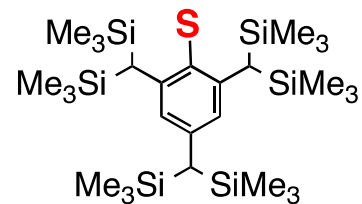
S*Mes**



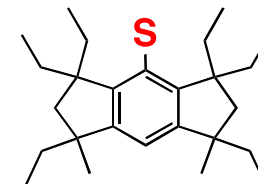
S*Btp*



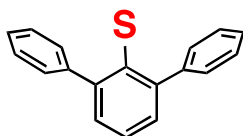
S*Tbt*



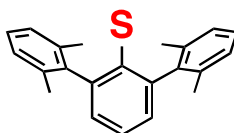
S*Eind*



S*Dpp*



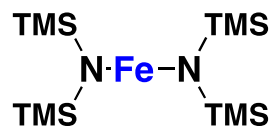
S*Dxp*



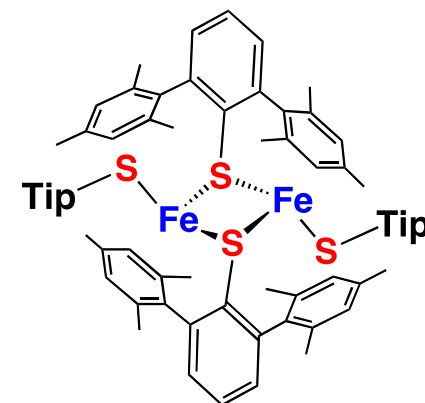
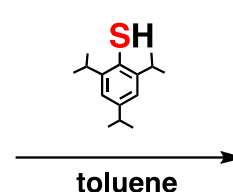
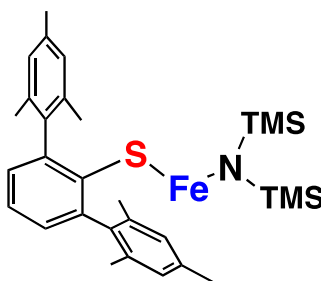
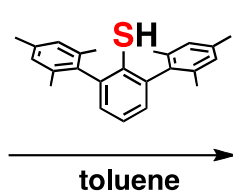
S*Dmp*



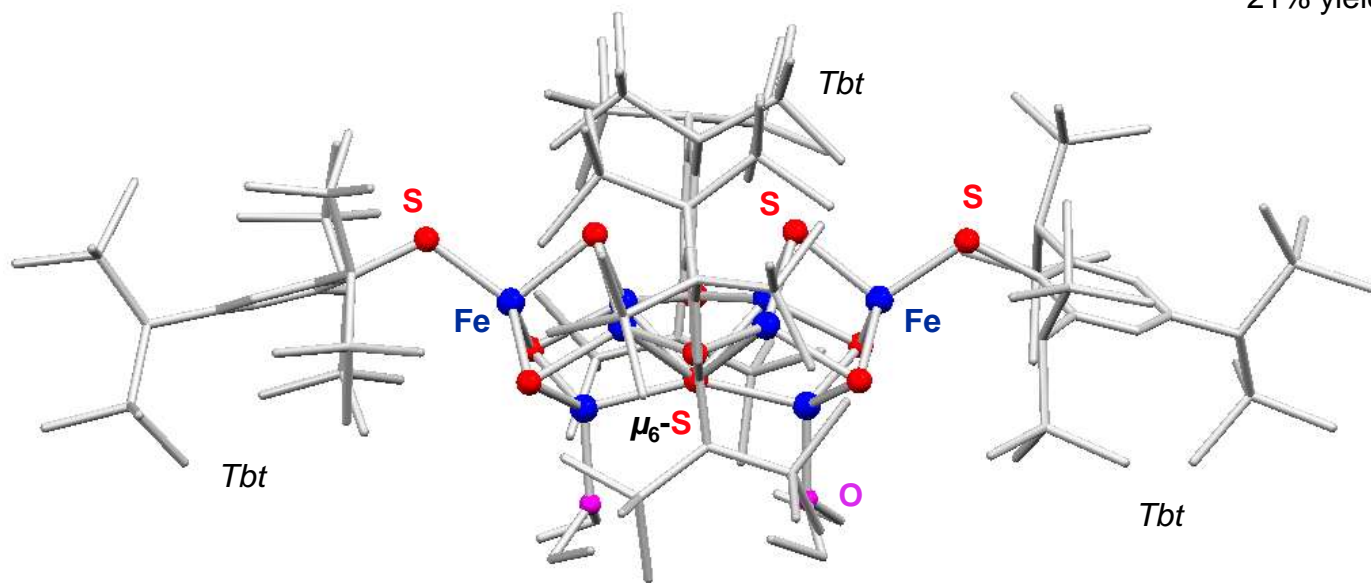
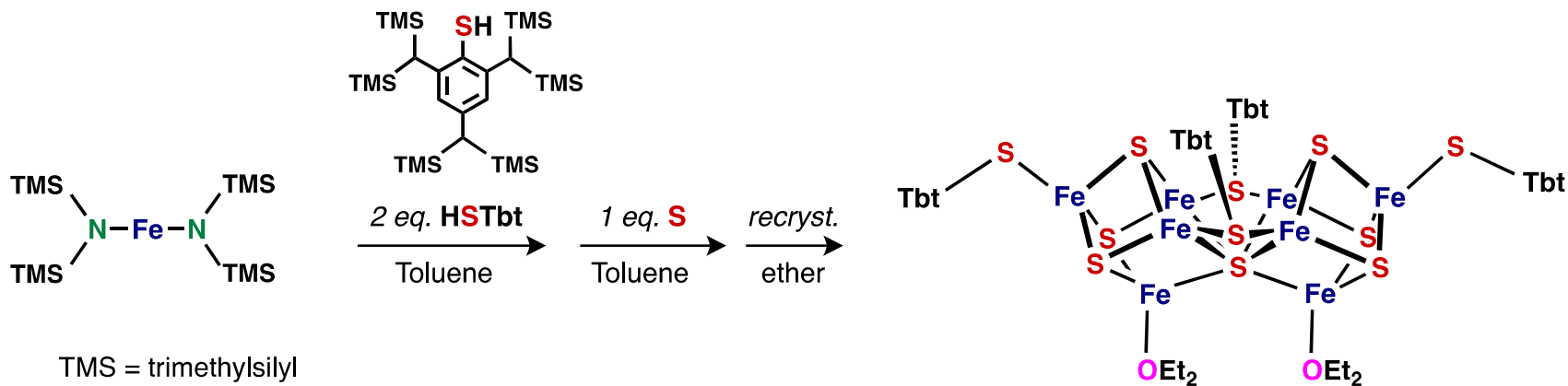
S*Btip*



TMS = SiMe₃

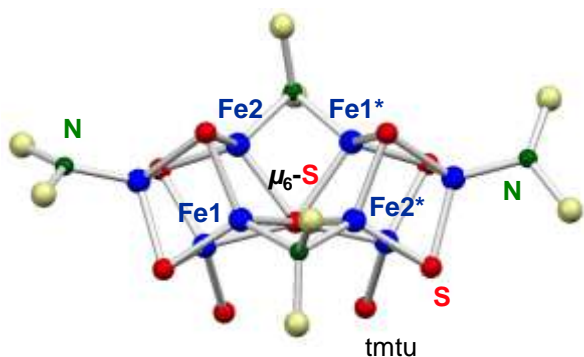


Synthesis of a Better Fe₈S₇ Cluster Model of P^N

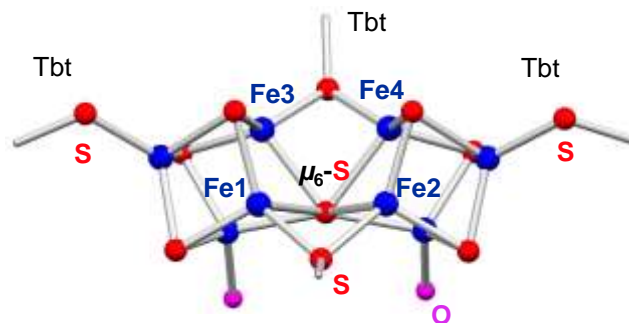


Triclinic *P*-1 (#2)
 $R_1/wR_2 = 0.1142 / 0.4176$
GOF = 1.182

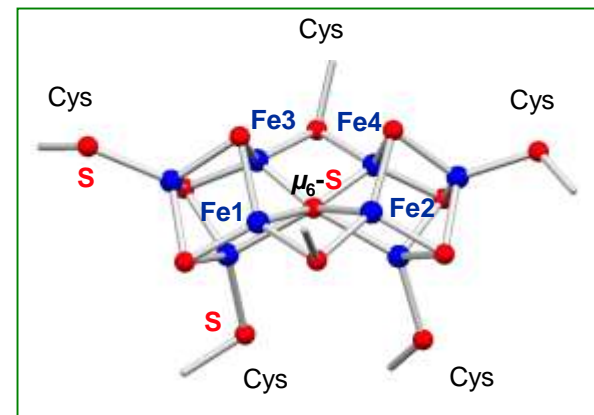
Structural Comparison with P^N



2Fe(III), 6Fe(II)



2Fe(III), 6Fe(II)



Nitrogenase P^N

8Fe(II)

Bond Distances(Å) and Angles (°)

Fe1–Fe2* : 2.7903(6)

Fe–N(amide)_{terminal} : 1.919(3)

Fe–N(amide)_{bridge} : 2.059(2)

Fe–μS–Fe : 143.61(6)

Fe1–Fe2 : 3.010(2)

Fe3–Fe4 : 3.001(2)

Fe–S(Tbt)_{terminal} : 2.215(2), 2.226(3)

Fe–S(Tbt)_{bridge} : 2.293(2)–2.304(3)

Fe–μS–Fe : 151.8(1)

Fe1–Fe2 : 3.03

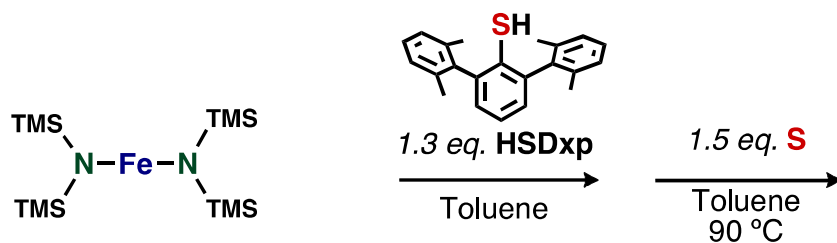
Fe3–Fe4 : 3.05

Fe–S(Cys)_{terminal} : 2.30, 2.40

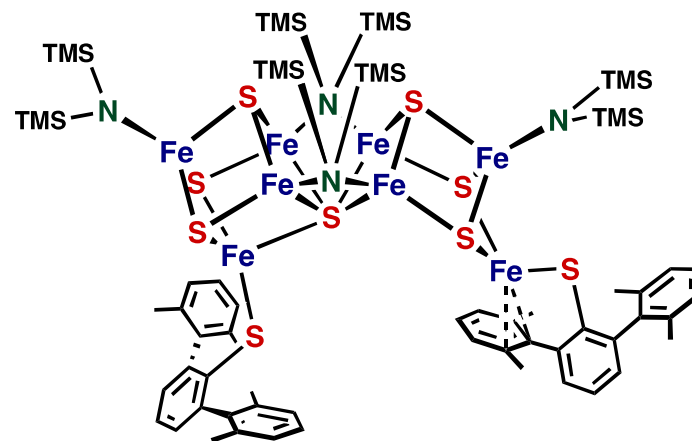
Fe–S(Cys)_{bridge} : 2.24–2.31

Fe–μS–Fe : 155.8

Synthesis of an Fe₈S₇ Cluster Modeling P^{ox}

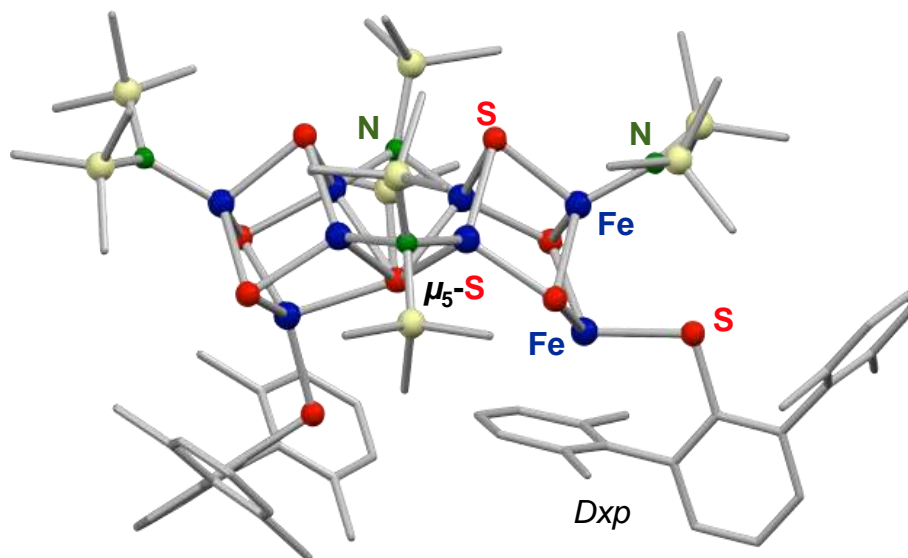


TMS = trimethylsilyl



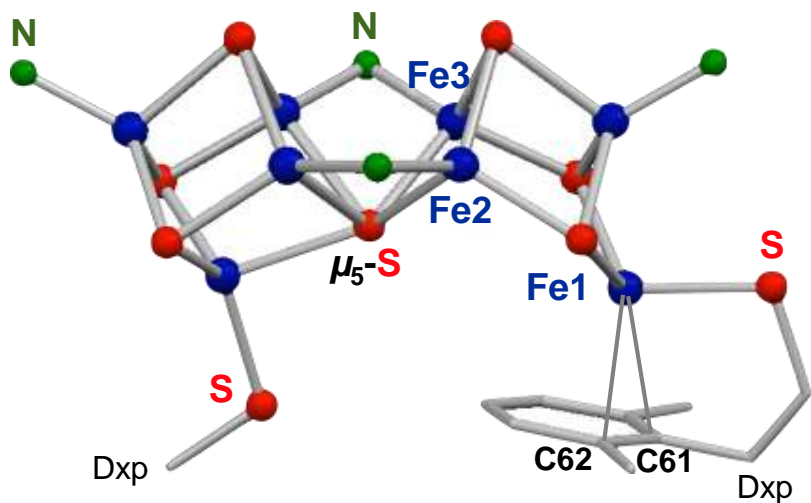
4Fe(II)4Fe(III)

36% yield as black crystals

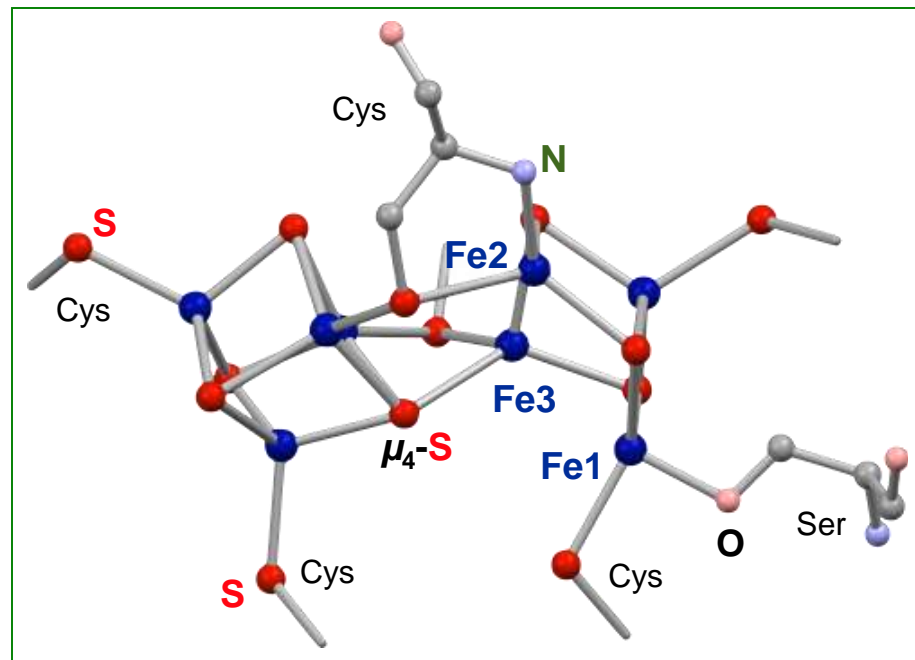


Triclinic *P*-1 (#2)
 $R_1/wR_2 = 0.0508 / 0.1339$
GOF = 1.105

Structural Comparison with P^{Ox}



4Fe(III), 4Fe(II)



Nitrogenae P^{Ox}

2Fe(III), 6Fe(II)

Bond Distances(Å)

Fe1- μ_5 -S : 4.142(1)
Fe1-S(Dxp) : 2.2934(14)
Fe1-C61 : 2.505(5)
Fe1-C62 : 2.472(5)

Fe2- μ_5 -S : 2.3776(11)

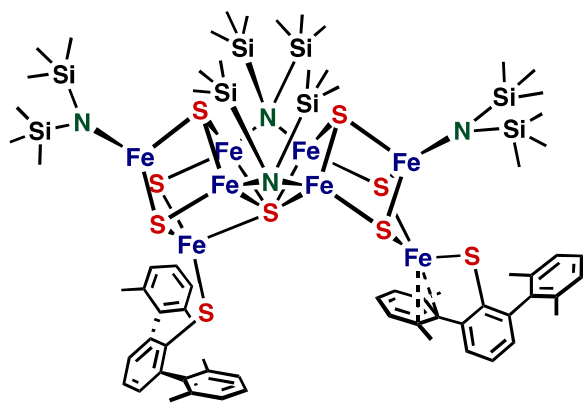
Fe3- μ_5 -S : 2.3573(11)

Fe1- μ_4 -S : 3.96
Fe1-S(Cys) : 2.27
Fe1-O(Ser) : 1.90

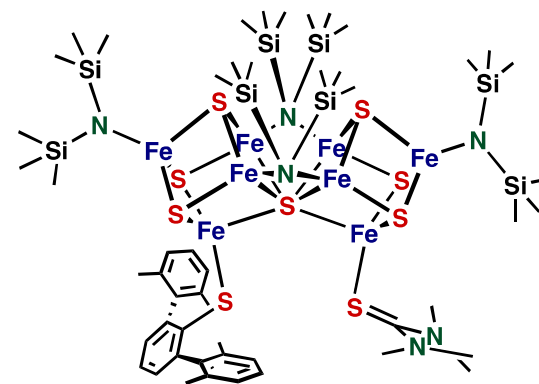
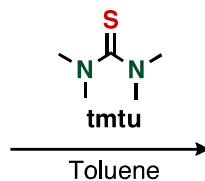
Fe2- μ_4 -S : 3.88

Fe3- μ_4 -S : 2.50

Fe-S Bond Formation of the Cluster



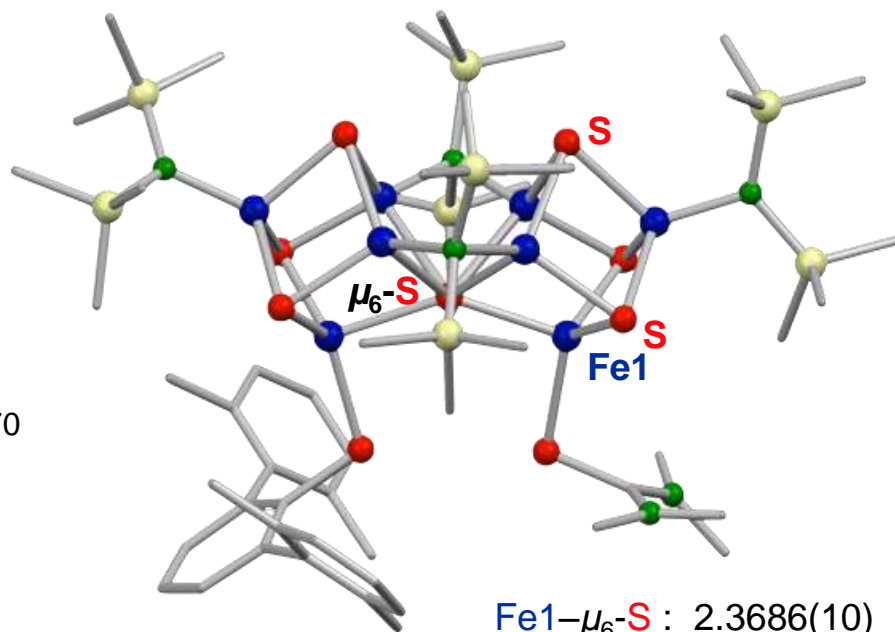
4Fe(III), 4Fe(II)



3Fe(III), 5Fe(II)

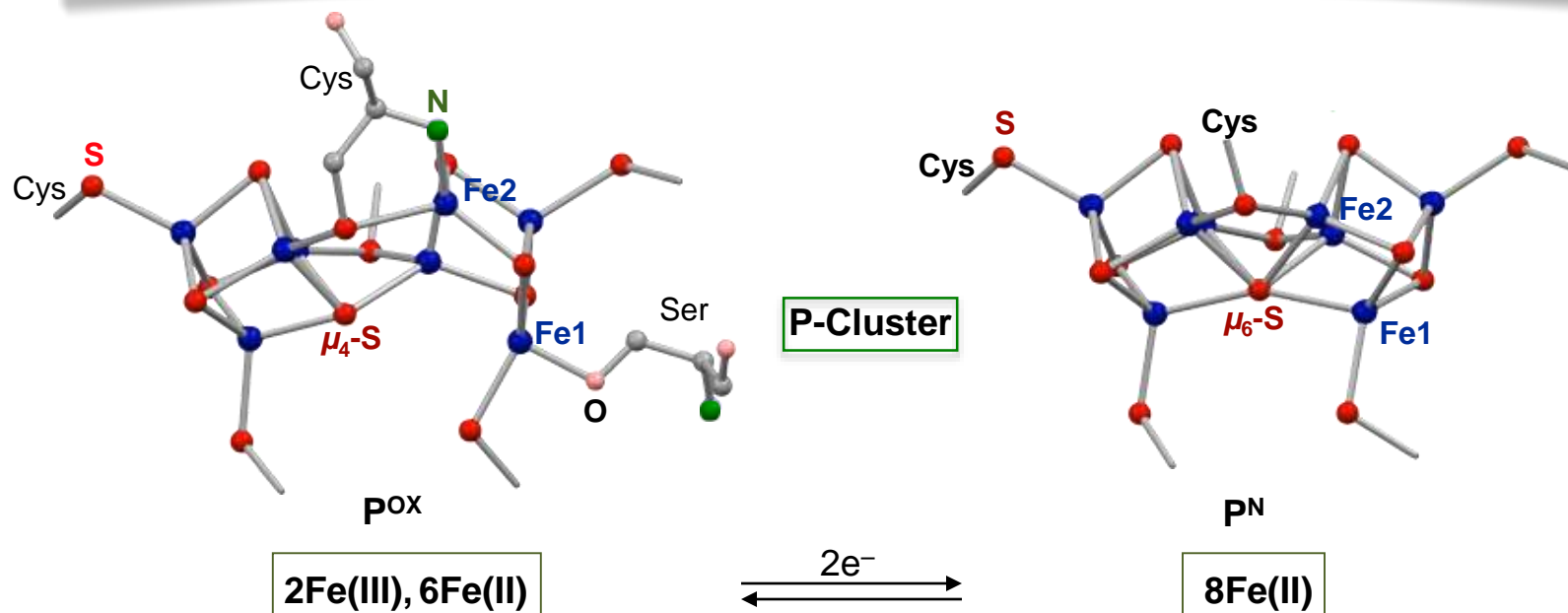
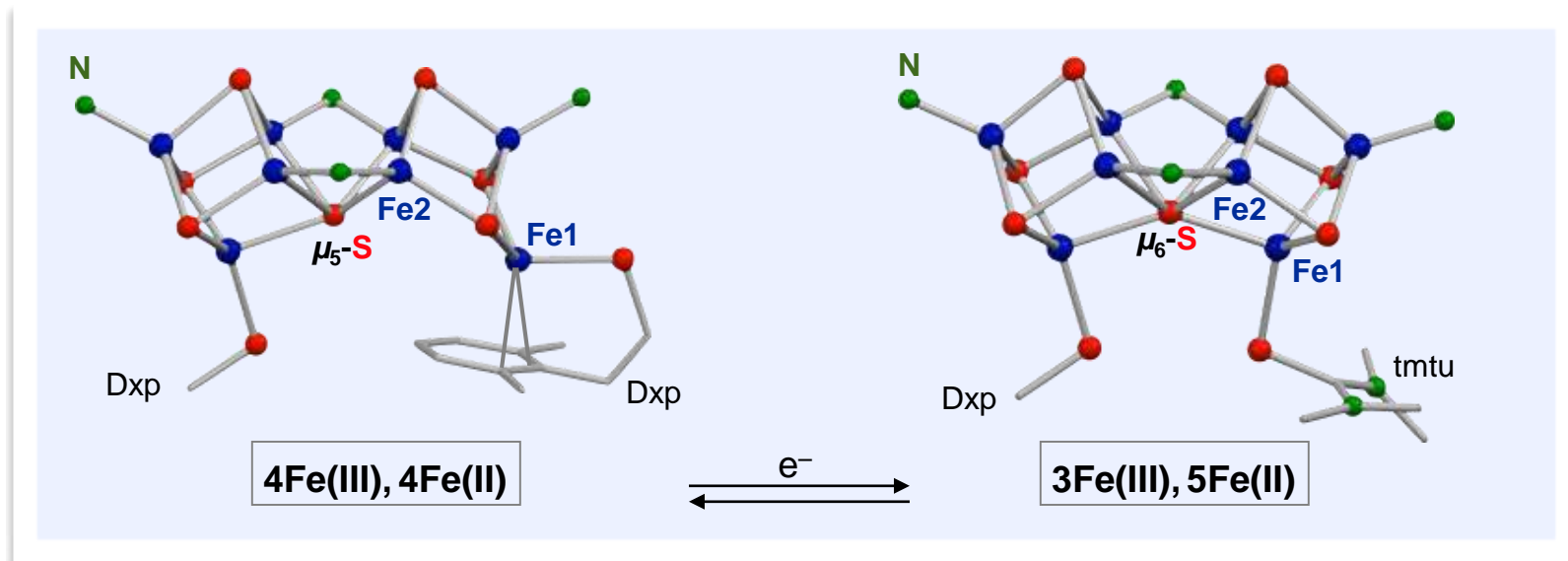
12% yield

Triclinic *P*-1 (#2)
 $R_1 / wR_2 = 0.0475 / 0.1470$
GoF = 1.075

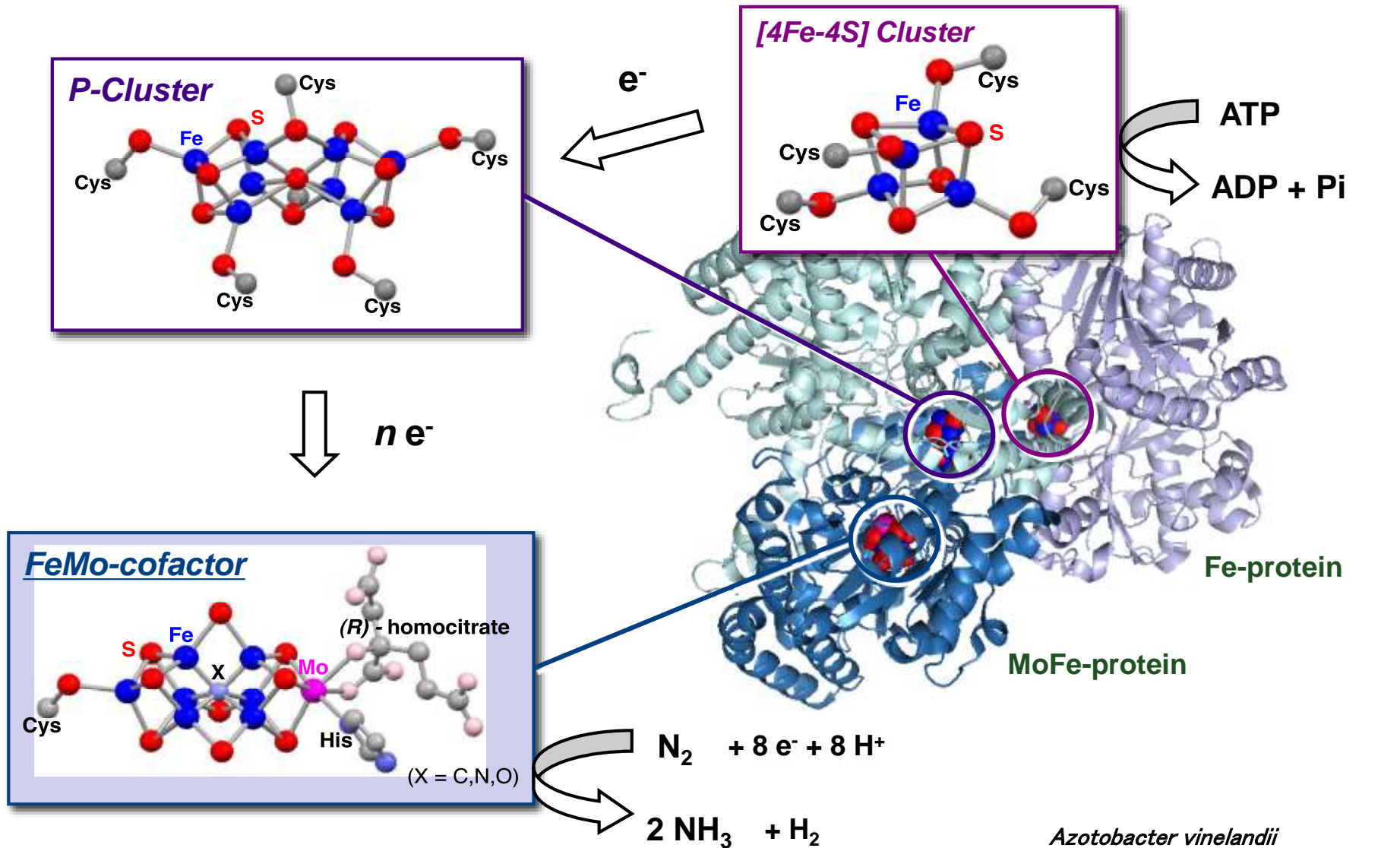


Fe1- μ_6 -S : 2.3686(10)

Changes in Geometry and Oxidation State of the P-Cluster Core



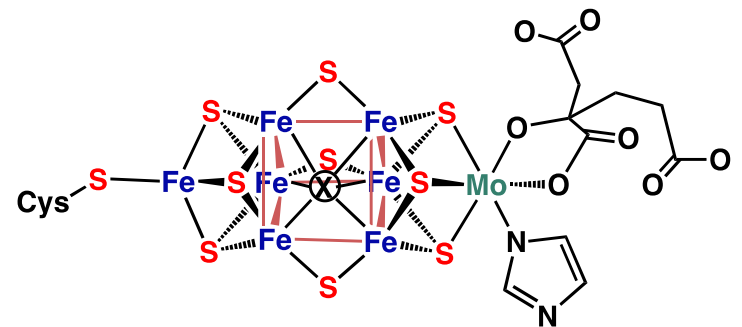
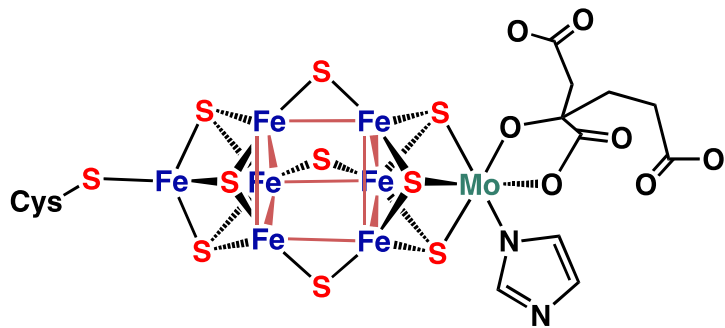
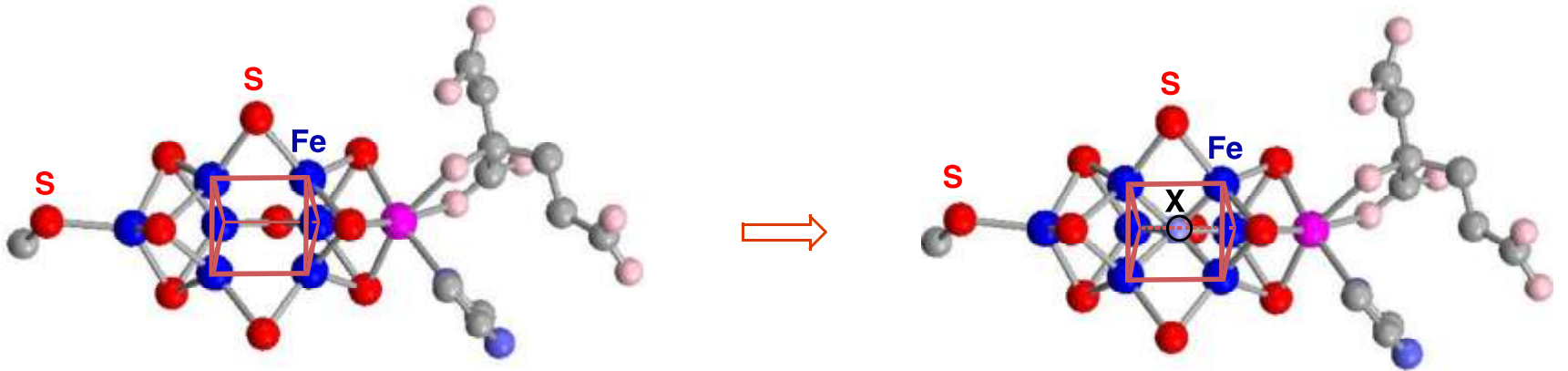
The Electron Transfer System of Nitrogenase



Azotobacter vinelandii

D. C. Rees, et al. *Science*, **297**, 1696 (2002)

The Cluster Core Structure of FeMo-co



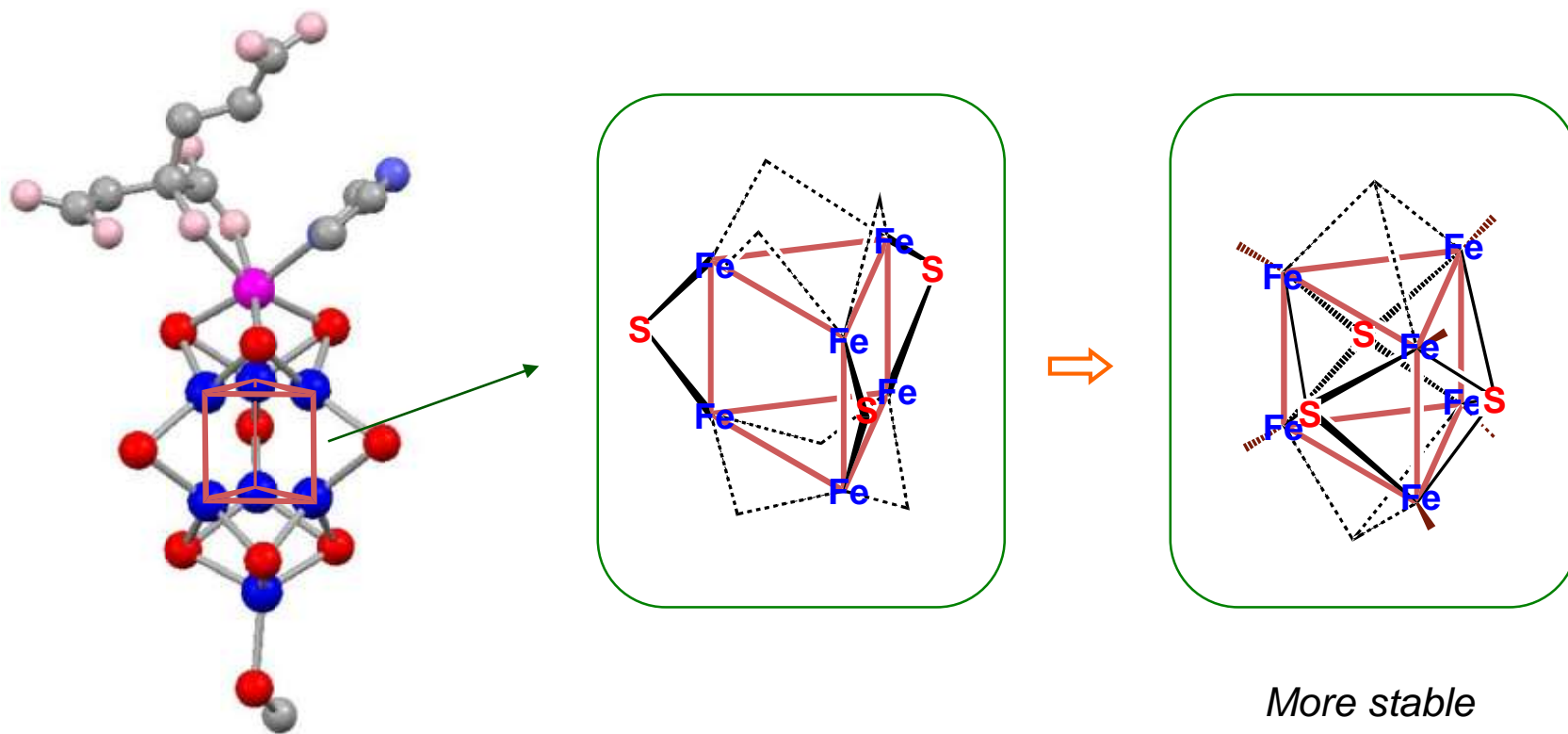
Trigonal-Prismatic Fe_6 Core ?

3-Coordinate Fe ?

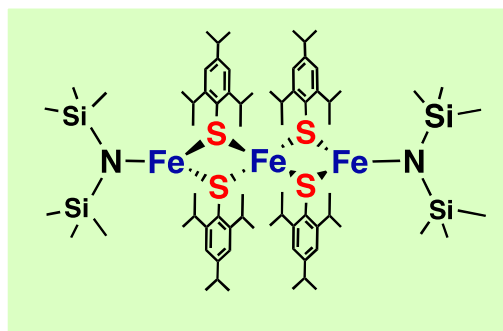
What is X ? C or N or O ?

What is the role of X ?

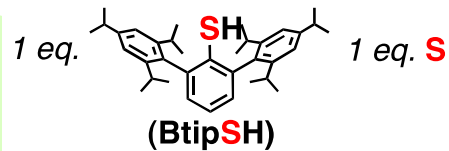
Alternative Coordination Geometries of the $TP\text{-Fe}_6$ Core



Synthesis of [6Fe5S]-3[Fe] Cluster

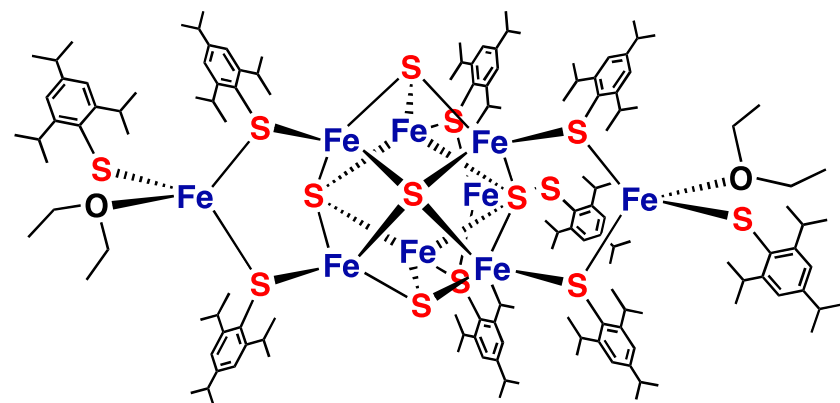


3Fe(II)

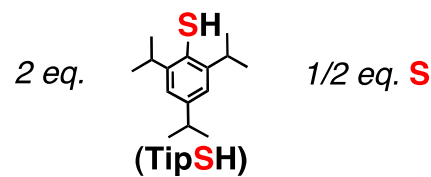
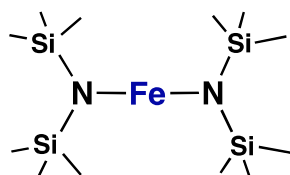


Toluene / Et₂O, 60 °C

21% yield



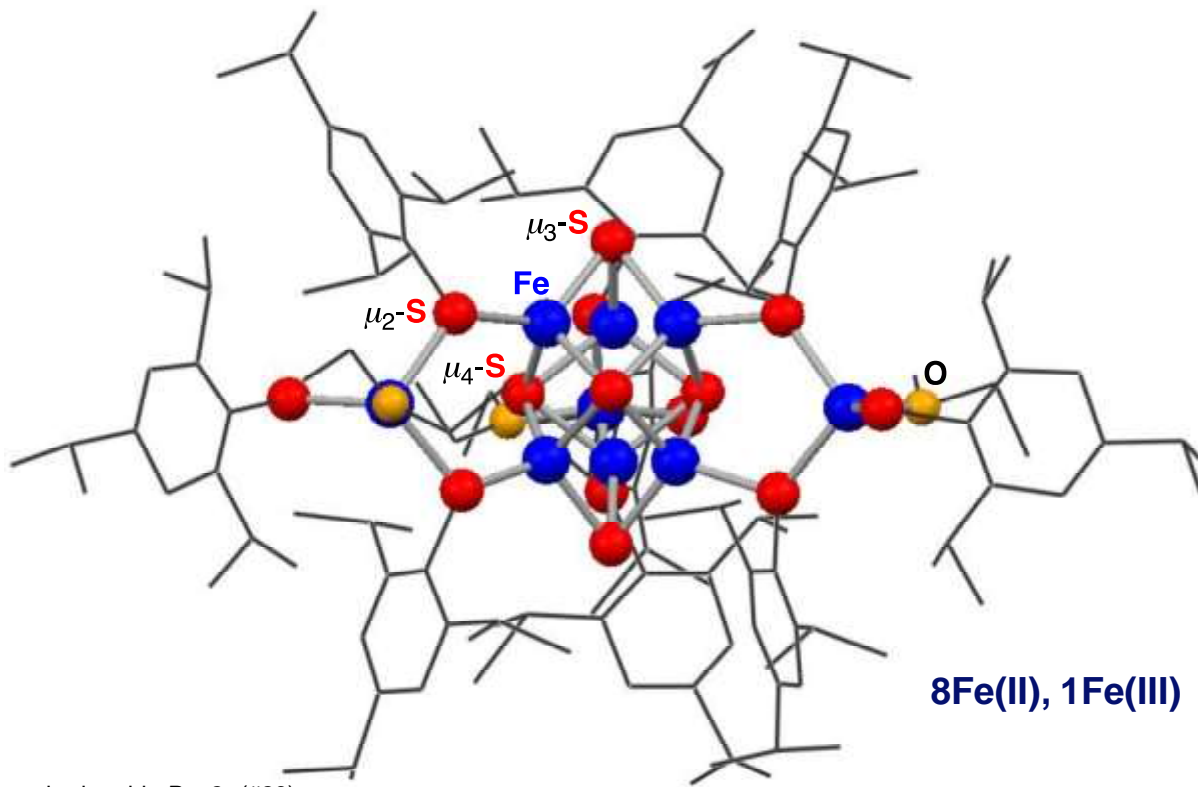
8Fe(II), 1Fe(III)



Toluene / Et₂O

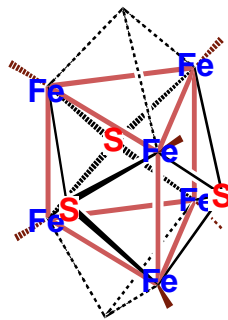
66% yield

Structure of the [6Fe5S]-3[Fe] Cluster

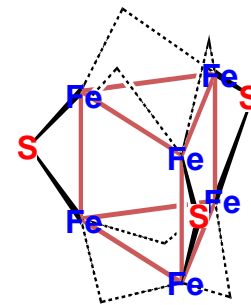
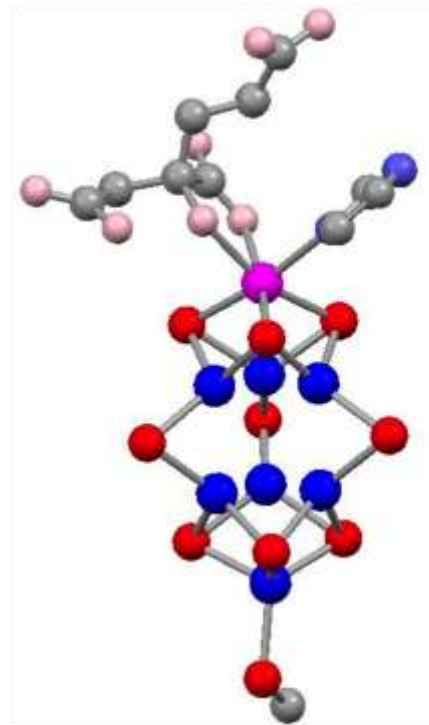


8Fe(II), 1Fe(III)

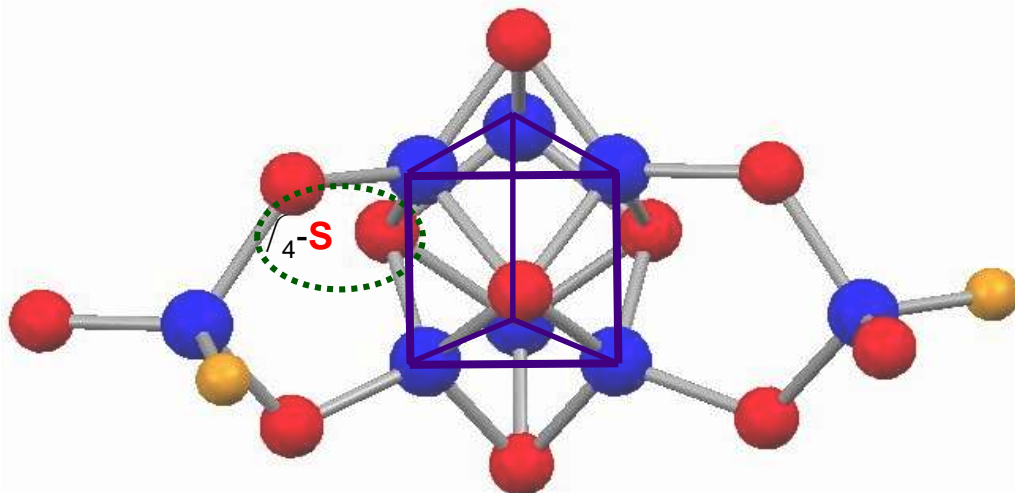
orthorhombic $Pca2_1$ (#29)
 $R_1/wR_2 = 0.130 / 0.421$
GOF = 1.024



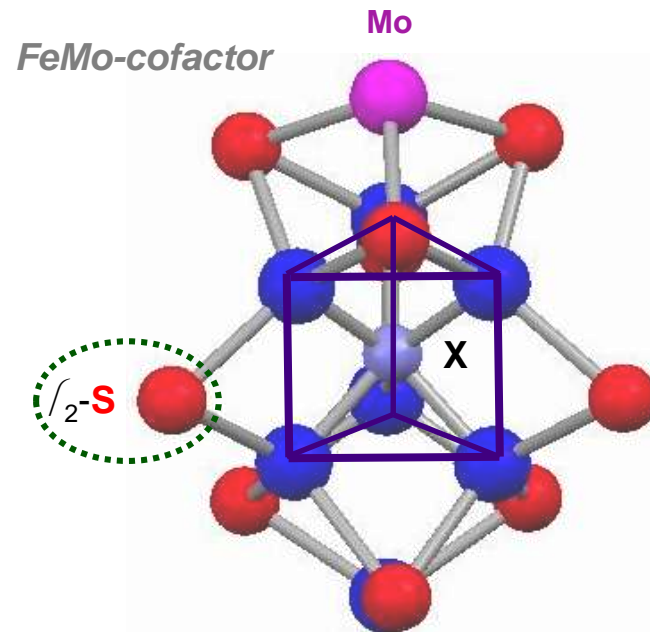
“FeMo-cofactor”



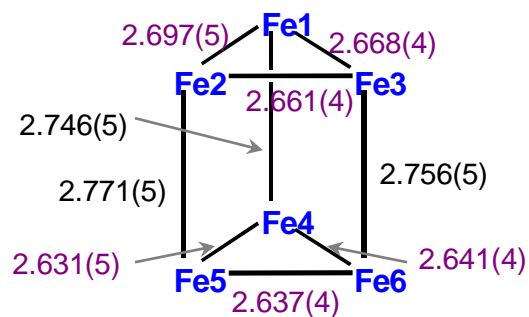
Comparison of the Core Structures



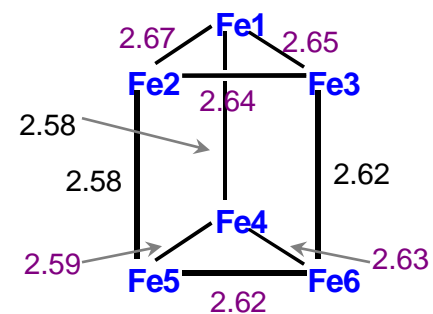
5Fe(II),1Fe(III) + 3Fe(II)



1Mo(IV), 6Fe(II), 1Fe(III) (?)

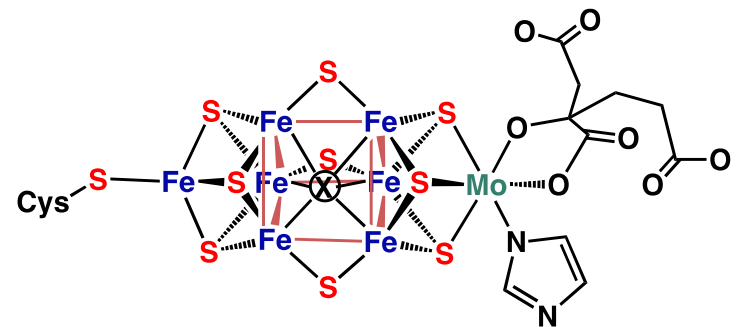
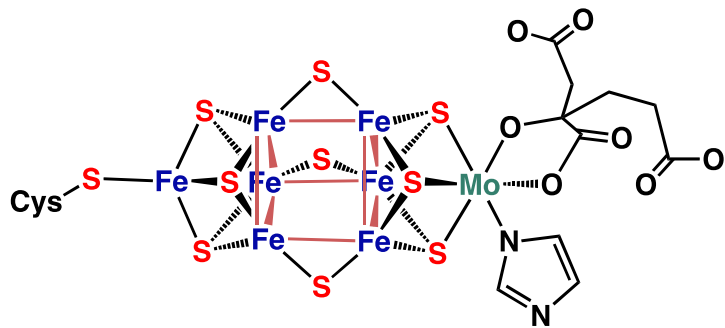
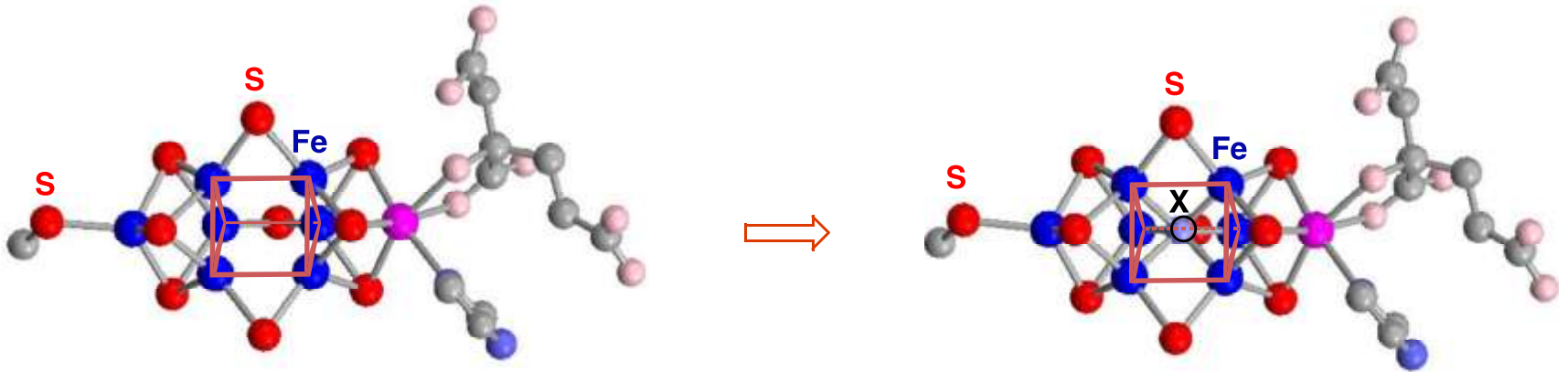


Fe-Fe(trigonal) : 2.655 Å
 Fe-Fe(tetragonal) : 2.757 Å
 Fe-Fe(average) : 2.689 Å



Fe-Fe(trigonal) : 2.63 Å
 Fe-Fe(tetragonal) : 2.58 Å
 Fe-Fe(average) : 2.62 Å

The Cluster Core Structure of FeMo-co



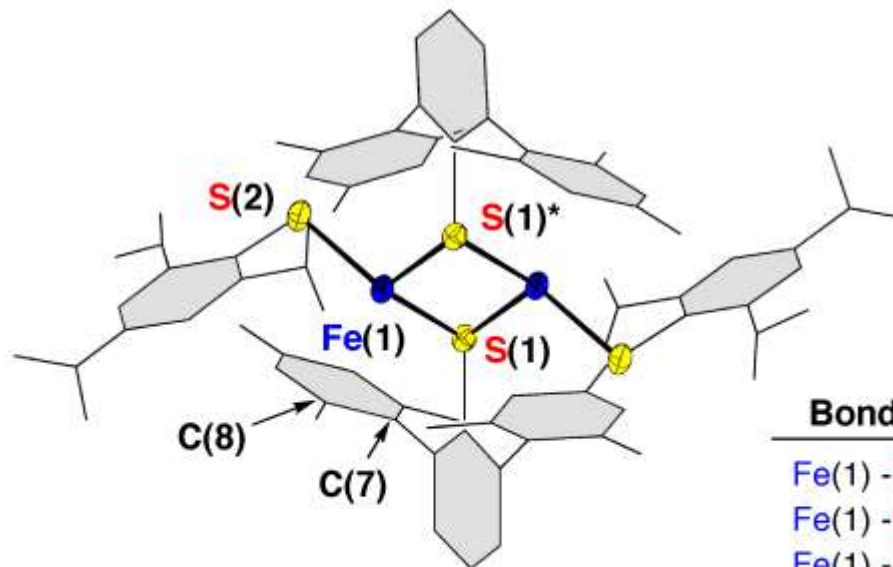
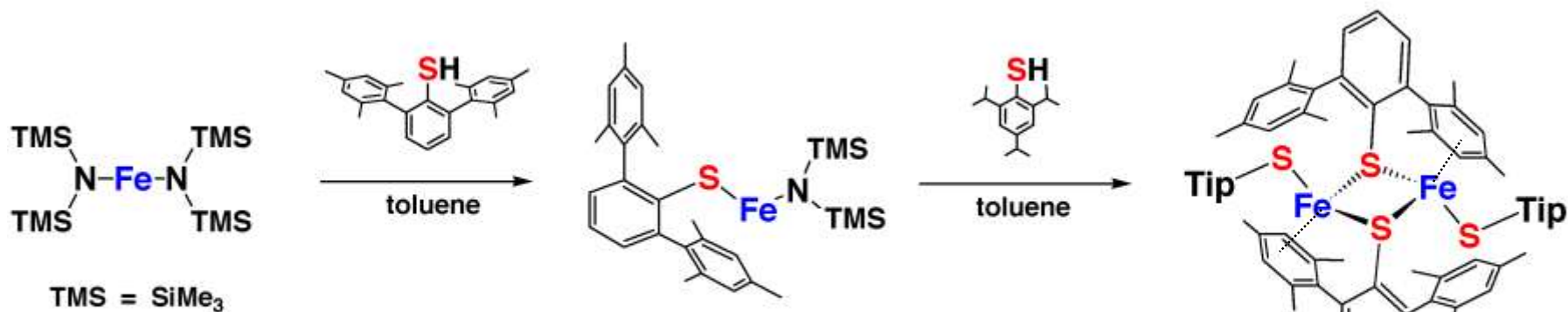
Trigonal-Prismatic Fe_6 Core ?

3-Coordinate Fe ?

What is X ? C or N or O ?

What is the role of X ?

Synthesis of $[\text{Fe}(\mu\text{-SDmp})(\text{STip})]_2$

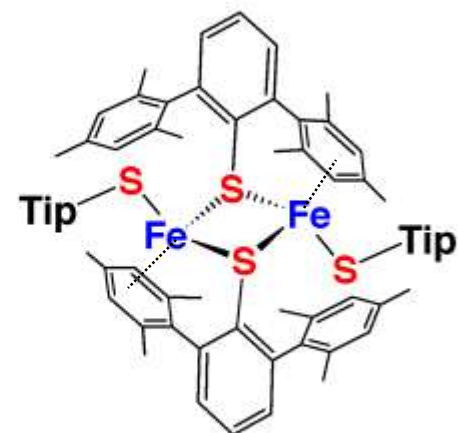


$[\text{Fe}(\mu\text{-SDmp})_2(\text{STip})]_2$

P2₁/a (#14)
 R, R_w: 0.077, 0.082
 GOF: 1.38
 Ref/Para: 19.60

Bond Distances (Å)

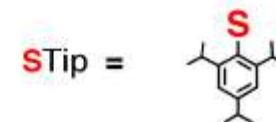
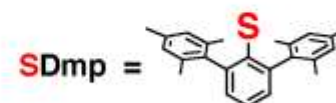
Fe(1) - S(1)	2.3698(7)
Fe(1) - S(2)	2.2742(7)
Fe(1) - S(1)*	2.3885(7)
Fe(1) - C(7)	2.650(3)
Fe(1) - C(8)	2.532(3)



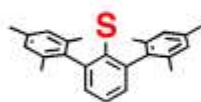
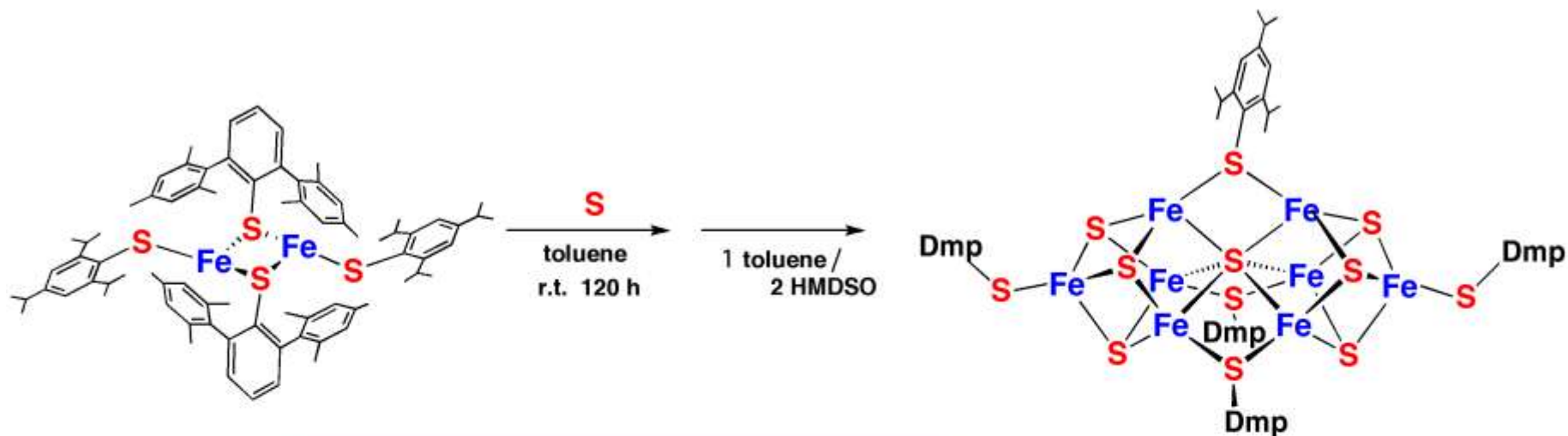
dark red crystals
 95% yield

Anal. Calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{96}\text{Fe}_2\text{S}_4$:
 Calc: C, 73.56; H, 7.60; S, 10.07.
 Found: C, 73.70; H, 7.28; S, 9.63.

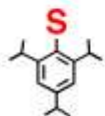
X-ray fluorescence microanalysis
 Fe : S = 1 : 2.0



Synthesis of $[(\text{DmpS})\text{Fe}_4\text{S}_3]_2(\mu_6\text{-S})(\mu\text{-SDmp})_2(\mu\text{-STip})$



SDmp



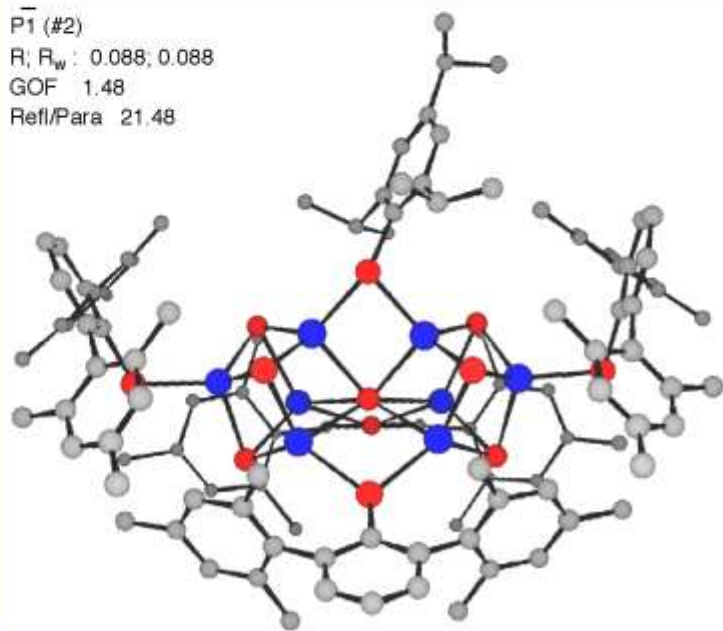
STip

P1 (#2)

R; R_w : 0.088; 0.088

GOF 1.48

Refl/Para 21.48



black needles 34% yield
 $[(\text{TipS})\text{Fe}_4\text{S}_3]_2(\mu_6\text{-S})(\mu\text{-SDmp})_2(\mu\text{-STip})$

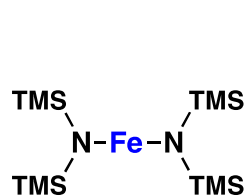
X-ray fluorescence microanalysis

Fe : S = 8 : 12.0

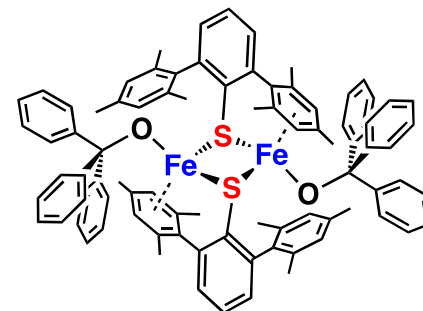
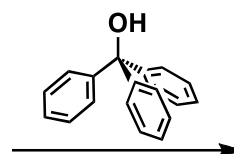
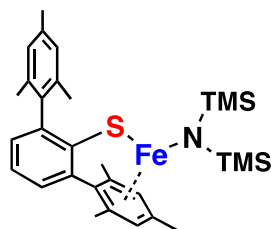
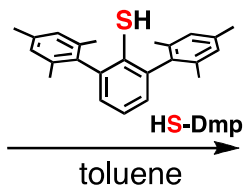
Fe_8S_7 core

5 Fe(II) 3 Fe(III)

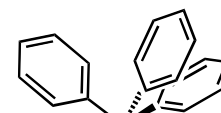
Isolation of $\text{Fe}_8\text{S}_6\text{O}(\text{SDmp})_2(\mu\text{-OCPH}_3)(\mu\text{-SDmp})_2$



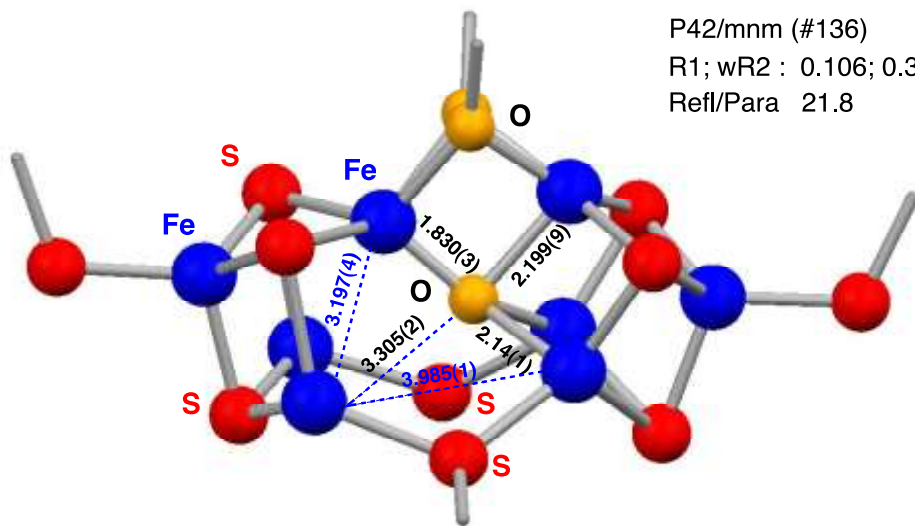
TMS = SiMe_3



$2 \text{ S} / \text{H}_2\text{O}$ or O_2 toluene
rt, 48h



P42/mnm (#136)
R1; wR2 : 0.106; 0.379
RefI/Para 21.8

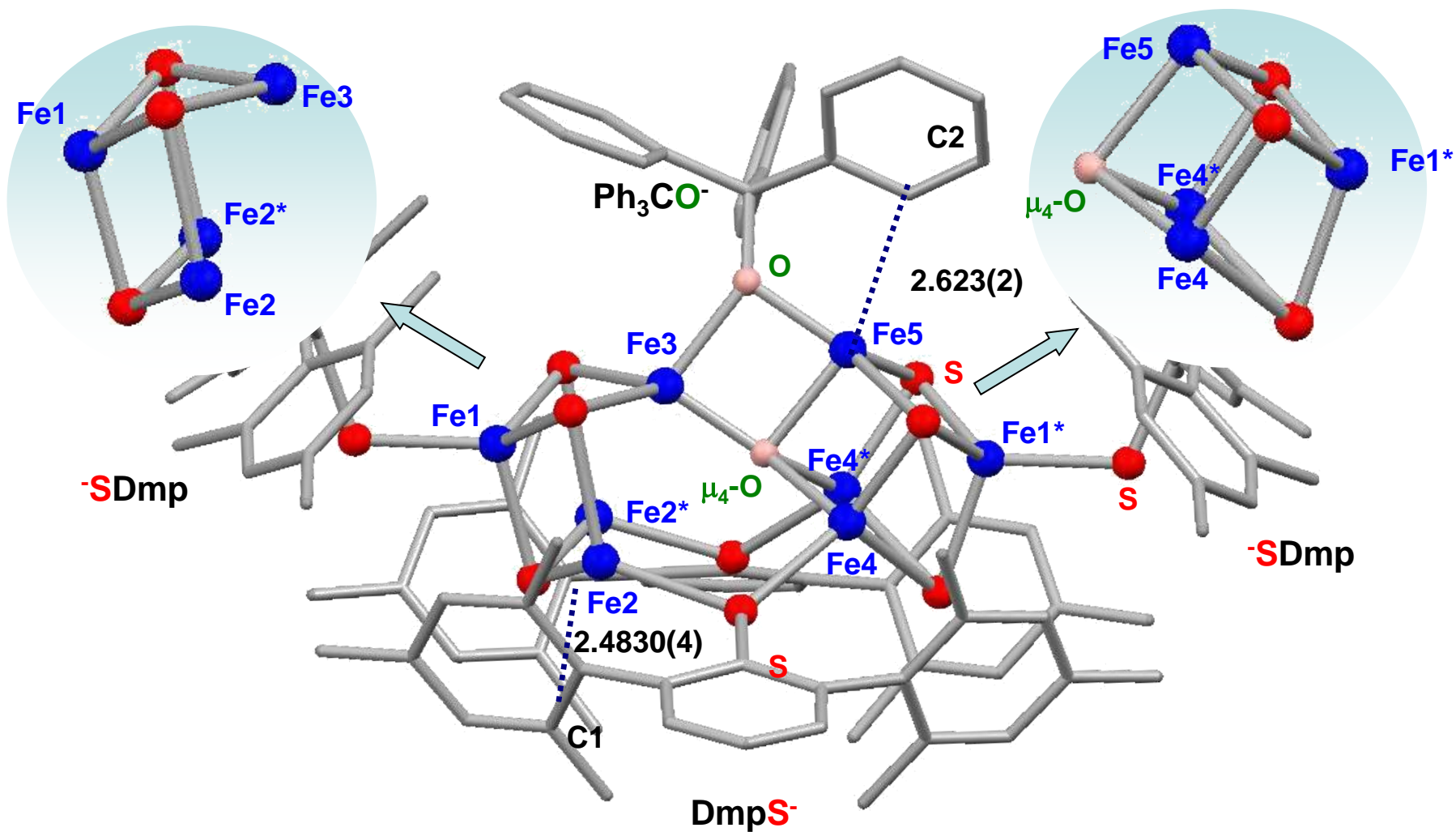


Fe - Fe: 2.696(2) - 2.865(2) Å

$\text{Fe}_8\text{S}_6\text{O}$ core

5 Fe(II), 3 Fe(III)

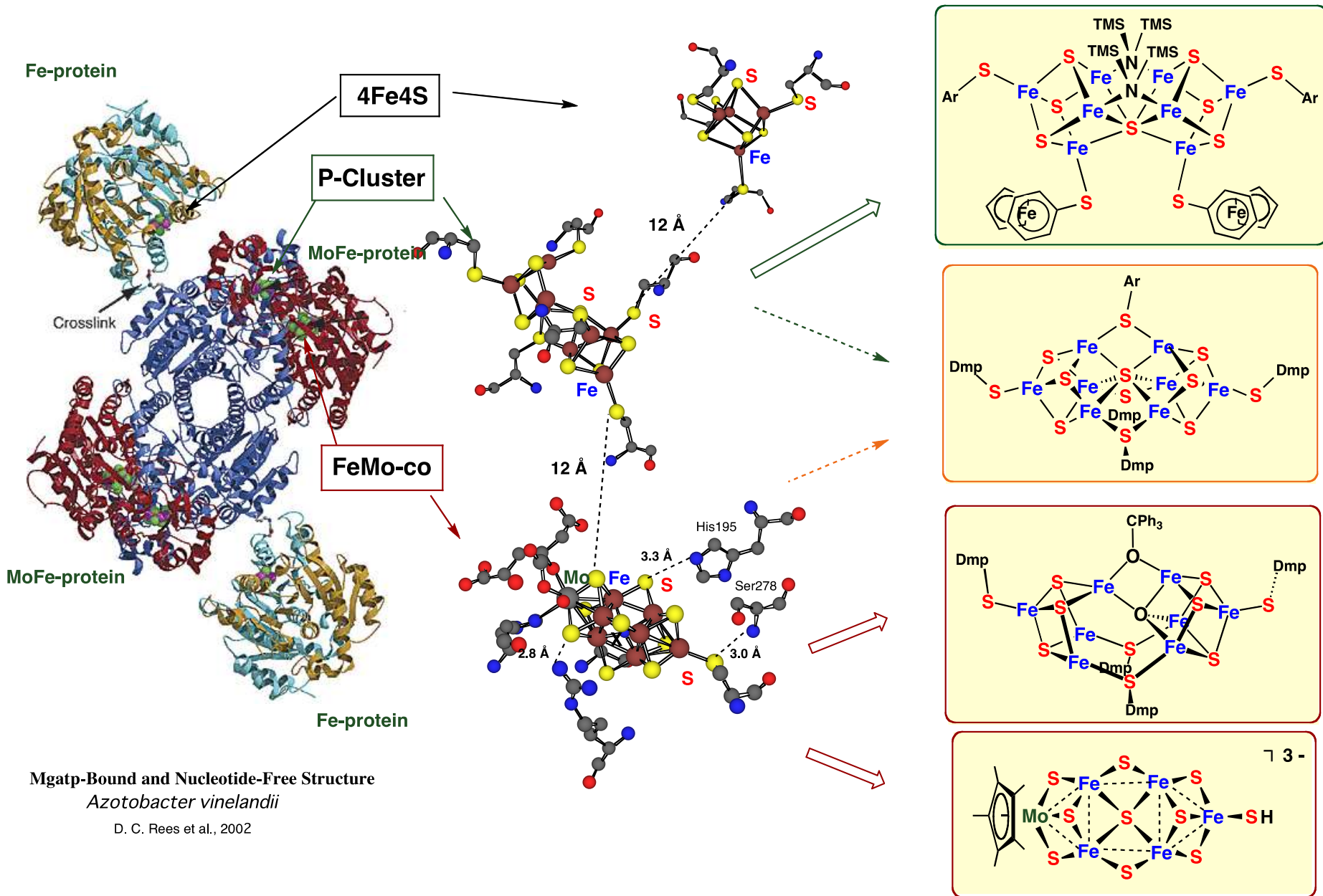
Structure of the [8Fe-6S-O] Cluster



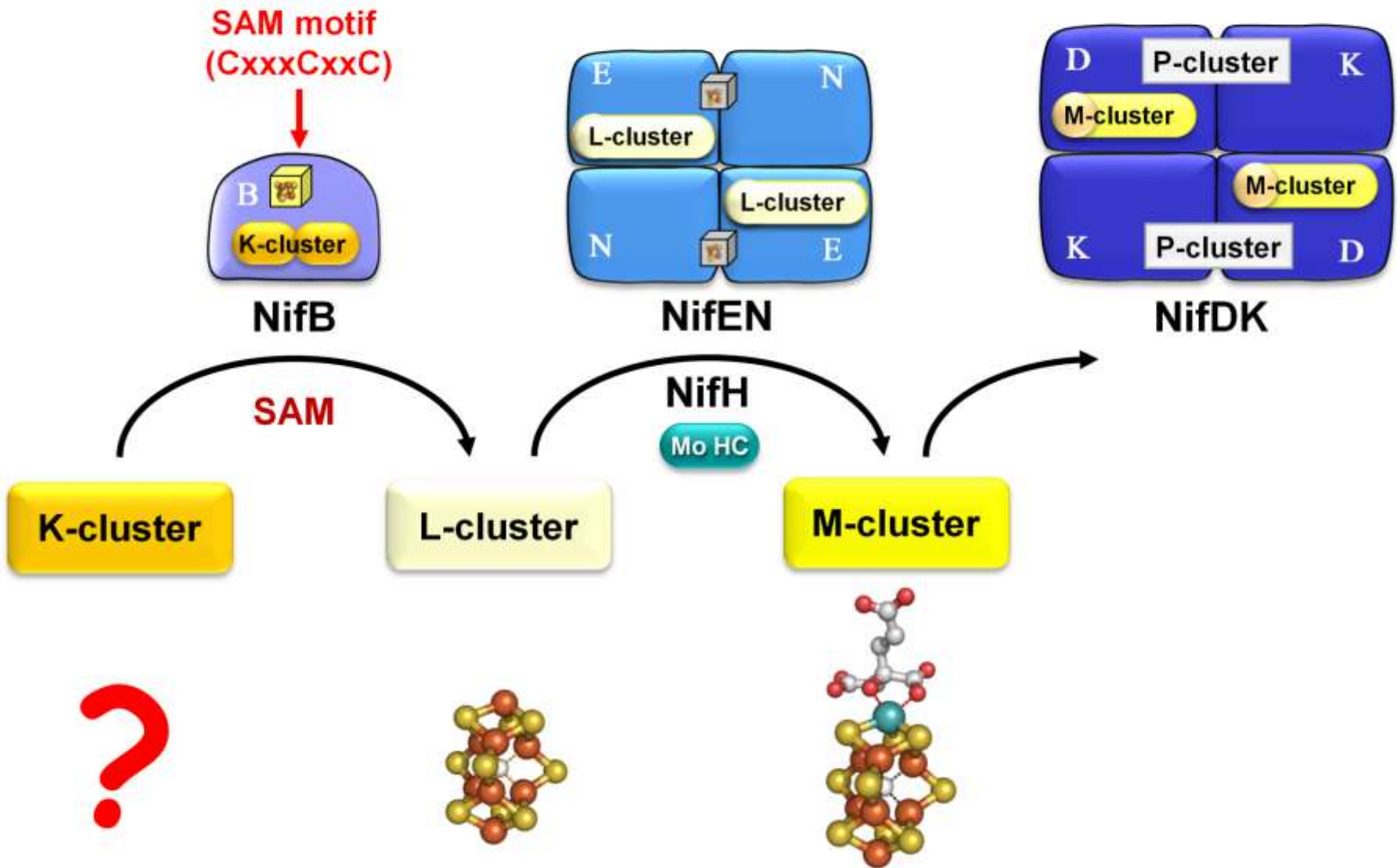
$$\text{Fe2} / 2^* - \mu_4\text{-O} = 3.4658(5) \text{ \AA}$$
$$\text{Fe2} - \text{Fe2}^* = 3.6423(6) \text{ \AA}$$

$$\text{Fe5} - \text{Fe1}^* / 4 / 4^* = 2.7847(9) - 2.822(3) \text{ \AA}$$
$$\text{Fe1}^* - \text{Fe4} / 4^* = 2.6879(9) \text{ \AA}$$
$$\text{Fe4} - \text{Fe4}^* = 2.6459(5) \text{ \AA}$$

Model Clusters of the Nitrogenase Active Sites



Assembly of M-cluster



謝辞：文科省科学研究費補助金

- * 重点領域研究(班員)「不活性小分子の活性化」平成4-6年度 (研究代表者：干鯛 眞信 先生)
- * 一般研究A-基盤研究A 平成7-9年度
- * 中核的研究拠点形成プログラム(メンバー) 平成7-13年度 (研究リーダー：野依 良治 先生)
- * 基盤研究A 平成13-15年度
- * 特定領域研究(研究代表者)「動的錯体の自在制御」平成14-17年度
- * 学術創成研究 平成18-22年度
- * 特別推進研究 平成23-27年度



兄弟会

鈴木、碓屋、大畠、吉良、小澤、巽

大学間連携事業

(平成17年4月—平成28年3月)



特別教育研究経費 研究推進「大学間連携経費」平成17年度 - 21年度



「物質合成研究拠点機関連携事業」

連携機関：九州大学、京都大学、名古屋大学

連携から生まれる学術的にインセンティブで多様な新物質群



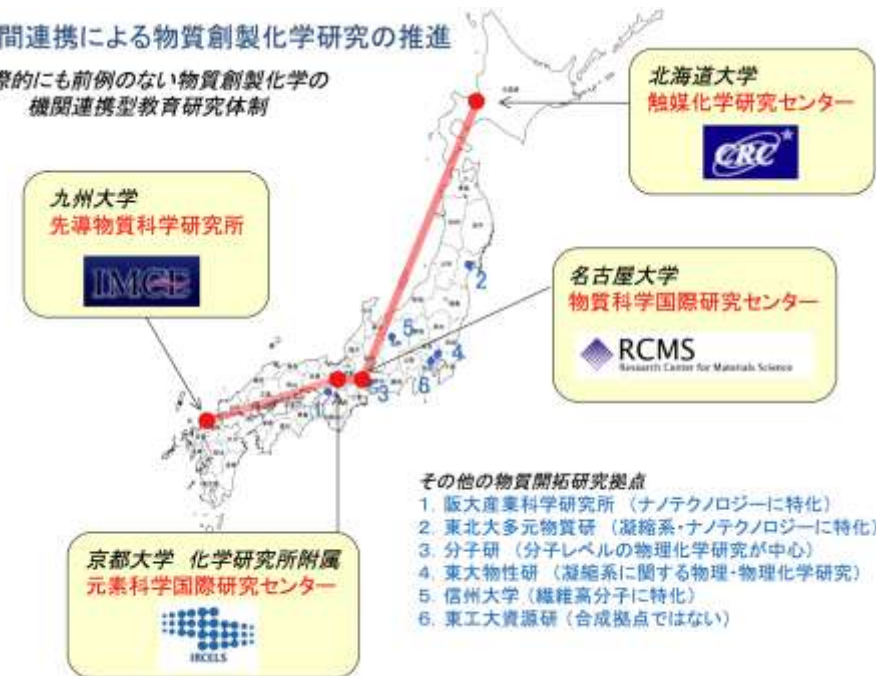
平成22年度発足 文部科学省特別経費 H22~27年度

統合物質創製化学推進事業

— 先導的合成の新学術基盤構築と次世代中核研究者の育成 —

大学間連携による物質創製化学研究の推進

国際的にも前例のない物質創製化学の
機関連携型教育研究体制



本事業を取り巻く学術環境

日独共同大学院

大学院の国際化

(平成17年—平成25年)



Pacifichem 2000, 2005, 2010 (環太平洋化学会議)

(平成7年—平成22)



岩村 秀 先生、村井眞二 先生



Prof. Peter Stang, Prof. Howard Alper

"A pair of bears met a pair of hares, discussing if a hare with hair is bare"
(Stan Israel and Kaz)

文部省・文科省

(平成10年—平成23)

文部省 学術審議会科学研究費分科会

文部科学省 科学技術・学術審議会(学術分科会)

日本学術会議

会員・幹事会委員(第三部幹事)

(平成12年—平成26?)

中部地区会議代表幹事



IUPAC (国際純正・応用化学連合)

(平成14年—平成27年?)



Glasgow 2009



Puerto Rico 2011



Executives (2012)

IUPAC (国際純正・応用化学連合)

(平成14年—平成27年?)



Cancun, Mexico (2012)



Moscow, Russia (2012)

IUPAC (国際純正・応用化学連合)

(平成14年—平成27年?)

新元素の命名

Atomic # 112: Copernicium (Cn)

Atomic # 113: ?

Atomic # 114: Flerovium (Fl)

Atomic # 116: Livermorium (Lv)

International Festive Colloquium
dedicated to the Naming of Fl and Lv



Moscow, Russia (2012)



IUPAC賛助会 (2012) : 長倉三郎 先生 ・ 玉尾浩平 先生

さらなる出会い



「オキシジェン(酸素)」 文学座+ (平成15年)



特定領域研究 公開発表会 (平成18年)



“Chemistry: Asian Journal” Wiley VCH (平成16年)



ザイボルト賞授賞式 ベルリン (平成23年)

「痛ましくもあり、しばしば滑稽で、まれに荘嚴」

これ何？



「痛ましくもあり、しばしば滑稽で、まれに荘嚴」

これ何？



人間 ——— 科学者

「痛ましくもあり、しばしば滑稽で、まれに荘嚴」

これ何？



人間 ——— 科学者



「古人の跡をもとめず、古人の求めたる所をもとめよ」

(芭蕉)

「痛ましくもあり、しばしば滑稽で、まれに荘嚴」

これ何？



人間 ——— 科学者



「古人の跡をもとめず、古人の求めたる所をもとめよ」

(芭蕉)

化学科・物国センターの皆様、大変お世話になりました ！

追悼



宮下 晃 先生
(東工大、CallTech、分子研、埼玉大)
平成15年11月逝去

山本明夫 先生
Prof. Robert H. Grubbs
高谷秀正 先生

最も優れた日本人有機金属化学者
英語の最も上手な日本人化学者



関 一彦 先生
(物質科学国際研究センター、理学研究科)
平成20年6月逝去

井口洋夫 先生

最も優れた日本人物理化学者・人格者
最も尊敬する同僚

いつも何かに追われているような
あわただしい日々でしたが、
充実した楽しい日々でした。

皆様のお陰です。

大変お世話になりました ！