

二核鉄, コバルト, 銅酸素錯体の合成とその酸化・酸素化触媒能の研究

著者	鈴木 正樹
著者別表示	Suzuki Masatatsu
雑誌名	平成9(1997)年度 科学研究費補助金 基盤研究(B) 研究成果報告書
巻	1995-1997
ページ	12p.
発行年	1998-03
URL	http://doi.org/10.24517/00049378



KAKEN

1997

55

金沢大学

二核鉄，コバルト，銅酸素錯体の合成と その酸化・酸素化触媒能の研究

(07454175)

平成7年度—平成9年度科学研究費補助金（基盤研究B）

研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 鈴木 正樹
(金沢大学理学部化学科)

はじめに

本報告書は平成7年度から9年度にわたり、文部省科学研究費補助金（一般研究（B）平成8年度より基盤研究（B）：課題番号07454175）により行なわれた研究の成果報告書である。

本研究は、様々な二核化配位子を設計・開発し、二核鉄、コバルト、銅酸素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、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。また配位基近傍にメチル基を導入することにより、銅錯体で酸化活性種と推定される $\text{di}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}_2(\text{III})$ 錯体を得ることができた。さらに、マンガン、コバルト、ニッケル、銅錯体で、酸素あるいは過酸化水素との反応により配位子に組み込んだメチル基の水酸化やカルボン酸への酸化反応を見いだすことができた。これらの成果を基に、今後様々な金属イオンによる酸素分子の結合および酸素分子の活性化機構を調べ、金属イオンと酸素分子との反応性を自由に制御可能な配位環境の構築を目指していきたい。

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。

林 宜仁 博士（金沢大学理学部）、北川 禎三 教授（分子科学研究所）、水谷 泰久 博士（分子科学研究所）、田中 晃二 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）、堀 洋 教授（大阪大学大学院工学研究科）、鈴木 晋一郎教授（大阪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）、佐々木陽一 教授（北海道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	上原 章	（金沢大学理学部教授	: 無機化学)
	藤波 修平	（金沢大学理学部助手	: 錯体化学)

研究経費

平成7年度	5,300千円
平成8年度	1,200千円
平成9年度	1,100千円

計	7,600千円
---	---------

1. 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多核化配位子による集積型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

＜金属イオンと酸素との結合－可逆的酸素化＞ 生体系には、酸素をパーオキシ基として安定に結合し、運搬や貯蔵の機能を持つヘムエリトリン(Hr:二核鉄)やヘモシアニン(Hc:二核銅)がある。しかし、一般に鉄および銅酸素錯体は不可逆的酸化を非常に受けやすく合成例は少ない。特に二核鉄酸素錯体の報告例は、我々の報告を含めこれまで3例しかなく、それらは低温でのみ安定である。本研究では、図1示した様々な二核化配位子を用いて二核鉄(II)錯体を合成し、それらと酸素との反応性について調べた。その結果、室温でも可逆的性を有しその酸素親和性はHrに匹敵する錯体を合成することができた(図2)。また一連の配位子を用いた

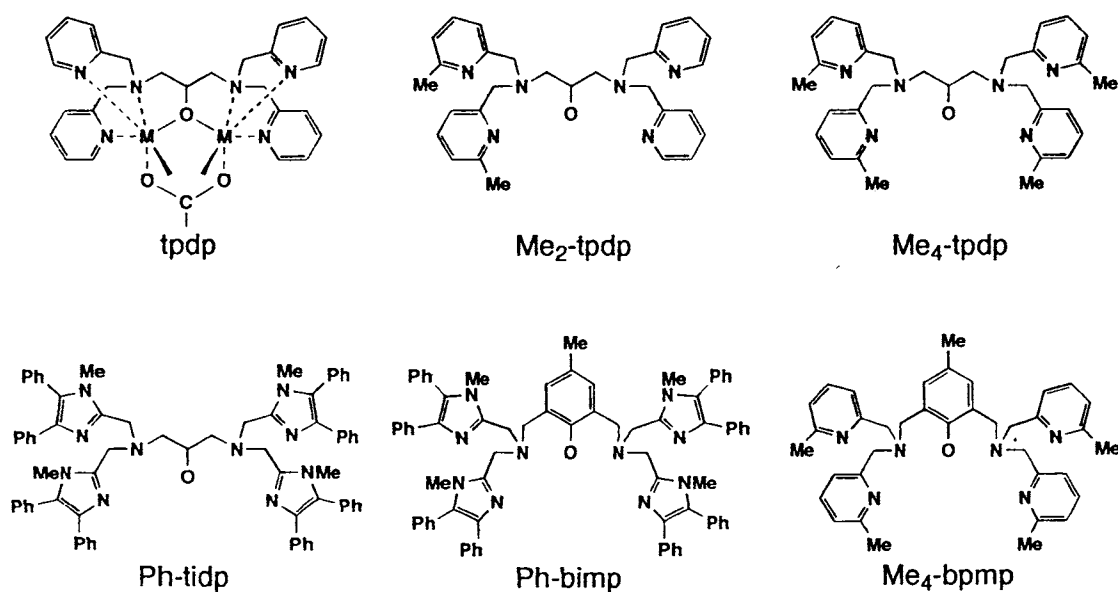


図 1. 二核化配位子

酸素錯体の研究から、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不可逆的酸化を大きく制御できることが明らかとなった。これは置換基の立体効果により配位子の電子供与性が弱められること、さらにそれらが酸素結合部位を立体的に保護するためであることがわかった。また、二核化配位子の架橋構造によって、酸素親和性を数万倍の範囲で制御可能であることも示すことができた。

一方、銅酸素錯体でも立体的にかさ高い三脚型四座配位子を用いて trans- μ -1,2-peroxo $\text{Cu}_2(\text{II})$ 錯体の単離・結晶構造解析に成功した (図3)。

<金属イオンによる酸素分子の活性化> 生体系には上で述べたパーオキシ基を安定化する Hr や Hc とは対照的に、酸素をパーオキシからさらに不安定化 (活性化) し、酸化・酸素化触媒として作用するリボヌクレオチドリダクターゼ (RR: 二核鉄), メタンモノオキシゲナーゼ (MMO: 二核鉄, 多核銅), チロシナーゼ (二核銅) などの二核金属タンパクが存在している。しかしこれら金属タンパクによる酸

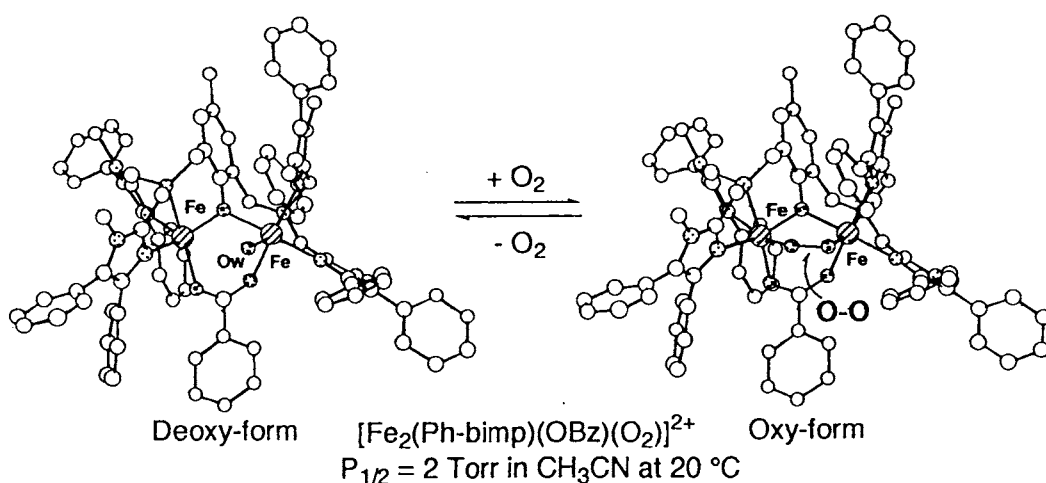


図 3. $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{OBz})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ による可逆的酸素化

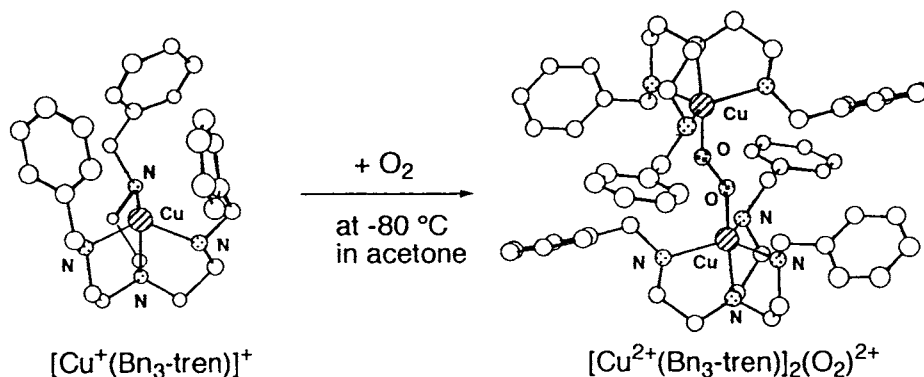


図 2. $[\text{Cu}(\text{Bn}_3\text{-tren})]^+$ 錯体と trans- μ -1,2-peroxo $[\text{Cu}(\text{Bn}_3\text{-tren})]_2(\text{O}_2)^{2+}$ 錯体

素の活性化機構は十分に解明されていない。

そこで本研究では、まず銅錯体による酸素分子の活性化について立体的にかさ高い置換基を有する様々な三脚型四座配位子 (図4) を用いて調べた。その結果、最近Tolmanらによって見いだされた $\text{di}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}_2(\text{III})$ コアを持つ錯体の合成・単離も可能となった (図5)。この種の高原子価オキソ錯体は酸化・酸素化活性種と推定されており、その構造と物性は大変興味を持たれる。さらに銅(I)錯体と酸素分子との反応により配位子に組み込んだメチル基の水酸化やカルボン酸への酸化反応を

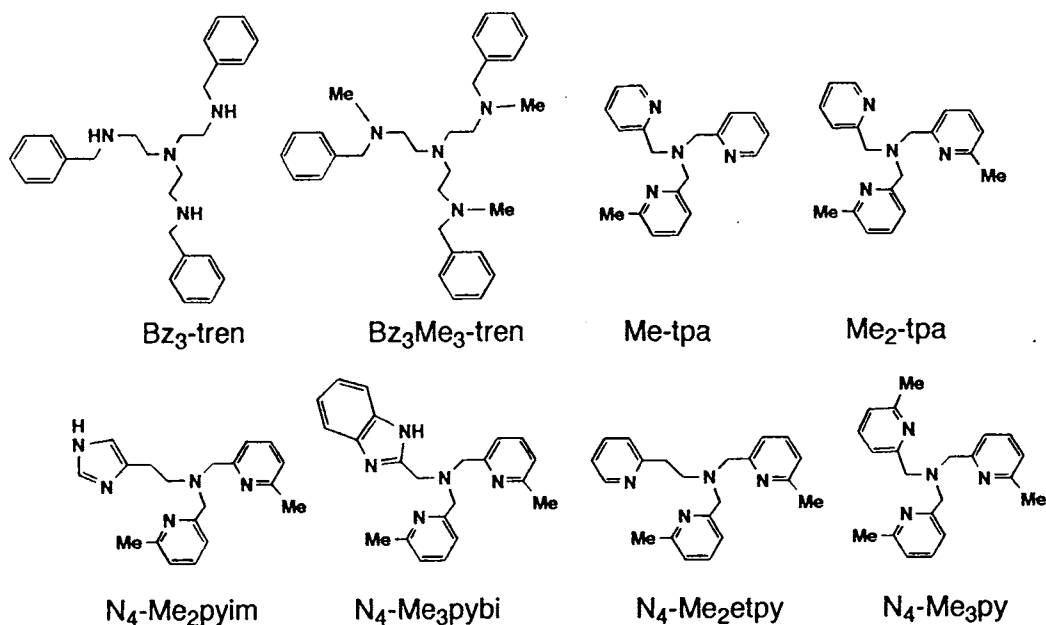


図4. 三脚型四座配位子

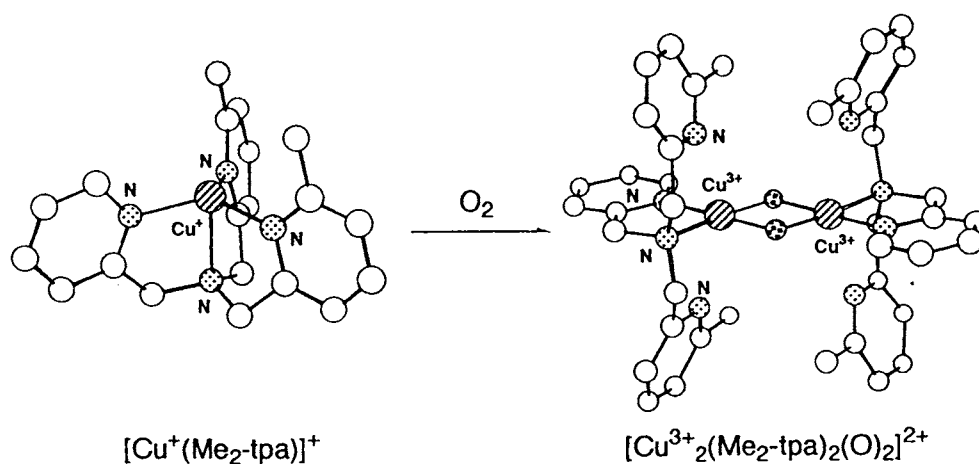


図5. $[\text{Cu}^+(\text{Me}_2\text{-tpa})]^+$ と酸素との反応から得られた $[\text{Cu}_2^{3+}(\text{Me}_2\text{-tpa})_2(\text{O})_2]^{2+}$

見いだすことができた (図6)。

また, di(μ -hydroxo)骨格を有する二核ニッケル錯体と過酸化水素との反応により, 珍しdi(μ -O₂)Ni₂(III)コアを有する錯体の単離に成功した。この錯体は配位子に組み込んだメチル基を水酸化する能力を持つことが明らかとなった。また同様のdi(μ -hydroxo)骨格を有する二核マンガン, コバルト錯体でも配位子に組み込んだメチル基がカルボン酸まで酸化されることを見いだした (図7)。

今後は, 上で見いだした様々な酸化反応を詳細に検討し, 二核金属錯体による酸素分子の活性化機構の解明を行う予定である。特に不安定反応中間体の単離・同定を低温技術を用いて行って行きたいと考えている。

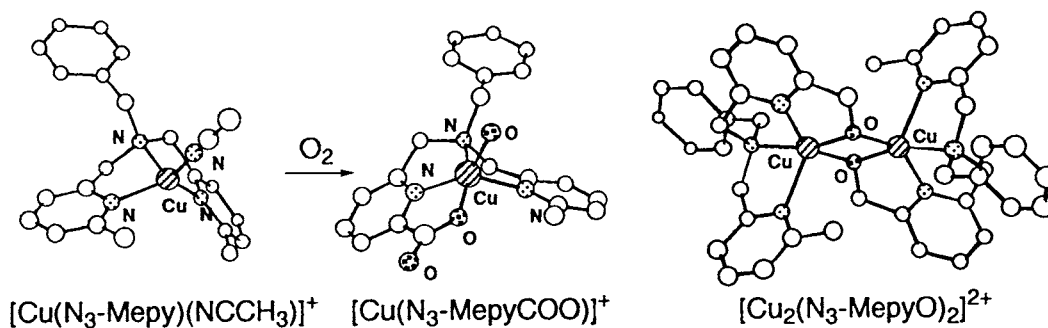


図 6. $[\text{Cu}(\text{N}_3\text{-Me}_2\text{py})(\text{NCCH}_3)]^+$ と酸素との反応

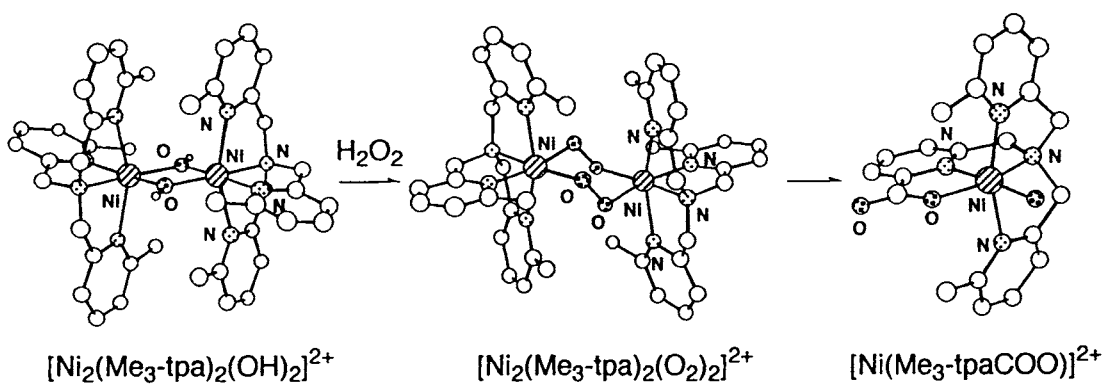


図 7. $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{-tpa})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ と過酸化水素との反応

2. 発表論文

- 1) Y. Hayashi, T. Kayatani, H. Sugimoto, M. Suzuki, K. Inomata, A. Uehara, Y. Mizutani, T. Kitagawa, and Y. Maeda
“Synthesis, Characterization, and Reversible Oxygenation of μ -Alkoxo-diiron(II) Complexes with a Dinucleating Ligand, N,N,N',N'-Tetrakis{2-(6-methylpyridyl)-methyl}-1,3-diaminopropan-2-olate”
J. Am. Chem. Soc., 117, 11220-11229 (1995).
- 2) T. Ookubo, H. Sugimoto, T. Nagayama, H. Masuda, T. Sato, K. Tanaka, Y. Maeda, H. Okawa, Y. Hayashi, A. Uehara, M. Suzuki
“A Cis- μ -1,2-Peroxo Diiron Complex: Structure and Reversible Oxygenation”
J. Am. Chem. Soc., 118, 701-702 (1996).
- 3) T. Kayatani, Y. Hayashi, M. Suzuki, K. Inomata, and A. Uehara
“Coordination Asymmetry of a Dinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Structure, and Magnetism”
Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 389-397 (1996).
- 4) H. Sugimoto, Y. Hayashi, C. Koshi, S. Fujinami, M. Suzuki, Y. Maeda, and A. Uehara
“Formation of a Tetranuclear High-Spin Iron(II,III,II,III) Mixed Valence Complex”
Chem. Lett., 1996, 933-934.
- 5) H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, and K. Tanaka
“Structural and Electrochemical Comparison of Copper (II) Complexes with Tripodal Ligands”
Inorg. Chem., 35, 6809-6815 (1996).
- 6) K. Yamaguchi, S. Koshino, F. Akagi, M. Suzuki, A. Uehara, and S. Suzuki
“Structures and Catalytic Activities of Carboxylate-bridged Dinickel(II) Complexes as Models for the Metal Center of Urease”
J. Am. Chem. Soc., 119, 5752-5753 (1997).
- 7) Y. Hayashi, M. Obata, M. Suzuki, and A. Uehara
“Synthesis and Properties of Di- μ -superoxo Dinuclear Cobalt(II,III) Complex”
Chem. Lett., 1997, 1255-1256.
- 8) M. Suzuki
“Reactivity of Diiron(II) Complexes with Molecular Oxygen”
J. Pure and Appl. Chem. in press.
- 9) Masaya Suzuki, Shuhei Fujinami, Tsuneyuki Hibino, Hiroshi Hori, Yonezo Maeda, Akira Uehara, and Masatatsu Suzuki
“Synthesis and Characterization of Mixed Valence μ -Alkoxo-diiron(II,III) Complexes

with an Unsymmetric Dinucleating Ligand”

Inorg. Chim. Acta, in press.

- 10) H. Sugimoto, T. Nagayama, S. Maruyama, S. Fujinami, M. Suzuki, and A. Uehara
“Thermodynamic Study for Dioxygen Binding of Diiron(II) and Dicobalt(II) Complexes
Containing Various Dinucleating Ligands”

投稿中

3. 学会発表

- 1) 大久保高晴, 増田秀樹, 林宜仁, 鈴木正樹, 上原章, 田中晃二
イミダゾール基を含む二核鉄酸素錯体の結晶構造と性質
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 2) 野口陽一, 林宜仁, 鈴木正樹, 上原章
三脚型配位子を含む銅(I)錯体と酸素との反応性
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 3) 永山俊彦, 越千香子, 林宜仁, 鈴木正樹, 上原章
二核鉄(II,II)錯体の酸素親和性と可逆性の検討
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 4) 長尾宏隆, 向田政男, 田中晃二, 鈴木正樹
三脚型三級アミンが配位した銅(II)錯体の構造および亜硝酸イオン還元反応
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 5) 杉本秀樹, 馬越啓介, 鈴木正樹, 佐々木陽一
三脚型四座配位子を含むオキソ架橋複核レニウム錯体の合成と性質
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 6) 山口和也, 越野省三, 鈴木正樹, 上原章, 植田研二, 森和亮, 鈴木晋一郎
ウレアーゼ活性中心モデルとしてのニッケル二核錯体の合成
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 7) 小幡正広, 林宜仁, 鈴木正樹, 上原章
オキソおよびヒドロキソ架橋多核金属錯体の合成 - Co(III)-Me₃tacn酸素錯体の生成 -
第45回錯体化学討論会
1995年10月 (福岡)
- 8) 鈴木正樹, 増田秀樹, 大久保高晴, 永山俊彦, 越千香子, 林宜仁, 田中晃二, 上原章
嵩高いイミダゾール基を配位基とする二核鉄錯体の酸素化反応
第28回酸化反応討論会
1995年11月 (大阪)

- 9) 鈴木正樹
Reactivity of Diiron(II) Complexes with Molecular Oxygen
Okazaki Conference on Molecular Mechanisms on the Metalloproteins in
Biological Functions
1996年2月 (岡崎) 招待講演
- 10) 丸山玲仁, 古道真奈, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
ピリジル基またはイミダゾリル基を含む二核鉄(II,II)錯体の酸素との反応性
第46回錯体化学討論会
1996年9月 (大阪)
- 11) 小見山和也, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
三脚型配位子を含む銅(I)錯体の合成と酸素との反応性
第46回錯体化学討論会
1996年9月 (大阪)
- 12) 永山俊彦, 林宜仁, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
二核鉄(II,II)およびコバルト(II,II)錯体の酸素親和性
第46回錯体化学討論会
1996年9月 (大阪)
- 13) 長友謙治, 三輪知子, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
アルコキシ架橋基を含む二核亜鉛錯体の合成と性質
第46回錯体化学討論会
1996年9月 (大阪)
- 14) 鈴木正樹, 鈴木正也, 日比野恒之, 堀洋, 藤波修平, 上原章
Purple acid phosphatase model: 二核鉄(II,III)混合原子価錯体
第1回文部省科学研究費重点領域研究公開シンポジウムー生体金属分子科学
1996年12月 (京都)
- 15) 鈴木正樹, 永山俊彦, 丸山玲仁, 藤波修平, 上原章
二核鉄(II,II)錯体と酸素との反応性
第1回文部省科学研究費重点領域研究公開シンポジウムー生体金属分子科学
1996年12月 (京都)
- 16) 鈴木正樹
二核鉄(II)錯体と酸素との反応性
日本化学会第72春季年会シンポジウム
1997年3月 (東京) 依頼講演
- 17) H. Hayashi, S. Fujinami, M. Suzuki, K. Tanaka, and A. Uehara
Dioxygen-Reactivity of A Copper(I) Complex with Tris(6-methyl-2-

pyridylmethyl)amine

The 8th International Conference on Bioinorganic Chemistry
1997年7月 (横浜)

- 18) M. Suzuki
Reactivity of Diiron(II) Complexes with Molecular Oxygen
The 8th International Conference on Bioinorganic Chemistry
1997年7月 (横浜) 招待講演
- 19) K. Yamaguchi, S. Koshino, M. Suzuki, A. Uehara, S. Suzuki
Models for urease: structures and reactivities of carboxylate-bridged dinickel(II) complexes
The 8th International Conference on Bioinorganic Chemistry
1997年7月 (横浜) 招待講演
- 20) 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 田中晃二
酸素分子による銅(I)錯体に組み込んだピリジルメチル基の酸化 (1)
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)
- 21) 富井正人, 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
酸素分子による銅(I)錯体に組み込んだピリジルメチル基の酸化 (2)
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)
- 22) 古道真奈, 丸山玲仁, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
イミダゾリル基を有する二核鉄(II,II)および(II,III)錯体の合成と構造
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)
- 23) 三輪知子, 坂東秀樹, 長友謙治, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 山口和也,
鈴木晋一郎
加水分解機能を有する二核亜鉛錯体の合成と性質
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)
- 24) 鈴木正也, 日比野恒之, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章
非対称的配位環境を有する二核鉄(II,II)混合原子価錯体の結晶構造
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)
- 25) 小江誠司, 渡辺芳人, 古道真奈, 鈴木正樹, 上原章
非対称的配位環境を有する二核鉄(II,II)混合原子価錯体の結晶構造
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)

- 26) 赤木史生, 山口和也, 鈴木晋一郎, 鈴木正樹, 上原章
複核ニッケル(II)錯体のリン酸エステル加水分解反応
第47回錯体化学討論会
1997年9月 (福島)
- 27) 小見山和也, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 長友重紀, 北川禎三
三脚型配位子を含む μ -1,2-peroxo銅錯体の結晶構造と性質
第2回文部省科学研究費重点領域研究公開シンポジウムー生体金属分子科学
1997年12月 (東京)
- 28) 枝連一志, 林秀樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 小江誠二, 渡辺芳人, 諸岡良彦
Di(μ -OH)ニッケル(II)錯体と過酸化水素との反応性
第2回文部省科学研究費重点領域研究公開シンポジウムー生体金属分子科学
1997年12月 (東京)
- 29) 坂東秀樹, 三輪知子, 長友謙治, 藤波修平, 鈴木正樹, 上原章, 山口和也, 鈴木晋一郎
加水分解機能を有する二核亜鉛錯体の合成と性質
第2回文部省科学研究費重点領域研究公開シンポジウムー生体金属分子科学
1997年12月 (東京)