

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2010

課題番号：19350029

研究課題名（和文） 酸素活性種を含む金属錯体の創製と反応場による機能制御

研究課題名（英文） Synthesis and Control of Oxidation Reactivity of Metal Complexes Having Active-oxygen Species

研究代表者

鈴木 正樹（Suzuki Masatatsu）

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：20091390

研究代表者の専門分野：生物無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：生物無機化学，合成化学，酸素活性種，機能モデル，酸素錯体，反応活性種

## 1. 研究計画の概要

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出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。このような特異機能を有する物質の創製は、合成化学の重要な課題であるが、まだこの様な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す。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する。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、機能発現機構を分子レベルで解明する。

## 2. 研究の進捗状況

本研究では、様々な酸素活性種を含む金属錯体の酸化反応特性と電子状態・構造との相関を調べた。その結果、下記の成果が得られた。

$(\mu-\eta^2-\eta^2\text{-peroxo})\text{Cu(II)}_2$  錯体の酸化反応性：キシリル架橋基を有する  $(\mu-\eta^2-\eta^2\text{-peroxo})\text{Cu(II)}_2$  錯体で、分子内キシリル基の水酸化から、外部基質であるスチレンのエポキ

シ化、さらに様々な結合解離エネルギーを持つ C-H 結合の酸化までの幅広い酸化能を持つ銅錯体の合成に世界で初めて成功した。また、キシリル基の水酸化及びスチレンのエポキシ化は親電子的反応で、さらに脂肪族炭化水素の C-H 結合の酸化反応は、水素引抜き反応で進行していることを明らかにした。

高原子価  $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{M}_2$  錯体の酸化反応性：これまでの銅錯体の研究から、高原子価オキソ種  $(\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Cu(III)}_2)$  は水素引抜き能を持ち、ペルオキソ種  $(\mu-\eta^2-\eta^2\text{-peroxo})\text{Cu(II)}_2$  は親電子的反応性を持つと考えられているが、明確な反応はわかっていない。本研究ではこの銅錯体で用いた配位子を持つキシリル架橋を有する高原子価  $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Ni(III)}_2$  錯体のオキソ基も架橋キシリル基を親電的に水酸化し、幅広い酸化反応性を持つことを明らかにした。

$\text{cis}(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo})\text{Fe(III)}_2$  錯体の酸化反応性：我々は先に、 $\text{cis}(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo})\text{Fe(III)}_2$  錯体により配位子に組込んだフェニル基の選択的水酸化に世界で先駆けて成功している。本研究ではさらに、配位子に組込んだメチル基の水酸化反応に加えて、外部基質であるトルエンのメチル基やアダマンタンの C-H 結合の水素原子引抜き反応による酸化反応にも成功しつつあり、二核銅酸素錯体と同様に二核鉄酸素錯体も幅広い酸化反応性を持つことを明らかにした。

## 3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

（理由）

「研究の進捗状況」で述べたように、様々

な酸素活性種を含む金属錯体，すなわち ( $\mu$ - $\eta^2$ - $\eta^2$ -peroxo)- Cu(II)<sub>2</sub> 錯体，*cis*-( $\mu$ -1,2-peroxo) Fe(III)<sub>2</sub> 錯体，bis( $\mu$ -oxo)Ni(III)<sub>2</sub> 錯体等の合成及びそれらの酸化反応性，さらに電子状態・構造と反応性相関を調べ，いずれの錯体もこれまでにない幅広い酸化反応性を持つことがわかった。

#### 4. 今後の研究の推進方策

本研究により，さらに強力な酸化能を持つ錯体の分子設計の指針が得られ，最終年度前年度の応募を行って採択された。これにより，様々な金属錯体による酸素活性種の更なる創製，酸化能の向上及び酸化反応機構の解明を目指す。特に arene 類及び alkane 類に対する酸化反応性の向上を目指す。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

- 1) Aliphatic C-H Bond Activation Initiated by a ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dicopper(II) Complex in Comparison with Cumylperoxyl Radical. T. Matsumoto, K. Ohkubo, K. Honda, A. Yazawa, H. Furutachi, S. Fujinami, S. Fukuzumi, and M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9258-9267 (2009). 査読有
- 2) Oxidation Reactivity of a Bis( $\mu$ -oxo)-dinickel(III) Complex: Arene Hydroxylation of the Supporting Ligand. K. Honda, J. Cho, T. Matsumoto, J. Roh, H. Furutachi, T. Tosha, M. Kubo, S. Fujinami, T. Ogura, T. Kitagawa, and M. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3304-3307 (2009). 査読有
- 3) Reactions of Copper(II)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Adducts Supported by Tridentate Bis(2-pyridylmethyl)-amine Ligands: Sensitivity to Solvent and Variations in Ligand Substitution. A. Kunishita, J. D. Scanlon, H. Ishimaru, K. Honda, T. Ogura, M. Suzuki, C. J. Cramer, and S. Itoh, *Inorg. Chem.*, **47**, 8222-8232 (2008). 査読有
- 4) Ligand Effects on Dioxygen Activation by Copper and Nickel Complexes: Reactivity and Intermediates. M. Suzuki, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 609-617 (2007). 査読有
- 5) Synthesis and Reactivity of ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dicopper(II) Complexes with Dinucleating Ligands: Hydroxylation of Xylyl Linker with a NIH Shift. T. Matsumoto, H. Furutachi, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Fujinami, T. Kitagawa, and M. Suzuki, *J. Organometal., Chem.* **692**, 111-121 (2007). 査読有

〔学会発表〕(計25件)

- 1) Oxidation Reactivities of Peroxo-diiron(III) and -dicopper(II) Complexes: Functional Models for Dioxygen Activating Dimetallo-enzymes. M. Suzuki, 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, (2009, 7, 27), Nagoya, Japan. (招待講演)
- 2) Oxidation Reactivities of Peroxo-diiron(III) and -dicopper(II) Complexes: Functional Models for Dioxygen Binding and Activating Diiron and Dicopper Metalloenzymes. M. Suzuki, The 4th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, (2008.11.11), Jeju, Korea. (招待講演)
- 3) Reactivity of Peroxodiiron(III), ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dicopper(II), and Bis( $\mu$ -oxo) dinickel(III) Complexes. M. Suzuki, Global COE in Chemistry, Nagoya Special Symposium, Dioxygen Activation by Metalloenzymes and Models, (2008, 3, 21), Nagoya, Nagoya University, Japan. (招待講演)
- 4) Reactivity of Peroxodiiron(III) and Dicopper(II) Complexes: Functional Models for Dioxygen Binding and Activating Diiron and Dicopper Metalloenzymes. M. Suzuki, The 67th Okazaki Conference, Molecular Science and Chemical Biology of Biomolecular Function, (2007, 10, 12), Okazaki, Japan. (招待講演)
- 5) Reversible Dioxygen Binding vs Arene Hydroxylation Mediated by Peroxo-diiron(III) Complexes. M. Suzuki, The First Asian Conference on Coordination Chemistry, (2007, 8, 1), Okazaki, Japan. (招待講演)

〔図書〕(計1件)

- 1) 二核鉄中心で酸素分子を活性化・ペルオキシ錯体のモデル研究，古舘秀樹，鈴木正樹，化学，巻:64号:3, 66 - 67 (2009).