

機能性多核金属錯体の創製

著者	鈴木 正樹
著者別表示	Suzuki Masatatsu
雑誌名	平成13(2001)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2000-2001
ページ	17p.
発行年	2002-03
URL	http://doi.org/10.24517/00049376



機能性多核金属錯体の創製

(12640536)

平成12年度～平成13年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 鈴木 正樹

(金沢大学理学部化学科教授)

金沢大学附属図書館



8011-05297-7

はしがき

本報告書は平成12年度から13年度にわたり、文部省科学研究費補助金（基盤研究（C）：課題番号12640536）により行なわれた研究の成果報告書である。

本研究では、金属イオンまわりの配位環境の電子的・立体的効果による機能性金属錯体の創製を目的とし下記の課題に取り組んだ。1) クロム(III)–ニッケル(II)イオンを含むヘテロ二核金属錯体の磁氣的相互作用の制御，2) 銅(I)錯体とbis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体の相互変換による可逆的酸素–酸素結合の開裂と再生及びbis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体のモノオキシゲナーゼ活性の発現，3) 二核鉄活性中心を含むメタンモノオキシゲナーゼなどで最近見いだされているパーオキシ中間体のモデル錯体の構築，である。その結果，1) では，配位子の立体的電子的効果により，クロム(III)–ニッケル(II)イオン間に働く反強磁性及び強磁性相互作用の段階的制御に成功した。2) では，銅(I)及び銅(III)錯体のいずれにも適合可能な三脚型四座配位子により，銅(I)錯体とbis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体の相互変換による可逆的酸素–酸素結合の開裂と再生を可能とした。さらに，bis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体は配位子のメチレン基の水素原子の引き抜きにより酸化的N-脱アルキル化反応を引き起こすことを見いだした。さらに3) では，メタンモノオキシゲナーゼなど二核鉄活性中心を含むパーオキシ中間体の構造及び分光学的モデルとなりうる(μ -hydroxo or μ -oxo)(μ -peroxo)Fe(III)₂錯体の合成に成功し，上記中間体の配位環境の推定が可能となった。

今後さらに様々な金属イオンの配位環境制御による機能性金属錯体の構築の化学を拡張していきたいと考えている。

本研究の遂行にあたり，下記の共同研究者の方々に謝意を表したい。また労力を惜しまず協力してくれた多くの学生諸君，事務方の菅谷内さんに心から感謝したい。

古舘 英樹 博士（金沢大学理学部），上原 章 教授（金沢大学理学部），
北川 禎三 教授（分子科学研究所），長友 重紀氏（分子科学研究所），
渡辺 芳人 教授（分子科学研究所），小江 誠二 博士（分子科学研究所），
前田 米蔵 教授（九州大学大学院理学研究科），山口 和也 博士（大阪
大学大学院理学研究科），鈴木 晋一郎教授（大阪大学大学院理学研究科）

研究組織

研究代表者 鈴木 正樹（金沢大学理学部教授：錯体化学）
研究分担者 藤波 修平（金沢大学理学部助手：錯体化学）

交付決定額（配分額）	直接経費
平成12年度	2, 100千円
平成13年度	1, 500千円
総計	3, 600千円

研究発表

ア 学会誌等

- 1) K. Shiren, S. Ogo, S. Fujinami, H. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, and Y. Moro-oka
“Synthesis, Structures, and Properties of Bis(μ -oxo)nickel(III) and Bis(μ -superoxo)nickel(II) Complexes: An Unusual Conversion of a Ni(III)₂(μ -O)₂ Core into a Ni(II)₂(μ -OO)₂ Core by H₂O₂ and Oxygenation of Ligand”
J. Am. Chem. Soc., **122**, 254-262 (2000).
- 2) H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, and T. Kitagawa
“A Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex with Aromatic Nitrogen Donors: Structural Characterization and Reversible Conversion between Copper(I) and Bis(μ -oxo)dicopper(III) Species”
J. Am. Chem. Soc., **122**, 2124-2125 (2000).
- 3) M. Suzuki, H. Furutachi, and H. Okawa
“Bimetallic Dioxygen Complexes Derived from ‘End-off’ Compartmental Ligands”
Coord. Chem. Rev., **200-202**, 105-129 (2000).
- 4) H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, and H. Okawa
“Dinuclear Co^{II}M^{II} (M = Pb, Co) Complexes Having a ‘Co(salen)’ Entity in a Macrocyclic Framework: Ligand Modulation Effect and Neighboring M^{II} Effect upon Oxygenation at the ‘Co(salen)’ Center”
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **2000**, 2761-2769.
- 5) H. Furutachi, Y. Ohyama, Y. Tsuchiya, K. Hashimoto, S. Fujinami, A. Uehara, M. Suzuki, and Y. Maeda
“Bis(μ -oxo)(μ -hydroxo)triiron(III) and (μ -oxo)(μ -hydroxo)diiron(III) Core Complexes with Tripodal Ligands Having a Terminal Carboxylate Group”
Chem. Lett., **2000**, 1132-1133.
- 6) M. Shinoura, S. Kita, M. Ohba, H. Okawa, H. Furutachi, and M. Suzuki
“A Heterodinuclear Co^{II}Cu^I Complex with Co(salen) in a Macrocyclic Framework. Oxygenation Studies in Comparison with Analogous Cu^{II}Cu^I and Co^{II}Pb^{II} Complexes”
Inorg. Chem., **39**, 4520-4526 (2000).
- 7) K. Yamaguchi, F. Akagi, S. Fujinami, M. Suzuki, M. Shionoya, and S. Suzuki
“Hydrolysis of Phosphodiester with Hydroxo- or Carboxylate-bridged Dinuclear Ni(II) and Cu(II) Complexes”
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2001, (4), 375 - 376.
- 8) M. A. Jalil, S. Fujinami, and H. Nishikawa
“Synthesis and Characterization of Neutral and Cationic Organopalladium Complexes

- Containing an Imidazolylphosphine P,N-ligand and their Carbonylation Reactions”
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **2001**, 1091-1098.
- 9) M. A. Jalil, T. Yamada, S. Fujinami, T. Honjo, and H. Nishikawa
“An Imidazole-based P-N Bridging Ligand and its Binuclear Copper(I), Silver(I) and Palladium(I) Complexes: Synthesis, Characterizations and X-ray Structures”
Polyhedron, **20**, 627-633 (2001).
- 10) M. A. Jalil, S. Fujinami, T. Honjo, and H. Nishikawa
“A New Tripod PPN Bridging Ligand and its Copper, Silver and Palladium Complexes: Synthesis, Characterizations and X-ray Structures”
Polyhedron, **20**, 1071-1078 (2001).
- 12) H. Hayashi, K. Uozumi, S. Fujinami, S. Nagatomo, K. Shiren, H. Furutachi, Masatatsu Suzuki, A. Uehara, and T. Kitagawa
“Modulation of the Copper-Dioxygen Reactivity by Stereochemical Effect of Tetradentate Tripodal Ligands”
Chem Lett, **2002**, 416-417.
- 12) K. Shiren, S. Fujinami, M. Suzuki, and A. Uehara
“ynthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heterodimetal Bis(μ -hydroxo)Chromium(III)Nickel(II) Complexes with Tpa Derivatives Having Sterically Bulky Substituents”
Inorg. Chem., in press.
- 13) K. Hashimoto, S. Nagatomo, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Maeda, Y. Watanabe, and T. Kitagawa
“A New Mononuclear Iron(III) Complex Containing a Peroxocarbonate Ligand”
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., in press.
- 14) 古舘秀樹, 鈴木正樹
“二核金属錯体による酸素分子の活性化：高原子価Bis(μ -oxo) M_2 錯体”
化学, **55**, No. 4, 64-65 (2000).

イ 口頭発表及び学会発表

- 1) 林秀樹, 古舘英樹, 長友重紀, 藤波修平, 鈴木正樹, 北川禎三
芳香族窒素配位子を有する銅(I)錯体と酸素との反応性
第50回錯体化学討論会
2000年9月(草津市)
- 2) 小尾野雅史, 富井正人, 林秀樹, 古舘英樹, 長友重紀, 藤波修平, 鈴木正樹,
北川禎三
キシレン架橋骨格を持つ二核銅(I)錯体の酸素化とキシレン骨格の水酸化反応
第50回錯体化学討論会
2000年9月(草津市)
- 3) 橋本幸治, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 前田米蔵, 小江誠司, 渡辺芳人,
長友重紀, 北川禎三
カルボン酸イオンを含む鉄(III)錯体と過酸化水素の反応
第50回錯体化学討論会
2000年9月(草津市)
- 4) 赤木史生, 山口和也, 藤波修平, 鈴木正樹, 鈴木晋一郎
加水分解酵素モデルとしての非対称的ニッケル(II)複核錯体の合成と反応性
第50回錯体化学討論会
2000年9月(草津市)
- 5) 枝連一志, 山田智和, 小江誠司, 藤波修平, 古舘英樹, 鈴木正樹, 渡辺芳人
二核ビス(μ -オキソ)Ni(III)錯体の反応性
第50回錯体化学討論会
2000年9月(草津市)
- 6) 田中賢治, 山口和也, 藤波修平, 鈴木正樹, 鈴木晋一郎
ウレアーゼモデルとしてのニッケル(II)複核錯体の架橋配位子の効果
第50回錯体化学討論会
2000年9月(草津市)
- 7) 古舘英樹, 塩原あまね, 村山瑞枝, 大山雄也, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章,
小江誠司, 渡辺芳人
カルボン酸配位子を用いた鉄錯体による芳香環の酸素原子添加反応
第33回酸化反応討論会
2000年11月(金沢)
- 8) 富井正人, 寺田昌市, 林 秀樹, 古舘英樹, 長友重紀, 藤波修平, 鈴木正樹・
上原 章, 北川禎三
三座配位子を含む二核銅酸素錯体による酸素分子の活性化
第33回酸化反応討論会

- 2000年11月 (金沢)
- 9) 水野真康, 小竹茂則, 林 秀樹, 長友重紀, 古舘秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原 章, 北川禎三
二核銅錯体による酸素分子の活性化と可逆的酸素-酸素結合の開裂と生成
第33回酸化反応討論会
2000年11月 (金沢)
- 10) 佐賀康文, 今津 真, 藤波修平, 鈴木正樹
高原子価マンガノキソ錯体の合成とその反応性
第33回酸化反応討論会
2000年11月 (金沢)
- 10) H. Hayashi, M. Mizuno, S. Otake, H. Furutachi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa
Preparation and reactivities of bis(μ -oxo)dicopper(III) complexes with a series of tetradentate tripodal ligands
Pacifichem 2000 Congress
2000年12月 (Honolulu)
- 11) K. Hashimoto, H. Furutachi, Y. Oyama, S. Fujinami, M. Suzuki, S. Ogo, Y. Watanabe, S. Nagatomo, T. Kitagawa, Y. Maeda
Formation of (μ -hydroxo)(μ -peroxo)diiron(III) and (μ -oxo)(μ -peroxo)diiron(III) core complexes with carboxylate donors as terminal ligands
Pacifichem 2000 Congress
2000年12月 (Honolulu)
- 12) Y. Yasuda, Y. Hayashi, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki
Control of oxygen affinity of diiron(II) complexes and stabilization of diiron peroxo complexes
Pacifichem 2000 Congress
2000年12月 (Honolulu)
- 13) 古舘英樹, 小見山和也, 橋本亮史, 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 長友重紀, 北川禎三
芳香族窒素ドナーを有する三脚型四座配位子の銅(I)錯体と酸素分子との反応
第51回錯体化学討論会
2001年9月 (松江)
- 14) 橋本幸治, 古舘英樹, 岡 聖幸, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原 章, 小江誠司, 渡辺芳人, 長友重紀, 北川禎三
カルボン酸イオンを含む鉄(III)錯体と過酸化水素の反応
第51回錯体化学討論会
2001年9月 (松江)

- 15) 寺田昌市, 富井正人, 林 秀樹, 古舘英樹, 長友重紀, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原 章, 北川禎三
二核銅酸素錯体によるC-H活性化反応とその速度論的考察
第51回錯体化学討論会
2001年9月 (松江)
- 16) 水野真康, 林 秀樹, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原 章, 長友重紀, 北川禎三
三脚型四座配位子を有する銅-酸素錯体の反応性
第51回錯体化学討論会
2001年9月 (松江)
- 17) 林 秀樹, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 長友重紀, 北川禎三
芳香族窒素配位子を用いた銅(I)錯体と酸素分子及び銅-酸素種の反応性の制御
第51回錯体化学討論会
2001年9月 (松江)
- 18) 山田智和, 枝連一志, 小江誠司, 藤波修平, 古舘英樹, 鈴木正樹, 渡辺芳人
ビス(μ -オキソ)二核Ni(III)錯体の反応性
第34回酸化反応討論会
2001年11月 (名古屋)
- 19) Y. Tomii, M. Terada, H. Hayashi, H. Furutachi, S. Nagatomo, S. Fujinami, M. Suzuki, S. Ogo, Y. Watanabe, and T. Kitagawa
Dioxygen Reactivity of Copper(I) Complexes with a Tridentate Ligand Having 6-Methylpyridyl groups
International Conference of Bioinorganic Chemistry 10
2001年8月 (フローレンス)
- 20) 鈴木正樹
二核金属錯体による酸素分子の結合と活性化の化学
第11回 北海道大学触媒化学研究センター研究討論会
2000年12月1日~2日, 招待講演 (札幌)
- 21) 鈴木正樹
Synthesis, structure, and reactivity of bis(μ -oxo)dinickel(III)
Oxygen Activation by Metalloproteins and Their Models, Pacificchem2000
2000年12月15~16日, 招待講演 (Honolulu)
- 22) 鈴木正樹
酸素活性種を含む二核金属錯体の分子設計
特別企画「酸化酵素にはヘムと非ヘムがあるのか？」
日本化学会第80春季年会

- 2001年3月，依頼講演（神戸）
- 23) 鈴木正樹
二核金属錯体による酸素分子の結合と活性化
日本化学会第81春季年会
2002年3月，依頼講演（東京）

研究成果

1. 研究の背景と目的

金属錯体は、多様な機能を発現し多くの分野で重要な役割を果たしている。例えば特異な磁性や光物性などを有する機能性材料として、また、生体触媒の反応中心としてその機能は多岐にわたっている。金属錯体の特性は、金属イオンまわりの配位環境によって制御されている。しかし、残念ながらこのような優れた機能を持つ合成錯体の報告例はまだ少ない。本研究では、合目的配位環境の構築による機能性多核金属錯体の創製を目的とし、下記に述べる研究課題に取り組んだ。

2. 研究結果の要約

<Cr(III)–Ni(II)イオンを含むヘテロ二核金属錯体の磁氣的相互作用の制御>

近年、分子強磁性材料としてクロム(III)–ニッケル(II)イオンを含むヘテロ二核金属錯体の開発が行われている。これらでは、クロム(III)–ニッケル(II)イオンの架橋基として、シュウ酸イオン、ジチオシュウ酸イオン、あるいはシアン化物イオンなどが使われている。しかし、最も基本的な架橋基であるヒドロキソイオンを含む錯体の合成例は2例しかなく、しかもそれらではクロム(III)–ニッケル(II)イオン間には弱い反強磁性相互作用が働いていることが知られている。そこで本研究では、分子強磁性材料の基本的building blockとなり得るbis(μ -OH)架橋骨格を有するヘテロ二核Cr(III)-Ni(II)錯体([[(phen)₂Cr(μ -OH)₂Ni(Me_n-tpa)]³⁺])を合成し、それらの磁氣的相互作用の制御を、ニッケル(II)イオン部の配位環境の立体的・電子的効果により試みた。用いた配位子を図1に示した。

これらの配位子を用いて一連の二核錯体([[(phen)₂Cr(μ -OH)₂Ni(tpa)](ClO₄)₃·0.5H₂O (1), [(phen)₂Cr(μ -OH)₂Ni(Me-tpa)](ClO₄)₃·2H₂O (2), [(phen)₂Cr(μ -OH)₂Ni(Me₂-tpa)](ClO₄)₃·2H₂O (3), and [(phen)₂Cr(μ -OH)₂Ni(Me₃-tpa)](ClO₄)₃·3H₂O (4))を合成し、それらの磁氣的性質を調べた。図2に示したようにこれら錯体はbis(μ -OH)架橋骨格を持つ二核錯体である。これら一連の錯体の特徴的な点は、ピリジル基の6位にメチル基を導入するにしたがって、表1に示すようにNi-N距離が長くなっている。一方、クロム(III)部には構造変化はほとんど見られない。この様なNi-N結合の伸長は

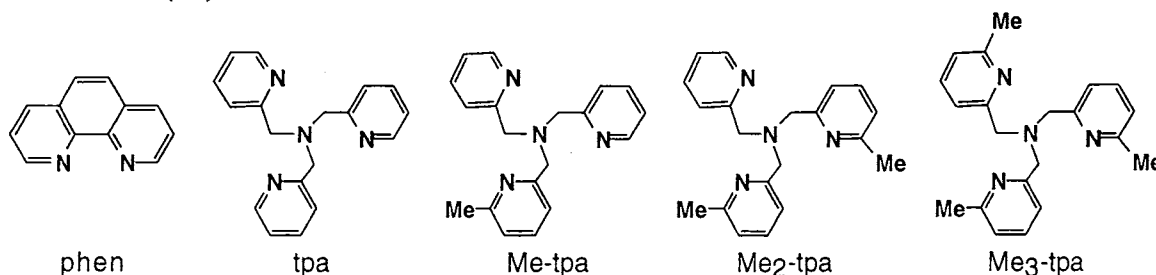


図1 配位子

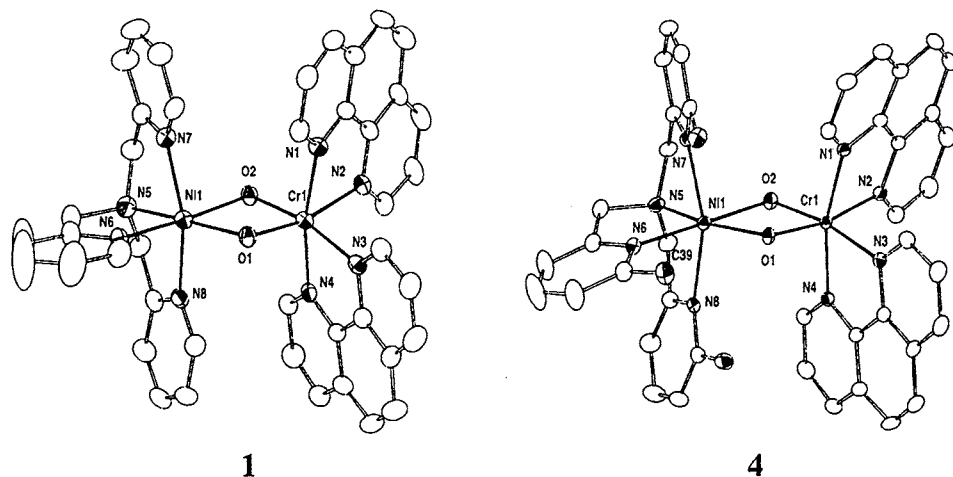


図 2 錯体1及び4の結晶構造

表 1 錯体1 - 4のNi-N結合距離の変化

錯体	1	2	3	4
Ni-N(axial) _{av} (Å)	2.084	< 2.115	< 2.147	< 2.216
Ni-N(equatorial) _{av} (Å)	2.067	< 2.074	< 2.087	< 2.106

メチル基の導入にしたがって窒素配位基の電子供与性が減少することを示唆している。実際、ニッケル(II)部の $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ へのd-d遷移のエネルギーは、距離が伸びるにしたがって連続的に低エネルギー側にシフトしている。

同様の変化が図 3 に示したCr(III)-Ni(II)イオン間に働く磁気的相互作用にも見られる。メチル基の導入により、弱い反強磁性相互作用($S_T = 0$)から比較的強い強磁性相互作用($S_T = 5/2$)に連続的に変化している ($J = -0.9 \text{ cm}^{-1} \sim +7.6 \text{ cm}^{-1}$)。

錯体1 - 4の陽イオン部の対称性を C_{2v} で近似すると、Cr(III)-Ni(II)イオン間の磁気的相互作用は、式(1)示したようにCr(III)及びNi(II)イオンの磁気軌道間の相互作用の和として表される。式(1)からわかるように $J_{a_1(dx^2-y^2)_{Cr}, a_1(dz^2)_{Ni}}$ を除くすべての J_{ij} は、磁気軌道間の直交性により正となり、強磁性相互作用をもたらす。一方 $J_{a_1(dx^2-y^2)_{Cr}, a_1(dz^2)_{Ni}}$ は負の値を取るため、反強磁性相互作用の原因となる。この反強磁性相互作用の強さは二つの軌道 $a_1(dx^2-y^2)_{Cr}$ と $a_1(dz^2)_{Ni}$ の混ざり合いの程度に依存している。

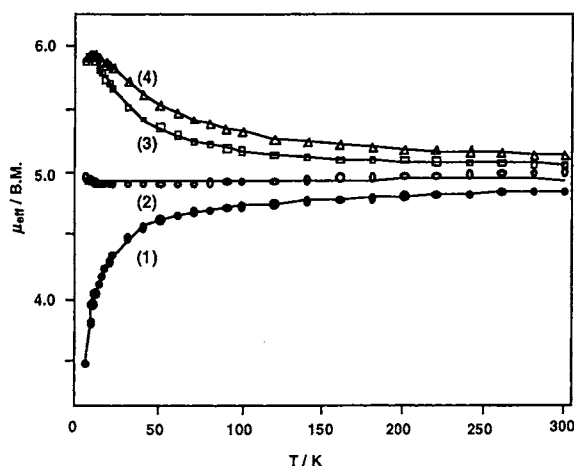
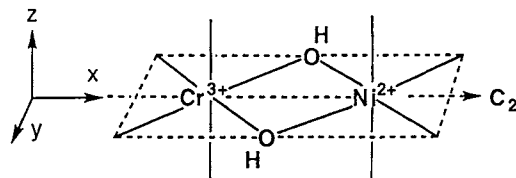


図 3 錯体1, 2, 3, 4の磁気モーメントの温度変化



Scheme 1

$$J_{Cr-Ni} = \{Ja_1(dx^2-y^2)_{Cr}, a_1(dz^2)_{Ni} + Jb_2(dxz)_{Cr}, a_1(dz^2)_{Ni} + Ja_2(dyz)_{Cr}, a_1(dz^2)_{Ni} + Ja_1(dx^2-y^2)_{Cr}, b_1(dxy)_{Ni} + Jb_2(dxz)_{Cr}, b_1(dxy)_{Ni} + Ja_2(dyz)_{Cr}, b_1(dxy)_{Ni}\}/6 \quad (1)$$

錯体1 - 4の陽イオン部は、メチル基を導入するに従いNi-N距離は長くなるため窒素原子の電子供与能は弱くなっていく。この効果によりニッケル(II)部の $a_1(dz^2)_{Ni}$ 磁気軌道のエネルギーは低下する。一方クロム(III)部の構造変化はわずかであり $a_1(dx^2-y^2)_{Cr}$ 磁気軌道のエネルギー変化はほとんどないものと推定される。すなわち、ニッケル(II)部の $a_1(dz^2)_{Ni}$ のエネルギーが低下することにより、クロム(III)部の $a_1(dx^2-y^2)_{Cr}$ 磁気軌道とのエネルギー差が増大して軌道間の混ざり合いが減少し、反強磁性相互作用が弱くなることにより強磁性相互作用が相対的に強くなったものと考えられる。

以上の結果は、二核錯体の一方の金属中心の磁気軌道のエネルギーを制御することによって磁氣的相互作用を反強磁性相互作用から強磁性相互作用へと制御できたことを示している。

表 2 ヘテロ Cr(III)-Ni(II)錯体の磁氣的相互作用の比較

Complex	J cm ⁻¹	g_{Cr} , ^b	g_{Ni}	θ K	D cm ⁻¹	Ref.
1 this work		-1.35		2.00	2.05	
2	0.00	2.00	2.09			this work
3	+4.07	2.00	2.09		0.051	this work
4	+4.10	2.00	2.10	-0.31		
	+7.58	2.00	2.06		0.065	this work
	+7.38	2.00	2.07	-0.23		
5 (Cr(μ -OH) ₂ Ni)	-2.4					9
6 (Cr(μ -OH)Ni)	-4.2					10
7 (Cr(μ -ox)Ni)	+2.7					1
8 (Cr(μ -ox)Ni)	+3.6					2
9 (Cr(μ -ox)Ni)	+4.6					3
10 (Cr(μ -dto)Ni)	+5.9					4a
11 (Cr(μ -CN)Ni)	+8.4					6

^a Abbreviations of complexes: **5** = [Ni{(OH)₂Cr(bispictrn)}₃](ClO₄)₅·6H₂O, **6** = [Ni(H₂O)₄-{(OH)Cr(pico)₂(OH)}₂](S₂O₆)₂·H₂O, **7** = [Cr{(ox)Ni(Me₆-[14]ane-N₄)}₃](ClO₄)₃, **8** = {NBu₄[NiCr(ox)₃]}_x, **9** = [Cr(salen)(ox)Ni(taea)](BPh₄)·MeOH, **10** = [Cr{(dto)Ni(Me₆-[14]ane-N₄)}₃](ClO₄)₃, **11** = [Cr{(CN)Ni(tetren)}₆](ClO₄)₉. ^b g_{Cr} is fixed to 2.00.

Bis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体の生成と反応性：可逆的酸素－酸素結合の生成と開裂

<Bis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体の生成> 本研究では図 4に示した三脚型四座配位子 (bppe及びbppe-d₄)を用いて銅(I)錯体([Cu(dppe or bppe-d₄)]⁺) (12及び12-d₄)を合成し、それらと酸素分子との反応性について検討した。その結果、酸素－酸素結合が開裂した二核銅(III)オキソ錯体([Cu(μ -O)₂(bppe-d₄)₂]²⁺) (13-d₄)の単離と結晶構造解析に成功した。また、温度変化による可逆的酸素－酸素結合の開裂と再生の制御が可能となった。さらに重水素化していないオキソ錯体([Cu(μ -O)₂(bppe-d₄)₂]²⁺) (13)は、配位子に対してモノオキシゲナーゼ活性を持つことが明らかとなった。

錯体12はアセトン中、-80°Cの低温で酸素と数時間かけてゆっくりと反応して褐色の種を生成する。しかし、この褐色種は熱的に非常に不安定であり、-80°Cの低温でも生成と同時に分解が起こる。この分解では6-methylpyridyl基が酸化的に脱離することからピリジル基のメチレン水素を重水素化した配位子

を含む錯体12-d₄を合成した。その結果、褐色種は同定が可能なほど安定化し、ラマンスペクトルおよびX線結晶構造解析からbis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体([Cu₂(μ -O)₂(Me₂-tpa)₂]²⁺) (13-d₄)であることが明らかとなった(図 5)。錯体13-d₄のラマンスペクトルは、¹⁶O₂では579 cm⁻¹に、¹⁸O₂では551 cm⁻¹にbis(μ -oxo)Cu(III)₂コアの“breathing mode”に由来するラマンバンドが観測される。さらに、錯体13-d₄-ClO₄のCu-OおよびCu...Cuの距離は、それぞれ1.834と2.866(1)で、先に報告した[Cu₂(μ -O)₂(Me₂-tpa)₂]²⁺錯体の

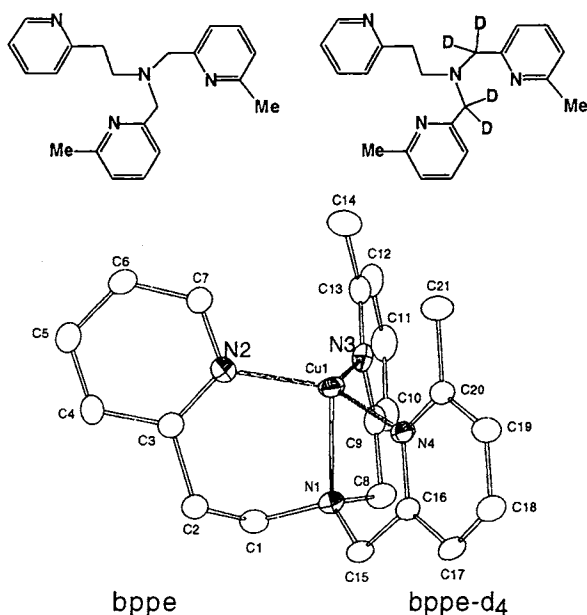


図 4 三脚型配位子 (bppeとbppe-d₄)及び錯体12-ClO₄の結晶構造

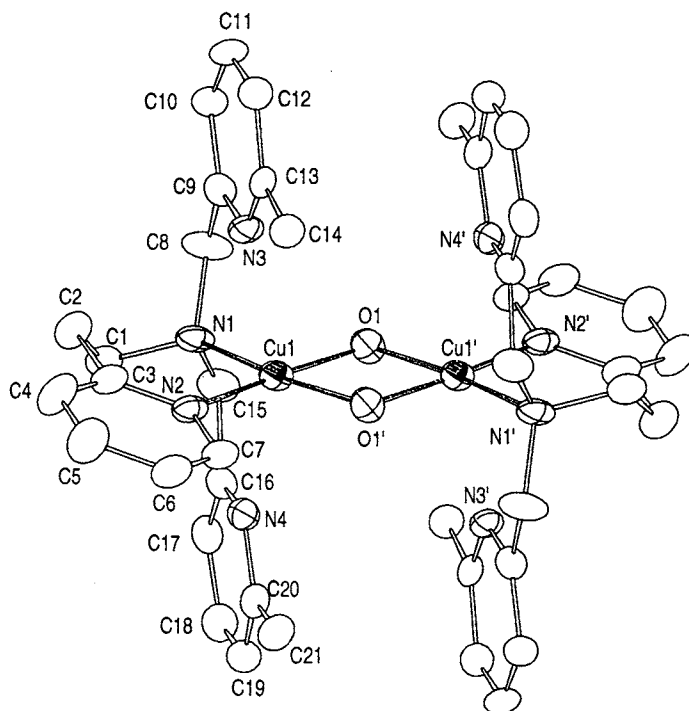


図 5 [Cu₂(μ -O)₂(Me₂-tpa)₂]²⁺ (13-d₄)の構造

それら(1.803と2.758(4) Å)に比べて若干長くなっているが銅イオンは三価状態を取っていることがわかる。架橋している酸素原子のO··O距離は2.287(5) Åで、酸素-酸素結合は切れている。

〈可逆的酸素-酸素結合の生成と開裂〉 この bis(μ -oxo)Cu(III)₂ 錯体 **13-d₄-ClO₄** の特徴は、可逆的に一価錯体 **12-d₄** と相互変換することである。図 6 に示したように、錯体 **12-d₄** は 1 気圧の酸素雰囲気下でアセトン中、-80°C でゆっくりと、bis(μ -oxo)Cu(III)₂ 種 **13-d₄-ClO₄** を生成する。NMR スペクトルから、この条件では、約 70% の **12-d₄** が **13-d₄-ClO₄** に変換していることがわかった。温度を上げると図 6 に示したように、**13-d₄-ClO₄** の生成量が減少し平衡は左に移動する。再び -80°C に温度を下げると、もとのスペクトルに戻り、温度により完全な可逆性を示す。

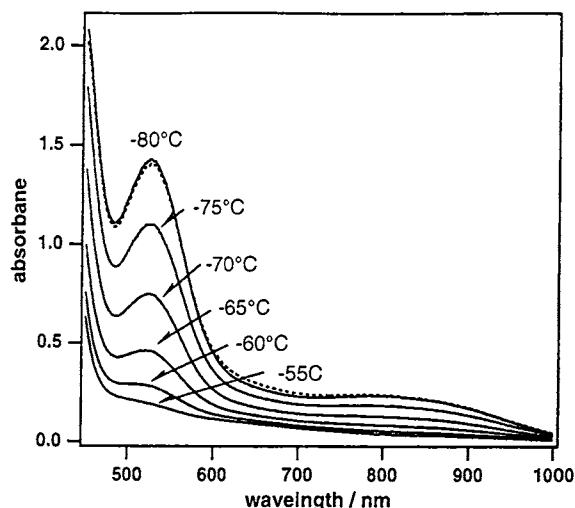
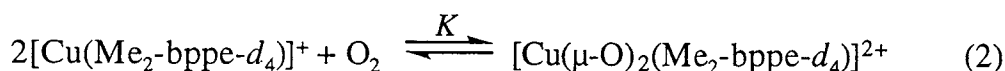


図 6 温度変化による錯体 **12-d₄** と **13-d₄-ClO₄** の平衡移動を示す電子スペクトル。波線のスペクトルは -80°C から -50°C に温度を上げ、再び -80°C にした時のスペクトル。



様々な温度での平衡定数を測定し、上記平衡の熱力学的パラメータを求めた。その結果、エンタルピー変化(ΔH)は $-54 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、エントロピー変化(ΔS)は $-190 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となった。これらの値は (μ - η^2 : η^2 -peroxo)種や trans(μ -1,2-peroxo)種の酸素化平衡のそれらとよく似た値であり、酸素-酸素結合の開裂と生成の自由エネルギー変化は大きくないことがわかった。

この様な一価錯体と bis(μ -oxo)Cu(III)₂ 錯体との相互変換は、以前に報告した $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2]^{2+}$ 錯体でも観測されたが、本錯体のように温度による可逆的変換は、初めての例である。このような酸素分子とオキソ基との可逆的 4 電子酸化還元は、酸素の還元的活性化及び光合成系での水の四電子酸化による酸素発生の機能モデルとして非常に重要である。

以上の結果は、適切な配位環境の構築により、銅イオンの酸化状態、立体化学、さらにそれらの変化に伴う銅イオンの反応性の制御が可能であることを示している。今回用いた三脚型四座配位子である bppe は、一価錯体では三角錐型構造を取って一価状態を安定化することが可能である (図 4)。さらに二価、三価錯体では二つのメチル基の立体的効果によって三方両錐型構造とはならず、上下に伸びた 6 配

位構造を取り、二価及び三価状態を安定化することができる。このようにbppeは立体的に一価、二価及び三価のいずれの酸化状態に対しても柔軟に対応することが可能である。この構造的柔軟性が、銅-酸素及び酸素-酸素結合の両方の結合と開裂を含む一価錯体1aとbis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体1bの相互変換を可能にしているものと思われる。また、特にこのbppeでは、ピリジルエチル基が6員キレート環を形成するため、Me₂-tpa比べて一価状態が安定化され酸素分子との反応性は低くなっている

<Bis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体のモノオキシゲナーゼ活性> 先にも述べたが錯体12はアセトン中に、-80℃で非常に不安定であり、自己分解反応により配位子の6-methylpyridyl基を二核錯体に対して約80%の収率で脱アルキル化する。その際、6-methylpyridine-2-carbaldehydeが同時に検出され、さらに配位子のメチレン基の水素を重水素化することにより分解速度が非常に遅くなることから、この反応はオキシ基によるメチレン水素の引き抜きが律速段階であることがわかる。水素引き抜きに続き生成したOH基の再結合によりカルピノールアミンを経て、アルデヒドが生成しているものと推定される。このメチレン基からの水素引き抜きは、図7に示したようにオキシ基とメチレン基の水素原子との距離が約2.43 Åと非常に接近しておりこのproximity効果によるものと思われる。ピリジル基の水素原子は、約2.17 Åとさらに近い位置にあるが、これはメチレン基のC-H結合に比べて結合が強いことによるものと推定される。

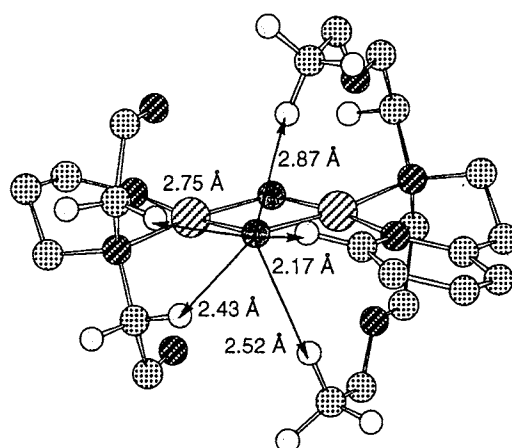
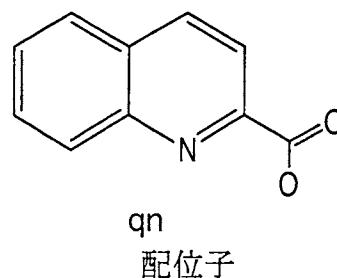


図7 錯体13-d₄-ClO₄のbis(μ -oxo)Cu(III)₂コア近傍の構造

<二核鉄酸化酵素のパーオキシ中間体モデル錯体の合成と物性>

生体系には二核鉄(II)錯体により酸素分子を2電子還元し、生成したパーオキシ基を二つの鉄(III)イオンが安定に結合して、酸素分子の運搬・貯蔵の役割をするヘムエリトリン(Hr)がある。一方、酸素分子をさらに活性化して酸化触媒として作用している鉄含有金属タンパクが存在する。例えばメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)やリボヌクレオチドリダクターゼ(RNR)等の酸素分子活性化過程では、まず反応中心に存在する二つの鉄(II)イオンと酸素分子が反応してパーオキシ中間体(Fe(III)(μ -peroxo)Fe(III))が生成する。このパーオキシ基はさらに活性化され酸素-酸素結合が開裂して、高



原子価オキシ種($\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Fe}(\text{IV})_2$)が生成し、これが酸化活性種と推定されている。しかし、これら反応中間体の変換過程や構造、さらに基質の水酸化過程など不明な点が多い。

本研究ではMMOのように二核鉄錯体による酸素分子活性化機構の解明を目指し、パーオキシ中間体($\text{Fe}(\text{III})(\mu\text{-peroxo})\text{Fe}(\text{III})$)や高原子オキシ価種($\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Fe}(\text{IV})_2$)のモデル錯体の合成を目的とした。先に述べた酸素運搬体であるHrと酸化触媒であるMMO等との機能発現機構の違いは、鉄イオンまわりの配位環境に大きく依存している。HrとMMO等は同じ二核鉄構造を取っている。しかし、Hrではイミダゾール基が多く配位しているが、MMO等ではカルボン酸イオンが多く配位しており、カルボン酸イオンの役割が重要と思われる。そこで本研究では、カルボン酸イオンが豊富な配位環境作りとして、カルボン酸イオンと窒素配位基を持つキナルジン酸イオン(qn)を配位子として含むFe(III)錯体と過酸化水素との反応により生成する鉄—酸素活性種の構造、物性及び反応性を検討し、金属タンパクによる酸素分子活性化機構の解明を目指した。

<二核鉄パーオキシ錯体の合成と物性>

過酸化水素との反応により二核鉄(III)パーオキシ錯体を合成するための出発錯体として $\text{bis}(\mu\text{-hydroxo})\text{Fe}(\text{III})_2$ 錯体($[\text{Fe}_2(\text{qn})_4(\mu\text{-OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**14**))を以下の方法で合成した。メタノールを溶媒とし、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と、それぞれ2当量のNaOHおよびqnHを混合すると、錯体**14**が得られた。同定は元素分析、IRおよびメスバウアースペクトル等で行った。錯体**14**はDMF中、 -60°C の低温で過酸化水素と反応し、青色の二核鉄(III)パーオキシ錯体($[\text{Fe}_2(\text{qn})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]$ (**15**))を生成する。図8にその結晶構造を示した。これより錯体**15**は($\mu\text{-hydroxo}$)($\mu\text{-peroxo}$) $\text{Fe}(\text{III})_2$ コアを持つパーオキシ錯体であることがわかった。この($\mu\text{-hydroxo}$)($\mu\text{-peroxo}$) $\text{Fe}(\text{III})_2$ コアはMMO等のパーオキシ中間体の推定構造の一つとして提案されているが、まだ合成例はなく、本錯体が初めての例である。電子スペクトルでは600 nmにモル吸光係数($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の強い吸収が観測される。これは架橋パーオキシ基の π^* 軌道から鉄(III)イオンの $d\pi$ 軌道への電荷移動吸収(LMCT)と帰属できる。共鳴ラマンスペクトルでは、 $\nu(\text{O-O})$ バンドが 877 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}\text{-}^{18}\text{O}) = -46 \text{ cm}^{-1}$)に観測され、ラマンスペクトルからもパーオキシ錯体であることが確認された。

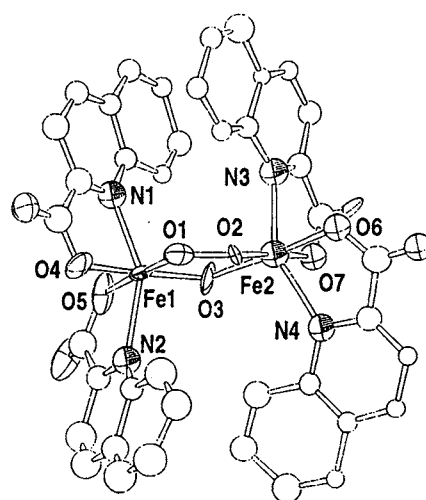


図8 $[\text{Fe}_2(\text{qn})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]$ (**15**)のOrtep図。

14錯体**15**はDBU(1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecene)と反応して、架橋ヒドロキシ基の脱プロトン化により赤色の(μ -oxo)(μ -peroxo)Fe(III)₂錯体([Fe₂(qn)₄(μ -O)(μ -O₂)]²⁻(**16**)に変換される。また**16**に酸を加えると**15**が再生される(図2)。**16**のLMCTは530nm($\epsilon = 2100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)に観測され、**15**のLMCTに比べて大きく高エネルギー側にシフトしている。また**16**の共鳴ラマンスペクトルでは $\nu(\text{O-O})$ が 830 cm^{-1} ($\Delta(^{18}\text{O}-^{16}\text{O}) = -50 \text{ cm}^{-1}$)に見られ、**15**の $\nu(\text{O-O})$ に比べて約 50 cm^{-1} 低波数側にシフトしている。これら錯体**15**と**16**のoxo基とhydroxo基との相互変換によるLMCT吸収および $\nu(\text{O-O})$ バンドの変化は、oxo基とhydroxo基との電子供与性の違いによる鉄(III)イオンのルイス酸性度の変化によって説明できる。すなわち、電子供与能の高いoxo基が存在すると、鉄(III)イオンの $d\pi$ 軌道のエネルギーが上昇し、パーオキシ基の π_v^* 軌道とのエネルギー差が大きくなる、その結果LMCTは高エネルギー側にシフトすると考えられる。一方、パーオキシ基の配位は弱まるため、パーオキシ基上の π_o^* 軌道の電子密度が増大し、その結果O-O結合が弱まり、 $\nu(\text{O-O})$ が低波数側にシフトしたと考えられる。

二核鉄パーオキシ錯体**15**と**16**はどちらも低温でのみ安定であり、 -40°C 以上では分解する。しかし、その熱分解過程で高原子価種の生成は見られなかった。その理由の一つとして、単分子分解による高原子価オキシ種($\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Fe}(\text{IV})_2$)の生成以外の分解過程が考えられる。例えば、パーオキシ基と溶媒との置換反応などがその一つである。錯体**15**の結晶構造を見るとパーオキシ基が外部に対してむき出しになっており、これがその原因である可能性が高い。したがって単分子分解による高原子価種の生成のためには架橋パーオキシ基の保護が可能な配位子設計が必要であると思われる。

以上の結果、およびこれまで報告されている結果を総合すると、パーオキシ鉄(III)錯体のLMCTと $\nu(\text{O-O})$ バンドのエネルギーは、oxo基の存在の判定基準とすることができることがわかった。例えばRNRやStearoyl-acyl carrier protein Δ^9 desaturase ($\Delta 9\text{D}$)のパーオキシ中間体は高波数領域($\sim 880 \text{ cm}^{-1}$)に $\nu(\text{O-O})$ バンドが見られており、oxo架橋基は存在しないと予想される。またこれまで報告されている鉄タンパク中のパーオキシ中間体のLMCTバンドはカルボン酸イオンが多く配位しているにも拘わらず、非常に低エネルギー領域($\sim 700\text{nm}$)に見られる。このことは、鉄タンパク中のパーオキシ中間体のカルボン酸イオンは、合成錯体で見られるように強い π ドナーと

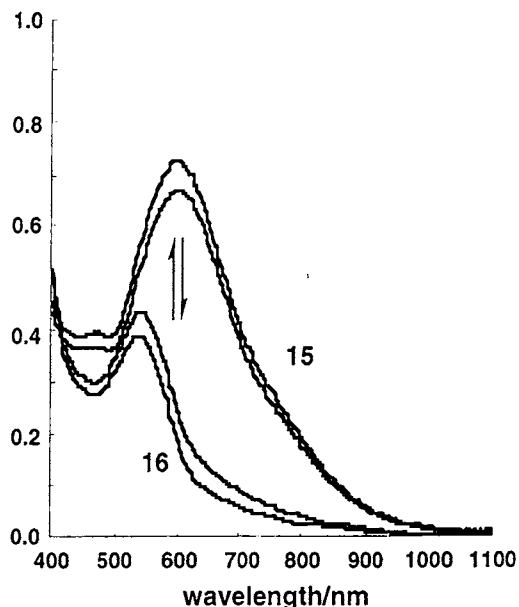


図 9 錯体**15**と**16**の相互変化を示す電子スペクトル変化

して作用しておらず，鉄(III)イオンのルイス酸性度は，合成錯体に比べ大きく減少していないものと推定される