



水中で機能する水素酵素のモデル錯体

九州大学 谷田部 剛史

水素酵素(ヒドロゲナーゼ)は、水中、温和な条件で水素酸化と水素発生を触媒する。活性中心の金属イオンの種類によって三種類のヒドロゲナーゼに区別され、[NiFe]ヒドロゲナーゼ、[FeFe]ヒドロゲナーゼ、[Fe]ヒドロゲナーゼと呼ばれる(図1)[1]。それぞれのヒドロゲナーゼは、得意とする反応が異なり、[NiFe]ヒドロゲナーゼは水素酸化反応、[FeFe]ヒドロゲナーゼは水素発生、[Fe]ヒドロゲナーゼはヒドリド移動を主に触媒する。

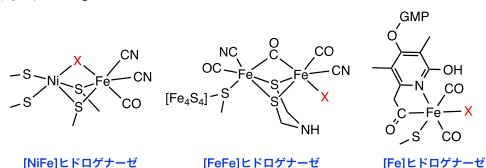


図1. 3種類の水素酵素(X: 水素活性サイト)

なかでも、[NiFe]ヒドロゲナーゼおよびそのモデル錯体は、水素の有効利用の観点から注目されている。今回、筆者らは水中で水素を触媒的に酸化する初めての NiFe 錯体の合成に成功したため[2]、その成果について紹介する。

水中で機能する NiFe 錯体は、Fe 側の配位子に二座のフォスフィン配位子とカルボニル配位子を有する(図2の錯体1)。これらの配位子はπ逆供与性と水中での安定性を加味した上で選択した。錯体1は、50°C、pH 6–8の水溶液中で、触媒的に水素を酸化した(デカメチルフェロセニウムへの電子移動、TON = 86)。電子移動だけでなく、水中での水素発生およびヒドリド移動も、それぞれ TON = 2.67 および 23 で触媒することがわかった。触媒反応の活性種を調べる目的で、NiFe ヒドリド錯体の検出を試みたところ、3種類の水ドリド種が生成していることが¹H NMR より明らかとなった。結晶化温度、

カウンターイオンおよび結晶化溶媒を工夫することで、3種類の水ドリド異性体の分離に成功し、X線解析および各種分光法で同定した。単離した水ドリド異性体(図2の2a、2b、2c)は、水ドリド配位子の位置が異なる構造異性体であることがわかった。単離した2a–2cの電子移動、水素発生、水ドリド移動に対する反応性を調べたところ、いずれの水ドリド異性体においてもそれぞれの反応が進行した。つまり、3種類の水ドリド異性体が錯体1の触媒反応における活性種であることが明らかとなった。さらに、興味深いことに2aは、2bおよび2cよりも電子移動反応への効率が高い。冒頭に述べた3種類の水ドリド異性体の構造と比較すると、2aは電子移動反応を得意とする[NiFe]ヒドロゲナーゼと同様に架橋水ドリド配位子を有する。これは、架橋水ドリド構造において、NiとFeの間に電子を貯蔵することで水素の電子を電子移動に効率的に使用していることを示唆している。

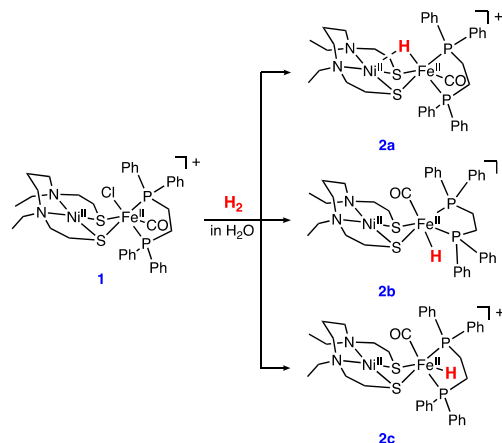


図2. モデル錯体1と水素との反応による3種類の水ドリド異性体の生成

今後は、水素の電子を金属中心に貯蔵する触媒を用いて、水素の電子を他の物質変換反応に利用していきたいと考えている。

[1] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 4081.

[2] S. Ogo, T. Kishima, T. Yatabe, K. Miyazawa, R. Yamasaki, T. Matsumoto, T. Ando, M. Kikkawa, M. Isegawa, K.-S. Yoon, and S. Hayami, *Sci. Adv.*, **2020**, *6*, eaaz8181.