

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-3. 生物無機化学
小項目	1-3-2. 遷移金属錯体による酸素分子の活性化とその応用

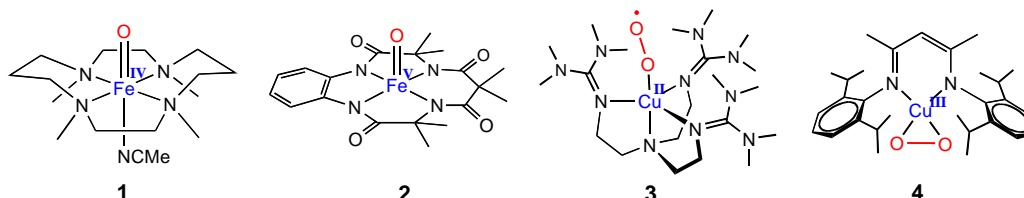
概要（200字以内）	
<p>分子状酸素の可逆的吸脱着や活性化を司る金属タンパク質の機能解明と応用を目指した研究が活発に展開されている。特に、単核や二核の鉄および銅活性中心を有する金属タンパク質をターゲットとし、①金属活性中心の構造と分子状酸素の結合様式の解明、②分子状酸素の活性化機構の解明、③活性酸素錯体の機能解明と応用、などについて検討されている。また最近ではニッケル錯体などを用いた研究も活発に行われている。</p>	<p style="text-align: center;">M: Fe, Cu, Co, Mn, Ni, etc. L: Ligand</p>

現状と最前線	
<p>好気性生物には分子状酸素を可逆的に吸脱着し、それを血液中で運搬する金属タンパク質や、分子状酸素を活性化して様々な酸化反応や酸素化反応の酸化剤として利用している金属酵素が数多く存在する。多くの場合、単核や二核の鉄または銅からなる活性中心が含まれており、それらの構造や分光学的特性および酸化機能などについて長年興味を持たれてきた。特に活性中心にヘム鉄を有する金属タンパク質（ヘモグロビン、ミオグロビン、オキシダーゼ、チトクローム P450 など）については古くから活発に研究が展開され、構造、分光学的特性、化学的機能の詳細な部分が明らかとされてきた。錯体化学の分野においても、ポルフィリンの鉄およびマンガン錯体を用いて、酵素系に含まれる各種活性酸素中間体の構造や物性および酸化機能について詳細に検討されてきた。また、最近では活性中心のアミノ酸を位置特異的に変換したり、ヘム自身の構造を修飾したりすることで、酵素活性の向上や異なる酸化機能を付与したヘムタンパク質の開発が行われ、人工酵素の開発へと発展している。我が国では名古屋大学の渡辺ら (<i>Acc. Chem. Res.</i> <b>2007</b>, <i>40</i>, in press) や大阪大学の林ら (<i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2004</b>, <i>126</i>, 16007-16017) がこの分野の研究をリードしている。</p> <p>一方、活性中心に鉄ポルフィリンのような強い発色団を持たない、非ヘムタンパク質の場合には、活性中心の構造や反応活性種に関する情報が得にくく、ヘムタンパク質に比べると研究は遅れていた。しかし、近年における分析手段の目覚ましい発展、特にタンパク質のX線結晶</p>	

構造解析の結果、多くの非ヘム金属タンパク質の構造が明らかとなり、この分野の研究が大きく発展した。

ヘムタンパク質および非ヘムタンパク質いずれの場合にも、活性酸素錯体の構造や機能解明においてはシンプルなモデル化合物を用いた錯体化学的研究が非常に重要な役割を果たしてきた。これまでに様々な遷移金属-酸素錯体（前ページの図：A~H）が単離・同定され、それらの構造・物性・反応性について多くの重要な情報を提供してきた。特に最近の注目すべき成果としては、ミネソタ大学の Que および梨花女子大学（韓国）の Nam らによる単核の Fe(IV)=O 錯体 1 の単離・同定 (*Science*, 2003, 299, 1037-1039)、および同じく Que およびカーネギーメロン大学の Collins らによる Fe(V)=O 錯体 2 の同定 (*Science*, 2007, 315, 835-838) がある。これらの高原子価単核鉄酸素錯体は、チトクローム P450 などのヘム酵素における酸化活性種である Compound II や Compound I に相当するものであるが、これらが非ヘム配位子を用いて単離・同定されたことは興味深い。

銅酸素錯体については、一般に二核化が容易に進行するため、二核錯体の D および F~H（前ページの図）に関するモデル研究が中心であった。しかし、最近になって配位子の立体化学や置換基の嵩高さを制御することにより、単核の Cu(II)-OO·（エンドオン型スーパーオキシ錯体 3, S. Schindler, *et. al. Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3867-3869）や Cu(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>（サイドオン型パーオキシ錯体 4, W. B. Tolman, *et. al. J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 10660-10661）などが単離・同定され注目を集めている。また最近ではニッケル錯体を用いた分子状酸素の活性化に関する研究も活発に行われている。



#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 1) 各種遷移金属酸素錯体の反応性および酸化反応機構の解明.
  - 2) 金属タンパク質による分子状酸素の活性化機構の解明.
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 1) 真に应用可能な高効率高選択的触媒の開発.
  - 2) 高機能人工酵素の開発と応用.

#### キーワード

分子状酸素の活性化、遷移金属酸素錯体、酸化反応、酸素化反応、活性酸素錯体

(執筆: 伊 東 忍 )