

機能化を目指した二核遷移金属錯体の分子設計

著者	鈴木 正樹
著者別表示	Suzuki Masatatsu
雑誌名	平成11(1999)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	1998-1999
ページ	16p.
発行年	2000-03
URL	http://doi.org/10.24517/00049377



機能化を目指した二核遷移金属錯体の分子設計

(10640540)

平成10年度～平成11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12年3月

研究代表者 鈴木 正樹

(金沢大学理学部化学科)

金沢大学附属図書館



8000-89028-3

はじめに

本報告書は平成10年度から11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10640540）により行なわれた研究の成果報告書である。

本研究は、様々な配位子を設計・開発し、二核鉄およびコバルト酸素錯体の不可逆的酸化の防止と酸素親和性の制御、さらに二核高原子価ニッケル(III)および銅(III)オキソ錯体の合成とその酸化・酸素化触媒能を調べることを目的として行なったものである。その結果、二核鉄およびコバルト酸素錯体の研究では、立体的にかさ高い置換基を配位基に導入することにより、室温でも可逆性を有する二核鉄酸素錯体の合成に成功した。さらに二核化配位子の架橋骨格の立体化学により酸素親和性を数万倍の範囲で制御できることを明らかにした。またモノオキシゲナーゼ活性を有するbis(μ -oxo)Cu(III)₂およびbis(μ -oxo)Ni(III)₂の合成およびそれらのX線構造解析に成功した。さらにbis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体は、窒素雰囲気下では、酸素-酸素結合を再生して酸素分子を放出し、銅(I)錯体に戻ることが明らかとなった。すなわちこの銅錯体はO₂を銅(I)イオンによりと4電子還元して2O²⁻とし、さらに酸素分圧が低い条件では、2つのO²⁻を酸化して酸素-酸素結合を再生し酸素分子として放出する能力を持っており、光合成系IIの酸素発生中心でのマンガングラスタによる水の酸化による酸素発生のモデルとしても重要であり、今後さらに様々な金属イオンによりこ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。

上原 章 教授（金沢大学理学部教授）、北川 禎三 教授（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）、大川 尚士 教授（九州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）
藤波 修平 （金沢大学理学部助手 : 錯体化学）

研究経費

平成10年度	2,000千円
平成11年度	1,700千円
計	3,700千円

著 者 寄 贈

1. 発表論文

- 1) M. Suzuki
“Reactivity of Diiron(II) Complexes with Molecular Oxygen”
Pure Appl. Chem., **70**, 955-960 (1998).
- 2) H. Sugimoto, T. Nagayama, S. Maruyama, S. Fujinami, Y. Yasuda, M. Suzuki, and A. Uehara
“Thermodynamic Study on Dioxygen Binding of Diiron(II) and Dicobalt(II) Complexes Containing Various Dinucleating Ligands (Headline Article)”
Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, 2267-2279 (1998).
- 3) M. Suzuki, S. Fujinami, T. Hibino, H. Hori, Y. Maeda, A. Uehara, and M. Suzuki
“Synthesis and Characterization of Mixed Valence μ -Alkoxo-diiron(II,III) Complexes with an Unsymmetric Dinucleating Ligand”
Inorg. Chim. Acta, **238**, 124-135 (1998).
- 4) H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, and H. Okawa
“A Rare μ_3 - η^1 : η^2 Peroxo Bridge between Two $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pb}^{\text{II}}$ Dinuclear Units and Hydrolytic Conversion into a Hydroxo-Bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pb}^{\text{II}}$ Complex”
Chem. Lett., **1999**, 763-764.
- 5) H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, and H. Okawa
“Oxygenation of Heterodinuclear $\text{Di}(\mu\text{-phenoxo})\text{Co}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ or Co) Complexes having “Co(salen)” Entity in a Macrocyclic Framework”
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1999**, 2197-2203.
- 6) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, and M. Suzuki
“Crystal Structure and Reversible O_2 -Binding of a Room Temperature Stable μ - η^2 : η^2 Peroxodicopper(II) Complex of a Sterically Hindered Hexapyridine Dinucleating Ligand”
J. Am. Chem. Soc., **121**, 11006-11007 (1999).
- 7) 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 $\text{Ni}(\text{III})_2(\mu\text{-O})_2$ Core into a $\text{Ni}(\text{II})_2(\mu\text{-OO})_2$ Core by H_2O_2 and Oxygenation of Ligand”
J. Am. Chem. Soc., **122**, 254-262 (2000).
- 8) 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).

9) M. Suzuki, H. Furutachi, and H. Okawa

“Bimetallic Dioxygen Complexes Derived from ‘End-off’ Compartmental Ligands”

Coord. Chem. Rev., in press.

10) 鈴木正樹

“金属酵素モデルの錯体化学－二核鉄錯体による酸素分子の結合と活性化－”

化学と工業, **51**, 1431-1433 (1998).

11) 鈴木正樹

“二核鉄錯体の酸素との反応”

化学, **54**, 29-31 (1999).

2. 学会発表

- 1) 富井正人, 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 長友重紀, 北川禎三
三座配位子を含む銅(II)錯体と酸素との反応性
第48回錯体化学討論会
1998年9月 (高知)
- 2) 安田雄一, 丸山玲仁, 永山俊彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
二核鉄(II)およびコバルト(II)錯体の酸素親和性
第48回錯体化学討論会
1998年9月 (高知)
- 3) 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 大川尚士
マクロサイクルを有するヘテロ二核Co(II)M(II) (M=Mn, Fe, Co)錯体の酸素化挙動
第48回錯体化学討論会
1998年9月 (高知)
- 4) 橋本幸治, 土屋安孝, 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di(μ -hydroxo)鉄(III)錯体と過酸化水素との反応
第48回錯体化学討論会
1998年9月 (高知)
- 5) 林秀樹, 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含む高原子価di(μ -oxo)二核銅(III)錯体の合成と反応性
第48回錯体化学討論会
1998年9月 (高知)
- 6) 枝連一志, 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 小江誠司, 渡辺芳人, 諸岡良彦
スーパーオキシド架橋二核ニッケル(II)錯体の合成と反応性
第48回錯体化学討論会
1998年9月 (高知)
- 7) 鈴木正樹
生体機能における金属イオン) ”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75秋季年会シンポジウム
1998年9月17~18日, 依頼講演 (愛媛)
- 8) 鈴木正樹
Functionalization of Dinuclear Metal Complexes with Ligand Design
International Meeting on Recent Development and Future Prospects on Metal-

Assembled and -Cluster Compounds

1998年10月5~7日, 招待講演 (岡崎)

9) 鈴木正樹

Dioxygen Binding and Activation by Dimetal Complexes

1st International Symposium on Design and Control of Advanced Molecular Assembly system

1998年11月13~14日, 招待講演 (福岡)

10) 小澤智行, 坂東秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 山口和也, 鈴木晋一郎, 田坂基行, 田中健太郎, 塩谷光彦

加水分解機能を有する二核亜鉛錯体の合成と性質

日本化学会第76春季年会

1999年3月 (横浜)

11) 橋本幸治, 土屋安孝, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 長友重紀, 小江誠司, 渡辺芳人, 北川禎三

カルボン酸イオン配位子を含む鉄(III)錯体と過酸化水素との反応

日本化学会第76春季年会

1999年3月 (横浜)

12) 山口和也, 赤木史生, 田中賢治, 鈴木正樹, 上原章, 鈴木晋一郎

ニッケル(II)複核錯体による尿素の加アルコール分解

日本化学会第76春季年会

1999年3月 (横浜)

13) 赤木史生, 山口和也, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 鈴木晋一郎

非対称なニッケル(II)複核錯体によるウレアーゼのモデル研究

日本化学会第76春季年会

1999年3月 (横浜)

14) 田中賢治, 山口和也, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 鈴木晋一郎

ウレアーゼモデルとしての複核ニッケル (II) 錯体の架橋配位子の効果

日本化学会第76春季年会

1999年3月 (横浜)

15) 小竹茂則, 林秀樹, 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含む銅錯体による酸素分子の活性化

日本化学会第76春季年会

1999年3月 (横浜)

16) 鈴木正樹

A Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex with Sterically Hindered Aromatic Nitrogen Donors: Structural Characterization and Reactivity

International Symposium (Post-Conference Symposium of 26ICSC) -Life and

Materials

1999年8月2~3日, 招待講演 (名古屋)

- 17) 古舘英樹, 大山雄也, 藤波修平, 鈴木正樹, 前田米蔵, 小江誠司, 渡辺芳人
カルボン酸イオンを含む三脚型配位子を用いた二核鉄(III)錯体と過酸化水素との反応
第49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 18) 大川尚士, 篠浦美聡, 古舘英樹, 大場正昭, 鈴木正樹
コバルト(II)銅(I)ヘテロ二核錯体の合成・構造と酸素化挙動
第49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 19) 大場正昭, 古川昌宏, 大川尚士, 藤波修平, 鈴木正樹
立体構造制限因子を導入した架橋配位子より誘導される環状銅(II)錯体の多孔構造とガス吸着能
第49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 20) 大山雄也, 古舘英樹, 土谷安孝, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 前田米蔵
カルボン酸イオンを含む三脚型配位子を用いた二核及び三核鉄(III)錯体の合成, 構造, 性質
第49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 21) 林秀樹, 藤波修平, 長友重紀, 小江誠司, 鈴木正樹, 上原章, 渡辺芳人, 北川禎三
芳香族窒素配位子を含むbis(μ -oxo)二核銅(III)錯体の性質
第49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 22) 富井正人, 林秀樹, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
6-メチルピリジル配位子を含む銅(I)錯体と酸素との反応性
第49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 23) 古舘英樹, 村山瑞枝, 大山雄也, 藤波修平, 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49回錯体化学討論会
1999年9月 (北海道)
- 24) 枝連一志, 小江誠司, 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 渡辺芳人, 諸岡良彦
ニッケル(III)オキソおよびニッケル(II)スーパーオキソ錯体の合成と反応性

第49回錯体化学討論会

1999年9月（北海道）

- 25) 鈴木正樹
二核鉄および銅錯体による酸素分子の結合と活性化の化学
錯体若手の会中部東海支部勉強会
1999年10月23日，招待講演（名古屋）
- 26) 鈴木正樹
二核金属錯体による酸素分子の活性化—生体機能モデルを目指して
第20回九州支部シンポジウム
1999年11月20日，招待講演（福岡）
- 27) 安田雄一，丸山玲二，永山俊彦，藤波修平，鈴木正樹，上原章
二核鉄(II)およびコバルト(II)錯体の酸素親和性の制御
日本化学会第78春季年会
2000年3月（千葉）
- 28) 林秀樹，古舘英樹，藤波修平，鈴木正樹
イミダゾリル基を有する三脚型配位子を含む銅(I)錯体と酸素との反応性
日本化学会第78春季年会
2000年3月（千葉）
- 29) 橋本亮史，小見山和也，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含むtrans- μ -1,2-peroxo銅(II)錯体の合成と性質
日本化学会第78春季年会
2000年3月（千葉）

3. 研究成果の概要

1. 研究の背景と目的

生体系には様々な機能を有する多核金属タンパクが存在しており、その機能は多岐にわたっている。多核金属中心の役割は、例えばその多電子酸化還元能を利用した酸素運搬、酸素の活性化、水の酸化による酸素発生など、あるいはルイス酸としての性質を利用したタンパク等の加水分解などであり、多核化した金属イオンが持つ特質を見事に利用している。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非常に少ない。本研究では、合目的配位環境を有する配位子による多核金属錯体の開発により、多核金属タンパクの機能発現機構の解明とともに生体系を越えた人工反応系の構築を目的とした。

2. 研究結果の要約

二核鉄錯体による酸素分子の結合—不可逆的酸化反応の制御

一般に鉄酸素錯体は、極めて不安定であり置換反応や酸素錯体同士の分子間電子移動などにより不可逆的酸化（失活）を受けやすい。そのため二核鉄酸素錯体の合成例は非常に少なく、北島、諸岡らやQueらおよび我々の μ -1,2-パーオキシ二核錯体が報告されているにすぎない。

我々は *cis*- μ -1,2-パーオキシ型を取ることが可能な種々の二核化配位子（図1）を用い、1) 酸素錯体の不可逆的酸化の制御、2) 可逆的酸素化の制御、3) 酸素親和性の制御、を試みた。これら一連の二核化配位子は、アルコキシあるいはフェノラト架橋基で二つの鉄イオンを接近固定し、さらにカルボン酸イオンを架橋基として用いることにより、酸素分子をパーオキシ基として配位することが可能な5配位鉄(II)錯体($[\text{Fe}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CR})]^{2+}$)を生成する。

二核鉄酸素錯体の不可逆的酸化の防止の方法の一つとして、配位子に立体的にかさ高い置換基を導入し、それらが酸素結合部位を保護することにより、置換反応や電子移動反応を押さえる方法が考えられる。実際、図1

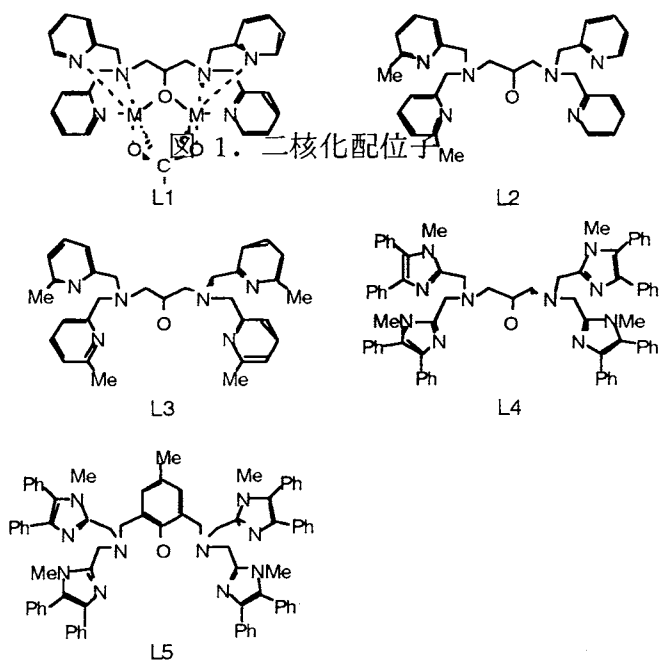
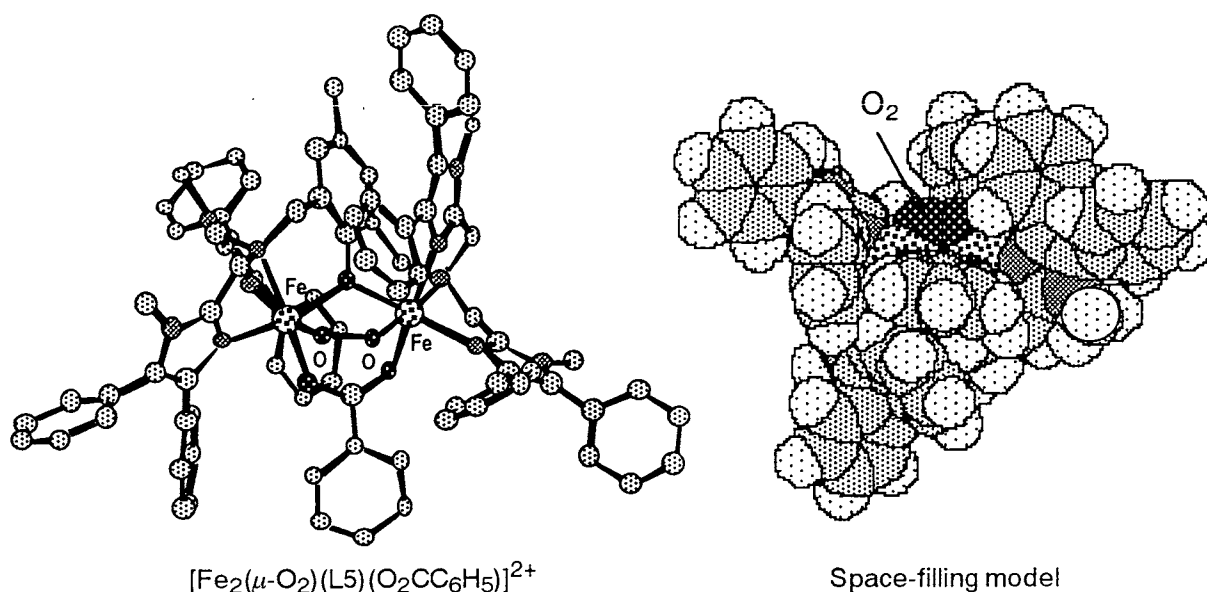


図1 二核化配位子と二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CR})]^{2+}$ 。



[Fe₂(μ-O₂)(L5)(O₂CC₆H₅)]²⁺ Space-filling model
 図 2 . [Fe₂(μ-O₂)(L5)(O₂CC₆H₅)]²⁺の構造とspace-fillingモデル。

に示した一連の二核化配位子では、不可逆的酸化は置換基が立体的にかさ高いほど抑制できることが分かった。配位子 L5 を含む酸素化型錯体 ([Fe₂(μ-O₂)(L5)(O₂CC₆H₅)]²⁺) では、酸素結合部位はイミダゾール基に導入したフェニル基が作る疎水場に深く埋もれていることが結晶構造より明らかとなった (図 2)。

また可逆性の制御には、鉄イオンが二価と三価の両方の状態を可逆的に取る配位環境を作ることが必要である。ピリジル基やイミダゾール基に立体障害となるメチル基やフェニル基を導入すると、Fe-N結合距離は長くなり電子供与性が低下して二価状態を安定化する。このことは結晶構造や酸化還元電位から確かめられ、二価状態の安定化は可逆性を大きく向上することが明らかとなった。さらに酸素親和性については二核化配位子の架橋構造によって大きく (数万倍以上) 制御できることがわかった。

二核金属錯体による酸素分子の活性化

最近 Tolman らは、立体的にかさ高い環状三座配位子 (1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazacyclononane: R₃-tacn) を含む (μ-η²:η²-peroxo)Cu(II)₂ 錯体が酸素-酸素結合の開裂により高原子価銅オキソ錯体 (bis(μ-oxo)Cu(III)₂) を生成することを明らかにした。またこれら bis(μ-oxo)Cu(III)₂ 錯体は、配位子の C-H 結合を活性化して水酸化することも見いだしており、高原子化オキソ錯体を経る酸素分子の活性化の化学が重要な研究課題となっている。

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 3 に示した一連の配位子を用い

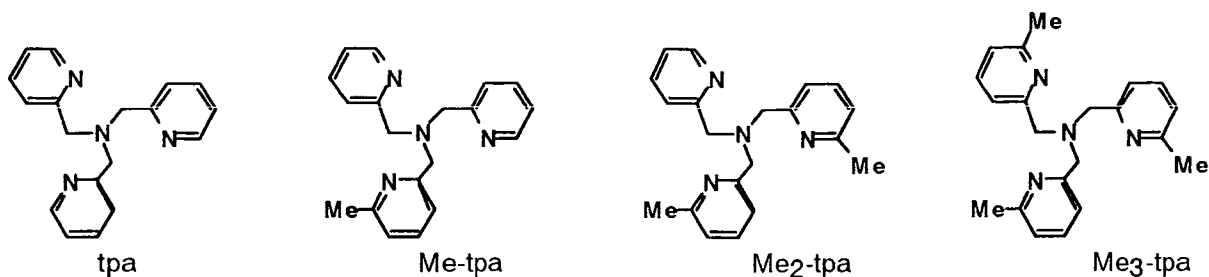


図3 三脚型配位子 (L)

て銅(I)錯体($[\text{Cu}(\text{L})]^+$)を合成し、それらと酸素との反応性について検討した。

その結果、メチル基を1個含むMe-tpa銅(I)錯体を、アセトン中、 -70°C の低温で酸素と反応すると、三方両錐型構造の $trans\text{-}\mu\text{-}1,2\text{-peroxoCu}(\text{II})_2$ 錯体を生成するが、メチル基を2個導入した $\text{Me}_2\text{-tpa}$ 銅(I)錯体($[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{-tpa})]^+$ (**1a**))はアセトンあるいはジクロロメタン中、 -80°C の低温で酸素と反応して褐色の種を生成する。ラマンスペクトルおよびX線結晶構造解析から $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}(\text{III})_2$ 錯体($[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2]^{2+}$ (**1b**))であることが明らかとなった(図4)。錯体**1b**のラマンスペクトルは、 $^{16}\text{O}_2$ では 590 cm^{-1} に、 $^{18}\text{O}_2$ では 564 cm^{-1} にラマンバンドを示し、 $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}(\text{III})_2$ コアを持つことが示唆された(図5)。実際、錯体**1b**のCu-OおよびCu \cdots Cuの平均距離は、それぞれ 1.803 と $2.758(4)\text{ \AA}$ であり $\text{bis}(\mu\text{-hydroxo})\text{Cu}(\text{II})_2$ 錯体($[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2]^{2+}$ (**1c**))の平均距離(1.942 と $2.9368(9)\text{ \AA}$)に比べて著しく短く、TolmanやStackらのものとほぼ同じである。架橋している酸素原子のO \cdots O距離は $2.32(1)\text{ \AA}$ で、酸素-酸素結合は切れている。図4のspace-fillingモデルからわかるように、このオキソ基はメチル基とピリジル基が作る疎水性キャビティーで保護されている。この効果は後で述べる $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Ni}(\text{III})_2$ 錯体でも重要な働きをしていることが明らかとなった。

<可逆的酸素-酸素結合の生成と開裂> この $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}(\text{III})_2$ 錯体**1b**の特徴は、可逆的に一価錯体**1a**と相互変換することである。図5に示したように、ジクロロメタン中、 -80°C で錯体**1a**の溶液に酸素を吹き込むと、 $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}(\text{III})_2$ 種**1b**が生成する。この溶液に窒素ガスを数分間吹き込むと元の一価錯体**1a**のスペクトルに戻

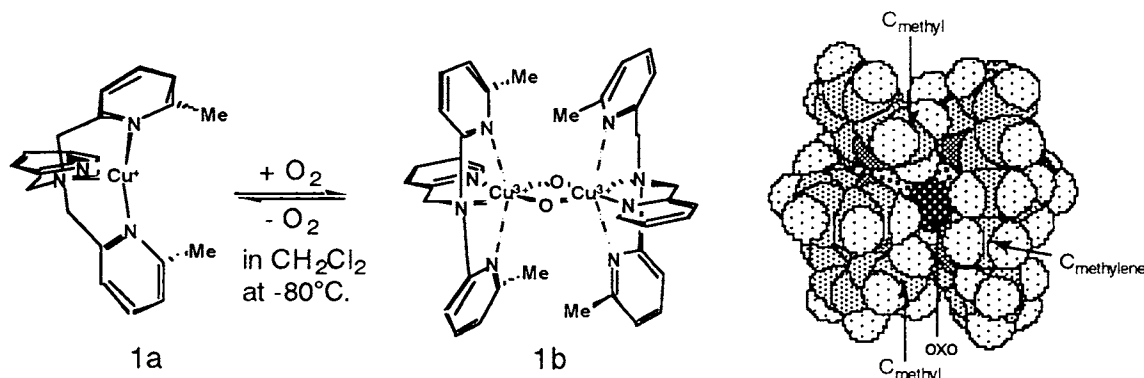


図4 錯体**1a**の酸素との反応および錯体**1a**と**1b**の構造。

る。この変換は分解を伴うが数回繰り返すことができる。この様な一価錯体と bis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体との相互変換はこれまで報告されておらず非常に珍しい例であり、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考えられる。これまで Cu(I)錯体と (μ - η^2 : η^2 -peroxo)Cu(II)₂種および、 (μ - η^2 : η^2 -peroxo)Cu(II)₂種と bis(μ -oxo)Cu(III)₂種との相互変換の報告例はあるが、本錯体の様に銅-酸素および酸素-酸素結合の両方の生成と開裂を同時に制御することができる報告例はない。

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 Me₂-tpa 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によって Me-tpa とは異なり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、二価および三価状態を安定化することができる。このように Me₂-tpa は立体的に一価、二価およ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-酸素および酸素-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。

< Bis(μ -oxo)Cu(III)₂錯体のモノオキシゲナーゼ活性 > 錯体 **1b** のアセトン溶液に、-80°C で PPh₃ を反応しても、錯体 **1b** は酸素分子放出して元の一価錯体 **1a** に戻り、PPh₃ は酸化されない。一方、錯体 **1b** はアセトン中、-70°C の低温でも不安定で徐々に分解する。この分解溶液から配位子を回収すると、脱アルキル化された配位子が二核錯体に対して約50%の収率で得られた。さらに6-methylpyridine-2-carbaldehyde が検出され、¹⁸O₂ を含む **1b** の分解では ¹⁸O がアルデヒドに入ってくる。以上のことから、この反応はオキシ基によるメチレン水素の引き抜きと、生成したOH基の再結合によりカルビノールアミンが生成し、これからアルデヒドが生成しているものと推定される。メチレン基からの水素引き抜きは、後で述べる bis(μ -oxo)Ni(III)₂錯体と同様、proximity効果によるものと思われる。

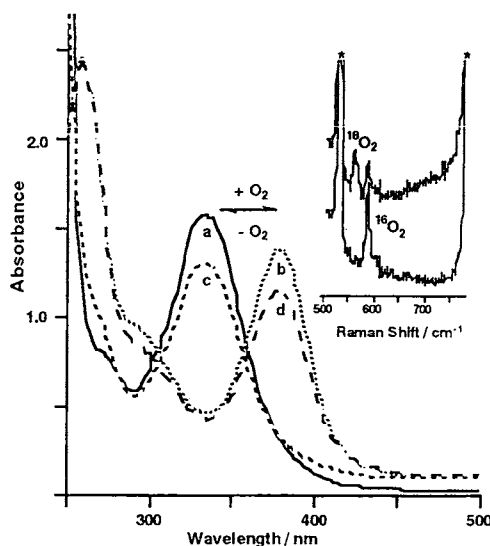


図5 錯体**1a**と**1b**の相互変換と錯体**1b**のラマンスペクトル。

Bis(μ -oxo)Ni(III)₂およびBis(μ -superoxo)Ni(II)₂錯体

< Bis(μ -oxo)Ni(III)₂およびbis(μ -superoxo)Ni(II)₂の合成と構造 > 三脚型 Me₃-tpa

を含む二核bis(μ -hydroxo)Ni(II)₂錯体([Ni₂(μ -OH)₂(Me₃-tpa)₂]²⁺ (2))と等量の過酸化水素を含む希薄メタノール溶液を-90°Cで反応すると、褐色の錯体([Ni₂(μ -O)₂(Me₃-tpa)₂]²⁺ (3))が得られる。さらに過剰の過酸化水素を加えると黒色の錯体([Ni₂(μ -O₂)₂(Me₃-tpa)₂]²⁺(4))が得られた。これら錯体の生成および安定性は、ピリジル基に導入したメチル基の数によって大きく影響される。メチル基を持たないtpaおよび一個導入したMe-tpaのbis(μ -hydroxo)Ni(II)₂錯体と過酸化水素との反応では、反応溶液は全く褐色とはならずbis(μ -oxo)Ni(III)₂錯体の生成は認められない。しかし、Me₂-tpaのbis(μ -hydroxo)Ni(II)₂錯体との反応では、一瞬反応液は褐色となるが数秒で色が消える。このようにbis(μ -oxo)Ni(III)₂錯体の生成および安定化には三つのメチル基が必須であることがわかった。

錯体3がbis(μ -oxo)Ni₂コアを持つことは低温でのX線結晶構造解析から確認された(図6)。Ni-OおよびNi-Nの平均の結合距離は、それぞれ1.871と2.143 Åであり、これらはニッケル(II)錯体である2のNi-OおよびNi-Nの平均の結合距離(2.018と2.185 Å)よりも非常に短く、最近引地らによって報告された5配位オキソNi(III)錯体([Ni^{III}₂(μ -O)₂(Tp^{Me3})₂] (Tp^{Me3} = hydrotris(3,4,5-trimethyl-1-pyrazolyl)borate))と同様、bis(μ -oxo)Ni(III)₂錯体であることがわかった。ただし本錯体は引地らの錯体とは異

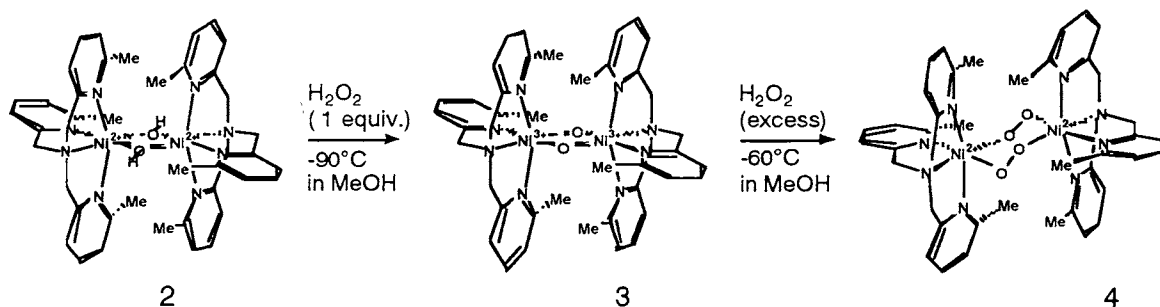


図6 錯体2と過酸化水素との反応および錯体2, 3, 4の構造

なり6配位構造を取っている。このようにbis(μ -oxo)Ni₂(III)錯体で5および6配位の二つの構造を取ることができるということは、d⁷電子配置によるJahn-Teller効果によるものと思われる。図7に示したように、錯体3のbis(μ -oxo)Ni₂コアは、ほぼ完全にメチル基によって囲まれており、このメチル基が作る疎水性キャビティーが錯体3の生成および安定化に大きく寄与しているものと推定される。

一方、錯体4はNi(μ -O₂)₂Niコアを持っている(図6)。Ni-Oの平均結合距離(1.963 Å)からニッケルイオンは二価状態と推定されるが、O-O

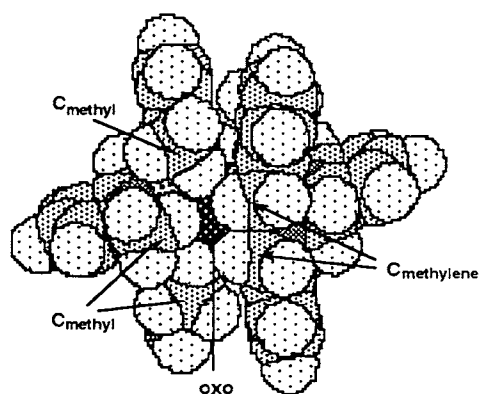


図7 錯体3のspace-fillingモデル

結合距離は1.347(6)Åで、パーオキシ錯体とスーパーオキシ錯体の中間的な距離であり、 $\text{Ni}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O}_2)_2$ か $\text{Ni}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2^2)_2$ であるか判定できない。しかし110Kでの固体状態でのラマンスペクトルでは、O-O伸縮振動が 1096cm^{-1} ($^{18}\text{O}_2$: 1044cm^{-1})に観測され、bis(μ -superoxo)Ni(II) $_2$ であることが明かとなった。

<錯体3と4の分解と配位子の水酸化および酸化反応> 錯体3と4は低温でも非常に不安定であり、両者ともアセトン中、窒素雰囲気下、 -20°C で分解すると $\text{Me}_3\text{-tpa}$ のメチル基の一つが水酸化された配位子($\text{Me}_2\text{-tpaOH}$)を生成する(図8)。また錯体4の分解では酸素の発生が認められると同時に、メチル基の水酸化に加え、カルボン酸にまで酸化された配位子($\text{Me}_2\text{-tpaCOOH}$)が得られた。このカルボン酸にまで酸化された配位子は、錯体3を酸素雰囲気下で分解しても得られた。錯体4の分解速度はフェノールを添加しても影響を受けないが、フェノールはピフェノールにまで酸化される。さらに錯体4のESI MSスペクトルでは、錯体3が分解途中で検出され、錯体4は配位子の酸化および水酸化の活性種ではなく、錯体3が活性種であることが明かとなった。すなわち図9に示したように錯体4の分解は、二つのスーパーオキシ基の不均化反応により酸素分子とパーオキシ基を生成する。ここで生成したパーオキシ基の酸素-酸素結合が開裂し錯体3を再生する。錯体4の分解は1次反応で進行し、メチル基を重水素化した錯体でも分解速度は変わらない。この分解反応の活性化パラメータは、 $\Delta H^\ddagger = 79\text{kJ mol}^{-1}$ および $\Delta S^\ddagger = 13\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、活性化エントロピーが正であることから解離的な中間体を経ていることが示唆される。

錯体3の分解反応も1次で進行する。メチル基を重水素化した $d^9\text{-Me}_3\text{-tpa}$ を含む錯体($[\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2(d^9\text{-Me}_3\text{-tpa})_2]^{2+}$: 3- d_9)の速度定数は、 -40°C で錯体3に比べて約1/10となる。ただし錯体3- d_9 ではメチル基の水酸化は起こらず、前に述べた銅錯体と同様メチレン基の酸化によるN-脱アルキル化反応が起こった(図8)。このことはメチル基に対する速度論的同位体効果(KIE)は最低10以上であり、錯体3の分解はオキシ基によるメチル基のトンネル効果による水素原子の引き抜き過程が律速段階であることを示唆している。

酸素雰囲気下でのメチル基の水酸化あるいは酸化は温度により大きく影響され、上で述べたように -20°C では、 $\text{Me}_2\text{-tpaOH}$ および $\text{Me}_2\text{-tpaCOOH}$ が得られるが、 -50°C

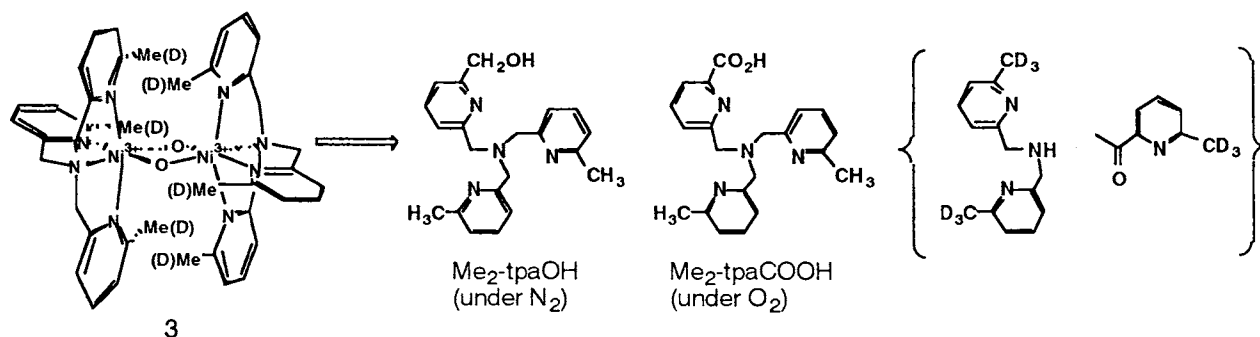


図8 錯体3の自己分解反応

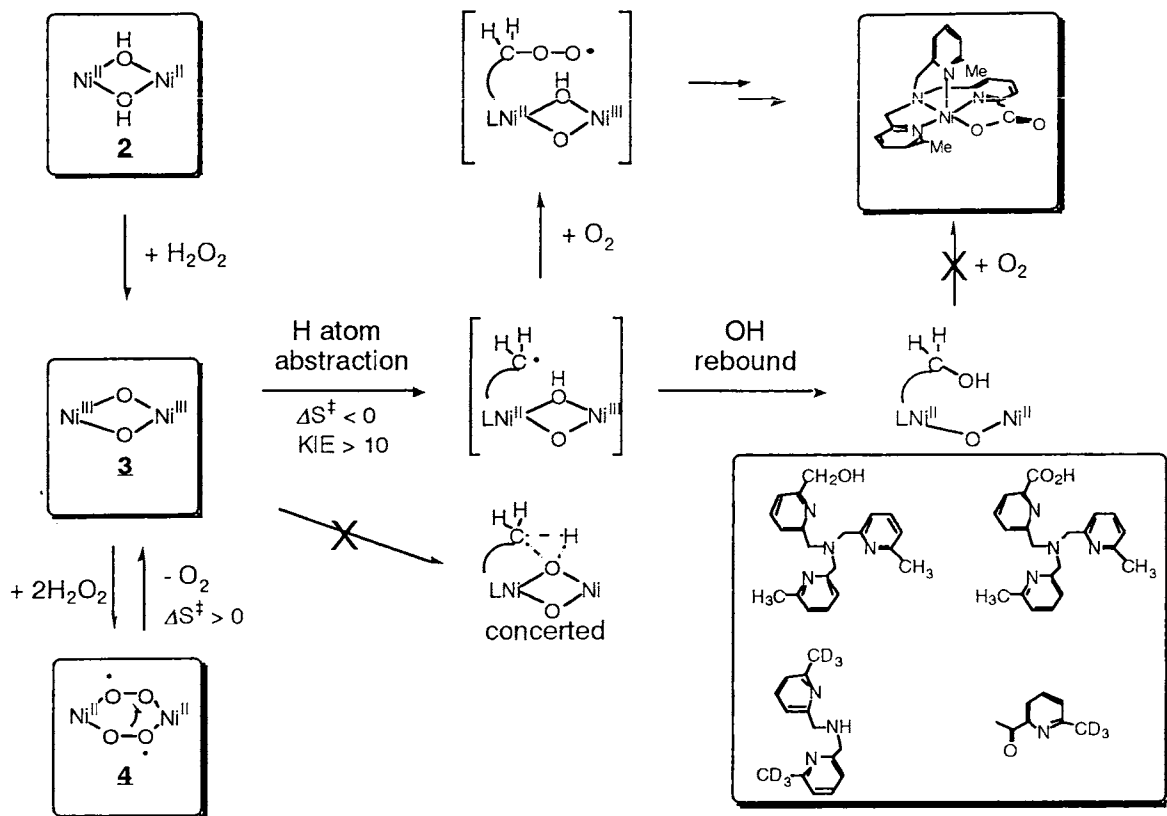


図9 錯体2, 3, 4の反応スキーム

の低温にするとMe₂-tpaCOOHのみが得られるという興味ある結果が得られた。Me₂-tpaCOOHの生成機構は不明であるが、酸素雰囲気下、Me₂-tpaOHとニッケルイオンとを反応しても酸化反応は起こらない。このことは、図9に示したようにオキソ基によるメチル基の水素引き抜きによりラジカル種が生成し、-20°CではOH基のreboundと酸素分子の付加反応の両方が進行し、それぞれMe₂-tpaOHとMe₂-tpaCOOHを生成するものと推定される。一方、-50°Cに温度を下げると、OH基のreboundよりも酸素分子の付加反応が優先するようになる。すなわちこのメチル基の反応は協奏的な機構ではないことが明らかとなった。

＜オキソ基近傍の構造と反応性＞
メチル基やメチレン基からの水素引き抜きは、それらに結合した水素原子とオキソ基との距離、C-H結合の強さ、あるいはC-H...Oの配向に依存していると推定される。図10に示したように面内のメチル基の水素原子がオキソ基に最も近い。メチル基は回転することができる

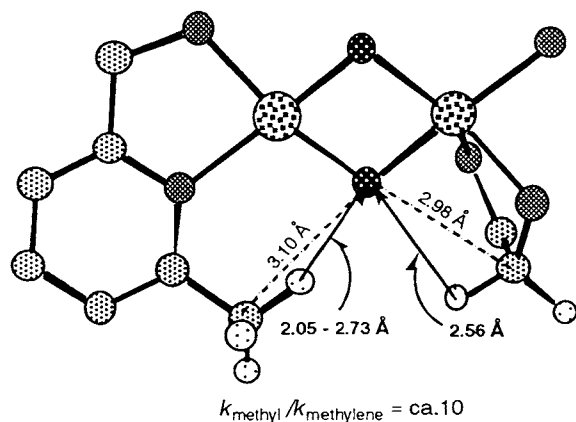


図10 オキソ基とメチル基およびメチレン基の水素原子の距離

ため、その配向によって $O_{oxo}-H$ 距離は約2.02~2.92 Åとなる。しかしメチレン基の水素原子は配向が規定されオキソ基の方向に向いていないため、その距離は約2.6 Åとかなり長くなっている。C-H結合はメチル基に比べてメチレン基の方が弱いですが、メチル基の水素原子の方がかなり接近することができ、メチレン基の水素原子に比べて約10倍早く反応する。一方、 d^9-Me_2-tpa 錯体では重水素化効果により重水素の引き抜きが遅くなり、距離的にはかなり遠くなるがメチレン基の水素原子の引き抜きが起こる。

図10からわかるようにメチル基のC-H...Oはほぼ直線に近いが、メチレン基ではC-H...Oは90°に近い角度となっている。今回の実験結果からは、この角度と反応性に関する知見は得られていないが、C-H...Oの配向も反応性に及ぼす重要な因子であると思われる。