

博士論文

酸素の捕捉・活性化能を有する新規生体系
銅単核反応場の構築

1 9 9 8 年

原 田 学

名古屋工業大学博士論文

甲第214号（課程修了による）

平成10年3月24日授与

= 目 次 =

第1章 緒 言	1
第2章 銅(II)-TPPA錯体の特性と反応	7
2.1 はじめに	7
2.2 実 験	8
2.2.1 測定	8
2.2.1.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル	8
2.2.1.2 核磁気共鳴スペクトル	8
2.2.1.3 X線結晶構造解析	8
2.2.1.4 サイクリック ボルタンメトリー (CV)	9
2.2.1.5 有機微量元素分析	9
2.2.1.6 質量分析 (MASSスペクトル)	9
2.2.1.7 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル	9
2.2.2 新規三脚型配位子の合成と同定	10
2.2.2.1 2-Methyl-6-pivalamidepyridine 2 の合成	10
2.2.2.2 2-Bromomethyl-6-pivalamidepyridine 3 の合成	10
2.2.2.3 2-Phthalimidemethyl-6-pivalamidepyridine 4 の合成	11
2.2.2.4 2-Aminomethyl-6-pivalamidepyridine 5 の合成	11
2.2.2.5 Tris(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine 6 の合成	11
2.2.3 銅(II)-TPPA錯体の合成	12
2.2.3.1 [Cu(tppa)](ClO ₄) ₂ の合成	12
2.2.3.2 [Cu(tppa)Cl]ClO ₄ の合成	12
2.2.3.3 Cu(II)-TPPA-Br錯体 ([Cu(tppa)Br] ⁺) の合成	13
2.2.3.4 Cu(II)-TPPA-I錯体 ([Cu(tppa)I] ⁺) の合成	13
2.2.3.5 [Cu(tppa)(OH)]ClO ₄ の合成	13
2.2.3.6 [Cu(tppa)(OH)]の合成	13
2.2.3.7 [Cu(tppa)(OMe)]ClO ₄ の合成	14
2.2.3.8 Cu(II)-TPPA-OEt, Cu(II)-TPPA-O ⁱ Pr, Cu(II)-TPPA-OPh 錯体の合成	14

2.2.3.9	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{N}_3)_n](\text{ClO}_4)_{2-n}$ ($n=1,2$) の合成	1 4
2.2.3.10	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{NO}_3)_2]$ の合成	1 5
2.3	結 果	1 6
2.3.1	配位子の同定と構造	1 6
2.3.1.1	元素分析による同定	1 6
2.3.1.2	FAB MASS スペクトルによる同定。	1 6
2.3.1.3	$^1\text{H-NMR}$ による同定	1 6
2.3.1.4	X線結晶構造解析による同定	1 6
2.3.2	銅(II)-TPPA錯体の構造と性質	1 7
2.3.2.1	$[\text{Cu}(\text{tppa})](\text{ClO}_4)_2$	1 7
2.3.2.2	$[\text{Cu}(\text{tppa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	1 8
2.3.2.3	$[\text{Cu}(\text{tppa})\text{Br}]^+$	1 8
2.3.2.4	$[\text{Cu}(\text{tppa})\text{I}]^+$	1 9
2.3.2.5	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$	1 9
2.3.2.6	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]$	2 0
2.3.2.7	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OMe})]^+$	2 1
2.3.2.8	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OEt})]^+$, $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OiPr})]^+$, 及び $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OPh})]^+$	2 1
2.3.2.9	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{N}_3)_n](\text{ClO}_4)_{2-n}$ ($n=1,2$)	2 2
2.3.2.10	$[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{NO}_3)_2]$	2 3
2.3.3	銅(II)-TPPA錯体における酸化還元反応 (CV)	2 4
2.4	考 察	2 5
2.4.1	銅(II)-TPPA錯体の吸収スペクトルと溶液中における配位構造特性	2 5
2.4.2	銅(II)-TPPA錯体における立体的構造規制と小分子捕捉・活性場の検討	2 5
2.4.2.1	Cl^- , Br^- , I^- との反応	2 6
2.4.2.2	N_3^- , NO_2^- との反応	2 6
2.4.2.3	アルコキシド (ヒドロキシ) との反応	2 6
2.4.3	銅(II)-TPPA錯体における酸化還元反応 (CV)	2 7
2.4.4	非共有性相互作用基の機能と溶媒効果	2 9
2.5	結 論	3 0

第3章 Cu(II)-BPPA錯体の合成と性質	5 1
3.1 はじめに	5 1
3.2 実 験	5 2
3.2.1 測定	5 2
3.2.1.1 紫外可視吸収スペクトル	5 2
3.2.1.2 電子スピン共鳴スペクトル	5 2
3.2.1.3 X線結晶構造解析	5 2
3.2.1.4 サイクリック ボルタンメトリー(CV)	5 3
3.2.1.5 元素分析	5 3
3.2.2 配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(2pyridylmethyl)amine (BPPA)の合成	5 3
3.2.3 銅(II)-BPPA錯体の合成	5 4
3.2.3.1 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ の合成	5 4
3.2.3.2 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ の合成	5 4
3.2.3.3 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Br}]^+$ の合成	5 4
3.2.3.4 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{I}]^+$ の合成	5 5
3.2.3.5 $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ の合成	5 5
3.2.3.6 $[\text{Cu}(\text{bppa})]\text{ClO}_4$ の合成	5 5
3.2.3.7 $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$ の合成	5 6
3.3 結 果	5 7
3.3.1 配位子BPPAの構造同定	5 7
3.3.1.1 FAB-Massスペクトル	5 7
3.3.1.2 ^1H -NMRスペクトル	5 7
3.3.1.3 X線結晶構造解析	5 7
3.3.2 Cu(II)-BPPA錯体の同定	5 7
3.3.2.1 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$	5 8
3.3.2.2 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]^+$	5 8
3.3.2.3 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Br}]^+$	5 9
3.3.2.4 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{I}]^+$	6 0
3.3.2.5 $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$	6 0
3.3.2.6 $[\text{Cu}(\text{bppa})]\text{ClO}_4$	6 1

3.3.2.7 [Cu(bbpa)(CH ₃ COO)]ClO ₄	6 2
3.3.3 銅(II)-BPPA錯体における酸化還元反応	6 2
3.4 考 察	6 3
3.4.1 銅(II)-BPPA錯体の構造とその性質	6 3
3.4.1.1 [Cu(bbpa)] ²⁺ 錯体の配位構造特性	6 3
3.4.1.2 銅(II)-BPPA錯体におけるアニオン捕捉機能	6 3
3.4.1.3 銅(II)-BPPA錯体の電気化学的性質と溶媒効果	6 4
3.5 結 論	6 6
第4章 その他のCu(II)錯体の合成と性質	7 7
4.1 はじめに	7 7
4.2 測 定	7 8
4.2.1 紫外可視吸収スペクトル	7 8
4.2.2 電子スピン共鳴スペクトル	7 8
4.2.3 X線結晶構造解析	7 8
4.2.4 サイクリック ボルタンメトリー(CV)	7 9
4.2.5 元素分析	7 9
4.3 新規三脚型配位子(BBPA,BBNA,BPCA,TAPA,TACPA,BAAA,BAFA) の合成 および、各種配位子を用いたCu(II)錯体の合成	8 0
4.3.1 BBPA	8 0
4.3.1.1 新規三脚型配位子(bbpa)の合成	8 0
4.3.1.1.1 6-methyl-2-benzamidepyridine	8 0
4.3.1.1.2 6-bromomethyl-2-benzamidepyridine	8 0
4.3.1.1.3 Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl) amine (bbpa)	8 0
4.3.1.2 銅(II)-BBPA錯体の合成	8 1
4.3.1.2.1 [Cu(bbpa)] ²⁺	8 1
4.3.1.2.2 [Cu(bbpa)Cl] ⁺	8 1
4.3.1.2.3 [Cu(bbpa)]PF ₆	8 1

4.3.1.2.4	Cu-BBPA-Cl錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)	8 1
4.3.2	BBNA	8 2
4.3.2.1	新規三脚型配位子 BBNAの合成	8 2
4.3.2.2	銅(II)-BBNA錯体の合成	8 2
4.3.2.2.1	$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	8 2
4.3.2.2.2	$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{OH})]^+$	8 2
4.3.2.2.3	$[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$	8 3
4.3.2.2.4	$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$	8 3
4.3.2.2.5	Cu-BBNA-Cl錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)	8 3
4.3.3	BPCA	8 3
4.3.3.1	新規三脚型配位子(bpca)の合成と同定	8 3
4.3.3.1.1	6-Methyl nicotinic acid ethyl ester の合成	8 3
4.3.3.1.2	6-Bromomethyl nicotinic acid ethyl ester の合成	8 4
4.3.3.1.3	6-Azidomethyl nicotinic acid ethyl ester	8 4
4.3.3.1.4	6-Aminomethyl nicotinic acid ethyl ester	8 4
4.3.3.1.5	Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine ethyl ester	8 4
4.3.3.1.6	Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine (bpca)	8 5
4.3.3.2	銅(II)-BPCA錯体の合成	8 5
4.3.3.2.1	$[\text{Cu}(\text{bpca})]^{2+}$	8 5
4.3.3.2.2	$[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^+$	8 5
4.3.3.2.3	$[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$	8 5
4.3.3.2.4	Cu-BPCA錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)	8 6
4.3.4	TAPA	8 6
4.3.4.1	新規三脚型配位子 TAPAの合成	8 6
4.3.4.2	銅(II)-TAPA錯体の合成	8 6
4.3.4.2.1	$[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	8 6
4.3.4.2.2	$[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$	8 7
4.3.4.2.3	$[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	8 7
4.3.4.2.4	Cu-TAPA-Cl錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)	8 7

4.3.5	TACPA・BAAA	8 8
4.3.5.1	新規三脚型配位子Tris(6-acetamide-2-pyridylmethyl)amine (tacpa)の合成	8 8
4.3.5.2	銅(II)-TACPA錯体	8 8
4.3.5.2.1	$[\text{Cu}(\text{tacpa})\text{Cl}]^+$	8 8
4.3.5.2.2	$[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{OH})]^+$	8 8
4.3.5.2.3	$[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{N}_3)]^+$	8 8
4.3.5.2.4	$[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$ (baaa=Bis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-acetamide- 2-pyridyl-methyl)amine)	8 9
4.3.5.2.5	Cu-L-Cl錯体(L=TACPA, BAAA)の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)	8 9
4.3.6	BAFA	8 9
4.3.6.1	新規三脚型配位子BAFAの合成	8 9
4.3.6.2	$[\text{Cu}(\text{bafa})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体の合成	9 0
4.4	結 果	9 1
4.4.1	BBPA	9 1
4.4.1.1	配位子BBPAの同定	9 1
4.4.1.1.1	6-methyl-2-benzamidepyridine	9 1
4.4.1.1.2	6-bromomethyl-2-benzamidepyridine	9 1
4.4.1.1.3	Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)- amine (bbpa)	9 1
4.4.1.2	銅(II)-BBPA錯体の構造と性質	9 2
4.4.1.2.1	$[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$	9 2
4.4.1.2.2	$[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$	9 2
4.4.1.2.3	$[\text{Cu}(\text{bbpa})]\text{PF}_6$	9 3
4.4.1.2.4	銅(II)-BBPA錯体における酸化還元電位	9 4
4.4.2	BBNA	9 4
4.4.2.1	配位子BBNAの同定	9 4
4.4.2.2	銅(II)-BBNA錯体の構造と性質	9 4
4.4.2.2.1	$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	9 4

4.4.2.2.2	$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{OH})]^+$	9 5
4.4.2.2.3	$[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$	9 5
4.4.2.2.4	$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$	9 5
4.4.2.2.5	銅(II)-BBNA錯体における酸化還元電位	9 6
4.4.3	BPCA	9 6
4.4.3.1	配位子BPCAの同定	9 6
4.4.3.1.1	6-Methyl nicotinic acid ethyl ester	9 6
4.4.3.1.2	6-Bromomethyl nicotinic acid ethyl ester	9 6
4.4.3.1.3	6-Azidomethyl nicotinic acid ethyl ester	9 6
4.4.3.1.4	6-Aminomethyl nicotinic acid ethyl ester	9 7
4.4.3.1.5	Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)- amine ethyl ester	9 7
4.4.3.2	銅(II)-BPCA錯体の構造と性質	9 8
4.4.3.2.1	$[\text{Cu}(\text{bpca})]^{2+}$	9 8
4.4.3.2.2	$[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^+$	9 8
4.4.3.2.3	$[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ 錯体	9 8
4.4.3.2.4	銅(II)-BPCA錯体における酸化還元電位	9 9
4.4.4	TAPA	9 9
4.4.4.1	配位子TAPAの同定	9 9
4.4.4.2	銅(II)-TAPA錯体の構造と性質	1 0 0
4.4.4.2.1	$[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	1 0 0
4.4.4.2.2	$[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$	1 0 1
4.4.4.2.3	$[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$	1 0 1
4.4.4.2.4	銅(II)-TAPA錯体における酸化還元電位	1 0 2
4.4.5	TACPA	1 0 2
4.4.5.1	配位子TACPAの同定と構造	1 0 2
4.4.5.2	銅(II)-TACPA, BAAA錯体の構造と性質	1 0 3
4.4.5.2.1	$[\text{Cu}(\text{tacpa})\text{Cl}]^+$	1 0 3
4.4.5.2.2	$[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{OH})]^+$	1 0 3
4.4.5.2.3	$[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{N}_3)]^+$	1 0 3
4.4.5.2.4	$[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$	1 0 3

4.4.5.2.5 銅(II)-TACPA, BAAA錯体における酸化還元電位	1 0 4
4.4.6 BAFA	1 0 4
4.4.6.1 配位子BAFAの同定	1 0 4
4.4.6.2 銅(II)-BAFA錯体の構造と性質	1 0 4
4.4.6.2.1 [Cu(bafa)](ClO ₄) ₂	1 0 4
4.5 考 察	1 0 6
4.5.1 Cu(II)-BBPA錯体の構造と性質	1 0 6
4.5.2 銅(II)-BBNA錯体の構造と性質	1 0 7
4.5.3 銅(II)-BPCA錯体の構造と性質	1 0 8
4.5.4 銅(II)-TAPA錯体の構造と性質	1 0 8
4.5.5 銅(II)-TACPA錯体の構造と性質	1 0 9
4.5.6 銅(II)錯体の酸化還元電位に及ぼす配位子の置換基効果	1 0 9
4.6 結 論	1 1 1
第5章 Cu(I)錯体における酸素捕捉・活性化反応	1 3 9
5.1 はじめに	1 3 9
5.2 実 験	1 4 1
5.2.1 測定	1 4 1
5.2.1.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル	1 4 1
5.2.1.2 温度可変によるスペクトル変化の測定	1 4 1
5.2.1.3 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル	1 4 1
5.2.1.4 核磁気共鳴 (¹ H-NMR) スペクトル	1 4 1
5.2.1.5 X線結晶構造解析	1 4 2
5.3 合成・反応	1 4 3
5.3.1 各種Cu(I)-L錯体(L=TPPA, BPPA, BBPA, BBNA, BPCA, TAPA, TACPA) の合成とO ₂ との反応	1 4 3
5.3.1.1 Cu(I)-TPPA錯体	1 4 3
5.3.1.2 Cu(I)-BPPA錯体	1 4 4

5.3.1.3 Cu(I)-BBPA錯体	1 4 4
5.3.1.4 Cu(I)-BBNA錯体	1 4 4
5.3.1.5 Cu(I)-BPCA錯体	1 4 5
5.3.1.6 Cu(I)-TACPA錯体	1 4 5
5.3.1.7 Cu(I)-TAPA錯体	1 4 6
5.3.1.8 Cu(I)-TPPA錯体におけるO ₂ の可逆的脱着反応	1 4 6
5.3.2 結 果	1 4 7
5.3.2.1 Cu(I)-TPPA錯体と酸素との反応	1 4 7
5.3.2.2 Cu(I)-BPPA錯体と酸素との反応	1 4 9
5.3.2.3 Cu(I)-BBPA錯体と酸素との反応	1 5 1
5.3.2.4 Cu(I)-BBNA錯体と酸素との反応	1 5 1
5.3.2.5 Cu(I)-BPCA錯体と酸素との反応	1 5 2
5.3.2.6 Cu(I)-TACPA錯体と酸素との反応	1 5 3
5.3.2.7 Cu(I)-TAPA錯体と酸素との反応	1 5 4
5.3.2.8 Cu(I)-TPPA錯体におけるO ₂ の可逆的脱着反応	1 5 5
5.3.3 考 察	1 5 6
5.3.3.1 Cu(I)錯体	1 5 6
5.3.3.2 Cu(I)錯体と酸素との反応における溶媒効果	1 5 6
5.3.3.3 銅-酸素錯体の安定性と置換基効果	1 5 7
5.3.3.4 一酸化炭素による酸素の可逆的脱着反応	1 5 8
5.4 結 論	1 6 0
第6章 新規三脚型四座配位子を用いた銅単核錯体における酵素モデル活性機能	1 8 9
6.1 はじめに	1 8 9
6.2 実 験	1 9 0
6.2.1 ベンゾイルギ酸 (C ₆ H ₅ C(O)COONa) を用いた α -ケト酸の脱炭酸反応	1 9 0
6.2.2 各種Cu(II)錯体におけるSOD活性機能の検討	1 9 0
6.2.2.1 シトクロームc法によるSOD活性の測定 (IC ₅₀)	1 9 0
6.2.2.2 X線結晶構造解析	1 9 0

6.2.2.3 有機微量元素分析	191
6.2.2.4 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル	191
6.2.2.5 サイクリック ボルタンメトリー (CV)	191
6.3 結 果	192
6.3.1 ベンゾイルギ酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{COONa}$) を用いた α -ケト酸の脱炭酸反応	192
6.3.2 各種Cu(II)錯体におけるSOD活性機能の検討	192
6.3.2.1 各種Cu(II)錯体の構造特性とSOD活性機能	192
6.3.2.2 各種Cu(II)錯体の電気化学的性質とSOD活性機能	195
6.4 考 察	196
6.4.1 各種Cu(II)錯体によるベンゾイルギ酸の脱炭酸反応	196
6.4.2 各種Cu(II)錯体におけるSOD活性機能	196
6.5 結 論	198
第7章 総 括	213
参考文献	217
著者発表の論文	224
謝 辞	227

第1章 緒 言

植物から動物に至るあらゆる生命体の組織を構成する蛋白質や核酸塩基、糖類等は、大部分がC,H,N,O,S,P,のような非金属元素で成り立っている。また、生体内には、生命活動を維持するための必須微量元素として、Mg,Ca,Mn,Zn,Fe,Cu,Co,Mo等の金属イオンが存在している。これらの金属イオンは、蛋白質の一部に固定され、生命維持に必要な不可欠な様々な酵素反応の要として、呼吸機能や電子伝達機能、そして生化学物質の合成における触媒機能等の重要な役割を担っている^{1) 5)}。

生体内に存在する遷移金属含有蛋白質の多くは何らかの形で電子移動・酸化還元反応に関与している。これらの蛋白質の活性中心には、主にFe, Cu, Mn, Mo等の遷移金属元素が用いられているが、これは、かつて地球上に酸素分子が出現した際に、生命が酸素の毒性を克服し、さらに酸素を利用したエネルギー効率の高い、より特異的な生理作用を有する高機能性触媒を獲得するため、当時海水中に豊富に存在していたFeを始めとする、Cu, Mn等の様々な遷移金属元素を利用するようになったと考えられる。また、これらの遷移金属は、最外殻d軌道内において、電子が充填されていない空の軌道を有しており、d軌道同士のエネルギー順位が近接していることから、電子移動に伴うエネルギー変化に対して、非常に有効に機能することが可能である。実際に、種々の生体系物質の中性水溶液中における酸化還元電位を比較した場合、酸素はFe(II)をFe(III)に、Cu(I)をCu(II)に酸化することが可能であり、またCu(II)もFe(II)を酸化することが可能である。そして、Fe(II)/Fe(III)における酸化還元電位は-0.8Vから+1.2Vまでの広範囲に変化し、生命活動における様々な酸化還元反応に対応することが可能であり、生体系蛋白質内に取り込まれたこれら遷移金属元素の電気的性質は、周辺を取り囲む蛋白質の立体的効果や、配位子の種類によって巧妙に制御されている⁶⁾。

電子移動・酸化還元反応に関与する遷移金属含有酵素の研究は、これまでも盛んに行われてきた。中でもミトコンドリア内に存在する電子伝達蛋白質として、ヘム鉄を含むシトクロームc⁷⁾は古くから良く知られており、他にも、活性中心にヘム鉄と非ヘム鉄の両方を有するsulfite reductase⁸⁾や、ヘム鉄と銅とを含むシトクロームcオキシダーゼ類^{9) 12)}、そして、銅のみを含有する電子伝達蛋白質である、プラストシアニン¹³⁾やステラシアニン¹⁴⁾、アズリン^{15) 16)}等の、いわゆるタイプI銅（ブルー銅）蛋白質が知られている。

オキシダーゼ類については、ヘム鉄、非ヘム鉄、銅、マンガン、バナジウム或いはセレン等を活性中心に有する様々な酵素が知られている。西洋ワサビペルオキシダーゼ(HRP)はヘム鉄を含有し、反応においてその中間体が特徴的な色変化を示すことから、

非常によく研究されている¹⁷⁾。また、タイプII銅含有酵素であるガラクトースオキシダーゼ^{18) 20)}は、酸素分子を活性化して、第1級アルコールの選択的酸化反応を触媒する。その反応サイクル中において、銅イオンに配位したTyrサイトにラジカルが生成・安定化されていることが知られているが、反応機構の詳細についてはまだ明らかではない。

レダクターゼの一つであるリボヌクレオチドレダクターゼB2 (RRB2) は非ヘム二核鉄活性中心を有しており、リボースをデオキシリボースに還元する酵素である^{21) 22)}。また、これと同様の二核鉄構造を有するオキシゲナーゼとして、メタンモノオキシゲナーゼ (MMO) が知られており、これらは共通の分子状酸素活性化機構を有していると考えられている²¹⁾。

外界から取り入れた酸素分子の運搬・貯蔵を行う金属蛋白質として、脊椎動物では、補欠分子族としてヘム鉄を含むヘモグロビン^{23) 25)}やミオグロビン^{26),27)}が存在し、海産無脊椎動物では、非ヘム鉄を活性中心に有するヘムエリトリン^{28) 30)}の存在が知られている。その他にも、二核銅 (タイプIII銅) 含有蛋白質であるヘモシアニン^{31),32)}が、甲殻類・軟体動物の体内における酸素の運搬機能を司っており、これらの酵素のオキシ型およびデオキシ型の結晶構造はすでに解析され、その機能との関連が明らかにされてきた。

また、1969年のスーパーオキシドディスムターゼ (SOD) の発見³³⁾に始まり、生体内で生成する $O_2^{\cdot-}$ 等の活性酸素が、発癌や炎症、老化など多くの疾病の原因になっていることが明らかになってきた³⁴⁾。SODは、Fe, Mn, Cu(&Zn) といった遷移金属元素を活性中心に有し、生体内の酸化的代謝の副産物として生じる活性酸素種($O_2^{\cdot-}$)の不均化反応を触媒することから、活性酸素関連疾病の治療薬として注目されてきた。

生物無機化学の研究分野において、これら生体内に存在する酵素の特異的反応性に着目し、その活性機能について、分光学的・構造学的・電気化学的手法を用いた解析結果から、酵素反応が示す高機能・高選択性を体系的に解明するとともに、工業的、或いは医学・薬学的に有用な人工酵素を開発する試みが、多くの研究者によって行われてきた。そして、近年のX線解析法の進歩によって、数多くの金属含有蛋白質における構造解析結果が報告され、酵素反応場の詳細な構造学的知見が得られるようになったが、高活性で素早い酵素反応の機構を解明する上で、一般的に巨大分子量である金属蛋白質は取り扱いが難しく、また、各種分光学的、物理化学的手法で得た情報が複雑化する為に、反応の活性中間体の詳細な情報を得ることが困難であった。そこで、実際の酵素の構造と機能の情報をもとに、より単純化された低分子量の錯体系において、その機能を再現する試みが、いわゆる酵素モデル錯体の構築研究として盛んに行われてきた^{5),35),37)}。

これまでに、酵素モデル錯体を用いた研究において、安定な酸素活性中間体を作り出し、これを構造解析する試みは、1973年にCollman等のピケットフェンス型鉄ポルフィリンによる研究³⁷⁾をはじめとして、ヘム鉄類の分野で多くの成果が報告されてきた。また、銅含有酵素におけるモデル研究でも、K. D. Karlin 等による複核銅 $\mu-\eta^1:\eta^1$ パーオキシ錯体³⁸⁾ や、北島等のグループによる複核銅 $\mu-\eta^2:\eta^2$ パーオキシ錯体³⁹⁾ が、低温条件下 ($-80\sim-40^\circ\text{C}$) において構造解析され、これらは節足動物や軟体動物の酸素運搬蛋白質であるヘモシアニンの酸素結合様式を表わすモデル錯体として、オキシ型ヘモシアニンの構造解析³²⁾ が成功する(1992年)まで論議の的であった。最近では、W.G.Tolman等のグループによる $\mu-\eta^2:\eta^2$ パーオキシ錯体の研究⁴⁰⁾ において、架橋 peroxide における O-O 結合の可逆的な解離反応が報告されている。

しかし、多くの銅含有酵素では、単核において酸素を捕捉・活性化しているにも関わらず、これまでその不安定性と解析の困難さのために、具体的な酸素捕捉・活性機構については何ら明らかにされていない。先に述べた複核銅-パーオキシ錯体の研究において、酸素と反応する以前の出発錯体は単核銅(I)錯体であるが、反応において捕捉した分子状酸素を架橋配位子として二核化している。K. D. Karlin 等の研究では、複核銅 $\mu-\eta^1:\eta^1$ パーオキシ錯体の前駆体として、end-on 型単核銅スーパーオキシ種が生成していると報告されたが^{38),41)}、非常に短命種のためにその構造解析等は成されなかった。そして1994年において、本研究グループによるende-on型のsuperoxide錯体⁴²⁾ と、北島等のグループによるside-on型のsuperoxide錯体⁴³⁾ が、それぞれ構造同定された初めての単核銅-酸素錯体種として報告されるに至った。

本研究の目的は、実際の酵素反応場を規範として、独自に設計・開発した新規単核銅錯体を用い、分子状酸素を錯体反応場に捕捉したCu(II)-superoxide錯体を安定に単離し、その構造を明らかにすると共に、様々な条件下における各種銅錯体の反応性と、その錯体機能を比較・検討し、より高機能な錯体反応場を構築することにある。

先に述べたように、生体内の酵素が示す触媒機能は、遷移金属イオンを取り巻く環境によって精密かつ巧妙に制御されている。すなわち、蛋白質によって作り出される規制された配位構造と、周囲を取り巻く水素結合、静電的相互作用、疎水結合等の多くの非共有結合性相互作用がその機能に大きく影響を及ぼすと考えられ、これらをモデル錯体上において再現することは容易ではない。これまでに報告されてきた、単核、或いは複核系銅錯体を用いた研究では、pyridine⁴⁴⁾⁻⁵⁸⁾、quinoline^{48),50)}、imidazole⁵¹⁾⁻⁵⁶⁾、pyrazole^{54),55),58),59)} といった複素環窒素配位座を有する三脚型四座キレート配位子や、pyrazole⁶⁰⁾ あるいは imidazolyl⁶¹⁾ を有する三座キレート配位子が用いられてきたが、それらの多くが酵素活性中心における、配位元素の種類や数を錯体上に模しているだけで

あることから、安定な状態で活性酸素中間体を検出することは困難であった。そこで、本研究では、更に実際の酵素活性場周辺構造を参考に以下の様な構想に基づいて配位子の分子設計を行った(Fig. 1.1)。

まず、 π 電子系を含むpyridine-窒素ドナーをキレート配位させて、活性中心となる銅イオンを錯体内部に固定し、pyridine環置換基に嵩高い側鎖を配置することによって、複核化の防止と共に限定された反応空間を中心金属近傍に作り出し、さらには、酸素捕捉機能をサポートするために、疎水場を形成するアルキル鎖や、アミド基による水素結合などの非共有結合性相互作用基を側鎖置換基に導入して反応場の修飾を行った。本研究では、これらの分子設計に基づき、Tris(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (TPPA)⁶²⁾を初めとする様々な新規三脚型四座配位子(BPPA, BBPA, BBNA, BPCA, TAPA, TACPA, BAFA, BAAA, TNPA (Fig. 1.2))の合成に成功した。

本論文の第2章から第4章では、これら新規に合成した配位子を用いた、各種Cu(II)錯体の分光学的・構造学的・電気化学的特性と錯体の小分子捕捉機能の研究を行い、錯体機能の制御における配位子の非共有結合性相互作用基の効果を検討した。そして、第5章において、様々な条件下における各種銅(I)錯体と分子状酸素との反応を行い、活性酸素種であるCu(II)-superoxo錯体の構造同定を行った。さらに、分子状酸素捕捉・活性化機能における各錯体の有する側鎖置換基の立体的及び電子的効果について比較・検討を行った。第6章では、 α -ケト酸の脱炭酸反応や、SOD反応における活性を測定し、これら銅錯体の酵素反応モデルとしての機能性と、今後の可能性について検討を行い、最後に第7章において総括した。

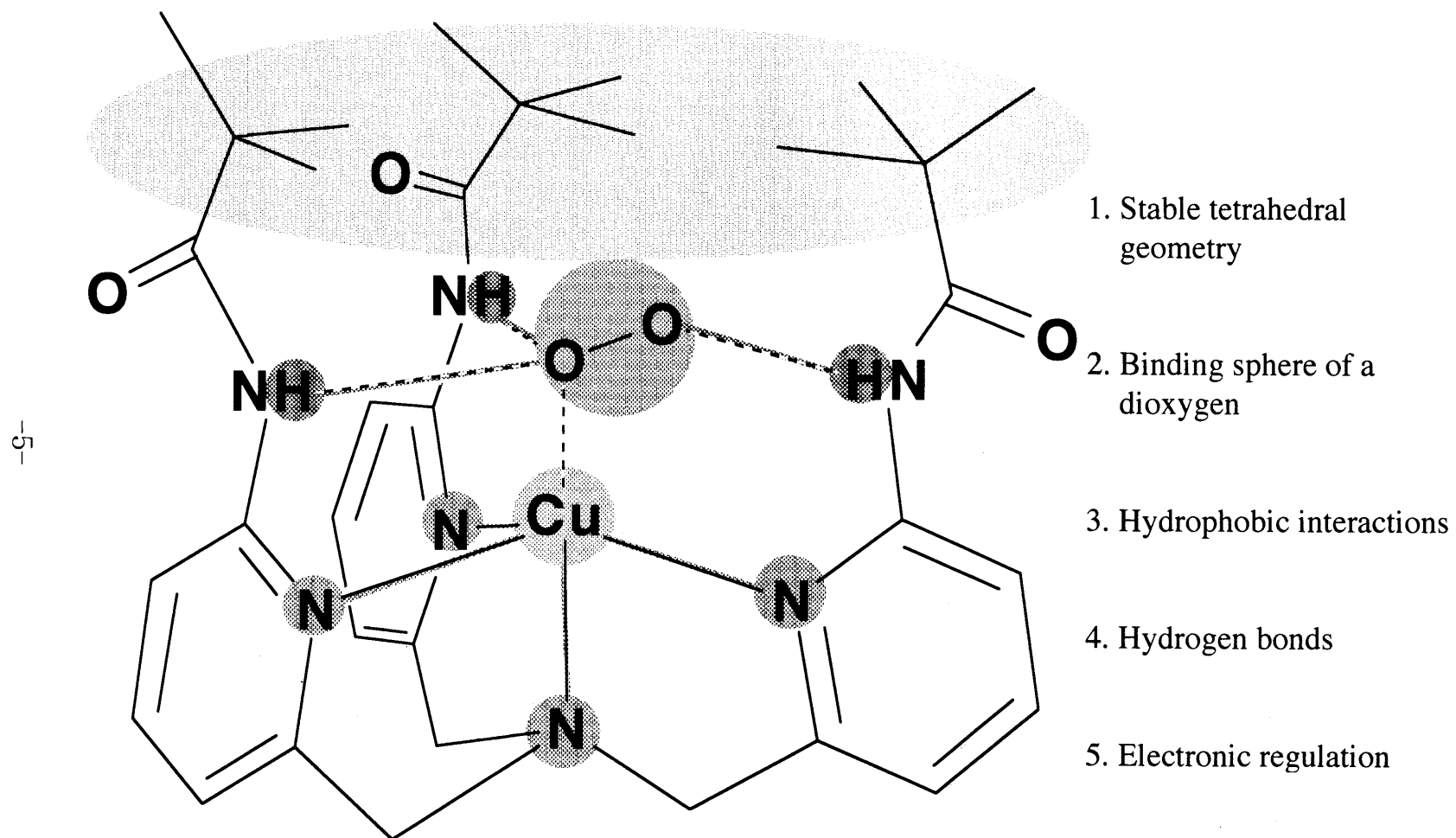
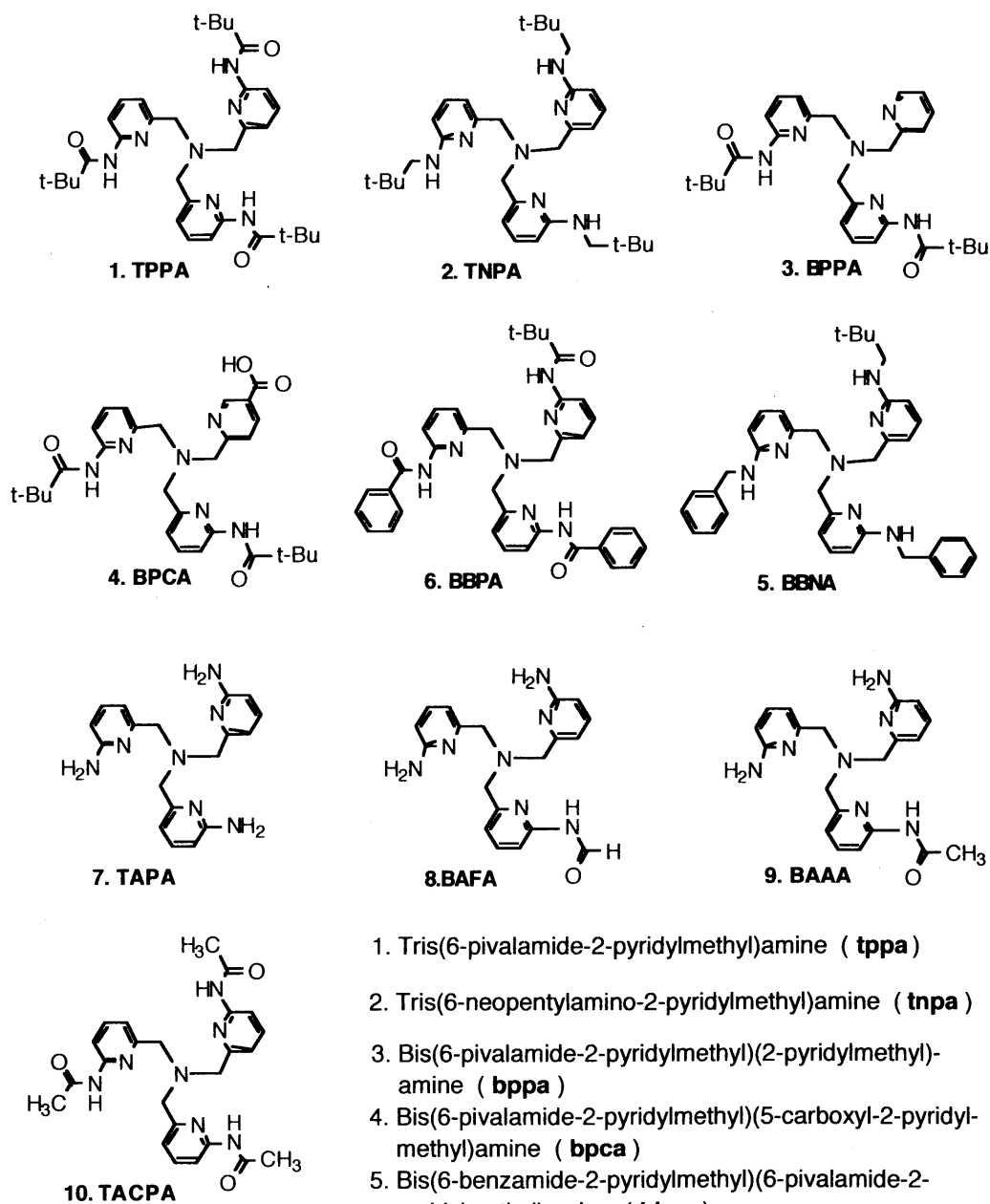


Fig. 1.1 Design Concept for the O₂-Binding in Cu-TPPA System



1. Tris(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)amine (**tppa**)
2. Tris(6-neopentylamino-2-pyridylmethyl)amine (**tnpa**)
3. Bis(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)-amine (**bppa**)
4. Bis(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine (**bpca**)
5. Bis(6-benzamido-2-pyridylmethyl)(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)amine (**bbpa**)
6. Bis(6-benzylamino-2-pyridylmethyl)(6-neopentylamino-2-pyridylmethyl)amine (**bbna**)
7. Tris(6-amino-2-pyridylmethyl)amine (**tapa**)
8. Bis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-formamido-2-pyridylmethyl)amine (**bafa**)
9. Bis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-acetamido-2-pyridylmethyl)amine (**baaa**)
10. Tris(6-acetamido-2-pyridylmethyl)amine (**tacpa**)

Fig.1.2 New Tripodal Tetradentate Ligands

第2章 銅(II)-TPPA錯体の特性と反応

2.1 はじめに

地球上に棲息する多くの生物は、その生命活動において必要なエネルギーを得るために、酸素を利用している。これらの生物の体内には、呼吸によって取り込んだ酸素分子を体の必要な部分に運んだり、酸化還元反応によってこれを電子受容体として活性化する多くの酵素が存在する。このような酸素活性酵素の中心には、主に Fe, Cu, Mn イオンが存在しており、生体触媒反応に利用されている^{1)~4)}。

実際の金属含有酵素を解析研究することで、構造と機能に関連した多くの知見が得られるが、分子量数万～数十万に及ぶ蛋白質では、その解析が難解であることが多い。そこで別の研究手段として、酵素活性場の金属周辺構造を低分子量の錯体としてモデル化し、その錯体による構造と機能の研究が勢力的に行われ^{2)~4)}、中でもヘム鉄における研究で多くの成果が挙げられてきた^{37),63)}。

しかし、非ヘム鉄や銅蛋白質の分野におけるモデル錯体による研究では、その構造の自由度の高さのために成功した例は少なく、特にタイプI、タイプII銅を含む金属蛋白質の多くの場合で、単核銅が酸素と反応することは知られているにも関わらず、これまでその解析の困難さから、具体的な活性機構については殆ど明らかにされていないのが現状である^{5),64),65)}。

そこで本研究では、まず単核の銅イオンに二原子酸素分子を結合させた、いわゆる酸素活性中間体を安定に構築することを第一の目的としている。本章では、先の第1章で述べた分子設計に基づく新規配位子Tris(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (TPPA) およびその銅(II)錯体の合成を行い、種々のアニオン種との反応における分光学的・構造化学的知見から、本錯体の特性、機能について検討・考察した。

2.2 実験

2.2.1 測定

第2章の各実験で用いた種々の測定装置および解析手法は以下の通りである。

2.2.1.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル

測定装置は、日本分光 JASCO-UVI-DEC-660型紫外可視吸収分光光度計を使用し、最大波長領域1100 - 300nmについて測定した。セルは光路長が1 cmの石英セルを使用し、サンプル濃度は3~10mMに調整した溶液を使用した。

2.2.1.2 核磁気共鳴スペクトル

¹H-NMRスペクトルの測定には、Varian社製VXR-300Sスペクトロメータを用い、測定領域は通常の $\delta=0-10$ ppmの反磁性領域について観測した。サンプル濃度は1 - 5 mMに調整し、溶媒にはCD₃ODを用いてロックシグナルとした。化学シフトの基準物質としてはテトラメチルシラン (TMS) を用いた。

2.2.1.3 X線結晶構造解析

測定には一辺が0.1-0.5mmの大きさの単結晶を用い、0.5あるいは0.7mmφのガラスキャピラリーに封入して行った。格子定数は $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲内の適当な強度の回折点25個を用い、最小二乗法により精密化を行った。

強度測定にはEnraf Nonius社製四軸型自動X線回折装置CAD4-EXPRESSを用い、グラファイトで単色化したMoK α 線をX線源とし、50kV, 30~40mAにより行った。測定条件は、 $\omega-2\theta$ 走査法により、走査速度4 - 12°/min.で各反射ピークの前後5秒間のバックグラウンド測定を行った。2時間毎に3個の標準反射を測定し、強度が減衰する場合においては decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し、Lorentz因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I_o \geq 3\sigma(I_o)$ の独立な反射を用いて解析を行った。

構造は重原子法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + (0.002F_o)^2)$ である。

原子散乱因子は、International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV⁶⁶⁾に記

載の値を用いた。構造解析、精密化は構造解析プログラムSDP-MolEN⁶⁷⁾により行い、計算機はmicro VAX3100コンピュータを用いた。

2.2.1.4 サイクリック ボルタンメトリー (CV)

測定装置は、北斗電工社製 HA-501 ポテンショ・ガルバノスタット および、HB-104 ファンクション・ジェネレータ を使用した。測定においては参照電極に Ag/AgCl電極、カウンター電極に Pt 電極をそれぞれ使用し、グラッシーカーボン作用電極表面において電解を行い、最大-2.0V - +2.0Vの任意電位領域を、電位走査速度50mV/sec.で2-10回程度繰り返し掃引させた。測定したサンプルの調製は以下の通りに行った。

(i)精製したアセトニトリル溶媒10mlに対して、[Cu(tppa)](ClO₄)₂錯体 8.50×10^{-3} g (1×10^{-5} mol) および指示電解質(n-Bu)₄NBF₄ 3.29×10^{-1} g (1.0×10^{-3} mol) を溶かした錯体濃度1mM溶液を使用した。さらにArガスを十分に通じてサンプル内を脱気した。

(ii)精製したアセトニトリル溶媒10mlに対して、単離した[Cu(tppa)Cl]ClO₄ 錯体 7.86×10^{-3} g (1×10^{-5} mol) および指示電解質 (n-Bu)₄NBF₄ 3.29×10^{-1} g (1.0×10^{-3} mol) を溶かした錯体濃度1mM溶液を調整した。サンプル内はArを十分に通じて脱気した。また、ジクロロメタン、THF、メタノール等の各溶媒についても同様に調製した。

2.2.1.5 有機微量元素分析

測定装置は LECO CHN-900 を使用した。結晶または粉末状のサンプル1.5mgを採取し、C, H, Nの各元素含有率(%)について測定した。一つのサンプルにつき2回測定を行い、その平均値を算出した。

2.2.1.6 質量分析 (MASSスペクトル)

固体サンプル約10mgを、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 化学試料室 に送り、FAB, CI, EI の各イオン化法を用いたMASSスペクトルの測定を依頼した。

2.2.1.7 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

JEOL社製 JES-RE 1 X 電子スピン共鳴スペクトル測定装置を使用した。先端部分が石英のESRサンプルチューブ (内径5mmφ) に錯体溶液 (2-3 mM) 0.5mlを入れ、これを液体窒素を満たしたデュワーに浸してサンプルを凍結 (77K) させた後、共振器に取り付けて測定を行った。

2.2.2 新規三脚型配位子の合成と同定

本研究で用いた新規三脚型配位子TPPAは以下の様な方法により合成を行った。この合成スキームはScheme 2.1に示した。

2.2.2.1 2-Methyl-6-pivalamidepyridine 2 の合成

ジクロロメタン150~200mlに市販の2-amino-6-methylpyridine 1 30.00g (2.77×10^{-1} mol) およびtriethylamine 36.43g (3.60×10^{-1} mol) を溶かした溶液に、pivaloyl chloride 36.80g (3.05×10^{-1} mol) を溶かしたジクロロメタン溶液を、攪拌しながら滴下した。反応溶液は反応の進行に伴って発熱し、また、副生成物であるEt₃NHClの白色沈殿が析出した。反応はTLC（展開溶媒、ヘキサン／酢酸エチル(4 : 1)）で随時確認し、原料の消失を確認した時点、あるいは発熱が収まった時点で反応を終了した。

溶液は、白色沈殿をろ過した後、溶媒相洗浄を行った。まず、蒸留水で溶存Et₃N⁺HCl⁻を除き、さらに希HClaqで未反応Et₃Nを除去した。この時の水相に目的生成物が抽出される場合は、ジクロロメタンで逆抽出を行った。次に0.5N NaHCO₃aqで洗浄し、最後に有機相を無水MgSO₄で脱水後、エバポレーターで乾固して黄色の粗結晶を得た。この粗結晶をジエチルエーテルに溶かし、室温で放置して再結晶を行い、無色柱状結晶(44.59g)を得た。(収率 83.6%)

2.2.2.2 2-Bromomethyl-6-pivalamidepyridine 3 の合成

N₂雰囲気下において、四塩化炭素250~300mlに 2-methyl-6-pivalamidepyridine 2 19.23g (1.0×10^{-1} mol) と NBS 5.34g (3.0×10^{-2} mol)、およびAIBN 小さじ1杯を加え、80℃で還流した。反応開始2時間後に NBS 5.34g (3.0×10^{-2} mol)、AIBN 小さじ1杯を添加し、更に1時間毎にNBS 3.56g (2.0×10^{-2} mol)、AIBN小さじ1杯を二度加えた。TLC（展開溶媒、ヘキサン／酢酸エチル(4 : 1)）で反応を追跡し、進行が遅い場合にはAIBNを追加した。

反応溶液は、コハク酸イミド等の沈殿物をろ過したのち、次の手順で溶媒相洗浄した。まず、0.5N NaHCO₃aqで溶存HBrを除き、次に飽和NaClaqで有機相を洗浄した。これを無水MgSO₄で脱水後、エバポレーターで濃縮し、褐色の油状生成物 (26.08g) を得た。

この反応では、副反応として目的生成物がさらにBr化されて2,2-dibromomethyl-体が生じるため、反応の進行具合によっては、この副生成物が確認された時点で反応を中断した。

この為、回収された油状生成物は未反応原料も含んでおり、これらは化学的性質が

似ていることから、完全分離は非常に困難であった。本実験では、最も有効な精製方法としてシリカゲル（ワコーゲルC-200）カラムを用いて精製した。展開溶媒にヘキサン／酢酸エチル（10：1）混合溶媒を用いて可能な限り不純物を除去した結果、TLCにおいて目的物を約6割程度含有することが確認された、19.56gの油状混合物を得た。（収率40～50%）

2.2.2.3 2-Phthalimidemethyl-6-pivalamidepyridine 4 の合成

DMF100～150mlに、potassium phthalimide 1.11g (6.0×10^{-2} mol) および、2-bromomethyl-6-pivalamidepyridine 3 の油状混合物9.56g（約 4.6×10^{-2} mol含有）を加え、130℃で1～2時間還流した。

放冷した反応溶液に蒸留水150mlを加え、分液ロートにより目的生成物をジエチルエーテルを用いて抽出した。次に、集めたエーテル抽出液を蒸留水、飽和NaClaqの順で洗浄し、最後に無水MgSO₄で脱水処理した後、エバポレーターで乾固した。

得られた粗製物を少量のクロロホルムに溶解し、更にジエチルエーテルを加え、冷蔵庫で放置して再結晶を行い、淡黄色の粉末11.59g (3.44×10^{-2} mol) を得た。（収率約75%）

2.2.2.4 2-Aminomethyl-6-pivalamidepyridine 5 の合成

エタノール200～250mlに、2-phthalimidemethyl-6-pivalamidepyridine 4 11.59g (3.44×10^{-2} mol) および、H₂NNH₂・H₂O 1.93g (3.78×10^{-2} mol) を加え、80℃で1～2時間還流した。反応の進行に伴って副生成物による白色沈殿物が大量に析出し、これを反応終了の目安とした。

反応溶液を放冷後、沈殿物をろ過してエバポレーターで乾固した。得られた粗製物をクロロホルムに溶解し、不溶物を除去したろ液にジエチルエーテルを加えて結晶化させたところ、無色板状晶5.35g (2.58×10^{-2} mol) を得た。（収率75.0%）

2.2.2.5 Tris(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine 6 の合成

クロロホルム200～250mlに、2-aminomethyl-6-pivalamidepyridine 5 5.35g (2.58×10^{-2} mol) と、約2.5～3倍のモル量の2-bromomethyl-6-pivalamidepyridine 3 および、約3倍量のtriethylamine 36.43g (3.60×10^{-1} mol) を溶解し、TLC（展開溶媒、クロロホルム／メタール（7：1））によって生成物をモニターしながら、60℃で1～2時間還流した。この溶液を放冷した後、以下の手順に従って溶媒相洗浄を行った。

まず、蒸留水で溶存Et₃NHClを除き、次に希HClaqで未反応アミン類を除去した。こ

の時、目的生成物が水相に抽出された場合はジクロロメタンで逆抽出した。次に0.5N NaHCO₃aq、および飽和NaClaqを用いて順次洗浄を行った。最後に有機相を無水MgSO₄で脱水し、エバポレーターで濃縮した後でジエチルエーテルを加えて結晶化を行った。得られた粗結晶を更に少量のクロロホルムに溶かし、それと等量の酢酸エチルと10倍量のヘキサンを加えて再結晶を行い、無色針状結晶4.72g (8.03×10^{-3} mol)を得た。(収率31.1%)

2.2.3 銅(II)-TPPA錯体の合成

新規三脚型配位子TPPAを用いた各種銅(II)-TPPA錯体を、以下の様な方法により合成した。合成スキームをScheme 2.2に示した。

2.2.3.1 [Cu(tppa)](ClO₄)₂の合成

Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 1.85×10^{-1} g (5.00×10^{-4} mol) を溶かした有機溶媒 (アセトニトリル、アセトン、メタノール等) 5 mlに、TPPA 2.94×10^{-1} g (5.00×10^{-4} mol) を加えた。反応溶液は、配位子の銅イオンへの錯形成によって、青色から濃青色に変化した。生成錯体は、アセトン/メタノール/水、あるいはアセトン/ヘキサン等の混合溶媒中から再結晶を行い、[Cu(tppa)](ClO₄)₂の単結晶を得た。(収率約90%)

錯体結晶は青色板状晶であった。また、アルコール、アセトン、アセトニトリル等に対して易溶性を示し、ジクロロメタン、THF、水等には難溶性である他、ジエチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン等には不溶であった。

2.2.3.2 [Cu(tppa)Cl]ClO₄の合成

各種有機溶媒 (アセトニトリル、アセトン、メタノール等) 5 mlに、CuCl₂ 6.72×10^{-2} g (5.00×10^{-4} mol) と TPPA 2.94×10^{-1} g (5.00×10^{-4} mol) を溶かして合成を行った。

或いは、アセトニトリル溶媒 2 mlにおいて、[Cu(tppa)](ClO₄)₂ 1.28×10^{-1} g (1.50×10^{-4} mol) にKClを1~1.5倍量添加して反応させた。

上記の各反応後の溶液はともに同じ緑色を呈した。また、CuCl₂とTPPAから調製した錯体溶液には、さらにNaClO₄ 9.18×10^{-2} g (7.50×10^{-4} mol) を加え、これらの溶液を濃縮あるいは一旦乾固させて、アセトン/メタノール/水、あるいはアセトン/ヘキサン等の混合溶媒系から[Cu(tppa)](ClO₄)₂として結晶化を行い、単離した。(収率約90%)

生成した結晶は濃緑色板状晶であり、アルコール、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、THF等に可溶性であった。そしてトルエン、ジエチルエーテル、クロロホ

ルム、四塩化炭素、ヘキサン等の、極性が低い有機溶媒に不溶性を示した。

2.2.3.3 Cu(II)-TPPA-Br錯体 ($[\text{Cu}(\text{tppa})\text{Br}]^+$) の合成

アセトニトリル溶媒 5 ml に、 CuBr_2 $1.12 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) と TPPA $2.94 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かして錯形成反応させた。

あるいは、アセトニトリル溶媒中で $[\text{Cu}(\text{tppa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.28 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) に KBr 1~1.5 倍量を添加して反応を試みた。これらの溶液は共に、反応に伴って微かに緑がかった青色に変化した。しかし、Br が銅に配位した生成錯体は単離出来なかった。

2.2.3.4 Cu(II)-TPPA-I錯体 ($[\text{Cu}(\text{tppa})\text{I}]^+$) の合成

アセトニトリル溶媒 5 ml に、 CuI_2 $1.59 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) と TPPA $2.94 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かして合成した。

あるいは、アセトニトリル溶媒 2 ml に $[\text{Cu}(\text{tppa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.28 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かし、錯体に対して一等量の KI を添加して反応を試みた。調製方法の異なるこれら溶液は、共に褐色溶液に変化し、メタノール、THF 等の溶媒中においても同じ色変化が確認された。これらの溶液から目的錯体の結晶化を試みたが、I が銅に配位した錯体は単離出来なかった。

2.2.3.5 $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ の合成

アセトニトリル溶媒 2 ml に、 $[\text{Cu}(\text{tppa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.28 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かし、この溶液に KOH $8.31 \times 10^{-3} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を添加して反応を行った。反応後の緑色溶液に少量の水を混合して放置した結果、 $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ 錯体が結晶化した。(収率約95%)

単離した錯体の結晶は緑色がかった青色板状晶であり、アルコール、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、THF 等に可溶性であるが、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン等に不溶であった。

2.2.3.6 $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]$ の合成

アセトニトリル溶媒 2 ml に、 $[\text{Cu}(\text{tppa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.28 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かし、 KOH を過剰量添加して反応させた。反応後の緑色溶液に少量の水を加えて放置し、結晶化させることによって $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]$ を単離した。(収率90%)

あるいは、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ $1.15 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かしたアセトニトリル溶液 2 ml に、 MeONa を過剰量添加して反応させた。反応後の緑色溶液に少量の水を加えて放置し、結晶化させることによって $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]$ を単離した。(収率97%)

単離した錯体は淡緑色板状晶で、アルコール、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、THF等に可溶であり、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン、水等に対して不溶であった。

2.2.3.7 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OMe})]\text{ClO}_4$ の合成

蒸留メタノール 5 ml に、 NaH 約 0.1 g ($4.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を少しずつ加えて反応させた後、エバポレーターで乾固して NaOMe の白色粉末を得た。次に、蒸留メタノール 2 ml に $[\text{Cu}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.28 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かし、錯体に対して1~1.5倍量の NaOMe を添加して反応させた。この溶液をエバポレーターで乾固させ、緑色錯体の粉末を得た。

2.2.3.8 $\text{Cu}(\text{II})$ -TPPA-OEt、 $\text{Cu}(\text{II})$ -TPPA-OⁱPr、 $\text{Cu}(\text{II})$ -TPPA-OPh錯体の合成

蒸留エタノール 5 ml に、 NaH 約 0.1 g ($4.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を加えて NaOEt を合成し、エバポレーターでこれを乾固して NaOEt の白色粉末を得た。次に、アセトニトリル溶媒 2 ml に $[\text{Cu}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.28 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かし、錯体に対して1~1.5倍量の NaOEt を添加して反応させた。

これと同様の方法で、イソプロピルアルコールおよび、フェノールを用いて錯体の合成を行い、結晶化を試みたが、目的の銅(II)アルコキシド錯体は単離されなかった。

2.2.3.9 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{N}_3)_n](\text{ClO}_4)_{2-n}$ ($n=1,2$) の合成

$[\text{Cu}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$ $1.07 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を溶かしたアセトニトリル溶媒 2 ml に、錯体に対して一等量 ($8.15 \times 10^{-3} \text{ g}$ ($1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$)) から二等量 ($1.63 \times 10^{-2} \text{ g}$ ($2.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$)) の NaN_3 を徐々に添加した。反応に伴って溶液は青色から緑色、そして暗黄緑色へと二段階に変化した。このような反応挙動はメタノール、THF溶媒色中においても見られ、それぞれの段階の溶液に少量の水を加えて放置した。一等量の NaN_3 を反応させた溶液から目的錯体を単結晶として得ることは出来なかったが、二等量を反応させた溶液から $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{N}_3)_2]$ が単結晶として得られた。(収率約90%)

2.2.3.10 [Cu(tppa)(NO₃)₂]の合成

アセトン／アセトニトリル(1 : 1)混合溶媒 1 mlに [Cu(tppa)](ClO₄)₂ 0.05g (5.9×10^{-5} mol)を溶解させた後、0.01g(1.4×10^{-4} mol)のNaNO₂を徐々に添加した。反応に伴って溶液は青色から緑色に変化した。この溶液に水を1、2滴加えて放置した結果、緑色板状晶を得た。

2.3 結 果

2.3.1 配位子の同定と構造

合成した新規配位子TPPAは以下の分析方法により同定した。

2.3.1.1 元素分析による同定

合成したサンプルの元素分析による C, H, N の各元素含有率は、下記のような結果が得られ、計算値と良く一致していることから、配位子TPPAを確認した。

calcd for $C_{33}H_{45}N_7O_3$: C, 67.44 ; H, 7.72 ; N, 16.68 (%)

found : C, 67.24 ; H, 7.61 ; N, 16.60 (%)

2.3.1.2 FAB MASSスペクトルによる同定。

合成したサンプルの positive ion FAB MASS スペクトルを測定したところ、 $[M]^+ = 588.5$ および 610.5 に parent peaks が観測された。これらのピークは、計算値 $[H^+ + (C_{33}H_{45}N_7O_3)]^+ = 588$ および、 $[Na^+ + (C_{33}H_{45}N_7O_3)]^+ = 610$ に一致し、配位子TPPAであると確認した。

2.3.1.3 1H -NMRによる同定

合成した配位子TPPAの CD_3CN 溶媒中における 1H -NMRスペクトルを測定した。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りである。

δ (in CD_3CN , ppm from TMS) ; 1.27(s,9H), 3.74(s,2H), 7.33(d,J=7.8Hz,1H),
7.70(t,J=7.8Hz,1H), 7.99(d,J=7.8Hz,1H), 8.18(s,1H)

2.3.1.4 X線結晶構造解析による同定

クロロホルム／ヘキサン溶媒を用いてTPPAの再結晶を繰り返し行い、X線結晶構造解析に適した大きさの無色六角柱状結晶を得ることが出来た。この配位子TPPAの構造解析の結果から、結晶学的データをTable 2.1.1 に示した。また、原子パラメータ、結合長、結合角等の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。配位子TPPAの結合長、結合角は通常値を示している。

TPPAの結晶構造はFig. 2.1 に示したように、N(1)原子の廻りに三本の6-pivalamide-2-pyridylmethyl基が擬三回軸対称の関係を有していた。ここで興味深いことに、ピリジン環平面とそれに結合しているpivalamide基のC=Oとが、共平面を形成していた。これは、C(5)位に結合している水素とカルボニル酸素との間の水素結合による構造安定化に起因していると考えられ、 1H -NMRスペクトルにおいて、H(5)位の化学シフトがH(3)

位に比べて低磁場側に観測されたこととよく一致する。

2.3.2 銅(II)-TPPA錯体の構造と性質

銅を中心金属としたTPPA錯体の分光化学的・構造化学的検討を行うために、空気中でも安定で取扱いが容易な銅(II)錯体を合成し、種々のアニオン種との反応を試みた。以下に各種銅(II)-TPPA錯体の解析結果を述べる。

2.3.2.1 [Cu(tppa)](ClO₄)₂

Fig. 2.2 にアセトニトリル溶媒中における錯体の吸収スペクトルを示した(スペクトル(a))。溶液は青色で、1100~500nmの領域において、 $\lambda_{\max}=775\text{nm}$ ($\epsilon=170\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 685nm (sh, $\epsilon=149\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に二つの吸収極大を有する、銅(II)のd-d吸収帯が観測された。また、 380nm ($\epsilon=200\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に配位子から銅(II)へのLMCTと考えられるショルダピークが観測された(Table 2.3)。

また、この錯体の結晶サンプルの positive ion FAB MASS スペクトルを測定した結果、目的錯体の計算値[Cu(C₃₃H₄₄N₇O₃)]⁺ = 650に一致するparent peaksが観測され、[Cu(tppa)]錯体であると同定した。また、錯体結晶を粉碎し、真空デシケーターで十分に乾燥させたサンプルを用いて、C, H, N の各元素含有率を元素分析によって測定したところ、下記のような結果が得られ、計算値と良く一致していることから、[Cu(tppa)](ClO₄)₂錯体を確認した。

calcd for C₃₃H₄₅N₇O₁₁CuCl₂ : C, 46.62 ; H, 5.335 ; N, 11.53 (%)

found : C, 46.89 ; H, 5.239 ; N, 11.45 (%)

さらに、[Cu(tppa)](ClO₄)₂の単結晶を用いたX線構造解析を行った。解析の結果、その構造図をFig 2.3 に示した。また、結晶学データをTable 2.1.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 2.2.1 に示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

錯体の構造はFig. 2.3 に示した様に、中心銅イオンにTPPAのアミン窒素、3つのピリジン窒素、そして1つのピリジン環側鎖のカルボニル酸素が配位した、N4O1の5座型配位であることが明らかとなった。従って錯体の立体構造は、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2a)=1.947(6) Å, Cu-N(2b)=2.118(8) Å, Cu-N(2c)=2.132(7) Å) が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素(Cu-N(1)=1.974(7) Å)およびカルボニル酸素(Cu-O(1a)=1.912(6) Å)が配位した、歪んだaxially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった(N(1)-Cu-O(1a)=167.8(3)°, N(2a)-Cu-N(2b)=119.1(3)°, N(2a)-Cu-N(2c)=128.9(3)°, N(2b)-Cu-N(2c)=105.1(3)°)。

2.3.2.2 [Cu(tppa)Cl]ClO₄

Fig. 2.2 にアセトニトリル溶媒中における錯体の吸収スペクトルを示した(スペクトル(b))。λ_{max}=897nm(ε=207M⁻¹cm⁻¹), 745nm(ε=140M⁻¹cm⁻¹) に特徴的な2つの吸収極大をもつ銅(II)のd-d吸収帯が観測され、また、426nm(ε=110M⁻¹cm⁻¹) に塩素配位子からのLMCTによるものと考えられるピークが観測された(Table 2.3)。

単離された錯体の positive ion FAB MASS スペクトルを測定した結果、[Cu(C₃₃H₄₅N₇O₃)Cl]⁺=685において parent peaks が観測された。また、錯体結晶を真空デシケーターで十分に乾燥させたサンプルを用いて、C, H, N, Cl の各元素含有率を元素分析によって測定したところ、下記のような結果が得られ、計算値と良く一致していることから、[Cu(tppa)Cl]ClO₄と同定した。

calcd for C₃₃H₄₅N₇O₇CuCl₂ : C, 50.40 ; H, 5.78 ; N, 12.47 ; Cl, 9.02 (%)

found : C, 50.30 ; H, 5.65 ; N, 12.55 ; Cl, 8.98 (%)

さらに、[Cu(tppa)Cl]ClO₄の単結晶をもちいて、X線構造解析を行った。錯体の構造図をFig. 2.4 に示した。また、結晶学データをTable 2.1.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 2.2.1 に各々示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

Fig. 2.4 に示した様に、錯体の配位構造は中心金属銅原子に対して、TPPAのアミン窒素と3つのピリジン窒素、そして塩素イオンが配位した、N₄Cl1の5座型配位であった。すなわち、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2a)=2.152(4) Å, Cu-N(2b)=2.135(4) Å, Cu-N(2c)=2.316(5) Å, N(2a)-Cu-N(2b)=123.6(2)°, N(2b)-Cu-N(2c)=116.7(2)°, N(2c)-Cu-N(2a)=110.8(2)°) が歪んだ平面三角形を形成し、アミン窒素 (Cu-N(1)=1.954(5) Å) および塩化物イオン (Cu-Cl(1)=2.206(2) Å) が軸方向にそれぞれ配位 (N(1)-Cu-Cl(1)=174.9(2)°) した axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった。この錯体では、TPPAのアミド基の水素が全てClの方向を向いており、それぞれN...Cl間の距離が約2.8 Åで水素結合していると考えられ、塩素イオンの配位安定化に寄与していた。

2.3.2.3 [Cu(tppa)Br]⁺

[Cu(tppa)](ClO₄)₂のアセトニトリル溶液に、KBrを添加して反応させた際の吸収スペクトルをFig. 2.5.1 および Table 2.3 に示した。反応に伴い、溶液は青色から淡い緑青色に変化した(スペクトル(b))。反応後のスペクトルは、銅(II)錯体のd-d吸収帯がλ_{max}=870nm(ε=200M⁻¹ cm⁻¹) および780nm(ε=174M⁻¹cm⁻¹) に変化したことから、生成錯体には臭化物イオンが中心金属に配位していると考えられる。しかし、既に錯体

構造が明らかな[Cu(tppa) Cl]⁺の吸収スペクトルとも大きく異なることから、これらのハライド錯体の配位構造には何らかの違いがあると考えられる。

アルコール、アセトン、アセトニトリル、THF等の各種有機溶媒で錯体の合成を行い、この溶液を反応を濃縮した後にトルエン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン、水等の、錯体の溶解度が低い各種溶媒を混合して結晶化を試みたが、目的錯体の単結晶は得られなかった。また、水を混合した際に溶液に色変化がみられ、そのスペクトルをFig. 2.5.1 の(c)に示した。そして、この水混合溶液から原料錯体である[Cu(tppa)](ClO₄)₂が回収された。

2.3.2.4 [Cu(tppa)I]⁺

THF溶液中における、[Cu(tppa)](ClO₄)₂とKIとの反応に伴う吸収スペクトル変化をFig.2.5.2に示した。反応後のスペクトル(b)において、銅(II)錯体のd-d吸収帯はλ_{max}=824nm(ε=336M⁻¹cm⁻¹), 676nm(ε=300M⁻¹cm⁻¹) に2つの吸収極大をもった特徴的なピークであり、[Cu(tppa)Cl]⁺のものと良く似ている(Table 2.3)ことから、ヨウ化物イオンが錯体中心銅に配位していると考えられる。また、配位ヨウ化物イオンからのLMCTと考えられるピークが440nm(ε=2000M⁻¹cm⁻¹) に観測され、反応後の溶液は褐色を呈した。

アルコール、アセトン、アセトニトリル、THF等の有機溶媒を用いて錯体の合成反応を行い、これを濃縮した後でトルエン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン、水等の錯体の溶解度が低い各種溶媒を混合して結晶化を試みたが、目的錯体の単結晶は得られなかった。

2.3.2.5 [Cu(tppa)(OH)]ClO₄

単離した錯体のアセトニトリル溶媒中における吸収スペクトルをFig. 2.2 に示した。この錯体溶液では、1100~500nmの波長領域において、λ_{max}=822nm(ε=170M⁻¹cm⁻¹), 678nm(ε=120M⁻¹cm⁻¹) に特徴的な2つの吸収極大を有する、銅(II)のd-d吸収帯が観測された。また、455nm(ε=50M⁻¹cm⁻¹) に配位ヒドロキシ基からのLMCTと考えられるピークが観測された(Table 2.3)。

また、錯体結晶を真空デシケーターで十分に乾燥させたサンプルを用いて、C, H, Nの各元素含有率を元素分析によって測定したところ、下記のような結果が得られ、計算値と良く一致していることから、[Cu(tppa)OH]ClO₄と同定した。

calcd for C ₃₃ H ₄₆ N ₇ O ₈ CuCl	: C, 51.63 ; H, 6.039 ; N, 12.77 (%)
found	: C, 51.73 ; H, 5.834 ; N, 12.68 (%)

さらに、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ の単結晶でX線構造解析を行った。錯体のORTEP図をFig. 2.6 に示した。また、結晶学データをTable 2.1.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 2.2.1 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

Fig. 2.6 に示した様に、錯体の配位構造は中心金属銅原子に対して、TPPAのアミン窒素と3つのピリジン窒素、そしてヒドロキソイオンによる N_4O_1 の5座型配位であった。すなわち、3つのピリジン窒素($\text{Cu}-\text{N}(2\text{a})=2.1169(9)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2\text{b})=2.1834(9)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2\text{c})=2.1733(9)\text{\AA}$, $\text{N}(2\text{a})-\text{Cu}-\text{N}(2\text{b})=116.10(4)^\circ$, $\text{N}(2\text{b})-\text{Cu}-\text{N}(2\text{c})=115.49(4)^\circ$, $\text{N}(2\text{c})-\text{Cu}-\text{N}(2\text{a})=119.94(4)^\circ$)が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素($\text{Cu}-\text{N}(1)=1.9857(9)\text{\AA}$) およびヒドロキソイオン ($\text{Cu}-\text{O}(1\text{h})=1.8599(9)\text{\AA}$) がそれぞれ配位した($\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{O}(1\text{h})=175.59(5)^\circ$)、比較的対称性の良い axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった。この錯体においても、TPPAの二つのアミドNHがヒドロキソイオンに約 2.8\AA で水素結合し、配位安定化に寄与していることが明らかとなった。また、これらのピリジン環側鎖アミド基は、ピリジン環と共平面を形成しているに対して、残る一つのピリジン環側鎖アミド基ではこの関係が崩れていた。これは、アミド基のプロトンと、 (OH) のプロトンとの間で生じる電子的反発を避けているためと考えられる。

2.3.2.6 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]$

アセトニトリル溶媒中における錯体の吸収スペクトルは、 $\lambda_{\text{max}}=813\text{nm}$ ($\epsilon=180\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 660nm ($\epsilon=190\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 500nm ($\epsilon=190\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) にそれぞれ極大吸収が観測された(Table 2.3)。また、錯体結晶を用いて、C, H, Nの各元素含有率を元素分析によって測定したところ、下記のような結果が得られ、計算値と良く一致していることから、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同定した。

calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_7\text{Cu}$: C, 54.95 ; H, 7.126 ; N, 13.59 (%)
found	: C, 54.96 ; H, 6.894 ; N, 13.46 (%)

さらに、得られた単結晶を用いて $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]$ のX線構造解析を行った。錯体のORTEP図をFig. 2.7 に示した。また、結晶学データをTable 2.1.1に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 2.2.1 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

錯体の配位構造は、TPPAのアミン窒素および3つのピリジン窒素、そしてOH による、 N_4O_1 の5座型配位であった。すなわち錯体の立体構造としては、3つのピリジン窒素($\text{Cu}-\text{N}(2\text{a})=2.050(8)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2\text{b})=2.129(8)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2\text{c})=2.093(8)\text{\AA}$, $\text{N}(2\text{a})-\text{Cu}-$

N(2b)=116.5(3)°, N(2b)-Cu-N(2c)=117.3(3)°, N(2c)-Cu-N(2a)=118.6(3)°)が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素 (Cu-N(1)=2.037(6) Å) およびヒドロキソイオン(Cu-O(1h)=1.861(5) Å)がそれぞれ配位した(N(1)-Cu-O(1h)=175.9(3)°)、対称性の良いaxially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった。基本的には、前出の[Cu(tppa)(OH)]⁺と同じ配位様式であるが、本錯体の三つのピリジン環側鎖アミド部位は全て、それぞれのピリジン環と共平面の関係にあり、三つのアミドN(H)が配位OH の方向を向き、約2.8 Åで各々水素結合している点が異なり、構造的により高い対称性を有している。これは、TPPAのアミド基のプロトンの一つが失われたことによって、OH のプロトンとの静電的反発が生じない為であると考えられる。

2.3.2.7 [Cu(tppa)(OMe)]⁺

アセトニトリル溶媒を用いた反応溶液の吸収スペクトルは、1100~500nmの波長領域において、λ_{max}=825nm(ε=180M⁻¹cm⁻¹), 673nm(ε=110M⁻¹cm⁻¹) に特徴的な2つの吸収極大を有する銅(II)のd-d吸収帯と、443nm(ε=50M⁻¹cm⁻¹) に配位メトキシドからのLMCTと考えられるピークが観測された(Table 2.3)。

反応溶液をエバポレーターで乾固して得た、錯体の青色粉末をもちいて positive ion FAB MASS スペクトルを測定した結果、[Cu(C₃₃H₄₅N₇O₃)]⁺ = 650.3にparent peaksが観測されたが、目的錯体である[Cu(C₃₃H₄₅N₇O₃)(OMe)]⁺=681に相当するピークは観測されなかった。しかし、[M]⁺=612~622において、meta stable stateを示すブロードなピークが観測された。この場合、以下の経験則に基づく計算式から親イオンを逆算することが可能である。

$$[M]^+ = (m_1 - n)^2 \div m_1$$

[M]⁺; 観測されたmeta stable stateのピーク

m₁; 求める親イオンの質量

n; ピーク強度が一番目と二番目との間の質量差。

(今回の測定では 685.2 - 650.3=34.9)

計算の結果、m₁ = 683~684 の化学種が存在していたことが示されたが、目的錯体とは一致せず、錯体の同定には至らなかった。

2.3.2.8 [Cu(tppa)(OEt)]⁺, [Cu(tppa)(OiPr)]⁺, 及び [Cu(tppa)(OPh)]⁺

[Cu(tppa)](ClO₄)₂とNaOEtとを反応させた錯体溶液は緑色を呈し、アセトニトリル溶媒中の吸収スペクトルは、λ_{max}=837nm(ε=191M⁻¹cm⁻¹), 673nm(ε=115M⁻¹cm⁻¹) に

2つの吸収極大を有するd-d吸収帯および、444nm($\epsilon=50\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に配位エトキシドからのLMCTと考えられるピークが観測された(Table 2.3)。しかし、反応溶液を乾固して得た、錯体の青色粉末を用いて positive ion FAB MASS スペクトルを測定した結果、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^+=650$ の parent peaks が観測されたが、目的の錯体 ($[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OEt})]^+=695$) に一致する分子イオンピークは観測されず、錯体の同定には至らなかった。

また、 $[\text{Cu}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$ にNaOiPrを反応させて得られた錯体の、アセトニトリル溶媒中における吸収スペクトルは、メトキシ錯体、ヒドロキシ錯体等のスペクトルとほぼ一致しており、 $\lambda_{\text{max}}=820\text{nm}$ ($\epsilon=170\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)、 680nm ($\epsilon=120\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に特徴的な2つの吸収極大を有する銅(II)のd-d吸収帯と、 450nm ($\epsilon=50\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)付近に配位アニオン種からのLMCTと考えられるピークが観測された。また、NaOPhを用いて同様に錯体合成を行った場合においても、これと同一のスペクトル挙動を示した。

各反応溶液から析出した単結晶を、それぞれX線構造解析したところ、生成錯体は共に $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ であることが確認され、目的のイソプロポキシ錯体、フェノキシ錯体は得られなかった。

このように、目的とするアルコキシド錯体が得られなかったことは、立体的に大きすぎるアニオン種は、TPPA配位子が形成する錯体内部配位場に配位不可能か、あるいは仮に配位しても不安定なため、溶液中に存在する微量のOH 種と配位交換して、より安定な $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ が得られたと考えられる。

2.3.2.9 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{N}_3)_n](\text{ClO}_4)_{2-n}$ ($n=1,2$)

THF溶媒中における、アジド錯体生成に伴う吸収スペクトル変化を、Fig. 2.8.1 に示した。スペクトルは NaN_3 の添加量によって二段階の変化が確認された(Table 2.3)。まず、1当量のアジドを加えた際に、 $1100\sim 500\text{nm}$ の波長領域におけるd-d吸収帯には変化が見られない($\lambda_{\text{max}}=636\text{nm}$ ($\epsilon=178\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が、新たに $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$ ($\epsilon=170\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に吸収が現われ、この時溶液は青色から緑色に変化した(スペクトル(a)→(b))。そして、さらにもう1当量のアジドの添加により、銅(II)錯体のd-d吸収帯の吸収極大が $\lambda_{\text{max}}=700\text{nm}$ ($\epsilon=271\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)へとシフトし、 400nm に非常に強い吸収($\epsilon=2820\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)が観測された(スペクトル(b)→(c))。このアジドイオンからのLMCTと考えられる強い吸収により、反応溶液は暗黄緑色を呈した。

これらの変化は、それぞれ $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{N}_3]^+$ および $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{N}_3)_2]$ の生成を示していると考えられる。 NaN_3 を等量加えたサンプルからは単結晶は得られなかったが、二倍量を添加したサンプルからは、目的錯体が結晶化し、この $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{N}_3)_2]$ の単結晶を用いてX線構造解析を行った。錯体のORTEP図を Fig. 2.9 に示した。また、結晶学データおよ

びを中心金属周りの結合長、結合角をTable 2.1.2, 2.2.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

錯体の配位構造は、TPPAのアミン窒素および2つのピリジン窒素、そしてN₃ 二分子による、N5座型配位であり、アジドによってTPPAの1つのピリジン窒素ドナーが解離した為に、錯体の立体構造は、これまでの錯体と大きく異なっていた。すなわち、ピリジン窒素N(2b)、アミン窒素N(1)、2つのアジド配位N(aa)およびN(ba) (Cu-N(2b)=2.147(7) Å, Cu-N(1)=2.032(8) Å, Cu-N(aa)=1.910(8) Å, Cu-N(ba)=2.013(8) Å)において平面四角形を形成し、そしてピリジン窒素N(2a) (Cu-N(2a)=2.320(6) Å) を軸配位とした、square pyramid 構造であると考えられる。しかし、結合角はそれぞれN(2a)-Cu-N(2b)=100.0(2)°, N(2a)-Cu-N(1)=74.7(3)°, N(2a)-Cu-N(aa)=99.1(3)°, N(2a)-Cu-N(ba)=95.7(2)° であり、配位構造は大きく歪んでいることが確認された。

2.3.2.10 [Cu(tppa)(NO₃)₂]

MeCN溶媒中における、Cu-TPPA-NO₂錯体生成に伴う吸収スペクトル変化を、Fig. 2.8.2に示した。スペクトルはNaNO₂の添加量によって二段階の変化が確認された(Table 2.3)。まず、1当量のNaNO₂を加えた際に、1100~500nmの波長領域におけるd-d吸収帯のλ_{max}が、733nm(ε=181M⁻¹cm⁻¹)および630nm(ε=140M⁻¹cm⁻¹)にシフトし、またλ_{max}=450nm(ε=160M⁻¹cm⁻¹)に吸収が新たに現われた(スペクトル(a)→(b))。そして、さらにもう1当量のNaNO₂の添加によって、λ_{max}=747nm(ε=170M⁻¹cm⁻¹)、650nm(ε=125M⁻¹cm⁻¹)および、420nm(ε=300M⁻¹cm⁻¹)にそれぞれシフトした(スペクトル(b)→(c))。これらの変化は、それぞれ[Cu(tppa)(NO₃)]⁺および[Cu(tppa)(NO₃)₂]の生成を示すと考えられる。

反応溶液から得られた錯体の、ORTEP図をFig. 2.10に示した。また、結晶学的データをTable 2.1.2に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 2.2.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

Cu-TPPA錯体に対して二等量以上のNO₂⁻を加えると、N₃⁻との反応の場合と同様に、配位子のピリジンN配位の1つが外され、Cu-TPPA-NO₂の1:2錯体を形成することが確認された。すなわち、アミン窒素N(1)および、2つの亜硝酸イオンがそれぞれend-on配位(Cu-N(1)=2.057(7) Å, Cu-O(1na)=2.107(7) Å, Cu-O(1nb)=2.070(7) Å)して平面三角形を形成しており、軸方向を二つのピリジン窒素 (Cu-N(2a)=2.030 Å, Cu-N(2c)=1.880 Å) がそれぞれ配位 (N(2a)-Cu-N(2c)=164.2(3)°) した trigonal bipyramid 構造であった。また、平面配位座の結合角はそれぞれ、N(1)-Cu-O(1na)=142.6(3)°, N(1)-Cu-O(1nb)=134.9(3)°, O(1na)-Cu-O(1nb)=82.4(3)° で

あり、2つの亜硝酸イオンの立体的反発が要因と考えられる、配位構造の歪みが確認された。

また、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{ClO}_4)_2]$ 錯体に一当量の NO_2^- を反応させた溶液からの生成錯体の結晶化を試みたが、多くの場合、錯体が油状になってしまい、再結晶化を繰り返して約1週間後に得られた錯体の結晶は、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ 錯体であった。また別の手段として、錯体のMeCN溶媒に対する溶解度の温度依存性を利用し、約70℃における $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ 錯体の飽和溶液を調製し、 NaNO_2 と反応させた後、すぐに放冷して錯体結晶を得たが、この場合においても同様に $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ 錯体であった。さらに、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{ClO}_4)_2]$ に一当量の NO_2^- を反応させた溶液を、反応直後に濃縮乾固して得られた錯体試料について、IRスペクトルの測定を行ったが、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{NO}_3)]^+$ 錯体の同定は出来なかった。

2.3.3 銅(II)-TPPA錯体における酸化還元反応 (CV)

銅-TPPA錯体の電気化学的な性質を、中心金属の酸化還元挙動において検討するために、CV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った。

まず、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{ClO}_4)_2]$ 錯体のアセトニトリル溶液をもちいて、Ar雰囲気下、-1.5～+1.0Vの範囲で電解を行ったが、可逆的な酸化還元挙動は観測されなかった。これは、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ は、溶液中でアニオン種と容易に反応することから、軸方向に配位したアミドカルボニル酸素は脱離し易く、溶液中においてこの錯体は構造変化を起し易いと考えられる。このことが電位の変化に伴う錯体の酸化還元挙動を複雑化し、単一の可逆的な酸化還元電位を測定できない要因になっていると考えられる。

そこで、構造的により安定であると考えられる $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ を用いて、アセトニトリル、ジクロロメタン、メタノール、THF、の各溶媒中における酸化還元電位を測定した。その結果をFig. 2.11および、Table 2.4に示した。

アセトニトリル溶媒中で測定した $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ の酸化還元電位は、 $E_{1/2}=+0.225\text{V}$ 、すなわち標準水素電極電位基準に換算して+0.447Vという、非常に高い酸化還元電位を示した。また、溶媒によって錯体の酸化還元電位は大きく異なり、極性が低い溶媒ほど、錯体は高い酸化還元電位($E_{1/2}(\text{V})=-0.030$ in MeOH, +0.124 in THF, +0.225 in MeCN, +0.300 in CH_2Cl_2)を示した。しかし、THF、メタノールにおいてはスペクトルの可逆性が失われ、 E_{pa} と E_{pc} との間の電位差(ΔE_p)が100mVよりも大きくなった。

又、メタノール溶媒中では-0.5Vより低電位側まで電位を掃引した場合、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ の場合に類似した不可逆的な酸化還元挙動を示した。これは、溶液中の一部の錯体において、配位 Cl^- が脱離・配位交換し、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ が生成した為と考えられる。

2.4 考 察

2.4.1 銅(II)-TPPA錯体の吸収スペクトルと溶液中における配位構造特性

代表的なCu(II)-TPPA錯体として、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ の各UV-visスペクトルをFig. 2.2 に示した。これらの錯体は全て、X線結晶構造解析によって axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であることが確認されている。したがって、錯体の配位子場による中心銅のd軌道分裂は、エネルギー順位の高いものから、 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{zx} および d_{yz} 、 d_{xy} であると考えられ、500nmより長波長領域の吸収スペクトルは $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{zx} (および d_{yz})、 d_{xy} の各軌道から d_{z^2} 軌道へのd-d遷移によるものである。実際のスペクトル (Fig. 2.2) では、1100~500nmの波長領域において二つの吸収極大が観測された他、450nm付近において弱い吸収が存在する。 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ においてはこれよりやや短波長側の、芳香環の強い吸収にかかる380nm付近の肩吸収がこれに相当すると考えられる。この吸収帯は配位アニオンからのLMCTと帰属したが、モル吸光度係数(ϵ)が非常に小さいことから、d-d遷移の一つと考えることもでき、これらがどのような遷移や電子移動に基づくものかを同定することは困難であった。。

Cu(II)-TPPA錯体の小分子アニオン種の取り込みは、吸収スペクトル変化によって明確である。500nmより長波長の領域におけるスペクトルの変化については、次のように考えられる。

結晶構造解析の結果から、配位構造に大きな歪がみられた $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ は、自由度の高い溶液中において、その配位構造が単一では無く、幾つかの構造種の平衡状態にあると考えられる。したがって、これらの錯体種の各々でd軌道の分裂状態が変化する為に、全体として吸収ピークがブロード化していると考えられる。これに対して、アニオンが一分子配位して構造的により安定化した $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ や $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ は、溶液中でも配位構造が単一であり、吸収スペクトルにおいてd軌道の分裂による各遷移がより明確になったと考えられる。

2.4.2 銅(II)-TPPA錯体における立体的構造規制と小分子捕捉・活性場の検討

§ 2.4.1で述べた通り、銅(II)-TPPA錯体は、溶液中において様々なアニオン種と反応する。そして、一旦錯体内部に取り込まれたアニオン種が、より求核性の強いものと配位交換することも可能である (Scheme 2.2 参照)。

しかし、銅(II)-TPPA錯体は、求核性を有するアニオン種であれば何とでも反応して、その内部空間に取り込むわけではないことも明らかになった。一連のアニオン種を用いた各反応の結果から、銅-TPPA錯体の反応特性について以下に考察する。

2.4.2.1 Cl⁻, Br⁻, I⁻ との反応

[Cu(tppa)Cl]⁺錯体は構造的に非常に安定で、単結晶として単離することが可能である。これに対して、Br⁻ および I⁻ を反応させた場合、有機溶媒中の吸収スペクトル (Fig.

2.7.1 および 2.7.2) において、各々のイオンは中心銅に配位していると考えられるが、結晶化によるこれらの錯体の単離には成功していない。Cl⁻ より大きなアニオン分子が錯体中心銅に配位するためには、錯体の構造が大きく変化する必要があると考えられる。例えば、錯体のピリジン環側鎖の嵩高い置換基の回転による、中心金属近傍の空間を拡張(Fig. 2.12 2)や、TPPAの配位座との配位交換(Fig. 2.12 3)等が推定される。

2.4.2.2 N₃⁻, NO₂⁻ との反応

[Cu(tppa)]²⁺とN₃⁻との反応については、有機溶媒中の吸収スペクトル(Fig. 2.8.1)によって二段階の反応が確認されている。X線結晶構造解析の結果から、最終生成錯体が[Cu(tppa)(N₃)₂]であることが確認されており、反応の一段階目では、[Cu(tppa)(N₃)]⁺が生成していると考えられる。しかし、この錯体の結晶化による単離は成功していない。

ここでは、N₃⁻ が二分子配位した[Cu(tppa)(N₃)₂]が安定に単離された。この錯体では、2つのN₃⁻ がそれぞれend-on型で配位しているが、代わりにTPPAのピリジン環の1つが脱離しており、歪んだ square pyramid 構造を形成していた。これは、TPPA配位子がアミン窒素およびピリジン窒素の計4座でキレート配位した際には trigonal bipyramid配位構造になるように構造上規制されており、仮にN₃⁻ が一分子配位した[Cu(tppa)(N₃)]⁺錯体が、trigonal bipyramid 構造を維持した場合、N₃⁻ 分子とTPPAの嵩高い置換基との間で立体的反発が生じてしまうものと推定され、構造的に不安定なために結晶化しにくいと考えられる。

また、[Cu(tppa)]²⁺とNO₂⁻との反応挙動についても、N₃⁻との反応と同様にNO₂⁻が嵩高いため、TPPAの置換基との間で立体的反発を生じるために、立体構造的に安定な錯体として、TPPAのピリジン窒素配位の一つが脱離した[Cu(tppa)(NO₂)₂]のみが単離できたと考えられる。

2.4.2.3 アルコキシド (ヒドロキシ) との反応

アニオン種として、OH⁻, MeO⁻, EtO⁻, ⁱPrO⁻, PhO⁻の各ナトリウム塩を用い、有機溶媒中において[Cu(tppa)]²⁺との反応を行った。結晶化によって生成錯体を単離した結

果、X線結晶構造解析された錯体はいずれも $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]^+$ であり、目的のアルコキシド錯体を安定に得ることは出来なかった。

このように、アルコキシド錯体が単離出来なかった要因として、アルコキシドのアルキル鎖がTPPAの置換基との間で立体的に反発する為、アルコキシドの配位が不安定化されたか、あるいは錯形成自体が不可能であったと考えられる。また、これらアルコキシド錯体の合成において、純粋な原料アルコキシドの合成は困難であり、微量に存在する水とアルコキシドが反応してOHを生成すると考えられる。銅イオンへの親和性はアルコキシドよりもヒドロキシドの方が高く、仮に目的のアルコキシド錯体が生成しても、より安定なヒドロキシド錯体に配位子交換された可能性も考えられる。したがって、短寿命であるがイソプロポキシ錯体やフェノキシ錯体が形成された可能性は否定できない。なお、MASSスペクトルによる分析においても、アルコキシド錯体の生成を確認する有効な手段とは成りえなかった。一方、反応直後の吸収スペクトル変化から生成錯体を区別することも検討したが、各反応溶液の吸収スペクトルは全て類似しており、生成錯体を識別することは不可能であった。

2.4.3 銅(II)-TPPA錯体における酸化還元反応 (CV)

$[\text{Cu}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体のアセトニトリル溶液において、Ar雰囲気下、 $-1.5 \sim +1.0\text{V}$ の範囲で電位を掃引したが、可逆的な酸化還元反応によるピークは観測されなかった。 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ は、錯体内に第二配位子を持たない為に、TPPAのN4座に加えてアミドカルボニル酸素が配位し、trigonal bipyramid構造を有していることが結晶構造解析において確認された。しかし、配位子の側鎖置換基による立体反発から、その配位構造に大きな歪がみられ、またこの配位座が、溶液中において容易にアニオン種と配位交換されることから、溶液中におけるこの錯体の構造は不安定であると考えられる。また、Cu(II)が5配位で安定であるのに対して、Cu(I)は4座（あるいは2～3座）配位が安定である。錯体の配位構造が不安定であるということは、電位の変化に伴う酸化数の変化($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$)に対応して、配位構造も容易に変化可能であると考えられる。また、溶媒分子であるアセトニトリルも銅に対して配位可能であり、これがCu(I)を安定化する事から、錯体の酸化還元挙動に影響を及ぼすことも考えられる。

以上のように、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ の溶液中における反応挙動は、構造変化を伴った複雑なものである為、酸化還元電位が測定できなかったと考えられる。

これに対して $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ は、Clが錯体内部に取り込まれる形で銅に配位しており、更にTPPAのアミドNHがこれと水素結合することによって、配位が非常に安定化されている。従って、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ よりも構造変化が起りにくい上に、溶媒分子等による外

部からの中心金属への攻撃が阻害され、配位交換等の副反応が起きないことから、可逆的な酸化還元電位が測定出来たと考えられる。

$[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ 錯体の酸化還元電位は、溶媒によって大きく異なることが明らかとなった。実験に用いた溶媒は、極性の高い順にメタノール、THF、アセトニトリル、ジクロロメタンであり、実験の結果において、極性が低いほど酸化還元電位は高い値を示した (Fig.2.11, Table 2.4)。アセトニトリルやジクロロメタン溶媒中における酸化還元波が可逆的であるのに対して、THF、メタノール溶媒中では E_{pa} と E_{pc} との電位差 (ΔE_p) が大きく、スペクトルは準可逆的であった。さらに、メタノール溶媒において、 -0.5V より低電位側まで電位を掃引した場合、 $[\text{Cu}(\text{tpa})]^{2+}$ のものに類似した不可逆な酸化還元挙動が観測された。

このような酸化還元電位の変化と溶媒効果との相互作用を検討するために、基準値 ($E_{1/2}^0$) として、フェロセンの各溶媒における酸化還元電位を測定し、各溶媒における電位差 ($E_{1/2} - E_{1/2}^0$) を算出した結果、アセトニトリル溶媒中で -0.225V 、ジクロロメタン中で -0.302V 、メタノール中で -0.402V そして THF 中で -0.538V であった。従って、これらの値の比較から非極性溶媒において高い電位を示す傾向がみられた。

溶媒効果による酸化還元挙動の変化は、次のように考えられる。まず、 $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ は固体結晶中において、axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であることが確認されている。しかし、X-Y 平面方向の配位結合距離及び角度は、それぞれ $\text{Cu}-\text{N}(2a)=2.152(4)\text{\AA}$ 、 $\text{Cu}-\text{N}(2b)=2.135(4)\text{\AA}$ 、 $\text{Cu}-\text{N}(2c)=2.316(5)\text{\AA}$ 、 $\text{N}(2a)-\text{Cu}-\text{N}(2b)=123.6(2)^\circ$ 、 $\text{N}(2b)-\text{Cu}-\text{N}(2c)=116.7(2)^\circ$ および、 $\text{N}(2c)-\text{Cu}-\text{N}(2a)=110.8(2)^\circ$ であり、厳密に言えばその配位構造は歪んでいる。溶液中において、構造的な自由度が高くなると考えられるが、アセトニトリルやジクロロメタン等の非極性溶媒においては、側鎖置換基の水素結合が助けとなってこの歪んだ錯体構造が堅固に保持され、 Cu^{2+} を不安定化して高い酸化還元電位を示す要因となっていると考えられる。これに対して、極性溶媒中では、錯体構造の安定化に対する側鎖置換基の効果が小さくなり、配位構造的な自由度が増大するとともに、 Cl^- の配位が不安定化していると考えられる。さらに、錯体と溶媒分子との非共有性相互作用などを考慮した場合、例えば、メタノール分子による第二配位圏の水素結合が、錯体の構造的・電氣的性質に影響していることも考えられる。

以上の様に、CVによって観測された銅-TPPA錯体の酸化還元挙動は、錯体における配位構造規制や非共有結合性相互作用の働きを反映したものであり、外部からの影響を受けて錯体の特性が多様に変化することを示唆するものである。

2.4.4 非共有性相互作用基の機能と溶媒効果

銅-TPPA錯体には、特異的な反応場を錯体内部に構築することを目的として、ピリジン環側鎖置換基に、多くの非共有性相互作用基が配置されている。先に述べた様々な反応における選択性や構造解析結果から、これらの働きについて以下のように考察することができる。

まず、ピリジン環側鎖のアミドNHは、錯体内部に取り込まれた配位アニオン種と水素結合し、錯体の構造安定化に寄与する。また、アミドC=Oとの共鳴によって電子受容体(プロトン供与体)としても機能する(e.g.過剰量のOH⁻の反応による[Cu(tppa⁻)(OH)]錯体の生成)ことが明らかとなった。

また、ピリジン環側鎖の嵩高い置換基は、単に錯体反応場を立体的に遮蔽するだけではなく、疎水性相互作用による"場"を構成することから、溶媒の極性などの外部環境によってその特性を変化させる。例えば、アセトニトリル溶媒中において、Br⁻は[Cu(tppa)]²⁺錯体に配位するが、この錯体溶液に少量のH₂Oを混合するだけで、再びBr⁻が脱離することが、吸収スペクトル変化から示唆された(Fig. 2.5.1)。この様な反応挙動の理由として、水の混入によって疎水性相互作用が強まり、TPPAの置換基同士が接近してアニオンの配位空間が小さくなり、配位が不安定となったBr⁻が脱離したと考えられる。

側鎖置換基の疎水性相互作用は、錯体の構造を決定する一つの要因に過ぎず、同様に弱い相互作用である水素結合も環境と共に変化している。詳細は第5章で述べているが、側鎖アミドC=Oは、アセトニトリルのような非水系溶媒において、ピリジン環プロトンと水素結合し、アミド部位の回転の自由度を規制していることが、¹H-NMRスペクトルから示唆されている。一方の水系溶媒(メタノール)では、この水素結合が弱まるため、構造的な自由度が増大していると考えられる。

溶媒効果とは、これら非共有結合性相互作用の競合から引き出される構造特性の変化と、それに伴う反応性の変化である。本錯体では、構造規制に重要な疎水性相互作用や水素結合による効果が、環境の変化に応じて大きく変化することから、逆に溶媒効果によって、錯体の性質を制御することも可能であると考えられる。

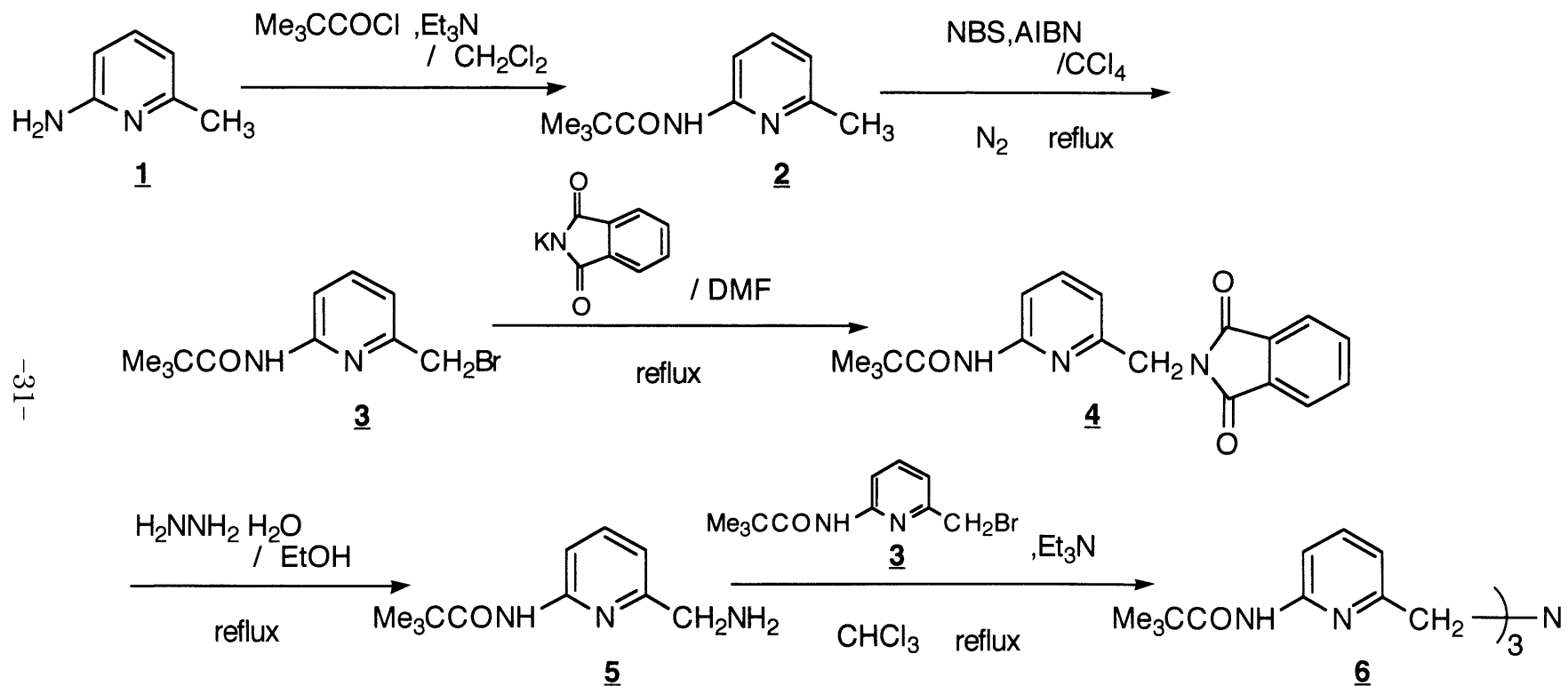
2.5 結 論

新規に設計した銅(II)-TPPA錯体を合成し、各種スペクトル及び単結晶X線構造解析に基づいてその性質・構造について検討した結果、数々の特異的な性質が見い出された。

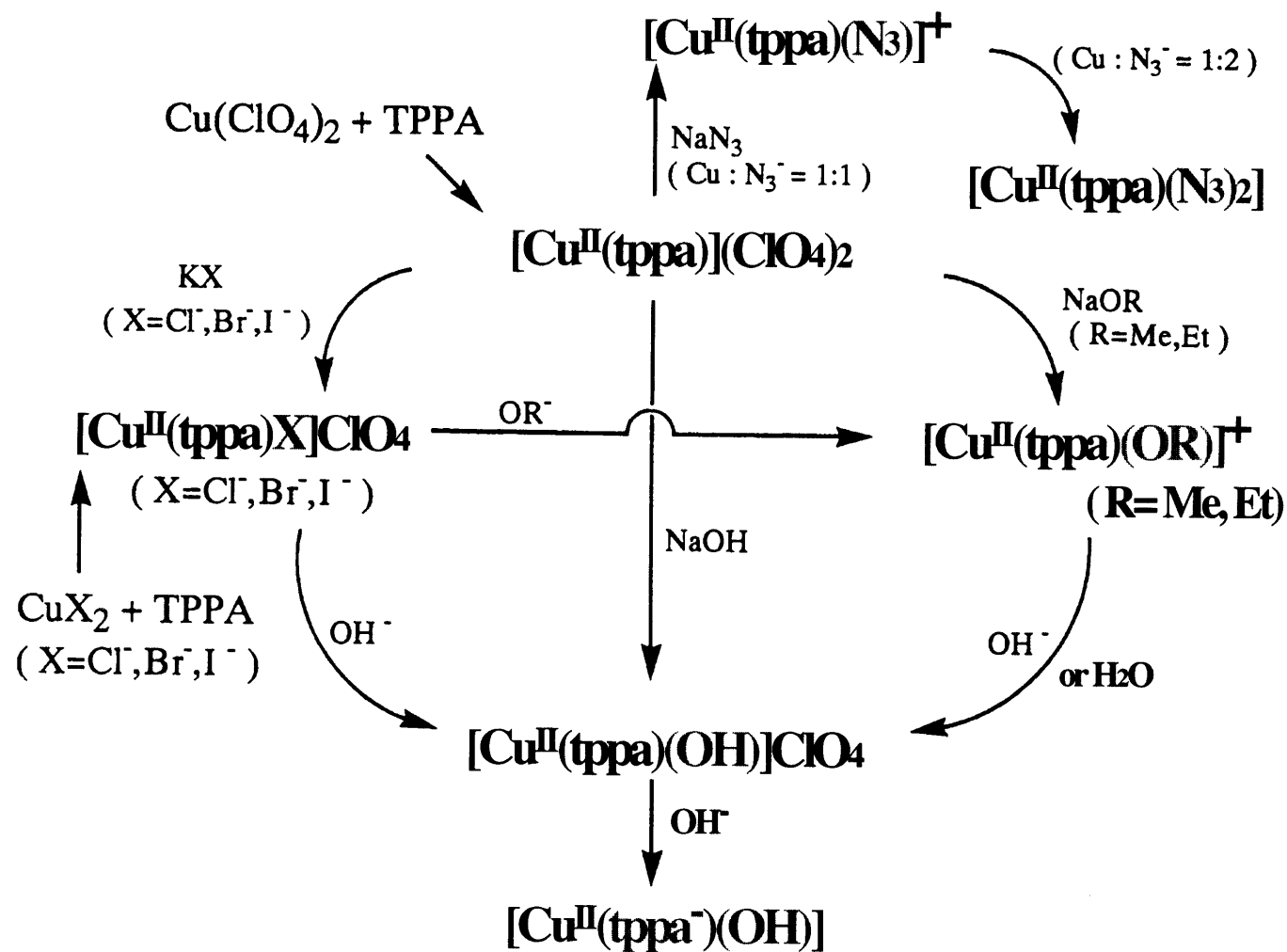
銅(II)-TPPA錯体は、特徴的な配位子の嵩高い置換基による立体障害および配位構造規制によって、axially compressed 型 trigonal bipyramid 配位構造で最も安定化し、さらに、アニオン種の大きさ・形状から、配位可能な小分子を識別することが明らかになった。そして各種アニオンとの反応実験から、錯体内部において構築される反応場の許容体積は、二原子分子までが収容出来ることが確認され、構造的には酸素分子を安定に捕捉可能であることが示された。

また、本錯体の持つ構造的な特性は、外部環境によって変化することが明かにされた。これは、錯体の有する非共有結合性相互作用基が、錯体内部反応場の形成に大きく影響していることを裏付けており、特に水系／非水系の溶媒でその差が顕著に現われた。すなわち、配位子の分子内水素結合や疎水性相互作用の競合が、錯体の立体的構造規制に強く影響しており、溶媒の選択が、錯体の反応性をコントロールするのに重要なキーポイントであることを示している。錯体中心金属の特異的な酸化還元挙動は、このような溶媒効果による特異的機能の産物であると考えられる。

さらに、錯体のピリジン環側鎖アミド基は、錯体内部に取り込まれた配位アニオン種との間に水素結合を形成してこれを固定・安定化させる一方、電子受容体としても機能することが判明しており、銅-TPPA錯体は分子状酸素との反応において、安定化と活性化の両面から多彩な機能を発現することが期待される。



Scheme 2.1 Synthesis of Ligand, TPPA



Scheme 2.2 Syntheses of Cu(II)-TPPA Complexes

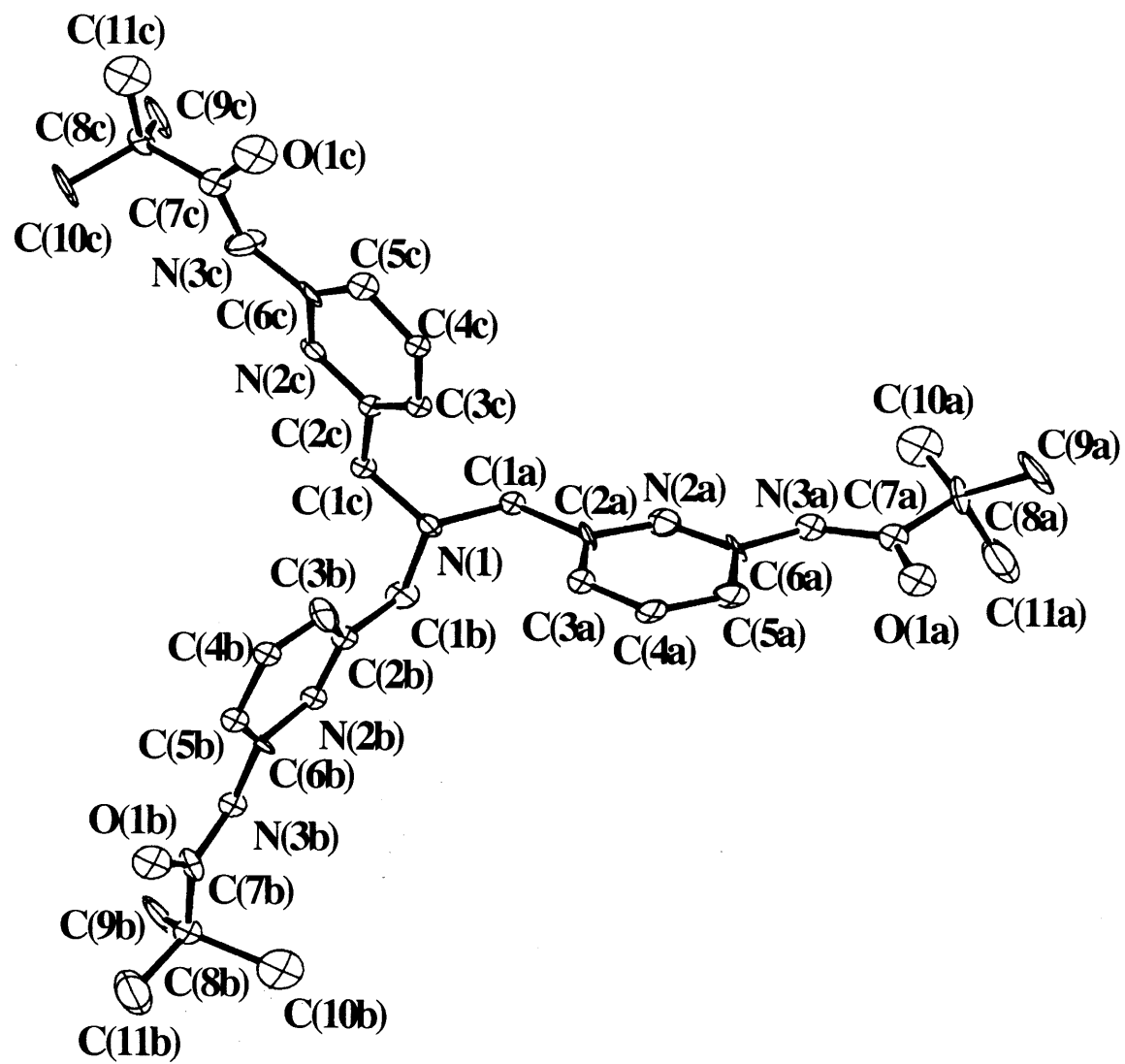


Fig. 2.1 ORTEP View of TPPA

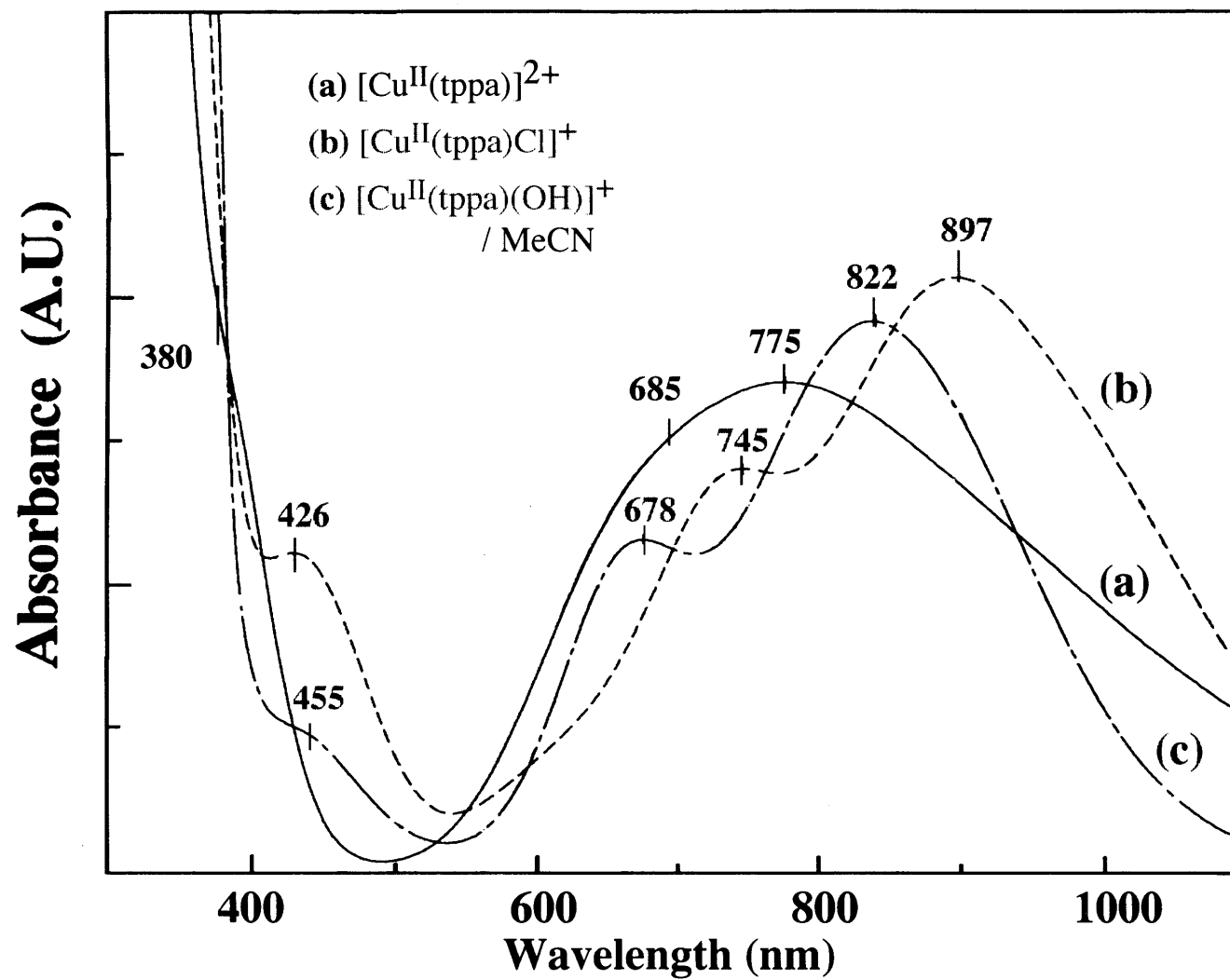


Fig. 2.2 UV-vis Spectra of Cu(II)-TPPA Complexes in MeCN

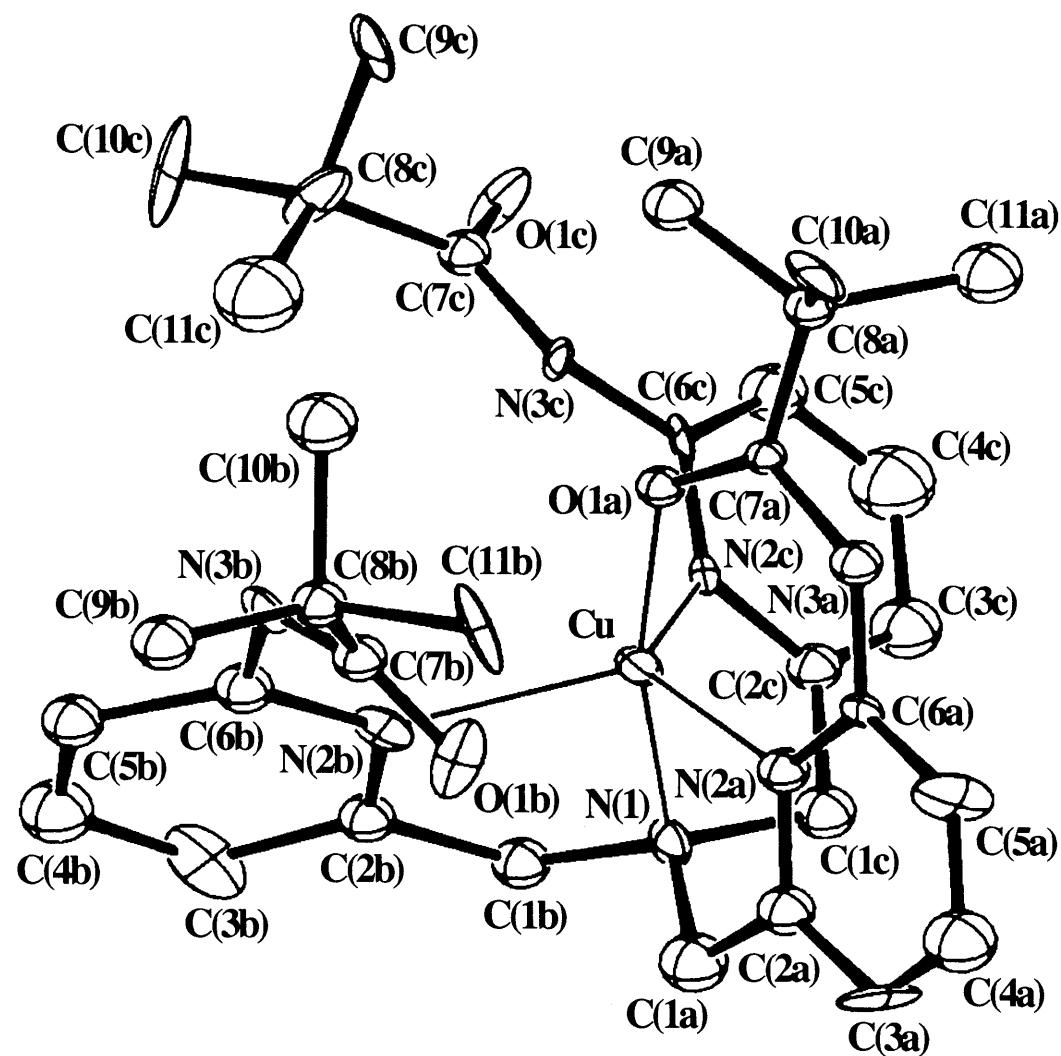


Fig. 2.3 ORTEP View of [Cu(tppa)]²⁺ Cation

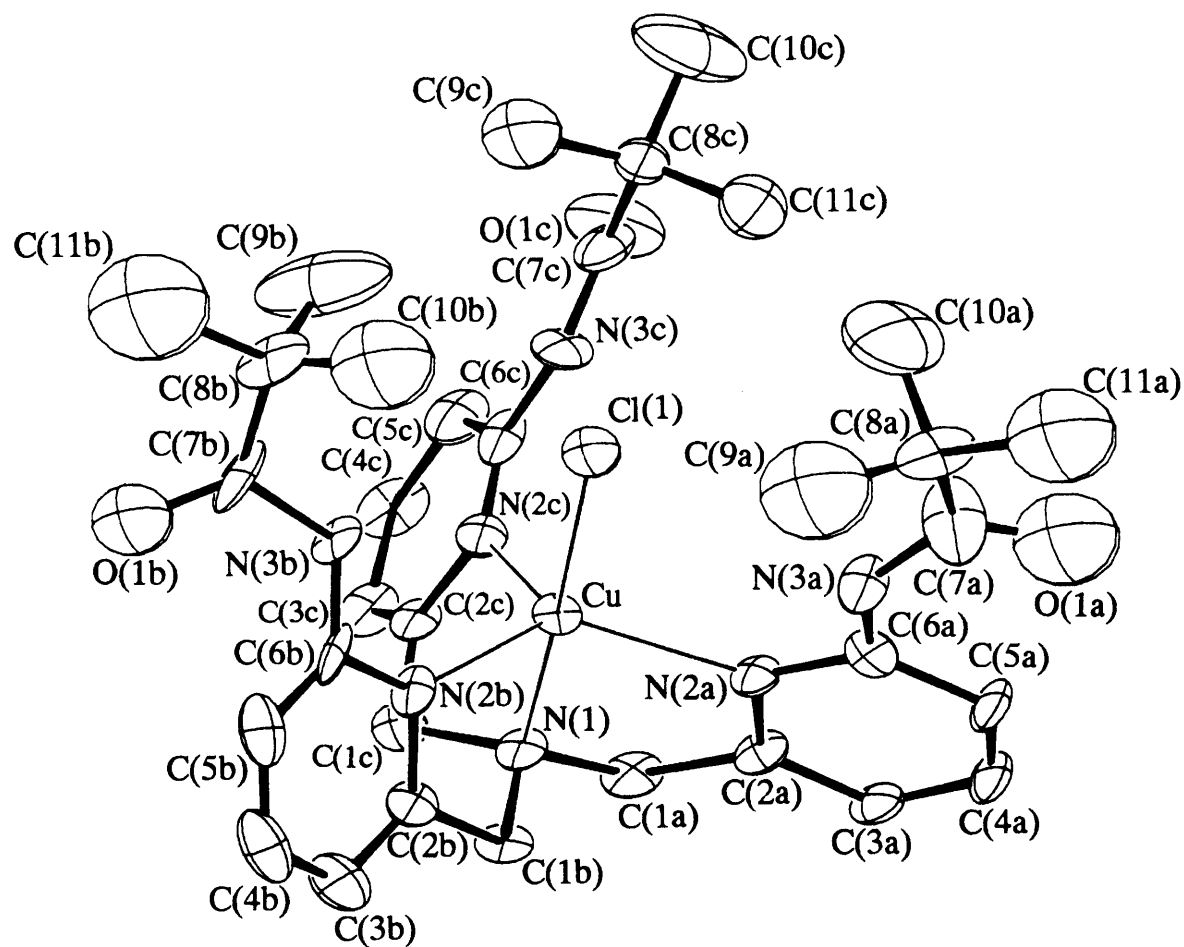


Fig. 2.4 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{tppa})\text{Cl}]^+$ Cation

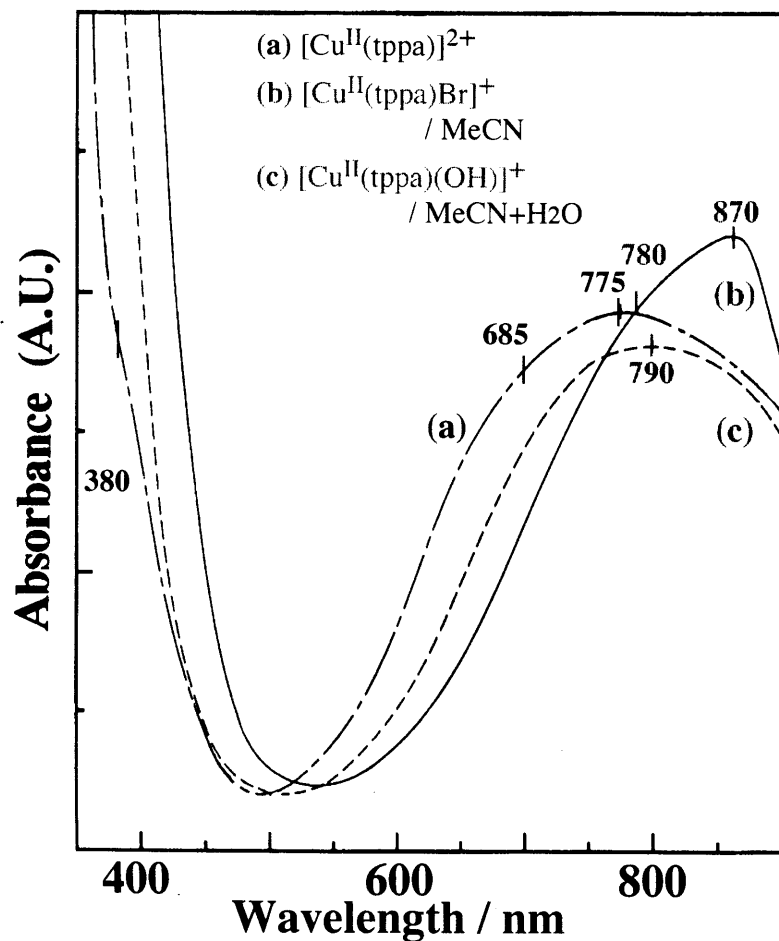


Fig.2.5.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{tppa})]^{2+}$ with KBr in MeCN

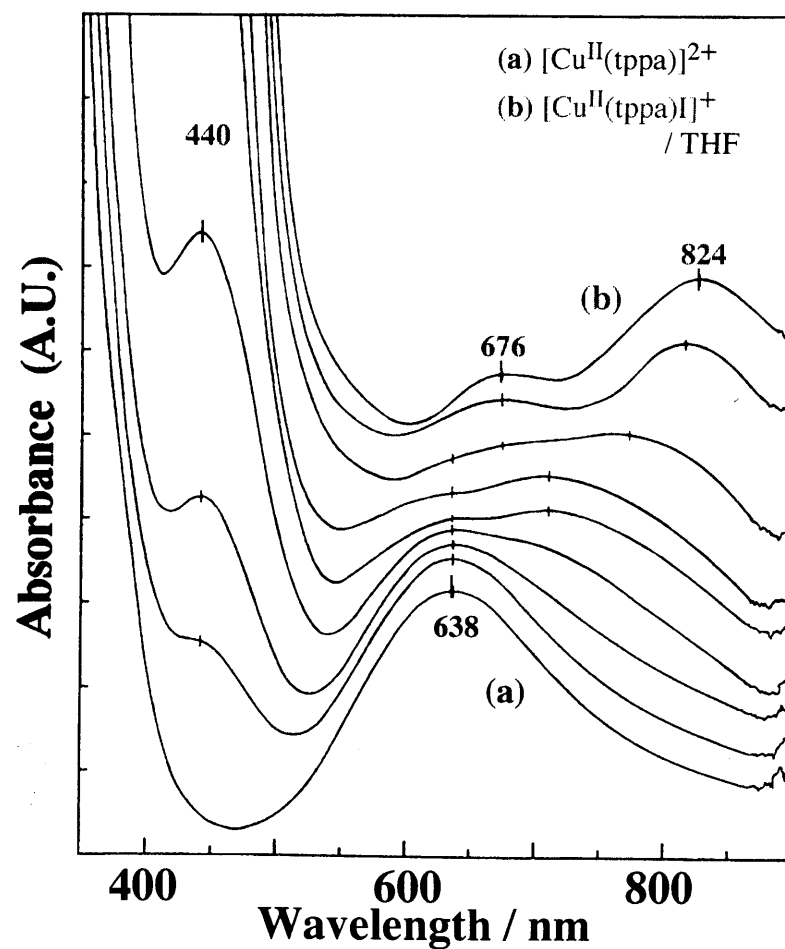


Fig.2.5.2 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{tppa})]^{2+}$ with KI in THF

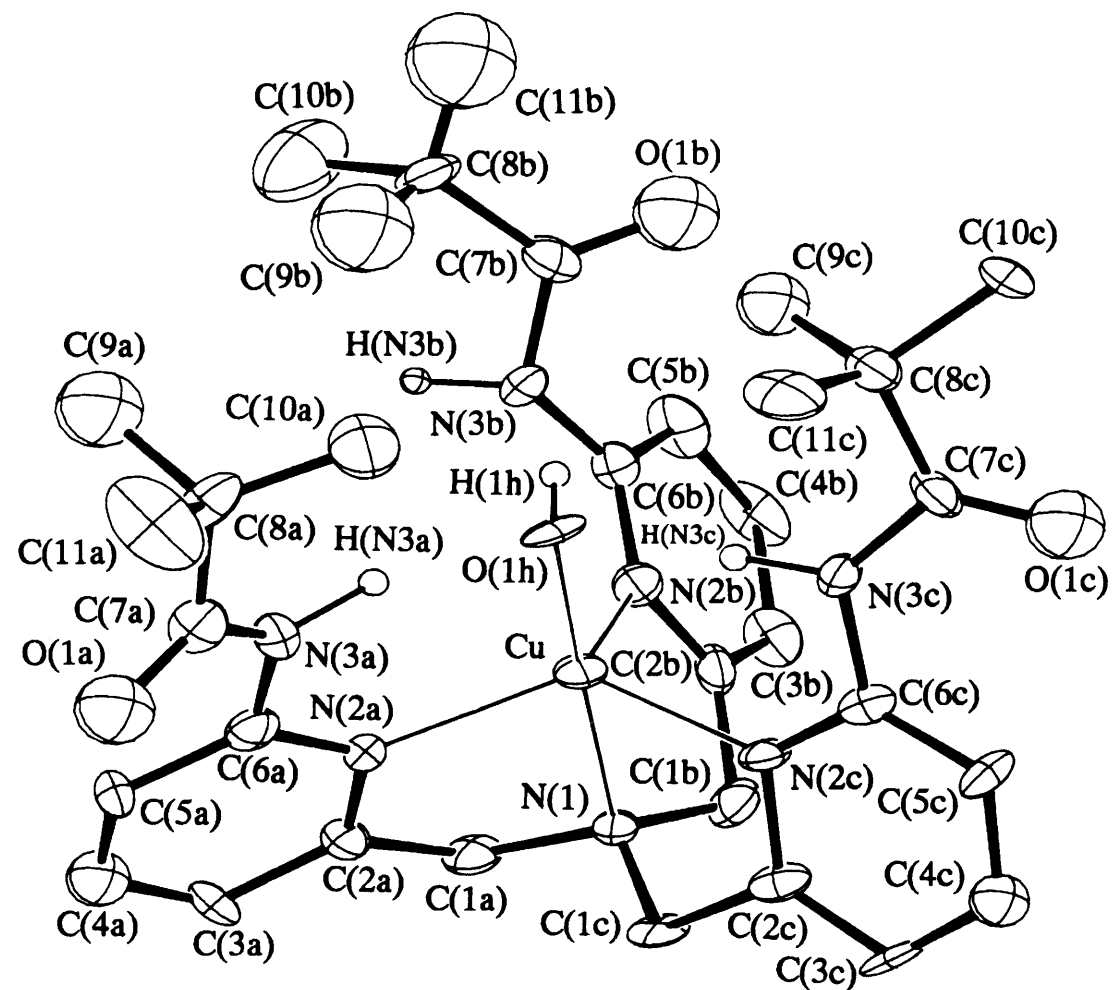


Fig. 2.6 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{OH})]^+$ Cation

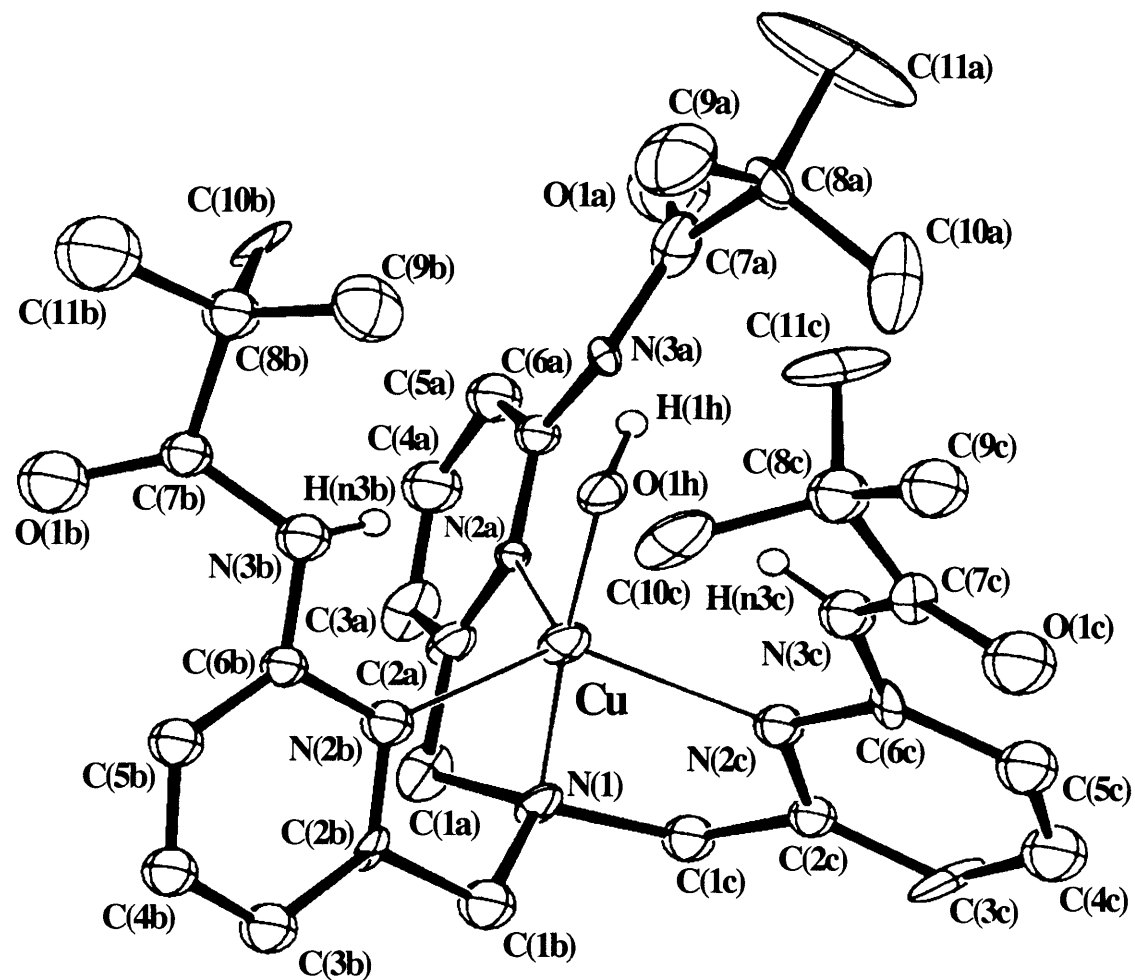


Fig. 2.7 ORTEP View of [Cu(tppa⁻)(OH)] Complex

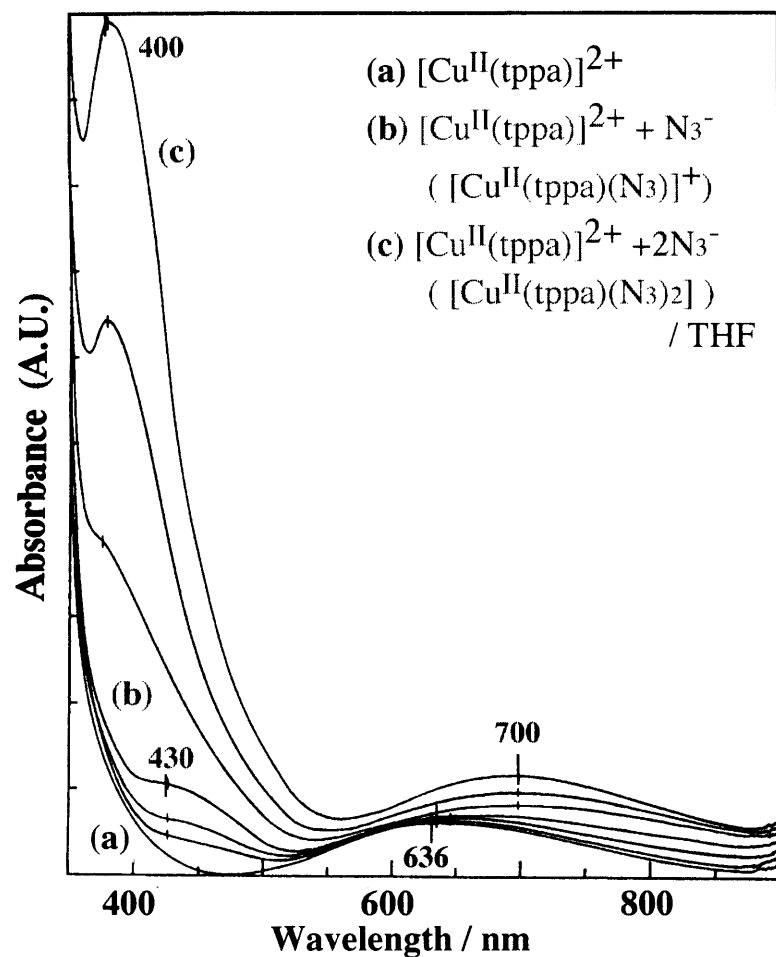


Fig.2.8.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{tppa})]^{2+}$ with NaN_3 in THF

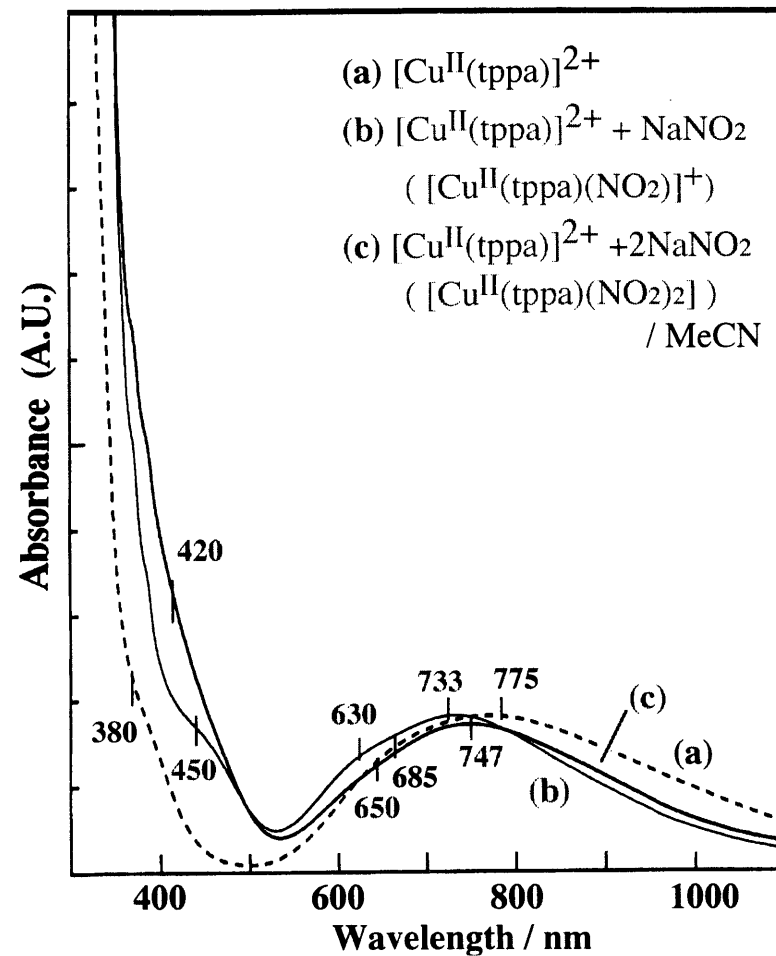


Fig.2.8.2 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{tppa})]^{2+}$ with NaNO_2 in MeCN

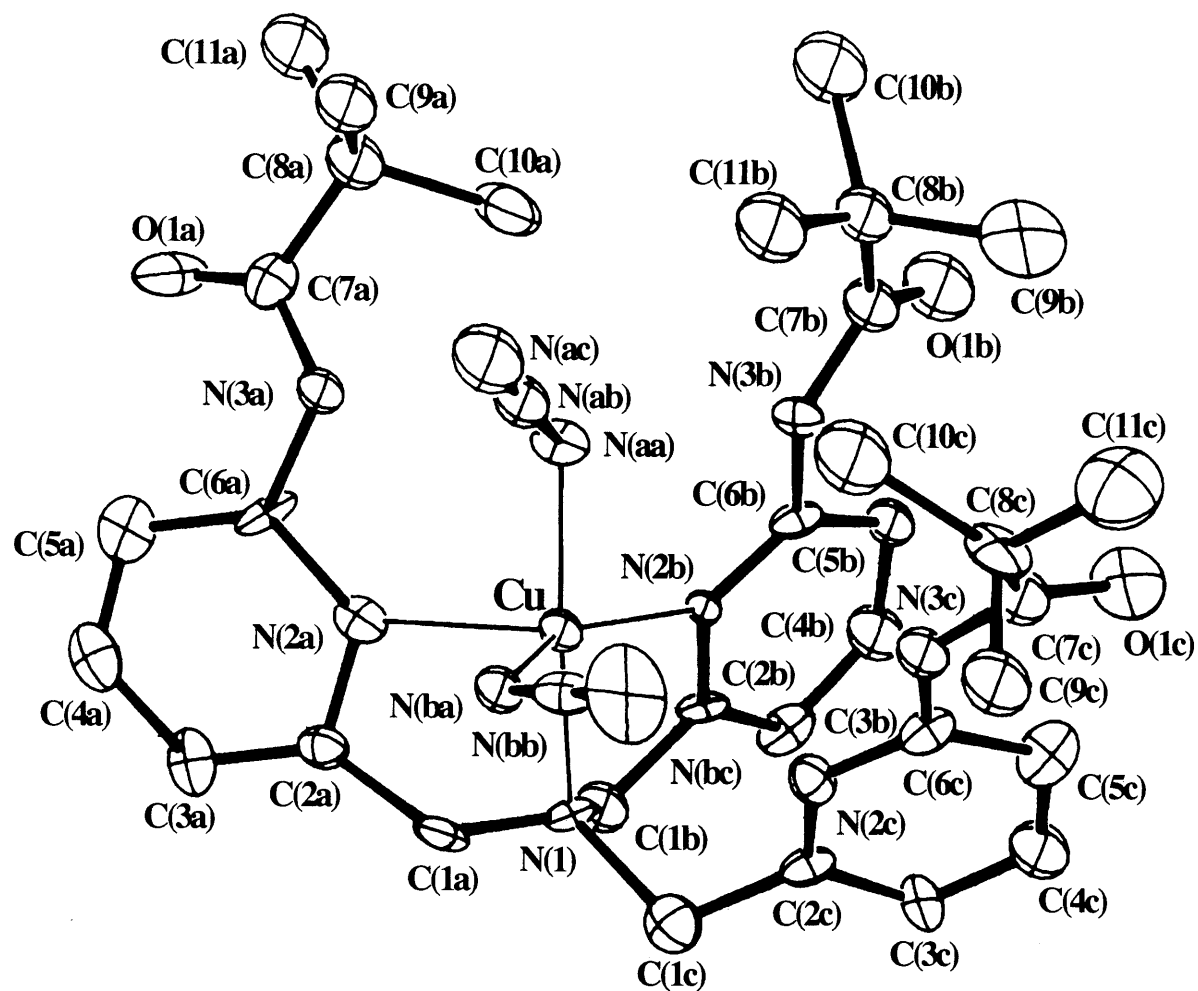


Fig. 2.9 ORTEP View of [Cu(tppa)(N3)2] Complex

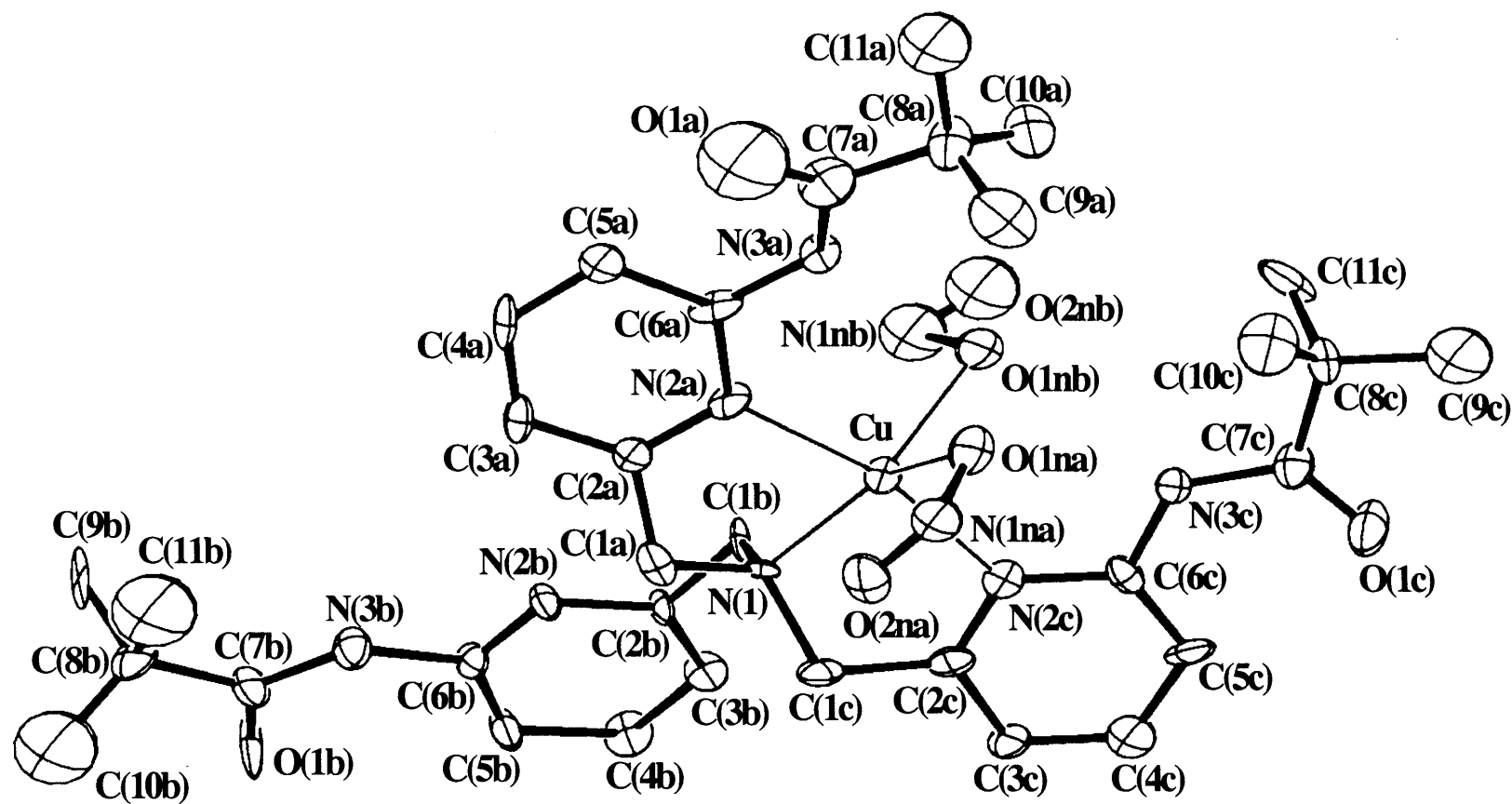


Fig. 2.10 ORTEP View of [Cu(tppa)(NO₂)₂] Complex

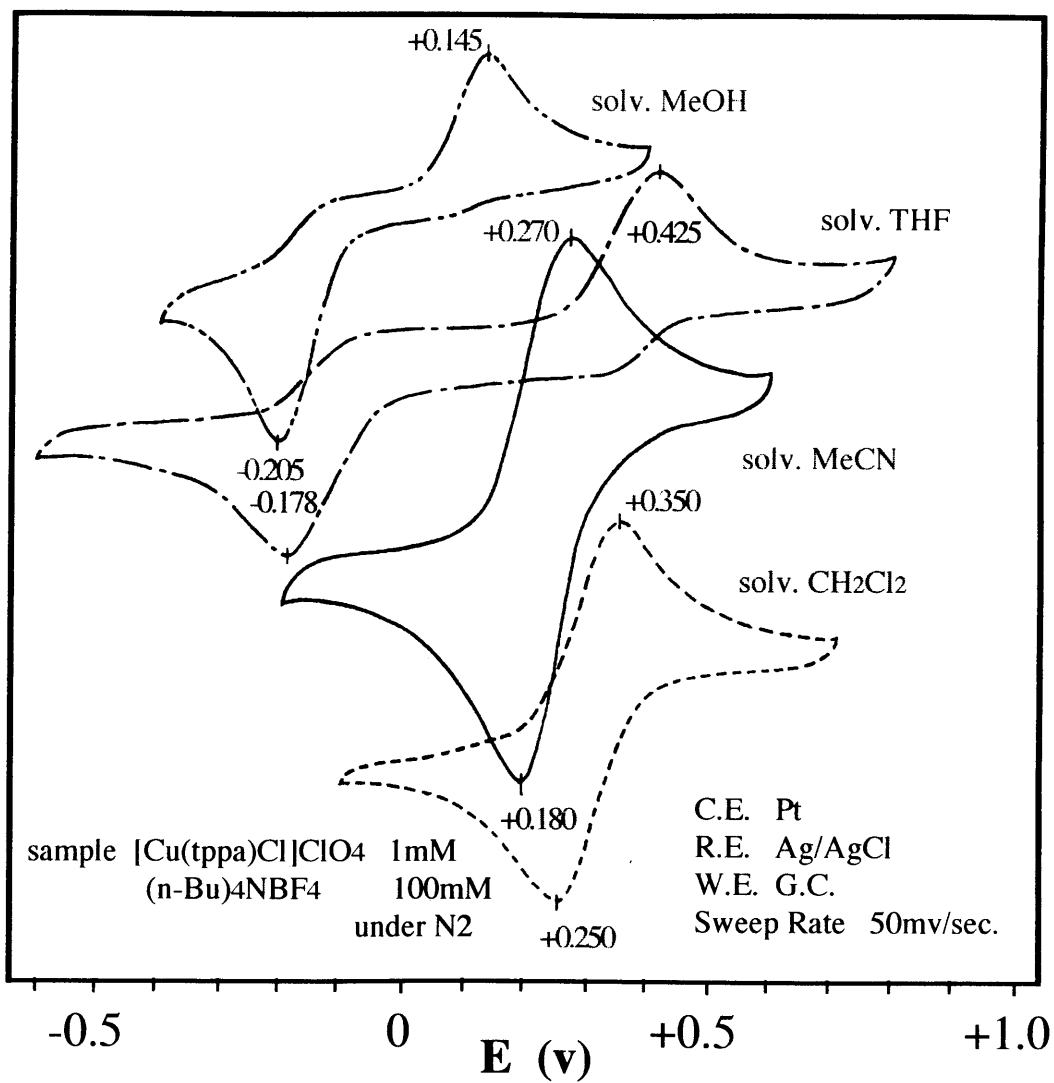


Fig. 2.11 Cyclic Voltammogram of [Cu(tppa)Cl]ClO₄

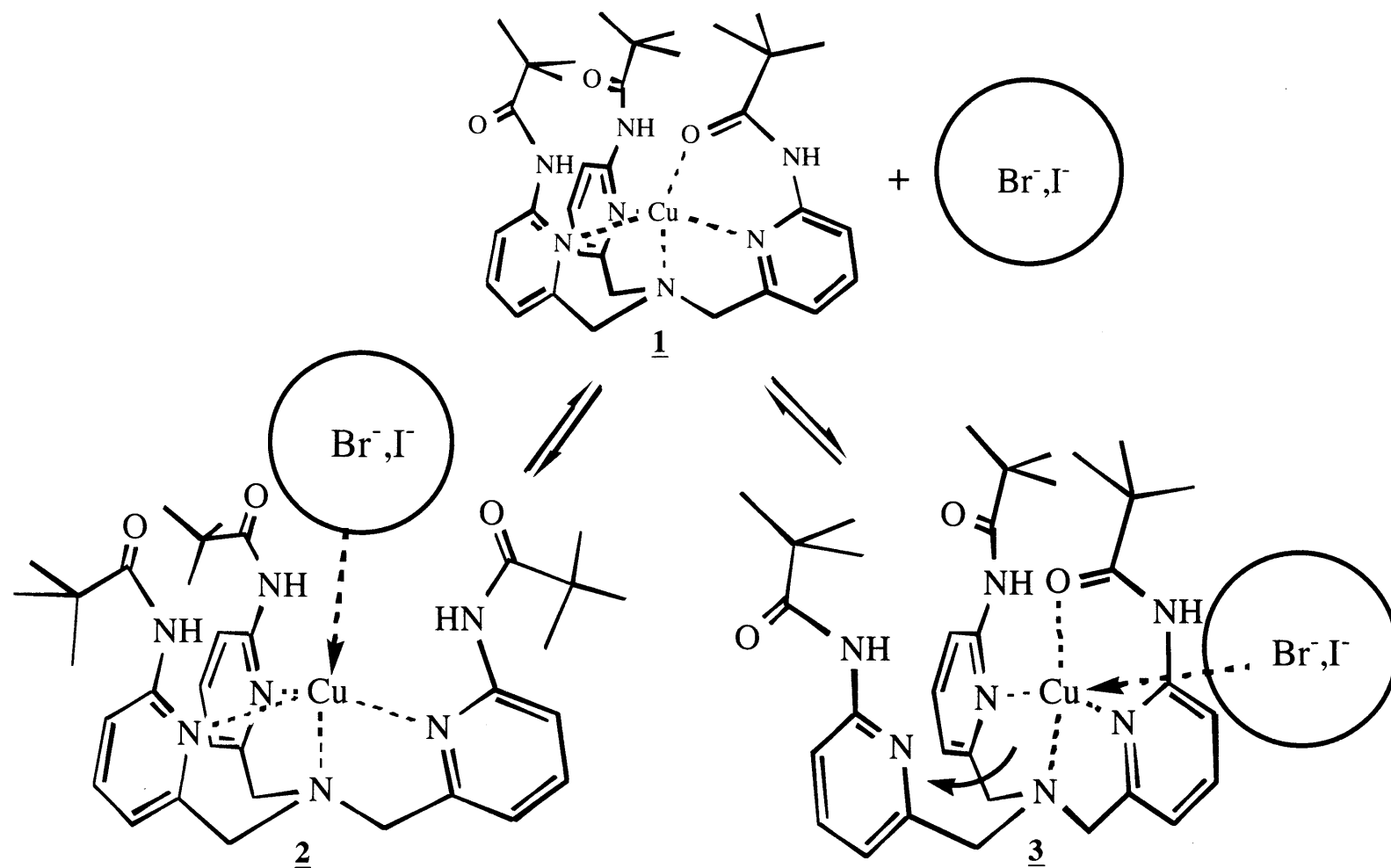


Fig. 2.12 Structural Change for the Reaction of $[Cu(tppa)]^{2+}$ with Halide Ions

Table 2.1.1 Crystallographic Data and Experimental Details for TPPA, [Cu(tppa)](ClO₄)₂·2H₂O·CH₃OH, [Cu(tppa)Cl]ClO₄, [Cu(tppa)(OH)]ClO₄ and [Cu(tppa⁻)(OH)]·2H₂O·CH₃COCH₃

	TPPA	[Cu(tppa)](ClO ₄) ₂ · 2H ₂ O· CH ₃ OH	[Cu(tppa)Cl]ClO ₄	[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄	[Cu(tppa ⁻)(OH)] · 2H ₂ O· CH ₃ COCH ₃
Formula	C ₃₃ H ₄₅ N ₇ O ₃	C ₃₄ H ₅₃ N ₇ O ₁₄ CuCl ₂	C ₃₃ H ₄₅ N ₇ O ₇ CuCl ₂	C ₃₃ H ₄₆ N ₇ O ₈ CuCl	C ₃₆ H ₅₅ N ₇ O ₇ Cu
F.W.	587.77	936.30	969.54	767.77	761.42
Color	colorless	blue	dark green	greenish blue	green
Crystal dimensions/mm	0.3x0.4x0.7	0.3x0.3x0.4	0.4x0.4x0.5	0.2x0.3x0.5	0.1x0.3x0.7
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ (#4)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>Pccn</i> (#56)	<i>Pccn</i> (#56)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>a</i> /Å	18.6126(8)	10.063(1)	11.601(2)	11.285(2)	10.193(2)
<i>b</i> /Å	5.9004(4)	11.452(2)	35.355(5)	35.59(1)	13.594(4)
<i>c</i> /Å	18.6129(9)	20.518(4)	18.401(2)	18.340(4)	5.886(4)
α /deg	-----	92.92(2)	-----	-----	107.48(2)
β /deg	120.006(4)	91.30(1)	-----	-----	99.82(2)
γ /deg	-----	107.26(1)	-----	-----	98.03(2)
<i>V</i> /Å ³	1770.1(2)	2253.6(7)	7547(1)	7366(3)	2026(1)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.103	1.385	1.706	1.385	1.249
<i>Z</i>	2	2	8	8	2
<i>F</i> (000)	632	962	3288	3224	810
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	0.678	6.735	7.77	7.22	5.892
Radiation		graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073Å)			
<i>T</i> /°C	21	21	21	21	21
2 θ _{max} /deg	52.64	52.64	52.64	52.64	48.62
No. of reflections measured	4085	9655	11080	8143	6972
No. of reflections used					
[<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	2268	4434	5486	3531	1944
No. of Variables	541	713	633	637	461
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.074 ; 0.100	0.109 ; 0.124	0.079 ; 0.109	0.065 ; 0.078	0.058 ; 0.058

$$^a R = \Sigma \|F_O\| - \|F_C\| / \Sigma \|F_O\|, R_w = [\Sigma w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \Sigma w \|F_O\|^2]^{1/2}; w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 2.1.2 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(tppa)(N₃)₂]·2H₂O and [Cu(tppa)(NO₂)₂]

	[Cu(tppa)(N ₃) ₂] ·2H ₂ O	[Cu(tppa)(NO ₂) ₂]
Formula	C ₃₃ H ₄₉ N ₁₃ O ₅ Cu	C ₃₃ H ₄₅ N ₉ O ₇ Cu
F.W.	771.38	743.32
Color	dark green	green
Crystal dimensions/mm	0.1x0.5x0.5	0.15x0.3x0.4
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
<i>a</i> /Å	15.802(2)	9.2601(9)
<i>b</i> /Å	17.462(2)	12.592(1)
<i>c</i> /Å	17.110(2)	30.932(3)
β /deg	114.782(9)	-----
<i>V</i> /Å ³	4287(1)	3598.2(2)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.195	1.372
<i>Z</i>	4	4
<i>F</i> (000)	1628	1564
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	5.580	6.631
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073Å)	
<i>T</i> /°C	21	21
2 θ _{max} /deg	52.64	52.64
No. of reflections measured	9302	4141
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	2882	1958
No. of Variables	662	452
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.071 ; 0.080	0.055 ; 0.056

$$^a R = \sum \|F_O\| - \|F_C\| / \sum \|F_O\|, R_w = [\sum w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \sum w \|F_O\|^2]^{1/2}; w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 2.2.1. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tppa)](ClO₄)₂·2H₂O·CH₃OH, [Cu(tppa)Cl]ClO₄, [Cu(tppa)(OH)]ClO₄, and [Cu(tppa⁻)(OH)]·2H₂O·CH₃OCH₃

	[Cu(tppa)](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O·CH ₃ OH	[Cu(tppa)Cl]ClO ₄	[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄	[Cu(tppa ⁻)(OH)] ·2H ₂ O·CH ₃ OCH ₃
Cu - X	1.912(6) ^a	2.206(2) ^b	1.8599(9) ^c	1.861(5) ^d
Cu - N(1)	1.974(7)	1.954(5)	1.9857(9)	2.037(6)
Cu - N(2a)	1.947(6)	2.152(4)	2.1169(9)	2.050(8)
Cu - N(2b)	2.118(8)	2.135(4)	2.1834(9)	2.129(8)
Cu - N(2c)	2.132(7)	2.316(5)	2.1733(9)	2.093(8)
X-Cu-N(1)	167.8(3) ^a	174.9(2) ^b	175.59(5) ^c	175.9(3) ^d
X-Cu-N(2a)	91.6(3) ^a	101.4(1) ^b	99.46(4) ^c	101.3(3) ^d
X-Cu-N(2b)	111.0(3) ^a	101.0(1) ^b	103.90(4) ^c	99.3(3) ^d
X-Cu-N(2c)	95.6(3) ^a	97.2(1) ^b	96.08(4) ^c	97.3(3) ^d
N(1)-Cu-N(2a)	83.5(3)	80.7(2)	81.27(3)	82.8(3)
N(1)-Cu-N(2b)	81.1(3)	81.4(2)	79.53(3)	79.6(3)
N(1)-Cu-N(2c)	79.1(3)	77.7(2)	79.86(3)	79.8(3)
N(2a)-Cu-N(2b)	119.1(3)	123.6(2)	116.10(4)	116.5(3)
N(2a)-Cu-N(2c)	128.9(3)	110.8(2)	119.94(4)	118.6(3)
N(2b)-Cu-N(2c)	105.1(3)	116.7(2)	115.49(4)	117.3(3)

^a X=O(1a) ^b X=Cl(1) ^{c, d} X=O(1h)

Table 2.2.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tppa)(N₃)₂].2H₂O and [Cu(tppa)(NO₂)₂]

[Cu(tppa)(N ₃) ₂].2H ₂ O		[Cu(tppa)(NO ₂) ₂]	
Cu - N(aa)	1.910(8)	Cu - O(1na)	2.107(7)
Cu - N(ba)	2.013(8)	Cu - O(1nb)	2.070(7)
Cu - N(1)	2.032(8)	Cu - N(1)	2.057(7)
Cu - N(2a)	2.320(6)	Cu - N(2a)	2.051(7)
Cu - N(2b)	2.147(7)	Cu - N(2c)	2.062(7)
N(aa)-Cu-N(ba)	95.3(3)	O(1na)-Cu-O(1nb)	82.4(3)
N(aa)-Cu-N(1)	172.0(3)	O(1na)-Cu-N(1)	142.6(3)
N(aa)-Cu-N(2a)	99.1(3)	O(1na)-Cu-N(2a)	95.8(3)
N(aa)-Cu-N(2b)	93.9(3)	O(1na)-Cu-N(2c)	94.9(3)
N(ba)-Cu-N(1)	90.5(3)	O(1nb)-Cu-N(1)	134.9(3)
N(ba)-Cu-N(2a)	95.7(2)	O(1nb)-Cu-N(2a)	97.6(3)
N(ba)-Cu-N(2b)	160.3(3)	O(1nb)-Cu-N(2c)	95.4(3)
N(1)-Cu-N(2a)	74.7(3)	N(1)-Cu-N(2a)	81.4(3)
N(1)-Cu-N(2b)	82.3(3)	N(1)-Cu-N(2c)	83.0(3)
N(2a)-Cu-N(2b)	100.0(2)	N(2a)-Cu-N(2c)	164.2(3)

Table 2.3 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-TPPA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(tppa)](ClO ₄) ₂ / MeCN	380(sh, 200)	685(sh,149), 775(170)
[Cu(tppa)Cl]ClO ₄ / MeCN	426(110)	745(140), 897(207)
[Cu(tppa)Br] ⁺ ^a / MeCN	— ^b	780(sh,174), 870(200)
[Cu(tppa)I] ⁺ ^a / THF	440(2000)	676(300), 824(336)
[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄ / MeCN	455(sh, 50)	678(120), 822(170)
[Cu(tppa ⁻)(OH)] / MeCN	500(190)	660(190), 813(180)
[Cu(tppa)(N ₃)] ⁺ ^a / THF	430(170)	636(178)
[Cu(tppa)(N ₃) ₂] / THF	400(2820)	700(271)
[Cu(tppa)(NO ₂)] ⁺ ^a / MeCN	450(sh, 160)	630(sh, 140), 733(181)
[Cu(tppa)(NO ₂) ₂] / MeCN	420(sh, 300)	650(sh, 125), 747(170)

^a Not isolated. ^b Not observed.

Table 2.4 Cyclic Voltammetry Data for [Cu(tppa)Cl]ClO₄ at Room Temperature

solvent	$E_{1/2}^a / \text{V}$	$\Delta E_p / \text{V}$	i_{pa} / i_{pc}
CH ₃ OH	+0.030	0.350	0.68
THF	+0.124	0.603	0.79
CH ₃ CN	+0.225 (+0.447 ^b)	0.090	0.95
CH ₂ Cl ₂	+0.300	0.100	0.98

^a $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$. ^b The value is converted to the NHE scale⁸⁷).

第3章 Cu(II)-BPPA錯体の合成と性質

3.1 はじめに

第2章において、単核銅含有酸素添加酵素における酸素捕捉・活性化機構の解明を目的とした新規三脚型四座配位子Tris(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (TPPA)を合成し、Cu(II)-TPPA錯体における配位構造特性及び、小分子アニオン種との反応性を検討した^{(42), (62), (69)}。本章では、小分子捕捉・活性化に高効率である金属近傍の空間を構築するために、Cu(II)-TPPA錯体で得られた構造的・機能的性質に関する知見に基づき、さらに高い機能性を有する小分子捕捉・活性化錯体の構築を目的として、ピリジン環側鎖置換基を1つ取り除いた、非対称三脚型配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine(BPPA)を新たに合成した。この配位子を用いることによって、錯体中心金属近傍の配位空間を拡大し、小分子の捕捉能力を向上できると考えられる。ここでは、Cu(II)-BPPA錯体を合成し、錯体の有する構造特性及び、機能性を検討した。

3.2 実験

3.2.1 測定

3.2.1.1 紫外可視吸収スペクトル

測定装置は、日本分光製Ubest-35紫外可視吸収分光光度計を使用し、最大波長領域300 - 1100nmについて測定した。測定は光路長が1cmの石英セルを使用し、濃度を0.5 - 2mMに調製したサンプルを用いた。

3.2.1.2 電子スピン共鳴スペクトル

測定装置は、日本電子製JES-RE1X電子スピン共鳴スペクトル測定装置を使用した。サンプルは濃度2mM前後に調製した溶液約0.2-0.5mlを、先端部分を石英としたサンプル管に封入し、液体窒素により凍結させ、デュワーごと共振器に取り付けて測定を行った。

3.2.1.3 X線結晶構造解析

測定には一辺が0.1-0.5mmの大きさの単結晶を用い、0.5あるいは0.7mmφのガラスキャピラリーに封入して行った。格子定数は $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲内の適当な強度の回折点25個を用い、最小二乗法により精密化を行った。

強度測定にはEnraf Nonius社製四軸型自動X線回折装置CAD4-EXPRESSを用い、グラフアイトで単色化したMoK α 線をX線源とし、50kV, 30~40mAにより行った。測定条件は、 ω - 2θ 走査法により、走査速度4 - 12°/min.で各反射ピークの前後5秒間のバックグラウンド測定を行った。2時間毎に3個の標準反射を測定し、強度が減衰する場合においては decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し、Lorentz因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I_o \geq 3\sigma(I_o)$ の独立な反射を用いて解析を行った。

構造は重原子法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 、 $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + (0.002F_o)^2)$ である。

原子散乱因子は、International Tables for X-ray Crystallography Vol. IVに記載の値を用いた⁶⁶⁾。構造解析、精密化は構造解析プログラムSDP-MolEN⁶⁷⁾により行い、計算機はmicro VAX3100コンピュータを用いた。

3.2.1.4 サイクリック ボルタンメトリー(CV)

測定装置は、ビー・エー・エス株式会社製CV-1B-120とGRAPHTEC製WX-1000 X-Yレコーダーとを組み合わせて使用した。測定においては参照電極に銀-塩化銀電極、カウンター電極に白金電極をそれぞれ使用し、グラッシーカーボン作用電極表面において電解を行い、最大-2.0～+2.0Vの任意の電解領域を、電位走査速度50～100mV/sec.で2-10回程度繰り返し掃引させた。測定用サンプルは、アセトニトリル、メタノール、ジクロロメタン、THFの各溶媒中において、塩化銅CuCl₂に配位子BPPAをモル比1:1で反応させ、濃度1mMの[Cu(bppa)Cl]Cl錯体溶液を調整した、さらに支持電解質として(n-Bu)₄NBF₄を添加し(100mM)、Ar雰囲気下において測定を行った。

3.2.1.5 元素分析

測定装置は LECO CHN-900 を使用した。結晶または粉末状のサンプル1.5mgを採取し、C, H, Nの各元素含有率について測定した。一つのサンプルにつき2回測定を行い、その平均値を算出した。

3.2.2 配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine(BPPA)の合成

配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine(BPPA)の合成法をscheme 3.1に示した。

500mlナスフラスコにおいて、2-Aminomethylpyridine (2-picolyamine) 1.41g (1.30×10^{-2} mol)と、2-Bromomethyl-6-pivalamidepyridine (BPP) 10.47g (3.86×10^{-2} mol)とをジオキサン200mlに溶解した。さらにこの溶液に KOH 3.15g (5.61×10^{-2} mol)を蒸留水50mlに溶解して加え、室温で攪拌して20時間反応を行った。次に、この反応溶液を1N塩酸でpH7に中和し、エバポレーターで濃縮してジオキサンを除去した。濃縮した水溶液を分液ロートに移し、酢酸エチル(100ml×3回)で目的生成物の抽出を行った。集めた有機相を無水MgSO₄で脱水し、エバポレーターで濃縮乾固してBPPAの褐色粗精物を得た。

次に、目的生成物(BPPA)の精製を、以下の手順で行った。まず、シリカゲルカラムを用いて(展開溶媒、クロロホルム/メタノール(100:1))未反応原料等を取り除いた後、クロロホルム/ジエチルエーテル(1:5-10)溶媒を用いて結晶化を行った。さらに再結晶による精製を繰り返し行い、BPPAの無色透明・六角板状結晶 2.01g (4.11×10^{-3} mol)を得た。(収率31.6%)

精製後の結晶を用いて¹H-NMRスペクトル、FAB-Massスペクトルを測定し、構造同定を行った。

3.2.3 銅(II)-BPPA錯体の合成

三脚型四座配位子BPPAを用いた各種Cu(II)-BPPA錯体を、以下の様な方法により合成した。

3.2.3.1 [Cu(bppa)]²⁺の合成

過塩素酸銅(II)六水和物 0.355g(9.58×10^{-4} mol) のメタノール溶液20mlに、BPPA 0.496g(1.02×10^{-3} mol) を加えた。配位子の溶解に伴い、配位子が銅イオンと錯形成するため、溶液が青色から濃青色に変化した。この溶液を室温下において静置して、結晶化を行い、[Cu(bppa)](ClO₄)₂の濃青色板状結晶を得た。この単結晶を用いてX線結晶構造解析を行った。

また、各種有機溶媒（アセトニトリル、メタノール）中における、UV-vis、ESRスペクトルを測定した。

3.2.3.2 [Cu(bppa)Cl]ClO₄の合成

[Cu(bppa)](ClO₄)₂ 0.655g(1.0×10^{-3} mol) をアセトニトリル10mlに溶解し、この溶液にKCl 0.082g(1.1×10^{-3} mol) を加えた。反応に伴って濃青色から緑色に変化した錯体溶液に、少量の蒸留水を加えて室温にて放置した結果、[Cu(bppa)Cl]ClO₄の緑色板状結晶を得た。さらに減圧デシケーターで十分に乾燥させた結晶サンプルを用いて元素分析を行った。

また、塩化銅(II)(CuCl₂) 0.0067g(5.2×10^{-5} mol) をメタノール25mlに溶解し、BPPA 0.0258g (5.3×10^{-5} mol) を加えて反応させた。次に、この溶液を濃縮・乾固して錯体を回収し、アセトニトリル／ヘキサン溶媒を用いて再結晶を行い、錯体の緑色粉末を得た。この錯体サンプルを用いてFAB-Massスペクトルの測定を行った。

上記の合成法で得た各サンプルを用いて、各種有機溶媒（アセトニトリル、メタノール）中における、UV-vis、ESRスペクトルを測定した。

3.2.3.3 [Cu(bppa)Br]⁺の合成

アセトニトリル（25ml）に、過塩素酸銅(II)六水和物0.019g (5.1×10^{-5} mol) および、BPPA 0.026g (5.3×10^{-5} mol) を溶解して、[Cu(bppa)]²⁺錯体溶液(2mM)を調製した。次に、この溶液にKBr 0.051g(4.3×10^{-4} mol) を加えて反応させ、反応の前後における

UV-visスペクトル変化を測定した。さらにこの錯体溶液を濃縮・乾固した後、アセトニトリル／ヘキサン溶媒中から再結晶化を行い、緑色粉末を得た。この固体サンプルについて、FAB-Massスペクトルを測定した。また、プロピオニトリル溶媒中において同様に調整した錯体溶液について、ESRスペクトルの測定を行った。

3.2.3.4 [Cu(bppa)I]⁺の合成

過塩素酸銅(II)六水和物0.019g (5.1×10^{-5} mol) とBPPA 0.026g (5.3×10^{-5} mol) をアセトニトリル25mlに溶解して、[Cu(bppa)]²⁺溶液(2mM)を調製した。次に、この溶液にKI 0.078g (4.4×10^{-4} mol) を徐々に加えて反応させ、反応におけるUV-visスペクトル変化を測定した。この溶液を濃縮・乾固して錯体を回収し、さらにアセトニトリル／ヘキサン溶媒を用いて再結晶させてオリーブ色の錯体粉末を得た。この錯体サンプルを用いてFAB-Massスペクトルの測定を行った。また、プロピオニトリルを用いて同様に調整した錯体溶液について、ESRスペクトルの測定を行った。

3.2.3.5 [Cu(bppa)(N₃)]ClO₄の合成

アセトニトリル(25ml)に、過塩素酸銅(II)六水和物 0.019g (5.1×10^{-5} mol) および、BPPA 0.026g (5.3×10^{-5} mol) を溶解して、[Cu(bppa)]²⁺錯体溶液(2mM)を調製した。次に、この溶液にNaN₃ (0.003g(5.1×10^{-5} mol)× 3回) を順次加えて反応させ、反応のUV-visスペクトル変化を測定した。

[Cu(bppa)]²⁺錯体にN₃⁻を等モル量反応させたアセトニトリル溶液について、さらにESRスペクトルを測定した後、室温で放置して再結晶を行った。濃縮された溶液から[Cu(bppa)(N₃)]ClO₄の緑色柱状結晶が析出し、この単結晶を用いてX線結晶構造解析を行った。

3.2.3.6 [Cu(bppa⁻)]ClO₄の合成

[Cu(bppa)]²⁺錯体のメタノール溶液 (2mM, 25ml) に、1当量のKOH 0.004g(7.1×10^{-5} mol)を加えて反応させ、この錯体溶液のUV-vis、ESRスペクトルの測定を行った。

また、BPPA 0.500g(1.02×10^{-3} mol)および、過塩素酸銅(II)六水和物 0.350g(9.45×10^{-4} mol)をメタノール10mlに加えて反応させた後、KOH 0.056g(9.98×10^{-4} mol)を加えて反応させた。この溶液をしばらく放置して析出した白色沈殿 (KClO₄) を取り除き、ろ液をエバポレーターで濃縮・乾固した。次に、ジクロロメタンを加えて目的錯体を抽出し、上澄み液を回収してこれを乾固した後、更にエタノール 5ml に溶かして放置した結果、数時間後に[Cu(bppa⁻)]ClO₄の深緑色微細結晶が析出した。この結晶サンプルを用

いて、元素分析および、UV-vis、ESR、FAB-Massスペクトルの測定を行った。

3.2.3.7 [Cu(bppa)(CH₃COO)]ClO₄の合成

酢酸銅(II)一水和物 0.0109g(5.5×10^{-5} mol) およびBPPA 0.026g(5.3×10^{-5} mol) を、アセトニトリル10mlに溶解して反応させ、この溶液のUV-visスペクトル変化を測定した。

また、酢酸銅(II)一水和物 0.040g(2.00×10^{-4} mol)とBPPA 0.106g(2.17×10^{-4} mol)とを、アセトニトリル10mlに溶解して反応を行った。次に、この溶液に過塩素酸ナトリウム 0.025g (2.05×10^{-4} mol) を加えてしばらく放置し、析出した白色沈殿(CH₃COONa)をろ取した。ろ液をエバポレーターで乾固させた後、ジクロロメタンを加えて目的錯体のみを抽出した。回収した上澄み液をエバポレーターで乾固させ、最後にエタノール5mlを加えてこれを溶かし、数時間放置して[Cu(bppa)(CH₃COO)]ClO₄錯体の水色粉末を得た。この錯体サンプルを用いて、元素分析および、UV-vis、ESRスペクトルの測定を行った。

3.3 結 果

3.3.1 配位子BPPAの構造同定

合成した新規配位子BPPAは、以下の各分析方法により解析・同定した。

3.3.1.1 FAB-Massスペクトル

合成したサンプルの positive ion FAB MASS スペクトルを測定したところ、 $[H^+ + (C_{28}H_{36}N_6O_2)]^+ = 489$ および、 $[Na^+ + (C_{28}H_{36}N_6O_2)]^+ = 610$ に一致するparent peaksが観測され、BPPAであると同定した。

3.3.1.2 1H -NMRスペクトル

合成したサンプルの CD_3CN 溶媒中における 1H -NMRスペクトルを測定した。各ピークのケミカルシフト値は以下の通りであり、目的物BPPAの構造と合致した。

δ /ppm from TMS, in $CDCl_3$; 1.33(s, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.75(s, 4H, $-CH_2-$, H6), 3.88(s, 2H, $-CH'_2-$, H1), 7.15(t ($J=5.0$ Hz), 1H, H4), 7.30(d ($J=7.8$ Hz), 2H, H7), 7.55(d ($J=5.0$ Hz), 1H, H2), 7.65(t ($J=5.0$ Hz), 1H, H3), 7.67(t ($J=7.8$ Hz), 2H, H8), 7.96(s, 2H, amide-NH), 8.11(d ($J=7.8$ Hz), 2H, H9), 8.53(d ($J=5.0$ Hz), 1H, H5)

3.3.1.3 X線結晶構造解析

クロロホルム／ジエチルエーテル溶媒を用いて再結晶を繰り返し行い、X線結晶構造解析に適した大きさの無色六角柱状結晶を得ることが出来た。この配位子TPPAの構造解析の結果から、ORTEP図をFig. 3.1 に、結晶学的データをTable 3.1 にそれぞれ示した。また、原子パラメータ、結合長、結合角等の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。配位子BPPAの結合長、結合角は通常の値を示している。

解析の結果、目的物BPPAであることが確認された。また、TPPA配位子においても見られたように、側鎖アミド置換基のカルボニル基とピリジン環はほぼ共平面を成しており、アミドカルボニル酸素とピリジン環5位のプロトンとの間で水素結合していることが示唆された。

3.3.2 Cu(II)-BPPA錯体の同定

銅を中心金属としたTPPA錯体の分光化学的・構造化学的検討を行うため、銅(II)錯体を合成して様々なアニオン種との反応を試みた。以下にその実験結果を述べる。

3.3.2.1 [Cu(bppa)]²⁺

過塩素酸銅(II)のメタノール溶液にBPPAを加えると、反応に伴って淡青色の溶液が濃青色に変化した。この錯体溶液の吸収スペクトルにおいて、銅(II)種のd-d遷移吸収帯が1100–500nmの領域において観測された($\lambda_{\max}=602\text{nm}$ ($\epsilon=135\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), (Table 3.3))。

また、アセトニトリル溶媒を用いた錯体合成においても、メタノール溶媒中における反応と同様な溶液の色の変化が見られたが、1100–500nmの領域における銅(II)種のd-d遷移吸収帯は、メタノール溶媒中におけるsquare pyramid (または planar) 型構造種に特徴的でシャープなスペクトルと異なり、trigonal bipyramid 構造と考えられるブロードなスペクトルが観測された ($\lambda_{\max}=640\text{nm}$ (sh, $\epsilon=140\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 734nm ($\epsilon=155\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 950nm (sh, $\epsilon=90\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), (Fig. 3.2.1(a), Table 3.3))。

溶液中における錯体の配位構造をより明確にするため、各種有機溶媒中におけるESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 3.4 に示した。アセトニトリル溶媒中における錯体のESRパラメーターは、 $g_{\perp}=2.01$, $g_{\parallel}=2.21$ であり($g_{\perp}<g_{\parallel}$)、 A_{\parallel} が非常に大きい($=186\text{ G}$)ことから、錯体の配位構造がsquare planar 型であることが明らかとなった。また、メタノール溶媒中における各ESRパラメーターも $g_{\perp}=2.06$, $g_{\parallel}=2.22$ ($A_{\parallel}=191\text{ G}$) であり、アセトニトリル溶液と同じ配位構造であることが示唆された。さらにこのスペクトルには配位窒素原子による7本の超微細分裂が確認された。hfsの関係式 $2nI+1=7$ (^{14}N の核スピン($I=1$)) から配位窒素原子数(n)=3が求められ、BPPA配位子の4つ窒素配位座の内の一つが配位していないことが示唆された。

さらに、メタノール溶液から得られた単結晶を用いて、X線結晶構造解析を行った。錯体の構造図をFig. 3.3に示した。また、結晶学データをTable 3.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 3.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

結晶中における[Cu(bppa)](ClO₄)₂錯体の配位構造は、配位子BPPAの2つのピリジン窒素、アミン窒素および側鎖アミドカルボニル酸素が中心銅に平面配位したN3O1型square planar 構造であることが確認された。また、各配位原子間の結合距離角・結合角は、Cu–O(1b)=1.920(3) Å, Cu–N(1)=2.009(4) Å, Cu–N(2a)=1.957(4) Å, Cu–N(2b)=1.925(4) Å, O(1b)–Cu–N(1) =177.3(2)°, O(1b)–Cu–N(2a)=97.3(2)°, O(1b)–Cu–N(2b)=92.0(2)°, N(1)–Cu–N(2a)=85.3(2)°, N(1)–Cu–N(2b)=85.5(2)°, N(2a)–Cu–N(2b)=165.4(2)° であり、非常に平面性の高い配位構造であることが明らかとなった。

3.3.2.2 [Cu(bppa)Cl]⁺

単離した錯体の緑色板状結晶を、真空デシケーターで十分に乾燥させたサンプルを用

いて、元素分析の測定を行った。C, H, N の各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致していることから、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ と同定した。

calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6\text{CuCl}_2$: C, 48.95 ; H, 5.281 ; N, 12.23 (%)

found : C, 48.99 ; H, 5.096 ; N, 12.08 (%)

また、アセトニトリル／ヘキサン溶媒から析出した緑色粉末を用いて、positive ion FAB MASS スペクトルを測定した結果、 $[\text{Cu}(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2)\text{Cl}]^+ = 586$ に一致する分子イオンピークが観測された。

各種有機溶媒中において塩化銅(II)にBPPAを反応させ、UV-visスペクトルの測定を行った。アセトニトリル溶媒中における錯体の吸収スペクトル(Fig. 3.2.1 (b) および、Table 3.3)は、1100～500nmの波長領域において、二つの吸収極大($\lambda_{\text{max}} = 856\text{nm}$ ($\epsilon = 219\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 700nm ($\epsilon = 138\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))を有する銅(II)種のd-d遷移吸収帯が観測された。また、メタノール溶媒中における、錯体溶液の吸収スペクトルをTable 3.3 に示した。錯体のd-d遷移吸収帯には、アセトニトリル溶媒中と同様に二つの吸収極大 ($\lambda_{\text{max}} = 854\text{nm}$ ($\epsilon = 172\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 700nm ($\epsilon = 125\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が見られ、錯体の配位構造が溶媒の種類に因らず、trigonal bipyramid 構造であることが示唆された。

また、単離した $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ の結晶サンプルを用いて、錯体の有機溶媒中における吸収スペクトルを測定した。アセトニトリル溶媒中では、上記と同様のtrigonal bipyramid 構造を示唆する吸収スペクトルが観測されたが、メタノール溶媒中ではこれまでと異なり、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体の吸収スペクトルに類似した、square planar 構造に特徴的なスペクトルを示した。

次に、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ の結晶を溶かした錯体溶液(1mM)を用いて、77KにおけるESRスペクトルを測定した。求めた各ESRパラメーターをTable 3.4 に示した。アセトニトリル溶液のESRシグナルは、非常にブロードである為にパラメーターは求められなかったが、単一のtrigonal bipyramid 型錯体種を示すものであった。これに対し、メタノール溶媒中では、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ に非常に類似したsquare planar 型錯体($g_{\perp} = 2.06$, $g_{\parallel} = 2.22$ ($A_{\parallel} = 186\text{ G}$))と、trigonal bipyramid 型錯体のESRシグナルが混在して観測された。

3.3.2.3 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Br}]^+$

アセトニトリル溶媒中において、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ とKBrとを反応させたところ、黄緑色溶液が得られ、その吸収スペクトルをFig. 3.2.1 (c)に示した。1100～500nmの波長領域において、 854nm ($\epsilon = 237\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 700nm (sh, $\epsilon = 180\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に2つの吸収極大をもつ銅(II)のd-d吸収帯が観測された。この生成錯体のスペクトルは、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]^+$ と類

似していることから、trigonal bipyramid 構造で錯体上にBr⁻を捕捉していることが示唆された。しかし、プロピオニトリル溶媒中における錯体の各ESRパラメーター($g_{\perp}=2.06$, $g_{\parallel}=2.21$ ($A_{\parallel}=183$ G))では、ニトリル系溶媒中においても錯体は square planar 型構造であることが示唆された (Table 3.4)。

また、結晶化により得られた緑色固体を用いてFAB-Massスペクトルを測定した。 $m/z = 630, 632$ に分子イオンピークが確認され、 $[\text{Cu}(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2)^{81}\text{Br}]^+ = 630$, $[\text{Cu}(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2)^{79}\text{Br}]^+ = 632$ と一致した。

3.3.2.4 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{I}]^+$

$[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体とKIとを反応させて得られた、オリーブ色のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルをFig. 3.2.1 (d)に示した。trigonal bipyramid 構造に特徴的な、650nm(sh, $\epsilon=120\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 850nm($\epsilon=180\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に2つの吸収極大をもつ銅(II)のd-d吸収帯と、530nm(sh, $\epsilon=120\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)にLMCTと考えられるピークが観測された。この生成錯体のスペクトルは、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]^+$ のスペクトルに類似していることから、trigonal bipyramid 構造で錯体上にI⁻を捕捉していることが示唆された。しかし、プロピオニトリル溶媒中における錯体の各ESRパラメーター ($g_{\perp}=2.07$, $g_{\parallel}=2.21$ ($A_{\parallel}=178$ G))は、square planar 型構造であることを示しており、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Br}]^+$ 錯体と非常に類似した値であった(Table 3.4)。

また、アセトニトリル／ヘキサン溶媒中より得られた、オリーブ色の錯体粉末を用いて、FAB-Massスペクトルの測定を行ったところ、 $m/z=678$ に分子イオンピークが確認され、 $[\text{Cu}(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2)\text{I}]^+$ と同定した。

3.3.2.5 $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$

アセトニトリル溶媒中において、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体に1等量および2等量の N_3^- を反応させた錯体溶液の吸収スペクトル変化をFig. 3.2.2 に示した。 N_3^- を1当量反応させた錯体の溶液(b)は緑色を呈し、1100~500 nmの領域において、 $\lambda_{\text{max}}=650\text{nm}$ ($\epsilon=252\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 840nm (sh, $\epsilon=256\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に二つの吸収極大を有し、trigonal bipyramid 構造を示唆する銅(II)のd-d吸収帯が観測された。また、380nm($\epsilon=1170\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に配位子から銅(II)へのLMCTと考えられるショルダーピークが観測された。さらに N_3^- を加えることによって、吸光度の変化が確認されたが、吸収極大(λ_{max})波長に変化は見られなかった(スペクトル(c))。

$[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体と N_3^- の1:1反応溶液から得られた $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ 錯体の単結晶を用いて、X線結晶構造解析を行った。この錯体のORTEP図をFig. 3.4 に示した。また、

結晶学データをTable 3.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 3.2にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のフロッピーディスクに収録した。

結晶中における[Cu(bppa)(N₃)]ClO₄錯体の配位構造は、中心金属銅原子に対してBPPAのアミン窒素と3つのピリジン窒素、そしてN₃⁻分子がend-onで配位した、axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった。すなわち、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2a)=2.056(7) Å, Cu-N(2b)=2.102(7) Å, Cu-N(2c)= 2.217(7) Å, N(2a)-Cu-N(2b)=136.8(3)°, N(2b)-Cu-N(2c)=110.6(3)°, N(2c)-Cu-N(2a)=104.5(3)°) が歪んだ平面三角形を形成し、アミン窒素 (Cu-N(1)=1.987(7) Å) およびアジドイオン (Cu-N(1n)=1.937(7) Å) が軸方向にそれぞれ配位 (N(1)-Cu-N(1n)=175.8(7)°) していることが確認された。また、BPPAの二つの側鎖置換基のアミドNHが、N₃⁻の末端配位窒素(N(1n))と、それぞれ約2.8 Åで水素結合していることが確認された。さらに、錯体のプロピオニトリル溶液中におけるESRスペクトルの測定を行い、求めた各ESRパラメーターをTable 3.4 に示した。ESRシグナルはブロードであったが、固体結晶中と同様に、錯体の配位構造がtrigonal bipyramid 型($g_{\perp}=2.23$ ($A_{\perp}=116$ G), $g_{\parallel}=2.02$ ($A_{\parallel}=76$ G))であることが確認された。

3.3.2.6 [Cu(bppa)]ClO₄

エタノール溶媒による再結晶操作から得られた錯体の濃緑色微細結晶を用いて元素分析を行った。C, H, N の各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致していることから、BPPAの側鎖アミド置換基の-NHプロトンが1つ脱離した[Cu(bppa)]ClO₄であると同定した。

calcd for C₂₈H₃₅N₆O₆CuCl : C, 51.69 ; H, 5.42 ; N, 12.92 (%)

found : C, 51.78 ; H, 5.45 ; N, 12.67 (%)

また、この錯体の結晶サンプルを用いて、positive ion FAB Massスペクトルを測定した結果、[Cu(C₂₈H₃₅N₆O₂)]⁺=550に一致する分子イオンピークが確認された。

メタノール溶媒中における[Cu(bppa)]²⁺錯体とKOHとの反応に伴う、吸収スペクトル変化をFig. 3.5.1 (a), (b)に示した。KOH添加直後の錯体溶液では、 $\lambda_{\max}=629\text{nm}$ ($\epsilon=130\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 815nm ($\epsilon=103\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に2つの吸収極大を有するd-d吸収帯と、 $\lambda_{\max}=430\text{nm}$ (sh, $\epsilon=70\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)にLMCTと考えられるピークが観測された。しかし、これは単離した[Cu(bppa)]ClO₄の結晶サンプルによる、錯体のメタノール溶液の吸収スペクトル(c)($\lambda_{\max}=626\text{nm}$ ($\epsilon=146\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 824nm ($\epsilon=114\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 425nm (sh, $\epsilon=80\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に類似していることから、OH⁻によるBPPAの側鎖アミドNHプロトンの脱離反応が、即座に起ったことが示唆され、[Cu(bppa)(OH)]⁺錯体の生成は確認出来なかった。

また、単離した $[\text{Cu}(\text{bppa})]\text{ClO}_4$ のアセトニトリル溶液のESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 3.4 に示した。得られた各数値 ($g_{\perp}=2.21$ ($A_{\perp}=83$ G), $g_{\parallel}=2.01$ ($A_{\parallel}=117$ G)) から、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体はtrigonal bipyramid 構造である ($g_{\perp}>g_{\parallel}$)ことが明らかとなった。

3.3.2.7 $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$

エタノール溶媒中から析出した錯体の水色粉末を、真空デシケーターで十分に乾燥させた後、元素分析を行った。C, H, N の各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致していることから、このサンプルを $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$ と同定した。

calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_8\text{CuCl}$: C, 50.70 ; H, 5.531 ; N, 11.83 (%)

found : C, 50.73 ; H, 5.441 ; N, 11.75 (%)

アセトニトリル溶媒中にける酢酸銅とBPPAの反応に伴う、吸収スペクトル変化をFig. 3.5.2 に示した。単離した $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$ 錯体の吸収スペクトル(c)において、 $\lambda_{\text{max}}=781\text{nm}$ ($\epsilon=171\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 675nm ($\epsilon=160\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に二つの吸収極大を有する銅(II)種のd-d遷移吸収帯と、LMCTと考えられる吸収帯が $\lambda_{\text{max}}=425\text{nm}$ ($\epsilon=65\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に観測された。一方、調整直後の錯体溶液(b)では、これと異なるスペクトル($\lambda_{\text{max}}=727\text{nm}$ ($\epsilon=108\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 430nm ($\epsilon=41\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が観測された。このことから、溶液中に共存する CH_3COO^- のモル比の違いによって、錯体上に捕捉されるアニオン分子の数が増加していること(e.g. $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 錯体の生成)が示唆された。

また、アセトニトリル溶媒中における $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})]\text{ClO}_4$ 錯体のESRスペクトルを測定し、各パラメーターをTable 3.4 に示した。 g_{\parallel} が g_{\perp} に比べて小さい値 ($g_{\perp}=2.21$ ($A_{\perp}=83$ G), $g_{\parallel}=2.01$ ($A_{\parallel}=117$ G)) を示し、この錯体の配位構造が trigonal bipyramid 型であることが明らかとなった。

3.3.3 銅(II)-BPPA錯体における酸化還元反応

中心金属の酸化還元挙動について検討するために、CV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った。各種有機溶媒 (メタノール、THF、アセトニトリル、ジクロロメタン) 中における $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]^+$ 錯体のサイクリックボルタモグラムをFig. 3.6 に、その値をTable 3.5 に各々示した。

錯体の酸化還元電位($E_{1/2}$) は、それぞれTHF溶媒中で+0.085V、 CH_2Cl_2 溶媒中で+0.053V、MeCN溶媒中で-0.048V、MeOH溶媒中で-0.056V (vs. Ag/AgCl) を示した。

3.4 考 察

3.4.1 銅(II)-BPPA錯体の構造とその性質

3.4.1.1 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体の配位構造特性

単結晶X線結晶構造解析の結果、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体の配位構造は、三級アミン窒素、2つのピリジン窒素、およびピリジン環側鎖アミドカルボニル酸素により配位した N_3O_1 型 square planar 構造 (Fig. 3.3)であり、またESRスペクトルから、溶液中における $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体の配位構造が、固体結晶中と同様であることが明らかとなった (Table 3.4)。ピリジン環側鎖置換基の一つがない配位子BPPAにおいて、このような配位様式が最も側鎖置換基同士の立体的反発を生じず、対称性の高い安定な配位構造であると考えられ、錯体の配位構造が非常に高い平面性を有している為、Jahn-Teller効果によって、軸方向の配位 (ピリジン環窒素) が脱離、あるいは非常に弱く配位 (約 2.7 \AA) していると考えられる。

しかし、アセトニトリル溶媒中における吸収スペクトルパターンは複雑であり、複数の構造が共存している可能性が示唆された。これは、錯体構造の溶液中における自由度が高く、溶媒効果や溶媒分子 (MeCN , H_2O , etc.) の錯体への配位によるものであると考えられる。

3.4.1.2 銅(II)-BPPA錯体におけるアニオン捕捉機能

銅(II)-BPPA錯体が銅-TPPA錯体と同様な小分子捕捉機能を有するかについて検討するため、各種アニオン種を反応させ、その反応挙動を追跡した。

$[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ と KCl 、 KBr 、 KI の各ハライドイオンとの反応の結果、吸収スペクトル (Fig. 3.2.1, Table 3.3) において、これらのアニオン種が錯体上に捕捉されていることが示唆された。これらの錯体では、X線構造解析可能な単結晶が得られず、その配位構造の詳細については不明であるが、各錯体のESRスペクトルでは、アセトニトリル溶媒中の $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ 錯体のみが trigonal bipyramid 構造であり、それ以外では、square planar 構造であることが確認された (Table 3.4)。すなわち、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体では square planar 構造において、側鎖による立体的構造規制が最も小さくなると考えられ、大きなアニオン分子が配位した $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Br}]^+$ や $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{I}]^+$ 錯体の場合、平面配位座の一角を占める pivalamido 基が、 Br^- や I^- に配位交換していると考えられる。また、 $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ 錯体においても、溶媒によって配位構造が大きく変化しており、 Cu(II)-TPPA 錯体において特徴的であった、trigonal bipyramid 型構造を保持する上で、非対称型の配位子BPPAでは大きな規制力を持たないことが示唆された。

アザイドイオン(N_3^-)は、直線状分子であり、また電子状態が酸素分子と似ているため、銅錯体への分子状酸素の配位様式を推定する上で有効である。ここでは $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体の単結晶が得られており、そのX線結晶構造解析を行った結果、 N_3^- がend-on型で単座配位した、5配位 trigonal bipyramid 構造であることが明らかとなった。側鎖置換基のアミドNHプロトンは約2.8 Åで N_3^- の末端配位窒素原子と水素結合しており、 N_3^- の配位安定化に寄与していると考えられる。また、 $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体が安定に単離できなかったのに対して、この錯体が構造的に安定に得られたことから、非対称型の配位子BPPAが、中心金属近傍の配位空間を拡大し、錯体の小分子捕捉能力を向上させる為に有効であることが明らかとなった。

酢酸銅とBPPAとの反応から、 $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ 錯体を合成し、アセトニトリル溶媒中における錯体の配位構造が、5配位 trigonal bipyramid 構造であることがESRスペクトルから確認された。酢酸イオンの配位様式は不明であるが、 $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体と同様に CH_3COO^- が単座配位して錯体上に固定されているか、あるいはBPPAのアミン窒素および CH_3COO^- が二座配位して平面三角形を形成し、二つのピリジン窒素が軸配位したtrigonal bipyramid構造である (cf. Fig. 2.10 $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{NO}_3)_2]$ ORTEP図) と考えられる。

$[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体とKOHとの反応の結果、目的とするCu(II)-BPPA-OH錯体は得られず、側鎖置換基のアミドNHプロトンが脱離した $[\text{Cu}(\text{bppa})]^+$ が生成していることが確認された。このような反応挙動を引き起こす要因としては、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体の様に中心金属に配位したアミド基のプロトンは解離し易いと考えられ、さらに配位構造上外側を向いて、周辺に立体的に遮蔽するものがないことから、強塩基であるOH⁻によって容易にプロトンが引き抜かれ、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^+$ が生成すると考えられる。

また、アセトニトリル溶媒中において、 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体が square planar 構造であるのに対し、この $[\text{Cu}(\text{bppa})]^+$ 錯体はtrigonal bipyramid 構造であることがESRスペクトルより示された。 $[\text{Cu}(\text{bppa})]^+$ 錯体は結晶構造が確認されていない為に詳細は不明であるが、これは、負電荷を帯びたpivalamido基の配位結合距離がより短くなり、配位構造に歪みが生じた為に構造変化を起こしたのではないかと考えられる。

3.4.1.3 銅(II)-BPPA錯体の電気化学的性質と溶媒効果

各種有機溶媒を用いてCV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った結果、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]^+$ 錯体の酸化還元電位($E_{1/2}$) は、THF溶媒中で+0.085V、 CH_2Cl_2 溶媒中で+0.053V、MeCN溶媒中で-0.048V、MeOH溶媒中で-0.056V (vs. Ag/AgCl) を示した。これらは $[\text{Cu}(\text{tppa})\text{Cl}]^+$ 錯体における $E_{1/2}=+0.225\text{V}$ (in MeCN) と比べて低

い値であり、BPPA錯体はTPPA錯体に比べて高原子価状態（Cu(II)）を安定化することが示唆された。

また、各溶媒中のCVにおける酸化還元波の電位差(ΔE_p)は小さく可逆的であるが、溶媒の種類による酸化還元電位に大きな差は見られなかった(Table 3.5)。これは、非対称型の配位子BPPAでは、錯体の配位構造規制に対する側鎖置換基の影響力が小さい為、錯体中心金属に対する溶媒効果がCu-TPPA錯体ほど顕著ではなかった為と考えられる。また、メタノール中において複数の電位ピークが観測されたが、これは錯体の一部が構造変化（あるいはCl⁻が脱離）しているためと考えられる。

3.5 結 論

小分子捕捉・活性化により効率的な配位空間を構築することを目的とした、非対称三脚型配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine(BPPA)の銅錯体は、Cu(II)-TPPA錯体とは異なる電気化学的・構造化学的特性を示すことが明らかとなった。

まず、配位構造が axially compressed 型 trigonal bipyramid で最も安定化するCu(II)-TPPA錯体に対して、Cu(II)-BPPA錯体の多くが square planar 構造であることが明らかとなった。また、錯体の酸化還元電位において、BPPAはTPPAに比べて高原子価を安定化させる事が明らかとなり、溶媒効果による影響を受けにくいことが示唆された。

これらの特性は、配位子のピリジン環側鎖置換基を1つ取り除いた結果、逆に側鎖置換基同士の立体的反発が生じず、より対称性の高い平面四座配位が可能になる等、錯体の配位構造規制に対する側鎖置換基の影響力が小さくなってしまった為である。

しかし、Cu-BPPA錯体が、TPPA錯体の様な錯体内部反応場を形成出来ないわけではない。ここでは[Cu(bppa)(N₃)]⁺錯体が安定に単離され、N₃⁻がend-on型で単座配位した trigonal bipyramid 構造であることが確認されたことから、非対称型の配位子BPPAが中心金属近傍の配位空間を拡大し、より嵩高い直線状三原子分子の捕捉に有効に機能したことが明らかとなり、分子状酸素の捕捉と活性化において、TPPA錯体とは異なる機能性を発現することが期待された。

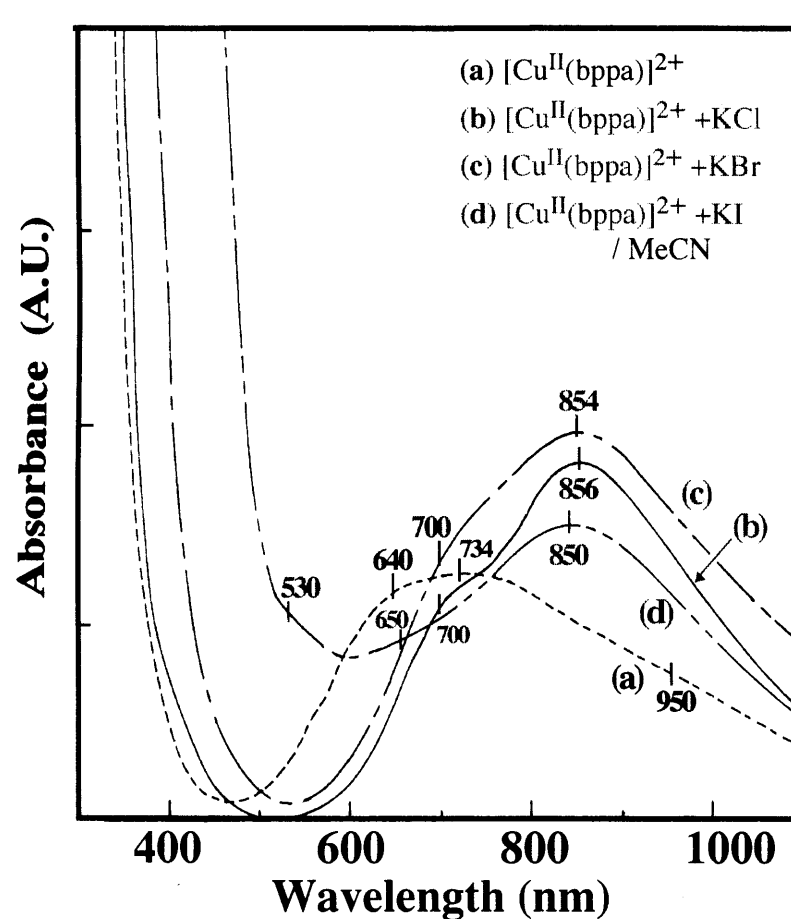


Fig.3.2.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ with Halide Ions in MeCN

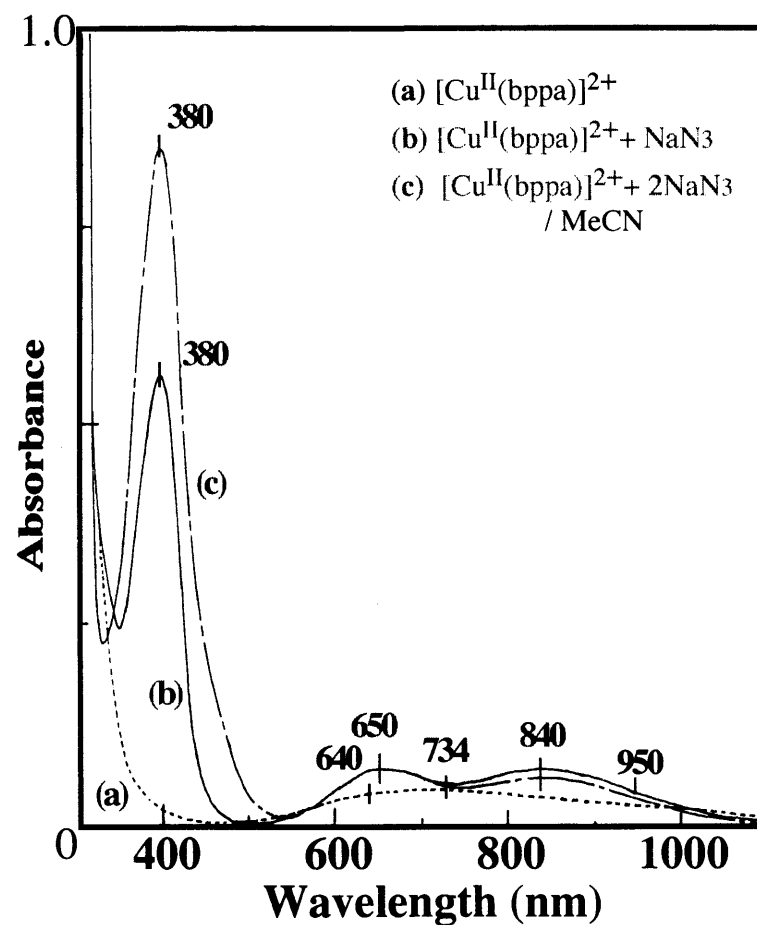


Fig.3.2.2 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ with NaN_3 in MeCN

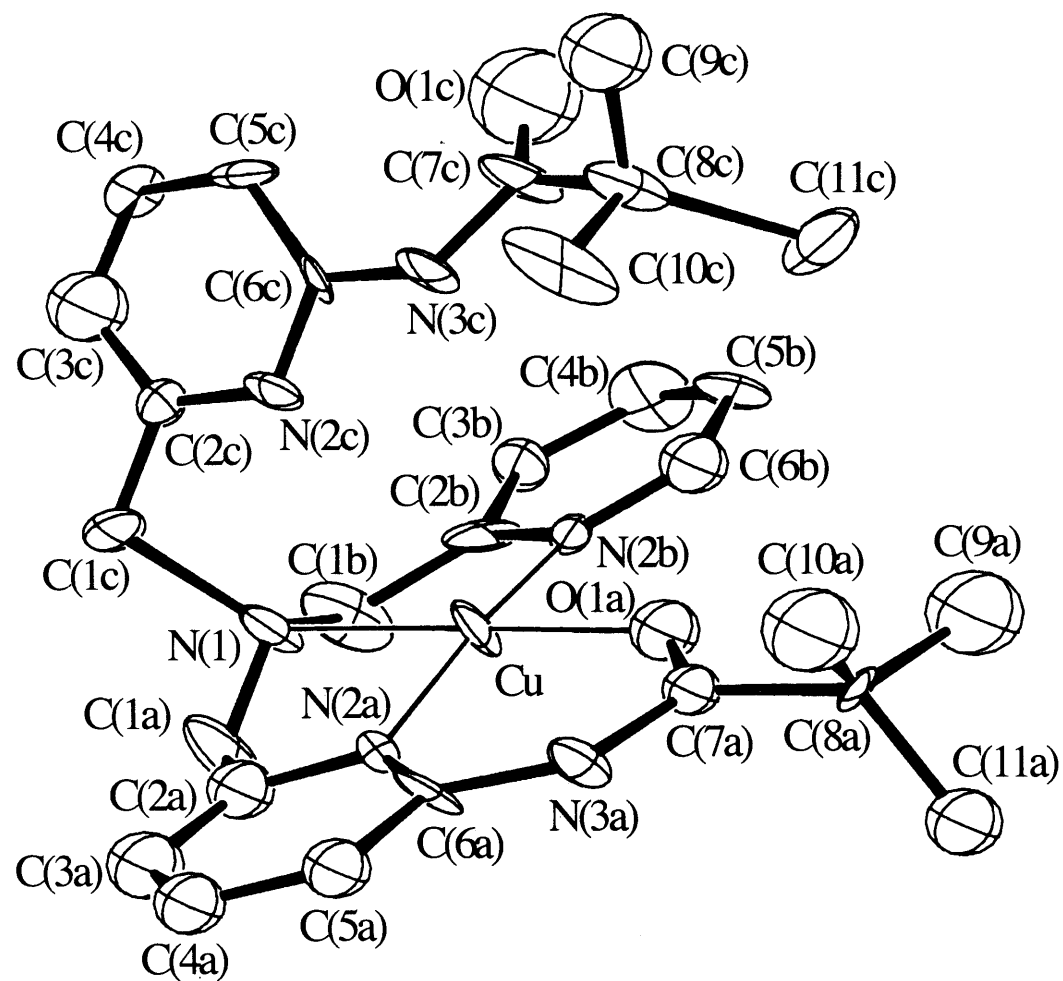


Fig. 3.3 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ Cation

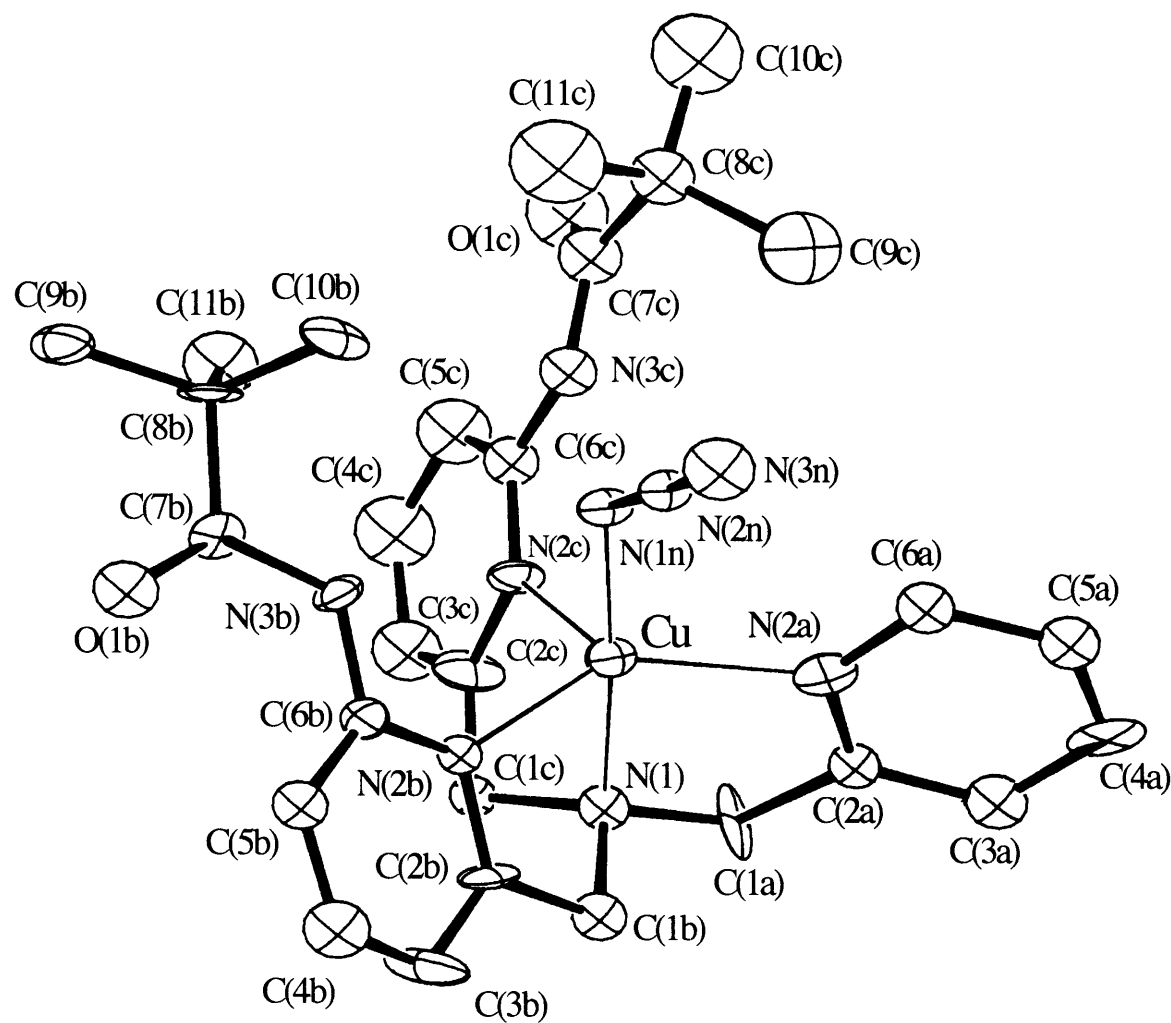


Fig. 3.4 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{N}_3)]^+$ Cation

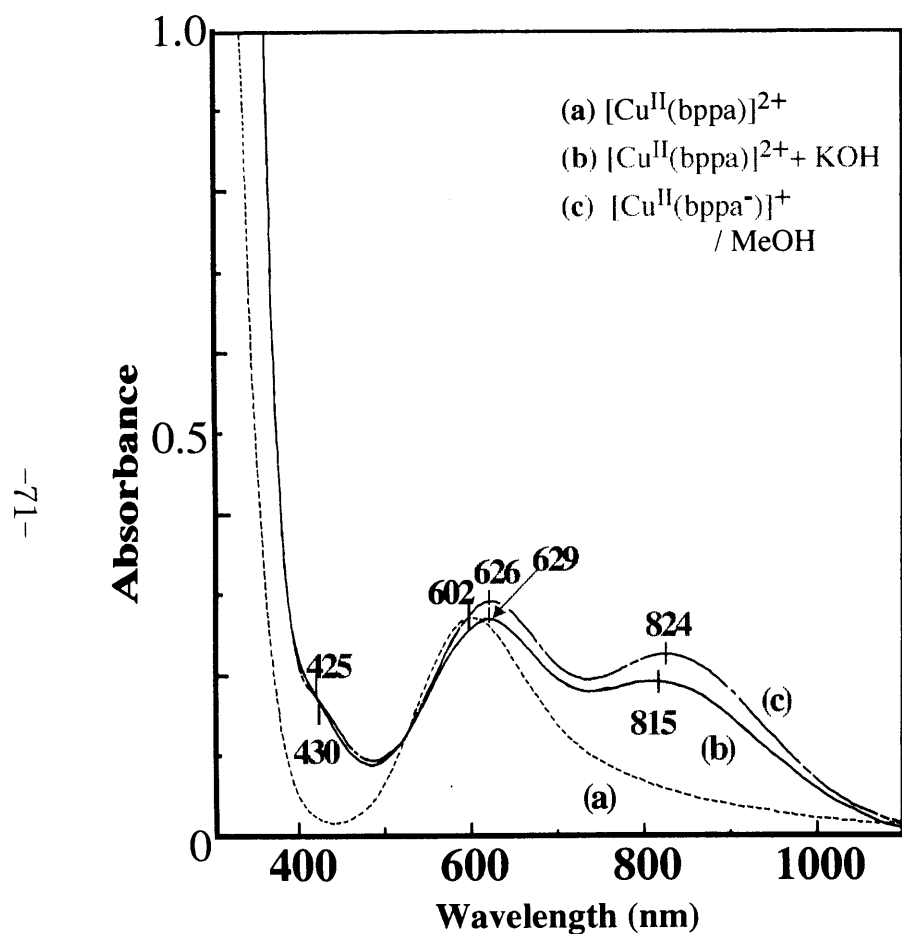


Fig.3.5.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ with KOH in MeOH

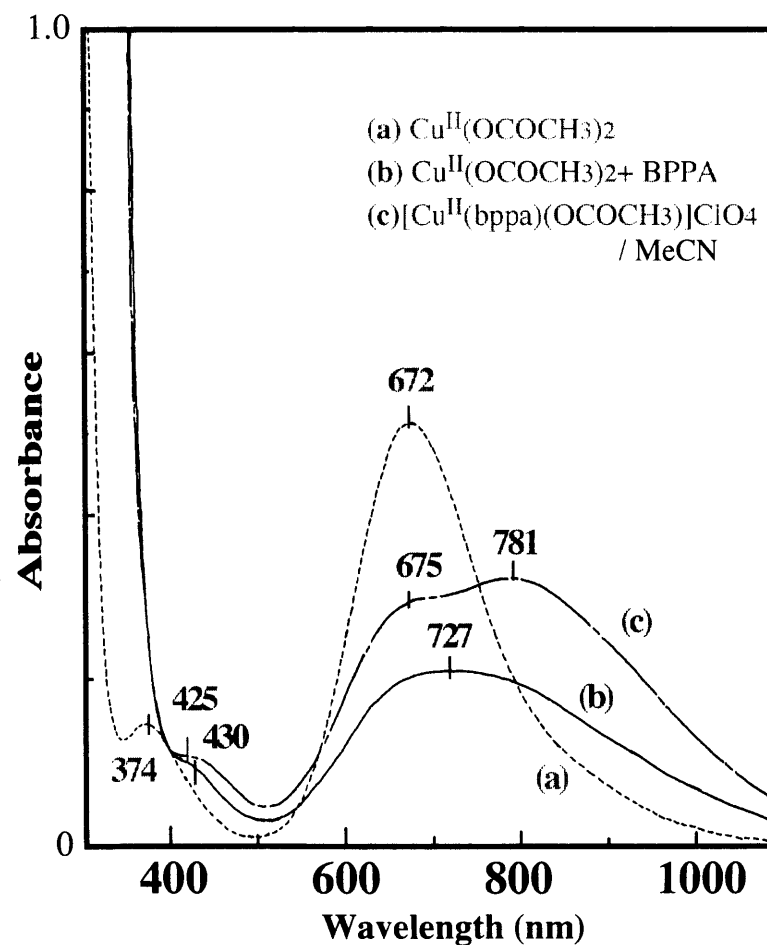


Fig.3.5.2 Absorption Spectral Change for the Reaction of $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ with BPPA in MeCN

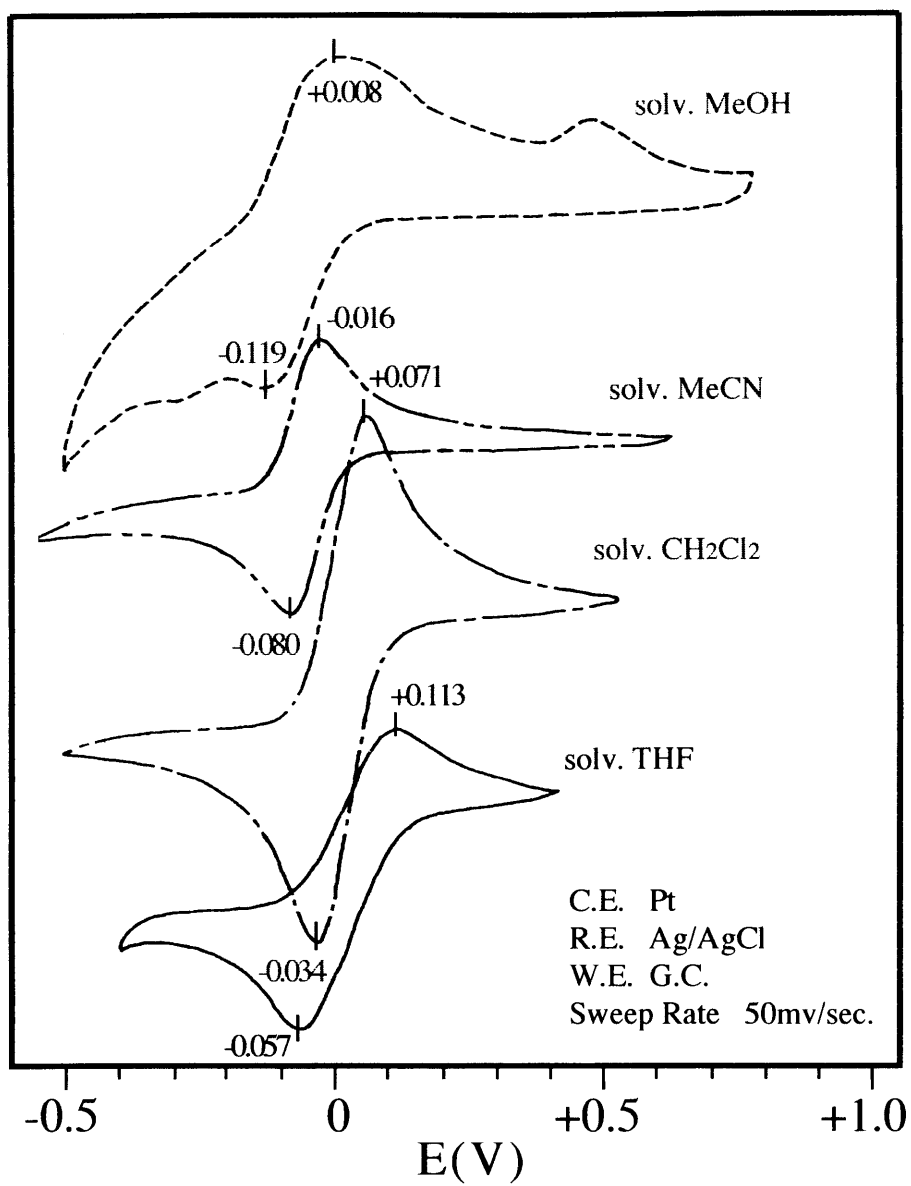


Fig. 3.6 Cyclic Voltammogram of $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]\text{Cl}$

Table 3.1 Crystallographic Data and Experimental Details for BPPA, [Cu(bppa)](ClO₄)₂ and [Cu(bppa)(N₃)]ClO₄·H₂O

	BPPA	[Cu(bppa)](ClO ₄) ₂	[Cu(bppa)(N ₃)]ClO ₄ ·H ₂ O
Formula	C ₂₈ H ₃₆ N ₆ O ₂	C ₂₈ H ₃₆ N ₆ O ₁₀ CuCl ₂	C ₂₈ H ₃₈ N ₉ O ₇ CuCl
F.W.	488.63	751.08	711.66
Color	colorless	blue	green
Crystal dimensions/mm	0.3x0.5x0.8	0.3x0.3x0.5	0.3x0.3x0.4
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> /Å	10.1776(6)	12.5582(8)	13.736(2)
<i>b</i> /Å	9.7344(5)	17.973(2)	18.337(2)
<i>c</i> /Å	27.990(2)	14.846(1)	14.572(1)
β /deg	90.115(5)	93.056(5)	103.856(9)
<i>V</i> /Å ³	2773.0(3)	3346.1(4)	3563.6(7)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.170	1.491	1.326
<i>Z</i>	4	4	4
<i>F</i> (000)	1048	1556	1484
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	0.710	8.742	7.400
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073Å)		
<i>T</i> /°C	21	21	21
2 θ _{max} /deg	52.64	52.64	52.64
No. of reflections measured	5096	7352	7805
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	2032	2730	2503
No. of Variables	326	425	416
<i>S</i>	2.078	1.484	2.047
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.060 ; 0.070	0.047; 0.050	0.065 ; 0.074

^a $R = \Sigma ||F_O| - |F_C|| / \Sigma |F_O|$. $R_w = [\Sigma w (|F_O| - |F_C|)^2 / \Sigma w |F_O|^2]^{1/2}$; $w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2$.

Table 3.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(bppa)](ClO₄)₂
and [Cu(bppa)(N₃)]ClO₄·H₂O

[Cu(bppa)](ClO ₄) ₂		[Cu(bppa)(N ₃)]ClO ₄ ·H ₂ O	
Cu - O(1b)	1.920(3)	Cu - N(1n)	1.937(7)
Cu - N(1)	2.009(4)	Cu - N(1)	1.987(7)
Cu - N(2a)	1.957(4)	Cu - N(2a)	2.056(7)
Cu - N(2b)	1.925(4)	Cu - N(2b)	2.102(7)
		Cu - N(2c)	2.217(7)
O(1b)-Cu-N(1)	177.3(2)	N(1n)-Cu-N(1)	175.8(3)
O(1b)-Cu-N(2a)	97.3(2)	N(1n)-Cu-N(2a)	100.6(3)
O(1b)-Cu-N(2b)	92.0(2)	N(1n)-Cu-N(2b)	99.1(3)
N(1)-Cu-N(2a)	85.3(2)	N(1n)-Cu-N(2c)	97.5(3)
N(1)-Cu-N(2b)	85.5(2)	N(1)-Cu-N(2a)	83.2(3)
N(2a)-Cu-N(2b)	165.4(2)	N(1)-Cu-N(2b)	79.1(3)
		N(1)-Cu-N(2c)	79.7(3)
		N(2a)-Cu-N(2b)	136.8(3)
		N(2a)-Cu-N(2c)	104.5(3)
		N(2b)-Cu-N(2c)	110.6(3)

Table 3.3 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-BPPA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(bppa)](ClO ₄) ₂ / MeCN	_____ <i>b</i>	640(sh,140), 734(155), 950(sh,90)
/ MeOH	_____ <i>b</i>	602(135)
[Cu(bppa)Cl] ⁺ / MeCN	_____ <i>b</i>	700(sh,138), 856(219)
/ MeOH	_____ <i>b</i>	700(sh,125), 854(172)
[Cu(bppa)Br] ⁺ ^a / MeCN	_____ <i>b</i>	700(sh,180), 854(237)
[Cu(bppa)I] ⁺ ^a / MeCN	530(sh,120)	650(sh,120), 850(180)
[Cu(bppa)(N ₃)]ClO ₄ / MeCN	380(1170)	650(252), 840(256)
[Cu(bppa ⁻)]ClO ₄ / MeOH	425(80)	626(146), 824(114)
[Cu(bppa)(CH ₃ COO)]ClO ₄ / MeCN	425(65)	675(sh, 160), 781(171)

^a Not isolated. ^b Not observed.

第4章 その他のCu(II)錯体の合成と性質

4.1 はじめに

第2・3章において、単核銅含有酸素添加酵素における酸素捕捉・活性化機構の解明を目的とした新規三脚型ポリピリジン配位子TPPA、BPPAを合成し、その銅(II)単核錯体における構造化学的・電気化学的性質と、小分子捕捉機能について検討を行った。本章では、配位子の側鎖置換基の構成において、さらに様々な設計指針を打ち出し、より効果的な錯体反応場の構築を目指した。

まず、Cu(II)-TPPAよりも錯体反応場を取り囲む側鎖が立体的に嵩高く、また錯体の配位構造規制に対する新たな要因として芳香環相互作用が期待される、benzamide基やbenzylamino基を導入した、非対称型新規配位子Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (bbpa) および、Bis(6-benzylamino-2-pyridylmethyl)(6-neopentylamino-2-pyridylmethyl)amine (bbna) を合成した。

また、TPPAやBPPAのCu(II)錯体において、側鎖のアミドNHが小分子アニオン種と水素結合し、その配位安定化に有効に機能していることが明らかとなったが、ヘムエリトリン等^{28)-30),68),69)}の実際の酵素において、同様にcarboxyl基が小分子(酸素)の認識・固定に寄与していることが知られている。そこで、ピリジン環6位のアミド基に代わる新たな水素結合基として、ピリジン環5位にcarboxyl基を導入した非対称型三脚型配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine (bpca) を新規に合成した。

さらに、側鎖pivalamide基を一つ取り除いた非対称型三脚型配位子BPPAに対して、置換基のアルキル鎖の炭素数を減らすことによって錯体中心金属近傍の配位空間の大きさをコントロールし、小分子の捕捉能力を比較・検討することを目的として、Tris(6-amino-2-pyridylmethyl)amine (tapa) および、Tris(6-acetamide-2-pyridylmethyl)amine (tacpa) を合成した。

そして、これらの各配位子を用いたCu(II)錯体を合成し、種々のアニオン種との反応における分光学的・構造化学的知見から、錯体の特性、機能について検討・考察した。また、TAPAの誘導体であるBis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-acetamide-2-pyridylmethyl)amine (baaa) および、Bis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-formamide-2-pyridylmethyl)amine (bafa) 配位子のCu(II)錯体を合成し、一連のCu(II)錯体と併せて、錯体中心金属の電気化学的性質における側鎖置換基の効果を比較・検討するために用いた。

4.2 測 定

第4章の各実験で用いた種々の測定装置および解析手法は以下の通りである。

4.2.1 紫外可視吸収スペクトル

測定装置は、日本分光社製Ubest-35紫外可視吸収分光光度計を使用し、最大波長領域300 - 1100nmについて測定した。測定は光路長が1cmの石英セルを使用し、濃度を0.5 - 3mMに調製したサンプルを用いた。

4.2.2 電子スピン共鳴スペクトル

測定装置は、日本電子社製JES-RE1X電子スピン共鳴スペクトル測定装置を使用した。サンプルは濃度2mM前後に調製した溶液0.5mlを、先端部分を石英としたサンプル管に封入し、液体窒素により凍結させてデュワーごと共振器に取り付けて測定を行った。

4.2.3 X線結晶構造解析

測定には一辺が0.1-0.5mmの大きさの単結晶を用い、0.5あるいは0.7mmφのガラスキャピラリーに封入して行った。格子定数は $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲内の適当な強度の回折点25個を用い、最小二乗法により精密化を行った。

強度測定にはEnraf Nonius 社製四軸型自動X線回折装置CAD4-EXPRESSを用い、グラフィットで単色化したMo K α 線をX線源とし、50kV, 30~40mAにより行った。測定条件は、 ω - 2θ 走査法により、走査速度4 - 12°/min.で各反射ピークの前後5秒間のバックグラウンド測定を行った。2時間毎に3個の標準反射を測定し、強度が減衰する場合においては decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し、Lorentz因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I_o \geq 3\sigma(I_o)$ の独立な反射を用いて解析を行った。構造は重原子法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 、 $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + (0.002F_o)^2)$ である。原子散乱因子は、International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV に記載の値を用いた⁶⁶⁾。構造解析、精密化は構造解析プログラムSDP-MolEN⁶⁷⁾により行い、計算機はmicro VAX3100コンピュータを用いた。

また、上記の測定装置で解析に十分な反射が得られなかった結晶サンプルについては、理学電機社製四軸型自動X線回折装置AFC-5Rを用いて、グラフィットで単色化した

Cu K α 線をX線源とし、50kV、120mAにより測定を行った。測定条件は、 ω - 2θ 走査法により、走査速度 $4 - 12^\circ/\text{min.}$ で各反射ピークの前後 5 秒間のバックグラウンド測定を行い、100反射毎に 3 個の標準反射を測定し、強度が減衰する場合には decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し、Lorentz因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ の独立な反射を用いて解析を行った。

構造は重原子法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 、 $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ である。

原子散乱因子は、International Tables for X-ray Crystallography Vol. IVに記載の値を用いた⁶⁶⁾。構造解析、精密化はteXsan構造解析プログラム⁷⁰⁾により行い、計算機はIRIS INDIGO XS-24コンピュータを用いた。

4.2.4 サイクリック ボルタンメトリー(CV)

測定装置は、ビー・エー・エス社製CV-1B-120とGRAPHTEC社製WX-1000 X-Yレコーダーとを組み合わせて使用した。測定においては参照電極に銀-塩化銀電極、カウンター電極に白金電極をそれぞれ使用し、グラッシカーボン作用電極表面において電解を行い、最大-2.0 - +2.0Vの任意の電解領域を、電位走査速度50-100mV/sec.で2-10回程度繰り返し掃引させた。測定用サンプルは、MeCNおよびMeOH溶媒中において濃度1mMの各種錯体溶液10mlを調整し、さらに支持電解質として0.329g(1.00×10^{-3} mol)を加え、Ar雰囲気下において測定を行った。

4.2.5 元素分析

測定装置は LECO CHN-900 を使用した。結晶または粉末状のサンプル1.5mgを採取し、C, H, Nの各元素含有率について測定した。一つのサンプルにつき2回測定を行い、その平均値を算出した。

4.3 新規三脚型配位子(BBPA,BBNA,BPCA,TAPA,TACPA,BAAA,BAFA) の合成 および、各種配位子を用いたCu(II)錯体の合成

4.3.1 BBPA

4.3.1.1 新規三脚型配位子(bbpa)の合成

新規三脚型配位子Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (bbpa)の合成方法を Scheme 4.1(i)に示した。

4.3.1.1.1 6-methyl-2-benzamidepyridine

2-amino-6-methylpyridine 10.81g (0.1mol) およびEt₃N 13.15g (0.13mol) を溶かしたジクロロメタン溶液200mlに、ジクロロメタンで希釈したbenzoyl chloride 15.47g (0.11mol) 溶液50mlをゆっくりと滴下した。滴下終了後、反応に伴う発熱が治まった反応溶液を分液ロートに移し、蒸留水、0.1N HCl水溶液、0.5N NaHCO₃水溶液、飽和NaCl溶液で順次溶媒相洗浄した後、無水MgSO₄を加えて脱水後にエバポレーターで乾固して、淡黄色粗精物を得た。

次に、この粗精物をジエチルエーテルに溶かし、さらにヘキサンを加えて放置することによって再結晶を行い、無色板状晶の精製物 15.77g を得た。(収率74.28%)

4.3.1.1.2 6-bromomethyl-2-benzamidepyridine

N₂通気した混合ハロゲン溶媒 (1,1,2-トリクロロエタン/CCl₄ (5 : 2)) 50mlに、6-methyl-2-benzamidepyridine 1.06g(5.00×10^{-3} mol)、再結晶NBS 0.89g(5.00×10^{-3} mol)、および過酸化ベンゾイル (小匙3杯) を加え、N₂雰囲気下で5時間還流した。反応終了後、放冷させた反応溶液をろ過してコハク酸イミド等の沈殿物を除去した後、0.5N NaHCO₃水溶液、飽和NaCl水溶液で順次溶媒相洗浄し、最後に無水MgSO₄を加えて脱水し、エバポレーターで濃縮して目的物を含む褐色油状物を得た。

次に、この褐色油状混合物をシリカゲルカラムに通し (展開溶媒、ヘキサン/酢酸エチル (5 : 1))、目的生成物を単離した。(収率 35%)

4.3.1.1.3 Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (bbpa)

6-bromomethyl-2-benzamidepyridine 4.00g(1.37×10^{-2} mol) および、2-aminomethyl-6-pivalamidepyridine 1.13g(5.45×10^{-3} mol) を溶かした1,4-ジオキサン溶液150mlと、NaHCO₃ 7.00g(1.00×10^{-2} mol)を溶かした水溶液50mlを混合し、25℃で3日間攪拌した。反応終了後、この溶液に0.1N HClaqを加えて中和し、エバポレ

ーターで濃縮して褐色油状物を回収した。

次に、この油状混合物をシリカゲルカラムに通して未反応原料等を取り除き、さらに7
セトン/ジエチルエーテル/ヘキサン溶媒中から再結晶化を行ない、淡黄色微細結晶 2.87g を得た(収
率84%)。この結晶サンプルを用いて、 $^1\text{H-NMR}$ 、FAB-MASSスペクトルの測定を行っ
た。

4.3.1.2 銅(II)-BBPA錯体の合成

4.3.1.2.1 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0222g($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)を溶かした有機溶媒 (MeCN, CH_2Cl_2 ,
MeOH) 20mlに、BBPA0.0377g($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)を加えて反応させた。配位子の銅イオ
ンへの錯形成に伴い、溶液は青色から濃青色に変化した。この錯体溶液におけるUV-
vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.1.2.2 $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0222g($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)とBBPA0.0377g($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)を有機
溶媒 (MeCN, CH_2Cl_2 , MeOH) 20mlに溶解して、 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 溶液(3mM)を調製し
た。次に、この溶液にKCl 0.0045g ($6.04 \times 10^{-5}\text{mol}$)を加えて反応させた。この錯体溶液
におけるUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.1.2.3 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]\text{PF}_6$

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0222g($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)とBBPA0.0377g($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)を有機
溶媒 (MeCN, CH_2Cl_2 , MeOH) 20mlに溶解して、 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体溶液(3mM)を調製
した。次に、この青色錯体溶液にKOH 0.0034g ($6.06 \times 10^{-5}\text{mol}$)、あるいは NaN_3
0.0039g ($6.00 \times 10^{-5}\text{mol}$)を加えて反応させた。反応に伴い、錯体溶液は青色から緑色に
変化した。この錯体溶液におけるUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

また、メタノール溶媒中で $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体にKOHを加えて合成した 10mM 錯体溶
液 20ml に、更に NaPF_6 0.037g($2.2 \times 10^{-4}\text{mol}$)を加えて室温で放置した結果、 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]$
 PF_6 錯体の濃緑色板状結晶0.176gを得た。(収率 96%)

この結晶サンプルを用いて、X線結晶構造解析および元素分析を行った。

4.3.1.2.4 Cu-BBPA-Cl錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 10mlに、BBPA 0.0063g($1.00 \times 10^{-5}\text{mol}$) および、
 $\text{Cu}^{II}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $3.72 \times 10^{-3}\text{g}$ ($1.00 \times 10^{-5}\text{mol}$) を溶かして合成した $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体

に、1(～1.1)当量のKClを加えて反応させ、1mM $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体溶液を調製した。さらに支持電解質として(n-Bu)₄NBF₄ 0.329g(1.00×10^{-3} mol)を溶かし、Ar雰囲気下においてCV測定を行なった。

4.3.2 BBNA

4.3.2.1 新規三脚型配位子 BBNAの合成

新規三脚型配位子Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (bbna)の合成方法を Scheme 4.1 (i) に示した。

蒸留THF／ピリジン (10 : 1) 混合溶媒中において、Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (bbpa) 2.32g (3.7×10^{-3} mol)と約10当量のLiAlHを加え、80℃で3時間加熱還流した。

室温まで放冷した反応溶液を氷水で冷却しながら蒸留水を滴下して余剰LiAlHを分解した後、生じた沈殿物をNaOH水溶液を加えて溶解させ、均一溶液にした。次にジエチルエーテル／THF混合溶媒を加えて目的生成物を抽出し、集めた抽出液にMgSO₄を加えて脱水後、エバポレーターで濃縮して褐色油状物を得た。この粗精物にCHCl₃を少量加えた後、ジエチルエーテルを加えて析出してきた沈殿（副生成物）を除去し、更にシリカゲルカラムを通して目的生成物の黄色油状物を得た。

また、この油状生成物を用いて¹H-NMR, FAB-MASSスペクトルの測定を行なった。

4.3.2.2 銅(II)-BBNA錯体の合成

4.3.2.2.1 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20ml中において、Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g(6.00×10^{-5} mol) に、BBNA 0.0351g(6.00×10^{-5} mol) を加えて反応させ、3mM 錯体溶液を調製した。配位子の銅イオンへの錯形成に伴い、溶液は淡青色から緑色に変化した。この錯体溶液を用いてUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.2.2.2 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{OH})]^+$

Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g(6.00×10^{-5} mol)およびBBNA 0.0351g (6.00×10^{-5} mol) を、各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20mlに加えて調製した $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 錯体溶液(3mM)に、KOH 0.0034g (6.06×10^{-5} mol)を加えて反応を行ったが、反応に伴う溶液の色変化はほとんど見られなかった。この錯体溶液におけるUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.2.2.3 [Cu(bbna)Cl]⁺

Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g(6.00 × 10⁻⁵mol)とBBNA 0.0351g(6.00 × 10⁻⁵mol) を有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20ml に溶解して、濃度3mMの[Cu(bbna)(H₂O)]²⁺ 錯体溶液を調製した。次に、この溶液にKCl 0.0045g (6.04 × 10⁻⁵mol) を加えた結果、錯体とClイオンとの反応に伴い、錯体溶液が緑色から赤色に変化した。また、反応後の錯体溶液におけるUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.2.2.4 [Cu(bbna)(N₃)]⁺

有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20ml に Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g(6.00 × 10⁻⁵mol)とBBNA 0.0351g (6.00 × 10⁻⁵mol) を溶解して、[Cu(bbna)(H₂O)]²⁺ 錯体溶液(3mM)を調製した。さらにこの溶液にNaN₃ 0.0039g (6.00 × 10⁻⁵mol) を加えて反応させた結果、反応溶液は深緑色に変化した。この錯体溶液におけるUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.2.2.5 Cu-BBNA-Cl錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 10mlに、Cu^{II}(ClO₄)₂ · 6H₂O 3.72 × 10⁻³g (1.00 × 10⁻⁵mol) および、BBNA 0.0059g(1.00 × 10⁻⁵mol) を溶かして合成した[Cu(bbna)]²⁺錯体に、1(～1.1)当量のKClまたはNaN₃を加えて反応させ、1mM [Cu(bbna)Cl]⁺ および[Cu(bbna)(N₃)]⁺錯体溶液を調製した。さらに各錯体溶液に支持電解質として(n-Bu)₄NBF₄ 0.329g(1.00 × 10⁻³mol)を溶かし、Ar雰囲気下においてCVの測定を行なった。

4.3.3 BPCA

4.3.3.1 新規三脚型配位子(bpca)の合成と同定

新規三脚型配位子Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridyl-methyl)amine (bpca)の合成法をScheme 4.1 (ii) に示した。

4.3.3.1.1 6-Methyl nicotinic acid ethyl ester の合成

トルエン溶媒50mlに、6-Methyl nicotinic acid 0.55g(4.0 × 10⁻³mol)、EtOH 20ml 及び、硫酸数滴を加えた後、110～115℃に加熱して反応を行った。脱水縮合反応に伴って生じる、H₂Oの蒸気 (H₂O/EtOH/トルエン共沸物) を集めてこれを除去しながら10時間加熱還流させた。次に、放冷させた反応溶液をエバポレーターで濃縮して未反応EtOHを除去した後、クロロホルムを加えて目的生成物の抽出を行った。

集めた抽出液は、0.5N NaHCO₃水溶液および飽和NaCl水溶液を用いて順次洗浄を行い、最後に無水MgSO₄で脱水後エバポレーターで濃縮して、淡黄色油状物 0.71g を回収した。

4.3.3.1.2 6-Bromomethyl nicotinic acid ethyl ester の合成

クロロホルム50mlに、6-Methyl nicotinic acid ethyl esterの淡黄色油状物 0.71g、NBS 0.71g(4.0×10^{-3} mol)、及びAIBN小さじ1杯を加え、N₂雰囲気下で2時間半加熱還流(80~90℃)させた。

次に、放冷した反応溶液をろ過して沈殿物を取り除いた後、分液ロートに移して0.5N NaHCO₃水溶液および飽和NaCl水溶液で順次洗浄を行った。最後に無水MgSO₄で脱水した後エバポレーターで濃縮し、褐色油状物1.14g を回収した。

さらに、この油状物をシリカゲルカラムに通して(展開溶媒、ヘキサン/酢酸エチル(5 : 1))分離・精製し、目的生成物 0.41g (1.68×10^{-3} mol) を得た。(収率 42%)

4.3.3.1.3 6-Azidomethyl nicotinic acid ethyl ester

6-Bromomethyl nicotinic acid ethyl ester 0.66g (2.7×10^{-3} mol) およびNaN₃ 0.20g (3.08×10^{-3} mol) をDMF50mlに溶かし、50~60℃で2時間還流した。反応終了後、放冷した反応溶液から沈殿物をろ過した後、H₂O 50ml とジエチルエーテル 50ml (×3回)を加えて生成物を抽出した。最後にこの抽出液を無水MgSO₄で脱水後、エバポレーターで濃縮して目的生成物 0.54g を得た。(収率 97%)

4.3.3.1.4 6-Aminomethyl nicotinic acid ethyl ester

6-Azidomethyl nicotinic acid ethyl ester 0.54g(2.62×10^{-3} mol)をメタノール50mlに溶かし、Pd カーボン 0.2gを加えてH₂雰囲気下、2atmで3時間攪拌した。この反応溶液をセライトでろ過し、エバポレーターで濃縮・乾固して目的生成物0.46gを得た。(収率 99%)

4.3.3.1.5 Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine ethyl ester

2-Bromomethyl-6-pivalamide pyridine 2.03g (7.5×10^{-3} mol) および6-Aminomethylnicotinic acid ethyl ester 0.53g (3.0×10^{-3} mol) を溶かした1,4-ジオキサン50mlに、0.5N NaHCO₃水溶液50mlを加えて室温で2日間攪拌した。次にこの反応溶液を 0.1N HCl 水溶液で中和し、エバポレーターで濃縮(1,4-ジオキサンを除去)した

後、クロロホルム50ml (×3回)を加えて生成物の抽出を行った。集めた有機相を無水MgSO₄で脱水後エバポレーターで濃縮し、さらにシリカゲルカラムを通して目的生成物0.51gを得た。(収率30%)

4.3.3.1.6 Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine (bpca)

Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine ethyl ester 0.60g (1.1×10^{-3} mol) を溶かした1,4-ジオキサン溶液50mlに、H₂O 50mlに溶かしたKOH 0.18g (3.2×10^{-3} mol)を加えて室温で30分間攪拌した。次に、この反応溶液を0.1N HCl水溶液で中和した後、エバポレーターで濃縮・乾固させた。再びエタノールを加えて脱塩処理を行なった後、シリカゲルカラムに通して褐色油状の目的生成物0.39gを回収した。(収率67%)

この褐色油状サンプルを用いて、¹H-NMRおよびFAB-MASSスペクトルの測定を行った。

4.3.3.2 銅(II)-BPCA錯体の合成

4.3.3.2.1 [Cu(bpca)]²⁺

有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20mlに、Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g (6.00×10^{-5} mol)およびBPCA 0.031g (6.00×10^{-5} mol)を溶かして反応させ、3mM [Cu(bpca)]²⁺錯体溶液を調製した。

銅イオンへの配位子の錯形成反応に伴い、反応溶液は淡青色から青色に変化した。この錯体溶液を用いてUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.3.2.2 [Cu(bpca)Cl]⁺

有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20mlに、Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g (6.00×10^{-5} mol) およびBPCA 0.031g (6.00×10^{-5} mol) を溶かして錯形成させた後、更にKCl 0.0045g (6.00×10^{-5} mol)を加えて反応させ、3mM [Cu(bpca)Cl]⁺錯体溶液を調製した。

反応溶液において、[Cu(bpca)]²⁺錯体とCl⁻との反応に伴う青色から緑色への変化が観測された。また、この錯体溶液のUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

4.3.3.2.3 [Cu(bpca)(N₃)]ClO₄

Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O 0.0222g (6.00×10^{-5} mol) および BPCA 0.031g (6.00×10^{-5} mol) を各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 20mlに溶かした錯体溶液に、更にNaN₃ 0.0035g

(6.00×10^{-5} mol) を加えて反応させ、3mM $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]^+$ 錯体溶液を調製した。

$[\text{Cu}(\text{bpca})]^{2+}$ 錯体と NaN_3 との反応に伴って溶液は青色から緑色に変化した。この錯体溶液を用いてUV-vis、およびESRスペクトルの測定を行った。

また、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.95g (2.5×10^{-3} mol) およびBPCA 1.33g (2.5×10^{-3} mol) をアセトン10mlに溶かして錯形成させた後、 NaN_3 0.125g (2.5×10^{-3} mol) を加えて反応させた。このとき生じた沈殿物を取り除いた後、EtOHおよび H_2O を加えて室温で一週間放置し、微細緑色結晶を回収した。さらにこの微細結晶をアセトン／トルエン混合溶媒中において再結晶化させて、 $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ 錯体の緑色板状晶を得た。この結晶サンプルを用いてX線結晶構造解析を行った。

4.3.3.2.4 Cu-BPCA錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 10mlに、 $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶サンプル 0.0082g (1.00×10^{-5} mol) を溶かして、1mM 錯体溶液を調製した。さらに支持電解質として(n-Bu) $_4$ NBF $_4$ 0.329g (1.00×10^{-3} mol) を溶かし、Ar雰囲気下においてCVの測定を行なった。

4.3.4 TAPA

4.3.4.1 新規三脚型配位子 TAPAの合成

新規三脚型配位子Tris(6-amino-2-pyridylmethyl)amine (tapa) の合成法をScheme 4.1 (iii)に示した。

EtOH/ H_2O (1 : 1) 混合溶媒250mlに、TPPA 2.99g (5.0×10^{-3} mol) および約50等量のKOH 14.03g (0.25mol) を溶かし、50℃で6日間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷した反応溶液に、1N HCl水溶液を滴下してpH=6-7程度まで中和した。

次に、この反応溶液をエバポレーターで濃縮し、淡黄色沈殿が析出した時点で一旦濃縮を止めてろ過し、不純物を除去した。再び溶液を濃縮し、析出した白色沈殿物 (TAPA \cdot 1.5HCl) 1.23g (3.2×10^{-3} mol) を回収した。

4.3.4.2 銅(II)-TAPA錯体の合成

4.3.4.2.1 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.185g (5.00×10^{-4} mol) を溶かした青色MeOH溶液(5 ml)に、TAPA \cdot 1.5HCl 0.195g (5.00×10^{-4} mol) を加えて錯形成反応を行った。次に、この濃緑青色錯体溶液にKCl 0.056g (7.50×10^{-4} mol) 添加した。錯体と Cl^- との反応の進

行に伴って溶液が濃緑青色から暗赤色に変化し、さらに赤色沈殿が析出した。さらに、回収した赤色沈殿を少量のアセトンに溶かし、ヘキサン／トルエン混合溶媒を加えて室温で放置し、 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ 錯体の赤色板状晶を得た。この結晶サンプルを用いて、X線結晶構造解析及び元素分析を行った。更に $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ 錯体結晶 0.0053 g ($1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 5mlに溶かして吸収スペクトルの測定用サンプルに用いた。

4.3.4.2.2 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$

MeOH溶媒(5ml)に、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.185g($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) およびTAPA \cdot 1.5HCl 0.195g ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を加えて調製した濃緑青色錯体溶液に、 NaN_3 0.049g ($7.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 添加した。錯体と N_3^- との反応に伴って溶液が濃緑青色から緑色に変化し、さらに緑色沈殿物が析出した。次に、回収した緑色粉末を少量のアセトンに溶かし、ヘキサン／トルエン混合溶媒を加えて再結晶を行い、 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ 錯体の緑色板状晶を得た。この結晶サンプルを用いてX線結晶構造解析を行った。また、錯体結晶0.0081g ($1.50 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 5mlに溶かして、吸収スペクトルの測定を行った。

4.3.4.2.3 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

MeOH溶媒(5ml)に、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.185g($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) およびTAPA \cdot 1.5HCl 0.195g ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$) を加えて調製した濃緑青色錯体溶液に、さらにKOH 0.042g ($7.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 添加した。錯体とOH $^-$ との反応に伴って溶液が濃緑青色から緑色に変化し、さらに緑色沈殿物が析出した。

回収した緑色粉末を少量のアセトンに再溶解させ、ヘキサン／トルエン混合溶媒を加えて室温で放置した結果、 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{OH}]\text{ClO}_4$ 錯体の緑色微細結晶を得た。このサンプルを減圧デシケーター内で十分に乾燥させた後、元素分析を行った。また、この錯体サンプル ($[\text{Cu}(\text{tapa})\text{OH}]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 0.0030g ($5.00 \times 10^{-6} \text{ mol}$) を各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 5mlに溶かして、吸収スペクトルの測定を行った。

4.3.4.2.4 Cu-TAPA-Cl錯体の各種有機溶媒中における酸化還元電位 (CV)

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 10mlに、 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ 錯体結晶 0.0053 g ($1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を溶かして、1mM $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$ 錯体溶液を調製した。さらに支持電解質として(n-Bu) $_4\text{NBF}_4$ 0.329g($1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を溶かし、Ar雰囲気下においてCV測定を行った。

4.3.5 TACPA・BAAA

4.3.5.1 新規三脚型配位子Tris(6-acetamide-2-pyridylmethyl)amine (tacpa)の合成
新規三脚型配位子Tris(6-acetamide-2-pyridylmethyl)amine (tacpa) の合成法を、Scheme 4.1 (iii)に示した。

ピリジン50mlに TAPA・1.5HCl 0.098g (2.50×10^{-4} mol) およびEt₃N 0.285g (2.8×10^{-3} mol) を加えて攪拌し、acetyl chloride 0.120g (1.50×10^{-3} mol) のCH₂Cl₂溶液(5ml)を滴下した。更にこの反応溶液を40℃に加熱しながら30分間攪拌した。

次に、エバポレーターで乾固させて溶媒を除去した後、黄褐色残留物にCHCl₃を加えて再溶解した。そして以下の手順に従って溶媒相洗浄を行った。

まず、蒸留水および希HCl水溶液を順次加えて、溶存Et₃NH⁺Cl⁻および未反応Et₃Nを除去した。この時、目的生成物が水相に抽出される場合は、ジクロロメタンで逆抽出を行った。さらに0.5M NaHCO₃水溶液を加えて洗浄した後、飽和NaCl水溶液および無水MgSO₄で脱水した。最後にエバポレーターで乾固してTAPAの黄色粉末状粗精物を回収した。

4.3.5.2 銅(II)-TACPA錯体

4.3.5.2.1 [Cu(tacpa)Cl]⁺

各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 5mlに、Cu(ClO₄)₂・6H₂O 0.0056g (1.50×10^{-5} mol) およびTACPA 0.0078g (1.70×10^{-5} mol) を加えて錯形成反応を行い、更にこの緑青色錯体溶液にKCl 0.0011g (1.50×10^{-5} mol) を溶かして錯体と反応させた。この、濃度3mMの錯体溶液を用いて吸収スペクトルの測定を行った。

4.3.5.2.2 [Cu(tacpa)(OH)]⁺

Cu(ClO₄)₂・6H₂O 0.0056g(1.50×10^{-5} mol) およびTACPA 0.0078g(1.70×10^{-5} mol) を各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 5ml に加えて錯形成させた後、更にKOH 0.0008g (1.50×10^{-5} mol) を添加して錯体と反応させた。また、この3mM錯体溶液の吸収スペクトルを測定した。

4.3.5.2.3 [Cu(tacpa)(N₃)]⁺

各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 5ml に、Cu(ClO₄)₂・6H₂O 0.0056g(1.50×10^{-5} mol) およびTACPA 0.0078g(1.70×10^{-5} mol) を加えて錯形成反応を行った。次にこの緑青色錯

体溶液に NaN_3 0.0010g(1.50×10^{-5} mol) 添加した錯体と反応させ、濃度3mMの $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体溶液を調整した。この錯体溶液を用いて吸収スペクトルの測定を行った。

4.3.5.2.4 $[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$ (baaa=Bis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-acetamide-2-pyridyl-methyl)amine)

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.93g (2.5×10^{-3} mol) およびTACPA 1.29g (2.8×10^{-3} mol)をアセトン5mlに溶かして錯形成を行った。反応に伴い、溶液は青色から濃緑青色に変化した。この錯体溶液に水を加えて数日間室温で放置した結果、TACPA配位子の3つの側鎖acetamide基の内の2箇所が加水分解された、 $[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$ の緑色板状結晶1.30g (2.1×10^{-3} mol) を得た。

4.3.5.2.5 Cu-L-Cl 錯体(L=TACPA, BAAA)の各種有機溶媒中における酸化還元電位(CV)

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0037g(1.00×10^{-5} mol) およびTACPA 0.0051g(1.10×10^{-5} mol)を、各種有機溶媒(MeCN, MeOH) 10ml に溶かして錯形成させた後、KCl 0.0008g (1.00×10^{-5} mol) を反応させて1mM $[\text{Cu}(\text{tacpa})\text{Cl}]^+$ 錯体溶液を調製した。

また、各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 10mlに、 $[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体の結晶サンプル0.0063g (1.00×10^{-5} mol) およびKCl 0.0008g(1.00×10^{-5} mol) を加えて反応させ、1mM $[\text{Cu}(\text{baaa})\text{Cl}]^+$ 錯体溶液を調製した。

更にこれらの各錯体溶液に、支持電解質として(n-Bu) $_4$ NBF $_4$ 0.329g(1.00×10^{-3} mol) を溶かし、Ar雰囲気下においてCV測定を行なった。

4.3.6 BAFA

4.3.6.1 新規三脚型配位子BAFAの合成

Bis(6-amino-2-pyridylmethyl)(6-formamide-2-pyridylmethyl)amine (bafa)の合成法をScheme 4.1 (iii)に示した。

無水酢酸100mlにギ酸50mlを滴下した後、50℃で1時間攪拌した。次に、この溶液を氷冷しながら、TAPA \cdot 1.5HCl 0.20g(5.0×10^{-4} mol)を徐々に加えて室温で1時間攪拌した。反応溶液をエバポレーターで乾固させて酢酸類及びギ酸を除去し、 CH_2Cl_2 を加えて目的生成物を再溶解させた。この溶液を NaHCO_3 水溶液で中和・洗浄した後、飽和食塩水および無水 MgSO_4 を加えて脱水し、エバポレーターで乾固させて粗BAFA (未反応

TAPAとの混合物) の黄色粉末0.17gを回収した。

4.3.6.2 [Cu(bafa)](ClO₄)₂錯体の合成

Cu(ClO₄)₂·6H₂O 0.185g(5.0×10^{-4} mol) および粗BAFA (TAPA・1.5HCl混合物) 0.17gをメタノール10mlに溶かした。この錯体溶液は緑色を呈したが、さらにCH₂Cl₂を加えたところ褐色に変化し、即座に赤色沈殿が析出した。この赤色沈殿物をアセトン／トルエン混合溶媒中において再結晶させ、X線結晶構造解析を行った結果、この錯体が[Cu(tapa)Cl]ClO₄であることが確認された。

そして、この赤色沈殿物を除去した緑色の上澄み液に、ヘキサン／トルエン混合溶媒を加えて室温で放置した結果、[Cu(bafa)](ClO₄)₂錯体の緑色板状結晶0.21gを得た。

また、有機溶媒 (MeCN, MeOH) 10mlに、[Cu(bafa)](ClO₄)₂・0.5C₆H₅(CH₃)の結晶サンプル0.0067g (1.00×10^{-5} mol) およびKCl 0.0008g(1.00×10^{-5} mol) を加えて反応させ、1mM [Cu(bafa)Cl]⁺ 錯体溶液を調製し、さらに支持電解質として(n-Bu)₄ NBF₄ 0.329g(1.00×10^{-3} mol) を溶かしてCV測定を行なった。

4.4 結 果

ピリジン環側鎖に様々な置換基を有する新規三脚型四座配位子と、そのCu(II)錯体を合成し、その分光化学的・構造化学的・電気化学的な性質について検討を行った。それぞれの錯体における各種分光分析および物理化学的実験結果について、以下に記した。

4.4.1 BBPA

4.4.1.1 配位子BBPAの同定

新規配位子BBPAおよび各反応における生成物を、各々以下の様に同定した。

4.4.1.1.1 6-methyl-2-benzamidepyridine

再結晶によって得られた6-methyl-2-benzamidepyridineの無色柱状結晶における、¹H-NMRスペクトルの測定を行った。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 2.45(3H,s), 6.93(1H,d), 8.20(1H,d), 7.40–8.00 (6H,m),
8.55(1H,s)

4.4.1.1.2 6-bromomethyl-2-benzamidepyridine

この反応では、目的反応物とピリジン環の4位がBr化した副生成物とがほぼ当量の割合で生成する。シリカゲルカラムを用いて単離した目的生成物(6-bromomethyl-2-benzamidepyridine)の ¹H-NMR スペクトルを測定した。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 4.41(2H,s), 7.19(1H,d), 8.33(1H,d), 7.30–8.00(6H,m),
8.60(1H,s)

4.4.1.1.3 Bis(6-benzamide-2-pyridylmethyl)(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)-amine (bbpa)

アセトン/ジエチルエーテル/ヘキサン溶媒中から析出した淡黄色微細結晶を用いて、¹H-NMRおよびFAB-MASSスペクトルの測定を行った。

FAB-MASSスペクトルにおいて、配位子BBPAの分子イオン質量[(C₃₇H₃₇N₇O₃)+H]⁺ = 628 と一致するparent peaksが観測され、BBPAであると同定した。

また、BBPAの¹H-NMRスペクトルにおける、各プロトンのケミカルシフト値は以下の通りである。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 3.79(6H,s), 7.32(2H,d), 7.74(2H,t), 8.25(2H,d),
8.57(2H,s), 7.44–7.60(6H,m), 7.89–7.96(4H,m),

7.28(1H,d), 7.68(1H,t), 8.11(1H,d), 7.98(1H,d), 1.32(9H,s)

以上の結果から、新規三脚型配位子bbpaの生成が確認された。

4.4.1.2 銅(II)-BBPA錯体の構造と性質

4.4.1.2.1 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$

各種有機溶媒 (MeCN, CH_2Cl_2 , MeOH)中における $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体の吸収スペクトルをFig. 4.1.1,4.1.2 (スペクトル(a)) およびTable 4.1 に各々示した。過塩素酸銅(II)にBPPAを加えると、反応に伴って淡青色の溶液が濃青色に変化した。この錯体溶液の吸収スペクトルは、溶媒の種類によらず1100–500nmの波長領域において、ブロードな銅(II)種のd-d遷移吸収帯が観測された (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=791\text{nm}$ ($\epsilon=190\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 675nm(sh, $\epsilon=135\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}}=771\text{nm}$ ($\epsilon=178\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 667nm(sh, $\epsilon=153\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ; MeOH, $\lambda_{\text{max}}=776\text{nm}$ ($\epsilon=159\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 675nm(sh, $\epsilon=130\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。

また、溶液中における錯体の配位構造をより明確にするため、各種有機溶媒中におけるESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 4.2 に示した。 CH_2Cl_2 溶媒中における錯体のESRスペクトルには、square pyramid 型であることを示す $g_{\perp}=2.08$, $g_{\parallel}=2.23$ ($A_{\parallel}=134\text{ G}$)のシグナルと、trigonal bipyramid 型を示すと考えられる弱いシグナルが重なって観測され、溶液中における錯体の配位構造が単一ではなく、歪みやすいことが示唆された。また、メタノール溶媒中におけるESRシグナルは、更にブロード化している為に各パラメーターを求めることが出来なかったが、 CH_2Cl_2 溶媒中と類似のパターンが観測され、 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体の配位構造としてsquare pyramid 型が優位であることが示唆された。

4.4.1.2.2 $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$

各種有機溶媒 (MeCN, CH_2Cl_2 , MeOH)中における $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体の吸収スペクトルをFig. 4.1.1, 4.1.2 (スペクトル(b)) およびTable 4.1 に各々示した。 $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体とCl⁻との反応において、MeOH溶媒中では反応の前後で顕著な溶液の色変化が観測されず、錯体溶液の吸収スペクトルもブロードなd-d遷移吸収帯が1100–500nmの波長領域に観測された ($\lambda_{\text{max}}=753\text{nm}$ ($\epsilon=143\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))だけであった。しかし、ESRスペクトルは $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体と大きく異なり、 $g_{\perp}=2.06$, $g_{\parallel}=2.25$ ($A_{\parallel}=168\text{ G}$)のほぼ単一シグナルが観測された(Table 4.2)ことから、この錯体がCl⁻の配位によって、より平面性の高いsquare pyramid (あるいはsquare planar) 型構造で安定化していることが示唆された。

一方、 CH_2Cl_2 およびMeCN溶媒中における錯体溶液は緑色で、1100–500nmの波長領

域において、二つの吸収極大を有する銅(II)種のd-d遷移吸収帯と、非常に弱いLMCTと考えられる肩吸収が観測された (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}}=896\text{nm}$ ($\varepsilon=253\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 746nm ($\varepsilon=170\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 425nm (sh, $\varepsilon=123\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ; i MeCN, $\lambda_{\text{max}}=893\text{nm}$ ($\varepsilon=224\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 750nm ($\varepsilon=150\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。また CH_2Cl_2 溶媒中におけるESRスペクトルから、錯体の配位構造が trigonal bipyramid 型 ($g_{\perp}=2.20$ ($A_{\perp}=64\text{ G}$), $g_{\parallel}=2.00$ ($A_{\parallel}=82\text{ G}$))であることが確認された。

4.4.1.2.3 [Cu(bbpa)]PF₆

[Cu(bbpa)]²⁺錯体にOH⁻あるいはN₃⁻を加えた際の反応溶液はそれぞれほぼ同一の吸収スペクトルを示した (Fig. 4.1.1, 4.1.2 (スペクトル(c), (d)), Table 4.1)。また、ESRスペクトルにおいても同一のシグナルが観測された (CH_2Cl_2 , $g_{\perp}=2.10$, $g_{\parallel}=2.21$ ($A_{\parallel}=136\text{ G}$) ; MeOH $g_{\perp}=2.07$, $g_{\parallel}=2.22$ ($A_{\parallel}=181\text{ G}$), (Table 4.2))ことから、これらの反応において同じ錯体種が生成していることが示唆された。そして、MeOH溶液中から得られた結晶サンプルを用いて元素分析を行った結果、C, H, N の各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致していることから、生成錯体を[Cu(bbpa)]PF₆と同定した。

calcd for C₃₇H₃₆N₇O₃CuPF₆ : C, 53.20 ; H, 4.344 ; N, 11.73 (%)

found : C, 53.47 ; H, 4.294 ; N, 11.85 (%)

さらに、[Cu(bbpa)]PF₆錯体の単結晶を用いて、X線結晶構造解析を行った。この錯体のORTEP図をFig. 4.2 に示した。また、結晶学データをTable 4.3.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 4.3.2にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

結晶中における[Cu(bbpa)](ClO₄)₂錯体の配位構造は、Fig. 4.2 に示した様にBBPAのアミン窒素、3つのピリジン窒素、そしてbenzamide基のカルボニル酸素が中心銅に配位した、N4O1の5座型配位であることが明らかとなった。従って、錯体の立体構造は、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2)=2.09(1) Å, Cu-N(3)=2.16(1) Å, Cu-N(4)=1.95(1) Å) が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素 (Cu-N(1)=1.99(1) Å) およびカルボニル酸素 (Cu-O(3)=1.910(8) Å) が配位した、歪んだ (O(3)-Cu-N(1)=175.4(4)°, N(2)-Cu-N(3)=103.6(4)°, N(2)-Cu-N(4)=136.3(4)°, N(3)-Cu-N(4)=115.1(5)°) axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であることが確認された。また、配位している側鎖benzamide-NHのプロトンが脱離しており、エノール型への異性化により (-N(H)-C(=O)- → -N=C(-OH)-), 負電荷を帯びて強く配位していることが示唆された。

4.4.1.2.4 銅(II)-BBPA錯体における酸化還元電位

各種有機溶媒 (MeCN、MeOH) 中における[Cu(bbpa)Cl]⁺錯体のCV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った。求めた各パラメーターをFig.4.12.1, 4.12.2およびTable 4.15 に示した。

錯体の酸化還元電位($E_{1/2}$) は、それぞれMeCN溶媒中で -0.038 V、MeOH溶媒中で -0.257 V (vs.Ag/Ag⁺) を示した。

4.4.2 BBNA

4.4.2.1 配位子BBNAの同定

シリカゲルカラムを通して単離した黄色油状物について、¹H-NMR,FAB-MASSにて構造の同定を行なった。

FAB-MASSスペクトルにおいて、配位子BBNA(C₃₇H₄₃N₇) に一致する分子イオン質量[H⁺+BBNA]⁺= 586 において parent peaks が観測され、生成物がBBPAであると同定した。

また、BBNAの¹H-NMRスペクトルにおける、各プロトンのケミカルシフト値は以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 0.96(9H,s), 3.01(2H,d), 3.71(6H,s),
4.42-4.57(5H,m),1.79(1H,m),4.91(2H,t) 6.21(1H,d),
6.19(2H,d), 6.94(1H,d), 6.96(2H,d), 7.26-7.43(13H,m)

以上より配位子BBNAの生成を確認した。

4.4.2.2 銅(II)-BBNA錯体の構造と性質

4.4.2.2.1 [Cu(bbna)(H₂O)]²⁺

各種有機溶媒 (MeCN、MeOH)中における[Cu(bbna)(H₂O)]²⁺錯体の吸収スペクトルをFig. 4.3.1, 4.3.2 (スペクトル(a))およびTable 4.4に各々示した。過塩素酸銅(II)にBPPAを加えると、反応に伴って淡青色の溶液が緑色に変化した。この錯体溶液における吸収スペクトルのd-d吸収帯には二つの特徴的な吸収極大が観測され、また非常に弱い、LMCTと考えられる吸収帯が観測された (MeCN, λ_{max}=846nm(ε=132M⁻¹cm⁻¹), 667nm(ε=113M⁻¹cm⁻¹), 489nm(ε=105M⁻¹cm⁻¹) ; MeOH, λ_{max}=823nm(ε=95M⁻¹cm⁻¹), 657nm(ε=106M⁻¹cm⁻¹), 425nm(sh, ε=117M⁻¹cm⁻¹))。

また、溶液中における錯体の配位構造をより明確にするため、MeOH溶媒中におけるESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 4.5 に示した。スペクトルはブロードで、主に square pyramid 型構造を示す (g_⊥=2.09, g_∥=2.25(A_∥=136 G),

$g_{\parallel}=2.42(A_{\parallel}=116 \text{ G})$ 複数種のシグナルに、trigonal bipyramid 型の弱いシグナルが重なって観測された。

4.4.2.2.2 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{OH})]^+$

錯体の各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中における吸収スペクトルをFig. 4.3.1, 4.3.2 (スペクトル(b))およびTable 4.4に各々示した。錯体溶液の吸収スペクトルは $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 錯体と非常に類似しており、1100–500nmにおいて特徴的な二つの吸収極大を有するd-d遷移帯 (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=854\text{nm}(\epsilon=149\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $685\text{nm}(\epsilon=118\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; MeOH, $\lambda_{\text{max}}=819\text{nm}(\epsilon=103\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $653\text{nm}(\epsilon=124\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)が観測された。

また、MeOH溶媒を用いた錯体溶液のESRスペクトルにおける、各ESRパラメーターをTable 4.5 に示した。スペクトルはブロード化しており、trigonal bipyramid 型構造 ($g_{\perp}=2.25(A_{\perp}=116 \text{ G})$, $g_{\parallel}=1.98(A_{\parallel}=104 \text{ G})$)のシグナルに、square pyramid 型を示すと考えられる弱いシグナルが重なって観測された。

4.4.2.2.3 $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中における $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^{2+}$ 錯体の吸収スペクトルをFig. 4.3.1, 4.3.2 (スペクトル(c)) およびTable 4.4 に各々示した。錯体溶液は特徴的な赤色を呈し、吸収スペクトルのd-d吸収帯は他の錯体に比べて長波長側に強い吸収が見られた (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=941\text{nm}(\epsilon=230\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $767\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=106\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $498\text{nm}(\epsilon=132\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; MeOH, $\lambda_{\text{max}}=941\text{nm}(\epsilon=211\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $763\text{nm}(\epsilon=108\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $503\text{nm}(\epsilon=91\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)。また、溶媒の種類によらず、非常に類似したスペクトルが観測されたことから、 $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$ 錯体がrigidな構造で安定に存在していることが示唆された。

そして、MeOH溶媒中におけるESRスペクトルの測定結果から、 $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$ の錯体構造が trigonal bipyramid 型 ($g_{\perp}=2.25(A_{\perp}=103 \text{ G})$, $g_{\parallel}=1.97(A_{\parallel}=134 \text{ G})$)であることが明らかとなった。

4.4.2.2.4 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$

錯体の各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中における吸収スペクトルをFig. 4.3.1, 4.3.2 (スペクトル(d)) およびTable 4.4 に各々示した。錯体溶液の吸収スペクトルは溶媒の種類によらず非常に類似しており、1100–500nmにおいて特徴的な二つの吸収極大を有するd-d遷移帯 (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=849\text{nm}(\epsilon=156\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $680\text{nm}(\epsilon=211\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; MeOH, $\lambda_{\text{max}}=828\text{nm}(\epsilon=145\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $678\text{nm}(\epsilon=199\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)が観測された。

また、錯体のMeOH溶液におけるESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 4.5 に示した。ESRシグナルはブロードで不明瞭だが、 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体が tetrahedral 型に歪んだ構造であることが示唆された ($g_{\parallel}=2.27$ ($A_{\parallel}=127 \text{ G}$), $g_{\perp}=2.10$)。

4.4.2.2.5 銅(II)-BBNA錯体における酸化還元電位

$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ および $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$ 錯体を用いて、錯体各種有機溶媒 (MeCN、MeOH) 中におけるCV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った。求めた各パラメーターをFig. 4.12.1, 4.12.2およびTable 4.15 に示した。

$[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体のCVにおいて、錯体中心金属の可逆的な酸化還元波 ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$)が観測され、各溶媒における $E_{1/2}$ は、MeCN溶媒中で -0.388V 、MeOH溶媒中で -0.305V (vs. Ag/Ag^+) であった。一方、 $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$ 錯体では、MeCN溶媒中でのみ $E_{1/2}=-0.271\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+) に可逆的な酸化還元波が観測されたが、MeOH溶媒中における可逆的な酸化還元波は観測されなかった。

4.4.3 BPCA

4.4.3.1 配位子BPCAの同定

新規配位子BPCAの合成反応における各生成物を、各々以下の様に同定した。

4.4.3.1.1 6-Methyl nicotinic acid ethyl ester

回収した6-Methyl nicotinic acid ethyl esterの淡黄色油状物 における、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定を行った。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in CDCl_3 , ppm from TMS) ; 1.70(3H,t), 2.63(3H,s), 4.38(2H,q), 7.19(1H,d),
8.18(1H,d), 9.13(1H,s)

4.4.3.1.2 6-Bromomethyl nicotinic acid ethyl ester

シリカゲルカラムに通して精製した目的生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in CDCl_3 , ppm from TMS) ; 1.41(3H,t), 4.40(2H,q), 4.58(2H,s), 7.55(1H,d),
8.30(1H,d),9.17(1H,s)

4.4.3.1.3 6-Azidomethyl nicotinic acid ethyl ester

回収した6-Azidomethyl nicotinic acid ethyl esterの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 1.40(3H,t), 4.42(2H,q), 4.58(2H,s), 7.41(1H,d),
8.35(1H,d), 9.19(1H,s)

4.4.3.1.4 6-Aminomethyl nicotinic acid ethyl ester

6-Aminomethyl nicotinic acid ethyl esterの淡黄色粉末を用いて、¹H-NMR スペクトルの測定を行った。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in DMSO-d₆, ppm from TMS) ; 1.41(3H,t), 4.38(2H,s), 4.47(2H,q), 7.79(1H,d),
8.41(1H,d), 9.17(1H,s)

4.4.3.1.5 Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)amine ethyl ester

シリカゲルカラムに通して精製した目的生成物の ¹H-NMR スペクトルを測定した。各プロトンのケミカルシフト値は、以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 1.37(18H,s), 1.40(3H,t), 3.78(4H,s), 3.95(2H,s),
4.42(2H,q), 7.21(2H,d), 7.63(1H,d), 7.69(2H,t),
8.15(2H,d), 8.27(1H,d), 8.38(2H,s), 9.10(1H,s)

4.4.3.1.6 Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(5-carboxyl-2-pyridylmethyl)-amine (bpca)

シリカゲルカラムを通して精製した褐色油状生成物の ¹H-NMRおよびFAB-MASSスペクトルの測定を行った。

FAB-MASSスペクトルにおいて、分子イオンピーク[M]⁺ = 533, 555 が観測された。これらはそれぞれ[H⁺+C₃₀H₃₆N₆O₄]⁺=533, [Na⁺+C₃₀H₃₆N₆O₄]⁺=555に一致したことから、BPCA (C₃₀H₃₆N₆O₄) の生成を確認した。

また、¹H-NMRスペクトルにおける、各プロトンのケミカルシフト値は以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 1.33(18H,s), 3.77(4H,s), 3.94(2H,s), 3.95(2H,s),
7.26(2H,d), 7.66(1H,d), 7.67(2H,t), 8.07(2H,s),
8.11(2H,d), 8.25(1H,d), 9.12(1H,s)

以上の結果から、新規三脚型配位子bpcaを同定した。

4.4.3.2 銅(II)-BPCA錯体の構造と性質

4.4.3.2.1 $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{2+}$

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中において調製した $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{2+}$ 錯体の吸収スペクトルを Fig. 4.4.1, 4.4.2 (スペクトル(a)) および Table 4.6 に各々示した。過塩素酸銅(II)にBPPAを加えると、反応に伴って淡青色の溶液が濃青色に変化した。生成錯体のd-d遷移吸収帯は、特にMeOH溶媒中においてsquare型配位構造の特徴を示した (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=721\text{nm}$ ($\epsilon=186\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); MeOH, $\lambda_{\text{max}}=595\text{nm}$ ($\epsilon=165\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。

また、溶液中における錯体の配位構造をより明確にするため、MeOH中におけるESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 4.7 に示した。ESRシグナルの各パラメーターは、 $g_{\perp}=2.06$, $g_{\parallel}=2.22$ ($A_{\parallel}=188\text{ G}$)であり、 $[\text{Cu}(\text{bpca})]^{2+}$ 錯体のメタノール溶媒中における配位構造がsquare planar 型であることが明らかとなった。

4.4.3.2.2 $[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^{+}$

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中における $[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^{+}$ 錯体の吸収スペクトルをFig. 4.4.1, 4.4.2 (スペクトル(b)) およびTable 4.6 に各々示した。錯体溶液は緑色を呈し、吸収スペクトルのd-d吸収帯には二つの吸収極大が見られた (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=855\text{nm}$ ($\epsilon=227\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $725\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=179\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; MeOH, $\lambda_{\text{max}}=844\text{nm}$, $725\text{nm}(\text{sh})$)。ただし、MeOH溶媒中で調製した錯体溶液では、銅核種を含有する沈殿が析出した為、モル吸光度係数を求めることが出来なかった。

これらの吸収スペクトルは溶媒の種類によらず、非常に類似していることから、錯体が同様な配位構造であることが示唆された。そこで、MeOH溶媒中におけるESRスペクトルの測定を行ったが、複数種のシグナルが重なりあって非常に複雑化しているために、構造の同定は出来なかった。

4.4.3.2.3 $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ 錯体

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中における $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]^{+}$ 錯体の吸収スペクトルを Fig. 4.4.1, 4.4.2 (スペクトル(b)) およびTable 4.6 に各々示した。錯体溶液は緑色を呈し、1100-500nmの波長領域において二つの吸収極大を有し、また配位子から銅(II)へのLMCTと考えられるショルダーピークが各々観測された (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=836\text{nm}$ ($\epsilon=232\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 660nm ($\epsilon=229\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 389nm ($\epsilon=2120\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); MeOH, $\lambda_{\text{max}}=841\text{nm}$ ($\epsilon=197\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 654nm ($\epsilon=206\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 388nm ($\epsilon=985\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。

更に、アセトン／トルエン混合溶媒中から再結晶化した緑色板状結晶を用いて、X線結晶構造解析を行った。この錯体 ($[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) のORTEP図を Fig.

4.5 に示した。また、結晶学データをTable 4.8.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 4.8.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

結晶中における $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]^+$ 錯体の配位構造は、中心金属銅原子に対してBPPAのアミン窒素と3つのピリジン窒素、そして N_3^- 一分子がend-onで配位した、axially compressed 型 trigonal bipyramid 型であった。すなわち、3つのピリジン窒素 ($\text{Cu}-\text{N}(2)=2.01(2)\text{Å}$, $\text{Cu}-\text{N}(3)=2.09(1)\text{Å}$, $\text{Cu}-\text{N}(4)=2.22(1)\text{Å}$, $\text{N}(2)-\text{Cu}-\text{N}(3)=127.1(7)^\circ$, $\text{N}(2)-\text{Cu}-\text{N}(4)=120.0(7)^\circ$, $\text{N}(3)-\text{Cu}-\text{N}(4)=106.6(5)^\circ$) が歪んだ平面三角形を形成し、アミン窒素 ($\text{Cu}-\text{N}(1)=1.99(1)\text{Å}$) およびアジドイオン ($\text{Cu}-\text{N}(7)=1.96(2)\text{Å}$) が軸方向にそれぞれ配位 ($\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{N}(7)=176.4(7)^\circ$) していることが確認された。また、BPCAの二つの側鎖置換基のアミドNHが、 N_3^- の末端配位窒素($\text{N}(1n)$)と、それぞれ約 2.8Å で水素結合していることが確認された。さらに、 CH_2Cl_2 および MeOH 溶液中における錯体のESRスペクトルを測定し、求めた各ESRパラメーターをTable 3.4 に示した。ESRシグナルはブロードであったが、固体結晶中と同様に、錯体の配位構造が trigonal bipyramid 型 (CH_2Cl_2 , $g_\perp=2.21(A_\perp=100\text{ G})$, $g_\parallel=2.02(A_\parallel=114\text{ G})$; MeOH , $g_\perp=2.22(A_\perp=102\text{ G})$, $g_\parallel=2.02(A_\parallel=79\text{ G})$)であることが確認された。

4.4.3.2.4 銅(II)-BPCA錯体における酸化還元電位

各種有機溶媒 (MeCN 、 MeOH) 中における $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]^+$ 錯体および $[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^+$ 錯体のCV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った。求めた各パラメーターをFig. 4.12.1, 4.12.2 およびTable 4.15 に示した。

各溶媒中における $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]^+$ 錯体のCVには、各々可逆的な酸化還元波が観測され、それぞれの酸化還元電位($E_{1/2}$)は、 MeCN 溶媒中で -0.400V 、 MeOH 溶媒中で -0.285 V (vs. Ag/Ag^+) であった。

一方、 $[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^+$ 錯体においても同様に、錯体中心金属の酸化還元電位 ($E_{1/2} = -0.249\text{V}(\text{MeCN})$ 、および $+0.193\text{V}(\text{MeOH})$ (vs. Ag/Ag^+))が観測されたが、 MeOH 溶媒中の酸化還元挙動は準可逆的であり、他に幾つかの酸化還元ピークが観測された。

4.4.4 TAPA

4.4.4.1 配位子TAPAの同定

水溶液中から再沈殿した $\text{Tris}(6\text{-amino-2-pyridylmethyl})\text{amine}(\text{tapa})$ の白色粉末を減圧デシケーター内で乾燥させた後、元素分析および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定を行った。

DMSO-d₆溶媒中を用いた¹H-NMRスペクトルにおける、各プロトンのケミカルシフト値は以下の通りであった。

δ (in DMSO-d₆, ppm from TMS) ; 3.474(2H,s), 5.759(2H,s), 6.294(1H,d),
6.720(1H,d), 7.336(1H,t)

また元素分析の測定結果から、C, H, Nの各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致した。

calcd for C₃₀H₃₉N₆O₈CuCl : C, 55.42 ; H, 5.813 ; N, 25.13 (%)

found : C, 55.80 ; H, 5.880 ; N, 25.17 (%)

以上より、このサンプルがtapa(C₁₈H₂₁N₇)・1.5HClであると同定した。

4.4.4.2 銅(II)-TAPA錯体の構造と性質

4.4.4.2.1 [Cu(tapa)Cl]ClO₄

アセトン／ヘキサン／トルエン混合溶媒中から再結晶した赤色板状結晶を、減圧デシケーター内で十分に乾燥させた後、元素分析を行った。サンプルのC, H, N の各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致していることから、[Cu(tapa)Cl]ClO₄と同定した。

calcd for C₃₇H₃₆N₇O₃CuPF₆ : C, 53.20 ; H, 4.344 ; N, 11.73 (%)

found : C, 53.47 ; H, 4.294 ; N, 11.85 (%)

さらに、この錯体の単結晶を用いて、X線結晶構造解析を行った。この錯体のORTEP図をFig. 4.6 に示した。また、結晶学データをTable 4.9 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 4.10 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

[Cu(tapa)Cl]ClO₄錯体の配位構造は、TAPAの三級アミン窒素、3つのピリジン窒素、そしてCl⁻イオン一分子が中心銅に配位した、N4Cl1の5座型配位であることが明らかとなった。従って錯体の立体構造は、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2)=2.157(8) Å, Cu-N(3)=2.147(9) Å, Cu-N(4)=2.158(9) Å) が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素およびCl⁻ (Cu-N(1)=1.990(8) Å, Cu-Cl=2.257(3) Å, N(1)Cu-Cl=179.2(3)°) が配位した、axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であることが明らかとなった。また、平面配位座を占める各ピリジン窒素間の各結合角 (N(2)Cu-N(3)=116.1(3)°, N(2)-Cu-N(4)=119.9(4)°, N(3)-Cu-N(4)=115.2(3)°) から、この錯体の配位構造は非常に対称性がよいことが確認された。

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH)中における[Cu(tapa)Cl]ClO₄錯体の吸収スペクトルをFig. 4.8.1およびTable 4.11 に各々示した。錯体溶液は特徴的な赤色を呈し、吸収スベ

クトルのd-d吸収帯は他の錯体に比べて長波長側に強い吸収が見られた。(MeCN, λ_{\max} =955nm(ϵ =281M⁻¹cm⁻¹), 770nm(sh, ϵ =113M⁻¹cm⁻¹), 471nm(sh, ϵ =97M⁻¹cm⁻¹); MeOH, λ_{\max} =963nm(ϵ =274M⁻¹cm⁻¹), 770nm(ϵ =105M⁻¹cm⁻¹), 475nm(ϵ =92M⁻¹cm⁻¹)). これらのスペクトルが非常に類似していることから、[Cu(tapa)Cl]⁺錯体がrigidな構造で安定に存在していることが示唆された。

4.4.4.2.2 [Cu(tapa)(N₃)]ClO₄

アセトン／ヘキサン／トルエン混合溶媒中から再結晶した緑色板状結晶を用いて、X線結晶構造解析を行った。この錯体のORTEP図をFig. 4.7 に示した。また、結晶学データをTable 4.9 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 4.10 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

[Cu(tapa)(N₃)]ClO₄錯体の配位構造は、[Cu(tapa)Cl]ClO₄錯体と同様にTAPAの三級アミン窒素、3つのピリジン窒素、そしてN₃⁻イオン一分子がend-on型で中心銅に単座配位していることが明らかとなった。従って錯体の立体構造は、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2)=2.081(7) Å, Cu-N(3)=2.064(6) Å, Cu-N(4)=2.176(7) Å) が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素およびアジドイオン (Cu-N(1)=1.996(6) Å, Cu-N(8)=1.996(6) Å, N(1)-Cu-N(8)=173.9(3)°) が配位した、axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であることが明らかとなった。しかし、平面配位座を占める各ピリジン窒素間の各結合角 (N(2)Cu-N(3)=145.5(3)°, N(2)-Cu-N(4)=105.9(3)°, N(3)-Cu-N(4)=101.8(2)°) から、この錯体の配位構造は大きく歪んでいることが確認された。

また、各種有機溶媒 (MeCN, MeOH)中における[Cu(tapa)(N₃)]ClO₄錯体の吸収スペクトルをFig. 4.8.2およびTable 4.11 に示した。錯体のd-d吸収帯には他の錯体と同様に二つの特徴的な吸収極大を有しており、LMCTと考えられる強い吸収が400nm付近に観測された (MeCN, λ_{\max} =845nm(ϵ =184M⁻¹cm⁻¹), 677nm(sh, ϵ =248M⁻¹cm⁻¹), 387nm(sh, ϵ =1620M⁻¹cm⁻¹); MeOH, λ_{\max} =858nm(ϵ =166M⁻¹cm⁻¹), 678nm(ϵ =229M⁻¹cm⁻¹), 385nm(ϵ =1810M⁻¹cm⁻¹)). これらのスペクトルは非常に類似しており、溶液中における錯体構造が溶媒効果に影響されないことが示唆された。

4.4.4.2.3 [Cu(tapa)(OH)]ClO₄

再結晶によって得られた[Cu(tapa)(OH)]ClO₄錯体は、粉末に近い緑色微細結晶であった為、減圧デシケーター内で十分乾燥させて元素分析の測定に用いた。サンプルのC, H, Nの各元素含有率は以下の数値が得られ、計算値と良く一致していることから、[Cu(tapa)(OH)]ClO₄・C₆H₅CH₃と同定した。

calcd for $C_{25}H_{30}N_7O_5CuCl$: C, 49.42 ; H, 4.977 ; N, 16.14 (%)

found : C, 49.22 ; H, 4.636 ; N, 16.01 (%)

また、各種有機溶媒(MeCN, MeOH)中における錯体のUV-visスペクトルをFig. 4.8.3 および Table 4.11 に示した。他のCu(II)-TAPA錯体と異なり、OH錯体は溶媒の種類(MeOH, MeCN)によって吸収スペクトルに変化が見られた (MeCN, $\lambda_{max}=798nm$ ($\epsilon=178M^{-1}cm^{-1}$), $663nm$ ($\epsilon=135M^{-1}cm^{-1}$), $395nm$ (sh, $\epsilon=58M^{-1}cm^{-1}$) ; MeOH, $\lambda_{max}=818nm$ ($\epsilon=124M^{-1}cm^{-1}$), $656nm$ ($\epsilon=127M^{-1}cm^{-1}$), $420nm$ ($\epsilon=80M^{-1}cm^{-1}$))。同様な吸収スペクトルの変化は銅-BBNA錯体でも確認されており、配位構造がMeCN溶液中において trigonal bipyramid 型で保持されているのに対して、MeOH溶液中では square pyramid 型に歪んでいることが示唆された。

4.4.4.2.4 銅(II)-TAPA錯体における酸化還元電位

[Cu(tapa)Cl]ClO₄錯体を用いて、錯体各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中におけるCV (サイクリック・ボルタンメトリー) の測定を行った。求めた各パラメーターをFig. 4.12.1; 4.12.2 およびTable 4.15 に示した。

MeCN溶媒中のCVにおいて、可逆的な酸化還元波(Cu^+/Cu^{2+})が観測された ($E_{1/2}=-0.313V$ (vs. Ag/Ag^+))が、MeOH溶媒中における錯体の酸化還元挙動は不可逆的で、還元波($E_{pc}=-0.490V$ (vs. Ag/Ag^+)) のみが観測された。

4.4.5 TACPA

4.4.5.1 配位子TACPAの同定と構造

TAPAとacetyl chlorideによるアシル化反応で得られた生成物は淡黄色粉末として回収されたが、元素分析におけるC, H, N の各元素含有率は、TACPA($C_{24}H_{27}N_7O_3$)の計算値と一致しなかった。

また、このサンプルの¹H-NMRにおける、各プロトンのケミカルシフト値は以下の通りであった。

δ (in CDCl₃, ppm from TMS) ; 2.185(3H,s), 3.734(2H,s), 7.193(1H,d),
7.636(1H,t), 8.052(1H,d), 8.475(1H,s)

この結果から、生成物が配位子tacpaであると同定した。しかし元素分析の結果と同様に、このサンプルの¹H-NMRには上記以外に幾つかの小さなピークが観測され、サンプル中に少量の不純物を含有していることが明らかとなった。このサンプルの精製を試みたが、再結晶化による単離には至らなかった。

4.4.5.2 銅(II)-TACPA, BAAA錯体の構造と性質

4.4.5.2.1 $[\text{Cu}(\text{tacpa})\text{Cl}]^+$

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH)を用いた $[\text{Cu}(\text{tacpa})\text{Cl}]^+$ 錯体溶液は青緑色を呈し、その吸収スペクトルをFig. 4.9.1, 4.9.2およびTable 4.12に各々示した。スペクトルは溶媒によって大きく異なり (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=891\text{nm}$ ($\epsilon=172\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 755nm (sh, $\epsilon=140\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 452nm (sh, $\epsilon=79\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); MeOH, $\lambda_{\text{max}}=691\text{nm}$ ($\epsilon=112\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 830nm (sh, $\epsilon=100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)), MeCN溶媒中において trigonal bipyramid 型の特徴を備えたd-d遷移吸収帯が、MeOH溶媒中では、極大吸収がより短波長の square pyramid 型に変化した。

4.4.5.2.2 $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{OH})]^+$

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH)を用いた $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{OH})]^+$ 錯体溶液は緑色を呈し、その吸収スペクトルをFig. 4.9.1, 4.9.2およびTable 4.12 に各々示した。スペクトルには各々、二つの吸収極大有する銅(II)種のd-d遷移吸収帯と、非常に弱いLMCTと考えられる肩吸収が観測された (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=763\text{nm}$ ($\epsilon=173\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 648nm (sh, $\epsilon=118\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 400nm (sh, $\epsilon=145\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); MeOH, $\lambda_{\text{max}}=739\text{nm}$ ($\epsilon=133\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 650nm (sh, $\epsilon=130\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 400nm (sh, $\epsilon=180\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。

4.4.5.2.3 $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{N}_3)]^+$

調整した $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体のMeCNおよびMeOH溶液は緑色を呈した。各溶媒における吸収スペクトルをFig. 4.9.3およびTable 4.12 に各々示した。この錯体溶液のスペクトルでは、 $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{OH})]^+$ 錯体に類似したd-d遷移吸収帯と、LMCTによる比較的強い吸収が観測された (MeCN, $\lambda_{\text{max}}=757\text{nm}$ ($\epsilon=117\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 644nm (sh, $\epsilon=83\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 399nm (sh, $\epsilon=237\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); MeOH, $\lambda_{\text{max}}=731\text{nm}$ ($\epsilon=67\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 650nm (sh, $\epsilon=63\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 395nm (sh, $\epsilon=120\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。

4.4.5.2.4 $[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$

Cu(II)-TACPA錯体($[\text{Cu}(\text{tacpa})]^{2+}$)のアセトン/H₂O混合溶液を放置した結果、青緑色板状晶が析出した。この単結晶を用いたX線結晶構造解析によって、 $[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体が生成・単離されたことが明らかとなった。この錯体のORTEP図をFig. 4.10 に示した。また、結晶学データと中心金属周りの結合長、結合角をTable 4.13.1, 4.13.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

結晶中における $[\text{Cu}(\text{baaa})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体の配位構造は、BAAAの三級アミン窒素、3つ

のピリジン窒素、そしてacetamide基のカルボニル酸素が中心銅に配位した、N4O1の5座型配位であることが明らかとなった。従って錯体の立体構造は、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2)=2.008(9) Å, Cu-N(4)=2.051(9) Å, Cu-N(6)=2.11(1) Å) が平面三角形を形成し、そして軸方向にアミン窒素およびカルボニル酸素 (Cu-N(1)=2.000(8) Å, Cu-O(1)=1.968(7) Å, O(1)-Cu-N(1)=170.6(4)°) が配位した、歪んだ axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造 (N(2)-Cu-N(4)=132.7(4)°, N(2)-Cu-N(6)=114.5(4)°, N(4)-Cu-N(6)=108.2(4)°) であることが確認された。

4.4.5.2.5 銅(II)-TACPA, BAAA錯体における酸化還元電位

各種有機溶媒 (MeCN, MeOH) を用いた各錯体のCVにおける、各パラメーターを Fig. 4.12.1, 4.12.2 およびTable 4.15 に示した。

[Cu(tacpa)Cl]⁺ および[Cu(baaa)Cl]⁺ 錯体は、各溶媒中において可逆的な一電子酸化還元挙動(Cu⁺/Cu²⁺)を示した。また、各々の酸化還元電位(E_{1/2}) は、溶媒の種類によって変化した([Cu(tacpa)Cl]⁺, E_{1/2}=+0.016V(MeCN), -0.120V(MeOH) ; [Cu(baaa)Cl]⁺, E_{1/2}=-0.223V(MeCN), -0.280V(MeOH), (vs. Ag/Ag⁺))。

4.4.6 BAFA

4.4.6.1 配位子BAFAの同定

BAFAの合成反応は完全に進行せず、また、TLC上において副生成物が確認された。そこで、シリカゲルカラムや再結晶化による目的生成物の精製を試みたが、配位子 bafaの単離には至らなかった。

4.4.6.2 銅(II)-BAFA錯体の構造と性質

4.4.6.2.1 [Cu(bafa)](ClO₄)₂

アセトン／ヘキサン／トルエン混合溶媒中から析出した緑色結晶サンプルは、X線結晶構造解析の結果から[Cu(bafa)](ClO₄)₂・0.5C₆H₅CH₃であることが明らかとなった。この錯体のORTEP図をFig. 4.11 に示した。また、結晶学データと中心金属周りの結合長、結合角をTable 4.14.1, 4.14.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

結晶中における[Cu(bafa)](ClO₄)₂錯体の配位構造は、BAFAの三級アミン窒素、3つのピリジン窒素、そしてformamide基のカルボニル酸素が中心銅に配位した、N4O1の5座型配位であることが明らかとなった。従って錯体の立体構造は、3つのピリジン窒素 (Cu-N(2)=2.012(7) Å, Cu-N(3)=2.033(7) Å, Cu-N(4)=2.151(6) Å) が平面三角形を

形成し、そして軸方向にアミン窒素およびカルボニル酸素 (Cu-N(1)=1.987(7) Å, Cu-O(1)=1.939(6) Å, O(1)-Cu-N(1)=172.4(3)°) が配位した、歪んだ axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造 (N(2)-Cu-N(3)=131.2(3)° , N(2)-Cu-N(4)=115.7(2)° , N(3)-Cu-N(4)= 108.4(2)°) であることが確認された。

また、[Cu(bafa)Cl]⁺ 錯体溶液における酸化還元電位を測定した結果、MeCN 溶媒中においてのみ可逆的な一電子酸化還元挙動が観測された (E_{1/2} = -0.208 V (vs. Ag/Ag⁺))。

(Fig. 4.12.1, 4.12.2, Table 4.15)

4.5 考 察

4.5.1 Cu(II)-BBPA錯体の構造と性質

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発原料として得られるCu(II)-BBPA錯体種の有機溶媒中におけるスペクトル挙動はCu(II)-TPPAに類似しており、錯体の有機溶媒中における配位構造は単一では無く、歪んだtrigonal bipyramid 構造や、square pyramid 構造等の幾つかの構造種が平衡状態にあると考えられる。したがって、これらの錯体種の各々でd軌道の分裂状態が変化する為に、UV-visおよびESRスペクトルがブロード化して観測されたと考えられる。これに対して、アニオンが一分子配位して構造的により安定化した $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ は、溶液中でも配位構造が単一であり、吸収スペクトルにおいてd軌道の分裂による各遷移がより明確になったと考えられる。また $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体は、 CH_2Cl_2 溶媒中ではtrigonal bipyramid 型、MeOH 溶媒中ではsquare pyramid (或いはsquare planar) 型構造であることが確認され、溶媒によって大きく構造変化することが示唆された。このような挙動は、BBPA配位子の側鎖benzamide基が嵩高いために配位アニオン (Cl^-) と立体的反発が生じやすく、またMeOHのようなプロトン性溶媒中において芳香環相互作用が強く作用する為、trigonal bipyramid 型配位構造が不安定化されていると考えられる。

また、この錯体と OH^- , N_3^- との反応においては、側鎖benzamide-NHプロトンが脱離した $[\text{Cu}(\text{bbpa}^-)]^+$ 錯体が生成することが明らかとなった。これは、benzamide基のエノール型への異性化 ($-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})- \rightarrow -\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$) により、配位子内に非常に大きな共役系が形成されて負電荷を安定化することから、脱プロトン化し易い特性を有している為と考えられるが、 $[\text{Cu}(\text{bbpa}^-)]\text{ClO}_4$ 錯体の場合と同様、反応機構の詳細は不明である。

$[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体のCVでは、MeCN溶媒中において $E_{1/2} = -0.038\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+) に可逆的な酸化還元波が観測された。この電位を標準水素電極基準に換算すると $+0.452\text{V}$ であり、 $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ の酸化還元電位 ($E_{1/2} = +0.447\text{V}$ vs. NHE)⁶²⁾よりも更に高く、より低原子価状態 (Cu(I)) を安定化することが示唆された。

これに対して、MeOH溶媒中における酸化還元電位は -0.257V (vs. Ag/Ag^+) に観測された。また、酸化還元波の電位差(ΔE_p)が大きく準可逆的であることに加え、 $-1.0 \sim +1.0\text{V}$ において複数種の不可逆なピークが観測された。このように、溶媒によって錯体の電気化学的性質が変化した原因としては、溶液中における錯体の配位構造の違いが挙げられる。すなわち、 $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体の配位構造が、MeCN(および CH_2Cl_2) 溶媒中では trigonal bipyramid 型であるのに対して、MeOH 溶媒中では square pyramid

(或いは square planar) 型であることが確認されており、後者は錯体の配位構造を規制する側鎖置換基の影響力が小さい為に、構造的に自由度が高く、電位の変化に伴う構造変化や、一部Clの脱離反応等が起こり易くなっていると考えられる。

4.5.2 銅(II)-BBNA錯体の構造と性質

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ にBBNA配位子を反応させて得られたCu(II)-BBNA錯体は、 $[\text{Cu}(\text{tppa})]^{2+}$ 錯体や $[\text{Cu}(\text{bbpa})]^{2+}$ 錯体と異なり、吸収スペクトルにおいて分裂したd-d吸収帯が観測された。これは、配位子bbnaが側鎖置換基にアミド(C=O)部位をもたない為、錯形成する時に原料由来の H_2O 分子を取り込み、五配位型 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 錯体を形成していることを示唆している。

そして、この $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 錯体に小分子アニオン種 (Cl^- , N_3^- , OH^-)を反応させた際の吸収スペクトル変化から、錯体上においてこれらのアニオン分子を捕捉可能であることが明らかとなった。これらの生成錯体において、X線構造解析可能な単結晶が得られていないため、各錯体における配位構造の詳細は不明であるが、錯体溶液のESRスペクトルは全てブロードで、複数種のシグナルが重なりあって観測された。このことから、ピリジン環置換基による錯体の配位構造を規制する力が小さいために構造的に自由度が高く、また側鎖が立体的に嵩高いために錯体構造が歪みやすいと考えられる。

MeCN溶媒中における酸化還元電位($E_{1/2}$)は、 $[\text{Cu}(\text{bbna})\text{Cl}]^+$ 錯体で -0.271V 、 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体で -0.388V (vs. Ag/Ag^+) であり、 $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体 ($E_{1/2} = -0.038\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+)) と比べて非常に低い酸化還元電位を示した。このような錯体中心金属の電気化学的性質の違いは、側鎖置換基の電子的効果によるものと考えられる。すなわち、tppa,bbpaのアミド部位が電子吸引基であり、低原子価(Cu(I))を安定化するのに対して、bbnaのアミノ基は電子放出性である為に、高原子価(Cu(II))状態を安定化すると考えられる。

また、 $[\text{Cu}(\text{tppa})\text{Cl}]^+$, $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$, $[\text{Cu}(\text{bbpa})\text{Cl}]^+$ 錯体等の酸化還元電位にみられる溶媒効果とは逆に、 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体のMeOH溶媒中における酸化還元電位は、MeCN溶媒中に比べて高い値を示した(-0.305V (vs. Ag/Ag^+))。これは、吸収スペクトルに見られたように、 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体では溶媒の種類による配位構造に大きな違いがなく、むしろ側鎖の疎水性相互作用が極性溶媒 (MeOH)中において構造規制に強く機能して構造を歪ませる為、より低原子価状態を安定化し易くなったと考えられる。

4.5.3 銅(II)-BPCA錯体の構造と性質

一連のCu(II)-BPCA錯体におけるスペクトル挙動はCu(II)-BBPA錯体と類似してお

り、同様に小分子アニオン種 (Cl^- , N_3^-) と反応し、これらを捕捉可能であることが明らかとなった。特に $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$ 錯体が安定に単離され、錯体は trigonal bipyramid 型配位構造で、錯体内部の配位空間において N_3^- が end-on 型で単座配位していることが X 線結晶構造解析から明らかとなった。また側鎖置換基のアミド NH プロトンは約 2.8 Å で N_3^- の末端配位窒素原子と水素結合しており、配位安定化に寄与していると考えられる。しかし、本錯体の設計方針の要である、カルボニル基と配位小分子との相互作用（水素結合による安定化）については、解析結果において予想よりも遥かに離れて（約 4 Å）位置しており、直接の相互作用は出来ないと考えられるが、 H_2O 分子を介して水素結合ネットワークを形成し ($\text{O}(1) \cdots \text{O}(9) = 2.99 \text{ \AA}$, $\text{N}(9) \cdots \text{O}(9) = 3.50 \text{ \AA}$)、構造安定化に寄与していることが明らかとなった。

MeCN 溶媒中における酸化還元電位 ($E_{1/2}$) は、 $[\text{Cu}(\text{bpca})\text{Cl}]^+$ 錯体で +0.241 V、 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体で +0.090 V (vs. NHE) であり、 $[\text{Cu}(\text{bppa})\text{Cl}]^+$ 錯体 ($E_{1/2} = +0.174 \text{ V}$ (vs. NHE)) に近い酸化還元電位を示したが、Cu-bpca 錯体では溶媒の種類によって酸化還元電位が大きく変化しており、溶媒効果が顕著に見られた。このような酸化還元挙動の変化は、 $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体の結晶構造において H_2O 分子が、側鎖置換基および配位 N_3^- イオンと水素結合していることから明らかな様に、Cu-BPCA 錯体の構造や反応性をコントロールする上で、溶媒分子の種類や極性が重要な要因であることを示唆している。

4.5.4 銅(II)-TAPA 錯体の構造と性質

配位子 TAPA が 1.5HCl 塩として単離されたため、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ との錯形成反応において $[\text{Cu}(\text{tapa})]^{2+}$ （或いは $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ）錯体は単離できず、錯体溶液中において $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$ 錯体等の複数種が生成していることが吸収スペクトルから確認された (e.g. MeOH, $\lambda_{\text{max}} = 952 \text{ nm}$ ($\epsilon = 244 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 780 nm ($\epsilon = 196 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 657 nm ($\epsilon = 180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 444 nm ($\epsilon = 181 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)). しかし、 Cl^- , N_3^- , OH^- 等のアニオン種が 1 分子配位した各錯体が単離され、一連の三脚型四座配位子 (TPPA, BPPA, etc.) と同様に、銅単核錯体上において、一つの小分子を安定に捕捉可能であることが明らかとなった。

また、 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$ や $[\text{Cu}(\text{bbna})(\text{N}_3)]^+$ 錯体の吸収スペクトルは、MeOH 及び MeCN 溶媒中で共に相似していることから、配位子 TAPA が側鎖置換基にアルキル鎖を持たない為に、溶液中における錯体構造が溶媒効果による構造変化を起こさないと考えられる。しかしその一方で、 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体の結晶構造で確認されたように、錯体の立体的構造を規制する要因が小さくなったことから、錯体構造を安定化する上で、取り込

むアニオンの大きさ・形状に応じた配位構造の歪みを生じ易くなっていると考えられる。

Cu-TAPA-Cl錯体は、同じく電子放出性基を有するCu-BBNA-Cl錯体と比べて低い酸化還元電位を示した。これは、側鎖置換基のアルキル鎖をもたないtapaの方が、側鎖アミンの電子供与性がbbna比べて小さい為と考えられる。

4.5.5 銅(II)-TACPA錯体の構造と性質

Cu(II)-TACPA錯体の配位構造は、有機溶媒中における吸収スペクトルの類似性から、Cu(II)-TPPA錯体と同様にtrigonal bipyramid 型であると考えられ、有機溶媒中においてアニオン種と反応し、錯体反応場に取り込むことが、UV-visスペクトルより明らかとなった。しかし、MeOH溶媒中で調整した[Cu(tacpa)(OH)]⁺錯体や[Cu(tacpa)(N₃)]⁺錯体溶液を放置した場合、沈殿が析出し、またCu(ClO₄)₂・6H₂Oを出発原料として得られる錯体 ([Cu(tacpa)]²⁺) 溶液から単離された錯体が[Cu(baaa)]²⁺であることから、Cu(II)-TACPA錯体では側鎖アセトアミド基が加水分解され易いことが示唆された。

また、MeCNおよびMeOH溶媒中におけるCu(II)-TACPA-Cl錯体の酸化還元挙動は、Cu(II)-TPPA-Cl錯体と同様に低原子価状態が安定であり、溶媒効果によって電位が変化する事から、配位子TACPAが、錯体の配位構造を規制する機能を有している事が示唆された。さらに、Cu(II)-TPPA-Cl錯体と異なり、溶媒の種類によらずCVの可逆性が保たれていることから、置換基のアルキル鎖短くなったことによって、配位構造を不安定化する立体的要因が効果的に軽減されたと考えられる。

4.5.6 銅(II)錯体の酸化還元電位に及ぼす配位子の置換基効果

各種Cu(II)錯体の有機溶媒 (MeCN, MeOH) 中における酸化還元電位をFig. 4.12.1, 4.12.2 及びTable 4.15 に示した。これらの結果から、ピリジン環側鎖置換基の電子的効果及び、立体的効果が錯体中心金属の酸化還元挙動に大きく影響していることが明らかとなった。

電子放出性のamino基を側鎖に有するCu-L錯体(L=TNPA, BBNA, TAPA)では、錯体の配位子場分裂が大きくなる為に、最外殻電子数がd⁹のCu(II)状態が安定化され、逆に電子吸引性のamide基を有するCu-L錯体(L=TPPA, BBPA, TACPA)では、Cu(I)状態(d¹⁰)が安定化されて高いE_{1/2}を示すと考えられる。このことを裏付けるように、TAPA, BAAA, TACPAの各錯体を比較した場合、ピリジン環の amino 基が amide 基に置換さ

れると共に、より高い酸化還元電位を示している。更に、BAFA錯体とBAAA錯体、TACPA錯体とTPPA錯体の $E_{1/2}$ の比較 (BAFA>BAAA、TACPA>TPPA)から、アルキル鎖の違いによる側鎖amide基の電子吸引性は、formamide>acetamide>pivalamideの順に強くなっていると考えられる。

側鎖置換基の嵩高さを比較した場合、錯体の構造規制に寄与する疎水性相互作用、或いは立体反発がより強いもの程、高い酸化還元電位を示す(BBPA>TPPA)傾向があり、これらのamide基を側鎖に有する配位子では、溶媒の種類や極性等による影響（溶媒効果）をより顕著に受けやすいことが明らかとなった。

4.6 結 論

配位子の側鎖置換基の構成において、さらに様々な設計指針を打ち出し、より効果的な錯体反応場の構築を目指した。

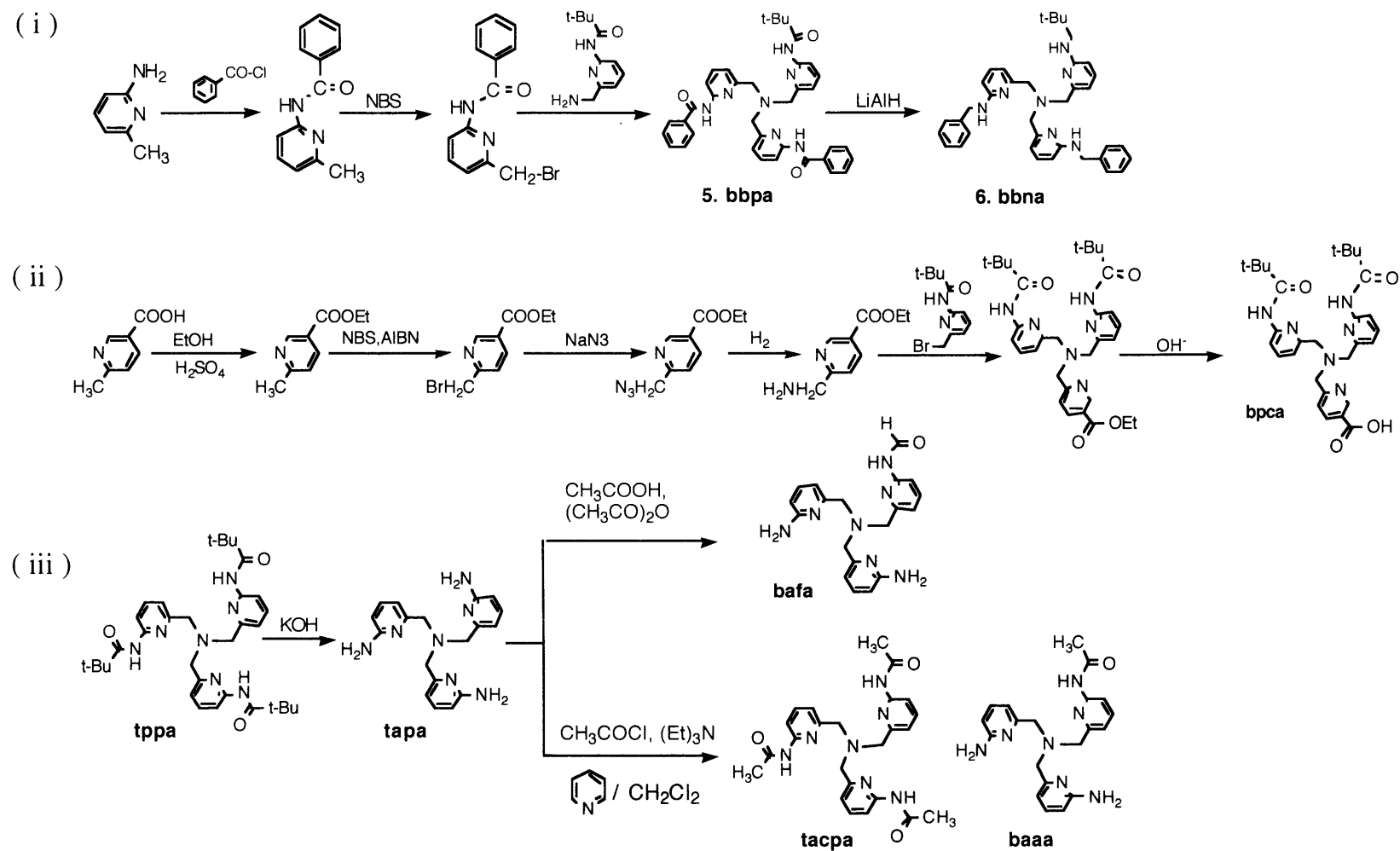
まず、Cu(II)-TPPAよりも錯体反応場を取り囲む側鎖が立体的に嵩高く、また錯体の配位構造規制に対する新たな要因として芳香環相互作用が期待される、benzamide基やbenzylamino基を導入した、非対称型新規配位子bbpaおよびbbnaを合成した。

また、ピリジン環6位のアミド基に代わる新たな水素結合基として、ピリジン環5位にcarboxyl基を導入した非対称型三脚型配位子(bpca)を新規に合成した。

さらに、側鎖pivalamide基を一つ取り除いた非対称型三脚型配位子BPPAに対して、置換基のアルキル鎖の炭素数を減らすことによって錯体中心金属近傍の配位空間の大きさをコントロールし、小分子の捕捉能力を比較・検討することを目的としてtapaおよびtacpaを合成した。

そして、これらの配位子を用いたCu(II)錯体を合成し、種々のアニオン種との反応性について検討・考察した結果、一連のCu(II)-L錯体は、それぞれ有機溶媒中において小分子アニオン種(Cl⁻, OH⁻, N₃⁻)と反応し、これらを錯体反応場に捕捉することが明らかとなった。中でも、BPCAやTAPAにおいて[Cu(L)(N₃)]⁺錯体が単離され、N₃⁻イオン一分子がend-on配位したtrigonal bipyramid型構造で非常に安定化していることが確認された。そして、側鎖にアルキル鎖を持たないTAPA錯体でさえ、複核化した例は一つも確認されなかったことから、一連の配位子がTPPAやBPPAと同様に、分子状酸素の捕捉に十分な反応場を構築する機能を有していることが明らかとなった。

また、各種スペクトルにおいて観測された、一連の錯体の配位構造の特徴として、MeCN, CH₂Cl₂等の非極性溶媒中では、trigonal bipyramid型構造が優位であるのに対して、極性の高いMeOH等のプロトン性溶媒中では、square pyramid（或いは、square planar）型に構造変化しやすく、特に側鎖置換基にamide部位を有し、置換基が大きいものほどこの傾向が顕著である事が明らかとなった。このような溶媒効果は錯体の酸化還元挙動にも影響を及ぼし、側鎖の電子的・立体的効果とも密接な関係にあることが明確になったことから、側鎖置換基を変化させることによって、錯体の反応性をコントロールすることが可能であることが明らかとなった。



Scheme 4.1 Synthesis of Ligands

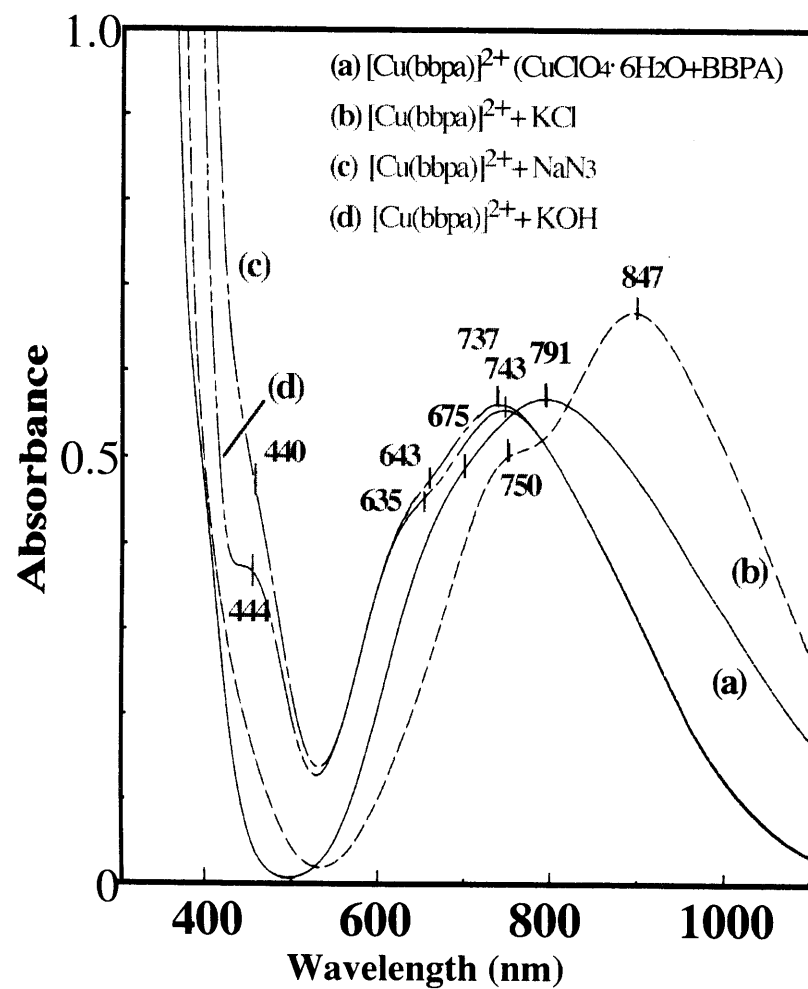


Fig. 4.1.1 UV-vis Spectra of Cu(II)-BBPA Complexes in MeCN

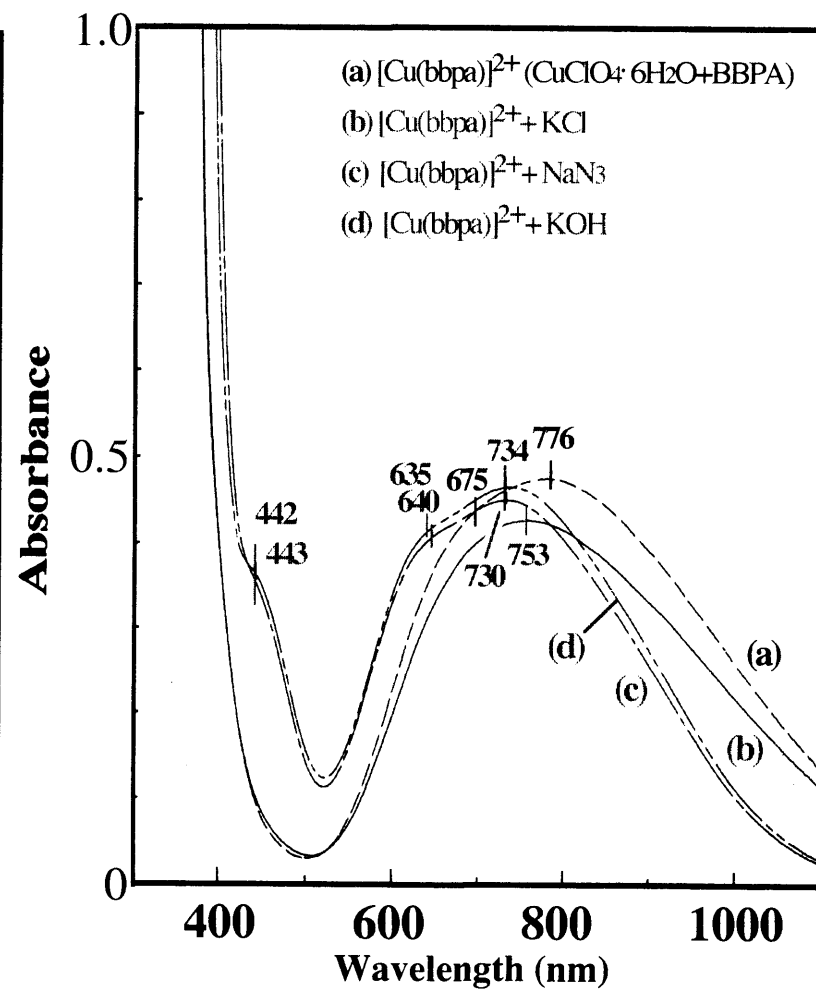


Fig. 4.1.2 UV-vis Spectra of Cu(II)-BBPA Complexes in MeOH

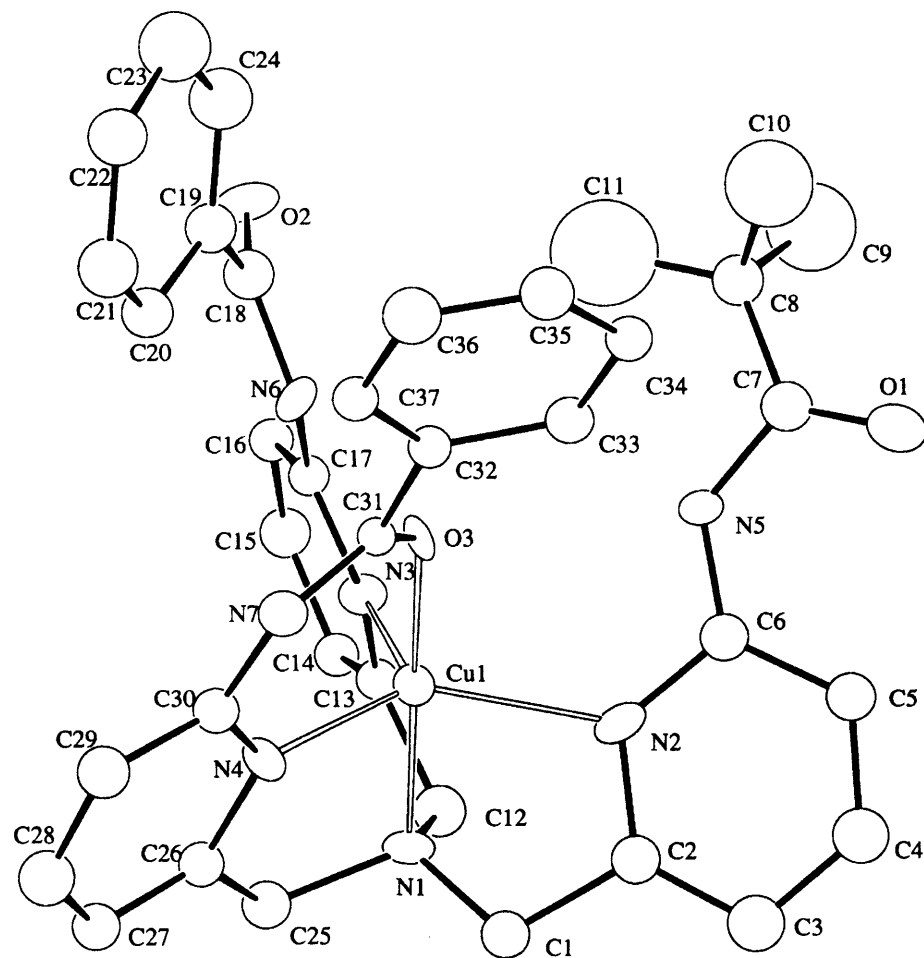


Fig. 4.2 ORTEP View of [Cu(bbpa)]⁺ Cation

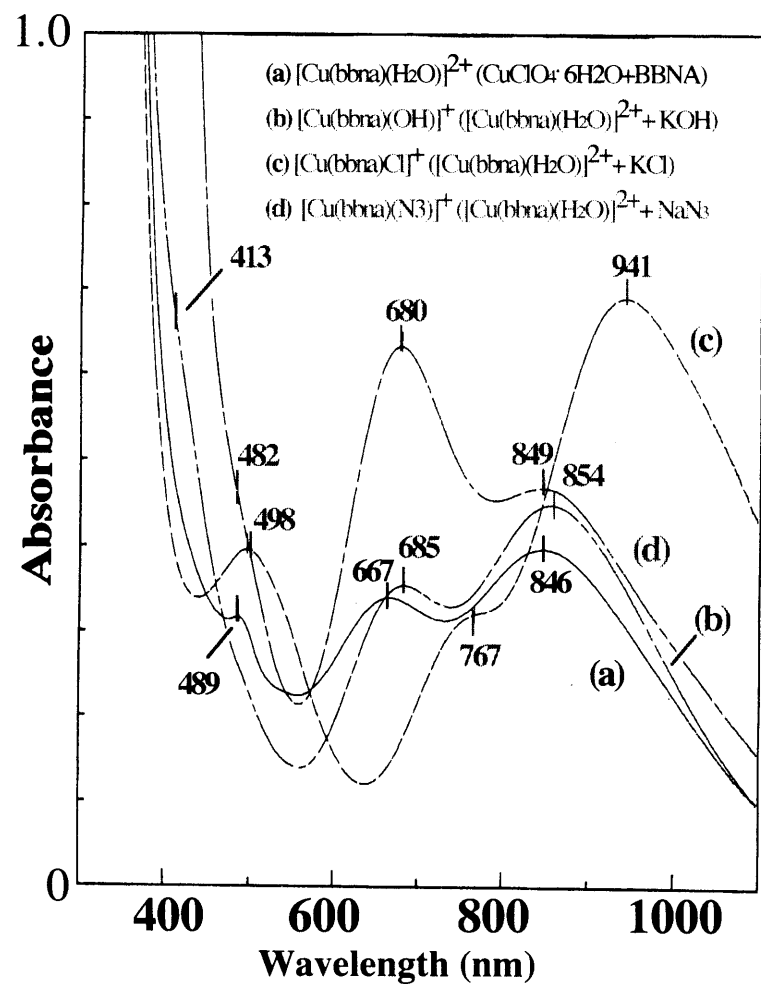


Fig. 4.3.1 UV-vis Spectra of Cu(II)-BBNA Complexes in MeCN

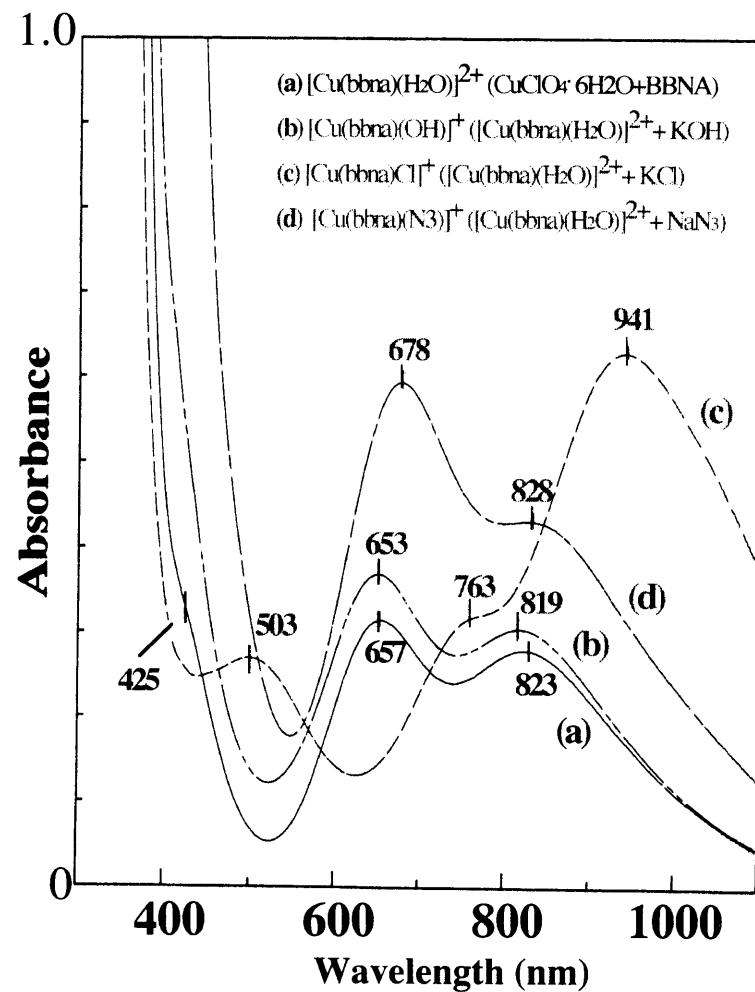


Fig. 4.3.2 UV-vis Spectra of Cu(II)-BBNA Complexes in MeOH

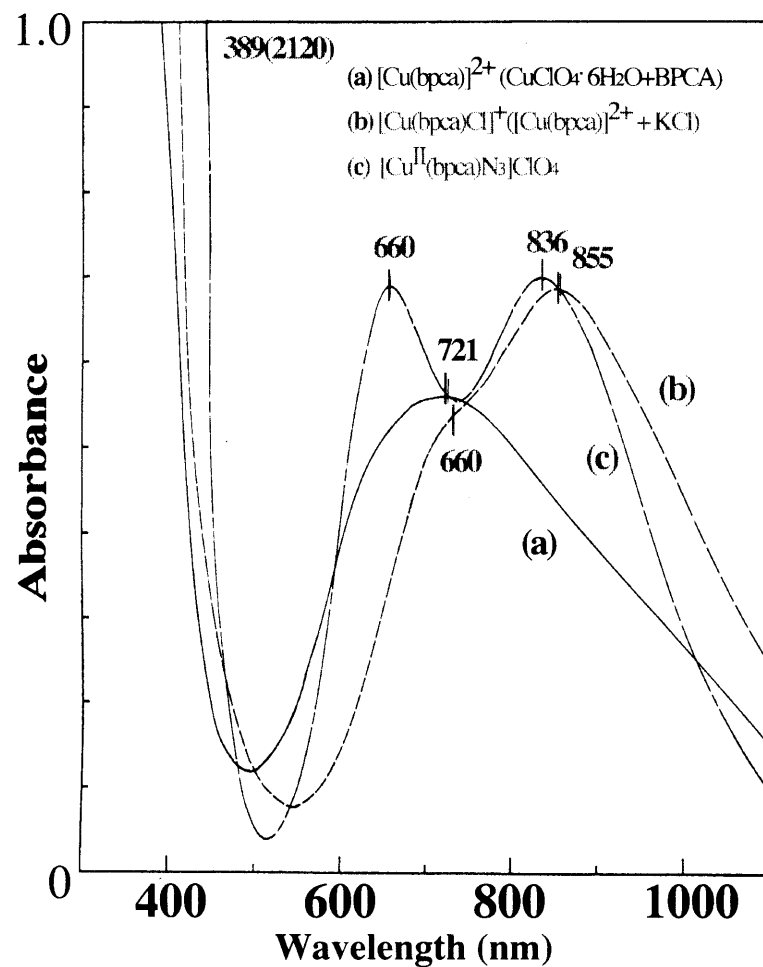


Fig. 4.4.1 UV-vis Spectra of Cu(II)-BPCA Complexes in MeCN

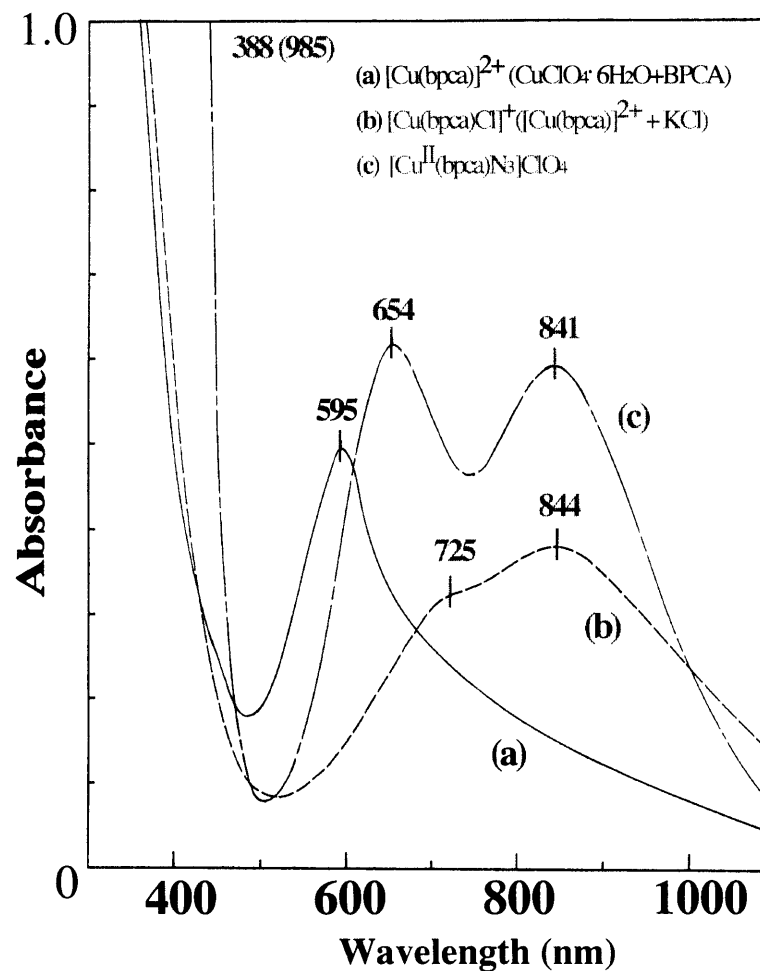


Fig. 4.4.2 UV-vis Spectra of Cu(II)-BPCA Complexes in MeOH

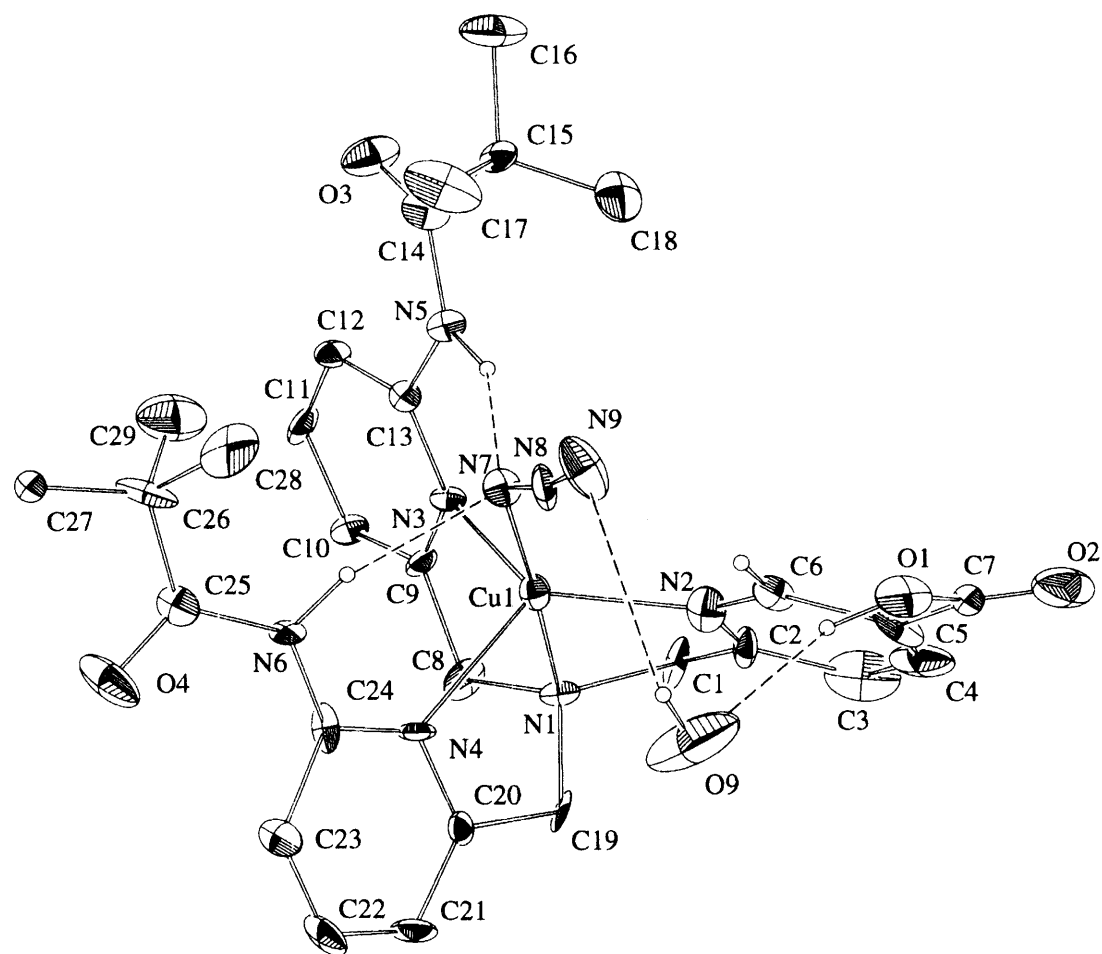


Fig. 4.5 Molecular Structure of $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{N}_3)]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

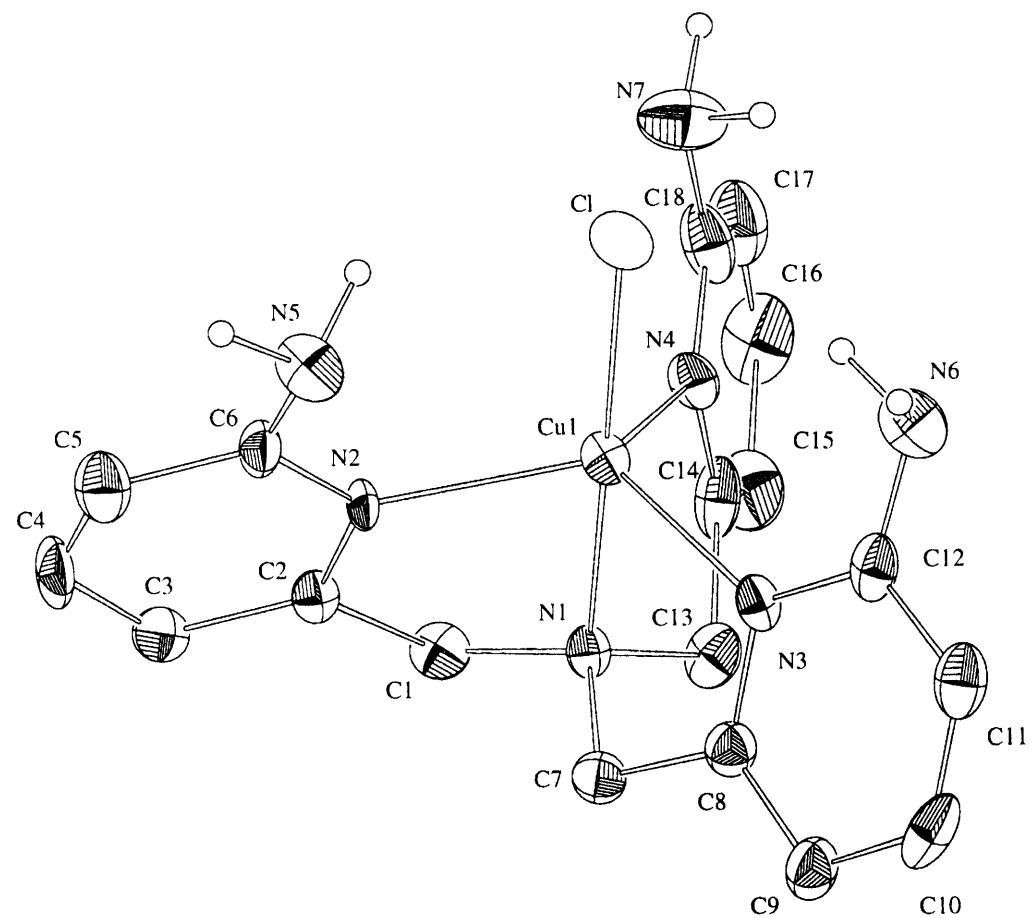


Fig. 4.6 ORTEP View of [Cu(tapa)Cl]⁺ Cation

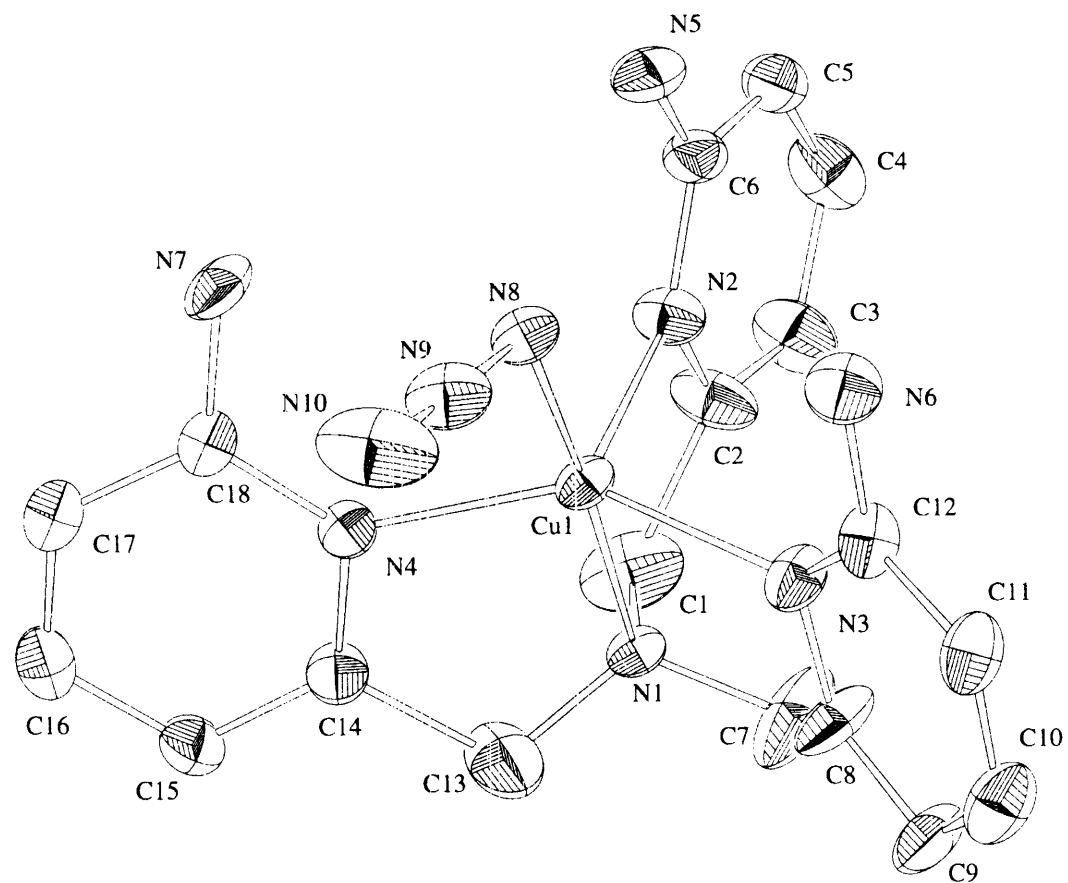


Fig. 4.7 ORTEP View of [Cu(tapa)(N₃)]⁺ Cation

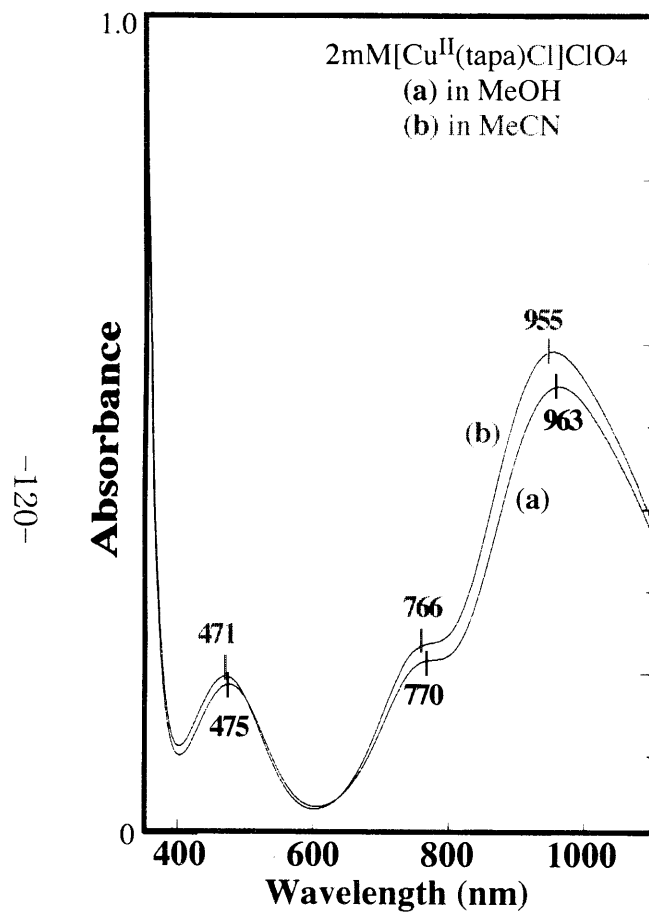


Fig. 4.8.1 UV-vis Spectra of [Cu(tapa)Cl]ClO₄ Complex

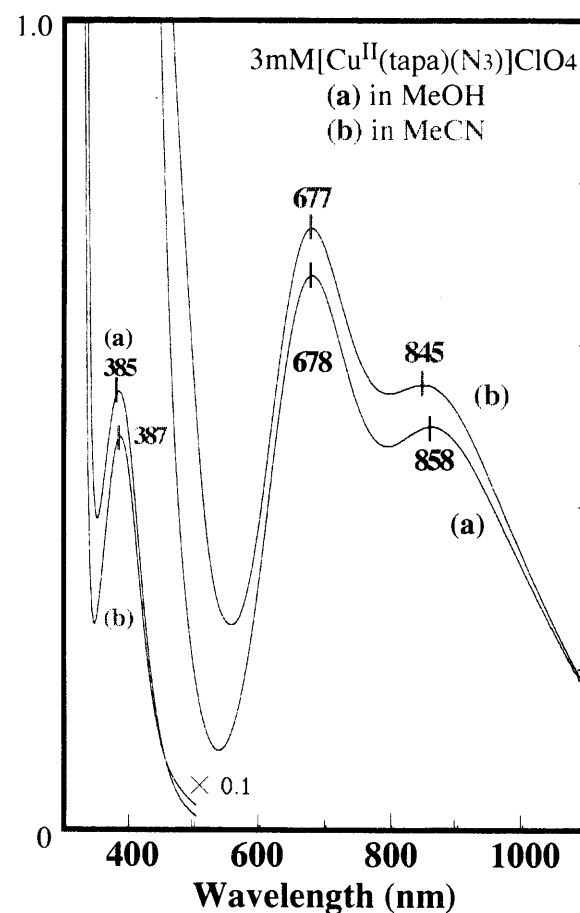


Fig. 4.8.2 UV-vis Spectra of [Cu(tapa)(N₃)]ClO₄ Complex

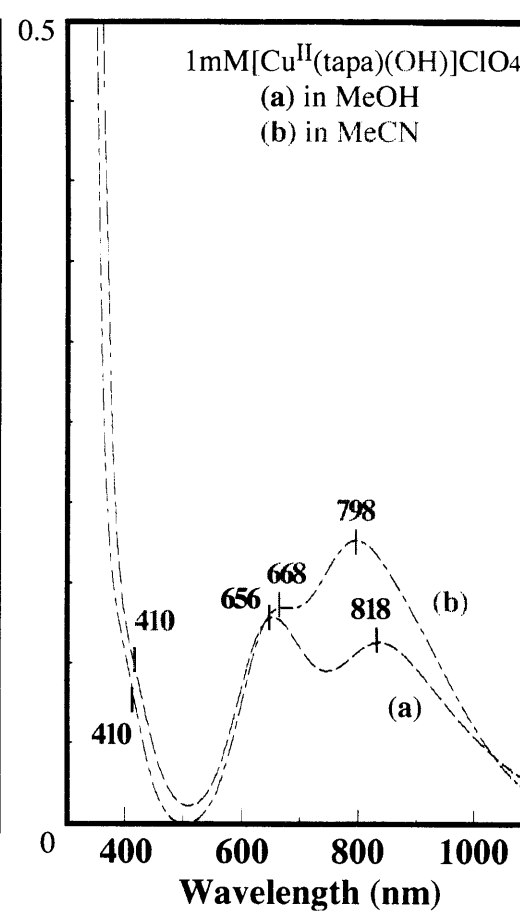


Fig. 4.8.3 UV-vis Spectra of [Cu(tapa)(OH)]ClO₄ Complex

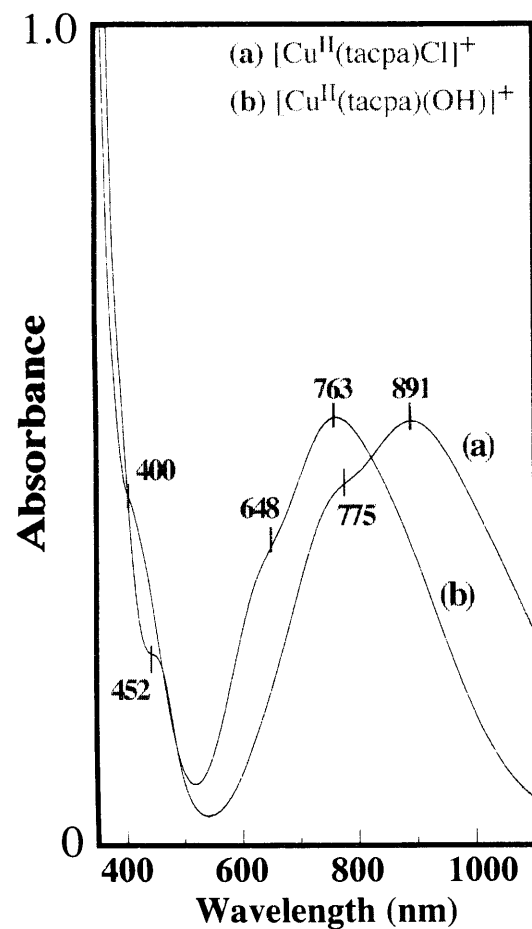


Fig. 4.9.1 UV-vis Spectra of Cu(II)-TACPA Complexes in MeCN

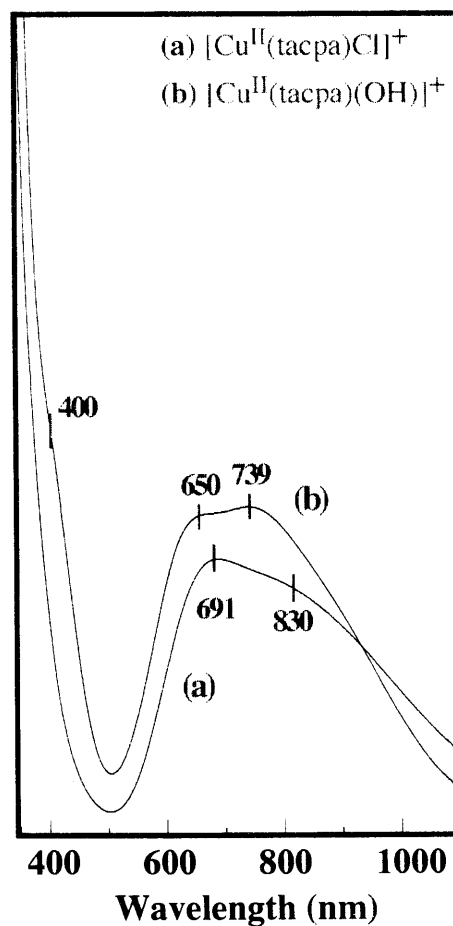


Fig. 4.9.2 UV-vis Spectra of Cu(II)-TACPA Complexes in MeOH

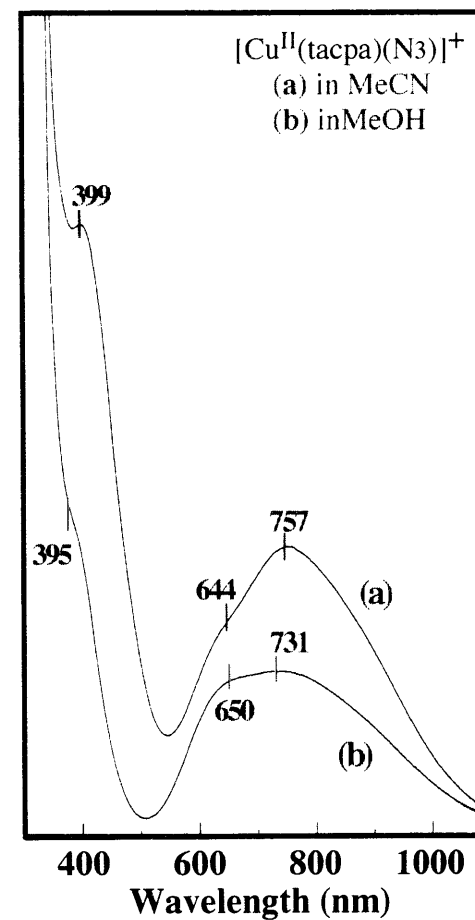


Fig. 4.9.3 UV-vis Spectra of $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{N}_3)]^+$

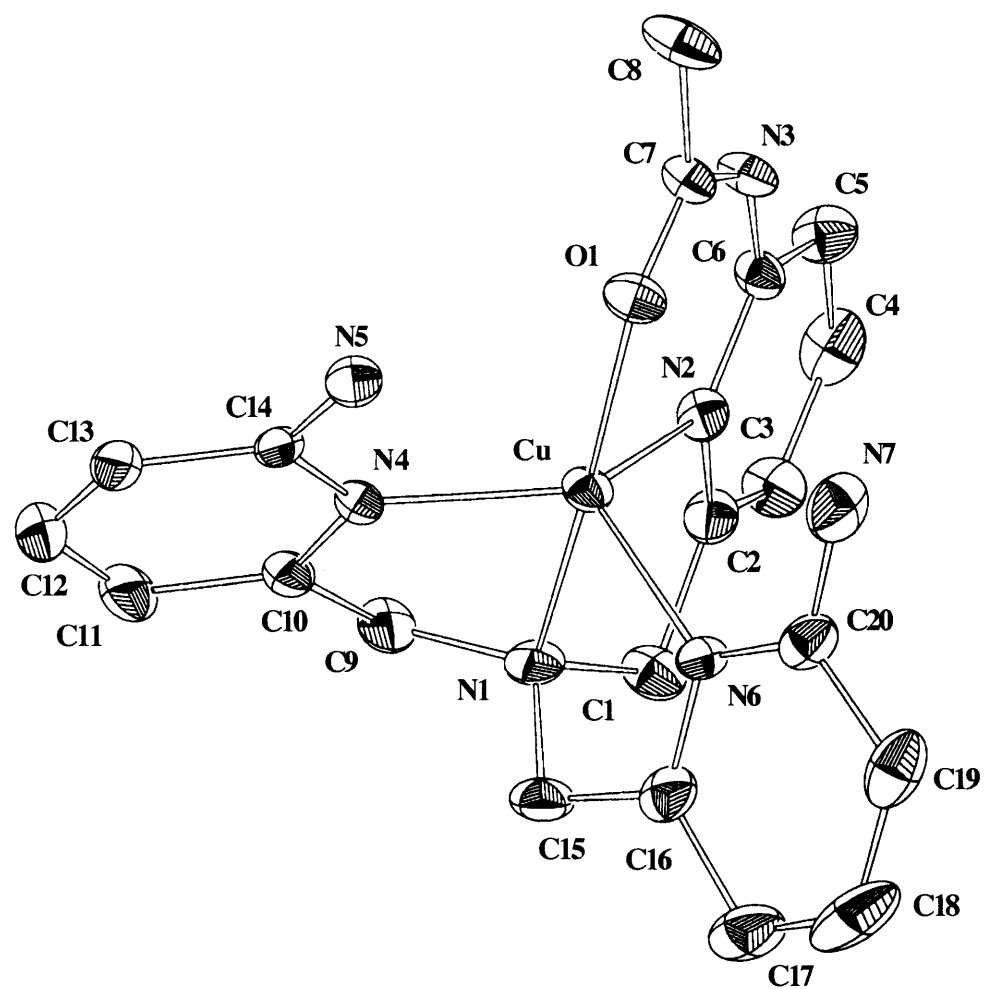


Fig. 4.10 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{baaa})]^{2+}$ Cation

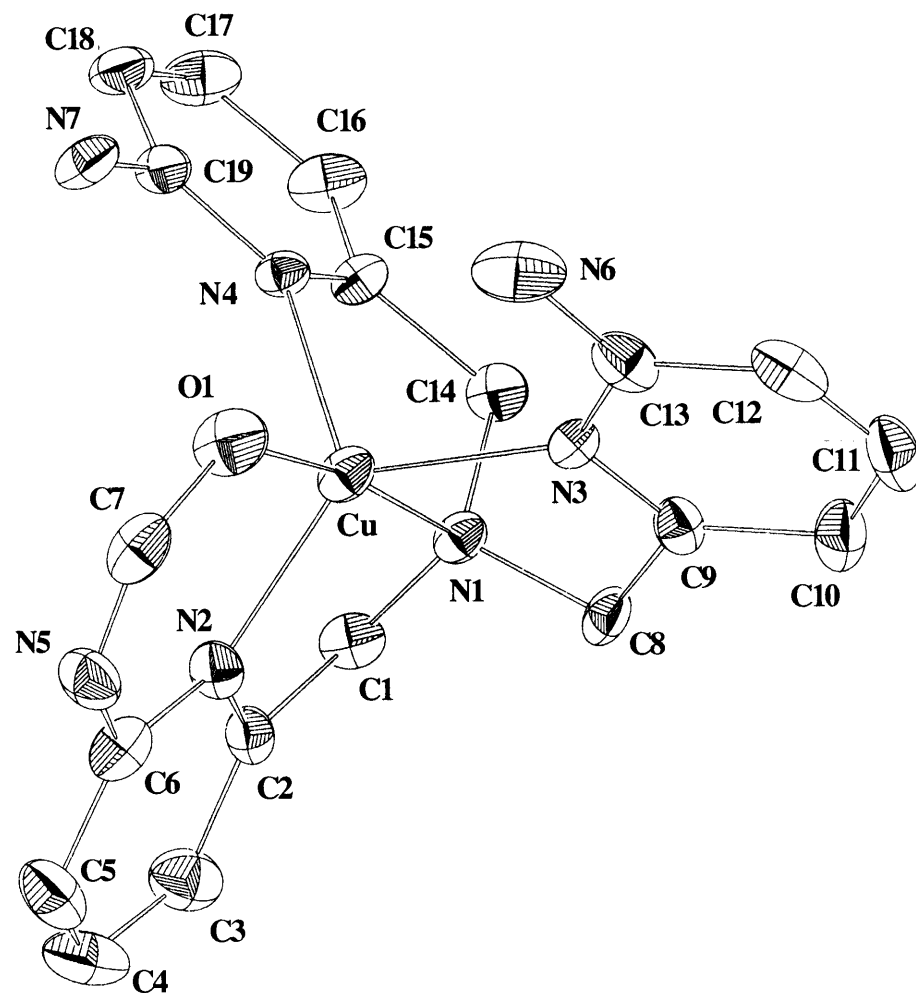


Fig. 4.11 ORTEP View of [Cu(bafa)]²⁺ Cation

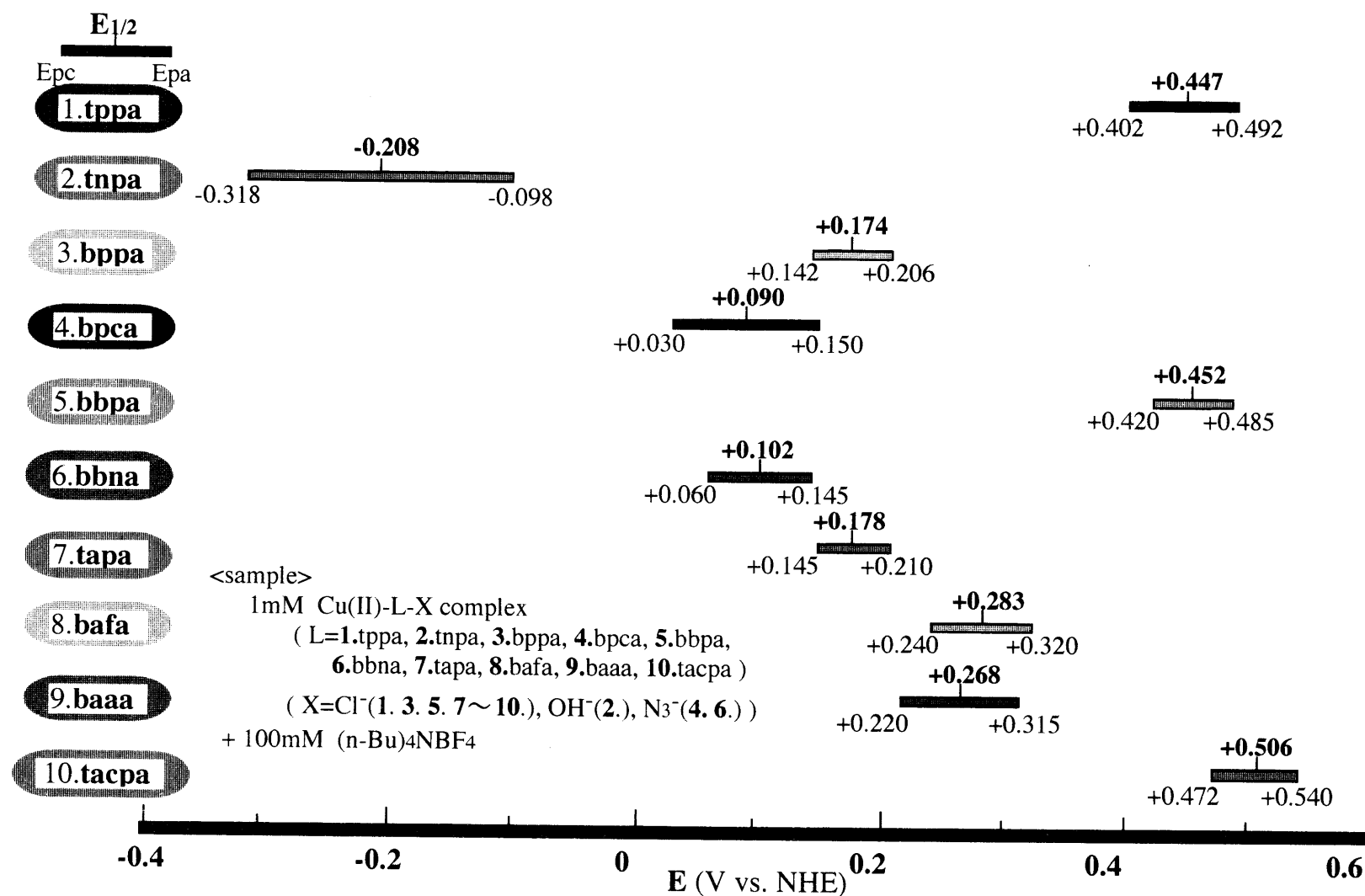


Fig. 4.12.1 Cyclic Voltammetry Data for Cu(II)-L Complexes in MeCN at Room Temperature

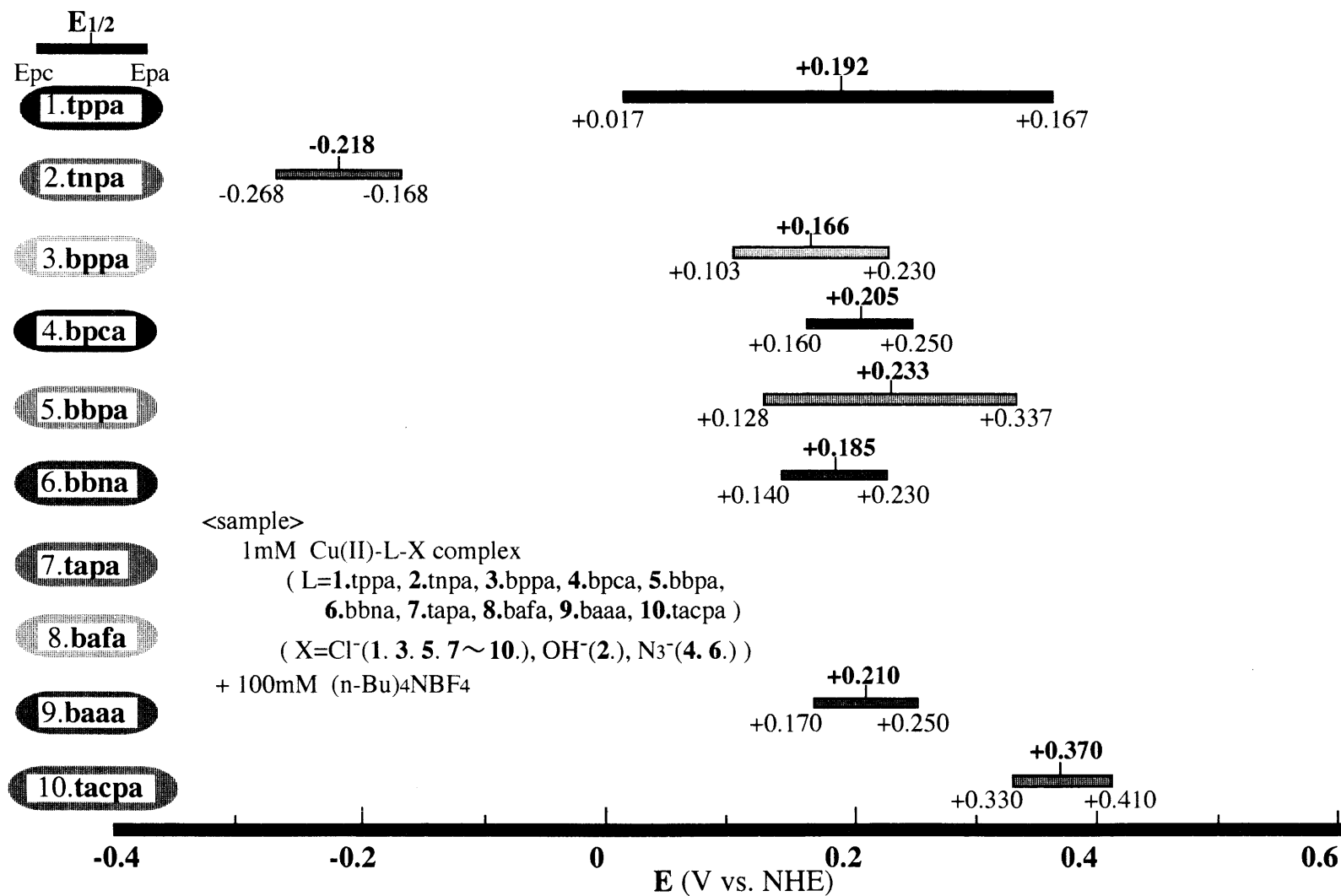


Fig. 4.12.2 Cyclic Voltammetry Data for Cu(II)-L Complexes in MeOH at Room Temperature

Table 4.1 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-BBPA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(bbpa)] ^{2+a} / MeCN	____ <i>b</i>	791(190), 675(sh,150)
/ CH ₂ Cl ₂	____ <i>b</i>	771(178), 667(sh,153)
/ MeOH	____ <i>b</i>	776(159), 675(sh,130)
[Cu(bbpa)Cl] ^{+a} / MeCN	____ <i>b</i>	893(224), 750(150)
/ CH ₂ Cl ₂	425(sh,123)	896(253), 746(170)
/ MeOH	____ <i>b</i>	753(143)
[Cu(bbpa)(N ₃)] ^{+a} / MeCN	440(173)	737(188), 643(sh,153)
/ CH ₂ Cl ₂	450(sh,130)	739(202), 637(sh,163)
/ MeOH	443(121)	730(151), 640(135)
[Cu(bbpa)(OH)] ^{+a} / MeCN	444(sh,124)	743(86), 635(sh,146)
/ CH ₂ Cl ₂	449(134)	739(208), 628(sh,167)
/ MeOH	442(sh,122)	734(156), 635(sh,138)

a Not isolated. *b* Not observed.Table 4.2 ESR Spectral Data for Cu(II)-BBPA Complexes^a

complex / solvent	ESR parameters
[Cu(bbpa)] ^{2+b} / CH ₂ Cl ₂	$g_{//} = 2.23$ ($A_{//} = 134$ G), $g_{\perp} = 2.08$
[Cu(bbpa)Cl] ^{+b} / CH ₂ Cl ₂	$g_{\perp} = 2.20$ ($A_{\perp} = 64$ G), $g_{//} = 2.00$ ($A_{//} = 82$ G)
/ MeOH	$g_{//} = 2.25$ ($A_{//} = 168$ G), $g_{\perp} = 2.06$
[Cu(bbpa ⁻)]PF ₆ / CH ₂ Cl ₂	$g_{//} = 2.21$ ($A_{//} = 136$ G), $g_{\perp} = 2.10$
/ MeOH	$g_{//} = 2.22$ ($A_{//} = 181$ G), $g_{\perp} = 2.07$

^a G denotes gauss. ^b Not isolated.

Table 4.3.1. Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(bbpa⁻)]PF₆

[Cu(bbpa ⁻)]PF ₆	
Formula	C ₃₇ H ₃₆ N ₇ O ₃ CuPF ₆
F.W.	835.25
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.4x0.5x0.5
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i> (#61)
<i>a</i> /Å	18.297(5)
<i>b</i> /Å	25.388(2)
<i>c</i> /Å	15.897(5)
<i>V</i> /Å ³	7384(2)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.502
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	3432
μ (Cu K α)/cm ⁻¹	19.30
Radiation	graphite monochromated Cu K α (λ =1.54178Å)
<i>T</i> /°C	21
2 θ _{max} /deg	120.1
No. of reflections measured	6085
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	1923
No. of Variables	496
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.117 ; 0.048

$$^a R = \sum |F_O| - |F_C| / \sum |F_O|.$$

$$R_w = [\sum w (|F_O| - |F_C|)^2 / \sum w |F_O|^2]^{1/2};$$

$$w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 4.3.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(bbpa⁻)]PF₆

[Cu(bbpa ⁻)]PF ₆	
Cu - O(3)	1.910(8)
Cu - N(1)	1.99(1)
Cu - N(2)	2.09(1)
Cu - N(3)	2.16(1)
Cu - N(4)	1.95(1)
O(3)-Cu-N(1)	175.4(4)
O(3)-Cu-N(2)	99.0(4)
O(3)-Cu-N(3)	103.2(4)
O(3)-Cu-N(4)	91.4(4)
N(1)-Cu-N(2)	80.2(5)
N(1)-Cu-N(3)	81.4(4)
N(1)-Cu-N(4)	86.2(5)
N(2)-Cu-N(3)	103.6(4)
N(2)-Cu-N(4)	136.3(4)
N(3)-Cu-N(4)	115.1(5)

Table 4.4 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-BBNA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(bbna)(H ₂ O)] ^{2+a} / MeCN	489(105)	846(132), 667(113)
/ MeOH	425(sh,117)	823(95), 657(106)
[Cu(bbna)(OH)] ^{+a} / MeCN	_____b	854(149), 685(118)
/ MeOH	_____b	819(103), 653(124)
[Cu(bbna)Cl] ^{+a} / MeCN	498(132)	941(230), 767(sh,106)
/ MeOH	503(91)	941(211), 763(108)
[Cu(bbna)(N ₃)] ^{+a} / MeCN	_____b	849(156), 680(211)
/ MeOH	_____b	828(145), 678(199)

^a Not isolated. ^b Not observed.

Table 4.5 ESR Spectral Data for Cu(II)-BBNA Complexes^a

complex / solvent	ESR parameters
[Cu(bbna)(H ₂ O)] ^{2+b} / MeOH	$g_{//} = 2.42$ ($A_{//} = 116$ G), $g_{//} = 2.25$ ($A_{//} = 136$ G), $g_{\perp} = 2.09$
[Cu(bbna)(OH)] ^{+b} / MeOH	$g_{\perp} = 2.25$ ($A_{\perp} = 116$ G), $g_{//} = 1.98$ ($A_{//} = 104$ G)
[Cu(bbna)Cl] ^{+b} / MeOH	$g_{\perp} = 2.25$ ($A_{\perp} = 103$ G), $g_{//} = 1.97$ ($A_{//} = 134$ G)
[Cu(bbna)(N ₃)] ^{+b} / MeOH	$g_{//} = 2.27$ ($A_{//} = 127$ G), $g_{\perp} = 2.10$

^a G denotes gauss. ^b Not isolated.

Table 4.6 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-BPCA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(bpca)] ²⁺ ^a / MeCN	— ^b	721(186)
/ MeOH	— ^b	565(165)
[Cu(bpca)Cl] ⁺ ^a / MeCN	— ^b	855(227), 725(sh, 179)
/ MeOH	— ^b	844(— ^c), 725(sh, — ^c)
[Cu(bpca)(N ₃)]ClO ₄ / MeCN	389(2120)	836(232), 660(229)
/ MeOH	388(985)	841(197), 654(206)

^a Not isolated. ^b Not observed. ^c Not assigned.

Table 4.7 ESR Spectral Data for Cu(II)-BPCA Complexes^a

complex / solvent	ESR parameters
[Cu(bpca)] ²⁺ ^b / MeOH	$g_{//} = 2.22$ ($A_{//} = 188$ G), $g_{\perp} = 2.06$
[Cu(bpca)Cl] ⁺ ^b / MeOH	— ^c
[Cu(bpca)(N ₃)]ClO ₄ / MeOH	$g_{\perp} = 2.22$ ($A_{\perp} = 102$ G), $g_{//} = 2.02$ ($A_{//} = 79$ G)
/ CH ₂ Cl ₂	$g_{\perp} = 2.21$ ($A_{\perp} = 100$ G), $g_{//} = 2.02$ ($A_{//} = 114$ G)

^a G denotes gauss. ^b Not isolated. ^c Not assigned.

Table 4.8.1. Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(bpca)(N₃)]ClO₄·4.5H₂O

[Cu(bpca)(N ₃)]ClO ₄ ·4.5H ₂ O	
Formula	C ₂₉ H ₄₅ N ₉ O _{12.5} CuCl
F.W.	818.73
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.1x0.3x0.4
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P2₁/a</i> (#13)
<i>a</i> /Å	17.478(3)
<i>b</i> /Å	9.773(1)
<i>c</i> /Å	22.388(5)
β /deg	102.92(2)
<i>V</i> /Å ³	3727(1)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.460
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1712.0
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	7.30
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073 Å)
<i>T</i> /°C	21
2 θ _{max} /deg	48.6
No. of reflections measured	6608
No. of reflections used [<i>I</i> >2.00 σ (<i>I</i>)]	2067
No. of Variables	475
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.107 ; 0.069

$$^a R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|.$$

$$R_w = [\sum w (\|F_o\| - \|F_c\|)^2 / \sum w \|F_o\|^2]^{1/2};$$

$$w = 4F_o^2 / \sigma^2(F_o)^2.$$

Table 4.8.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(bpca)(N₃)]ClO₄·4.5H₂O

[Cu(bpca)(N ₃)]ClO ₄ ·4.5H ₂ O	
Cu - N(7)	1.96(2)
Cu - N(1)	1.99(1)
Cu - N(2)	2.01(2)
Cu - N(3)	2.09(1)
Cu - N(4)	2.22(1)
N(7)-Cu-N(1)	176.4(7)
N(7)-Cu-N(2)	100.6(8)
N(7)-Cu-N(3)	95.3(6)
N(7)-Cu-N(4)	98.9(7)
N(1)-Cu-N(2)	82.7(8)
N(1)-Cu-N(3)	81.5(6)
N(1)-Cu-N(4)	80.6(7)
N(2)-Cu-N(3)	127.1(7)
N(2)-Cu-N(4)	120.0(7)
N(3)-Cu-N(4)	106.6(5)

Table 4.9 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(tapa)Cl]ClO₄·CH₃OH and [Cu(tapa)(N₃)]ClO₄

	[Cu(tapa)Cl]ClO ₄ ·CH ₃ OH	[Cu(tapa)(N ₃)]ClO ₄
Formula	C ₁₉ H ₂₅ N ₇ O ₅ CuCl ₂	C ₁₈ H ₂₁ N ₁₀ O ₄ CuCl
F.W.	565.90	540.43
Color	red	green
Crystal dimensions/mm	0.2x0.3x0.5	0.3x0.4x0.4
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> /Å	13.635(2)	11.104(2)
<i>b</i> /Å	11.965(1)	14.500(1)
<i>c</i> /Å	16.851(1)	14.272(1)
β /deg	110.676(8)	100.15(1)
<i>V</i> /Å ³	2572.0(4)	2261.9(4)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.462	1.587
<i>Z</i>	4	4
<i>F</i> (000)	1164	1108
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	11.00	28.81
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073Å)	graphite monochromated Cu K α (λ =1.54178Å)
<i>T</i> /°C	21	21
2 θ _{max} /deg	52.6	120.3
No. of reflections measured	5690	3738
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	1789	2049
No. of Variables	302	308
<i>S</i>	1.484	2.047
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.067; 0.062	0.068 ; 0.048

$$^a R = \sum \|F_O\| - \|F_C\| / \sum \|F_O\|, R_w = [\sum w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \sum w \|F_O\|^2]^{1/2}; w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 4.10 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tapa)Cl]ClO₄·CH₃OH
and [Cu(tapa)(N₃)]ClO₄

[Cu(tapa)Cl]ClO ₄ ·CH ₃ OH		[Cu(tapa)(N ₃)]ClO ₄	
Cu - Cl	2.257(3)	Cu - N(8)	1.967(6)
Cu - N(1)	1.990(8)	Cu - N(1)	2.003(6)
Cu - N(2)	2.156(9)	Cu - N(2)	2.082(7)
Cu - N(3)	2.15(1)	Cu - N(3)	2.064(6)
Cu - N(4)	2.16(1)	Cu - N(4)	2.177(7)
Cl-Cu-N(1)	179.2(3)	N(8)-Cu-N(1)	173.9(3)
Cl-Cu-N(2)	99.3(3)	N(8)-Cu-N(2)	96.2(3)
Cl-Cu-N(3)	100.5(3)	N(8)-Cu-N(3)	96.5(3)
Cl-Cu-N(4)	100.5(3)	N(8)-Cu-N(4)	104.2(3)
N(1)-Cu-N(2)	79.9(4)	N(1)-Cu-N(2)	82.7(3)
N(1)-Cu-N(3)	80.0(4)	N(1)-Cu-N(3)	81.3(3)
N(1)-Cu-N(4)	79.8(4)	N(1)-Cu-N(4)	79.7(3)
N(2)-Cu-N(3)	116.1(4)	N(2)-Cu-N(3)	145.5(3)
N(2)-Cu-N(4)	119.8(4)	N(2)-Cu-N(4)	105.9(3)
N(3)-Cu-N(4)	115.1(4)	N(3)-Cu-N(4)	101.8(3)

Table 4.11 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-TAPA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(tapa)Cl]ClO ₄ / MeCN	471(97)	770(sh,113), 955(281)
/ MeOH	475(92)	770(sh,105), 963(274)
[Cu(tapa)(OH)]ClO ₄ / MeCN	395(58)	663(135), 798(178)
/ MeOH	420(80)	656(127), 818(124)
[Cu(tapa)(N ₃)]ClO ₄ / MeCN	387(1620)	677(248), 845(184)
/ MeOH	385(1810)	678(229), 858(166)

Table 4.12 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-TACPA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(tacpa)Cl] ^{+a} / MeCN	452(sh, 79)	775(sh,140), 891(172)
/ MeOH	—— <i>b</i>	691(112), 830(sh, 100)
[Cu(tacpa)(OH)] ^{+a} / MeCN	400(sh, 145)	648(sh, 118), 763(173)
/ MeOH	400(sh, 180)	650(sh, 130), 739(133)
[Cu(tacpa)(N ₃)] ^{+a} / MeCN	399(237)	644(sh, 83), 757(117)
/ MeOH	395(sh, 120)	650(sh, 63), 731(67)

^a Not isolated. ^b Not observed.

Table 4.13.1. Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(baaa)](ClO₄)₂

[Cu(baaa)](ClO ₄) ₂	
Formula	C ₂₀ H ₂₃ N ₇ O ₉ CuCl ₂
F.W.	628.89
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.1x0.2x0.3
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> 1(#2)
<i>a</i> /Å	11.537(2)
<i>b</i> /Å	13.855(2)
<i>c</i> /Å	10.517(3)
α /deg	105.79(2)
β /deg	110.23(2)
γ /deg	91.66(1)
<i>V</i> /Å ³	1517.1300
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.401
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	654
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	9.50
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073 Å)
<i>T</i> /°C	21
2 θ _{max} /deg	51
No. of reflections measured	4912
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	4283
No. of Variables	370
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.126 ; 0.184

$$^a R = \Sigma \|F_O\| - \|F_C\| / \Sigma \|F_O\|. R_w = [\Sigma w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \Sigma w \|F_O\|^2]^{1/2}; w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 4.13.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(baaa)](ClO₄)₂

[Cu(baaa)](ClO ₄) ₂	
Cu - O(1)	1.968(7)
Cu - N(1)	2.000(8)
Cu - N(2)	2.008(9)
Cu - N(4)	2.051(9)
Cu - N(6)	2.11(1)
O(1)-Cu-N(1)	170.6(4)
O(1)-Cu-N(2)	89.4(3)
O(1)-Cu-N(4)	98.8(3)
O(1)-Cu-N(6)	104.8(4)
N(1)-Cu-N(2)	83.4(4)
N(1)-Cu-N(4)	81.9(4)
N(1)-Cu-N(6)	83.8(4)
N(2)-Cu-N(4)	132.7(4)
N(2)-Cu-N(6)	114.5(4)
N(4)-Cu-N(6)	108.2(4)

Table 4.14.1. Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(bafa)](ClO₄)₂·0.5C₆H₅CH₃

[Cu(bafa)](ClO ₄) ₂ ·0.5C ₆ H ₅ CH ₃	
Formula	C _{22.5} H ₂₅ N ₇ O ₉ CuCl ₂
F.W.	671.94
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.2x0.3x0.5
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c (#15)
<i>a</i> /Å	17.858(6)
<i>b</i> /Å	12.094(4)
<i>c</i> /Å	26.094(2)
β /deg	98.70(1)
<i>V</i> /Å ³	5570(2)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.602
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2752
μ (Cu K α)/cm ⁻¹	34.39
Radiation	graphite monochromated Cu K α (λ =1.54178Å)
<i>T</i> /°C	21
2 θ _{max} /deg	120.3
No. of reflections measured	4543
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	2132
No. of Variables	380
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.063 ; 0.061

$$^a R = \Sigma \|F_O\| - \|F_C\| / \Sigma \|F_O\|.$$

$$R_w = [\Sigma w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \Sigma w \|F_O\|^2]^{1/2};$$

$$w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 4.14.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(bafa)](ClO₄)₂·0.5C₆H₅CH₃

[[Cu(bafa)](ClO ₄) ₂ ·0.5C ₆ H ₅ CH ₃	
Cu - O(1)	1.939(6)
Cu - N(1)	1.987(7)
Cu - N(2)	2.012(7)
Cu - N(3)	2.033(7)
Cu - N(4)	2.151(6)
O(1)-Cu-N(1)	172.4(3)
O(1)-Cu-N(2)	89.7(3)
O(1)-Cu-N(3)	99.0(3)
O(1)-Cu-N(4)	104.0(2)
N(1)-Cu-N(2)	83.8(3)
N(1)-Cu-N(3)	82.4(3)
N(1)-Cu-N(4)	82.5(2)
N(2)-Cu-N(3)	131.2(3)
N(2)-Cu-N(4)	115.7(2)
N(3)-Cu-N(4)	108.4(2)

Table 4.15 Cyclic Voltammetry Data for [Cu(L)X]ClO₄ (L= tppa,tnpa, bppa, bpca, bbpa, bbna, tapa, bafa, baaa, tacpa ; X= Cl, N₃, OH) at Room Temperature

L(X)	Cu ⁺ / Cu ²⁺ (in MeCN)				Cu ⁺ / Cu ²⁺ (in MeOH)			
	<i>E</i> _{pa} (V)	<i>E</i> _{pc} (V)	<i>i</i> _{pa} / <i>i</i> _{pc}	<i>E</i> _{1/2} (V)	<i>E</i> _{pa} (V)	<i>E</i> _{pc} (V)	<i>i</i> _{pa} / <i>i</i> _{pc}	<i>E</i> _{1/2} (V)
1.tppa (Cl) ^a	+0.270	+0.180	0.95	+0.225	+0.145	-0.205	0.68	-0.030
2.tnpa (OH) ^a	-0.320	-0.540	— ^c	-0.430	-0.390	-0.490	0.99	-0.440
(Cl) ^b	-0.260	-0.320	0.97	-0.290	— ^d	— ^d	— ^c	— ^c
3.bppa (Cl) ^a	-0.016	-0.080	0.96	-0.048	+0.008	-0.119	— ^c	-0.056
4.bpca (N ₃) ^b	-0.340	-0.460	1.00	-0.400	-0.240	-0.330	1.00	-0.285
(Cl) ^b	-0.215	-0.282	0.92	-0.249	+0.255	+0.130	1.00	+0.193
5.bbpa (Cl) ^b	-0.005	-0.070	0.82	-0.038	-0.153	-0.362	— ^c	-0.257
6.bbna (N ₃) ^b	-0.345	-0.430	0.88	-0.388	-0.260	-0.350	0.87	-0.305
(Cl) ^b	-0.224	-0.317	0.90	-0.271	— ^d	-0.560	— ^c	— ^c
7.tapa (Cl) ^b	-0.280	-0.345	1.00	-0.313	— ^d	-0.490	— ^c	— ^c
8.bafa (Cl) ^b	-0.165	-0.250	0.93	-0.208	— ^d	-0.490	— ^c	— ^c
9.baaa (Cl) ^b	-0.175	-0.270	1.00	-0.223	-0.240	-0.320	0.93	-0.280
10.tacpa(Cl) ^b	+0.050	-0.018	1.00	+0.016	-0.080	-0.160	0.84	-0.120

^a V vs. Ag/AgCl. ^b V vs. Ag/Ag⁺. ^c Not assigned. ^d Not observed.

第5章 Cu(I)錯体における酸素捕捉・活性化反応

5.1 はじめに

呼吸によって体内に取り込まれた分子状酸素は、ある種の金属蛋白質に捕捉され、体内を巡って各部へと運搬された後、さらに別の金属蛋白質等によって活性化されて、様々な酸化的代謝反応に利用される。このような酵素は、その機能に応じて生体の至る所に存在しており、これらの遷移金属含有蛋白質における酸素捕捉・活性化機能に関する研究が、今日に至るまで数多くなされてきた¹⁾⁻⁴⁾。しかし、金属含有蛋白質の構造と機能の解析は、その巨大分子量のために困難な場合が多く、もう1つの研究方法として金属含有蛋白質における活性部位周辺構造の、特に中心金属の配位様式に着目し、これを低分子量の遷移金属錯体に置き換えたモデル錯体を合成して、より単純化された系内において、分子状酸素の活性化を試みる研究が、盛んに行われている^{5), 35), 36)}。

これまでに、酵素モデル錯体を用いた研究において、安定な酸素活性中間体を作り出し、これを構造解析する試みは、1973年にCollman等のピケットフェンス型鉄ポルフィリンによる研究³⁷⁾をはじめとして、ヘム鉄類の分野で多くの成果が報告されてきた⁶³⁾。また、銅含有酵素におけるモデル研究でも、K. D. Karlin 等³⁸⁾による複核銅 $\mu-\eta^1:\eta^1$ パーオキシ錯体や、北島等³⁹⁾のグループによる複核銅 $\mu-\eta^2:\eta^2$ パーオキシ錯体が、低温条件下（ $-80\sim-40^\circ\text{C}$ ）において構造解析され、これらは節足動物や軟体動物の酸素運搬蛋白質であるヘモシアニンの酸素結合様式を表わすモデル錯体として、オキシ型ヘモシアニンの構造解析³²⁾が成功する（1992年）まで論議的であった。最近では、W.G.Tolman等のグループによる $\mu-\eta^2:\eta^2$ パーオキシ錯体の研究において、架橋peroxideにおけるO-O結合の可逆的な解離反応が報告された⁴⁰⁾。

しかし、多くの銅含有酵素では、単核において酸素を捕捉・活性化しているにも関わらず、これまでその解析が困難なために具体的な捕捉・活性化機構については何ら明らかにされていない。先に述べた複核銅-パーオキシ錯体において、酸素と反応する前の出発錯体は単核銅(I)錯体であり、反応において酸素を架橋配位子として二核化している。K. D. Karlin 等の研究では、複核銅 $\mu-\eta^1:\eta^1$ パーオキシ錯体の前駆体として、end-on型単核銅スーパーオキシ種が生成していると報告されたが^{38), 41)}、非常に短寿命種のためにその構造解析等は成されていない。銅単核錯体においては、本研究グループと北島等のグループが、1994年に各々end-on型及び、side-on型のsuperoxide錯体^{42), 43)}の単離に初めて成功した。本研究の目的は、実際の酵素反応場を規範として独自に開発した、TPPAをはじめとする各種三脚型四座配位子(BPPA, BBPA, BBNA, BPCA, TACPA, TAPA)による単核銅錯体において、分子状酸素を錯体反応場に捕捉したCu(II)-

superoxide錯体を安定に単離し、その構造を明らかにすると共に、様々な条件下における各種銅錯体の反応性と、その錯体機能を比較・検討し、より高機能な錯体反応場を構築することにある。

5.2 実 験

5.2.1 測定

第5章において用いた種々の分光学的、物理化学的解析手法における、測定装置並びに解析法の概略を以下に記した。

5.2.1.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル

測定装置は、日本分光社製 JASCO-UVIDEK-660 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、濃度1~3mMの錯体溶液(4ml)を光路長 1 cmの石英セルに入れ、最大波長範囲1100 – 300nmの任意の領域を測定した。

5.2.1.2 温度可変によるスペクトル変化の測定

測定装置は、日本分光社製 JASCO-UVIDEK-660 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、温度可変装置を組み込むことによって、+25~80℃の任意の温度設定を行った。先端が 1 cm角石英セルの専用容器内において、濃度 1 – 10mMの錯体溶液(4ml)を調製し、波長領域1100 – 350nmの吸収スペクトルを測定した。

5.2.1.3 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

ESRスペクトルの測定には日本電子社製 JES-RE 1 X 電子スピン共鳴スペクトル測定装置を使用した。さらに、この装置の多モード空洞共振器内に、液体窒素／電熱ヒーターによる温度可変装置および大塚電子社製 MCPD-1000 検波器を接続した。サンプル溶液は、内径5mmφのESRサンプルチューブ（先端部分が石英）に入れて測定装置に取り付け、ESRスペクトルの測定と同時に、同じサンプルの吸収スペクトル(波長領域800–350nm)を、瞬間マルチ測光システムを用いて測定した。

5.2.1.4 核磁気共鳴 (¹H-NMR) スペクトル

¹H-NMRスペクトルの測定には、Varian 社製 VXR-300S スペクトロメーターを使用した。また、低温における測定を以下の様に行った。

測定装置のキャビティー内に窒素ガスを通気しながら、液体窒素および電熱ヒーターを用いて温度調整を行った。測定用サンプルは、CD₃ODを溶媒に用いて濃度 1 – 10mMの錯体溶液1mlを調整した。さらに、化学シフトの基準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を加え、 δ = 0–10ppmの領域について測定を行った。

5.2.1.5 X線結晶構造解析

サンプルは、一辺が0.1–0.5mmの大きさの単結晶を、内径5–7mmφのキャピラリーに密閉して用いた。酸素錯体の結晶は液体窒素によるガス冷却法により、-80℃の低温状態で測定した。格子定数は $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲内の適当な強度の回折点25個を用い、最小二乗法により精密化を行った。

強度測定にはEnraf Nonius社製四軸型自動X線回折装置CAD4-EXPRESSを用い、グラファイトで単色化したMoK α 線をX線源とし、50kV, 30~40mAにより行った。測定条件は、 ω - 2θ 走査法により、走査速度4 – 12°/min.で各反射ピークのバックグラウンド測定は前後5秒間であった。2時間毎に3個の標準反射を測定し、強度が減衰する場合においては decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し、Lorentz因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I_o \geq 3\sigma(I_o)$ の独立な反射を用いて解析を行った。

構造は重原子法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 、 $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + (0.002F_o)^2)$ である。

原子散乱因子は、International Tables for X-ray Crystallography Vol. IVに記載の値を用いた⁶⁶⁾。構造解析、精密化は構造解析プログラムSDP-MoIENにより行い、計算はmicro VAX3100コンピュータを用いた⁶⁷⁾。

5.3 合成・反応

5.3.1 各種Cu(I)-L錯体(L=TPPA,BPPA,BBPA,BBNA,BPCA,TAPA,TACPA)の合成とO₂との反応

第2・3・4章において合成した、種々の三脚型四座配位子を用いてCu(I)錯体を合成し、様々な条件下においてO₂との反応を行った。

5.3.1.1 Cu(I)-TPPA錯体

Ar雰囲気下において、蒸留精製した各種有機溶媒 (EtCN, MeOH, THF, CH₂Cl₂) 5 mlに TPPA 0.0065g (1.10×10^{-5} mol) および [Cu^I(MeCN)₄]ClO₄ 0.0033g (1.00×10^{-5} mol) を溶かし、室温で錯形成反応を行い、濃度2mMのCu(I)-TPPA錯体溶液を調整した。各有機溶媒(EtCN, MeOH, THF, CH₂Cl₂) 中において錯体溶液は黄色を呈し、室温条件下で完全に均一であったが、溶液を冷却 (-78℃) した際に、CH₂Cl₂溶媒からは白色の沈殿が生じた。

次に、この錯体溶液をドライアイス/メタノール浴に浸して、-78℃に冷却しながらO₂ガスを数秒間通じた。Cu(I)-TPPA錯体とO₂との反応に伴って溶液は緑色に変化した。この反応における吸収スペクトル変化を追跡すると共に、反応の前後におけるESRスペクトルを測定した。更に、サンプルを-80℃から+25℃まで温度変化させ、各段階における吸収スペクトルを測定した。

Ar雰囲気下において、濃度20mMのCu(I)-TPPA錯体溶液 (/MeOH, 5ml) を調製した。この溶液を-80℃に冷却しながらO₂ガスを5～10秒間通気して反応を行った後、保冷しながら (あるいは冷蔵庫内で) 放置して結晶化を行った。数ヵ月 (冷蔵庫内では数日) 後、この緑色溶液から[Cu^{II}(tppa)(O₂)]ClO₄錯体の緑色板状結晶が析出し、これを用いてX線結晶構造解析を行った。

同様に、プロピオニトリル溶媒5mlを用いて濃度10mMの銅(I)-TPPA錯体溶液を調製した。次に、この錯体溶液にO₂を通気して冷蔵庫内で放置した結果、[Cu^{II}(tppa)]ClO₄錯体の濃緑色板状結晶が析出した。この結晶サンプルを用いて、X線結晶構造解析を行った。

また、溶媒にCD₃OD (TMS 5% 含有)を用い、減圧脱気した5mmφNMRサンプル管内において、Cu(I)-TPPA錯体溶液1ml (濃度10mM) を調製した。次に、このサンプル溶液をドライアイス/メタノール浴(-78℃)下で冷却しながら、一旦開封してO₂ガスを吸入させた後、再び密閉して1時間反応を行った。反応の前後における錯体溶液 (-80℃)

の¹H-NMRスペクトルを測定した。さらに、反応後のサンプルの温度を徐々に昇温させ、温度変化 (-60, -40, -20, +1, +21℃)による¹H-NMRスペクトルの変化を追跡した。

5.3.1.2 Cu(I)-BPPA錯体

Arガスを通気したUV-visスペクトル低温測定用セル内において、蒸留精製した各種有機溶媒 (EtCN, MeOH) 4mlに、配位子BPPA 0.0042g (8.6×10^{-6} mol) および [Cu^I(MeCN)₄]PF₆ 0.0029g (7.9×10^{-6} mol) を加え、室温において反応させた。配位子BPPAがCu(I)イオンに錯形成すると共に、溶液は黄色に変化した。次に、この2mM Cu(I)-BPPA錯体溶液をドライアイス／メタノール浴下で-78℃に冷却し、O₂ガスを数秒間吹き込んだ。Cu(I)-BPPA錯体とO₂との反応に伴って溶液は緑色に変化し、このときの吸収スペクトルにおける経時変化を観測した。さらに、この反応溶液を一旦室温に戻し、再び-80℃に冷却して吸収スペクトルの測定を行った。また、この反応における錯体溶液のESRスペクトル (77K) の測定を行った。

MeOH溶媒を用いた反応溶液を室温で放置した結果、[Cu(bppa)(OH)]PF₆錯体の緑色板状晶が析出し、この結晶サンプルを用いてX線結晶構造解析を行った。

5.3.1.3 Cu(I)-BBPA錯体

Ar雰囲気下において、蒸留精製した各種有機溶媒 (EtCN, MeOH) 5 ml に、BBPA 0.0104g (1.65×10^{-5} mol) 及び [Cu^I(MeCN)₄]PF₆ 0.0056g (1.5×10^{-5} mol)を溶かして、橙色の3mMCu(I)-BBPA錯体溶液を調製した。次に、この溶液をドライアイス／メタノール浴下で-78℃に冷却しながらO₂を数秒間吹き込んだ。錯体と酸素との反応に伴って溶液は徐々に緑色に変化し、そのUV-visおよびESRスペクトルにおける経時変化を追跡した。また、反応終了後の錯体溶液を室温まで昇温させた後、再冷却して各種スペクトルの測定を行った。

更に、MeOH溶媒を用いた反応溶液を室温で放置した結果、[CuII(bbpa)]PF₆錯体の濃緑色板状結晶 0.012gを得た。この結晶サンプルを用いて、X線結晶構造解析を行なった。

5.3.1.4 Cu(I)-BBNA錯体

Ar置換した蒸留MeOH (またはEtCN) 5mlに、BBNA 0.0097g (1.65×10^{-5} mol) 及び、[Cu^I(MeCN)₄]PF₆ 0.0056g (1.5×10^{-5} mol) を溶かし、濃度3mMのCu(I)-BBNA錯体溶液を調製した。次に、この溶液をドライアイス／メタノール浴 (-78℃)に浸しながら

らO₂を数秒間吹き込んだ。錯体と酸素との反応の進行に伴って、溶液は橙色から緑色に変化した。反応におけるUV-vis, ESRスペクトル変化を測定した。さらに、低温における反応が終了した溶液を室温まで昇温させた後、再冷却して各種スペクトルの測定を行った。

更に、濃度10mMで同様に調整して反応を行った錯体溶液に、過剰量のEDTAを加えて室温で1日攪拌した。この溶液をエバポレーターで乾固させた後、水/ジクロロメタンにより配位子のみを有機相に抽出した。集めた抽出液をエバポレーターで乾固して、黄褐色固形物を回収した。この固体サンプルについて、¹H-NMRスペクトルの測定を行った。

5.3.1.5 Cu(I)-BPCA錯体

Ar雰囲気下において、蒸留精製したMeOH 5mlに、BPCA 0.0028g(5.5×10^{-6} mol)及び、[Cu^I(MeCN)₄] PF₆ 0.0019g (5.0×10^{-6} mol)を溶かして1mM Cu(I)-BPCA錯体溶液を調製した。次に、この溶液を-78℃(ドライアイス/メタノール浴)に冷却し、O₂を数秒間吹き込んで反応を行なった。酸素を吹き込んだ直後、錯体溶液は即座に黄色から黒褐色に変化し、続いてゆっくりと緑色に変化した。また、同様の反応をEtCN溶媒中で行った場合、反応溶液は黄色から緑色に徐々に変化し、MeOH溶媒中とは異なる挙動が観測された。これらの反応溶液について、UV-visおよびESRスペクトル変化の測定を行い、さらに、この反応溶液を室温で1時間放置して、低温における生成錯体を分解させた後、再冷却して各種スペクトルの測定を行った。

5.3.1.6 Cu(I)-TACPA錯体

Ar雰囲気下において、蒸留精製したMeOH (或いはEtCN) 5ml に、tacpa 0.0055g (1.2×10^{-5} mol)及び [Cu^I(MeCN)₄]PF₆ 0.0037g (1.0×10^{-5} mol)を溶かして室温で錯形成反応を行い、濃度2mMの黄色Cu(I)-TACPA錯体溶液を調整した。次に、この錯体溶液をドライアイス/メタノール浴に浸して、-78℃に冷却しながらO₂ガスを数秒間通じた。Cu(I)-TACPA錯体とO₂との反応に伴って溶液は緑色に変化した。この反応における吸収スペクトル変化を追跡すると共に、反応の前後におけるESRスペクトルを測定した。EtCN溶媒中においては低温条件下では変化が見られなかったため、更に、サンプルを-10℃まで温度変化させ、反応溶液が黄色から緑色に変化した後に、再冷却して各種スペクトルを測定した。さらに、反応溶液を室温で1時間放置して低温における生成錯体を分解させた後、これを再冷却して各種スペクトルの測定を行った。

同様に、EtCN溶媒5mlを用いて濃度10mMの錯体溶液を調製し、O₂を通気して冷蔵庫

内で放置した結果、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tacpa})]\text{PF}_6$ 錯体の濃緑色板状結晶が析出した。この結晶サンプルを用いてX線結晶構造解析を行った。

5.3.1.7 Cu(I)-TAPA錯体

Ar雰囲気下において、蒸留精製したMeOH（或いはEtCN）5ml に、tapa 0.0022g (5.5×10^{-6} mol) 及び $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ 0.0019g (5.0×10^{-6} mol) を溶解して室温で錯形成反応を行い、濃度1mMのCu(I)-TAPA錯体溶液を調整した。次に、この錯体溶液をドライアイス/メタノール浴に浸して、 -78°C に冷却しながら O_2 ガスを数秒間通じた。Cu(I)-TACPA錯体と O_2 との反応に伴って溶液は淡黄色から黄褐色に変化した。この反応における吸収スペクトル変化を追跡すると共に、反応の前後におけるESRスペクトルを測定した。さらに、この反応溶液を室温まで昇温すると、生成錯体の分解に伴う黄褐色から青色への変化が観測された。この青色溶液を再冷却して、各種スペクトルの測定を行った。

また、蒸留EtOH溶媒を用いて調整した濃度2mMのCu(I)-TAPA錯体に、 -80°C において $^{16}\text{O}_2$ （または $^{18}\text{O}_2$ ）を反応させた後、Arレーザー（ $\lambda_{\text{ex}}=514.5\text{nm}$ ）を用いて共鳴ラマンスペクトルの測定を行った。

5.3.1.8 Cu(I)-TPPA錯体における O_2 の可逆的脱着反応

蒸留精製したメタノール/THF/プロピオニトリルの4 : 3 : 3 混合溶媒を用いて、銅(I)-TPPA錯体溶液1ml（濃度10mM）を5mmφESRサンプル管内で調製した。このサンプル管を測定装置に取り付け、さらに真空ポンプおよび O_2 、COのガスボンベを、2つの三方コックを介して接続した。そして、低温状態（ -80°C ）で O_2 ガスを吸入させてCu(I)錯体との反応を行った後、サンプルを一旦凍結（ -110°C ）して減圧脱気を行い、続いて -80°C でCOガスを吸入させた。凍結と脱気を繰り返し行い、 O_2 ガスとCOガスを交互に吸入させ、反応に伴う吸収スペクトル変化を観測した。

5.3.2 結 果

5.3.2.1 Cu(I)-TPPA錯体と酸素との反応

Cu(I)は最外核電子数 d^{10} であるため、Cu(II) (d^9) 錯体に特徴的な500nmより長波長側のd-d遷移吸収帯は観測されず、Cu(I)-TPPA錯体溶液は黄色で、そのESRスペクトルも不活性であった。

Cu(I)-TPPA錯体は、溶媒の種類によらず常温において酸素と鋭敏に反応し、即座に緑色のCu(II)-TPPA錯体に変化する。また、固体状態においても同様の変化が見られた。

MeOH溶媒を用いて調製した銅(I)-TPPA錯体溶液に、 -80°C において O_2 ガスを通じると、速やかに反応して溶液が黄色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトル変化を、Fig. 5.1 およびTable 5.1.1 に各々示した。反応後の錯体溶液のスペクトル(Fig.5.1 (b)) には、Cu(II)-TPPA錯体に特有の二つの吸収極大を有するd-d遷移吸収帯 ($\lambda_{\text{max}}=657\text{nm}$ ($\epsilon=110\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 803nm ($\epsilon=117\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) が観測され、酸素によって錯体中心がCu(II)へ酸化されたことが示された。また、スペクトルにはLMCTと考えられる肩吸収が見られた($\lambda_{\text{max}}=315\text{nm}$ (sh, $\epsilon=4000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。そして、このサンプルを -130°C に冷却・凍結してESRスペクトルを測定した結果、反応前のCu(I)-TPPA錯体と同様に不活性であることから、これが $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tppa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体であることが示唆された。また、サンプル溶液の吸収スペクトルは、 -80°C から $+25^{\circ}\text{C}$ の温度変化に対してほぼ可逆的な変化を示した (25°C , $\lambda_{\text{max}}=441\text{nm}$ ($\epsilon=130\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 740nm ($\epsilon=125\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))。

MeOH溶媒中で調製した銅(I)-TPPA錯体溶液に、酸素を -80°C で反応させた後、数ヵ月間保冷しながら放置して緑色板状結晶を得た。この結晶サンプルのX線結晶構造解析を行った結果、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tppa})(\text{O}_2)]\text{ClO}_4$ 錯体であることが明らかとなった。錯体のORTEP図をFig. 5.2 に示した。また、結晶学的データおよび中心金属周りの結合長、結合角を、Table 5.2.1, 5.2.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

錯体の配位構造は、中心銅イオンにTPPAの三級アミン窒素および3つのピリジン窒素に加えて、二原子酸素分子 ($\text{O}(1)-\text{O}(2)=1.235(9)\text{\AA}$) がend-on型で単座配位 ($\text{Cu}-\text{O}(1)-\text{O}(2)=108(1)^{\circ}$) した、 $\text{N}4\text{O}1$ の5座型配位であり、3つのピリジン窒素が平面三角形の頂点に位置し ($\text{Cu}-\text{N}(2a)=2.109(4)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2b)=2.139(4)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2c)=2.169(4)\text{\AA}$)、アミン窒素および分子状酸素がそれぞれ軸方向に配位した ($\text{Cu}-\text{N}(1)=1.992(4)\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{O}(1)=1.881(3)\text{\AA}$, $\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{O}(1h)=176.5(2)^{\circ}$)、比較的対称性の良い axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった ($\text{N}(2a)-\text{Cu}-\text{N}(2b)=120.0(1)^{\circ}$, $\text{N}(2b)-\text{Cu}-\text{N}(2c)=115.6(1)^{\circ}$, $\text{N}(2c)-\text{Cu}-\text{N}(2a)=116.0(2)^{\circ}$)。

又、配位子TPPAのアミドNHが、酸素分子にそれぞれ2.81~2.84Åで水素結合しており、酸素分子の配位安定化に寄与していることが確認された。

次に、メタノール溶液中において生成した、銅(II)-スーパーオキシ錯体の安定性及び、錯体が分解して生じる二次生成物について検討するために、CD₃OD溶媒を用いて同様の反応を行い、錯体の温度変化および経時変化を¹H-NMRにより追跡した。

反応溶液の¹H-NMRスペクトルは、通常反磁性領域にシャープなスペクトルとして観測された。Fig. 5.3において、Cu(I)-TPPA錯体(スペクトル(a))および、Cu(II)-スーパーオキシ錯体(スペクトル(b))の¹H-NMRスペクトルをそれぞれ示した。又、この酸素錯体の-80, -60, -40, -20, 0, +21℃におけるケミカルシフト値をTable 5.3 に記した。

[Cu^{II}(tppa)(O₂)]⁺錯体が分解し、常磁性を示すようになったMeOH溶液中から青緑色板状晶が析出した。この結晶サンプルを用いたX線結晶構造解析の結果から、この錯体が[Cu^{II}(tppa)(OH)]ClO₄錯体であることが明らかとなった⁷⁾¹⁾。この錯体の構造については、すでに第2章(§ 2.3.2.5)において詳細に述べた (Fig.2.8, Table 2.1, 2.2.1)。

EtCN溶媒中において調整した銅(I)-TPPA錯体溶液に、-80℃においてO₂ガスを通気させたが、反応に伴う吸収スペクトル変化は観測されなかった。そこで、この溶液を+25℃まで昇温した結果、溶液は黄色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトルを Table 5.1.1 に示した。反応後の錯体溶液には、500nmより長波長領域において、Cu(II)-TPPA錯体に特徴的な二つの吸収極大を有するd-d吸収帯および、LMCTと考えられるピークが観測された(λ_{max}=735nm(ε=40M⁻¹cm⁻¹), 630nm(sh, ε=34M⁻¹cm⁻¹), 440nm(ε=40M⁻¹cm⁻¹), +25℃)。また、この緑色溶液のESRスペクトルは活性で、そのESRパラメーター(g_⊥=2.23 (A_⊥=116 G), g_∥=2.02 (A_∥=76 G) (Fig.5.1.2))から、trigonal bipyramid 型配位構造を有するCu(II)錯体であることが確認された。更に、この錯体溶液の吸収スペクトルにおいて、-80℃から+25℃の温度変化に対して可逆的な変化が観測された(λ_{max}=677nm(ε=42M⁻¹cm⁻¹), 825nm(ε=65M⁻¹cm⁻¹), -80℃)。

アセトニトリルおよび、プロピオニトリル溶媒中で銅(I)-TPPA錯体と酸素とを反応させて結晶化を行った結果、両溶液から同じ錯体の緑色板状結晶が得られた。この結晶サンプルを用いてX線構造解析を行った結果、[Cu(tppa)]⁺であることが明らかとなった。錯体のORTEP図をFig. 5.4 に示した。また、結晶学的データおよび中心金属周りの結合長、結合角を、Table 5.4.1, 5.4.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

錯体の構造は、中心銅イオンに配位子TPPAの3級アミン窒素および3つのピリジン窒素、そして1つのピリジン環側鎖pivalamide基のカルボニル酸素によるN4O1の5座型

配位で、3つのピリジン窒素 ($\text{Cu-N}(2a)=2.15(1)\text{ \AA}$, $\text{Cu-N}(2b)=1.986(6)\text{ \AA}$, $\text{Cu-N}(2c)=2.086(8)\text{ \AA}$) が平面三角形を形成し、そして軸方向をアミン窒素およびカルボニル酸素 ($\text{Cu-N}(1)=2.000(8)\text{ \AA}$, $\text{Cu-O}(1b)=1.931(7)\text{ \AA}$) が配位した、歪んだ axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった ($\text{N}(1)\text{-Cu-O}(1b)=172.1(4)^\circ$, $\text{N}(2a)\text{-Cu-N}(2b)=109.6(3)^\circ$, $\text{N}(2b)\text{-Cu-N}(2c)=133.0(4)^\circ$, $\text{N}(2c)\text{-Cu-N}(2a)=111.3(3)^\circ$)。

THF、 CH_2Cl_2 の各溶媒中においても、 -80°C の温度条件下で銅(I)-TPPA錯体と酸素は反応し、溶液は黄色から緑色に変化した。各反応溶液の吸収スペクトルデータをTable 5.1.1 に示した。

これらの反応溶液における吸収スペクトルは、MeOH溶媒中 ($\lambda_{\text{max}}=657\text{ nm}$ ($\epsilon=110\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 803 nm ($\epsilon=117\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) と非常によく似ており、THF溶媒中では $\lambda_{\text{max}}=660\text{ nm}$ ($\epsilon=100\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 815 nm ($\epsilon=125\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)、 CH_2Cl_2 溶媒中では $\lambda_{\text{max}}=675\text{ nm}$ ($\epsilon=100\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 800 nm ($\epsilon=125\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)にそれぞれ吸収極大が観測された。しかし、溶媒によって反応速度に違いが見られ、THF、MeOH溶媒中では速やかに変化が観測されたのに対して、 CH_2Cl_2 溶媒中における反応は、ゆっくりとした変化であった。

THF溶媒中における反応溶液の吸収スペクトルは、 -80°C から $+25^\circ\text{C}$ の温度変化に伴い変化が見られた ($\lambda_{\text{max}}=442\text{ nm}$ ($\epsilon=135\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 733 nm ($\epsilon=145\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $+25^\circ\text{C}$)。しかし、MeOH溶媒中の挙動と異なり、再度冷却したときのスペクトル ($\lambda_{\text{max}}=425\text{ nm}$ ($\epsilon=70\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 676 nm ($\epsilon=140\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 815 nm ($\epsilon=190\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), -80°C)は、一部不可逆的な様相を呈した。

5.3.2.2 Cu(I)-BPPA錯体と酸素との反応

MeOH溶媒を用いて調整したCu(I)-BPPA錯体溶液に、 -80°C において酸素を吹き込むと、反応に伴って溶液の色は黄色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトルをFig. 5.5 (スペクトル(b)) およびTable 5.5.1 にそれぞれ示した。反応後の錯体溶液には、Cu(II)-BPPA錯体に特徴的な二つの吸収極大を有するd-d吸収帯 ($\lambda_{\text{max}}=640\text{ nm}$ ($\epsilon=183\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 828 nm ($\epsilon=289\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) および、LMCTと考えられるピーク ($\lambda_{\text{max}}=387\text{ nm}$ ($\epsilon=843\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が観測され、酸素との反応において錯体がCu(I)からCu(II)に酸化されたことが示された。さらに、この錯体溶液の吸収スペクトルは、時間の経過と共に変化し、 400 nm 付近に観測されたLMCTの吸収が徐々に減衰した(スペクトル(c))。このスペクトル変化は、反応溶液を昇温することで促進され(スペクトル(d),(e))、非常に弱い肩吸収になった ($\lambda_{\text{max}}=634\text{ nm}$ ($\epsilon=177\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 839 nm ($\epsilon=250\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 410 nm (sh, $\epsilon=170\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), スペクトル(f))。また、この錯体溶液におけるESR

スペクトルの測定を行った結果、Cu(I)-BPPA錯体と酸素との反応の直後から、常磁性のCu(II)錯体によるESRシグナルが観測され始め、LMCT吸収帯の減衰に伴って徐々に強く観測された($g_{\perp}=2.21$ ($A_{\perp}=69$ G), $g_{\parallel}=2.01$ ($A_{\parallel}=94$ G) (Table 5.5.2))。

さらに、この反応溶液を放置して緑色板状結晶を得た。この結晶サンプルのX線結晶構造解析を行った結果、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bppa})(\text{OH})]\text{PF}_6$ 錯体であることが明らかとなった。錯体の結晶構造図をFig. 5.6 に示した。また、結晶学的データおよび中心金属周りの結合長、結合角を、Table 5.6.1, 5.6.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

錯体の構造は、中心銅イオンに配位子BPPAの3級アミン窒素および3つのピリジン窒素、そしてOHイオンによるN4O1の5座型配位であった。すなわち、3つのピリジン窒素($\text{Cu}-\text{N}(2a)=2.086(6)$ Å, $\text{Cu}-\text{N}(2b)=2.193(5)$ Å, $\text{Cu}-\text{N}(2c)=2.166(6)$ Å, $\text{N}(2a)-\text{Cu}-\text{N}(2b)=130.7(2)^{\circ}$, $\text{N}(2b)-\text{Cu}-\text{N}(2c)=108.9(2)^{\circ}$, $\text{N}(2c)-\text{Cu}-\text{N}(2a)=113.6(2)^{\circ}$)が平面三角形を形成し、軸方向にアミン窒素およびOHイオン ($\text{Cu}-\text{N}(1)=1.973(6)$ Å, $\text{Cu}-\text{O}(1h)=1.849(5)$ Å, $\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{O}(1h)=175.59(5)^{\circ}$)がそれぞれ配位した、axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった。また、BPPAの二つのアミドNHがOHイオンに $\text{N}\cdots\text{O}=\text{約}2.8$ Åで水素結合し、配位安定化に寄与していることが明らかとなった。

従って、メタノール溶媒を用いた反応において、一旦は銅(II)-スーパーオキシ種が生成するが、この錯体が不安定なため、徐々に分解して常磁性の $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bppa})(\text{OH})]^+$ 錯体が生成したと考えられる。

EtCN溶媒中において調整したCu(I)-BPPA錯体溶液に、 -80°C の低温下で O_2 ガスを吹き込むと、溶液の色は淡黄色から徐々に緑色へと変化した。このときの錯体溶液の吸収スペクトルにおいて、2つの吸収極大を有する銅(II)に特徴的なd-d吸収帯($\lambda_{\text{max}}=665\text{nm}$ ($\epsilon=162\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 837nm ($\epsilon=305\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))および、LMCTと見られる吸収($\lambda_{\text{max}}=375\text{nm}$ ($\epsilon=641\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が安定に観測された。また、この溶液のESRスペクトルは不活性であることから、生成錯体が $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}_2^-$ 種であることが示唆された。更に、この溶液を室温まで昇温すると、LMCT吸収帯の減衰 ($\lambda_{\text{max}}=375\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=217\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$) および、d-d吸収帯のシフト($\lambda_{\text{max}}=668\text{nm}$ ($\epsilon=167\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 843nm ($\epsilon=302\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が観測された。また、ESRスペクトルも活性であり、trigonal bipyramid 型構造のブロードなシグナルが確認された。

5.3.2.3 Cu(I)-BBPA錯体と酸素との反応

各種有機溶媒(MeOH, EtCN)を用いて調整したCu(I)-BBPA錯体溶液に、 -78°C において酸素を吹き込むと、反応に伴って溶液は橙色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトルをFig. 5.7.1 および Table 5.7.1 にそれぞれ示した。反応後の錯体溶液には、Cu(II)-BBPA錯体に特徴的な二つの吸収極大を有するd-d吸収帯および、LMCTと考えられる肩吸収 (EtCN, $\lambda_{\text{max}}=760\text{nm}$ ($\epsilon=189\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 625nm ($\epsilon=121\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 450nm (sh, $\epsilon=125\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ; MeOH $\lambda_{\text{max}}=780\text{nm}$ ($\epsilon=114\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 643nm ($\epsilon=114\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 430nm (sh, $\epsilon=80\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))が観測され、酸素との反応において錯体がCu(I)からCu(II)に酸化されたことが示された。そして、この錯体溶液におけるESRスペクトルの測定を行った結果、常磁性のCu(II)錯体によるESRシグナルが観測され、Cu(II)-O₂⁻種とは異なるCu(II)錯体の生成が示唆された。また、このCu(II)錯体溶液の吸収スペクトルは、 -78°C から $+25^{\circ}\text{C}$ の温度変化に対して可逆的に変化した。

MeOH溶媒を用いた反応溶液を室温で放置した結果、[Cu(bbpa)]PF₆錯体(Fig. 5.8)の濃緑色板状晶が得られた。この錯体の構造については、すでに第4章(§4.4.1.2.3)において詳細に述べた通り(Fig.4.2, Table 4.3.1, 4.3.2)であり、3つのピリジン窒素(Cu-N(2)=2.09(1)Å, Cu-N(3)=2.16(1)Å, Cu-N(4)=1.95(1)Å)が平面三角形を形成し、そして軸方向を三級アミン窒素(Cu-N(1)=1.99(1)Å)およびカルボニル酸素(Cu-O(3)=1.910(8)Å)が配位した、歪んだaxially compressed型 trigonal bipyramid 構造であった。また、配位している側鎖benzamide基のNHプロトンが脱離したことで、ケト型からエノール型へ(-N(H)-C(=O)- → -N=C(-OH)-)変化・共鳴して、中心金属に強く配位したことが示唆された。

従って、 -78°C におけるCu(I)-BBPA錯体とO₂との反応において、一旦はCu(II)-O₂⁻錯体種が中間体として生成するが、逐次分解して安定な[Cu(bbpa)]⁺錯体が生成したと考えられる。

5.3.2.4 Cu(I)-BBNA錯体と酸素との反応

各種有機溶媒(MeOH, EtCN)を用いて調整したCu(I)-BBNA錯体溶液に、 -78°C において酸素を吹き込むと、反応に伴って溶液は橙色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトルをFig. 5.7.2 および Table 5.7.2 にそれぞれ示した。反応後の各錯体溶液には、500-1100nmの波長領域に特徴的な二つの吸収極大を有するd-d吸収帯と、LMCTと考えられる肩吸収 (MeOH, $\lambda_{\text{max}}=830\text{nm}$ ($\epsilon=123\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 653nm ($\epsilon=112\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 425nm (sh, $\epsilon=133\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ; EtCN, $\lambda_{\text{max}}=863\text{nm}$ ($\epsilon=195\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 683nm ($\epsilon=128$

$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 425nm(sh, $\epsilon=133\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)が観測され、酸素との反応において錯体がCu(I)からCu(II)に酸化されたことが示された。しかし、各溶媒による錯体溶液のESRスペクトルを測定した結果、各々常磁性のCu(II)錯体によるESRシグナルが観測され、 Cu(II)-O_2^- 種とは異なるCu(II)錯体の生成が示唆された。各ESRパラメータ (Table 5.8) から、生成錯体は、MeOH溶媒中において複数のsquare pyramid 型($g_{\parallel}=2.29(A_{\parallel}=128\text{ G})$, $g_{\perp}=2.25(A_{\perp}=120\text{ G})$, $g_{\perp}=2.09$) 構造種が存在しており、EtCN溶媒中においてはtrigonal bipyramid 型($g_{\perp}=2.25(A_{\perp}=100\text{ G})$, $g_{\parallel}=2.01(A_{\parallel}=100\text{ G})$)構造であることが示された。

従って、BBPA錯体と同様、 -78°C におけるCu(I)-BBNA錯体と O_2 との反応において、一旦は Cu(II)-O_2^- 錯体種が中間体として生成するが、即座に二次反応を起こしたと考えられる。しかし、生成錯体の結晶化には至らなかった為、反応生成物の確認手段として反応後の配位子を回収し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した (Fig. 5.9)。反応の前後において、配位子の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを比較した場合、回収した配位子 (Fig. 5.9 (a))における芳香環のピーク分裂 (Fig. 5.9(b), $\delta=7.22\text{--}7.42/\text{ppm}$ from TMS in CDCl_3) が、反応前のBBNA配位子 (Fig. 5.9(c), $\delta=7.22\text{--}7.42/\text{ppm}$ from TMS in CDCl_3) と異なることが確認され、反応 (酸化・酸素化) によって配位子が変化したことが示唆された。

5.3.2.5 Cu(I)-BPCA錯体と酸素との反応

EtCN溶媒を用いて調整したCu(I)-BPCA錯体溶液に、 -80°C において酸素を吹き込んだ直後、即座に溶液は黄色から赤褐色に変化し、それから徐々に緑色に変化した。このときの吸収スペクトル変化をFig. 5.10.1 およびTable 5.9 にそれぞれ示した。反応開始直後の錯体溶液には、まず $\lambda_{\text{max}}=507\text{nm}$ ($\epsilon>100\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に吸収が現われ、これが減衰すると共にCu(II)-BPCA錯体に特徴的な、二つの吸収極大を有するd-d吸収帯($\lambda_{\text{max}}=840\text{nm}$ ($\epsilon=171\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 659nm ($\epsilon=101\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) および、LMCTと考えられるピーク ($\lambda_{\text{max}}=370\text{nm}$ (sh, $\epsilon=450\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) が観測された(スペクトル(b))。この錯体溶液はESR活性であり、生成錯体は常磁性のCu(II)錯体であることが明らかとなった。錯体溶液の各ESRパラメータ (Table 5.9) から、生成錯体は trigonal bipyramid 型($g_{\perp}=2.22(A_{\perp}=69\text{ G})$, $g_{\parallel}=2.00(A_{\parallel}=108\text{ G})$)構造であることが示された。

さらに、この錯体溶液を室温で1時間放置した結果、400nm付近の肩吸収の消失が確認された (Fig. 5.10.2 (c))が、ESRシグナルは、強度および波形が溶液(b)と類似しており、trigonal bipyramid 型 ($g_{\perp}=2.22(A_{\perp}=79\text{ G})$, $g_{\parallel}=2.00(A_{\parallel}=91\text{ G})$)構造を示した。

MeOH溶媒中において調整したCu(I)-BPPA錯体溶液に、 -80°C の低温下で O_2 ガスを吹き込むと、溶液の色は淡黄色から徐々に緑色へと変化した。このときの吸収スペクトル変化をFig. 5.11.1およびTable 5.9 にそれぞれ示した。反応の進行と共に、d-d遷移吸収

帯およびLMCTと考えられる複数の極大吸収を有するスペクトルが観測された($\lambda_{\max}=820\text{nm}(\epsilon=139\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $620\text{nm}(\epsilon=252\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $580\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=145\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $388\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=600\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)。また、この錯体溶液はESR活性であり、常磁性のCu(II)錯体が生成したことが明らかとなった。各ESRパラメータ (Table 5.9) から、錯体がsquare pyramid(或いは square planar) 型構造種 ($g_{\parallel}=2.21(A_{\parallel}=191\text{ G})$, $g_{\perp}=2.07$) であることが示唆された。

さらに、この錯体溶液を室温で1時間放置した結果、620および390nm付近の吸収帯が消失した(Fig. 5.11.2 (c))が、溶液のESRシグナルは、強度および波形が溶液(b)と類似しており、同様の square pyramid (或いは square planar) 型構造種 ($g_{\parallel}=2.21(A_{\parallel}=188\text{ G})$, $g_{\perp}=2.07$) であることが確認された。

5.3.2.6 Cu(I)-TACPA錯体と酸素との反応

MeOH溶媒を用いて調製した銅(I)-TACPA錯体溶液に、 -80°C において O_2 ガスを通じると、速やかに反応して溶液が黄色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトル変化を、Fig. 5.12.1 およびTable 5.10 に各々示した。反応後の錯体溶液のスペクトル (Fig. 5.12.1 (b)) には、Cu(II)-TACPA錯体に特有の二つの吸収極大を有するd-d遷移吸収帯 ($\lambda_{\max}=630\text{nm}(\epsilon=75\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $845\text{nm}(\epsilon=30\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$) が観測され、銅(I)と酸素との間で酸化還元反応が起こったことが示された。また、スペクトルにはLMCTと考えられる肩吸収が見られた($\lambda_{\max}=400\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)。そして、このサンプルのESRが不活性であったことから、これが $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tacpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体であることが示唆された。そして、この反応溶液を室温で1時間放置した結果、錯体溶液の吸収スペクトルにおいて、d-d吸収帯のシフト($\lambda_{\max}=627\text{nm}(\epsilon=123\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $795\text{nm}(\epsilon=50\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$) およびLMCTの減衰($\lambda_{\max}=400\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)が観測された(Fig. 5.12.2)。また、ESRスペクトルも活性であり、各ESRパラメーター (Table 5.10)から、生成錯体がsquare pyramid (或いは square planar) 型構造であることが確認された($g_{\parallel}=2.21(A_{\parallel}=188\text{ G})$, $g_{\perp}=2.07$)。この錯体は、スペクトル挙動の類似性から $[\text{Cu}(\text{tacpa})(\text{OH})]^+$ と推定されるが、同定には至らなかった。

EtCN溶媒中において調整した銅(I)-TACPA錯体溶液に、 -80°C において O_2 ガスを通気させたが、反応に伴う吸収スペクトル変化は観測されなかった。そこで、この溶液を $+25^{\circ}\text{C}$ まで昇温した結果、溶液は黄色から緑色に変化した。このときの吸収スペクトルを Fig. 5.13 に示した。反応後の錯体溶液には、500-1100nm の波長領域において、Cu(II)-TACPA錯体に特徴的な二つの吸収極大を有するd-d吸収帯および、LMCTと考え

られるピークが観測された($\lambda_{\max}=764\text{nm}(\epsilon=74\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $630\text{nm}(\text{sh}, \epsilon=44\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $390\text{nm}(\epsilon=500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)。また、この緑色溶液のESRスペクトルには微弱であるが常磁性錯体のシグナルが観測され、昇温時間が長いほど強くなった。このとき、LMCTの減衰を伴っていることから、溶液中において $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tacpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体が生成すると同時に、錯体の一部が分解していると考えられる。求めたESRパラメーターをTable 5.10 に示した。ESRシグナルは、square pyramid 型($g_{\parallel}=2.21(A_{\parallel}=134\text{ G})$, $g_{\perp}=2.06$)および trigonal bipyramid 型($g_{\parallel}=1.98(A_{\parallel}=59\text{ G})$; g_{\perp} , A_{\perp} は帰属不可能)構造種が重なって観測された。

さらに、この反応溶液を室温で放置した結果、緑色板状結晶が析出した。この結晶サンプルを用いてX線構造解析を行った結果、これが $[\text{Cu}(\text{tacpa})]\text{PF}_6$ であることが明らかとなった。錯体のORTEP図をFig. 5.14 に示した。また、結晶学的データおよび中心金属周りの結合長、結合角を、Table 5.11.1, 5.11.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。但し、解析が不十分な為、一部データについては省略した。

錯体の構造は、中心銅イオンに配位子TACPAの3級アミン窒素および3つのピリジン窒素、そして1つのピリジン環側鎖acetamide基のカルボニル酸素によって、N4O1の5座型配位しており、3つのピリジン窒素($\text{Cu}-\text{N}(2)=1.82(4)\text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(3)=2.01(4)\text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(4)=1.94(3)\text{ \AA}$)が平面三角形を形成し、そして軸方向を3級アミン窒素およびカルボニル酸素($\text{Cu}-\text{N}(1)=2.00(3)\text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{O}(1)=1.89(3)\text{ \AA}$)が配位した、歪んだ axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった($\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{O}(1)=178(1)^{\circ}$, $\text{N}(2)-\text{Cu}-\text{N}(3)=109(2)^{\circ}$, $\text{N}(2)-\text{Cu}-\text{N}(4)=109(1)^{\circ}$, $\text{N}(3)-\text{Cu}-\text{N}(4)=135(1)^{\circ}$)。

5.3.2.7 Cu(I)-TAPA錯体と酸素との反応

各種有機溶媒(MeOH, EtCN)を用いて調整したCu(I)-TAPA錯体溶液に、 -78°C において酸素を反応させた結果、溶液は淡黄色から黄褐色に変化した。このときの吸収スペクトル変化をFig. 5.15 および Table 5.12 にそれぞれ示した。反応後の各錯体溶液には、500-1100nmの波長領域に特徴的な二つの吸収極大を有するd-d吸収帯と、LMCTと考えられる強いピーク($\text{MeOH}, \lambda_{\max}=829\text{nm}(\epsilon=189\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $683\text{nm}(\epsilon=186\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $451\text{nm}(\epsilon=2256\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; $\text{EtCN}, \lambda_{\max}=880\text{nm}(\epsilon=198\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $665\text{nm}(\epsilon=169\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $443\text{nm}(\epsilon=1410\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)が観測された。このとき、錯体溶液のESRが不活性であったことから、生成錯体が $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tapa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体であることが示唆された。次に、これらの錯体溶液を室温で1時間放置した結果、吸収スペクトルにおいて、d-d吸収帯のシフトおよびLMCTの消失が確認された($\text{MeOH}, \lambda_{\max}=836\text{nm}(\epsilon=139\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$,

653nm($\epsilon=137\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 410nm(sh, $\epsilon=100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); EtCN, $\lambda_{\text{max}}=870\text{nm}$ ($\epsilon=277\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 689nm($\epsilon=196\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 410nm(sh, $\epsilon=100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。また、ESRスペクトルも活性であり、各々常磁性のCu(II)錯体によるESRシグナルが観測された。MeOH溶媒中において、シグナルがブロードな為にパラメーターを求めることは出来なかったが、square pyramid 型構造および trigonal bipyramid 型構造種が混在していることが示唆された。一方、EtCN溶媒中における生成錯体の配位構造は、各ESRパラメータ (Table 5.12) から trigonal bipyramid 型 ($g_{\perp}=2.20$ ($A_{\perp}=81\text{ G}$), $g_{\parallel}=2.00$ ($A_{\parallel}=98\text{ G}$)) であることが明らかとなった。これら生成錯体の同定には至らなかったが、吸収スペクトルの類似性 (Fig. 4.8.3) から、昇温後に生成した錯体は、共に $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tapa})(\text{OH})]^+$ であると考えられる。

5.3.2.8 Cu(I)-TPPA錯体におけるO₂の可逆的脱着反応

メタノール/THF/プロピオニトリルの(4:3:3)混合溶媒中、Cu(I)-TPPA錯体と酸素とを反応させて $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体溶液を調整し、さらに減圧脱気した後に一酸化炭素を通気して反応を行った結果、吸収スペクトルにおいて500nmより長波長領域に見られる錯体のd-d吸収体が減衰し、短波長領域ではCu(I)-TPPA錯体とほぼ同一のスペクトルに復元した。(Fig. 5.16, (b)→(c))。そして、酸素と一酸化炭素で繰り返し置換を行ったところ、これらのスペクトル間で可逆的な変化を示した。

5.3.3 考 察

5.3.3.1 Cu(I)錯体

TPPAを初めとする各種配位子を用いた銅(I)錯体を合成し、酸素との反応実験における出発錯体として用いた。しかし、一連の銅(I)錯体が酸素に対して非常に敏感で、取り扱いが難しい為に結晶化には至らず、従ってその配位構造等の詳細は不明である。通常、銅(I)は4配位四面体構造で安定な錯体を形成するが、K.D.Karlin等の研究における、三脚型四座配位子を用いた銅(I)錯体のX線結晶構造解析では、そのCu(I)イオンに出発原料に由来するMeCNが一分子配位した、5配位三方両錘型配位構造であることが確認されている⁷²⁾。このような溶媒分子の配位は、本研究で用いた錯体においても、その構造および反応性に大きく影響を及ぼしている可能性が十分に考えられる。

5.3.3.2 Cu(I)錯体と酸素との反応における溶媒効果

一連の配位子を用いたCu(I)錯体と酸素との反応における共通の傾向として、EtCN溶媒中よりもMeOH溶媒中のほうが、反応が速く進行すること明らかとなった。特に、低温条件下(-80℃)におけるCu(I)-TPPA錯体の反応性は、溶媒の種類によって極端に変化し、EtCN溶媒中では酸素と反応しないが、MeOH溶媒中では、鋭敏に反応して[Cu^{II}(tppa)(O₂)]⁺錯体を生成することが確認された。

第4章で述べたように、一連の配位子を用いた銅錯体は、溶媒の種類によってその構造的・電気化学的性質が変化し、側鎖に嵩高いamide基を有する配位子において、このような溶媒効果が顕著であることが明らかとなった。従って、溶媒の種類による反応性の違いは、Cu-TPPA錯体がニトリル溶媒中において高い酸化還元電位を示し(Table 4.15)、Cu(I)状態が非常に安定化されていると考えられる。しかし、同様に高い酸化還元電位を示すCH₂Cl₂溶媒中では、低温条件下でも反応することから、更に、Cu(I)-TPPA錯体と溶媒分子との相互作用（ニトリル分子がCu(I)-TPPA錯体の反応場に配位）によって反応が阻害されたと考えられる。また、類似した電気化学的性質を有するCu(I)-TACPA錯体において、Cu(I)-TPPA錯体と同様の反応挙動がみられた。

これに対して、錯体の酸化還元電位がTPPA錯体よりも低いBPPAやTAPA配位子によるCu(I)錯体では、溶媒の種類（EtCN, MeOH）によらず低温条件下でも酸素と反応し、それぞれ類似したスペクトル挙動を示した。また、Cu(I)-BBPA錯体は、TPPA錯体と同様に高い酸化還元電位を有するにも関わらず、低温条件下でも酸素と反応することが確認された。このことは、錯体の配位構造の違いが関与していると考えられ、trigonal bipyramid型で安定なCu(II)-TPPA錯体に対して、Cu(II)-BBPA錯体の構造が square

pyramid 型に歪みやすい (Fig.4.2) ことから、反応性の違いを生じたと考えられる。

以上の様に、本研究において合成したCu(I)錯体は、側鎖に種々の非共有性相互作用基を有するため、溶媒効果によって、酸素との反応性を大きく変化させることが明らかとなった。これらの結果は、配位子の側鎖置換基を設計することによって、錯体の反応性を制御可能であることを示している。

5.3.3.3 銅-酸素錯体の安定性と置換基効果

MeOH (或いはEtCN) 溶媒中、 -78°C において、Cu(I)-TPPA, Cu(I)-BPPA, Cu(I)-TACPA, Cu(I)-TAPAの各錯体と酸素との反応で生成した錯体種は、その吸収スペクトルの500nmより長波長領域に、二つの特徴的な吸収極大を有するCu(II)錯体に特有のd-d遷移体を有しているにも関わらず、ESRは不活性であった。すなわち、Cu(II)の1つの不対電子と配位活性酸素種 (O_2^-) の不対電子が反強磁性カップリングしていると考えられ、各々にCu(II)- O_2 錯体種を生成したことが示唆された。

そして、Cu(I)-TPPA錯体の反応溶液中から得られた緑色結晶をX線構造解析した結果、生成錯体が $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]\text{ClO}_4$ であることが明らかとなり、これによって、銅単核錯体における活性酸素中間体の安定な単離と構造解析に初めて成功した⁴²⁾。

この錯体の配位構造は、中心銅に対して配位子TPPAの4つの窒素原子によるキレート配位に加えて、二原子酸素分子が end-on 型で単座配位した、axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造であった。更に、配位子TPPAのpivalamide基の2つが分子状酸素の配位酸素原子と約2.8Åの距離で水素結合して、酸素分子の安定な固定化に寄与していることが示唆された。また、これらの側鎖アミド基はピリジン環と共平面を形成しており、pivalamide基のC=O部位とピリジン環5位のプロトンとの水素結合 (約2.8 Å) が、錯体構造をより安定化していると考えられる。

また、 -80°C 、 CD_3OD 溶媒中における $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体の ^1H -NMRスペクトルは、Cu(I)錯体と同様、0 – 10ppmの反磁性領域に観測された。さらに、反応溶液を $+21^{\circ}\text{C}$ まで徐々に昇温した後も、 -80°C のときとほぼ同様に反磁性錯体のピークが確認され、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体が安定に存在していることが明らかとなった。また、酸素錯体種のものと同属されたプロトンのケミカルシフト値は、温度上昇に伴ってわずかながら変化している (Table 5.3)。そこで、これらのピークが常磁性種由来か、或いは反磁性種由来なのかを明らかにするために、これらのケミカルシフト値を $1/T$ に対してCurieプロットした結果、各プロトンについて得られた直線の傾きはほぼ0であり、錯体が反磁性種であることが確認された。

更に、反応開始から約一ヵ月間、 ^1H -NMRスペクトルの測定を行ったところ、

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体のピークが徐々に減衰し、何らかの反磁性種と考えられる複数のピークが観測された。これらは $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}_2^-$ 錯体からの二次反応生成物であると考えられるが、具体的な生成物の同定には至らなかった。しかし、一ヵ月間の長期において ^1H -NMRスペクトルが観測されたことから、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体が非常に安定であることが示された。

これに対して、 $\text{Cu}(\text{I})$ -BPPA、 $\text{Cu}(\text{I})$ -TACPA、 $\text{Cu}(\text{I})$ -TAPAの各錯体と酸素との反応で生成した $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}_2^-$ 錯体は、温度変化に対して不安定であり、溶液を昇温することで容易に分解した。これは、配位子の側鎖置換基の立体的な嵩高さが小さくなったことで、錯体反応場に取り込まれた活性酸素が、外的な要因（溶媒分子等）に対して反応し易くなったためであると考えられる。さらに、各 $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}_2^-$ 錯体の吸収スペクトル（/MeOH）で観測されたLMCTを比較した場合、 $\lambda_{\text{max}}=315\text{nm}$ （TPPA）、 387nm （BPPA）、 400nm （TACPA）、 451nm （tapa）であり、 $\text{Cu}-\text{O}_2$ の配位結合力（結合長）が側鎖置換基の立体的および電子的効果に対応して変化していることが明らかとなった。

しかし、これらの反応溶液中で生成した活性酸素錯体種が、 $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}_2^-$ 種のみとは限らず、 $\text{Cu}(\text{I})$ -TPPA錯体と O_2 とを反応させた溶液のESI-MASSスペクトル（Fig. 5.17）において、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{OOH})]^+=683$ に一致する分子イオンピークが観測された他、 $\text{Cu}(\text{I})$ -TAPA錯体と酸素との反応溶液の共鳴ラマンスペクトル（Fig. 5.18）において、活性酸素種の $\text{O}-\text{O}$ 伸縮振動が、 $\nu(\text{O}-\text{O})=852\text{cm}^{-1}$ （ $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ ）、 806cm^{-1} （ $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ ）に各々観測され、これが peroxo 或いは hydroperoxo 種⁷³⁾であることが示唆された。

また、 $\text{Cu}(\text{I})$ -BBPA、 $\text{Cu}(\text{I})$ -BBNA、の各錯体では、酸素との反応挙動が異なり、低温条件下において生成した $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}_2^-$ 錯体が即座に二次反応を引き起こし、常磁性の $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体種（BBPAでは $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bbpa})]^+$ ）を生成することが確認され、配位子が基質として機能したことが示唆された。

5.3.3.4 一酸化炭素による酸素の可逆的脱着反応

先に述べたように、 $\text{Cu}(\text{I})$ -TPPAと酸素との反応性は溶媒によって異なり、EtCN溶媒中では銅(I)錯体が安定化される一方で、MeOH溶媒中で非常に安定な $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体が生成し、この錯体溶液を減圧脱気およびCOで置換しても、錯体溶液に変化は見られなかった。しかし、MeOH/THF/EtCN(4 : 3 : 3)混合溶媒を用いることによって、Fig. 5.16 に示したような吸収スペクトルの変化が見られた。

すなわち、この混合溶媒系では一旦生成した酸素錯体にCOを反応させることで、酸素の可逆的な脱着反応が起きたことを示している。しかし、この反応における具体的な反応スキームの詳細は不明であり、CO分子が $\text{Cu}(\text{I})$ -TPPA錯体に配位しているかどうかは

明らかとなっていない。

この結果は、3種類の溶媒を混合することによって、EtCNとMeOH溶媒の両方の特性を生かし、錯体の電気化学的性質として低原子価（Cu(I)）が安定でありながら、錯体構造において分子状酸素と反応可能な自由度をもたせることに成功したことを示しており、溶媒条件によって、錯体の反応性を制御可能であることが明らかとなった。

5.4 結 論

本章では、ピリジン環側鎖に様々な置換基を有する、種々の三脚型四座配位子を用いたCu(I)錯体と酸素との反応を行い、活性酸素錯体種の同定および、様々な条件下における反応性の比較・検討を行った。

一連の配位子を用いた各種Cu(I)錯体における酸素との反応は、それぞれの錯体中心金属の電気化学的性質に対応した反応性を示し、酸化還元電位($E_{1/2}$)が低い錯体(BPPA, TAPA)のほうが、 $E_{1/2}$ が高い錯体(bbpa, bbna)よりも鋭敏な反応性を示した。また、錯体の酸素との親和性が溶媒効果によって変化することも明らかとなった。

各種Cu(I)-L(L=TPPA, BPPA, TACPA, TAPA)錯体を用いた反応溶液の吸収スペクトル変化において、酸素との反応に伴う特徴的なCu(II)錯体のd-d遷移吸収帯が観測されたが、ESRが不活性であったことから、これらがCu(II)-O₂⁻錯体であることが示された。これらの酸素錯体の多くは、温度の上昇によって分解したが、Cu(I)-TPPA錯体の反応溶液中から得られた錯体結晶が[Cu^{II}(tppa)(O₂⁻)]ClO₄であることが明らかとなり、これによって、銅単核錯体における活性酸素中間体の安定な単離と構造解析に初めて成功した。

[Cu^{II}(tppa)(O₂⁻)]ClO₄錯体において、O₂⁻イオンはend-on型で錯体中心金属に単座配位しており、更に、配位子TPPAのpivalamide基の2つが分子状酸素の配位酸素原子と約2.8Åの距離で水素結合することによって、錯体は axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造で非常に安定化していることが明らかとなった。

また、溶媒を混合させて用いることによって、錯体の反応性を制御可能であることが明らかとなり、一例として、メタノール/THF/プロピオニトリルの4 : 3 : 3 混合溶媒を用いた場合、一酸化炭素によって酸素の可逆的脱着反応が起こることが確認された。

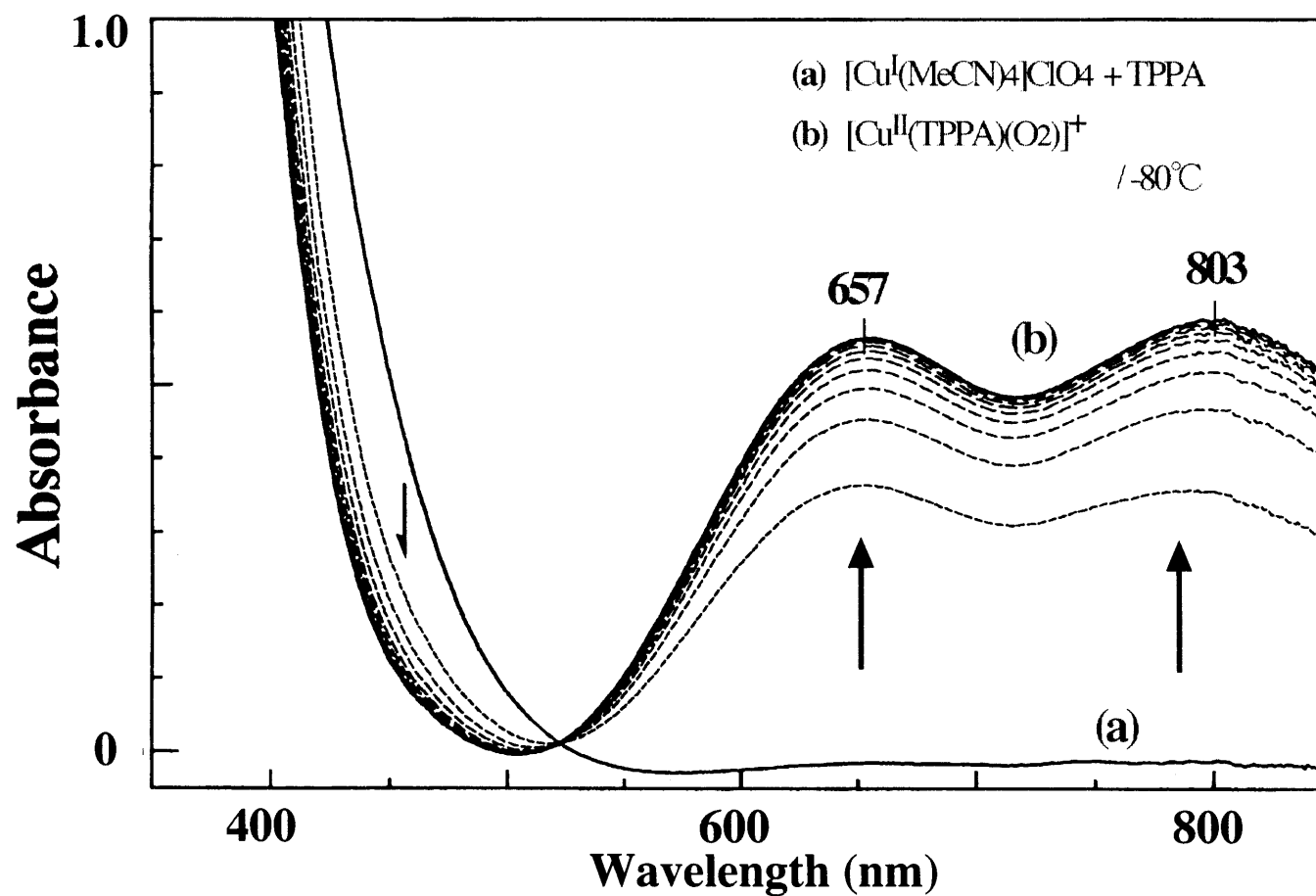


Fig. 5.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tppa})]\text{ClO}_4$ with O_2 in MeOH

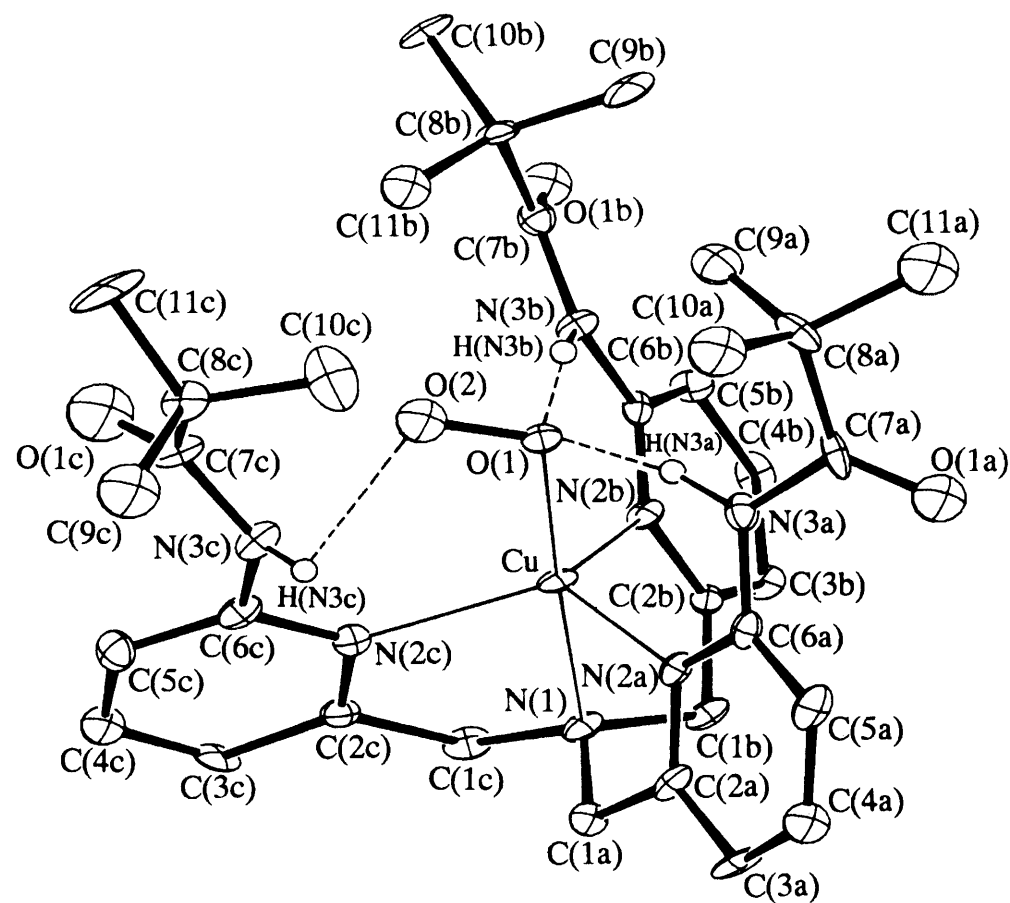


Fig. 5.2 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{O}_2)]^+$ Cation

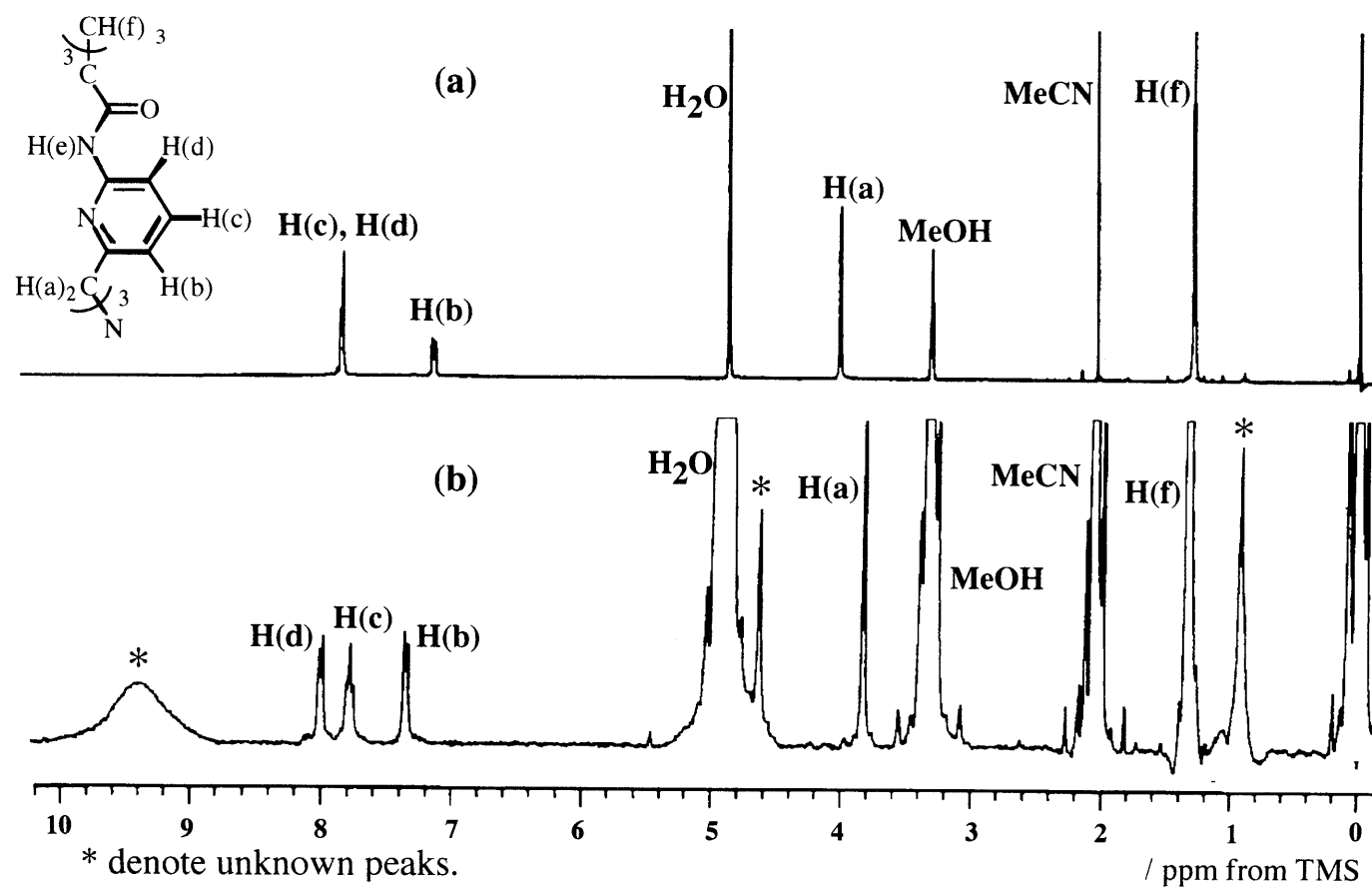


Fig. 5.3 ^1H -NMR Spectra for $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tppa})]\text{ClO}_4$ (a) and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tppa})(\text{O}_2)]\text{ClO}_4$ (b) in CD_3OD at r.t.

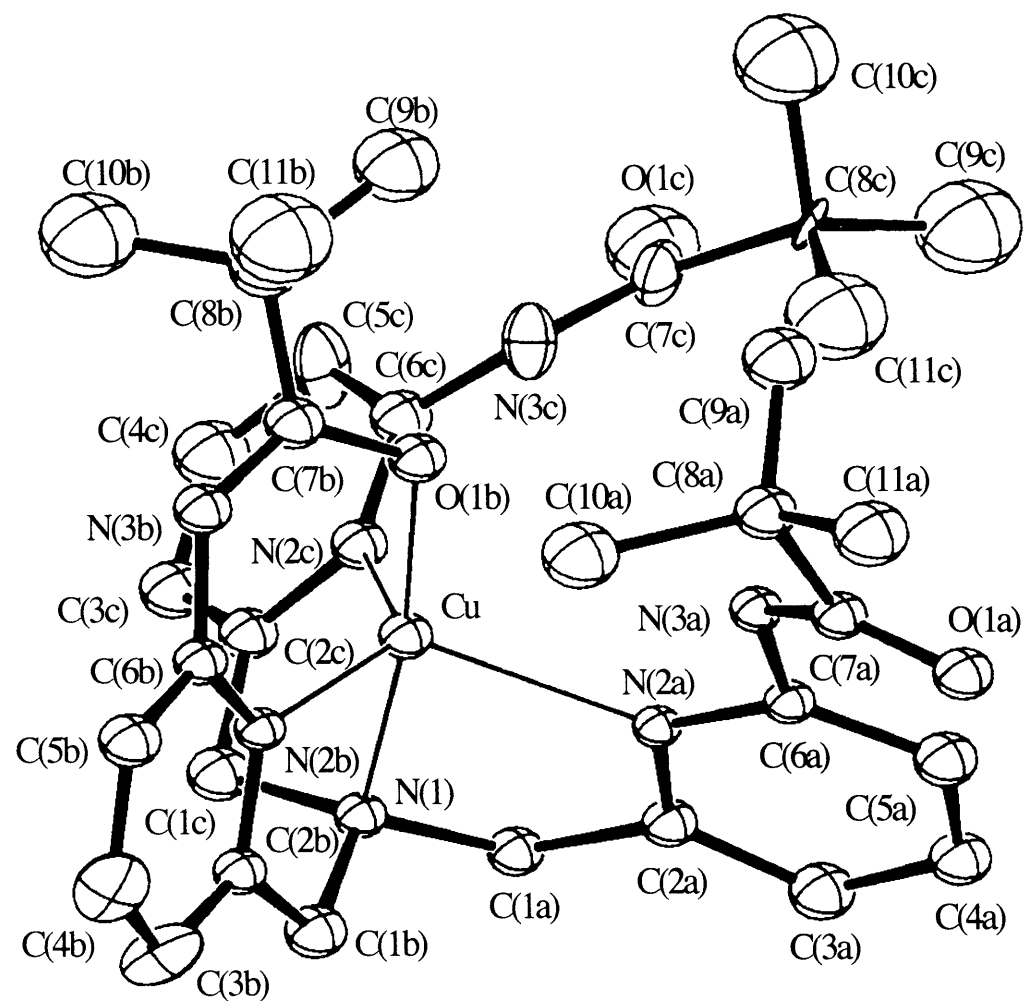


Fig. 5.4 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{tppa}^-)]^+$ Cation

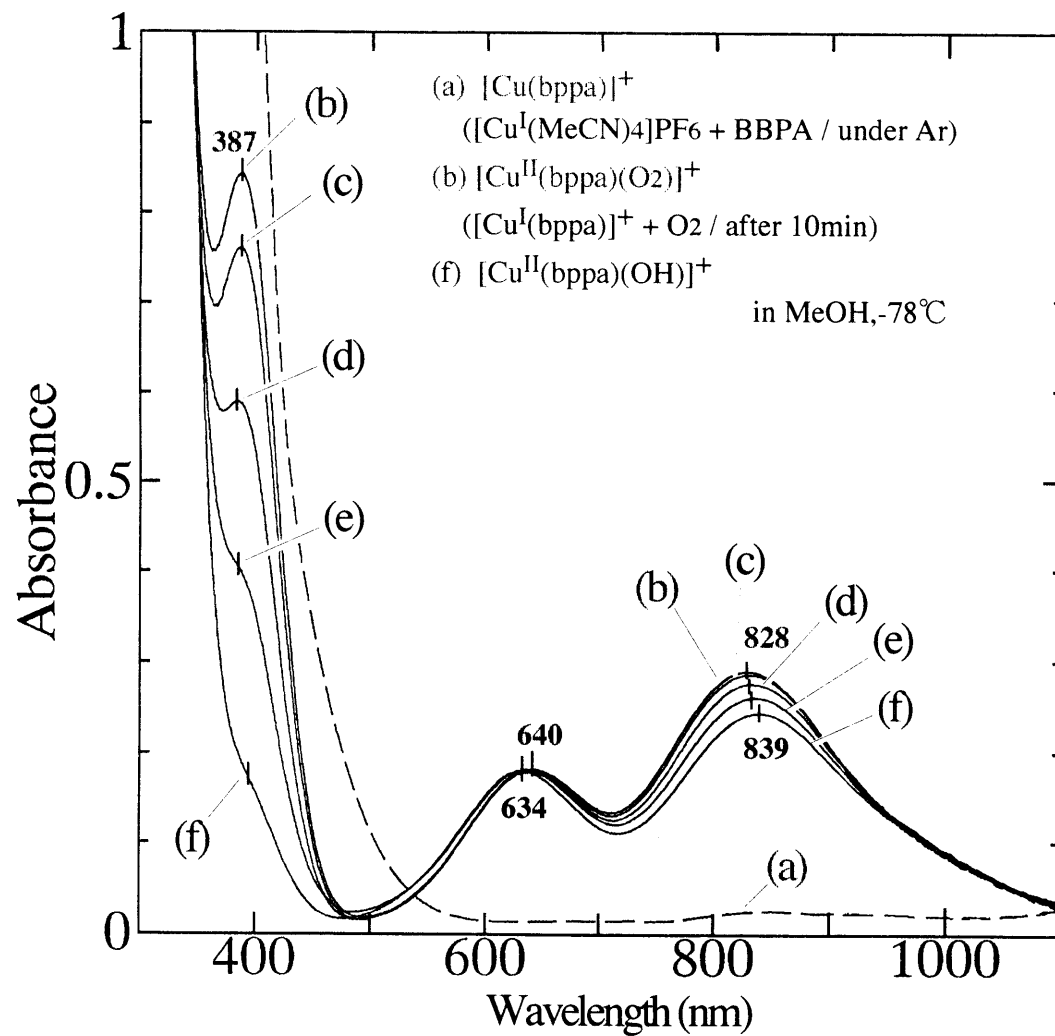


Fig. 5.5 Absorption Spectral Change for the reaction of $[\text{Cu}(\text{bppa})]\text{PF}_6$ with O_2 in MeOH

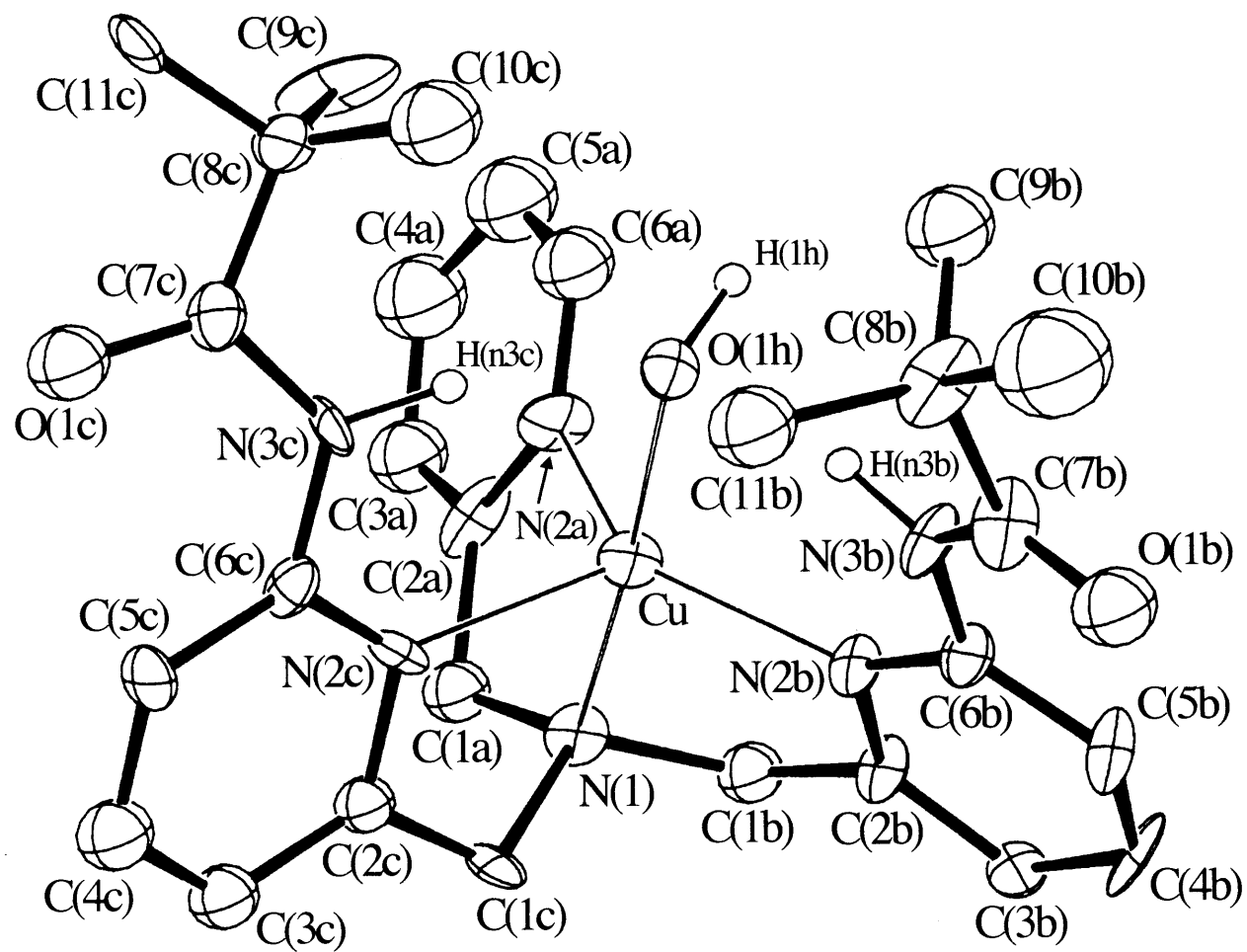


Fig. 5.6 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{bppa})(\text{OH})]^+$ Cation

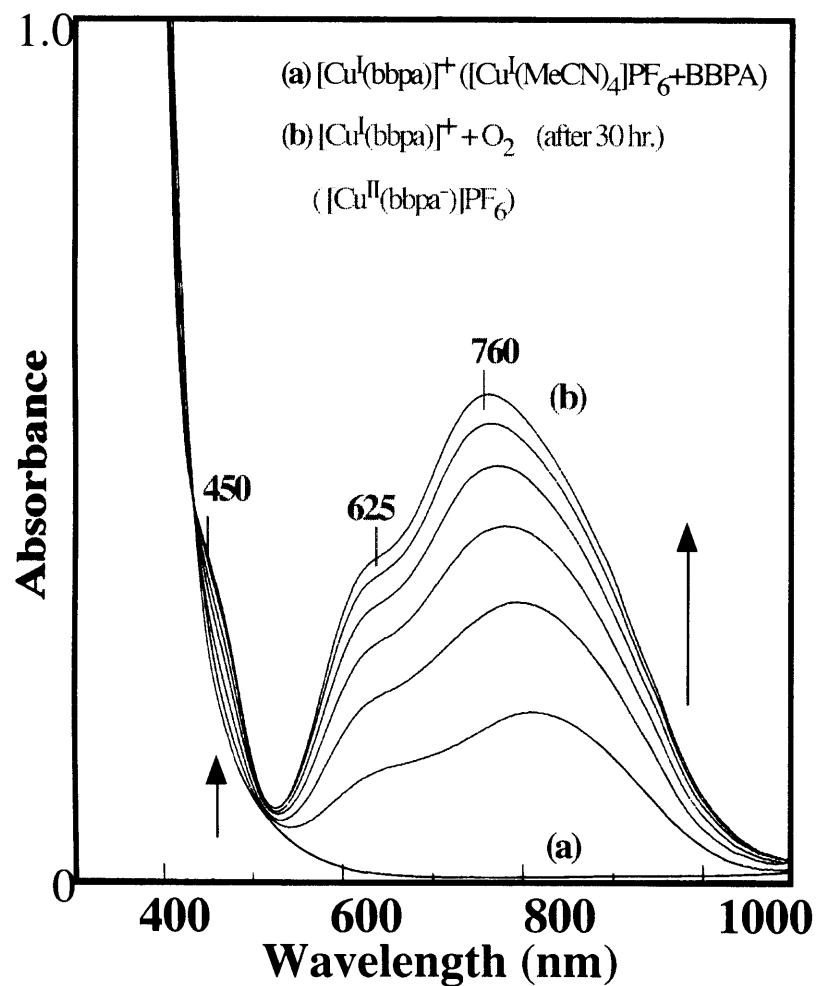


Fig. 5.7.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bbpa})]\text{PF}_6$ with O_2 in EtCN

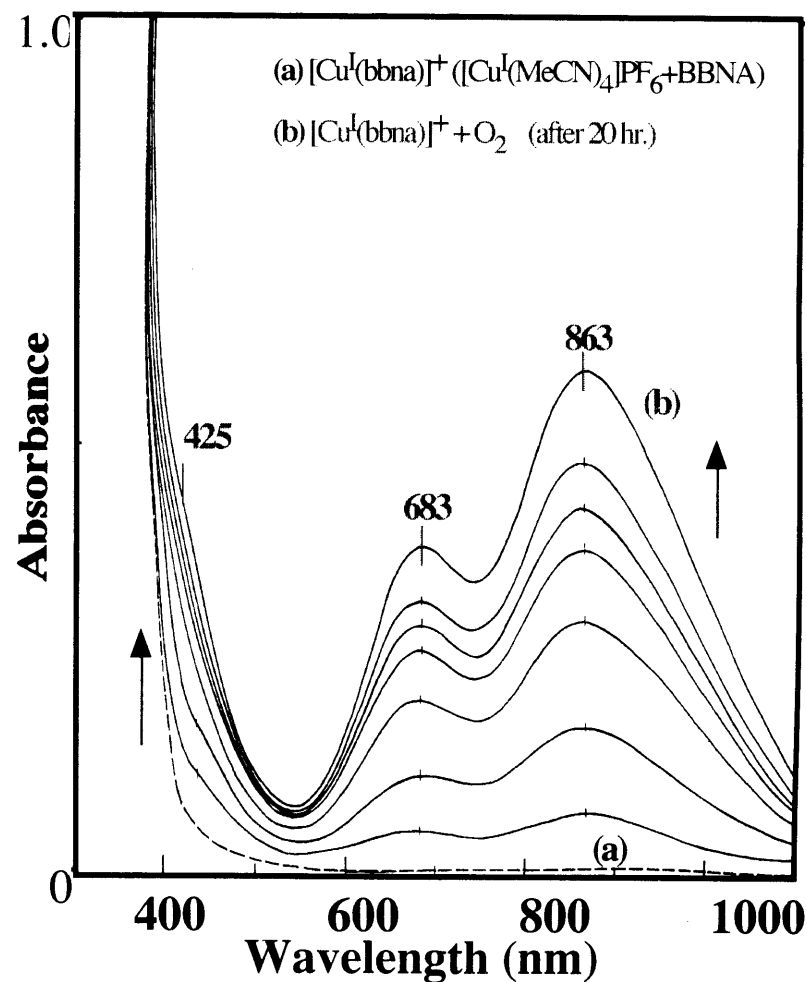


Fig. 5.7.2 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bbna})]\text{PF}_6$ with O_2 in EtCN

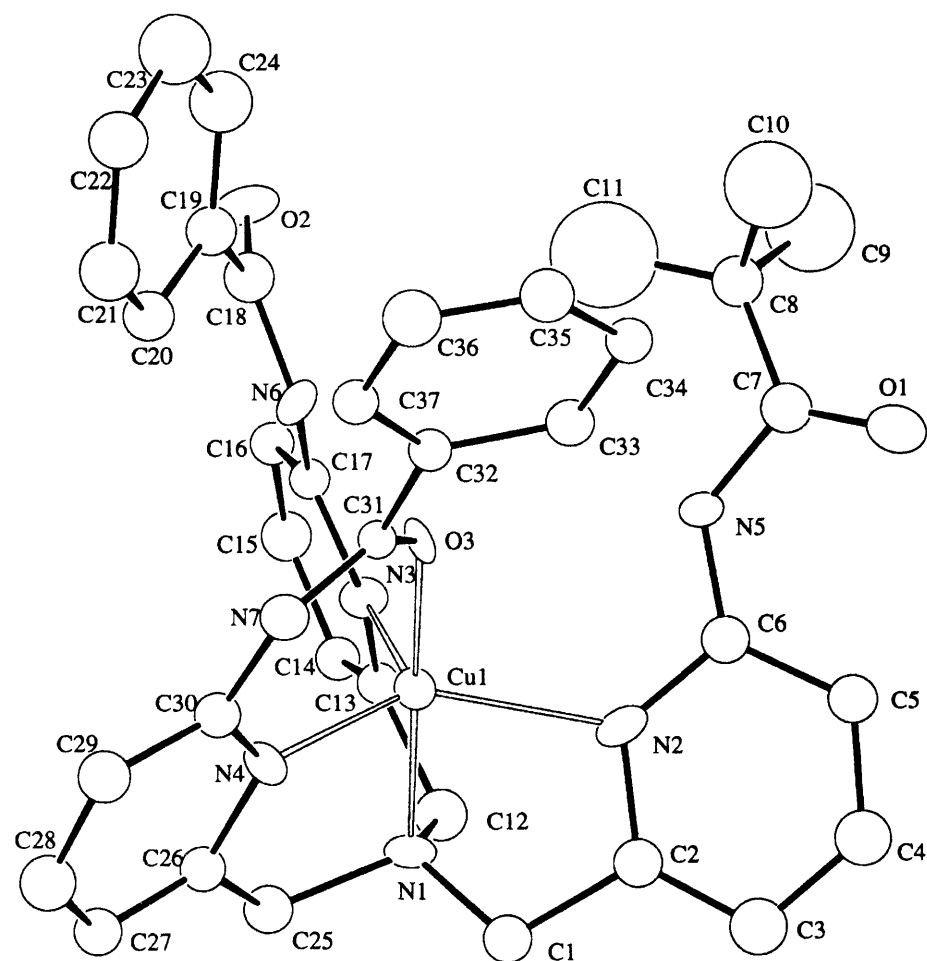


Fig. 5.8 ORTEP View of [Cu(bbpa)]⁺ Cation

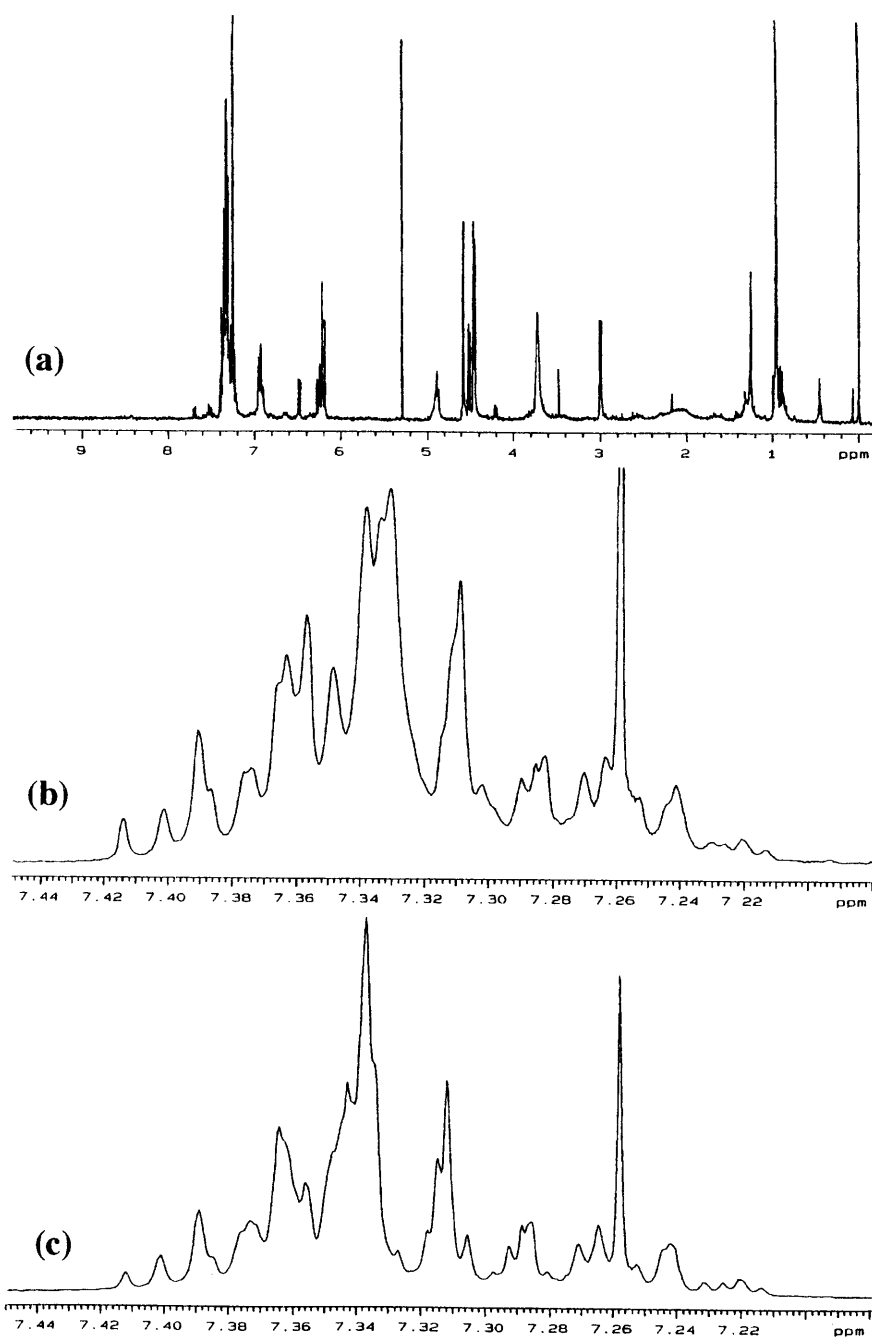


Fig. 5.9 ^1H -NMR Spectrum for the Ligand Recovered from the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bbna})]\text{PF}_6$ with O_2 (a) , the Expansion of Range 7.20 - 7.44 ppm (b) and the ^1H -NMR Spectra of BBNA (c) (7.20 - 7.44 ppm , in CDCl_3)

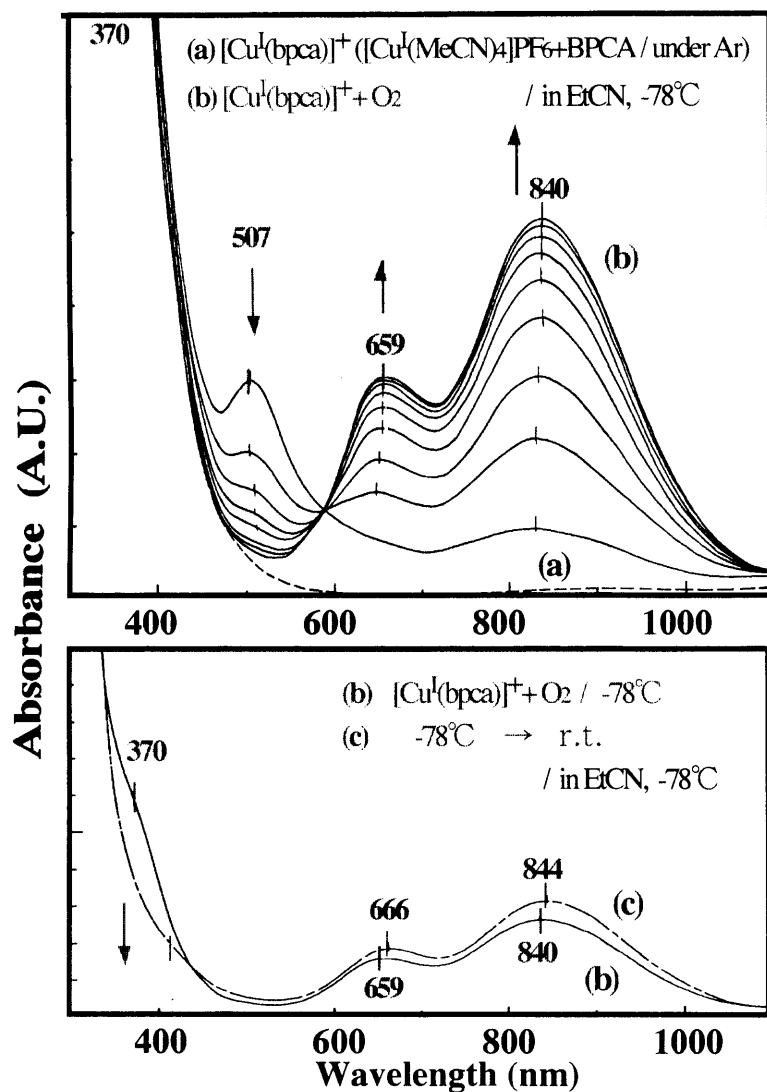


Fig. 5.10.1(top), 5.10.2(bottom). Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpca})]\text{PF}_6$ with O_2 in EtCN

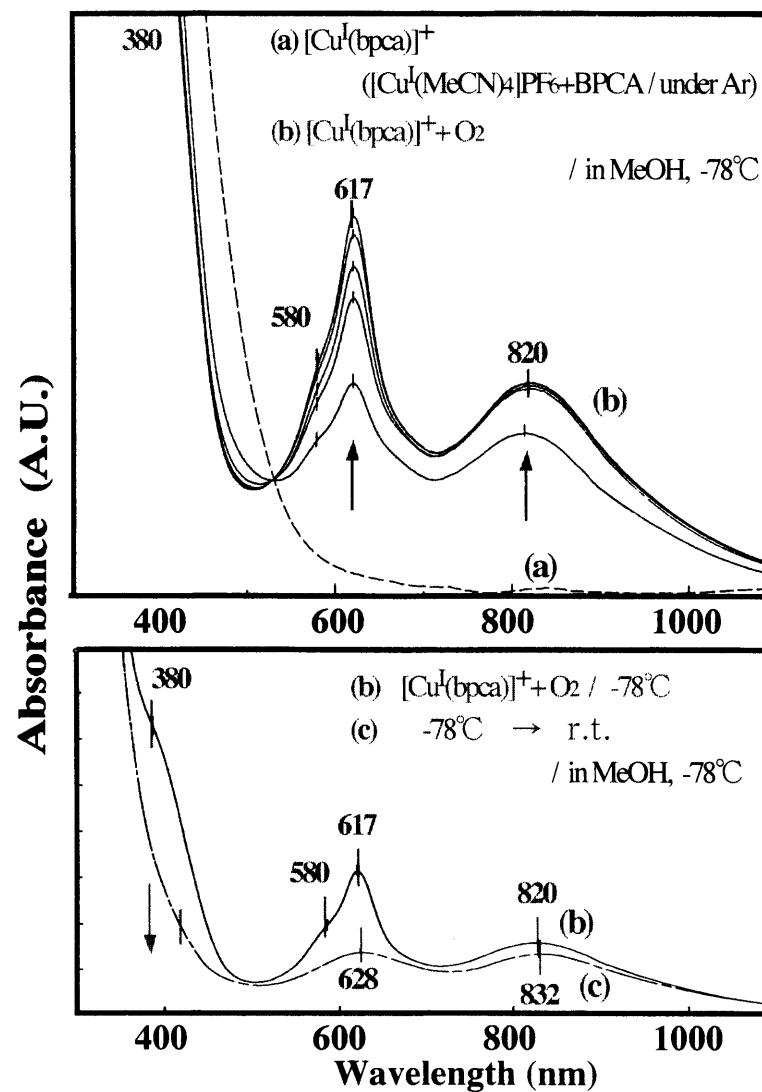


Fig. 5.11.1(top), 5.11.2(bottom). Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpca})]\text{PF}_6$ with O_2 in MeOH

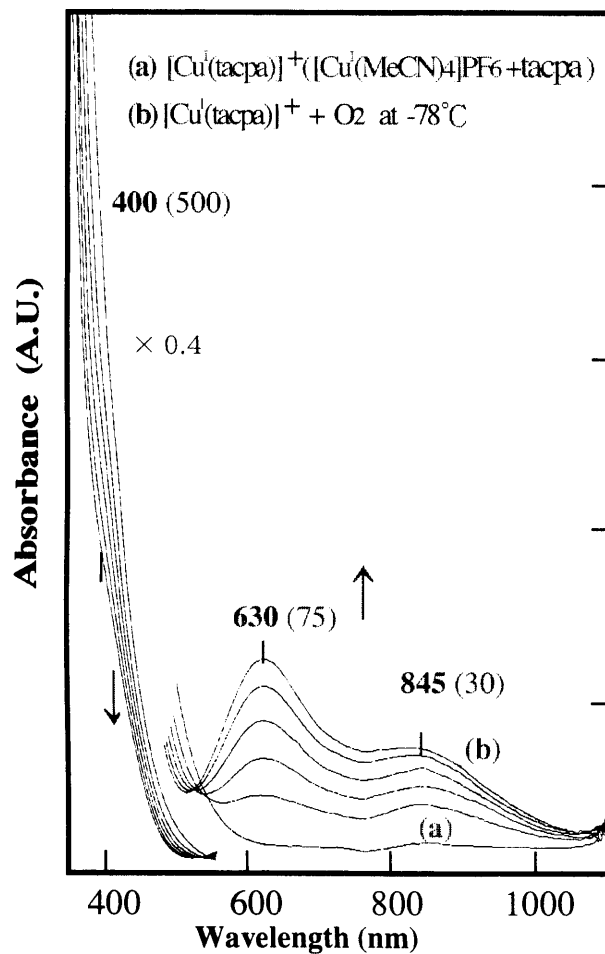


Fig. 5.12.1 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tacpa})]\text{PF}_6$ with O_2 in MeOH

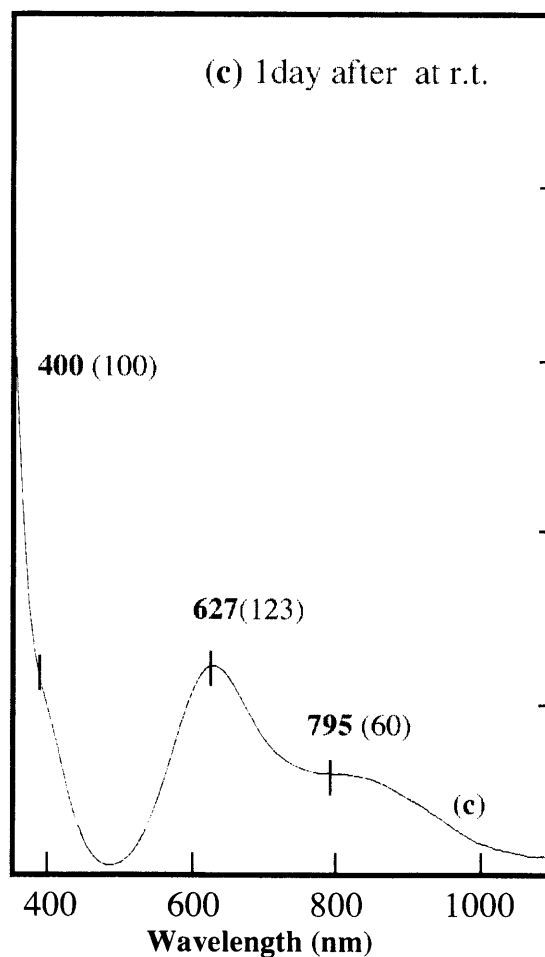


Fig. 5.12.2 Absorption Spectrum of the Terminal Solution in the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tacpa})]\text{PF}_6$ with O_2 in MeOH.

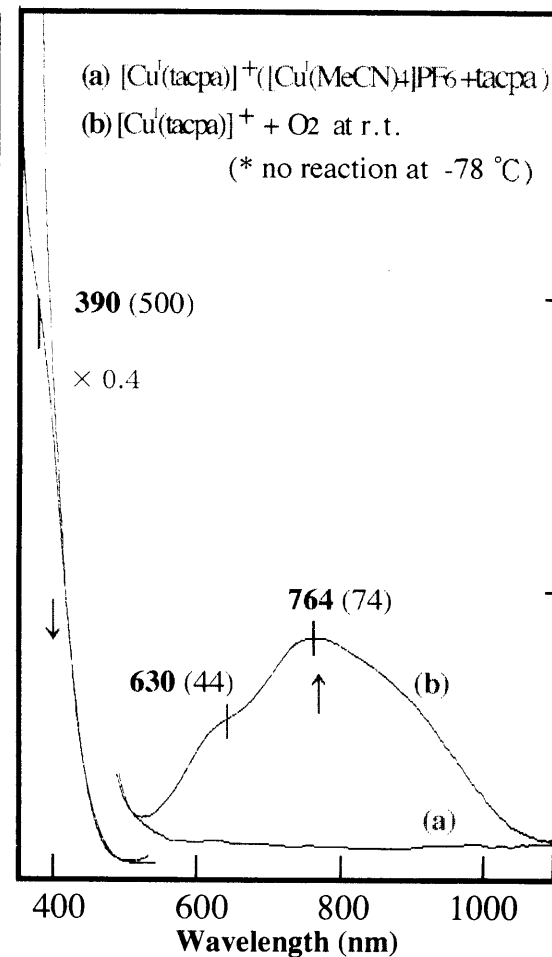


Fig. 5.13 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tacpa})]\text{PF}_6$ with O_2 in EtCN

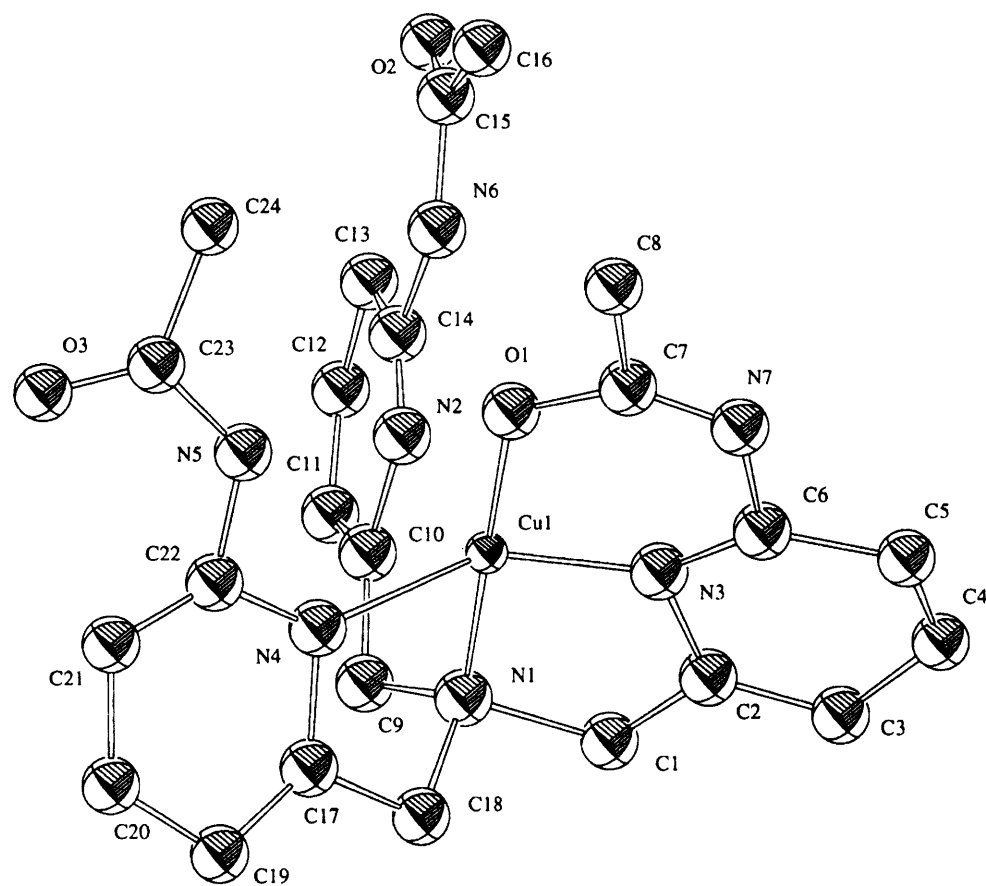


Fig. 5.14 ORTEP View of [Cu(tacpa⁻)]⁺ Cation

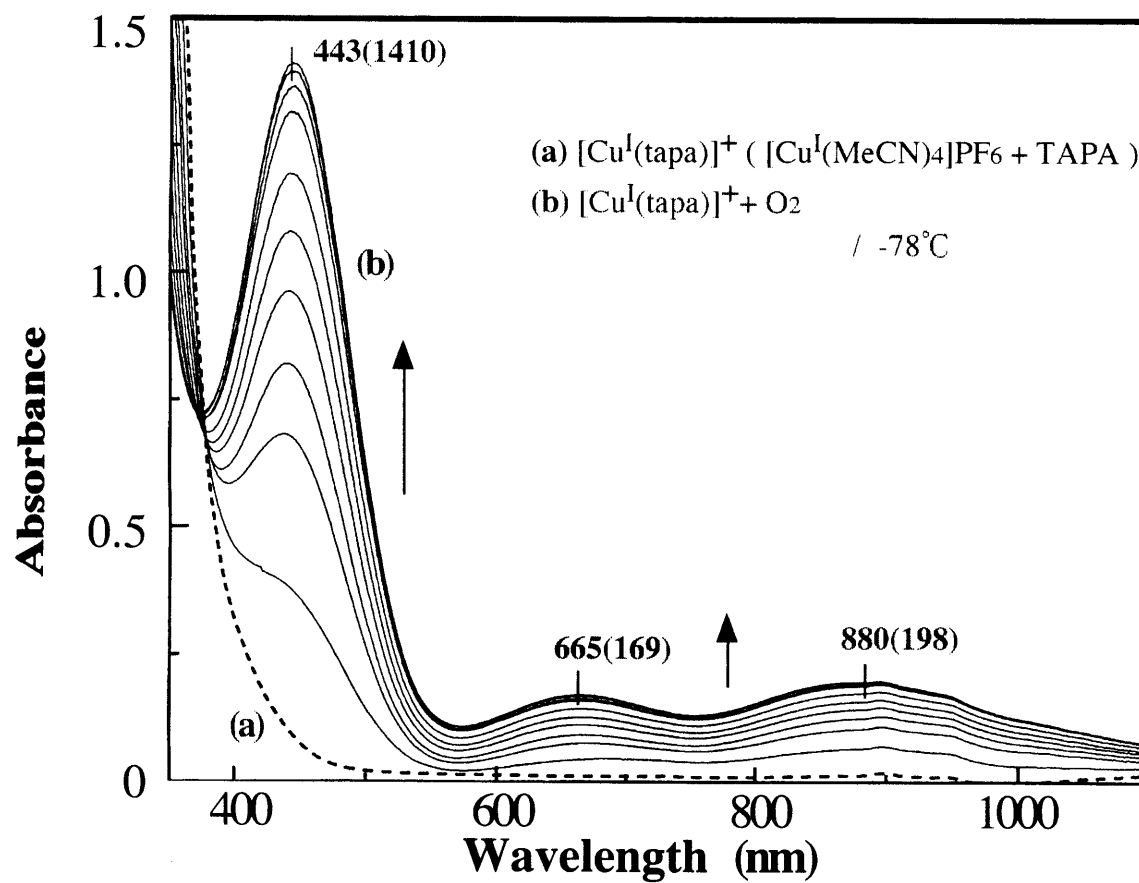


Fig. 5.15 Absorption Spectral Change for the Reaction of $[\text{Cu}(\text{tapa})]\text{PF}_6$ with O_2 in EtCN

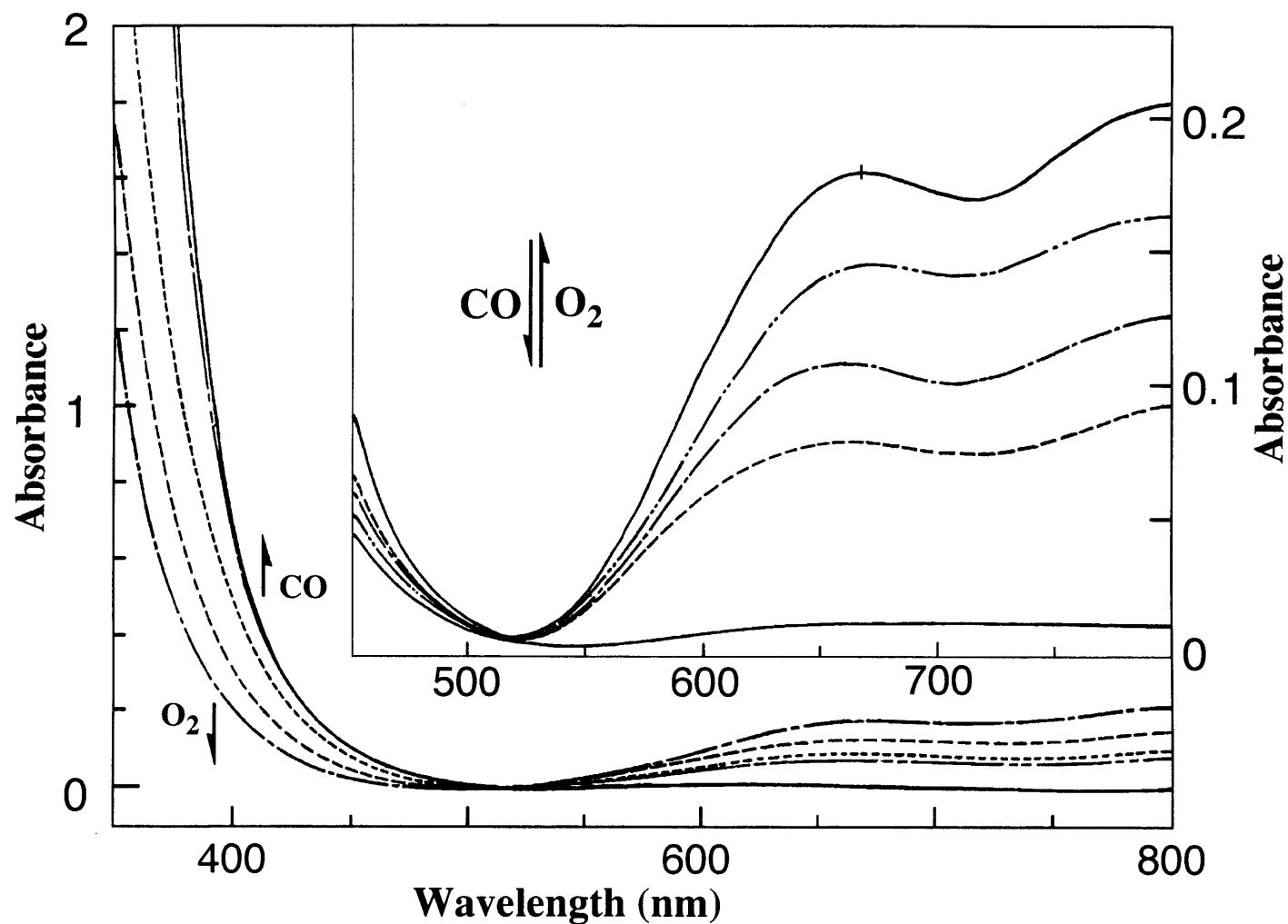


Fig. 5.16 Electronic Absorption Spectral Change Due to Alternate Bubbling of O_2 and CO into a $\text{MeOH}/\text{THF}/\text{EtCN}$ Mixed Solution Containing $[\text{Cu}(\text{tppa})]\text{ClO}_4$ at -78°C

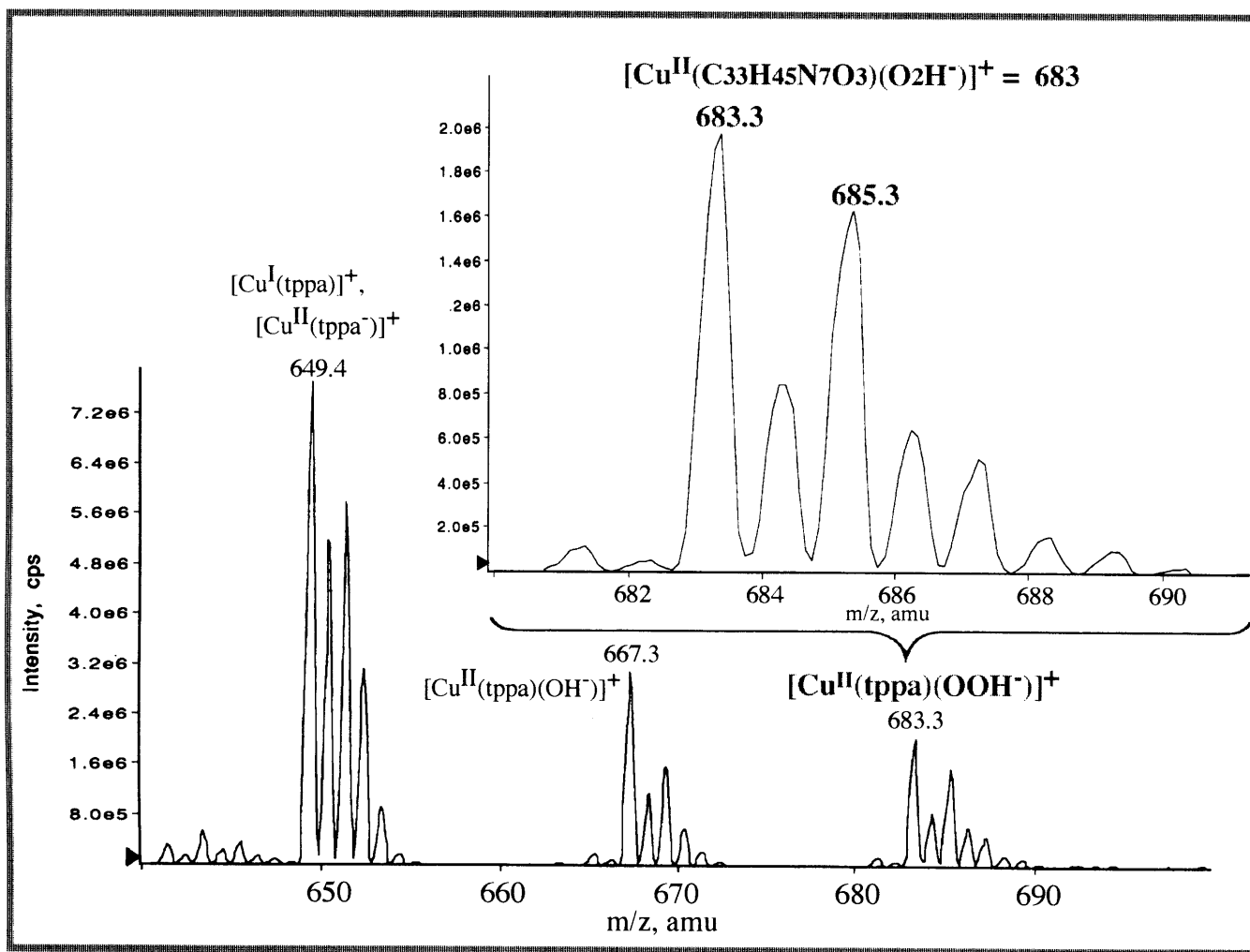


Fig. 5.17 ESI-mass Spectra for $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tppa})(\text{OOH}^-)]^+$

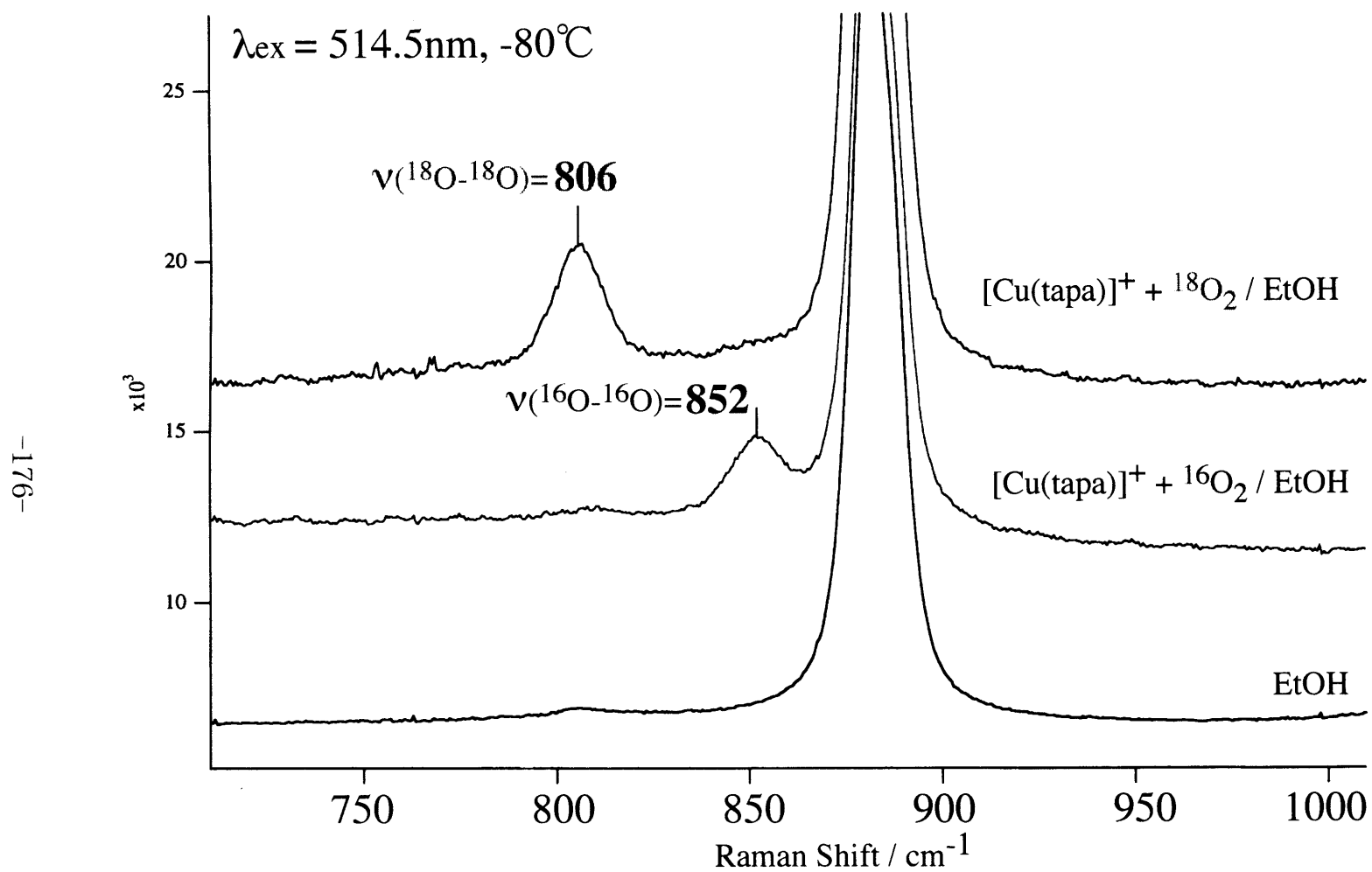


Fig.5.18 Resonance Raman Spectra of the Solution Obtained from Reaction of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tapa})]\text{PF}_6$ with O_2 Complexes in EtOH at -80°C

Table 5.1.1 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-TPPA Complexes at -80°C

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(tppa)(O ₂)]ClO ₄ / MeOH	315(sh,4000)	657(110), 803(117)
/ MeOH ^a	441(130)	740(125)
/ THF	— ^b	660(100), 815(125)
/ CH ₂ Cl ₂	— ^b	675(100), 800(125)
[Cu(tppa ⁻)]ClO ₄ / EtCN	— ^b	677(42), 825(65)
/ EtCN ^a	440(40)	630(sh,34), 735(40)
[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄ / MeOH	434(72)	655(174), 779(159)

^a measured at +25°C. ^b Not observed.

Table 5.1.2 ESR Spectral Data for Cu(II)-TPPA Complexes^a

complex / solvent	ESR parameters
[Cu(tppa)(O ₂)]ClO ₄ / MeOH	— ^b
[Cu(tppa ⁻)]ClO ₄ / EtCN	$g_{\perp} = 2.23$ ($A_{\perp} = 116$ G), $g_{//} = 2.02$ ($A_{//} = 76$ G)
[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄ / MeOH	$g_{\perp} = 2.13$, $g_{//} = 2.03$

^a G denotes gauss. ^b Not observed.

Table 5.2.1 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(tppa)(O₂⁻)]ClO₄

[Cu(tppa)(O ₂ ⁻)]ClO ₄	
Formula	C ₃₃ H ₄₅ N ₇ O ₉ CuCl
F.W.	782.76
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.3x0.4x0.7
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pccn</i> (#56)
<i>a</i> /Å	11.253(1)
<i>b</i> /Å	35.238(5)
<i>c</i> /Å	18.201(2)
<i>V</i> /Å ³	7217.2
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.441
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	3280
<i>μ</i> (Mo Kα)/cm ⁻¹	8.09
Radiation	graphite monochromated Mo Kα(λ=0.71073 Å)
<i>T</i> /°C	21
2θ _{max} /deg	52.64
No. of reflections measured	8081
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00σ(<i>I</i>)]	5127
No. of Variables	629
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.068 ; 0.096

$$^a R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|.$$

$$R_w = [\sum w (\|F_o\| - \|F_c\|)^2 / \sum w \|F_o\|^2]^{1/2}; \quad w = 4F_o^2 / \sigma^2(F_o)^2.$$

Table 5.2.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tppa)(O₂⁻)]ClO₄

[Cu(tppa)(O ₂ ⁻)]ClO ₄	
Cu - O(1)	1.881(3)
Cu - N(1)	1.992(4)
Cu - N(2a)	2.109(4)
Cu - N(2b)	2.139(4)
Cu - N(2c)	2.169(4)
O(1) - O(2)	1.235(9)
O(1)-Cu-N(1)	176.5(2)
O(1)-Cu-N(2a)	99.2(1)
O(1)-Cu-N(2b)	96.9(1)
O(1)-Cu-N(2c)	103.3(1)
N(1)-Cu-N(2a)	81.3(2)
N(1)-Cu-N(2b)	79.9(2)
N(1)-Cu-N(2c)	79.4(2)
N(2a)-Cu-N(2b)	120.0(1)
N(2a)-Cu-N(2c)	116.0(2)
N(2b)-Cu-N(2c)	115.6(1)

Table 5.3 ^1H -NMR Chemical Shifts for Metal-free TPPA, $[\text{Cu}(\text{tppa})]\text{ClO}_4$ and $[\text{Cu}(\text{tppa})(\text{O}_2^-)]\text{ClO}_4$ in CD_3OD

sample	H(d)	H(c)	H(b)	H(e)	H(a)	H(f)
TPPA / +21 $^\circ\text{C}$	7.96(d,J=7.8,1H)	7.74(t,J=7.8,1H)	7.32(d,J=7.8,1H)	-----	3.78(s,2H)	1.31(s,9H)
Cu^{I} -TPPA / +21 $^\circ\text{C}$		7.85(m,1H)	7.15(m,1H)	-----	4.01(s,2H)	1.28(s,9H)
Cu^{II} -TPPA- O_2^-						
/ - 80 $^\circ\text{C}$	8.00(m,1H)	7.82(m,1H)	7.53(m,1H)	-----	3.71(s,2H)	1.28(s,9H)
- 60 $^\circ\text{C}$	7.98(m,1H)	7.79(m,1H)	7.40(m,1H)	-----	3.74(s,2H)	1.30(s,9H)
- 40 $^\circ\text{C}$	7.98(d,J=7.2,1H)	7.79(m,1H)	7.38(d,J=7.2,1H)	-----	3.76(s,2H)	1.30(s,9H)
- 20 $^\circ\text{C}$	7.97(d,J=7.2,1H)	7.75(t,J=7.2,1H)	7.34(d,J=7.2,1H)	-----	3.79(s,2H)	1.31(s,9H)
0 $^\circ\text{C}$	7.96(d,J=7.2,1H)	7.75(t,J=7.2,1H)	7.33(d,J=7.2,1H)	-----	3.79(s,2H)	1.31(s,9H)
+21 $^\circ\text{C}$	7.96(d,J=7.2,1H)	7.74(t,J=7.2,1H)	7.32(d,J=7.2,1H)	-----	3.80(s,2H)	1.31(s,9H)

(in CD_3OD , δ ppm from TMS)

Table 5.4.1 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(tppa⁻)]B(C₆H₅)₄

[Cu(tppa ⁻)]B(C ₆ H ₅) ₄	
Formula	C ₅₇ H ₆₄ N ₇ O ₃ BCu
F.W.	969.54
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.25x0.25x0.3
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc (#9)
<i>a</i> /Å	22.917(2)
<i>b</i> /Å	14.493(1)
<i>c</i> /Å	20.423(2)
β/deg	121.417(8)
<i>V</i> /Å ³	5788.8(9)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.107
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2052
μ (Mo Kα)/cm ⁻¹	4.179
Radiation	graphite monochromated Mo Kα(λ=0.71073 Å)
<i>T</i> /°C	21
2θ _{max} /deg	52.64
No. of reflections measured	6298
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00σ(<i>I</i>)]	3241
No. of Variables	877
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.066 ; 0.077

$$^a R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|.$$

$$R_w = [\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}; \quad w = 4F_o^2 / \sigma^2(F_o)^2.$$

Table 5.4.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tppa⁻)]B(C₆H₅)₄

[Cu(tppa ⁻)]B(C ₆ H ₅) ₄	
Cu - O(1b)	1.931(7)
Cu - N(1)	2.000(8)
Cu - N(2a)	2.15(1)
Cu - N(2b)	1.986(6)
Cu - N(2c)	2.086(8)
O(1b)-Cu-N(1)	172.1(4)
O(1b)-Cu-N(2a)	106.0(3)
O(1b)-Cu-N(2b)	92.6(3)
O(1b)-Cu-N(2c)	97.6(3)
N(1)-Cu-N(2a)	81.7(4)
N(1)-Cu-N(2b)	83.0(3)
N(1)-Cu-N(2c)	80.9(3)
N(2a)-Cu-N(2b)	109.6(3)
N(2a)-Cu-N(2c)	111.3(3)
N(2b)-Cu-N(2c)	133.0(4)

Table 5.5.1 Electronic Absorption Spectral Data for Cu(II)-BPPA Complexes

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	d-d (nm) (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))
[Cu(bppa)(O ₂ ⁻)] ^{+a} / EtCN	375(641)	837(305) , 665(162)
/ MeOH	387(843)	828(289) , 640(182)
[Cu(bppa)(OH)] ^{+a} / EtCN	375(217,sh)	843(302) , 668(167)
[Cu(bppa)(OH)]PF ₆ / MeOH	410(170,sh)	839(250) , 634(177)

^a Not isolated.Table 5.5.2 ESR Spectral Data for [Cu(bppa)(OH)]^{+a}

complex / solvent	ESR parameters
[Cu(bppa)(OH)] ^{+b} / CH ₂ Cl ₂	$g_{\perp} = 2.21$ ($A_{\perp} = 69$ G), $g_{//} = 2.01$ ($A_{//} = 94$ G)

^a G denotes gauss. ^b Not isolated.

Table 5.6.1 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(bppa)(OH)]PF₆·H₂O

[Cu(bppa)(OH)]PF ₆ ·H ₂ O	
Formula	C ₂₈ H ₃₉ N ₆ O ₄ CuPF ₆
F.W.	732.17
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.3x0.4x0.4
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> /Å	10.2079(5)
<i>b</i> /Å	22.555(2)
<i>c</i> /Å	15.454(1)
β /deg	106.266(5)
<i>V</i> /Å ³	3415.8(5)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.424
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1516
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	7.572
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073Å)
<i>T</i> /°C	21
2 θ _{max} /deg	52.64
No. of reflections measured	7503
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	2271
No. of Variables	416
<i>S</i>	1.713
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.059 ; 0.060

$$^a R = \sum \|F_O\| - \|F_C\| / \sum \|F_O\|.$$

$$R_w = [\sum w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \sum w \|F_O\|^2]^{1/2}; w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2.$$

Table 5.6.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(bppa)(OH)]PF₆·H₂O

[Cu(bppa)(OH)]PF ₆ ·H ₂ O	
Cu - O(1h)	1.849(5)
Cu - N(1)	1.973(6)
Cu - N(2a)	2.086(6)
Cu - N(2b)	2.193(5)
Cu - N(2c)	2.166(6)
O(1h)-Cu-N(1)	177.4(3)
O(1h)-Cu-N(2a)	98.0(2)
O(1h)-Cu-N(2b)	101.1(2)
O(1h)-Cu-N(2c)	96.0(2)
N(1)-Cu-N(2a)	83.8(3)
N(1)-Cu-N(2b)	79.1(2)
N(1)-Cu-N(2c)	81.5(3)
N(2a)-Cu-N(2b)	130.7(2)
N(2a)-Cu-N(2c)	108.9(2)
N(2b)-Cu-N(2c)	113.6(2)

Table 5.7.1 Electronic Absorption Spectral Data for [Cu(bbpa⁻)]PF₆ at -78°C

complex / solvent	LMCT(nm) (ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹))	d-d (nm) (ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹))
[Cu(bbpa ⁻)]PF ₆ / MeOH	430(sh,80)	643(114), 780(114)
/ EtCN	450(sh,125)	625(sh, 121), 760(189)

Table 5.7.2 Electronic Absorption Spectral Data for the Reaction of [Cu^I(bbna)]⁺ with O₂ at -78°C

solvent	LMCT(nm) (ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹))	d-d (nm) (ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹))
MeOH	425(sh,133)	653(112), 830(123)
EtCN	425(sh,133)	683(128), 863(195)

Table 5.8 ESR Spectral Data for the Reaction of [Cu^I(bbna)]⁺ with O₂ at -78°C^a

solvent	ESR parameters
MeOH	$g_{//} = 2.29$ ($A_{//} = 128$ G), $g_{//} = 2.25$ ($A_{//} = 120$ G), $g_{\perp} = 2.09$
EtCN	$g_{\perp} = 2.25$ ($A_{\perp} = 100$ G), $g_{//} = 2.01$ ($A_{//} = 100$ G)

^a G denotes gauss.

Table 5.9 Electronic Absorption Spectral Data and ESR Spectral Data^a for the Reactions of [Cu^I(bpca)]PF₆ with O₂.

spectrum/ solvent	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ (ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))	ESR parameters
spectrum (b) ^b / EtCN	840(171),659(101),370(sh, 450)	$g_{\perp} = 2.22$ ($A_{\perp} = 69$ G), $g_{\parallel} = 2.00$ ($A_{\parallel} = 108$ G)
spectrum (c) ^c / EtCN	844(204),666(119)	$g_{\perp} = 2.22$ ($A_{\perp} = 79$ G), $g_{\parallel} = 2.01$ ($A_{\parallel} = 91$ G)
spectrum (b) ^d / MeOH	820(139),620(252),580(sh,145),388(600)	$g_{\parallel} = 2.21$ ($A_{\parallel} = 191$ G), $g_{\perp} = 2.07$
spectrum (c) ^e / MeOH	677(42), 825(65)	$g_{\parallel} = 2.21$ ($A_{\parallel} = 188$ G), $g_{\perp} = 2.07$

^a G denotes gauss. ^b Correspond to Fig.5.10.1. ^c Correspond to Fig.5.10.2. ^d Correspond to Fig.5.11.1.

^e Correspond to Fig.5.11.2.

Table 5.10 Electronic Absorption and ESR Spectral Data^a for the Reactions of [Cu^I(tacpa)]PF₆ with O₂

complex/ solvent	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}))$	ESR parameters
[Cu(tacpa)(O ₂)] ^{+b} / MeOH	845(30), 630(75), 400(sh, 500)	_____ ^d
[Cu(tacpa)(OH)] ^{+b} / MeOH	795(50), 627(123), 410(sh,100)	$g_{//} = 2.22$ (A// =181 G), $g_{\perp} = 2.06$
_____ ^c / EtCN	764(74), 630(sh, 44), 390(500)	$g_{//} = 2.21$ (A// =134 G), $g_{\perp} = 2.06$ $g_{\perp} = \text{---}^e$, $g_{//} = 2.00$ (A// =98 G)

^a G denotes gauss. ^b Not isolated. ^c Unknown. ^d Not observed. ^e Not assigned.

Table 5.11.1 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(tacpa⁻)]PF₆·H₂O·C₆H₅CH₃

[Cu(tacpa ⁻)]PF ₆ ·H ₂ O·C ₆ H ₅ CH ₃	
Formula	C ₃₁ H ₃₆ N ₇ O ₄ CuPF ₆
F.W.	779.18
Color	green
Crystal dimensions/mm	0.2x0.2x0.3
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> /Å	12.4262
<i>b</i> /Å	16.0741
<i>c</i> /Å	19.9247
<i>β</i> /deg	105.5381
<i>V</i> /Å ³	3834.2988
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.350
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1604
Radiation	graphite monochromated Mo Kα(λ=0.71073 Å)
<i>T</i> /°C	21
2θ _{max} /deg	43.9
No. of reflections measured	5128
No. of reflections used [<i>I</i> >1.00σ(<i>I</i>)]	1989
No. of Variables	197
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.201 ; 0.178

$$^a R = \sum \|F_O\| - \|F_C\| / \sum \|F_O\|$$

$$R_w = [\sum w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \sum w \|F_O\|^2]^{1/2}; \quad w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2$$

Table 5.11.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tacpa⁻)]PF₆·H₂O·C₆H₅CH₃

[Cu(tacpa ⁻)]PF ₆ ·H ₂ O·C ₆ H ₅ CH ₃	
Cu - O(1)	1.89(3)
Cu - N(1)	2.00(3)
Cu - N(2)	1.82(4)
Cu - N(3)	2.01(4)
Cu - N(4)	1.94(3)
O(1)-Cu-N(1)	178(1)
O(1)-Cu-N(2)	103(1)
O(1)-Cu-N(3)	95(1)
O(1)-Cu-N(4)	98(1)
N(1)-Cu-N(2)	78(1)
N(1)-Cu-N(3)	83(1)
N(1)-Cu-N(4)	83(1)
N(2)-Cu-N(3)	109(2)
N(2)-Cu-N(4)	109(1)
N(3)-Cu-N(4)	135(1)

Table 5.12 Electronic Absorption and ESR Spectral Data^a for the Reactions of [Cu^I(tapa)]PF₆ with O₂

complex/ solvent	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ (ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))	ESR parameters
[Cu(tapa)(O ₂)] ⁺ ^b / MeOH	829(189), 683(186), 451(2256)	_____ ^c
/ EtCN	880(198), 665(169), 443(1410)	_____ ^c
[Cu(tapa)(OH)] ⁺ ^b / MeOH	836(139) , 653(137) , 410(100,sh)	_____ ^d
/ EtCN	870(277) , 689(196) , 410(250,sh)	$g_{\perp} = 2.02$ ($A_{\perp} = 81$ G), $g_{//} = 2.00$ ($A_{//} = 98$ G)

^a G denotes gauss. ^b Not isolated. ^c Not observed. ^d Not assigned.

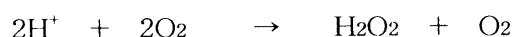
第6章 新規三脚型四座配位子を用いた銅単核錯体における酵素モデル活性機能

6.1 はじめに

第2,3,4,5章における研究の結果、新規に合成した各種Cu-L (L=TPPA, BPPA, BBPA, BBNA, BPCA, TACPA, TAPA)錯体は、錯体内部空間において小分子を捕捉可能な反応場を有し、また、ピリジン環側鎖置換基による種々の非共有結合性相互作用が、錯体の構造安定化に効果的であることが明らかとなった⁴²⁾。そして、低温条件下におけるCu(I)-L (L=TPPA, BPPA, TACPA, TAPA)と酸素との反応において、end-on型単核Cu(II)-O₂錯体の生成が確認されると共に、これら活性酸素種の安定性と錯体のピリジン環側鎖置換基の立体的・電子的効果が、密接に関連していることが示された^{42), 74), 75)}。さらに、一連の錯体が環境（溶媒条件等）に応じてその構造的・電気化学的特性を大きく変化させることから、条件を変化させることで、反応場に活性酸素（O₂）を生じた錯体が、酵素反応における有効な活性種（触媒）として機能することが期待できる⁷⁴⁾。

そこで本章では、Cu(II)-O₂錯体種が反応中間体となる、 α -ケト酸の脱炭酸反応およびSuperoxide dismutase (SOD) 反応における、各種Cu錯体の活性機能の検討を行った。

生体系におけるSODは、Fe, Mn, Cu(&Zn) といった遷移金属元素を活性中心にもち、以下に示すスーパーオキシドの不均化反応を触媒する酵素であり、生体内の酸化代謝の副産物として生じる活性酸素種(O₂⁻)が引き起こす、炎症や発癌といった様々な弊害を抑制する^{33), 34)}。



Cu-Zn SODの活性部位は、すでにX線結晶構造解析により明らかにされており⁷⁶⁾、蛋白壁に取り囲まれた活性部位には、ヒスチジン残基のイミダゾールにより、CuおよびZn原子が固定されているが、反応の活性中心としてCu単核で機能する。また、スーパーオキシドの不均化反応を触媒する過程において、活性中心近傍に位置するアルギニン残基のグアニウム窒素 (N-H)が、活性酸素種と水素結合し、反応をサポートしていると考えられているが明らかではない。また、SODが、活性酸素の関与する病気の有効な治療薬として期待されることから、近年、このSOD活性を有する低分子モデル化合物の研究が、数多く行われており、Fe³⁺-ポルフィリン錯体^{77) - 79)}、Cu²⁺-アミノ酸錯体やCu²⁺-サリチル酸錯体^{80) - 82)}および、Cu²⁺、Ni²⁺-大環状ポリアミン錯体^{83) - 85)}などが報告されている。

6.2 実験

6.2.1 ベンゾイルギ酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{COONa}$) を用いた α -ケト酸の脱炭酸反応

Ar通気した20ml試験管中において、濃度2mMのCu(I)-L (L=BPPA, TPPA, TNPA, BPQA (Chart 1))錯体溶液(DMF, 4ml)を調製した。次に、錯体に対して1当量の $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{COONa}$ を加えた後、容器を密閉して -80°C に冷却した。さらに、低温状態において反応溶液に酸素を吹き込み、再び室温に戻して攪拌しながら反応を行った。反応開始から、1-2時間毎に反応溶液をサンプリング($10\mu\text{l}$)し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて、反応生成物である安息香酸の定量を行った。

6.2.2 各種Cu(II)錯体におけるSOD活性機能の検討

6.2.2.1 シトクロームc法によるSOD活性の測定 (IC_{50})

SOD活性の測定は、シトクロームc法により、以下のように行った。

キサンチン及び、適量の酸化型シトクロームcを溶かしたHCl-Collidine緩衝液2.7mlに、キサンチン酸化酵素を加えて O_2^- を発生させ、シトクロームcの還元に伴う $\lambda=550\text{nm}$ の吸光度変化を測定した。このとき吸光度増加率が $0.025\text{ absorbance unit /min.}$ ($\pm 10\%$) になるように酵素量を調節し、三回の測定から平均値を求めた。このときの各試薬量を元に、同様に調整した緩衝溶液(2.7-X) mlに錯体試料溶液 X mlを加え、キサンチン酸化酵素を加えて反応を行い、 $\lambda=550\text{nm}$ の吸光度変化を測定した。さらに、錯体試料溶液の濃度を変えて測定(各々三回測定して平均値を算出)した。

これらの測定結果から、 O_2^- によるシトクロームcの還元を50%阻害する濃度を算出し、これを IC_{50} としてSOD活性能を表わす指標とした。

なお、測定に用いた各種錯体試料は、結晶又は粉末で単離したのち、元素分析で分子式を同定した。

6.2.2.2 X線結晶構造解析

各種錯体溶液中から析出した結晶サンプルの中から、一辺が $0.1-0.5\text{mm}$ の大きさの単結晶を選び、 $0.7\text{mm}\phi$ のガラスキャピラリーに封入して測定に用いた。格子定数は $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲内の適当な強度の回折点25個を用い、最小二乗法により精密化を行った。

強度測定にはEnraf Nonius社製四軸型自動X線回折装置CAD4-EXPRESSを用い、グラフィットで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線をX線源とし、 50kV , $30-40\text{mA}$ により行った。測定条件は、 $\omega-2\theta$ 走査法により、走査速度 $4-12^\circ/\text{min.}$ で各反射ピークについて前後5

秒間のバックグラウンド測定を行った。また、2時間毎に3個の標準反射を測定し、強度が減衰する場合においては decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し、Lorentz因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ の独立な反射を用いて解析を行った。

構造は重原子法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 、 $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + (0.002F_o)^2)$ である。

原子散乱因子は、International Tables for X-ray Crystallography Vol. IVに記載の値を用いた⁶⁶⁾。

構造解析、精密化は構造解析プログラムSDP-MolENにより行い、計算機はmicro VAX3100コンピュータを用いた⁶⁷⁾。

6.2.2.3 有機微量元素分析

測定装置はLECO CHN-900を使用した。結晶または粉末状のサンプル1.5mgを採取し、C, H, Nの各元素含有率について測定した。一つのサンプルにつき2回測定を行い、その平均値を算出した。

6.2.2.4 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

JEOL社製 JES-RE 1X 電子スピン共鳴スペクトル測定装置を使用した。先端部分が石英のESRサンプルチューブ（内径5mmφ）に、濃度0.5mMの錯体水溶液0.5mlとエチレングリコール1滴を加えて密封した。次に、このサンプルを液体窒素（70K）に浸して凍結させ、デュワーごと共振器に取り付けて測定を行った。

6.2.2.5 サイクリック ボルタンメトリー (CV)

測定装置は、北斗電工社製 HA-501 ポテンショ・ガルバノスタット および、HB-104 ファンクション・ジェネレータを使用した。測定はAr雰囲気下で行い、参照電極にAg/AgCl電極、カウンター電極にPt電極をそれぞれ使用し、グラッシーカーボン作用電極表面において電解を行った。電位走査は最大-2.0V - +2.0Vの任意電位領域を、速度50mV/sec.で2-10回程度繰り返し掃引させた。サンプルは、millipore水+MeCN (17%)混合溶媒10mlを用いて、1mM錯体溶液を調製した。さらに、指示電解質(NaClO₄または、NaCl) 5.0×10^{-4} molを溶かして測定に使用した。

6.3 結 果

6.3.1 ベンゾイルギ酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{COONa}$) を用いた α -ケト酸の脱炭酸反応

実験に用いた配位子 (BPPA,TPPA,TNPA,BPQA) の構造図をChart 6.1に示した。

各種Cu(I)錯体を用いた反応溶液中において検出された、安息香酸生成量の経時変化をFig. 6.1に示した。また、反応開始から4時間後における収率をTable 6.1に示した。

ベンゾイルギ酸の脱炭酸反応から生成する安息香酸を、HPLCによって定量した結果、Cu-BPPA錯体が最も高い収率 (38%) を示した。一方、BPQA、TPPA配位子によるCu錯体を用いた場合、安息香酸の収率はそれぞれ13%および19%に低下した。また、ピリジン環側鎖にneopentylamino基を有するCu-TNPA錯体では、これらの中間に位置する30%の収率が得られた。

6.3.2 各種Cu(II)錯体におけるSOD活性機能の検討

実験に用いた各種銅錯体における配位子の構造図をChart 6.2に示した。

SOD活性は、 IC_{50} 値を指標として評価される。各種Cu錯体における IC_{50} 値の測定結果を、Table 6.2 に示した。

6.3.2.1 各種Cu(II)錯体の構造特性とSOD活性機能

Cu(II)-TAPA錯体種における IC_{50} 値は、 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$ 錯体が $5.02 \pm 0.87 \mu\text{M}$ であるのに対して、 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]^+$ 錯体では $7.46 \pm 0.97 \mu\text{M}$ であり、SOD活性に約1.5倍の差が確認された。

$[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$ 錯体の固体結晶中における構造は、既に第4章において詳細に述べており、錯体中心金属に対して、配位子TAPAの三級アミン窒素およびピリジン窒素が計4座でキレート配位し、さらにCl⁻が一分子配位して、N(1)-Cu(1)-Clを軸方向とした axially compressed 型 trigonal bipyramid 構造を形成していることが示された (Fig. 4.6)。また、ピリジン環6位の-NH₂基は、配位Cl⁻イオンと約3.1-3.2Åで水素結合しており、錯体の構造安定化に寄与していることが示唆された。さらに、平面方向の配位座を占める3つのピリジン窒素間の各結合角から、この錯体は非常に(3回軸)対称性の高い配位構造を有していることが明らかとなった (Fig. 6.2)。

また、水溶液中における錯体構造を明確にするため、millipore水溶液中におけるESRスペクトルを測定した結果、 $[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$ 錯体溶液におけるESRシグナルは、結晶状態と同様に、trigonal bipyramid型構造種であることを示し($g_{\perp}=2.20$ ($A_{\perp}=76 \text{ G}$), $g_{\parallel}=2.00$ ($A_{\parallel}=92 \text{ G}$)), 錯体構造が非常に安定であることが示された (Table 6.3)。

一方、 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]^+$ 錯体のESRスペクトルは、複数のシグナルが混合している為にESRパラメーターを求めることが出来なかったが、基本的に錯体がsquare pyramid型構造であることを示唆していた。

$[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]^+$ 錯体はX線結晶構造解析されていない為、配位構造の詳細が明確になっていないが、これと同様なスペクトル挙動を示す $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]^+$ 錯体において、3つのピリジン窒素の配位結合の歪みによって、square pyramid型に近い構造である事が確認された(Fig.6.2)。従って、TAPA配位子は、4座キレート配位を保持しながら、中心金属に対する配位構造を変化させることが可能であり、 $[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{OH})]^+$ 錯体では、OH⁻のプロトンがピリジン環6位-NH₂と静電的に反発する為、配位構造がsquare pyramid型に歪んでいると考えられる。

$[\text{Cu}(\text{tnpa})(\text{OH})]^+$ 錯体は $\text{IC}_{50}=11.03 \pm 1.72 \mu\text{M}$ であり、Cu(II)-TAPA錯体よりも低い活性能を示した。

また、X線結晶構造解析によって、 $[\text{Cu}(\text{tnpa})(\text{OH})]^+$ 錯体の構造は既に明確にされており、そのORTEP図をFig. 6.3 に示した。また、結晶学データをTable 6.4.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 6.4.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

$[\text{Cu}(\text{tnpa})(\text{OH})]^+$ 錯体の配位構造は、配位子TNPAの3つのピリジン窒素が平面三角形を形成し($\text{Cu}-\text{N}(2\text{a})=2.110(5) \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2\text{b})=2.082(7) \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(2\text{c})=2.146(8) \text{ \AA}$, $\text{N}(2\text{a})-\text{Cu}-\text{N}(2\text{b})=125.6(3)^\circ$, $\text{N}(2\text{a})-\text{Cu}-\text{N}(2\text{c})=113.5(3)^\circ$, $\text{N}(2\text{a})-\text{Cu}-\text{N}(2\text{b})=114.3(3)^\circ$)、三級アミン窒素およびOH⁻イオンが軸方向に配位($\text{Cu}-\text{O}(1\text{h})=1.910(7) \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}(1)=2.018(8) \text{ \AA}$, $\text{O}(1\text{h})-\text{Cu}-\text{N}(1)=178.9(2)^\circ$)した、axially compressed型 trigonal bipyramid構造であった。また、ピリジン環6位置換基のamino-NH部位は、約2.8-3.0 Åの距離で配位OH⁻イオンと水素結合しており、錯体の構造安定化に寄与していることが明らかとなった。

水溶液中における錯体のESRスペクトルは、錯体が水に難溶性である為に不鮮明で、ESRパラメーターを求める事は出来なかったが、シグナルのパターンからtrigonal bipyramid型構造を有していることが示唆され、固体結晶中と同様の配位構造が維持されていると考えられる。

$[\text{Cu}(\text{bppa})]^{2+}$ 錯体は、 $\text{IC}_{50}=140.0 \pm 15.0 \mu\text{M}$ であり、最も低い活性能を示した。この錯体のX線結晶構造解析の結果は、既に第3章において詳細に述べた(Fig. 3.3, Table 3.1, 3.2)。

[Cu(bppa)]²⁺錯体の配位構造は非常に特徴的で、配位子BPPAの三級アミン窒素およびピリジン環窒素2座、そして側鎖pivalamide-C=Oの4座キレートで配位した、square planar 型構造であることが明らかとなった。

そして、水溶液中におけるESRスペクトルを測定した結果(Table 6.3)、[Cu(bppa)]²⁺錯体は水溶液中においても、平面四配位構造を安定に保持していることが明らかとなった($g_{\parallel}=2.22(A_{\parallel}=182\text{G})$, $g_{\perp}=2.06$)。

[Cu₂(tppen)Cl₄]錯体(IC₅₀=0.54±0.10μM)および[Cu₂(tppen)(H₂O)₂]⁴⁺錯体(IC₅₀=0.76±0.29μM)は、共に高いSOD活性を示し(Table 6.2)、また、これらのSOD活性能においても約1.4倍の差が確認された。

[Cu₂(tppen)(H₂O)₂]⁴⁺錯体のORTEP図を Fig. 6.4 に示した。また、結晶学データをTable 6.4.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 6.4.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

二つの中心Cuはそれぞれ独立しており、配位子TPPENは、各中心銅イオンに対して三級アミン窒素および二つのピリジン環窒素、および側鎖pivalamide-C=Oの計4座によって平面配位している(Cu-O(1a)=1.93(1) Å, Cu-N(1)=2.02(2) Å, Cu-N(2a)=2.02(2) Å, Cu-N(2b)=2.04(2) Å, O(1a)-Cu-N(1)=169.6(6)°, O(1a)-Cu-N(2a)=89.6(6)°, O(1a)-Cu-N(2b)=97.7(6)°, N(1)-Cu-N(2a)=84.5(7)°, N(1)-Cu-N(2b)=81.8(6)°)ことが明らかとなった。これは、先のCu-BPPA錯体と同様の配位様式だが、[Cu₂(tppen)(H₂O)₂]⁴⁺錯体では、側鎖pivalamide基同士の立体的反発によって配位構造が歪んだ結果、第5配位座に水分子が配位(Cu-O(1w)=2.15(1) Å)した square pyramid 構造で安定化していることが明らかとなった。

[Cu₂(tppen)Cl₄]錯体のORTEP図を Fig. 6.5 に示した。また、結晶学データをTable 6.4.1 に、中心金属周りの結合長、結合角をTable 6.4.2 にそれぞれ示した。その他の各Tableについては、付録のMOディスクに収録した。

[Cu₂(tppen)(H₂O)₂]⁴⁺錯体と同様、中心銅イオンが各々独立した二核錯体を形成しており、配位子TPPENは、各中心銅イオンに対して三級アミン窒素および二つのピリジン環窒素によって3座キレート配位していることが明らかとなった。さらに各中心金属にClイオン二分子が各々配位しており、2つのピリジン環窒素配位座を軸方向(Cu-N(2a)=2.09(1) Å, Cu-N(2b)=2.10(1) Å, N(1)-Cu-Cl(1)=165.0(4)°)とするaxially compressed 型 trigonal bipyramid 構造を形成していることが明らかとなった。しかし、平面方向の各配位座(N(1), Cl(1), Cl(2))間の立体的反発により、この錯体の配位構造は大きく歪んでいる(Cu-N(1)=2.09(1) Å, Cu-Cl(1)=2.391(4) Å, Cu-Cl(2)=2.281(5)

Å, N(1)-Cu-Cl(1)=115.6(3)°, N(1)-Cu-Cl(2)=136.1(3)°, Cl(1)-Cu-Cl(2)=108.3(2)°) ことが明らかとなった。

次に、各Cu(II)-TPPEN錯体の水溶液中におけるESRスペクトルを測定し、各錯体の溶液中における構造について検討を行った。その結果、[Cu₂(tpen)(H₂O)₂]⁴⁺錯体のESRスペクトルは、錯体が固体結晶中と同様にsquare pyramid 構造を有していることを示した($g_{\parallel}=2.41$ ($A_{\parallel}=120\text{G}$), $g_{\perp}=2.08$ (Table 6.3))。

一方、[Cu₂(tpen)Cl₄]錯体の結晶をmillipore水に溶解したサンプルは、[Cu₂(tpen)(H₂O)₂]⁴⁺錯体とほぼ同様のESRスペクトルを示したが、この溶液に過剰のCl⁻イオンを加えることによって、trigonal bipyramid 構造種のスペクトルに変化することが明らかとなった。

従って、[Cu₂(tpen)Cl₄]錯体を水に溶解した際に、配位Cl 一分子 (或いは二分子) が脱離、または溶媒分子と配位交換したと考えられ、錯体構造が高い自由度を有していることが示唆された。

配位子TPPAを用いた一連の錯体([Cu(tppa)]²⁺, [Cu(tppa)(OH)]⁺) においては、SOD活性が観測されなかった。

6.3.2.2 各種Cu(II)錯体の電気化学的性質とSOD活性機能

各錯体の水溶液中におけるCVを測定し、求めた酸化還元電位をTable 6.5に示した。

これら錯体の各電位は、O₂/O₂⁻ および、O₂ /H₂O₂ の各 E° 値、-0.330Vおよび+0.900V(vs. N.H.E.)の間に位置しており、SOD活性を行う上での必要条件を満たしていることを示している。

そして、天然に存在するCu,Zn-SODにおける活性中心銅は、非常に高い酸化還元電位($E_{1/2}=+0.400\text{V}$)を示すことが明らかとなっており、本研究において、特に還元電位(E_{pc})に着目して比較した結果、 E_{pc} 値の高さに比例して、高いSOD活性を示す傾向にあることが明らかとなった。

また、これらの中には例外も存在しており、錯体中心金属の電気化学的性質以外にも、SOD活性機能に大きく影響を及ぼす要因が存在していることが示唆された。

6.4 考 察

6.4.1 各種Cu(I)錯体によるベンゾイルギ酸の脱炭酸反応

種々の配位子を用いたCu(I)錯体におけるベンゾイルギ酸の脱炭酸反応を行い、反応系内に生成した安息香酸を定量することによって、錯体の活性機能を検討した結果、BPPA錯体が最も高い反応性を示すことが明らかとなった。これに対して、TPPAおよびBPQA錯体における安息香酸の生成量は半分以下であったことから、錯体の有するピリジン環側鎖の機能性について、以下のように考えられる。

Cu-TPPA錯体において、反応場となる空間の周囲には、嵩高いpivalamide基が取り囲むように存在し、このアミド部位の水素結合等によって錯体構造の自由度を規制するために、錯体反応場に安定な活性酸素種 (O_2^-) が生成するが、逆に外部の基質から保護されてしまう為に反応が阻害されたと考えられる。そして、より構造的に規制されたCu-BPQA錯体では、ベンゾイルギ酸との反応において一層の障害となったと考えられる。

これに対して、Cu-BPPA錯体ではピリジン環の置換基が1つ取り除かれたことによって、錯体反応場に生成した活性酸素とベンゾイルギ酸がより接近し易くなり、反応性が向上したと考えられる。

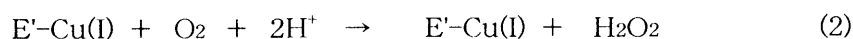
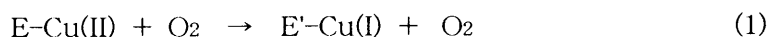
また、Cu-TNPA錯体が3つの嵩高い置換基を有するにも関わらず、TPPAおよびBPQA錯体より高い反応性を示したことは、neopentylamino基の方がpivalamide基よりも自由度が高く、ベンゾイルギ酸が錯体反応場の活性酸素種に接近し易くなった為と考えられる。

6.4.2 各種Cu(II)錯体におけるSOD活性機能

一連の錯体におけるSOD活性能を、錯体中心金属の立体的な配位構造に着目して比較した場合、同じ配位子を持つような錯体同士においても、trigonal bipyramid 型構造の方が、square pyramid型構造の錯体種よりも高い活性を示す傾向が見られた。そして、square planar型構造の錯体では、SOD活性機能が非常に小さくなることが示唆された。天然のCu,Zn-SODにおいて、 O_2^- と反応する以前の活性中心銅は平面4配位構造であることが確認されているが、その配位構造はtetrahedralに歪んでおり、さらにSOD反応の途中でその構造を変化させていくことから、SOD活性モデルとしては、配位子のキレート配位によって、構造が一元化した錯体よりも、配位構造に歪みを有しながら、なおかつ環境に応じてその構造を変化させることが、活性機能を示す上で有効であると考えられる。本研究において、最も高いSOD活性を示した[Cu₂(tppen)Cl₄]錯体や

[Cu₂(tpen)(H₂O)₂]¹⁺錯体では、配位子のピリジン環側鎖置換基同士の立体的反発によって、中心金属の配位構造が規制され、trigonal bipyramid型およびsquare pyramid型構造のいずれにおいても常に歪みが生じている。さらに、中心金属に対して配位子TPPENが占める配位座は、3座或いは4座であることから、活性酸素種と反応する際に、必要に応じた数の配位座を提供することが可能であることから、SOD反応における有効な触媒として機能したと考えられる。

一方、錯体の電気化学的性質もSOD活性機能に大きく影響しており、高い酸化還元電位を示す錯体ほど、より高いSOD活性を示す傾向にあることが明らかとなった。これは、Cu,Zn-SODにおける不均化反応は、以下に記した反応式(1)および(2)のような二段階の反応で表わされ、



錯体が高い酸化還元電位を示し、その活性中心金属において低原子価状態が安定化されることは、SOD反応における(1)式を促進すると考えられる。

また、配位子TPPAを用いた一連の錯体([Cu(tppa)]²⁺, [Cu(tppa)(OH)]⁺)においては、まったくSOD活性が観測されなかった。第5章において、Cu(I)-TPPA錯体と酸素との反応から、非常に安定な[Cu(tppa)(O₂)]⁺ 錯体を生成する¹²⁾ことが明らかとなっていることから、Cu(II)-TPPA錯体をSOD反応に用いた場合、上記の(1)式において生成する[Cu(tppa)(O₂)]⁺錯体が安定である為か、或いは、生成するCu(I)-TPPA錯体が、溶存酸素と反応してO₂ を再生する為に触媒として機能しなかったと推測されるが、詳細は不明であった。

6.5 結 論

本研究で新規に合成した各種Cu錯体において、錯体内部に分子状酸素を捕捉可能な反応場が構築され、ピリジン環側鎖置換基の種類によって、錯体構造の安定性と中心金属の酸化還元挙動が大きく変化することが明らかとなり、これらの錯体が、酵素反応における有効な活性種（触媒）として機能することが期待されることから、Cu(II)-O₂ 錯体種が反応中間体となる、 α -ケト酸の脱炭酸反応および、SOD (Superoxide dismutase) 反応において、各種Cu錯体の活性機能の検討を行った。

種々の配位子を用いたCu(I)錯体におけるベンゾイルギ酸の脱炭酸反応では、錯体の有するピリジン環側鎖の立体的効果とその反応性に影響を及ぼすことが明らかとなり、ピリジン環の置換基が1つ取り除かれたCu-BPPA錯体において、最も高い活性を示した。このような銅-活性酸素種による α -ケト酸の脱炭酸反応は、天然における酵素(鉄含有 α -ケト酸依存性モノオキシゲナーゼ)とは異なるが、一種の酵素反応モデルであるといえる。

更に、各種Cu(II)錯体についてSOD活性を測定し、錯体の構造学的・電気化学的特性との関連を比較・検討した結果、活性中心金属が、歪んだtrigonal bipyramid型 或いはsquare pyramid 型配位構造を有し、さらにその酸化還元電位が高い程、SOD反応において有効に機能することが明らかとなった。

以上のことから、ピリジン環側鎖置換基に様々な非共有結合性相互作用基を有する、これら銅単核錯体は、各々特徴的な反応特性を示すことが明らかとなり、これらを比較検討した結果、より高機能な酵素反応場モデルを、錯体上に構築するための重要な指針を得ることが出来た。

Chart 6.1

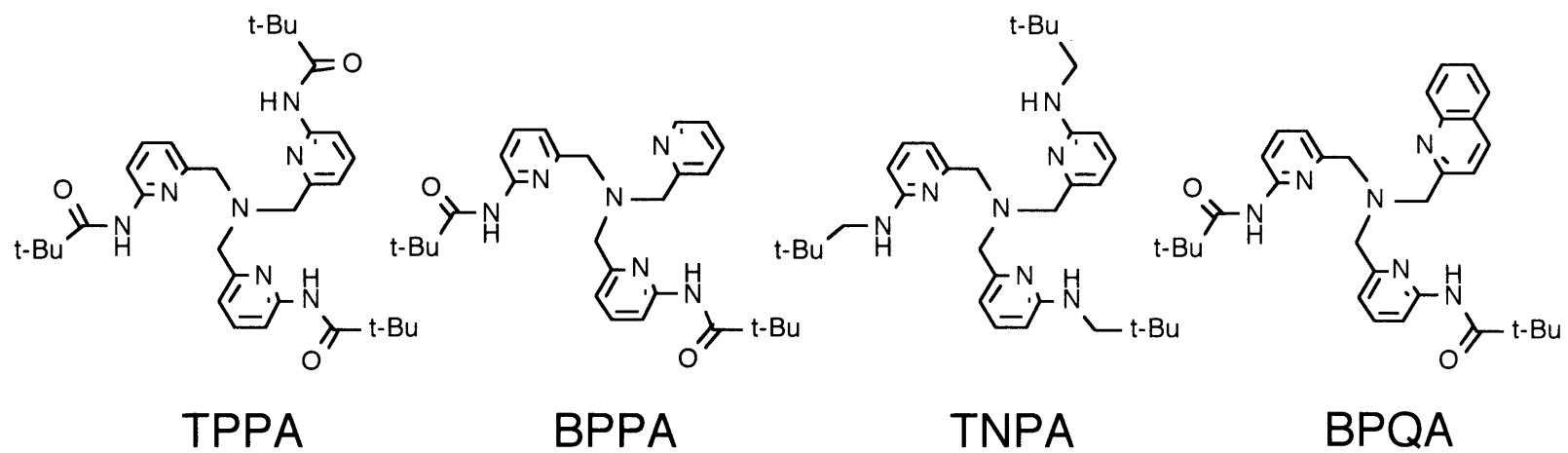
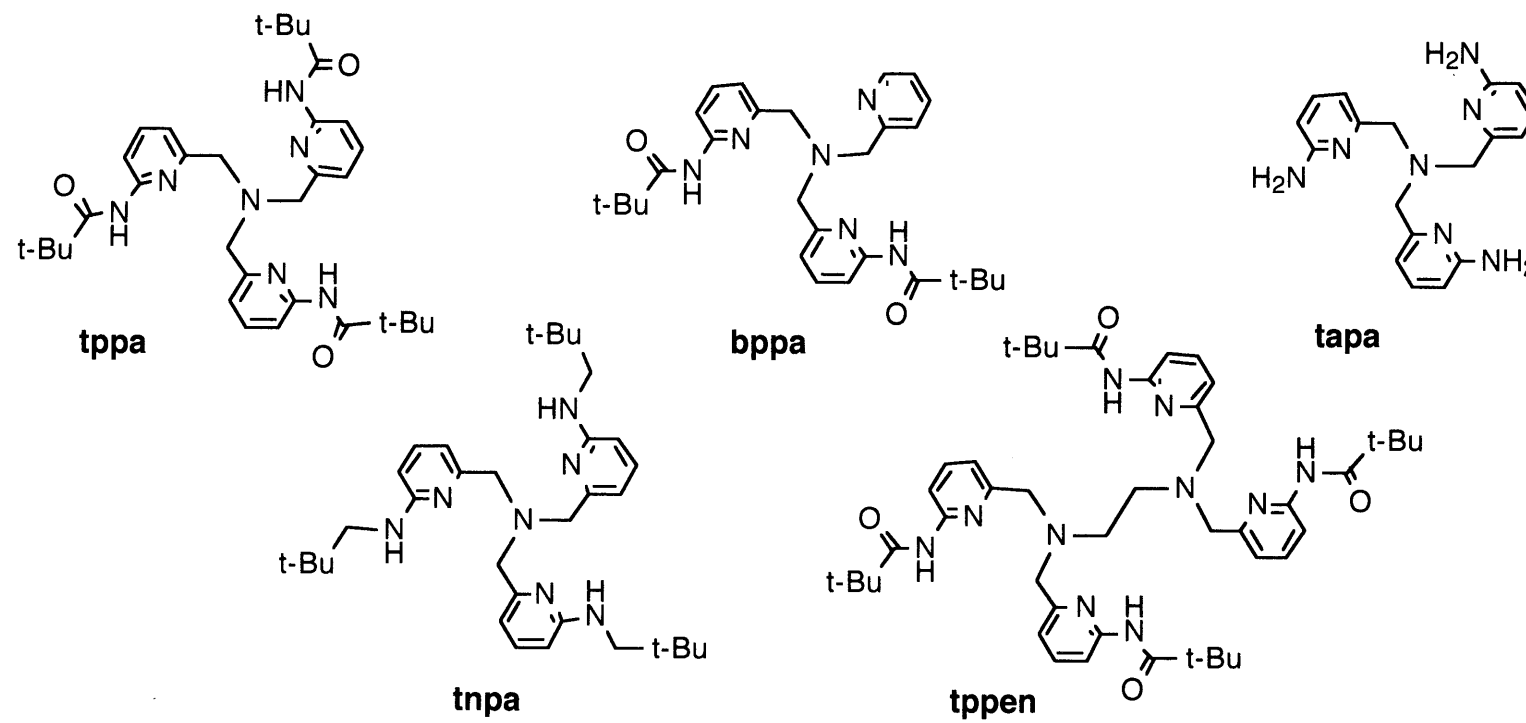


Chart 6.2



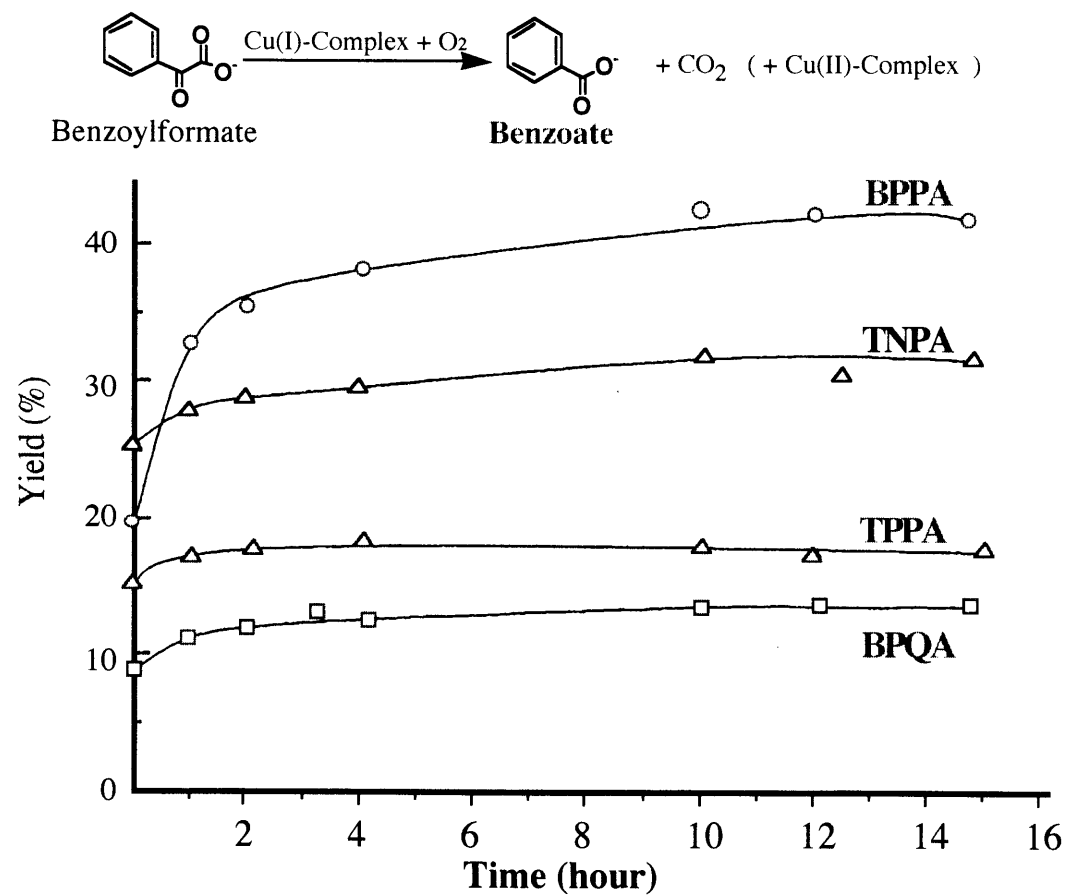
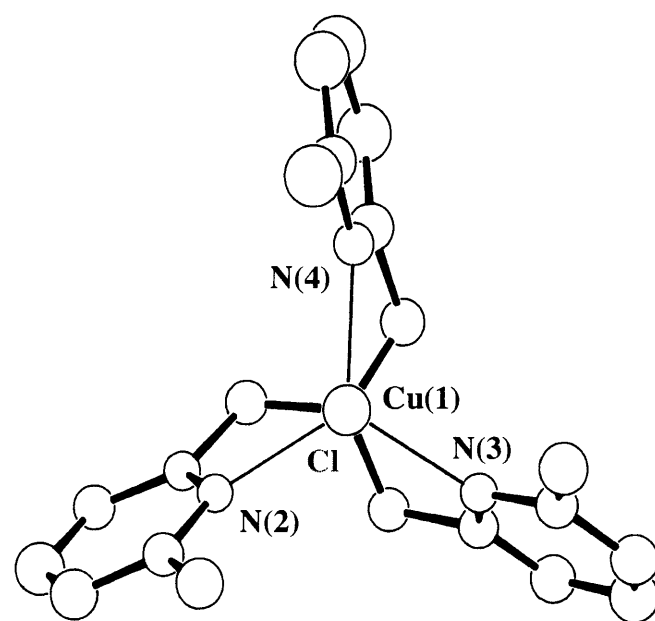
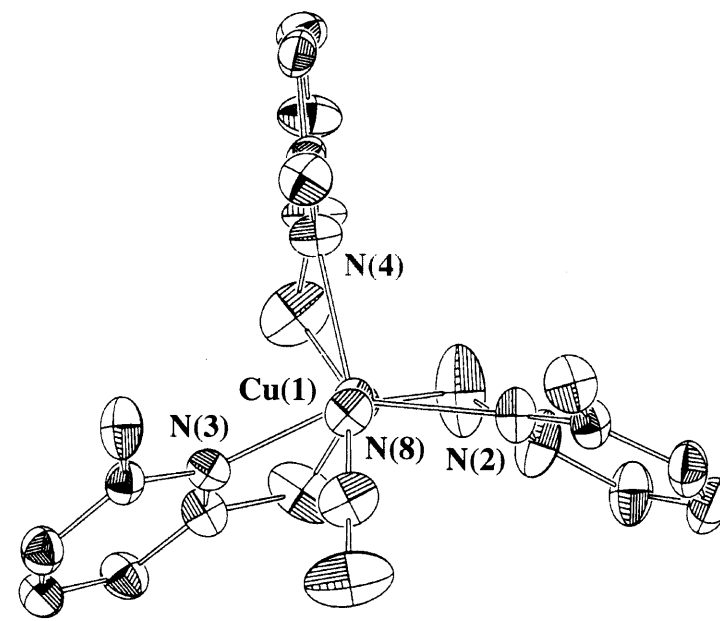


Fig.6.1 Yields of Benzoate obtained from the Reactions of Cu-Complexes with Benzoylformate



$[\text{Cu}(\text{tapa})\text{Cl}]^+$



$[\text{Cu}(\text{tapa})(\text{N}_3)]^+$

Fig. 6.2 Coordination Geometries of Cu(II)-TAPA Complexes

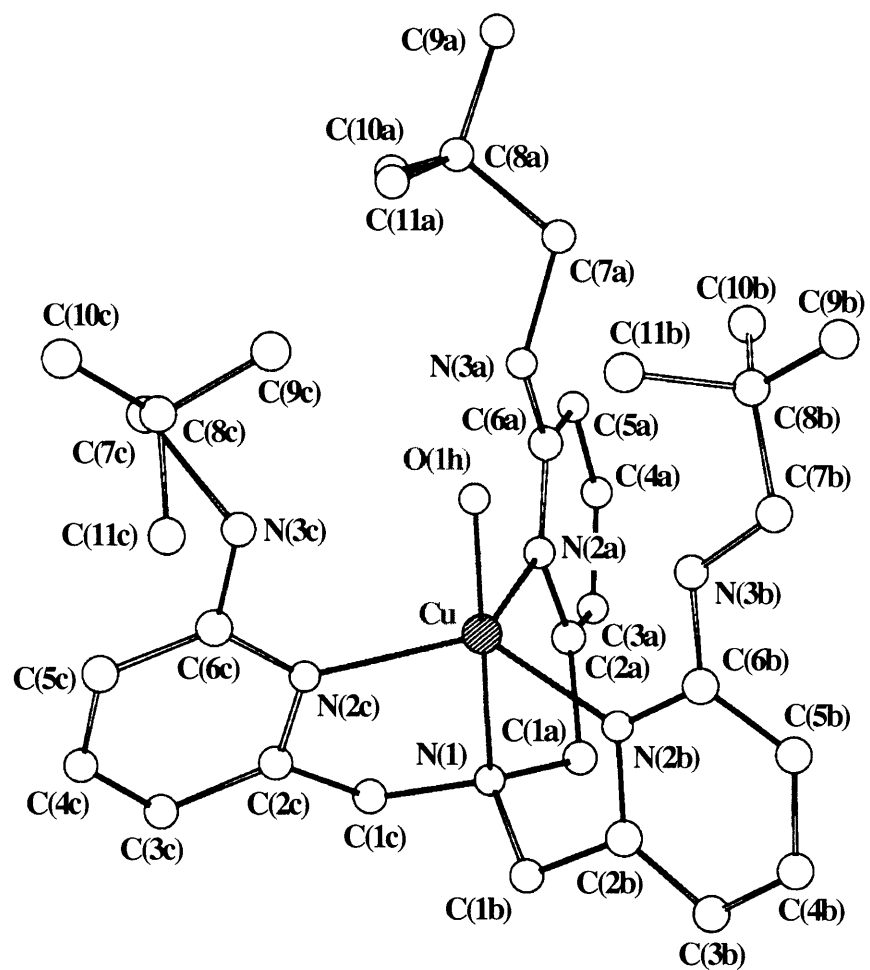


Fig. 6.3 ORTEP View of $[\text{Cu}(\text{tnpa})(\text{OH})]^+$ Cation

Fig. 6.4 ORTEP View of $[\text{Cu}_2(\text{tppen})(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ Cation

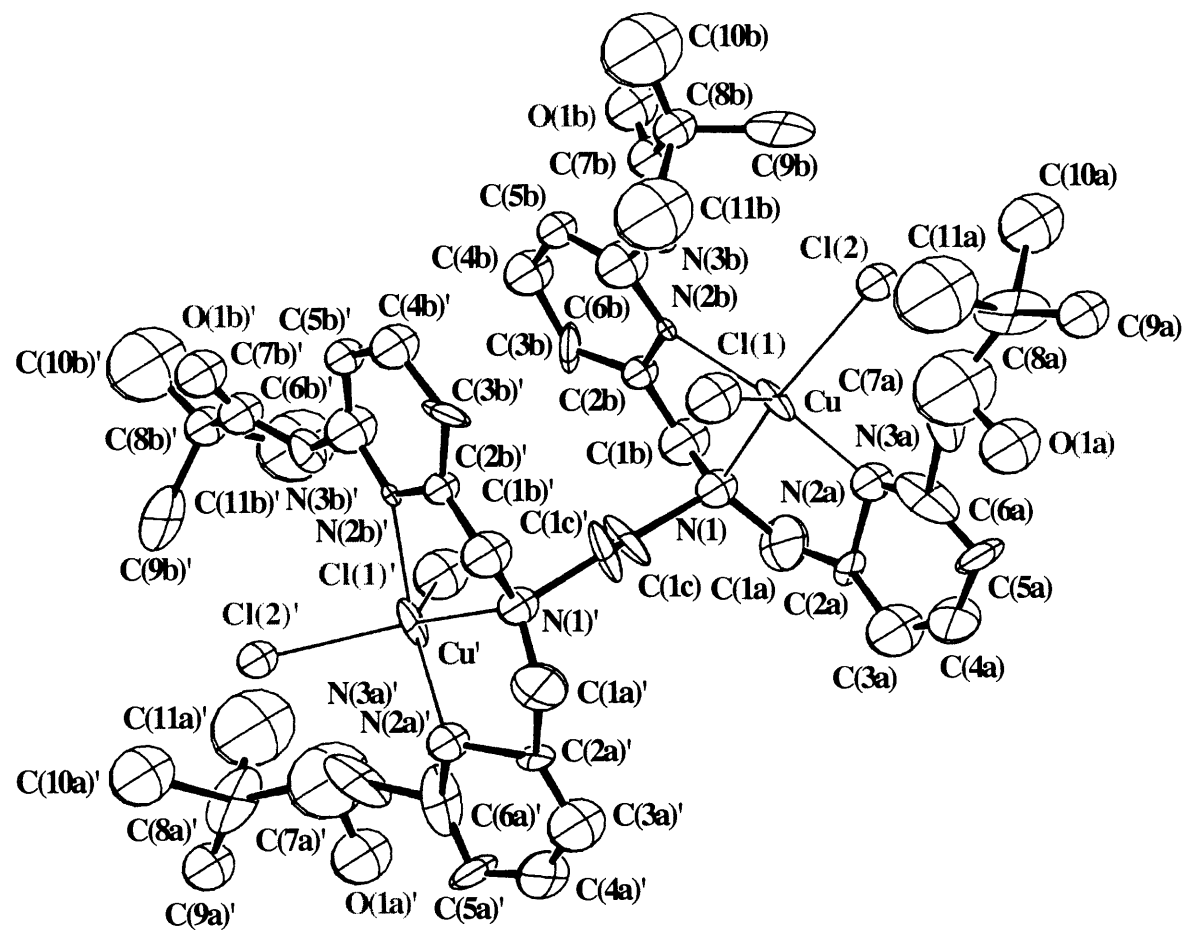


Fig. 6.5 ORTEP View of $[\text{Cu}_2(\text{tppe})\text{Cl}_4]$ Complex

Table 6.1 Yields of Benzoate obtained from the Reactions of Cu-O₂ Complexes with Benzoylformate

Ligand	Yield of PhCOO ⁻ (%)
BPPA	38
TNPA	30
TPPA	19
BPQA	13

Table 6.2 Superoxide Anion Scavaging Data (IC₅₀) for SOD Activities of Cu,Zn SOD and Several Cu(II)-Complexes

SOD or complex	IC ₅₀
Cu, Zn - SOD	2.81 ± 0.04 nM ^a
[Cu ^{II} (tnpa)(OH)]ClO ₄	11.03 ± 1.72 μM ^b
[Cu ^{II} (tapa)Cl]ClO ₄	5.02 ± 0.87 μM ^c
[Cu ^{II} (tapa)(OH)]ClO ₄ ·C ₆ H ₅ CH ₃	7.46 ± 0.97 μM ^c
[Cu ^{II} (bppa)](ClO ₄) ₂	140.0 ± 15.0 μM ^c
[Cu ^{II} ₂ (tppen)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄	0.76 ± 0.29 μM ^c
[Cu ^{II} ₂ (tppen)Cl ₄]	0.54 ± 0.10 μM ^c
[Cu ^{II} (tpa)](ClO ₄) ₂	_____ ^{c,d}
[Cu ^{II} (tpa)Cl]ClO ₄	_____ ^{c,d}

^a Millipore solution + buffer ^e.

^b EtOH solution + buffer ^e.

^c Mixed solution (millipore+ MeCN(20%)) + buffer ^e.

^d Not detected.

^e HCl-Collidine buffer (25 °C, pH7.77).

Table 6.3 ESR Spectral Data for Several Cu(II)-Complexes in Millipore Solution^a

complex / solvent	ESR parameters
[Cu(tnpa)(OH)]ClO ₄	_____ <i>b</i>
[Cu(tapa)Cl]ClO ₄	$g_{\perp} = 2.20$ ($A_{\perp} = 76$ G), $g_{//} = 2.00$ ($A_{//} = 92$ G)
[Cu(tapa)(OH)]ClO ₄ ·C ₆ H ₅ CH ₃	_____ <i>b</i>
[Cu(bppa)](ClO ₄) ₂	$g_{//} = 2.22$ ($A_{//} = 182$ G), $g_{\perp} = 2.06$
[Cu ₂ (tppen)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄	$g_{//} = 2.22$ ($A_{//} = 188$ G), $g_{\perp} = 2.08$
[Cu ₂ (tppen)Cl ₄]	_____ <i>b</i>
[Cu(tppa)](ClO ₄) ₂	$g_{//} = 2.23$ ($A_{//} = 188$ G), $g_{\perp} = 2.07$
[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄	$g_{\perp} = 2.20$ ($A_{\perp} = 54$ G), $g_{//} = 2.00$ ($A_{//} = 124$ G)

^a G denotes gauss. *b* Not assigned.

Table 6.4.1 Crystallographic Data and Experimental Details for [Cu(tpna)(OH)]ClO₄·H₂O, [Cu₂(tpen)(H₂O)₂](ClO₄)₄·2CH₃CN·2H₂O and [Cu₂(tpen)Cl₄]·2CH₃OH

	[Cu(tpna)(OH)]ClO ₄ ·H ₂ O	[Cu ₂ (tpen)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄ ·2CH ₃ CN·2H ₂ O	[Cu ₂ (tpen)Cl ₄] ·2CH ₃ OH
Formula	C ₃₃ H ₅₄ N ₇ O ₆ CuCl	C ₅₀ H ₇₈ N ₁₂ O ₂₄ Cu ₂ Cl ₄	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₆ Cu ₂ Cl ₄
F.W.	743.83	1500.14	1154.07
Color	green	blue	green
Crystal dimensions/mm	0.2x0.3x0.6	0.2x0.2x0.5	0.1x0.3x0.5
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)
<i>a</i> /Å	12.7287(8)	12.277(2)	16.251(5)
<i>b</i> /Å	13.0500(7)	16.284(4)	13.306(2)
<i>c</i> /Å	13.449(1)	18.663(3)	27.244(3)
α /deg	100.636(5)	71.55(2)	—
β /deg	97.025(6)	74.12(1)	102.25(2)
γ /deg	110.579(4)	81.14(1)	—
<i>V</i> /Å ³	2012.5(2)	3395(1)	5757(2)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.227	1.467	1.331
<i>Z</i>	2	2	4
<i>F</i> (000)	790	1608	2416
μ (Mo K α)/cm ⁻¹	6.548	8.653	9.781
Radiation	graphite monochromated Mo K α (λ =0.71073 Å)		
<i>T</i> /°C	21	21	21
2 θ _{max} /deg	52.64	43.92	48.62
No. of reflections measured	8535	8549	5070
No. of reflections used [<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>)]	3508	4343 ^b	1668
No. of Variables	434	830	317
<i>S</i>	3.895	1.574	2.618
<i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a	0.104 ; 0.139	0.119; 0.078	0.078 ; 0.087

^a $R = \sum \|F_O\| - \|F_C\| / \sum \|F_O\|$. $R_w = [\sum w (\|F_O\| - \|F_C\|)^2 / \sum w \|F_O\|^2]^{1/2}$; $w = 4F_O^2 / \sigma^2(F_O)^2$. ^b No. of reflections used [*I*>0.50 σ (*I*)].

Table 6.4.2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [Cu(tpa)(OH)]ClO₄·H₂O, [Cu₂(tppen)(H₂O)₂](ClO₄)₄·2CH₃CN·2H₂O and [Cu₂(tppen)Cl₄]·2CH₃OH

[Cu(tpa)(OH)]ClO ₄ ·H ₂ O		[Cu ₂ (tppen)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄ ·2CH ₃ CN·2H ₂ O		[Cu ₂ (tppen)Cl ₄]·2CH ₃ OH	
Cu - O(1h)	1.910(7)	Cu - O(1w)	2.15(1), 2.19(1)	Cu - Cl(1)	2.391(4)
Cu - N(1)	2.018(8)	Cu - O(1a)	1.93(1), 1.93(1)	Cu - Cl(2)	2.281(5)
Cu - N(2a)	2.110(5)	Cu - N(1)	2.02(2), 2.03(1)	Cu - N(1)	2.09(1)
Cu - N(2b)	2.082(7)	Cu - N(2a)	2.04(2), 2.03(2)	Cu - N(2a)	2.09(1)
Cu - N(2c)	2.146(8)	Cu - N(2b)	2.02(2), 1.97(2)	Cu - N(2b)	2.10(1)
O(1h)-Cu-N(1)	178.9(2)	O(1w)-Cu-N(1)	173.9(3), 173.9(3)	Cl(1)-Cu-Cl(2)	108.3(2)
O(1h)-Cu-N(2a)	98.5(3)	O(1w)-Cu-O(1a)	87.5(5), 89.1(5)	Cl(1)-Cu-N(1)	115.6(3)
O(1h)-Cu-N(2b)	98.3(3)	O(1w)-Cu-N(1)	102.8(6), 101.0(6)	Cl(2)-Cu-N(1)	136.1(3)
O(1h)-Cu-N(2c)	99.0(3)	O(1w)-Cu-N(2a)	115.6(6), 116.4(6)	Cl(1)-Cu-N(2a)	91.8(3)
N(1)-Cu-N(2a)	80.6(3)	O(1w)-Cu-N(2b)	102.8(7), 102.5(6)	Cl(1)-Cu-N(2b)	96.3(3)
N(1)-Cu-N(2b)	81.8(3)	O(1a)-Cu-N(1)	169.6(6), 169.9(6)	Cl(2)-Cu-N(2a)	96.0(3)
N(1)-Cu-N(2c)	81.9(3)	O(1a)-Cu-N(2a)	89.6(6), 89.1(6)	Cl(2)-Cu-N(2b)	93.6(3)
N(2a)-Cu-N(2b)	125.6(3)	O(1a)-Cu-N(2b)	97.7(6), 96.8(6)	N(1)-Cu-N(2a)	83.6(5)
N(2a)-Cu-N(2c)	113.5(3)	N(1)-Cu-N(2a)	84.5(7), 86.0(7)	N(1)-Cu-N(2b)	81.4(4)
N(2b)-Cu-N(2c)	114.3(3)	N(1)-Cu-N(2b)	181.8(6), 81.6(6)	N(2a)-Cu-N(2b)	165.0(4)
		N(2a)-Cu-N(2b)	141.2(6), 140.7(6)		

Table 6.5 Cyclic Voltammetry Data for Several Cu(II)-Complexes^a at Room Temperature

complex	E_{pc}/V^b	E_{pa}/V^b	$E_{1/2}^{b,c}/V$
[Cu(tnpa)(OH)]ClO ₄ ^d	-0.238	+0.182	-0.028
[Cu(tapa)Cl]ClO ₄	+0.192	+0.342	+0.267
[Cu(tapa)(OH)]ClO ₄ ·C ₆ H ₅ CH ₃	-0.133	-0.003	-0.068
[Cu(bppa)](ClO ₄) ₂	+0.057	+0.122	+0.090
[Cu ₂ (tppen)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄	+0.152	— ^e	— ^e
[Cu ₂ (tppen)Cl ₄]	+0.302	— ^e	— ^e
[Cu(tppa)](ClO ₄) ₂	+0.182	+0.252	+0.217
[Cu(tppa)(OH)]ClO ₄	-0.178	+0.047	-0.066

^a Mixed solution (Millipore+ MeCN(20%)).

^b The values are converted to the NHE scale by addition of 222mV⁸⁷).

^c $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$

^d Mixed solution (Millipore+ MeCN(20%) + MeOH(5%)).

^e Not assigned.

第7章 総括

生体内に存在する金属蛋白質の中で、活性中心にType II または Type III 銅を含有する蛋白質は、分子状酸素を結合・運搬したり、これを活性化して酸化・酸素添加反応を触媒することが知られている^{18)-20),31),32)}。近年、低分子量のキレート配位子を用いた銅錯体を合成し、分子状酸素との反応における反応機構の解明と、その活性酸素中間体を同定する試みが数多く行われてきた^{38),41)-61)}。これらの酵素モデル研究の多くは、ピリジンやイミダゾール基をドナー原子とした、三脚型配位子による単核銅(I)錯体を用いているが、それらの錯体では、酸素との反応において生成した活性酸素を架橋配位子として、二核銅(II)-ペルオキシ錯体を形成することから、ヘモシアニンやチロシナーゼといった複核のTypeIII銅含有蛋白質のモデルとして報告されてきた^{38),39)}。単核銅(II)-スーパーオキシ錯体の存在は、その反応機構の中で、短寿命の反応中間体として生成することが提示されていたが、1994年において、本研究グループによるend-on型Cu(II)-superoxo錯体と⁴²⁾、北島等のグループによるside-on型Cu(II)-superoxo錯体⁴³⁾の結晶構造の詳細が初めて報告された。

本研究では、実際の酵素活性場に学んだ本格的な反応場を構築するために、独自に設計・構築した様々な新規三脚型配位子 (TPPA, BPPA, BBPA, BBNA, BPCA, TACPA, TAPA, etc.)を合成した。そして、これら側鎖置換基に種々の非共有結合性相互作用基を有する配位子を用いた、単核銅錯体の分光化学的、構造学的、電気化学的性質と、銅単核による分子状酸素の捕捉・活性機能との関連について検討を行った。

第1章の序論では、既に知られている酸化反応に関与する銅含有蛋白質における、反応場周辺構造を規範として新規に構築した配位子の設計指針及び研究意義について述べた。

第2章では、構造規制された窒素4座キレート配位によって、中心銅原子を錯体内部に固定し、ピリジン環側鎖の疎水性相互作用基による立体的構造規制、および錯体内部反応場の構築と、水素結合による分子状酸素の認識・安定化を目指して、三脚型四座配位子TPPAおよびそのCu(II)錯体を構築した。さらに、この錯体の小分子捕捉機能を検討するために、各種有機溶媒中における小分子アニオン種(Cl⁻, OH⁻, N₃⁻, etc.)との反応性と、錯体の構造化学的特性を、UV-vis, ESRスペクトルやX線結晶構造解析等を用いて測定・解析した結果、Cu(II)-TPPA錯体は、Cl⁻, OH⁻ 等のアニオン一分子を錯体内部反応場に取り込んで安定な三方両錐型構造を形成するが、直線三原子分子であるN₃⁻の様に嵩高いアニオンにおいては、側鎖置換基との立体的反発によってその配位が不安定化

される等、Cu(II)-TPPA錯体の配位空間が立体的に束縛され、小分子との反応に選択性を示すことを明らかにした^{42),62)}。

第3章では、側鎖置換基の一つを取り除いた配位子BPPAとそのCu(II)錯体を新たに合成し、各種有機溶媒中における小分子アニオン種との反応性や、錯体の構造特性について検討を行った。その結果、銅(II)-BPPA錯体は、銅(II)-TPPA錯体に比べてより大きなアニオン種を取り込むことが可能となり、より拡張された反応場を構築することに成功した⁷⁴⁾。

第4章では、さらに高機能かつ多様な酵素モデルの構築設計を行うために、種々の新規三脚型ポリピリジン系四座配位子(BBPA, BBNA, BPCA⁷⁵⁾, TAPA, BAFA, BAAA, TACPA, TNPA)を合成し、それらを用いた新規銅単核錯体の電気化学的性質および小分子捕捉機能と、配位子側鎖置換基の立体的・電子的効果との関連について検討を行なった。そして、これら配位子のピリジン環側鎖置換基の電子的効果及び立体的効果によって、錯体中心金属の電気化学的性質を制御することが可能であることを明らかにした。

第5章では、脱気した有機溶媒中(MeOH, MeCN)において、本研究で新規に構築した種々の配位子による銅(I)錯体を合成し、低温条件下(-78℃)における分子状酸素捕捉・活性化機能の検討を行った。反応におけるUV-vis、ESRスペクトル挙動から、一連のCu(I)錯体と分子状酸素との反応において、単核Cu(II)-superoxo錯体が生成することが明らかとなり、錯体中心金属の酸化還元電位が、各Cu(I)錯体の反応性および生成Cu(II)-superoxo錯体の安定性に対して、密接に関連していることを明らかにした。そして、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{O}_2)]^+$ 錯体の結晶構造解析に成功し、end-on型で中心金属に単座配位した分子状酸素が、配位子側鎖のアミドNHとの水素結合によって安定化されていることを明らかにした⁴²⁾。

第6章では、各種銅-L錯体(L=BPQA, TPPA, TNPA, BPPA)において生成した活性酸素種と、基質(ベンゾイルギ酸)との反応を行い、 α -ケト酸の脱炭酸反応におけるこれら錯体の機能性を比較・検討した。その結果、配位子側鎖置換基の自由度が高く、より広い反応場を有する錯体において高い反応性を示し、銅-BPPA錯体が基質酸化反応場として最も有効であることを明らかにした⁷⁴⁾。

また、水溶液中におけるSOD活性の測定を、各種銅(II)錯体を用いて行い、それら錯体の有する立体構造的・電気化学的特性と、Cu,Zn-SODモデルとしての活性機能との関連を検討した。その結果、歪んだ三方両錐型或いは、歪んだ四角錐型配位構造を有する錯体において、また、高い酸化還元電位を示す錯体において、高活性を示すことを明らかにし、高機能SODモデル反応場を構築する為の重要な指針を与えた⁸⁶⁾。

生体内金属含有蛋白質の活性部位周辺構造を規範として、新たに構築したポリピリジン系三脚型四座配位子による一連の銅錯体は、活性酸素種 (O_2) を始めとする小分子アニオン 1 分子を錯体反応場に取り込み、歪んだ trigonal bipyramid 配位構造を形成する構造学的特性を有し、その錯体内部反応場における側鎖置換基の amido- (あるいは amino-) NH との水素結合が、中心金属に単座配位した小分子アニオンの安定化において、非常に有効であることが明らかになった。また、ピリジン環側鎖置換基の疎水性相互作用や水素結合等の非共有結合性相互作用が、錯体の立体的配位構造規制に寄与すると共に、側鎖の電子吸引 (放出) 性との協同効果によって、中心金属の電気化学的性質を制御する重要な要因であることが明らかになり、錯体中心銅の酸化還元電位 ($E_{1/2}$) を、 -0.208V から $+0.506\text{V}$ (vs. NHE, in MeCN) に渡る広範囲において変化させることに成功した。以上のことは、これらの錯体が生体内酵素と同様に、非常に広い範囲の酸化還元反応に対応可能であることを示しており、本研究における配位子の設計指針が、人工酵素の構築に対して重要な寄与を成すものであると結論することができる。また、酸素捕捉・活性化機能を有する銅酵素における、構造と機能の研究解明を遂行する上で、極めて重要な指針を与えるものと考えている。

参考文献

- (1) J. J. R. Frausfo da Silva, *The Biological Chemistry of The Elements –The Inorganic Chemistry of Life –*, Claredon Press , Oxford (1991)
- (2) 中原昭次 and 山内脩, “入門生物無機化学”, 化学同人, Kyoto, (1979)
- (3) 落合栄一郎, “生命と金属”, 共立出版, (1991)
- (4) 桜井弘, 田中英彦, “生体微量元素”, 広川書店, (1994)
- (5) R. W. Hay, *Bioinorganic Chemistry*, Ellis Horwood Limited , (1984)
- (6) 日本化学会編, “季刊化学総説－微量金属の生体作用－”, 学会出版センター, (1995)
- (7) T. Takano and R. E. Dickerson, *J. Biol. Chem.*, **252**, 776, (1977)
- (8) J. F. Madden, S. Han, L. M. Siegel, and T. G. Spiro, *Biochemistry*, **28**, 5471, (1989)
- (9) L. Power, M. Wikstom, *J. Biochem. Biophys. Acta*, **1183**, 504, (1994)
- (10) B. M. Hoffman, M. J. Natan, S. A. Wallin, *Struct. Bonding*, 75,85,108, (1991)
- (11) S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature*, **376**, 660, (1995)
- (12) (a) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science*, **269**, 1069, (1995) (b) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science*, **272**, 1136, (1996)
- (13) T. J. Thamann, P. Frank, L. J. Willis, and T. M. Loehr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **79**, 6396, (1982)
- (14) J. M. Guss, E. A. Merritt, R. P. Phizackerley, B. Hedman, M. Murata, K. O. Hodgson, H.

- C. Freeman, *Science*, **241**, 806, (1988)
- (15) E. N. Baker, , *J. Mol. Biol.*, **203**, 1071, (1988)
- (16) (a) K. Petratos, Z. Dauter, and K. S. Wilson, *Acta, Crystallogr. Sect. B*, **B44**, 628, (1988)
 (b) E. T. Adman, S. Turley, R. Bramson, K. Petratos, B. Banner, D. Tsernoglou, T. Beppu, and H. Watanabe, *J. Biol. Chem.*, **264**, 87, (1989)
- (17) J. J. R. Frausto and R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, p.365 (1991)
- (18) N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *Nature*, **350**, 87, (1991)
- (19) N. Kitajima, K. Whang, Y. Moro-oka, A. Uchida, and Y. Sasada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p1504, (1986)
- (20) G. A. Hamilton, P. K. Adolf, J. deJersey, G. C. DuBois, G. R. Dyrkacz, and R. D. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1899, (1978)
- (21) L. Que, Jr., *Science*, **253**, 273, (1991)
- (22) B. Norland, U. B. M. Sjberg, and H. Eklund, *Nature*, **345**, 593, (1990)
- (23) B. Shaanan, *J. Mol. Biol.*, **171**, 31, (1983)
- (24) G. Fermi, M. F. Perutz, B. Shaanan, R. Fourme, *J. mol. Biol.*, **175**, 159, (1984)
- (25) M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 309, (1987)
- (26) T. Takano, *J. Mol. Biol.*, **110**, 569, (1977)
- (27) S. E. V. Phillips, , *J. Mol. Biol.*, **142**, 531, (1980)
- (28) S. Sheriff, W. A. Hendrickson, J. L. Smith, *J. Mol. Biol.*, **197**, 273, (1987)

- (29) M. A. Holmes, I. L. Trong, S. Turley, L. C. Sieker, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.*, **218**, 583, (1991)
- (30) M. A. Holmes, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.*, **220**, 723, (1991)
- (31) B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventure, J. Bonaventure, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. Hol, *J. Protein. Sci.*, **2**, 576, (1993)
- (32) H. Ton-That and K. A. Magnus, *J. Inorg. Biochem.*, **51**, 65 (1993)
- (33) J. H. McCord and I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **244**, 6049, (1969)
- (34) (a) 大柳 善彦, “活性酸素と病気” 化学同人, (1989) (b) 日本化学会編, “季刊化学総説－活性酸素種の化学－” 学会出版センター, (1990)
- (35) S. J. Lippard and J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Book, Mill Valley, California, (1994)
- (36) I. Pertein, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, (1994)
- (37) J. P. Collman, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7868 (1973)
- (38) (a) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3690, (1993) (b) Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 0000, (1993)
- (39) (a) N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Moro-oka, *A. J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 151, (1988) (b) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8975, (1989).
- (40) J. A. halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young Jr., L. Que Jr., A. D. Zuberbuhler, W. B. Tolman, *Science*, **271**, 1397 (1996)
- (41) K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbuhler, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9506, (1993)
- (42) (a) M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10817, (1994)

- (b) M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, and H. Einaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. (1997)
- (43) K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 12079 (1994)
- (44) (a) Z. Tyeklar, K. D. Karlin, "*Bioinorganic Chemistry of Copper*", K. D. Karlin, Z. Tyeklar, Eds. Chapman & Hall, New York, pp 277-291, (1993) (b) I. Sanyal, P. Ghosh, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **34**, 3050, (1995) (c) K. D. Karlin, A. Nanthakumar, S. Fox, N. N. Murthy, N. Ravi, B. H. Huynh, R. D. Orosz, E. P. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4753, (1994) (d) A. Nanthakumar, S. Fox, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8513, (1993) (e) F. Jiang, R. R. Conry, L. Bubacco, Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2093, (1993) (f) K. Uozumi, Y. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, *Chem. Lett.*, 963, (1993) (g) A. Nanthakumar, M. S. Nasir, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6564, (1992) (h) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, *Inorg. Chim. Acta*, **181**, 111, (1991) (i) H. Baek, K. D. Karlin, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.*, **25**, 2347, (1986) (j) G. Kokoszka, K. D. Karlin, F. Padula, J. Baranowski, C. Goldstein, *Inorg. Chem.*, **23**, 4378, (1984) (k) H. K. Beak, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.*, **22**, 3452, (1983)
- (45) C. Chuang, K. Lim, Q. Chen, J. W. Zubiea, *Inorg. Chem.*, **34**, 2562, (1995)
- (46) M. R. Malachowski, H. B. Huynh, L. J. Tomlinson, R. S. Kelly, J. W. Furbee jun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 31, (1995)
- (47) R. Uma, R. Viswanathan, M. Palaniandavar, M. Lakshminarayanan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1219, (1994).
- (48) N. Wei, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **33**, 6093, (1994)
- (49) H. Adams, N. A. Bailey, C. O. Rodriguez de Barbarin, D. E. Fenton, Q. Y. He, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2323, (1995)
- (50) N. Wei, N. N. Murthy, Q. Chen, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **33**, 1953, (1994)
- (51) Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2677, (1993)
- (52) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **30**, 2035, (1991)

- (53) (a) P. P. Paul, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6331, (1991) (b) P. P. Paul, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2430, (1990)
- (54) K. J. Oberhausen, R. J. O'Brien, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *Inorg. Chim. Acta.*, **173**, 145, (1990)
- (55) H. Oka, Y. Nakao, S. Suzuki, W. Mori, I. Kinoshita, S. Ooi, A. Ichimura, *Inorg. Chim. Acta*, **165**, 111, (1989)
- (56) K. D. Karlin, J. C. Hayes, S. Juen, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **21**, 4106, (1982)
- (57) K. D. Karlin, J. C. Hayes, J. P. Hutchinson, J. R. Hyde, J. Zubieta, *Inorg. Chim. acta*, **64**, L219, (1982)
- (58) G. J. Anthony, A. Koolhaas, W. L. Driessen, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 517, (1995)
- (59) S. Chan, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.*, **33**, 2376, (1994)
- (60) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1277, (1992)
- (61) T. N. Sorrel, W. E. Allen, P. S. White, *Inorg. Chem.*, **34**, 952, (1995)
- (62) M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, and H. Einaga, *Chem. Lett.*, 61, (1995)
- (63) (a) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, W. T. Robinson, C. A. Rodley, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, **71**, 1326, (1974) (b) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1427, (1975) (c) G. E. Wuenschell, C. Tetreau, D. Lavalette, C. A. reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3346, (1992)
- (64) (a) Z. Tyeklar, K. D. Karlin, *Functional Modeling of Metalloproteins*, Volume 9 of *Advances in Inorganic Biochemistry*, G. L. Eichhorn & L. G. Marzilli, Eds., Prentice Hall, New York, pp. 123-172, (1993) (b) K. D. Karlin, M. S. Haka, R. W. Cruse, G. J. Meyer, A. Farooq, Y. Gultneh, J. C. Hayes, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1196, (1988) (c) K. D. Karlin, Z. Tyeklar, A. Farooq, M. S. Haka, P. Ghosh, R. W. Cruse, Y. Gultneh, J. C. Hayes, P. J. Toscano, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **31**, 1436, (1992)

- (65) (a) K. D. Karlin, Y. Gultneh, J. C. Hayes, R. W. Curse, J. W. McKown, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2121, (1984) (b) R. W. Curse, S Kaderli, K. D. Karlin, A. D. Zuberbuhler, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6882, (1988)
- (66) *International Tables for X-ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, U.K., 1974; Vol. IV.
- (67) *MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf Nonius, Pelft, The Netherlands
- (68) P. Nordlund, B.-M. Sjoberg, H. Eklund, *Nature*, **345**, 593, (1990)
- (69) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature*, **366**, 537, (1993)
- (70) *teXsan Crystal Structure Analysis Package*, 理学電機社
- (71) Harata, M.; Jitsukawa, K.; Masuda, H.; Einaga, H. *Chem. Lett.* **1996**, 813.
- (72) (a) Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2677, (1993)
- (73) (a) J. E. Pate, R. W. Curse, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2624, (1987) (b) M. H. Gubelmann & A. F. Williams, *Struct. Bonding (Berlin)*, **55**, 1, (1983)
- (74) M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, and H. Einaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. (1997)
- (75) M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga, *J. Coord. Chem.*, in press. (1997)
- (76) J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature*, **306**, 17, (1983)
- (77) R. F. Pasternack, et al., *J. Inorg. Biochem.*, **15**, 261, (1981)
- (78) R. F. Pasternack, et al., *J. Inorg. Biochem.*, **11**, 261, (1979)
- (79) R. F. Pasternack, et al., *J. Am. chem. Soc.*, **101**, 1026, (1979)
- (80) L. R. deAlvarez, et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **69**, 687, (1976)

- (81) M. Younes, et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **81**, 576, (1978)
- (82) U. Weser, et al., *Bioinorg. Chem.*, **8**, 201, (1978)
- (83) P. K., Coughlin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3226 (1981)
- (84) G. Kolks, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 717 (1982)
- (85) E. Kimura, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4225 (1982)
- (86) M. Harata, T. Miwa, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Sakurai, A. Katsutani, and H. Einaga, in preparation. (1997)
- (87) J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "*Modern Electrochemistry*", Plenum Press, New York, (1970)

著者発表の論文

第 5 章

“A Structurally Characterized Mononuclear Copper(II)-Superoxo Complex”

M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga

J. Am. Chem. Soc., **116**(23), 10817-10818, (1994)

第 2 章

“Synthesis and Structure of New Tripodal Polypyridine Copper(II) Complex That Enables to Recognize a Small Molecule ”

M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga

Chem. Lett., (1), 61-62, (1994)

第 2, 5 章

“A Unique Copper(II)-Hydroxide Complex Derived from Copper(II)-Superoxide”

M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga

Chem. Lett., (9), 813-814, (1996)

第 4, 5 章

“Preparation, Structure and Physico-chemical Properties of Copper(II) Complex with New Tripodal Tetradentate Ligand, Bis{(6-pivaloylamino-2-pyridyl)methyl}-{(5-carboxyl-2-pyridyl)methyl}amine (BPCA), and Reaction of Its Cu(I) Complex with Dioxygen”

M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga

J. Coord. Chem., in press. (1997)

第 2, 5 章

“Preparations, Structures and Properties of Copper(II) Complexes with Tripodal Tetradentate Ligand, Tris{(6-pivalamino-2-pyridylmethyl)amine (TPPA), and Reaction of Its Cu(I) Complexes with Dioxygen”

M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga

Bull. Chem. Soc. Jpn., in press. (1997)

第 3, 5 章

“Copper(II) Complexes with a Tripodal Tetradentate Ligand, Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine (BPPA). Preparations, Structures, Properties and Reactivities of Its Cu(I) Complex with Dioxygen”

M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga

Bull. Chem. Soc. Jpn., in press. (1997)

第 6 章

“Preparations, Structures and Properties of Some Copper(II) Complexes with Polypyridine Ligands and Their Superoxide Dismutase Mimetic Activities”

M. Harata, T. Miwa, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Sakurai,
A. Katsutani and H. Einaga
in preparation. (1998)

[参考論文]

- 1) “Preparation of New Mononuclear-Copper Complexes That Enable to Recognize and Activate Dioxygen Molecule ”
H. Masuda, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa and H. Einaga
J. Inorg. Biochem., **59**(2/3), 671, (1995)
- 2) “Structural and Spectroscopic Characterization of Hydroperoxo Mononuclear Copper Complexes with Tripodal Pyridylamine Ligands ”
A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga
J. Inorg. Biochem., **67**(1-4), 73, (1997)
- 3) “Newly Designed Dinuclear Iron Complex That Enable to Reversibly Bind Dioxygen Molecule”
H. Masuda, K. Tanabe, T. Miwa, M. Harata, K. Jitsukawa and H. Einaga
J. Inorg. Biochem., **67**(1-4), 320, (1997)
- 4) “Structural and Spectroscopic Characterization of Hydroperoxo Mononuclear Copper Complex with Tripodal Pyridylamine Ligands ”
A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda,
M. Mukai, T. Kitagawa and H. Einaga
Angew. Chem. Int. Eng. Ed., in press. (1997)
- 5) “First Structural Model for a 6-Coordinate (Hydroxo) Iron (III) Species in the Reaction Cycle of Soybean Lipxygenase-1 : Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of [Fe(TNPA)(OH)(PhCOO)]ClO₄”
S. Ogo, S. Wada, Y. Watanabe, M. Iwase, A. Wada, M. Harata,
K. Jitsukawa, H. Masuda and H. Einaga
in preparation. (1997)

謝 辞

本研究は、名古屋工業大学工学部応用化学科永長・増田研究室において、大学院工学研究科博士後期課程の研究として行ったものであり、ここに、適切なるご指導をいただいた永長久彦教授及び増田秀樹教授に深く感謝の意を表わすとともに、慎んで御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、日々丁寧に御助言、御教示頂いた、実川浩一郎助教授、小澤智宏博士に厚く御礼申し上げますとともに、日頃から色々と御便宜をはかって下さった谷山八千代技官に御礼申し上げます。そして、研究協力者の岩瀬正和氏、長谷川公司氏、三輪朋広氏、和田章氏、米田淳郎氏、並びに永長研究室の大学院生、学部生諸氏に深く感謝の意を表します。

本研究の元素分析、低温吸収スペクトル、ESRおよび温度可変¹H-NMRスペクトルの測定は、名古屋大学大学院理学系研究科の山内脩教授および船橋靖博氏をはじめとする山内研究室の皆様の多大な御協力により遂行できたものであり、ここに記して深謝します。また、FAB MASS スペクトル測定に際して御協力を頂いた分子科学研究所の野村幸代氏、共鳴ラマンスペクトル測定において御尽力頂いた分子科学研究所の北川禎三教授並びに向井政博博士と長友重紀博士、そして、ESI MASS スペクトルの測定に多大な御協力を頂いた分子科学研究所相関領域研究系の渡辺芳人教授と小江誠司博士をはじめとする研究室の皆様に深く感謝致します。SOD活性の測定については、京都薬科大学の桜井弘教授および勝谷厚子さんをはじめとする研究室の皆様にたいへんお世話になりました。ここに深く感謝申し上げます。

平成 十年 一月

原 田 学