

# Synthesis and Control of Functions of Metal Complexes Having Oxygen Active Species

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Suzuki, Masatatsu メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00049375">https://doi.org/10.24517/00049375</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



---

# 酸素活性種を含む金属錯体の創製と機能制御

---

16350030

平成16年度～18年度科学研究費補助金  
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成19年3月

研究代表者 鈴木 正樹

金沢大学自然科学研究科教授 (理学部)

金沢大学附属図書館



0800-04420-7

## はじめに

本報告書は平成16年度から18年度にわたり、科学研究費補助金（課題番号16350030）により行なわれた研究の成果報告書である。

本研究は、様々な酸素活性種を含む金属錯体の合成とその構造、酸化・酸素化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、酸素活性化の化学の重要な課題である酸素-酸素結合の可逆的開裂と生成に鉄錯体では、世界で初めて成功した。また、 $(\mu-\eta^2-\eta^2\text{-peroxo})\text{Cu(II)}_2$ 錯体では分子内areneの水酸化反応ばかりではなく、外部基質であるスチレンのエポキシ化反応にも成功している。この反応は、銅-酸素錯体による初めてのolefinのエポキシ化反応である。さらに、二核鉄ペルオキシ錯体でも、トルエンモノオキシゲナーゼの機能モデルとなる配位子に組込んだフェニル基の定量的な水酸化に世界で初めて成功している。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に心から感謝したい。

藤波 修平 准教授（金沢大学大学院自然科学研究科）、古舘 英樹 助教（金沢大学大学院自然科学研究科）、北川 禎三 教授（岡崎共同機構統合バイオサイエンスセンター）、長友 重紀 博士（岡崎共同機構統合バイオサイエンスセンター）、当舎 武彦（岡崎共同機構統合バイオサイエンスセンター）、田中 晃二 教授（分子科学研究所）、渡辺 芳人 教授（名古屋大学大学院理学研究科）、前田 米蔵 教授（九州大学大学院理学研究科）、伊東 忍 教授（大阪市立大学大学院理学研究科）、大迫 隆男 博士（大阪市立大学大学院理学研究科）、福住 俊一 教授（大阪大学大学院工学研究科）、大久保 敬 客員助教授（大阪大学大学院工学研究科）

## 研究組織

研究代表者 鈴木 正樹（金沢大学大学院自然科学研究科教授：錯体化学）  
藤波 修平（金沢大学大学院自然科学研究科准教授：錯体化学）  
古舘 英樹（金沢大学大学院自然科学研究科助教：錯体化学）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	8,500	0	8,500
平成17年度	3,700	0	3,700
平成18年度	3,500	0	3,500
総額	15,700	0	15,700

## 1. 発表論文

- 1) M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, and M. Suzuki  
“Synthesis, Structure, and Greatly Improved Reversible O<sub>2</sub> Binding in a Structurally Modulated  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dicopper(II) Complex with Room-Temperature Stability”  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 334–337 (2004).
- 2) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, and M. Suzuki  
“Formation and Characterization of a Bis( $\mu$ -alkylperoxy)dinickel(II) Complex as a Reaction Intermediate for Oxidation of Methyl Group of Me<sub>2</sub>-tpa Ligand to Carboxylate and Alkoxide Ligands”  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3300–3303 (2004).
- 3) X. Zhang, H. Furutachi, S. Fujinami, S. Nagatomo, Y. Maeda, Y. Watanabe, T. Kitagawa, and M. Suzuki  
“Structural and Spectroscopic Characterization of ( $\mu$ -Hydroxo or  $\mu$ -oxo)( $\mu$ -peroxy)diiron(III) Complexes: Models for Peroxo Intermediates of Non-Heme Diiron Proteins”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 826–827 (2005).
- 4) H. Furutachi, K. Hashimoto, S. Nagatomo, T. Endo, S. Fujinami, Y. Watanabe, T. Kitagawa, and M. Suzuki  
“Reversible O-O Bond Cleavage and Formation of a Peroxo Moiety of a Peroxocarbonate Ligand Mediated by an Iron(III) Complex”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4550–4551 (2005).
- 5) K. Ito, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Matsumoto, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Terada, S. Fujinami, M. Suzuki, and T. Kitagawa  
“Synthesis and Reactivity of a ( $\mu$ -1,1-Hydroperoxy)( $\mu$ -hydroxy)dicopper(II) Complex: Ligand Hydroxylation by a Bridging Hydroperoxy Ligand”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5212–5223 (2005).
- 6) T. Osako, S. Terada, T. Tosha, S. Nagatomo, H. Furutachi, S. Fujinami, T. Kitagawa, M. Suzuki and S. Itoh  
“Structure and Dioxygen-reactivity of Copper(I) Complexes Supported by Bis(6-methylpyridin-2-yl-methyl)amine Tridentate Ligands”  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3514–3521 (2005).
- 7) R. Jikido, H. Shiraishi, K. Matsufuji, M. Ohba, H. Furutachi, M. Suzuki, and H. Okawa  
“Mass Spectrometric and Spectroscopic Studies on Hydrolysis of Phosphoesters by Bis( $\mu$ -acetato)- $\mu$ -phenolato Dinuclear Metal(II) Complexes (Metal = Mn, Co, Ni, and Zn)”  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1795–1803 (2005).
- 8) T. Matsumoto, H. Furutachi, M. Kobino, M. Tomii, S. Nagatomo, T. Tosha, T. Osako, S. Fujinami, S. Itoh, T. Kitagawa, and M. Suzuki  
“Intramolecular Arene Hydroxylation *versus* Intermolecular Olefin Epoxidation by ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dicopper(II) Complex Supported by Dinucleating Ligand”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3874–3875 (2006).
- 9) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, H. Ohtsu, T. Tosha, O. Ikeda, A. Suzuki, M. Nomura, T. Uruga, H. Tanida, T. Kawai, K. Tanaka, T. Kitagawa, M. Suzuki  
“Sequential Reaction Intermediates in Aliphatic C-H Bond Functionalization Initiated by a Bis( $\mu$ -oxo)dinickel(III) Complex”  
*Inorg. Chem.*, **45**, 2873–2885 (2006).
- 10) M. Mizuno, K. Honda, J. Cho, H. Furutachi, T. Tosha, T. Matsumoto, S. Fujinami, T. Kitagawa, and M. Suzuki

- “A Mononuclear Alkylperoxocopper(II) Complex as a Reaction Intermediate in the Oxidation of the Methyl Group of the Supporting Ligand”  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6911-6914 (2006).
- 11) M. Yamashita, H. Furutachi, T. Tosha, S. Fujinami, W. Saito, Y. Maeda, K. Takahashi, K. Tanaka, T. Kitagawa, and M. Suzuki  
“Regioselective Arene Hydroxylation Mediated by a ( $\mu$ -Peroxo)diiron(III) Complex: A Functional Model for Toluene Monooxygenase”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2-3 (2007).
- 12) T. Matsumoto, H. Furutachi, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Fujinami, T. Kitagawa, and M. Suzuki  
“Synthesis and Reactivity of ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dicopper(II) Complexes with Dinucleating Ligands: Hydroxylation of Xylyl Linker with a NIH Shift”  
*J. Organometal. Chem.*, **692**, 111-121 (2007).
- 13) A. Kunishita, J. Teraoka, J. Scanlon, T. Matsumoto, M. Suzuki, C. J. Cramer, S. Itoh  
“Aromatic Hydroxylation Reactivity of a Mononuclear Cu(II)-Alkylperoxo Complex”  
*J. Am. Chem. Soc.*, in press.

## 2. 著書

- 1) 実験化学講座22 (第5版) 金属錯体・遷移金属クラスター、pp 48-56、藤波修平, 鈴木 正樹, 日本化学会編、丸善(2004).
- 2) 錯体化学(2章, 2.3), 酸素運搬(4章, 4.1), 鈴木 正樹, 増田 秀樹, 福住 俊一編, 生物無機化学, pp. 62-84, pp. 145-168, 三共出版 (2005).
- 3) 金属錯体による活性酸素の捕捉と反応性を制御する(10章), 鈴木 正樹, (山下 正廣, 北川 進編) 金属錯体最前線, pp. 98-101, 化学同人(2006).

### 3. 学会発表

- 1) 山下麻衣, 石崎花菜, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 当舎武彦, 北川禎三  
二核鉄(III)パーオキシ錯体による芳香環の水酸化反応  
第53回錯体化学討論会  
2004年9月(熊本)
- 2) 佐藤麻衣, 松本崇弘, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹  
アルキル鎖で連結した二核化配位子を有する二核銅(II)酸素錯体の合成とその反応性  
第53回錯体化学討論会  
2004年9月(熊本)
- 3) 樋村衣里子, 寺田昌市, 松本崇弘, 佐藤麻衣, 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, 大迫隆男, 伊藤 忍  
三座配位子を含む二核銅酸素錯体と外部基質との反応性  
第53回錯体化学討論会  
2004年9月(熊本)
- 4) 長藤波修平, 宮坂等, 古舘英樹, 領毛真理, 橋本幸治  
単分子磁石となる九核鉄錯体の合成と磁氣的性質  
第53回錯体化学討論会  
2004年9月(熊本)
- 5) 嵐大介, 趙裁興, 松本崇弘, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 当舎武彦, 北川禎三  
三脚型四座配位子を含む二核コバルト(II)錯体と過酸化水素との反応  
第53回錯体化学討論会  
2004年9月(熊本)
- 6) 張曦, 古舘英樹, 藤波修平, 鈴木正樹, 当舎武彦, 北川禎三  
酸素活性種を含む鉄錯体の合成と反応性  
第53回錯体化学討論会  
2004年9月(熊本)
- 7) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, H. Ohtsu, S. Nagatomo, K. Tanaka, Teizo Kitagawa  
Formation and Characterization of a Bis( $\mu$ -superoxo)Dinickel(II) Complex and its Conversion to Alkylperoxo Species in an Aliphatic C-H Bond Activation Reaction  
Second Symposium on Advances in Bioinorganic Chemistry (SABIC-2004) and Second Asian Biological Chemistry Conference (AsBIC-II)  
Dec, 5-10, 2004, Goa, India.
- 8) H. Furutachi, K. Hashimoto, T. Endo, S. Nagatomo, S. Fujinami, M. Suzuki, Y. Watanabe, T. Kitagawa  
Reversible O-O Bond Cleavage and Reformation of Peroxo Group of Peroxocarbonato Ligand of Iron(III) Complex  
Second Symposium on Advances in Bioinorganic Chemistry (SABIC-2004) and Second Asian Biological Chemistry Conference (AsBIC-II)  
Dec, 5-10, 2004, Goa, India.
- 9) T. Matsumoto, M. Kobino, M. Tomii, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Tosya, S. Nagatomo, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa  
Arene Hydroxylation and Styrene Epoxidation by Copper-Dioxygen Complexes

Second Symposium on Advances in Bioinorganic Chemistry (SABIC-2004) and  
Second Asian Biological Chemistry Conference (AsBIC-II)  
Dec, 5-10, 2004, Goa, India.

- 10) K. Ito, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Matsumoto, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Terada, S. Fujinami, M. Suzuki, and T. Kitagawa  
Synthesis and Reactivity Of a ( $\mu$ -1,1-Hydroperoxo)( $\mu$ -Hydroxo)Dicopper(II) Complex:  
Ligand Hydroxylation by a Bridging Hydroperoxo Ligand  
Second Symposium on Advances in Bioinorganic Chemistry (SABIC-2004) and  
Second Asian Biological Chemistry Conference (AsBIC-II)  
Dec, 5-10, 2004, Goa, India.
- 11) Masatatsu Suzuki  
The O–O Bond Cleavage and Formation by Iron And Copper Complexes  
21<sup>st</sup> Century COE - RCMS International Conference - Metals in Biology –  
January 11 and 12, 2005, Nagoya.
- 12) H. Furutachi, T. Endo, K. Hashimoto, S. Nagatomo, S. Fujinami, M. Suzuki, Y. Watanabe, T. Kitagawa  
Reversible O–O Bond Cleavage and Reformation of a Peroxo Group of a Peroxocarbonate  
Ligand of an Iron(III) Complex  
12th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC-12)  
July 31st - August 5th, 2005, Ann Arbor, USA.
- 13) M. Suzuki  
Development of Mono and Dinuclear Iron-Peroxo Complexes as Models for Non-Hem  
Iron Proteins  
12th International Symposium on Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis  
(BMC VII)  
Beijing, China, August 17-20, 2005.
- 14) 佐藤麻衣, 松本崇弘, 古舘英樹, 当舎武彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 北川禎三  
アルキル架橋骨格を含む二核銅酸素錯体の反応性  
第54回錯体化学討論会  
2005年9月(新潟)
- 15) 小関一輝, 遠藤太一, 橋本幸治, 古舘英樹, 当舎武彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 北  
川禎三  
過炭酸イオンを含む単核鉄錯体の反応性  
第54回錯体化学討論会  
2005年9月(新潟)
- 16) 松本崇弘, 古舘英樹, 長友重紀, 当舎武彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 北川禎三  
キシレン架橋骨格を含む二核銅酸素錯体の反応性  
第54回錯体化学討論会  
2005年9月(新潟)
- 17) 張曦, 古舘英樹, 当舎武彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 北川禎三  
単核鉄過酢酸錯体の反応性  
第54回錯体化学討論会  
2005年9月(新潟)
- 18) 矢口玲子, 木下澄子, 多久貴裕, 古舘英樹, 当舎武彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 北  
川禎三  
酸素活性種を含む単核鉄錯体を用いたフェニル基の水酸化反応  
第54回錯体化学討論会  
2005年9月(新潟)

- 19) 鈴木正樹  
非ヘム鉄型金属酵素による酸素活性化とモデル錯体の化学  
第54回錯体化学討論会シンポジウム「生物無機化学は資源・エネルギー・環境問題に貢献できるか？」  
2005年9月（新潟）
- 20) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, H. Ohtsu, T. Tosha, K. Tanaka, T. Kitagawa, M. Suzuki  
Sequential Oxidation Pathways Initiated by Bis( $\mu$ -oxo)dinickel(III) Complex: Formation of a Bis( $\mu$ -superoxo)dinickel(II), and Mono and Bis( $\mu$ -alkylperoxo)dinickel(II) Complexes  
5th World Congress on Oxidation Catalysis  
Sept. 25-30, 2005, Sapporo.
- 21) M. Suzuki  
Spectroscopic and Functional Models for Dioxygen Activating Diiron Proteins  
Pacifichem 2005 Congress  
Honolulu, December 15-16, 2005. 招待講演
- 22) H. Furutachi, X. Zhang, S. Fujinami, M. Suzuki  
Synthesis, Properties, and Reactivity of a Mononuclear Peracetate diiron(III) Complex with a Tripodal Ligand  
Pacifichem 2005 Congress  
Honolulu, December 15-16, 2005.
- 23) T. Matsumoto, M. Kobino, M. Tomii, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Tosya, S. Nagatomo, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, T. Osako, S. Itoh  
Reactivity of ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -peroxo)dicopper(II) Complexes with Various Dinucleating Ligands  
Pacifichem 2005 Congress  
Honolulu, December 15-16, 2005.
- 24) 鈴木正樹  
金属錯体による酸素活性化の化学  
分子研研究会「生体における金属イオンの役割とその利用」  
2006年3月（岡崎市）（特別講演）
- 25) 鈴木正樹  
遷移金属錯体による酸素分子活性化の化学  
第41回有機反応若手の会  
2006年7月（安浦，広島）（特別講演）
- 26) 樋詰拓洋，趙裁興，古舘英樹，当舎武彦，藤波修平，鈴木正樹，北川禎三  
ヒドリド架橋を有する二核ニッケル錯体の合成と反応性  
第55回錯体化学討論会  
2006年9月（広島）
- 27) 松本崇弘，古舘英樹，当舎武彦，藤波修平，鈴木正樹，北川禎三  
( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)二核銅(II)錯体による外部基質のC-H結合活性化反応  
第55回錯体化学討論会  
2006年9月（広島）
- 28) 本多郁，趙裁興，瀧貞潤，松本崇弘，古舘英樹，当舎武彦，藤波修平，鈴木正樹，北川禎三  
Bis( $\mu$ -oxo)二核ニッケル(III)錯体による配位子のアレーン環水酸化反応  
第55回錯体化学討論会  
2006年9月（広島）

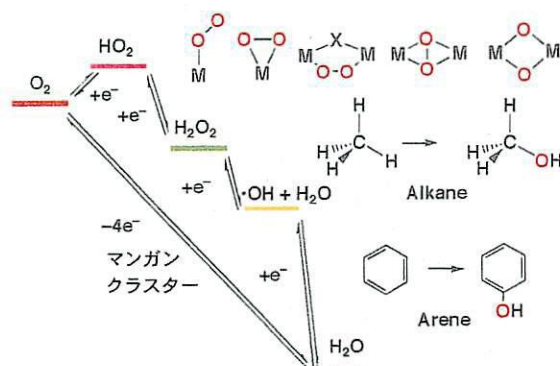


- 29) 東條知則, 張曦, 古舘英樹, 当舎武彦, 宮里祐二, 藤波修平, 鈴木正樹, 北川禎三, 田中晃二  
過酢酸イオンを含む鉄(III)錯体の合成と反応性  
第55回錯体化学討論会  
2006年9月(広島)
- 30) 矢口玲子, 木下澄子, 多久貴裕, 古舘英樹, 当舎武彦, 藤波修平, 鈴木正樹, 北川禎三  
三脚型四座配位子を含む鉄錯体の合成と反応性  
第55回錯体化学討論会  
2006年9月(広島)
- 31) 鈴木 正樹  
O<sub>2</sub>の活性化  
第55回錯体化学討論会  
2006年9月(広島)
- 32) M. Suzuki  
Oxidation Chemistry of Peroxodiiron(III) and Peroxodicopper(II) Complexes  
International Symposium on Bioinorganic Chemistry of the New Age  
October 26-27, 2006, Kansai University, Suita, Japan 招待講演
- 33) M. Suzuki  
Application of Resonance Raman Spectroscopy to Metal Complexes Having Active Oxygen Species  
International Symposium on Biological Application of Vibrational Spectroscopy  
2007年3月3日(土)、兵庫県立先端科学技術支援センター 招待講演

## 4. 研究成果の概要

### 1. 研究の背景と目的

生体系にある金属酵素は、活性部位である金属中心と、そのまわりの蛋白質が作りだす反応場との共同効果により、高効率かつ選択的な特異的機能を発現している。特に金属酵素は、酸素分子の代謝に深く関わっており、酸素分子の運搬や酸化反応による物質変換、水への還元によるエネルギー獲得、さらにはその逆反応である水の酸化による酸素発生で重要な役割を果たしている（スキーム 1）。このような、特異

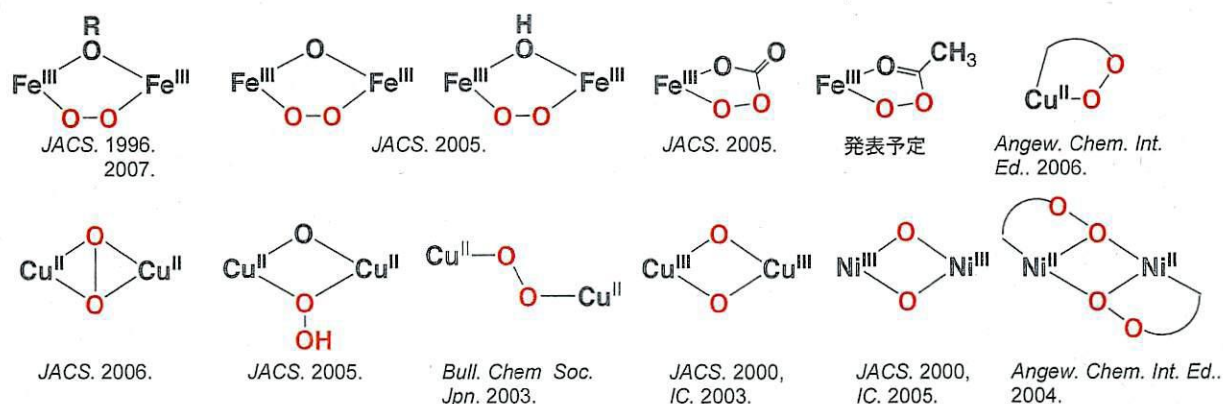


スキーム 1.

機能を有する物質の創製は、合成化学の重要な研究課題であり、世界の多くの有力グループが機能モデルの合成に取り組んでいる。しかし、まだこの様な特異機能を有する酵素類似機能を持つ物質群の創製は難しい。

本研究では、金属イオンの基本的性質である酸化還元能および多様な立体化学を分子レベルで制御して非ヘム鉄型金属蛋白質や酵素（本研究ではヘム鉄以外の金属蛋白質や酵素を示している）の機能モデル錯体の創製を目指した。すなわち、反応中間体の機能モデルとなる活性中心と、反応基質の取込みが可能な反応場を構築して、様々な酸化能を有する酸素活性種を自在に創製し、さらにその構造及び電子状態と反応性相関を明らかにして、機能発現機構の分子レベルでの解明を目指した。

酸素活性種を含む金属錯体は非常に反応性に富み、不安定で単離することが難しい。しかし我々は、配位子の立体的・電子的効果を調節することによって、低温で単離可能なほどに安定化し、スキーム 2 に示した様々な酸素活性種を含む金属錯体の合成に成功してきた。ちなみに、下記の錯体では、 $(\mu-\eta^2-\eta^2\text{-peroxo})\text{Cu(II)}_2$  以外の全て結晶構造解析に成功しており、本研究ではこれら錯体の構造及び電子状態と反応性相関の分子レベルでの解明を行った。

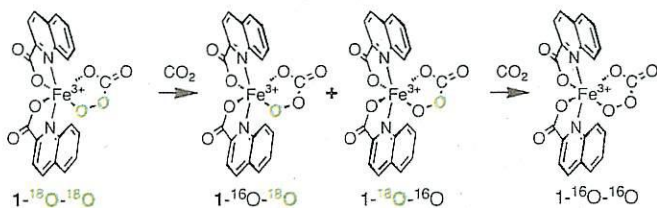


スキーム 2. 酸素活性種を含む金属錯体

## 2. 研究結果の要約

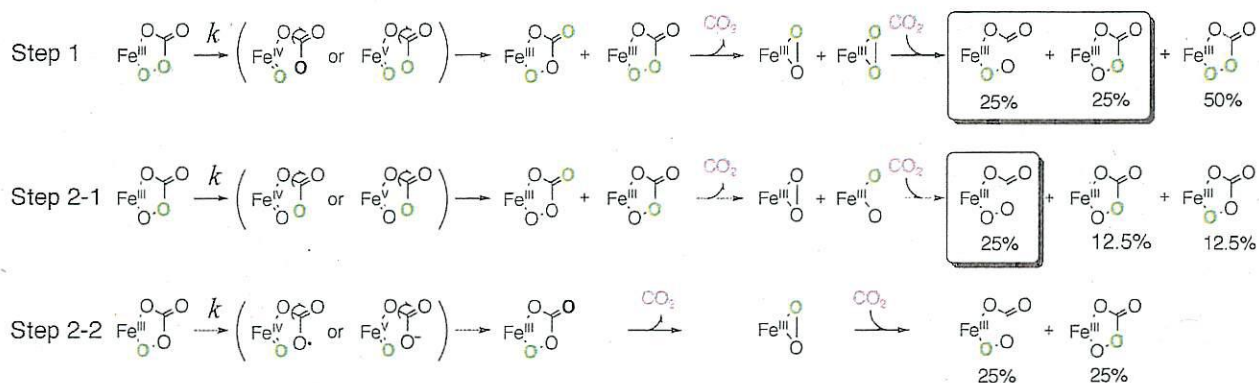
### 酸素—酸素結合の可逆的開裂と生成の制御

酸素—酸素結合の可逆的開裂と生成は、これまで銅錯体でのみ可能であった。しかし最近、過炭酸イオンを含む単核鉄(III)錯体( $[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{O})]^-$  (**1**,  $\text{qn}$  = キナルジン酸イオン))でも、過炭酸イオンのペルオキシ部のO-O結合の可逆的開裂と生成に、世界に先駆け成功した (*J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4550 (2005))。錯体**1**はDMF中、 $-40^\circ\text{C}$ の低温では安定であるが、室温に上げると数時間で分解する。 $^{18}\text{O}$ でラベルした $[\text{Fe}(\text{qn})_2(^{18}\text{O}-^{18}\text{O}\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$  (**1- $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** )の分解過程を共鳴ラマンスペクトルで追跡した結果、室温では錯体**1**は分解反応とともに、スキーム 3に示した**1- $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** から**1- $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** , **1- $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** を経て**1- $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** へと変換していることを明らかにした。



スキーム 3.  $[\text{Fe}(\text{qn})_2(^{18}\text{O}-^{18}\text{O}\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$  (**1- $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** )の**1- $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** への変換。

さらに、この変換速度と分解速度を様々な条件下でESI-TOF/MSにより調べ、この変換反応はスキーム 4に示した反応機構で進行していることを明らかにした。すなわち、Step 1: この反応の律速段階はO-O結合の開裂であり、高原子価 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ または $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ が生成する。次にC-O軸のまわりの回転とO-O結合の再生により**1- $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** と**1- $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** が生成し、さらに**1- $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** は、外部の $\text{CO}_2$ ガスとの速い交換反応で生成する $[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{O}_2)]^-$ を経て**1- $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** と**1- $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** へ変換する。Step 2-1, 2-2: **1- $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** への変換は同じ反応機構で進行する。この反応では**1- $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$** のみが**1- $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** を生成するが、**1- $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** から**1- $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** は生成しない。このように鉄錯体でもO-O結合の可逆的開裂と生成に世界で初めて成功している。

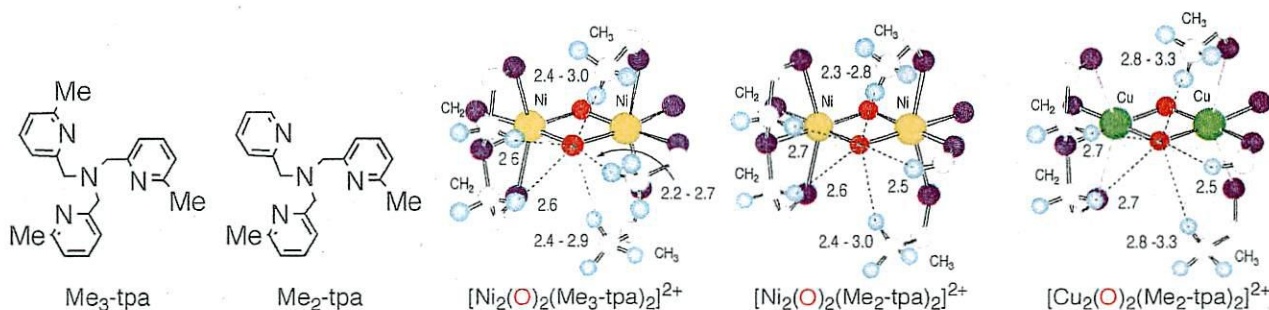


スキーム 4.  $[\text{Fe}(\text{qn})_2(^{18}\text{O}-^{18}\text{O}\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$  (**1- $^{18}\text{O}$ -**)の**1- $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$** への変換機構。

## 高原子価bis( $\mu$ -oxo)二核金属錯体の創製と酸化反応

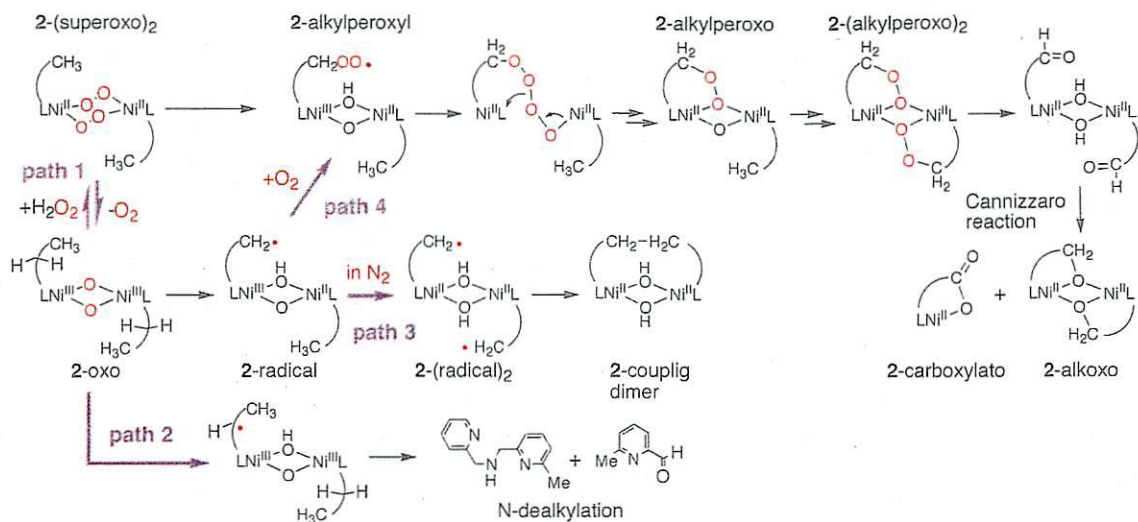
高原子価bis( $\mu$ -oxo)二核金属錯体は、メタンをメタノールへと酸化する methane monooxygenase (sMMO)などの反応活性モデルとして重要である。銅錯体では配位子の電子的・立体的効果を利用して、オキシ基による水素原子引き抜き反応の制御にもすでに成功している (*Inorg. Chem.* 42, 8534 (2003))。

また銅錯体と同様、三脚型四座配位子Me<sub>2</sub>-tpaやMe<sub>3</sub>-tpa (スキーム 5) を用いて高原子価bis( $\mu$ -oxo)Ni(III)<sub>2</sub>錯体([Ni<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>)の合成に成功した。ニッケル錯体は対応する銅錯体に比べて、メチル基やメチレン基に対する水素原子引き抜き能は弱い。これは、ニッケル錯体のd軌道のエネルギーが銅錯体のd軌道のエネルギーに比べて高く、高酸化状態が安定化して反応性が低下するためである。また、スキーム 5に示したオキシ基とメチレン基及びメチル基の水素原子の距離と相対的な配向及びC-H結合エネルギーから、銅錯体との反応性相関を明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.*, 122, 254, and 2124 (2000), and *Inorg. Chem.* 45, 2873(2006))。さらにbis( $\mu$ -oxo)二核ニッケル(III)錯体([Ni<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>-tpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(2-oxo))では、配位子に組込んだメチル基がカルボン酸へ酸化される一連の酸化反応で生成する反応中間体 (bis( $\mu$ -superoxo)二核Ni(II)錯体及びbis( $\mu$ -alkylperoxo)二核Ni(II)錯体)の結晶構造解析を含む同定に成功し、その詳細な酸化反応機構を明らかにした。



スキーム 5. 高原子価bis( $\mu$ -oxo)Ni(III)<sub>2</sub>及びCu(III)<sub>2</sub>錯体のオキシ基近傍の構造 (数字はÅ単位)

Bis( $\mu$ -oxo)二核ニッケル(III)錯体([Ni<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>-tpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(2-oxo))は、スキーム 6のpath 1に示したように、過酸化水素と反応してbis( $\mu$ -superoxo)Ni(II)錯体([Ni<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>-tpa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(2-superoxo))を生成する。また2-oxoはpath 2の窒素雰囲気下でメチレン基の水素原子引き抜きによるN脱アルキル化と同時に、path 3のメチル基の水素原子を引き抜き2-radicalを経て、配位子同士がカップリングした2-(radical)<sub>2</sub>を生成する。一方、path 4の酸素雰囲気下で2-radicalは酸素分子と反応してalkylperoxyl radical錯体(2-alkylperoxyl)を生成し、さらにこれが2-superoxoと反応してalkylperoxo錯体([Ni<sub>2</sub>(OH)(Me-tpa-CH<sub>2</sub>OO)]<sup>2+</sup>(2-alkylperoxo)及び[Ni<sub>2</sub>(Me-tpa-CH<sub>2</sub>OO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(2-(alkylperoxo)<sub>2</sub>)を生成する。この2-(alkylperoxo)<sub>2</sub>種は、O-O結合の開裂によりアルデヒドとなり、Cannizzaro反応によりカルボン酸イオン錯体([Ni(Me-tpa-COO)]<sup>+</sup>(2-carboxylato)とアルコキシ錯体([Ni<sub>2</sub>(Me-tpa-CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(2-alkoxo))となる。これら一連の反応の活性中間体である2-oxo, 2-superoxo, 2-alkylperoxo及び2-(alkylperoxo)<sub>2</sub>の結晶構造解析に成功し、さらに同位体ラベル実験などを駆使して反応機構の解明に成功した。

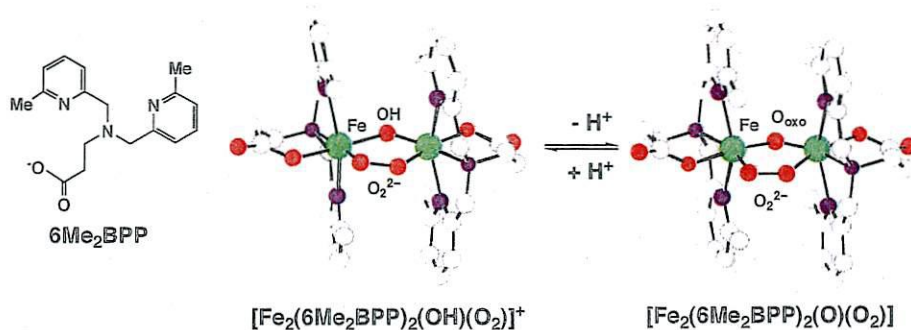


スキーム 6.  $[\text{Ni}_2(\text{O})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2]^{2+}$  (3-oxo)による配位子の酸化反応の例

### 二核鉄(III)ペルオキシ錯体の創製及び構造と分光学的性質

生体系に存在する二核鉄酸素活性化酵素は、酸素分子と反応してまず”Peroxo中間体”を生成する。しかし、この中間体の構造や性質は不明でありモデル錯体の合成が必要となっている。そこでこれら酵素で重要な役割を果たしていると推定されるカルボン酸イオンと、ヒドロキシ及びオキシ架橋基を持つ二核鉄(III)ペルオキシ錯体( $\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2$ )及び( $\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2$ ) $\text{Fe}_2(\text{III})$ 錯体の合成を試み、

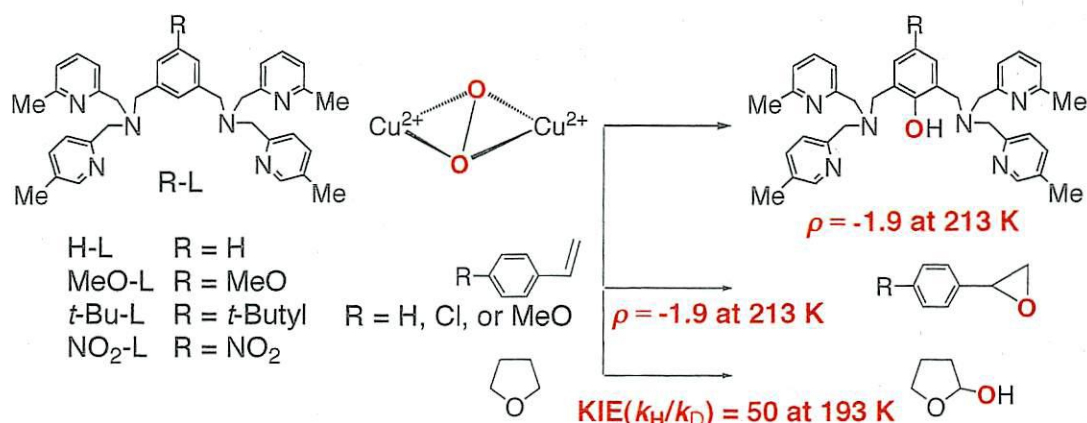
スキーム 8に示した三脚型四座配位子を用いることによって単離及び結晶構造解析に成功した。さらに詳細な分光学的性質を調べた結果、生体系で見られる”Peroxo中間体”のパーオキシ基は1,2- $\mu$ -peroxo構造を取っている可能性が高いこと、オキシ架橋基は存在していないこと、またこれら酵素で配位基として重要な役割を果たしていると推定されるカルボン酸イオンは強い電子供与体として作用していないことなどを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.*, 127, 826 (2005))。



スキーム 7.

## 二核銅(II)ペルオキシ錯体の創製と酸化反応

スキーム 8に示した二核化配位子(R-L)を用いて、これまでにない多様な酸化能を持つ二核銅(II)ペルオキシ錯体の合成に初めて成功した(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3874 (2006))。二核化配位子(R-L)の銅(I)錯体は $-80^{\circ}\text{C}$ の低温で、酸素分子との反応で( $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peoxo}$ )二核銅(II)錯体を生成する。このペルオキシ錯体は徐々に分解して配位子に組込んだキシリル基をほぼ定量的に水酸化する。この水酸化反応は、置換基Rの電子的効果すなわちHammettの $\rho$ 値から、親電子的置換反応で進行していることを明らかにした。さらに、このペルオキシ錯体は外部基質であるスチレンをも親電子的にエポキシ化することを見出した。これは、銅ペルオキシ錯体によるオレフィンのエポキシ化の初めての例である。さらに驚くべきことに、THFを水酸化することも見つけた。重水素化THFの水酸化反応から、速度論的同位体効果が、 $-80^{\circ}\text{C}$ で50と非常に大きく、この反応はペルオキシ基によるトンネル効果を含んだ水素引き抜き反応であることを明らかとした。



スキーム 8. 二核銅(II)ペルオキシ錯体による酸化反応の代表例。

## 二核鉄(III)ペルオキシ錯体の創製と酸化反応

これまで幾つかのtoluene monooxygenaseモデルが報告されてきたが、反応中間体を観測した例はない。本研究ではペルオキシ二核鉄(III)錯体によるフェニル基の水酸化反応に初めて成功した(*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2 (2007))。スキーム 9に示した二核化配位子は、アルコキシ及びカルボン酸イオン架橋を持つ五配構造の二核鉄(II)錯体( $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph}_4})(\text{RCO}_2)]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Ph}_3\text{C}$  (1) and  $\text{Ph}$  (2)))を生成する。いずれの錯体もジクロロメタン中、 $-40^{\circ}\text{C}$ で酸素分子と反応してペルオキシ二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph}_4})(\text{RCO}_2)(\text{O}_2)]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Ph}_3\text{C}$  (oxy-1) and  $\text{Ph}$  (oxy-2))を生成する。これらがペルオキシ二核鉄(III)錯体であることは、UV-vis, Raman, Mössbauer及びESI/MSスペクトルで確認された。安息香酸イオン架橋を持つoxy-2のジクロロメタン溶液を、室温に上げると可逆的に脱酸素化し、再び $-40^{\circ}\text{C}$ に冷却すると酸素分子と反応しOxy-2に戻る。この酸素化-脱酸素化過程は数回繰り返すことができ、Hemerythrinの良好な機能モデルとなる。但し、酸素雰囲気下、室温で数時間放置すると不可逆的に酸化され褐色となる。一方、トリフェニル酢酸イオンを架橋基として持つoxy-1を室温に上げて脱酸素化せず数分で濃青色となる。この濃青色の溶液から結晶が得られ、X線結晶構造解析からフェニル基の一つが位置選択的に水酸化されていることが

