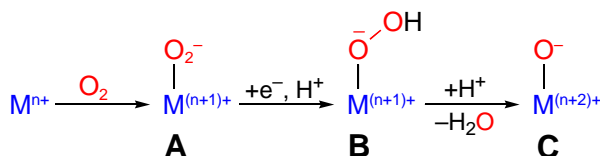


ディビジョン番号	8
ディビジョン名	生体機能関連化学・バイオテクノロジー

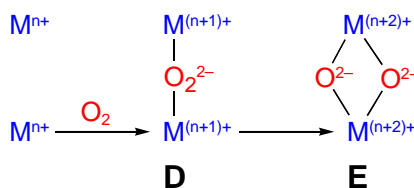
大項目	1. 生体機能関連化学
中項目	1-14. 生物無機化学
小項目	1-14-3. 非ヘム酵素モデル

概要（200字以内）

活性中心にポルフィリン錯体を持たない金属酵素は一般的に非ヘムタンパク質と呼ばれており、その機能は電子伝達、酸化還元、**O₂-activation at mononuclear metal center**加水分解、分子認識など多岐にわたっている。最近特に注目を集めている研究テーマとして、非ヘムの鉄や銅錯体を用いた分子状酸素の可逆的吸脱着と活性化に関するものがある。各種配位子を用いて活性酸素錯体（A～E）が合成され、それらの構造や分光学的特性および反応性について詳細に検討されている。



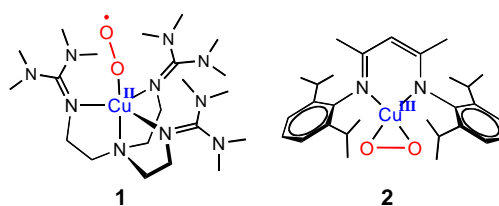
O₂-activation at dinuclear metal center



現状と最前線

活性中心にポルフィリン錯体を持たない金属酵素は一般的（広い意味で）に非ヘムタンパク質と呼ばれ、電子伝達、酸化還元、加水分解、分子認識などの重要な生体反応に関与している。最近特に注目を集めている研究テーマとして、鉄錯体や銅錯体を用いた分子状酸素の可逆的吸脱着と活性化に関するものがある。多くの場合、単核や二核の金属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還元機能などについて詳細に検討が加えられている。

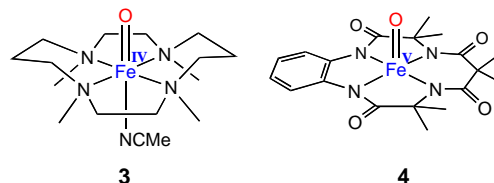
単核の superoxo 錯体(A)については、end-on 型の結合様式を持つ銅(II)錯体（化合物1など）が数例報告されており、単核銅活性中心を有する Dopamine β -Monooxygenase (D β M) や Peptidylglycine α -hydroxylating monooxygenase (PHM) などに含まれている活性酸素種に対して重要な知見を提供してきた。一方、配位子としてドナー性の高い二座配位子（ β -Dilietimate）を用いて調製した銅(I)錯体と分子状酸素との反応では、銅から酸素へ二電子が移動し、単核の銅(III)-peroxo 錯体が得られることも判っている（化合物2）。この場合には酸素は side-on 型で銅に結合している。



単核の鉄(III)および銅(II)の hydroperoxo 錯体 (B) は、多くの場合それぞれ鉄(III)および銅(II)の出発原料錯体と過酸化水素のと反応で調製される。この場合にも各種分光学的手段を用いて構造や物性について詳細に検討され、Bleomycin の作用機構などについて重要な知見を提供してきた。また、これらの類似体として alkylperoxo 錯体の報告例もある。

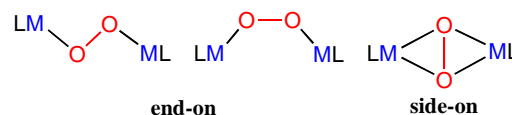
上記の hydroperoxo 錯体や alkylperoxo 錯体の酸素-酸素結合が heterolytic に開裂すれば高原子価の単核 oxo 錯体 (C) が生成する。これらについては、ごく最近非ヘム系の環状四座配位子を用いて鉄(IV)および鉄(V)の oxo 錯体(化合物 3 および 4) の単離・同定に成功しており、

この分野の研究に大きなブレークスルーをもたらした。一方、銅錯体については単核の銅-oxo 錯体に関する報告例はない。



二核鉄および二核銅の酸素錯体に関する研究も活発に行われている。鉄(II)および銅(I)の二核錯体と分子状酸素を反応させることにより対応する二核金属 peroxo 錯体 (D) が生成する。鉄錯体の場合には end-on 型のもののみが数例報告されているが、銅錯体の場合には end-on 型と side-on 型の両方が単離・同定されている。

二核金属 peroxo 錯体の酸素-酸素結合が開裂すれば高原子価の bis(μ -oxo) 錯体 (E) が得られる。銅錯体の場合には用いる配位子や溶媒、対イオンを変えることにより side-on 型の二核銅(II)peroxo 錯体から bis(μ -oxo) 二核銅(III) 錯体が生成することが示された。鉄錯体の場合にも bis(μ -oxo) 鉄(III)鉄(IV) 錯体が報告されているが、この場合は過酸化物が酸化剤として用いられている。以上の結果は二核金属酸化酵素の作用機能に対して重要な知見を与えるものである。



最近、ニッケル錯体を用いた活性酸素錯体の調製についても盛んに研究が展開されており、単核の superoxo-ニッケル(II) 錯体や end-on 型 peroxo-二核ニッケル(II) 錯体や end-on 型の bis(superoxo) 二核ニッケル(II) 錯体、および bis(μ -oxo) 二核ニッケル(III) 錯体などの構造や分光学的特性が報告されている。

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) 未解明の活性酸素錯体の合成と構造および分光学的特性
 - (2) 各種活性酸素錯体の反応性および反応機構の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - (1) 有機合成などに応用可能な高活性酸化触媒の開発

キーワード

非ヘム金属錯体・酸素錯体・分子状酸素の活性化・活性酸素錯体・酸化反応

(執筆: 伊 東 忍)