

籠型配位子の内部空間を用いた水素結合を有する鉄硫黄クラスターの構築

(阪大院理) ○長松 幸輝・畑中 翼・船橋 靖博

Construction of Iron–Sulfur Clusters Bearing Hydrogen Bonds in the Cavity of a Cage-Type Ligand (*Osaka Univ.*) ○Koki Nagamatsu, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

In order to construct iron-sulfur clusters with unique frameworks, we employed a cage-type ligand containing three bis(imino)pyrrole moieties. A [2Fe–2S] cluster was synthesized by reaction of the cage-type ligand with $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$, 4- $t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{SH}$, and S_8 , followed by addition of H_2O . The [2Fe–2S] cluster was found to feature a hydrogen bond between the bridging sulfide and the pyrrole moiety. Furthermore, the hydrogen bond distance was shown to vary depending on the charge and the oxidation state of the cluster.

Keywords : Model Complexes; Iron–Sulfur Clusters; Cage-Type Ligands; Hydrogen Bonds; Redox Behavior

生体内に存在する金属クラスターの中には特異な構造や性質を持つものが数多く知られているが、タンパク質内部の空間の形状やアミノ酸残基の配置により、それらのクラスターは構築され、興味深い機能を発現していると予想される。本研究では、天然に見られる鉄硫黄クラスターの特異な機能の再現に向けて、籠型配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Pr}}$ を用いて鉄硫黄クラスターの構築と反応を行った。

籠型配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Pr}}$ に対して $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ 、4- $t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{SH}$ 、 S_8 、および H_2O を順次作用させることにより、[2Fe–2S]クラスター**1**を得た(Figure 1)。得られた錯体の X 線回折から、ピロリル部位とイミン部位がそれぞれ1つずつプロトン化されていること、またそのピロール部位が架橋スルフィドと水素結合を形成していることが明らかとなった。なお、電荷の釣り合いから鉄の形式酸化数は $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ であると推定された。つづいて、 NaO^tBu または KO^tBu を錯体**1**に作用させることで、イミン部分のプロトンが脱離した**2**および**3**を得た。さらに、 FcPF_6 を用いて**3**の化学酸化を行うことで、1電子酸化体**4**を得た。得られたクラスターの構造を比較したところ、錯体の電荷や鉄の酸化数の変化に応じて、水素結合の距離が変化することが明らかとなった。

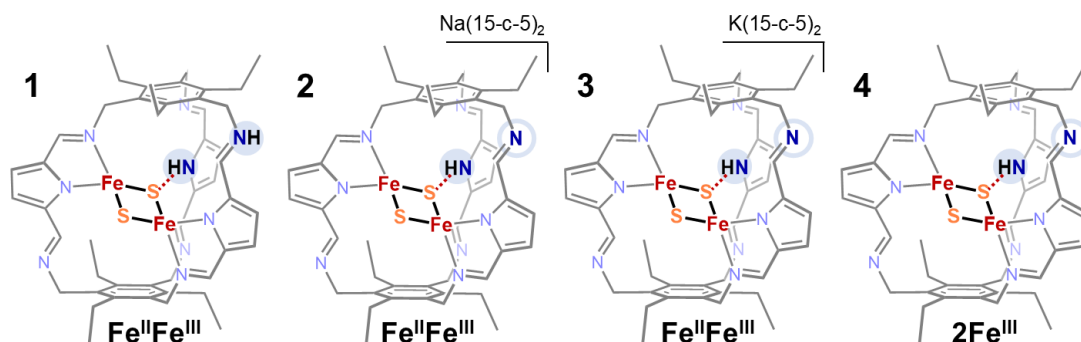


Figure 1. 水素結合を有する[2Fe–2S]クラスター**1–4**の構造