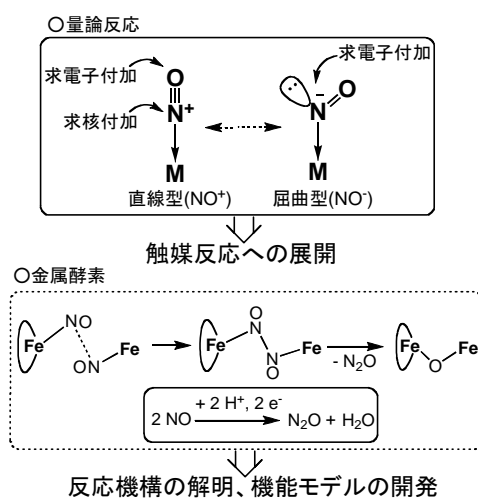


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-3. 有機遷移金属化合物
小項目	2-3-6. 金属錯体上での一酸化窒素分子の動的挙動

概要（200字以内）

金属錯体に配位した一酸化窒素(NO)分子は、非常に興味深い挙動がみられる。金属との電子の授受による直線型(NO⁺)または屈曲型(NO⁻)への変化やNOの挿入反応などが見いだされている。しかし、これらの作用を意識した触媒反応はまだ開発されておらず、今後期待される。また、金属酵素においてもNO分子の興味深い挙動がみられ、反応機構の解明を目的とした、構造および機能モデル錯体の合成が行われている。



現状と最前線

○ニトロシル錯体の合成法

一酸化窒素(NO)が金属に配位した錯体(ニトロシル錯体)は、主に2つの方法により合成されている。1つは、気体状のNOやNO⁺を発生させる試薬を用いて合成する方法で、これらの反応では、主に酸化還元反応を伴う。もう一つは、窒素を含む配位子の変換により合成される(例えば、ニトリト配位子(NO₂)からの変換)。

○量論反応(静的なNO配位子)

配位したニトロシル(NO⁺)配位子は、非常に強い電子吸引性を有するため、金属のルイス酸性を強める。このことにより、さまざまな基質との珍しい反応性、C-H結合活性化および脱芳香族化反応など興味深い反応性を示す。これらの反応においては、ニトロシル配位子は反応には直接関与はしていないが、電子的効果を大きく及ぼしている。

○量論反応(動的なNO配位子)

ニトロシル配位子が、反応に直接関与した反応(動的なNO配位子)も多くみられるようになってきた。一般に、形式的にNO⁺とみなせる錯体では、窒素上に求核付加反応、酸素上へ求電子付加反応を受け、NOとみなせる錯体では窒素上に求電子が付加する。これらにより、ニトロソ錯体(M-NR(=O))やニトロキシル錯体(M-NH=O)などの合成が報告されている。また、有機金属化学的観点から、金属-炭素結合へのNOの挿入反応なども見いだされている。

○触媒反応への展開

NO 配位子は、金属との電子の授受により、直線型(NO⁺)または屈曲型(NO⁻)へと変化する珍しい配位子である。ニトロシル錯体を使った触媒反応は数例報告されているが、いずれもこのような特徴的な性質を意識した触媒反応は開発されていない。また、量論反応においてみられるNO 分子と有機化合物とのカップリングを触媒反応に展開した例はまだない。

○金属酵素モデル

生態系において非常に重要な、微生物による窒素原子循環サイクルがあるが、このサイクルの中に一酸化窒素分子が含まれている。この一酸化窒素分子が関連した金属酵素では、ヘム鉄が含まれているため、ヘム鉄を利用したモデル錯体の合成や理論計算などが行われている。また、ヘム鉄以外の金属錯体を使い、機能を模倣した機能モデル研究も行われているが、まだそれら金属酵素の正確な機構の解明にまでは至っていない。

○光照射

鉄、ルテニウムまたはオスミウムのいくつかのニトロシル錯体において、光照射によって寿命の長い準安定状態が生成する。興味深いことに、これはニトロシル基(M-NO)が結合異性体である(M-ON)への変化によるものだということが、X線回折などによって見いだされている。

○その他

生体内においても、一酸化窒素分子は微量ながらも存在しており、血圧の調整や免疫など、多様な役割を果たしている。これら生体内における一酸化窒素分子の詳細な機能を解明する目的として、生体内において一酸化窒素分子を直接検出する方法(NO センシング)の模索が続けられている。そのうちのひとつとして、金属錯体の開発が行われている。

・引用文献

1) 日本化学会編, 「NO-化学と生物(季刊化学総説No. 30)」, 学会出版センター(1996). 2) 吉村哲彦, 「NO 一酸化窒素 -宇宙から細胞まで-」, 共立出版(1998). 3) P. Legzdins, *et al.* 'Coordination and Organometallic Chemistry of Metal-NO Complexes' *Chem. Rev.*, **102**, 935-991 (2002).

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

・NO センシングを目的とした新しい金属錯体の開発 ・触媒反応へと展開する上で鍵となる量論反応の創出 ・窒素酸化物が関連した金属酵素の機能モデルの開発

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

・NO 配位子の直線型と屈曲型の2種類の形態の変換を利用した触媒反応の開発 ・NO 分子に有機化合物を組み込んだ触媒反応の開発 ・窒素酸化物が関連した金属酵素の機構解明

キーワード

・一酸化窒素分子 ・ニトロシル錯体 ・金属酵素 ・直線型と屈曲型

(執筆者: 大西正義・有川康弘)