

報告番号 第 4516 号

学 位 論 文

フェノキシラジカルを配位基とする金属錯体の
合成と反応性の研究

名古屋大学大学院理学研究科
物質理学専攻 無機化学第2研究室

島崎 優一

①

学 位 論 文

フェノキシラジカルを配位基とする金属錯体の
合成と反応性の研究

名古屋大学大学院理学研究科
物質理学専攻 無機化学第2研究室

島崎 優一

学位論文

フェノキシラジカルを配位基とする
金属錯体の合成と反応性の研究

名古屋大学大学院理学研究科
物質理学専攻 無機化学第2研究室

島崎 優一

目次

第1章 序論	1
参考文献	6
第2章 銅(II)及び亜鉛(II)-フェノキシラジカル錯体の生成と同定	7
2-1 はじめに	7
2-2 実験の部	8
2-3 結果	18
2-3-1 結晶中での分子構造	18
2-3-2 銅及び亜鉛(II)錯体の同定	31
2-3-3 Ce(IV)を用いた化学的1電子酸化による フェノキシラジカルの生成と同定	34
2-3-4 フェノキシラジカルの安定性	43
2-3-5 電気化学的性質	44
2-4 考察	48
参考文献	50
第3章 不均化反応による銅(II)-フェノキシラジカル錯体の生成と反応性	52
3-1 はじめに	52
3-2 実験の部	53
3-3 錯体の構造と反応性	61
3-3-1 酢酸銅(II)と配位子 $H_2tBu_2L_2$ との反応	61
3-3-2 塩化銅(II)と配位子 $H_2tBu_2L_2$ との反応	65
3-3-3 過塩素酸銅(II)と配位子 $H_2tBu_2L_2$ との反応	67
3-3-4 メトキシ、メチルチオ基誘導体と過塩素酸銅(II)との反応	68
3-3-5 3N1O型配位子による不均化反応	73
3-4 考察	75
参考文献	78

第4章 ニッケル(II)及びコバルト(III)−フェノキシラジカル錯体の生成と同定	80
4-1 はじめに	80
4-2 実験の部	81
4-3 結晶中での分子構造	86
4-3-1 2価錯体の結晶中での分子構造	86
4-3-2 3価錯体の結晶中での分子構造	92
4-4 各錯体の溶液中の挙動と1電子酸化体の同定	94
4-4-1 ニッケル錯体	94
4-4-2 コバルト(II)錯体	99
4-4-3 コバルト(III)錯体	100
4-5 考察	104
参考文献	106
第5章 総括	107
謝辞	109
附表	110
副論文および参考論文	135

第1章 序論

ガラクトースオキシダーゼ(GOase)は真菌類*Dactylium dendroides*が細胞外に分泌する分子量68000の銅タンパク質である¹⁻²。1959年の最初の報告以来、代表的な銅タンパク質のひとつとして精力的に研究されてきたが³⁻⁴、1994年伊藤らはそのX線結晶構造解析に成功し、新たな展開を見せている⁵。

GOaseは、酸素分子を用いて1級アルコール、たとえば、D-galactoseの6位をアルデヒドに酸化し、過酸化水素を生じる反応を触媒する酵素である。基質特異性はアルコール、酸化剤ともひろく、アルコールはD-galactoseのような単糖やエタノールのような小さな分子から、D-galactose残基を被還元末端に持つ高分子多糖までを含み、酸化剤として $K_3[Fe(CN)_6]$ などの1電子酸化剤でも受け入れる⁶⁻¹¹。しかし、アルコールに対しては立体特異的であり、D-glucoseやL-galactoseなどは基質とはならない^{1,2,6}。GOaseの反応機構の大きな謎のひとつは、1分子あたり銅イオン1個しか持たない酵素がいかにか2電子酸化触媒として機能するかという点であった。Cu(III)の存在¹²が否定された後、PQQ(pyrrroloquinoline quinone)¹³あるいはチロシンラジカル¹⁴が第二の酸化還元中心として考えられた。しかしX線結晶構造解析は、PQQの存在を否定し、チロシンラジカルの存在を支持した^{5,14-15}。このX線結晶構造解析結果から、GOaseの活性中心は単核の銅(II)イオンの平面に2つのヒスチジン由来のイミダゾールとチロシン由来のフェノール、酢酸イオンが配位しており、軸方向からはチロシン由来のフェノールが弱く配位している構造が明らかとなった⁵。平面位に配位しているフェノール水酸基のオルト位にはシステイン由来のチオール基が共有結合している(図1-1)^{5,7-10}。

活性型GOaseは空気中で非常に安定なチロシルラジカルを有し、このラジカルはチオエーテルの結合した水平方向から配位したフェノラート由来であると報告されている^{5-10,14-16}。チオエーテルの存在は、酵素反応中にチロシンが1電子酸化されてできるチロシルラジカルの安定化に寄与すると推定されている。また、このフェノール基はトリプトファン290のインドール基とスタッキングしており⁵、結果として、疎水場になるため極性溶媒の攻撃を防ぎ安定化に寄与している。また、チロシルラジカル^{11,17-18}安定化の原因のひとつで、かつ最大の特徴は銅(II)イオンと強い電子スピンカップリング、つまり結合していることであり、この証しとして、77KでのESRスペクトルは不活性であると報告されている^{13,16}。さらに、共鳴ラマンスペクトルでは、休止型と活性型のフェノールの振動が大きく異なり、これまで報告されているフェノキシルラジカルに非常に類似したバンドを与えること¹⁵、XASの研究において反応中では銅

(I/II)の酸化数しか確認されていないことから、活性種は銅(III)ではなく、銅(II)-フェノキシラジカルであると確認されている¹⁴。このチロシラジカルの生成電位(mid-point potential)は0.41Vと報告されている¹¹。通常のチロシラジカルの生成電位は0.94Vであることを考慮すると¹⁷フェノールの酸化電位としては極めて低い値である。GOaseが1級アルコールをアルデヒドに酸化する反応機構は図1-2に示した様に考えられている。すなわち、反強磁性カップリングした銅(II)-フェノキシラジカルに基質が配位して、プロトンの移動が起こり、ついで、銅(I)-フェノールに還元される。このときに、1級アルコールをアルデヒドに酸化する。銅(I)-フェノールは分子状酸素によって直ちにもとの銅(II)-フェノキシラジカルに酸化され、このとき分子状酸素は過酸化水素に還元される^{1,2,6-10}。アルコールは銅に直接結合することが知られているが、酸素分子の結合部位もやはり銅であると考えられている(図1-2)⁸。

ところで、2電子以上の多電子酸化・還元反応を触媒する酵素の活性中心は一般的に金属イオンが多核化し存在する。たとえば、酸化反応に限ってみても、メタンをメタノールに酸化するメタンモノオキシゲナーゼはオキソ架橋の二核鉄コアを有し¹⁹⁻²²、水を酸素に酸化する光合成系IIの酸素発生中心は四核マンガコアを有する²³⁻²⁵。近年、チロシナーゼの活性種モデルとして二核銅(III)-オキソ種が提案されており²⁶⁻²⁸、これらはいずれも金属の酸化状態をうまく制御することにより、2電子または、4電子酸化反応を行っている。通常、ラジカルはその反応性の高さから、生体中での酸化還元反応に用いられることはいくつかの酵素を除き非常に稀であり^{24,29-30}、二核銅コアを有する方が有利であるようにも思われ、単核銅イオンしか持たないGOaseの反応機構は非常に特異であるように思われる。

近年、GOaseの反応機構の解明と金属-ラジカル結合の化学的関心から、GOaseモデル錯体の研究が盛んになってきた。TolmanらやWieghardtらは1,4,7-triazacyclononane骨格にフェノール基を有する銅(II)錯体を1電子酸化すること、もしくは銅(I)錯体に酸素を導入することでラジカル種の生成を確認している³²⁻³⁵。また、メチルチオフェノラートを有する銅錯体³⁶⁻³⁷を用いてStackらはGOaseの機能モデル化に成功し、Wieghardtらも類似した錯体を用いてラジカル種を単離し機能モデル化に成功している³⁸⁻⁴⁰。しかしながら、いずれの錯体もGOaseの活性中心構造とは異なっており、個々の配位子の役割等、全貌解明にはほど遠く、とくに二種類のフェノールの必要性はまだ解明されていない。

そこで本研究ではこれらの点の知見を得るために、できる限り活性中心に近い構造を有する安定な銅(II)-フェノキシラジカルの構築をし、構造とラジカルの生成と反応性との関係を明らかにすることを目的とした。第2章では3N1O配位した銅(II)の酸化還元電位を電子的、立体

的効果によって制御することによる銅(II)-フェノキシルラジカルの生成、安定性の変化について検討した。また、フェノールの置換基を変えることで、フェノキシルラジカルの生成電位の制御の可能性について検討した。第3章ではGOase活性中心と類似した構造を有する錯体種を用いそのラジカル種の性質、反応性について検討することでGOaseが有する活性中心構造の必要性について検討した。第4章ではGOaseが銅イオンを有する必然性などについて検討するため、他の金属錯体によるフェノキシルラジカル種の生成、反応性について検討した。以下各章においてこれらの詳細について論じる。

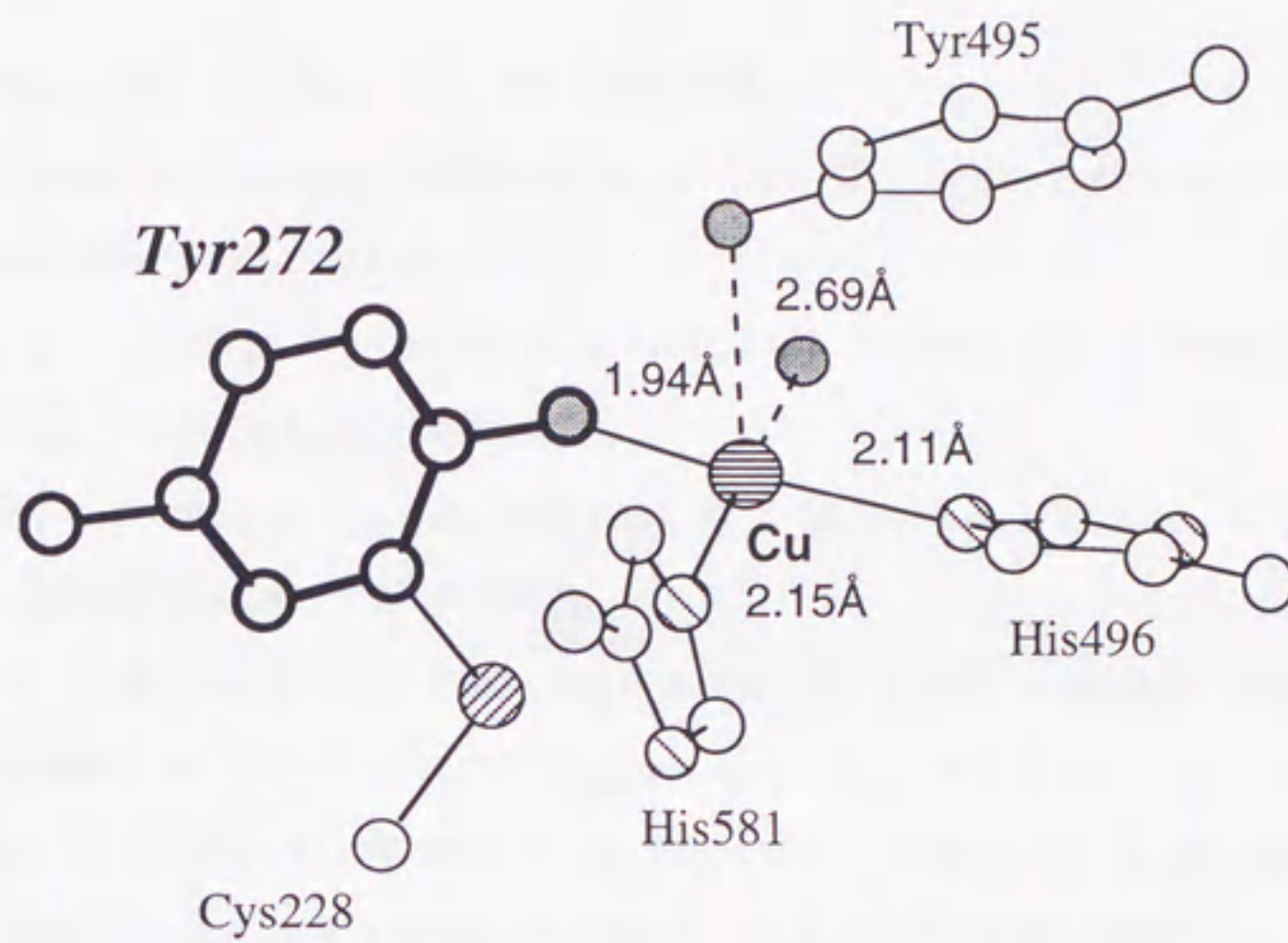


図1-1. ガラクトースオキシダーゼ(GOase)の活性中心構造⁵.

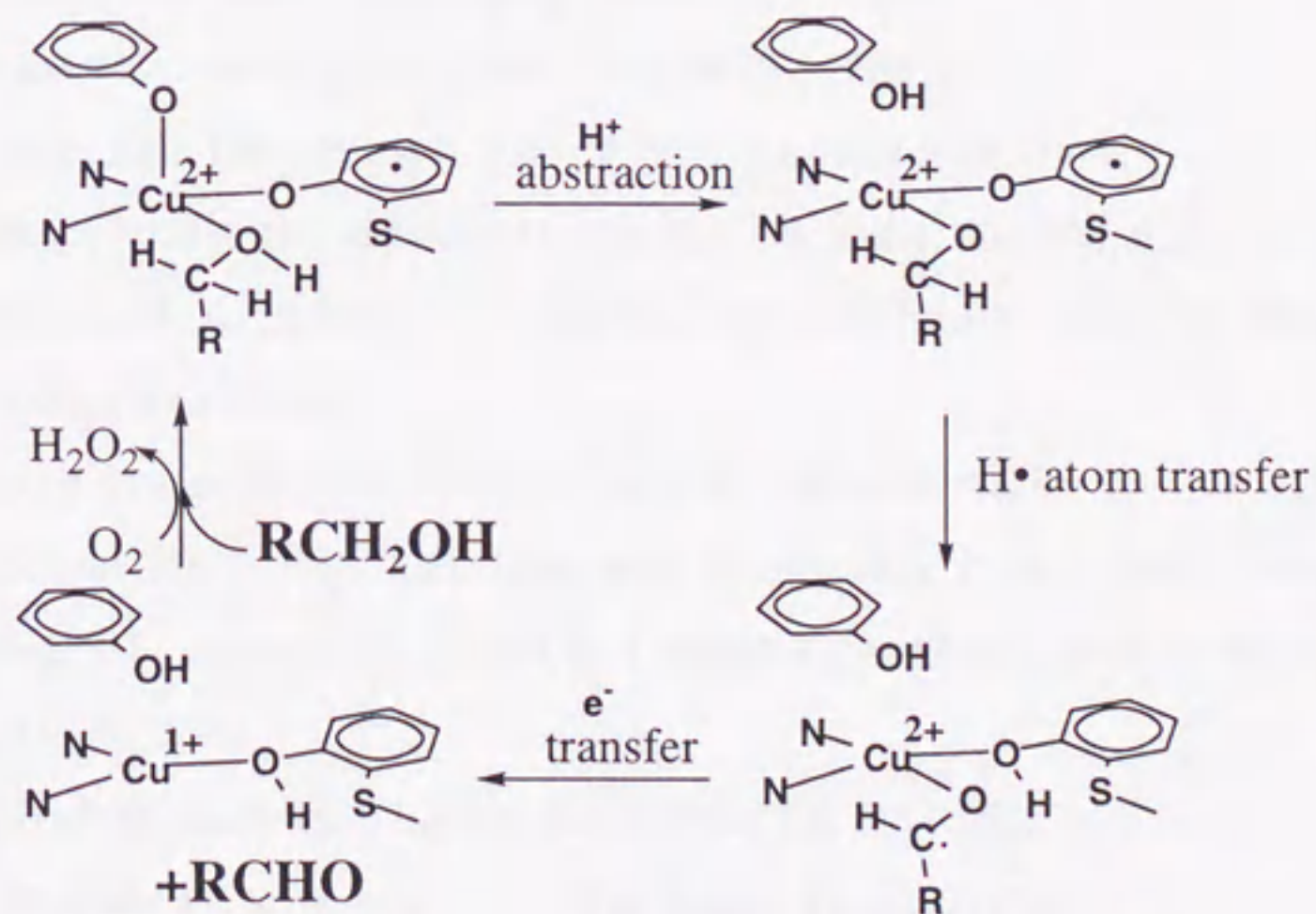


図1-2. ガラクトースオキシダーゼの提案されている反応機構⁸.

References

- 1) J. W. Whittaker, *Met. Ions Biol. Syst.*, **30**, 315 (1994).
- 2) J. W. Whittaker, in "Bioinorganic Chemistry of Copper," K. D. Karlin and Z. Tyeklár, Eds., Chapman & Hall, New York (1993), pp. 447-458.
- 3) N. Itoh, 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).
- 4) N. Itoh, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *Faraday Discuss.*, **93**, 75 (1992).
- 5) N. Itoh, S. E. V. Phillips, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *J. Mol. Biol.*, **238**, 794 (1994).
- 6) M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, H. Milburn, and A. Quick, *J. Biol. Chem.*, **265**, 9610 (1990).
- 7) A. J. Baron, C. Stevens, C. Wilmot, K. D. Seneviratne, V. Blakeley, D. M. Dooley, S. E. V. Phillips, P. F. Knowles, and M. J. McPherson, *J. Biol. Chem.*, **269**, 25095 (1994).
- 8) P. F. Knowles, R. D. Brown III, S. H. Koenig, S. Wang, R. A. Scott, M. A. McGuirl, D. E. Brown, and D. M. Dooley, *Inorg. Chem.*, **34**, 3895 (1995).
- 9) M. P. Reynolds, A. J. Baron, C. M. Wilmot, E. Vinecombe, C. Steven, S. E. V. Phillips, P. F. Knowles, and M. J. MacPerson, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2**, 327 (1997).
- 10) J. Stubbe and W. A. van der Donk, *Chem. Rev.*, **98**, 705 (1998).
- 11) R. H. Schuler, A. L. Hartzell, and B. Behar, *J. Phys. Chem.*, **85**, 192 (1981).
- 12) G. R. Dyrkacz, R. D. Libby, and G. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 626 (1976).
- 13) G. T. Babcock, M. K. El-Deeb, P. O. Sandusky, M. M. Whittaker, and J. W. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3727 (1992).
- 14) K. Clark, J. E. Penner-Hahn, M. Whittaker, and J. W. Whittaker, *Biochemistry*, **33**, 12553 (1994).
- 15) M. L. McGlashen, D. D. Eads, T. G. Spiro, and J. W. Whittaker, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4918 (1995).
- 16) G. J. Gerfen, B. F. Bellow, R. G. Griffin, D. J. Singel, C. A. Ekberg, and J. W. Whittaker, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16739 (1996).
- 17) G. N. R. Tripathi and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **81**, 113 (1984).
- 18) G. N. R. Tripathi and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5129 (1988).
- 19) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, and J. H. Dawson, *Chem. Rev.*, **96**, 2841 (1996)
- 20) B. J. Wallter and J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.*, **96**, 2625 (1996).
- 21) L. Que, Jr. and R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.*, **96**, 2607 (1996).

- 22) T. J. Kappock and J. P. Caradonna, *Chem. Rev.*, **96**, 2659 (1996).
- 23) V. K. Yachandra, K. Sauer, and M. P. Klein, *Chem. Rev.*, **96**, 2927 (1996).
- 24) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta.*, **1102**, 269 (1992).
- 25) K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1153 (1989).
- 26) S. Mahapatra, J. A. Halphen, E. C. Wilkinson, G. P. Xuedong, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11555 (1996).
- 27) S. Mahapatra, J. A. Halphen, and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11575 (1996).
- 28) A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, and T. D. P. Stack, *Science*, **273**, 1848 (1996).
- 29) M. Fontecave, P. Nordlund, H. Eklund, and P. Reichard, In *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*; A. Meister, Ed., John Wiley and Sons: New York, Vol. 65, p. 147 (1992).
- 30) J. Stubbe, In *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*; A. Meister, Ed., John Wiley and Sons, New York, Vol. 63, p. 349 (1990).
- 31) A. Sokolowski, H. Leutbecher, T. Weyhermüller, R. Schnepf, E. Bothe, E. Bill, P. Hildebrandt, and K. Wieghardt, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2**, 444 (1997).
- 32) J. Müller, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, L. Ould-Moussa, T. Glaser, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 616 (1998).
- 33) J. A. Halfen, V. G. Young, Jr. and W. B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1687 (1996).
- 34) A. Halfen, B. A. Jazdzewski, S. Mahapatra, L. M. Berreau, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8217 (1997).
- 35) B. A. Jazdzewski, V. G. Young, Jr., and W. B. Tolman, *Chem. Commun.*, 2521 (1998).
- 36) Y. Wang and T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13097 (1996).
- 37) Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, and T. D. P. Stack, *Science*, **279**, 537 (1998).
- 38) P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flöke, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 2217 (1998).
- 39) P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1095 (1999).
- 40) P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildebrandt, E. Bill, T. Weyhermüller, and K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9599 (1999).

第2章 銅(II)及び亜鉛(II)-フェノキシラジカル錯体の生成と同定

2-1 はじめに

金属-フェノキシラジカル錯体の設計、合成にあたり、フェノールに電子供与性、あるいは電子吸引性の置換基を導入することにより、銅(II)に結合したフェノキシラジカルを安定な状態にする方策を検討した。実際、GOaseのラジカル生成部位であると考えられているフェノールには、オルト位にシステイン由来のチオエーテルが結合しており、これがフェノキシラジカルの安定化に寄与すると言われている¹⁻⁹。しかしながら、Whittakerらが報告した[Cu(PMDP)((methylthio)cresol)](ClO₄) (PMDP=1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamine) では^{10a}、配位したフェノレートのオルト位のメチルチオ基は銅(II)に配位しており、銅(II)近傍のメチルチオ基を配位させないようにすることは難しい様に思われた。しかし、三脚型配位子を用いた場合、銅への窒素ドナーを選択することによりメチルチオ基への配位は防ぐことができる^{10b}のではないかと考えた。この様な三脚型配位子を用いた銅錯体でフェノキシラジカル種の確認はされていないことから、フェノール含有三脚型配位子においてフェノールにメチルチオ基を含めいくつかの置換基を導入することにより、フェノキシラジカルの安定化を試みた。ここで用いた配位子は全てひとつのフェノール基を有する三脚型配位子であり、ラジカル種の安定化のためオルト位、パラ位にかさ高いt-ブチル基を導入した。また、実際の酵素との比較のためフェノールのオルト位にメトキシ基、メチルチオ基を導入した錯体についても検討した。また、フェノール以外の窒素ドナーの電子的、立体的効果によるラジカル種の生成、安定性について議論するため、種々の窒素ドナー¹¹を有する一連の配位子を用いて錯体を合成し、様々な手法を用いて検討を行った。

2-2 実験の部

2-2-1 試薬

特に記載がない場合には、試薬は東京化成もしくはナカライテスクより購入した試薬を用いた。溶媒については、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドは特級または一級試薬を研究室内で蒸留したものを、エーテルは一級試薬を、その他の溶媒は特級試薬を用いた。

2-2-2 配位子の合成

2-bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl-4,6-di(*t*-butyl)phenol (HtbuL)

bis(2-pyridylmethyl)amine(1.99 g, 10 mmol)と、3,5-di(*t*-butyl)salicylaldehyde¹² (2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.62 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した⁴。その後塩酸で約pH 1に調製し溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10にし、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール)で精製し無色の固体を得た。

収量 3.00 g, 収率 71.9 %

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ=1.26(s, 9H), 1.45(s, 9H), 3.80(s, 2H), 3.87(s, 4H), 6.88(d, 1H), 7.15(m, 2H), 7.20(d, 1H), 7.37(d, 2H), 7.63(t, 2H), 8.55(d, 2H), 10.6(br, 1H).

2-(6-methyl-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)aminomethyl-4,6-di(*t*-butyl)phenol (HtbuLmepy)

(6-methyl-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine(2.13 g, 10 mmol)¹¹と、3,5-di(*t*-butyl)salicylaldehyde (2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かし、その溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1にし溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10に調製し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去して、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール)で精製し、無色の固体を得た。

収量 2.90 g, 収率 67.5 %

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ=1.26(s, 9H), 1.46(s, 9H), 2.58(s, 3H), 3.77(s, 2H), 3.84(s, 2H), 3.86(s,

2H), 6.88(d, 1H), 7.01(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.14(dd, 1H), 7.20(d, 1H), 7.41(d, 1H), 7.51(t, 1H), 7.61(dt, 1H), 8.53(d, 1H), 10.6(br, 1H).

2-bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)aminomethyl-4,6-di(*t*-butyl)phenol (HtbuL(mepy)₂)

bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine(2.27 g, 10 mmol)¹¹と、3,5-di(*t*-butyl)salicylaldehyde(2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1に調製し溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10に調製し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去して、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/メタノール) で精製し、無色の固体を得た。

収量 3.13 g、収率 70.4 %

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ=1.26(s, 9H), 1.46(s, 9H), 2.58(s, 6H), 3.75(s, 2H), 3.83(s, 4H), 6.88(d, 1H), 6.99(d, 2H), 7.17(d, 2H), 7.19(d, 1H), 7.51(t, 2H), 10.6(br, 1H).

2-(1-methyl-2-imidazolyl methyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-methyl-4,6-di(*t*-butyl)phenol (HtbuL(im)(mepy))

(1-methyl-2-imidazolylmethyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine(2.13 g, 10 mmol)^{11,13}と、3,5-di(*t*-butyl)salicylaldehyde (2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1に調製し溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10に調製し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/メタノール) で精製し、無色の固体を得た。

収量 2.79 g、収率 64.1 %

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ=1.26(s, 9H), 1.46(s, 9H), 2.62(s, 3H), 3.40(s, 3H), 3.71(s, 2H), 3.74(s, 2H), 3.83(s, 2H), 6.70(d, 1H), 6.86(d, 1H), 6.93(d, 1H), 6.95(d, 1H), 6.99(d, 1H), 7.24(d, 1H), 7.49(t, 1H), 10.6(br, 1H).

2-(2-pyridylethyl)(2-pyridylmethyl)aminomethyl-4,6-di(*t*-butyl)phenol (HtbuLpyet)

(2-pyridylethyl)(2-pyridylmethyl)amine(2.13 g, 10 mmol)¹⁴と、3,5-di(*t*-butyl)salicylaldehyde (2.34g,

10 mmol)をそれぞれメタノール50mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63g, 10mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1に調製し溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10に調製し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去して、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール)で精製し、無色の固体を得た。

収量 3.01 g、収率 69.8 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ =1.27(s, 9H), 1.41(s, 9H), 3.05(m, 4H), 3.84(s, 2H), 3.88(s, 2H), 6.86(d, 1H), 7.04 - 7.24(m, 5H), 7.55(td, 1H), 7.58(td, 1H), 8.48(dq, 1H), 8.52(dq, 1H), 10.6(br, 1H).

2-bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl-6-methoxyphenol (HMeOL)

bis(2-pyridylmethyl)amine(1.99 g, 10 mmol)と、o-vanilline(1.53 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1に調製し溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10に調製し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去して、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール)で精製し、無色の固体を得た。

収量 1.99 g、収率 59.2 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ =3.89(s, 3H), 3.93(s, 2H), 4.03(s, 4H), 6.62(dd, 1H), 6.75(t, 1H), 6.83(dd, 1H), 7.20(m, 2H), 7.23(d, 2H), 7.65(td, 2H), 8.57(dq, 2H).

2-(1-methyl-2-imidazolylmethyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-methyl--6-methoxyphenol (HMeOL(im)(mepy))

(1-methyl-2-imidazolylmethyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine(2.13 g, 10 mmol)と、o-vanilline(1.53 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1に調製し溶媒を除去した。炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10に調製し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去して、褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール)で精製し、無色の固体を得た。

収量 2.04 g、収率 57.8%

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta=2.60(\text{s}, 3\text{H}), 3.48(\text{s}, 3\text{H}), 3.74(\text{s}, 2\text{H}), 3.78(\text{s}, 2\text{H}), 3.82(\text{s}, 2\text{H}), 3.89(\text{s}, 3\text{H}), 6.73(\text{t}, 1\text{H}), 6.75(\text{s}, 1\text{H}), 6.77(\text{t}, 1\text{H}), 6.85(\text{dd}, 1\text{H}), 6.93(\text{d}, 1\text{H}), 7.00(\text{d}, 1\text{H}), 7.08(\text{d}, 1\text{H}), 7.50(\text{t}, 1\text{H}), 11.2(\text{br}, 1\text{H})$.

2-(1-methyl-2-imidazolylmethyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-methyl-4-methyl-6-methylthiophenol (HMeSL(im)(mepy))

(1-methyl-2-imidazolylmethyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine(2.13 g, 10 mmol)と、2-methylthio-4-methylphenol(1.54 g, 10 mmol)¹⁵をそれぞれエタノール50 mlに溶かしその溶液にパラホルムアルデヒド(0.30 g, 10 mmol)を加え2日間還流した。溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/メタノール) で精製し無色の結晶を得た¹⁶。

収量 2.63 g, 収率 68.7 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta=2.55(\text{s}, 3\text{H}), 2.62(\text{s}, 3\text{H}), 3.42(\text{s}, 3\text{H}), 3.73(\text{s}, 2\text{H}), 3.75(\text{s}, 2\text{H}), 3.84(\text{s}, 2\text{H}), 6.74(\text{s}, 1\text{H}), 6.79(\text{t}, 1\text{H}), 6.91(\text{t}, 1\text{H}), 7.01(\text{dd}, 1\text{H}), 7.00(\text{d}, 1\text{H}), 7.11(\text{d}, 1\text{H}), 7.50(\text{t}, 1\text{H}), 11.2(\text{br}, 1\text{H})$.

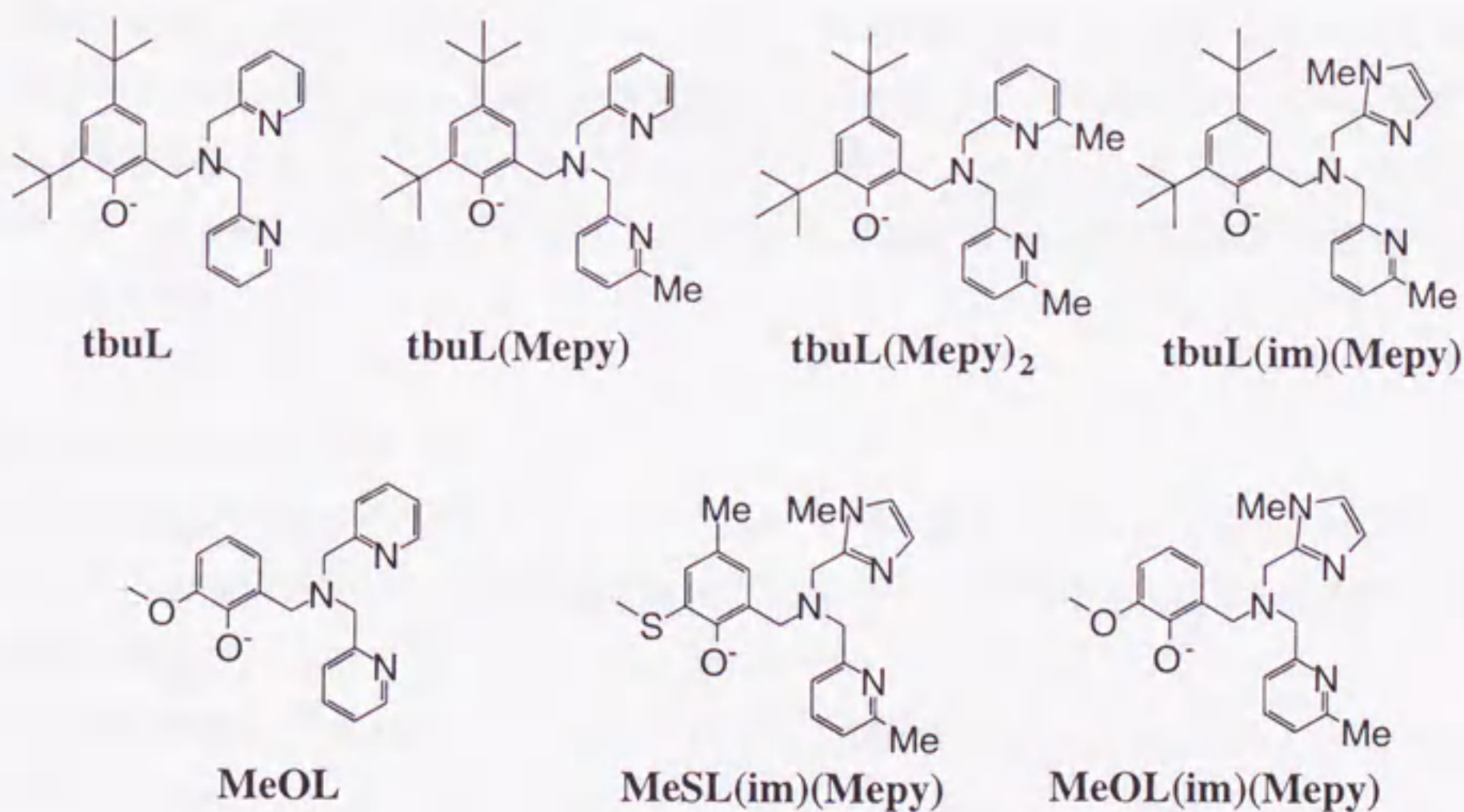


図2-1. 用いた配位子の構造と略号.

2-2-3 錯体の合成

[Cu(HtbuL)Cl]ClO₄ (1)

配位子 HtbuL (0.417 g, 1.00 mmol)、過塩素酸銅(II) (0.185 g, 0.50 mmol)、塩化銅(II) (0.085 g, 0.50 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後しばらく放置すると青色微結晶が析出した。これを濾過し、アセトニトリル/ジエチルエーテルから再結晶した。

元素分析：実測値 C 51.97%, H 6.302%, N 6.804%; 計算値 (CuC₂₇H₃₇N₃O₅Cl₂) C 52.47%, H 6.03%, N 6.80%.

[Cu(tbuLmepy)Cl] (2)

配位子HtbuLmepy (0.431 g, 1.00 mmol)および、塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して濃褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 63.34%, H 6.994%, N 7.873%; 計算値 (CuC₂₈H₃₈N₃OCl) C 63.50%, H 6.85%, N 7.93%.

[Cu(tbuL(mepy)₂)Cl] (3)

配位子HtbuL(mepy)₂ (0.445 g, 1.00 mmol)および、塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置すると濃褐色結晶を得た。

元素分析：実測値C 63.64%, H 7.348%, N 7.753%; 計算値 (CuC₂₉H₄₀N₃OCl) C 63.84%, H 7.39%, N 7.70%.

[Cu(tbuL(im)(mepy))Cl] (4)

配位子HtbuL(im)(mepy) (0.436 g, 1.00 mmol)および、塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトン10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 60.50%, H 7.111%, N 10.44%; 計算値 (CuC₂₇H₃₈N₄OCl) C 60.77%, H 7.18%, N 10.50%.

[Cu(tbuLpyet)Cl] (5)

配位子HtbuLpyet (0.431 g, 1.00 mmol)および、塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して濃褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 63.34%, H 6.994%, N 7.873%; 計算値 (CuC₂₈H₃₈N₃OCl) C 63.50%, H 6.85%, N 7.93%.

[Cu(tbuLmepy)NCS] (6)

過塩素酸銅(II) (0.370 g, 1.00 mmol)をアセトニトリル10 mlに溶かしこの溶液にチオシアン酸カリウム (0.097 g, 1.00 mmol) をなるべく少量のメタノールに溶かした溶液を加えた。ここに配位子HtbuLmepy (0.431 g, 1.00 mmol) のアセトニトリル 10 ml に溶かした溶液を加え、そのまま放置すると濃褐色の結晶が得られた。

元素分析：実測値 C 62.29%, H 6.859%, N 9.988%; 計算値 (CuC₂₉H₃₈N₄OS) C 62.84%, H 6.91%, N 10.11%.

[Cu(tbuL(mepy))N₃] (7)

過塩素酸銅(II) (0.370 g, 1.00 mmol)をアセトニトリル10 mlに溶かしこの溶液にアジ化ナトリウム(0.065 g, 1.00 mmol)をなるべく少量のメタノールに溶かした溶液を加えた。ここに配位子HtbuLmepy (0.431 g, 1.00 mmol)のアセトニトリル 10 ml に溶かした溶液を加え、そのまま放置して濃褐色の結晶が得られた。

元素分析：実測値 C 62.49%, H 6.916%, N 15.64%; 計算値 (CuC₂₈H₃₈N₆O) C 62.49%, H 7.12%, N 15.62%.

[Cu(MeSL(im)(mepy))Cl] (8)

配位子HMeSMeL1(im)(mepy) (0.384 g, 1.00 mmol)および、塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して濃褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 52.81%, H 5.341%, N 12.06%; 計算値 (CuC₂₁H₂₆N₄OCl) C 52.38%, H 5.44%, N 11.64%.

[Cu(MeOL(im)(mepy))Cl] (9)

配位子HMeOL1(im)(mepy) (0.353 g, 1.00 mmol)および、塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトン10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して褐色固体を得た。

元素分析：実測値 C 53.11%, H 5.545%, N 12.34%; 計算値 (CuC₂₀H₂₄N₄O₂Cl) C 53.21%, H 5.36%, N 12.41%.

[Zn(tbuL)Cl] (10)

配位子HtbuL (0.417 g, 1.00 mmol)および、塩化亜鉛(II) (0.136 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して無色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 61.10%, H 6.700%, N 7.856%; 計算値 (ZnC₂₇H₃₆N₃OCl) C 60.57%, H 7.11%, N 7.80%.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ=1.23(s, 9H), 1.43(s, 9H), 3.78(s, 2H), 3.86(d, 2H), 4.11(d, 2H), 6.79(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.26(d, 2H), 7.43(t, 2H), 7.82(td, 2H), 9.44(d, 2H).

[Zn(tbuLmepy)Cl] (11)

配位子HtbuLmepy (0.431 g, 1.00 mmol)および、塩化亜鉛(II) (0.136 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して無色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 61.10%, H 6.700%, N 7.856%; 計算値 (ZnC₂₈H₃₈N₃OCl) C 60.57%, H 7.11%, N 7.80%.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ=1.14(s, 9H), 1.38(s, 9H), 3.03(d, 1H), 3.16(s, 3H), 3.94(d, 1H), 3.99(d, 1H), 4.08(d, 1H), 4.21(d, 1H), 4.37(d, 1H), 6.65(d, 1H), 6.88(d, 1H), 6.92(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.15(t, 1H), 7.28(d, 1H), 7.54(td, 1H), 7.72(t, 1H), 8.93(d, 1H).

[Zn(tbuL(mepy)₂)Cl] (12)

配位子HtbuL(mepy)₂ (0.445 g, 1.00 mmol)および、塩化亜鉛(II) (0.136 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して無色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 61.10%, H 6.700%, N 7.856%; 計算値 ($\text{ZnC}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{OCl}$) C 60.57%, H 7.11%, N 7.80%.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ =1.12(s, 9H), 1.36(s, 9H), 2.87(s, 3H), 3.51(s, 2H), 4.06(d, 1H), 4.36(d, 1H), 6.55(d, 1H), 6.89(d, 1H), 6.91(d, 2H), 7.04(d, 2H), 7.50(t, 2H).

[Zn(MeOL)Cl] (13)

配位子HMeOL(mepy)₂ (0.337 g, 1.00 mmol)および、塩化亜鉛(II) (0.136 g, 1.00 mmol)をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して無色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 54.70%, H 5.741%, N 9.568%; 計算値 ($\text{ZnC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$) C 54.81%, H 5.29%, N 9.59%.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ =3.74(s, 2H), 3.79(s, 3H), 3.85(d, 2H), 4.09(d, 2H), 6.37(t, 1H), 6.56(dd, 1H), 6.71(dd, 1H), 7.29(d, 2H), 7.42(t, 2H), 7.85(td, 2H), 9.40(d, 2H).

2-2-4 測定および解析

(1) 吸収スペクトルの測定

銅(II)錯体の同定には可視部については空气中、1 mM ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)アセトニトリル溶液を用いた。測定用セルは可視部については1cmの石英セルを用いた。銅(II)-ラジカル種の同定、速度定数決定には低温度分光測定用デュワー瓶EDN-3及び日本電子温度可変装置ES-DVT3を用いた。試料については0.5mMアセトニトリル溶液となるよう調製し、窒素雰囲気下、 $-20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 及び $-40\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。すべての測定には島津UV-3101PC分光光度計を用いた。

(2) ESRスペクトルの測定

77 KにおけるESRスペクトル測定の試料溶液は2 mMのアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒またはアセトニトリル-プロピオニトリル混合溶媒を用いた。5 mmφの石英管を用い、測定には日本電子JES-RE1X電子スピン共鳴装置を用いた。パラメーターの算出のための標準試料には Mn^{2+} ($g=2.034, 1.981$)を用いた。3 Kからの77 KにおけるESRスペクトルは Bruker ESP 300E spectrometerを用い、ヘリウム-フローによるクライオスタットにより温度を調節し、DPPHを基

準とした。また、ESRスペクトルからの磁化率の決定には不純物が観測されない $g = 4.0$ の信号を用いた。この信号の強度を算出しその温度に対する増加量についてボルツマンの式 $IT = \text{const}(1 + \exp(J/kT)^{-1})$ によってフィットした。

(3) CV、クーロメトリーの測定と電気化学的酸化、還元

試料溶液として1 mMのアセトニトリル溶液を用いた。溶媒のアセトニトリルは水素化カルシウムと3時間還流後、蒸留したものを用いた。指示電解質は酢酸エチルから再結晶した $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ を用いた。作用電極にはグラッシーカーボン、対陰極には白金、参照電極には銀/塩化銀を用いた。電位スイープは $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ に設定した。測定は北斗電工HA-501ポテンシヨ・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ーにより、窒素雰囲気下で行った。電気化学的酸化還元、および、クーロメトリーについては試料溶液は100 mmolの指示電解質を10 mlのアセトニトリルに溶かし窒素気流下1.5Vで電気化学的酸化を行った溶液に、1 mmolの試料を加え電位を設定し、電気化学的酸化還元を行った。溶媒のアセトニトリルは水素化カルシウムと3時間還流後、蒸留したものを用いた。支持電解質は酢酸エチルから再結晶した $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ を用いた。作用電極にはグラッシーカーボン、対陰極には白金、参照電極には銀/塩化銀を用いた。クーロン数の測定は北斗電工HA-501ポテンシヨ・ガルバノスタットおよび、HF-201クーロン/アンペアアワーメーターを用い窒素気流下で行った。低温での酸化はメタノールを冷媒としたデュワー瓶の中で同様に測定を行った。

(4) 共鳴ラマンスペクトルの測定

Ar^+ レーザーを用い励起波長457.9 nmに設定し、レーザーパワーを50 mWで測定した。試料溶液は0.5 mMアセトニトリル溶液とし、窒素-フローにより低温でspinning cellを用いて測定した。ディテクターは液体窒素で冷却したPrinceton Instrument CCDディテクターを装備したJASCO NR-1800 triple polychromatorを用いた。

2-2-5 X線結晶構造解析

X線回折データの測定はいずれも理学電機AFC-5R4軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。X線源にはgraphiteで単色化した $\text{Cu-K}\alpha$ 線($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)を用い295 Kで測定した。精密な格子定数の決定は25個の適当な強度をもった $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲での回折点を用いて、最小二乗法により得た。標準反射の強度は150反射ごとに測定し、測定の開始時から、終了時までその強度

減少は 2 %以内であり、減衰はみられなかった。それぞれ Lorentz 因子と偏光因子の補正を行い、さらに $\mu(\text{CuK}\alpha)$ 値が大きいため DIFABS による吸収補正を適用した。

いずれの構造も重原子法により解析した。非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、full-matrix 最小二乗法により精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ($w^{-1} = \sigma^2(F_o)$) である。異常分散項と原子散乱因子は International Tables for X-ray Crystallography³⁶ の数値を用いた。水素原子の座標はフェノール-OH を除いて結合距離を C-H = 0.95 Å、温度因子を $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ とし計算によって求めた。フェノール-OH については差フーリエ図から位置を決定した。最終 R 値はそれぞれ表 2-1、2-2、2-4 に示したとおりであった。最終パラメータを用いた D 合成では、いずれの錯体も金属原子周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算は、SGI IRIS Indigo を使用して、構造解析プログラム teXsan³⁷ によって行った。

2-3 結果

2-3-1 結晶中での分子構造

銅錯体1から5、錯体8のORTEP図を図2-2から2-7に、銅周りの結合長、結合角を表2-3に示した。すべての錯体は塩化物イオンが配位した単核錯体であった。錯体1のCu(1)-O(1)距離は2.559(3)Åでフェノラートが銅に軸配位した[Cu(bpn_p)X] (bpn_p = 2-[bis(2-pyridylmethyl)amino]methyl-4-nitrophenol; X=Cl⁻, NCS⁻, CH₃COO⁻)¹⁷⁻¹⁹と比べ長く、錯体1は脱プロトン化していないフェノールが銅(II)イオンに弱く接近した構造であった。銅(II)イオンには2つのピリジン窒素、3級アミン窒素、塩化物イオンが配位をして配位平面を形成しており、銅部位の構造は歪んだ四角錐型構造を有していた。それぞれの距離はCu(1)-N(1) 1.982(5) Å, Cu(1)-N(2) 2.043(4) Å, Cu(1)-N(3) 1.980(6) Åであった。三角両錐構造から四角錐(平面四角形)構造への歪みを示すτ値、 $\tau = \beta - \alpha / 60$ (β:銅周りにおける結合角でもっとも大きな角度、α:次に大きな角度)がしばしば用いられ²⁰、完全な四角錐構造はτ=0 (α=β=180°)である。錯体1のτ値は0.198 (α=N(1)-Cu(1)-N(2)=164.6°, β=Cl(1)-Cu(1)-N(3)=176.5°)であることから、錯体1は歪んだ四角錐型構造を有すると記述される。

錯体2は脱プロトン化したフェノラートが平面位に配位しており(図2-3)、その結合距離はCu(1)-O(1) 1.908(3) Åであった。錯体2は錯体1と大きく異なる構造を示し、軸方向には2-メチルピリジンが弱く配位した構造(Cu(1)-N(3) 2.329(3) Å)を有していた。このCu-N距離はフェノラートが銅に軸配位した[Cu(bpn_p)X] (bpn_p = 2-[bis(2-pyridylmethyl)amino]methyl-4-nitrophenol; X=Cl⁻, NCS⁻, CH₃COO⁻)と比べ長く、一方、フェノールが銅に軸方向から接近した錯体1のCu-O距離と比べ短い。銅(II)イオンにはメチル基のないピリジン、3級アミン窒素、塩化物イオン、フェノラートが配位をして配位平面を形成しており、銅部位の構造は四角錐型構造を有していた。それぞれの距離はCu(1)-N(1) 1.982(5) Å, Cu(1)-N(2) 2.043(4) Å, Cu(1)-N(3) 1.980(6) Åであり、τ値は0.065 (α=Cl(1)-Cu(1)-N(2)=162.6°, β=O(1)-Cu(1)-N(1)=166.5°)と非常に小さな値を示した。

錯体3、4、5、8(図2-4から2-7)は錯体2に類似した構造をしており、それぞれの銅-フェノラート間距離は1.916(6), 1.863(9), 1.893(4), 1.921(7)Åであった。銅-フェノラート間距離の比較において、錯体4においてもっとも短く、あと5<3<2<8の順に増大した。メチルチオドナーを有する8と、ジ(*t*-ブチル)フェノラートドナーを有し、他の窒素ドナーが同一の4ではCu-O結合距離は大きく異なっており、結合距離から考えられる銅(II)イオンに対する親和性はジ(*tert*-ブチル)フェノラートドナーの方が大きいと類推される。また、ジ(*t*-ブチル)フェノラートドナ

一を有する錯体での比較から、この銅-酸素間距離は銅(II)イオンの周りの配位環境により大きく異なることが判明した。これらの錯体はすべて軸方向には2-メチルピリジンが弱く配位した構造を有しており、その結合長は錯体4がもっとも長く (Cu(1)-N(3) 2.538(8)Å)、ついで2 (Cu(1)-N(3) 2.329(3)Å) > 3 (Cu(1)-N(3) 2.321(3)Å) > 5 (Cu(1)-N(3) 2.318(5)Å) > 8 (Cu(1)-N(3) 2.244(8)Å) の順であった。8は非常に小さく、これはメチルチオドナーがジ(*t*-ブチル)フェノラートドナーよりも小さく、そのために軸配位したメチルピリジンの接近が可能であると考えられる。銅(II)イオンにはメチル基のないピリジンまたはイミダゾール、3級アミン窒素、塩化物イオン、フェノラートが配位をして配位平面を形成しており、銅部位の構造は四角錐型構造を有していた。銅(II)イオンとピリジンまたはイミダゾールの窒素原子間距離の比較においてイミダゾール (4 : Cu(1)-N(2) 1.942(9)Å; 8 : Cu(1)-N(2) 1.958(8)Å) の方がピリジン (3 : Cu(1)-N(1) 2.099(4)Å; 5 : Cu(1)-N(1) 2.030(5)Å) よりも結合距離は短く、銅(II)に対する親和性はイミダゾールの方が大きいことを示している。また、メチルピリジンが平面位に配位した3のCu-N結合距離は他の錯体に比べ大きく、3級アミン窒素との結合距離 (Cu(1)-N(2) 2.072(7)Å) と比べても長くなっていた。これはピリジンの2位に導入したメチル基が立体的に嵩高いため銅(II)イオンに対して接近できないことを示している。したがって、メチルピリジンの銅(II)イオンへの親和性はピリジンやイミダゾールに比べ小さいと考えられる。錯体3、4、5、8の τ 値はそれぞれ0.205、0.250、0.248、0.058であり、錯体2と8を除いてほぼ同様な値を示し、フェノラートが平面配位した他の単核銅(II)錯体と近い値を示した。

亜鉛錯体10から12のORTEP図を図2-8から2-10に、亜鉛周りの結合長、結合角を表2-5に示した。すべての錯体は塩化物イオンが配位した単核錯体であった。亜鉛錯体10のZn(1)-O(1)距離は1.90(1)Åであり、脱プロトン化したフェノラートが配位した構造を有しており(図2-8)、同じ配位子を有する銅錯体1とは大きく異なった構造であった。亜鉛イオンにはフェノラートの他に2つのピリジン窒素、3級アミン、塩化物イオンが配位しており、各々の結合距離は Zn(1)-N(1) 2.08(2)Å、Zn(1)-N(2) 2.29(2)Å、Zn(1)-N(3) 2.13(2)Å、Zn(1)-Cl(1) 2.289(7)Åであった。亜鉛部位の構造はN(2)-Zn(1)-Cl(1)を軸とする三角両錐型構造を有しており、錯体10の τ 値は1.02 (α =O(1)-Zn(1)-N(3)=106.9°, β =Cl(1)-Zn(1)-N(2)=168.6°) であった。

一つのメチルピリジンを有する亜鉛錯体11は歪んだ四角錐型構造を有しており(図2-9)、その τ 値は0.04 (α =Cl(1)-Zn(1)-N(2)=144.4°, β =N(1)-Zn(1)-N(3)=146.7°) で錯体10とは大きく異なっていた。さらに、11の構造は同じ配位子を有し、歪んだ四角錐型構造を有する銅錯体2とも大きく異なっていた。錯体11は中心金属イオンにフェノラート、2つのピリジン、3級アミン、

塩化物イオンが配位した5配位構造を有していた。**11**では銅イオンなどに見られる四角錐型構造とは異なり、平面配位した3級アミン窒素との結合距離 (Zn(1)-N(2) 2.219(7)Å) が大きく、軸方向のフェノレート酸素との結合距離 (Zn(1)-O(1) 1.929(6)Å) は比較的短かった。**11**の亜鉛(II)-メチルピリジン窒素の距離は置換基のないピリジンと比べて長く (Zn(1)-N(1) 2.162(7)Å、Zn(1)-N(3) 2.107(7)Å)、銅錯体と同様なメチル基の立体的効果が表れていた。メチル基のかさ高さのため**11**の塩化物イオンは非常に歪んで配位しており (Cl(1)-Zn(1)-N(2)=144.4°)、結果的に大きく歪んだ四角錐型構造となったと考えられる。

2つのメチルピリジンを有する亜鉛錯体**12**は**11**に比べ四角錐型構造からさらに歪み、三角両錐型構造を有しており (図2-10)、同じ配位子を有する銅錯体**3**とは大きく異なっていた。また**12**は三角両錐型構造を示す錯体**10**の構造とも異なり配位平面は塩化物イオン、3級アミン窒素、フェノレート酸素からなっていた。軸方向のメチルピリジンとの結合距離 (Zn(1)-N(1) 2.285(5)Å、Zn(1)-N(3) 2.260(4)Å) は3級アミン窒素との距離 (Zn(1)-N(2) 2.121(4)Å) よりも長く、メチルピリジンとの結合長が3級アミン窒素との距離より大きくなる傾向は銅錯体**3**と一致した。**12**の τ 値は0.34 (α =Cl(1)-Zn(1)-O(1)=132.2°, β =N(1)-Zn(1)-N(3)=152.5°) であり、非常に歪んだ四角錐型構造と記述することもでき、これはメチルピリジンのかさ高さのため¹¹と解釈することができる。

表2-1 銅(II)錯体 1, 2, 3の結晶学的データ

	1	2	3
Formula	CuO ₅ C ₂₇ H ₃₇ Cl ₂ N ₃	CuOC ₂₈ H ₃₈ ClN ₃	CuOC ₂₉ H ₄₀ ClN ₃
Formula weight	618.06	531.63	545.65
Color	blue	dark brown	dark brown
Crystal size / mm	0.25 X 0.15 X 0.05	0.25 X 0.10 X 0.05	0.26 X 0.13 X 0.17
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	11.948(4)	15.351(5)	15.667(3)
<i>b</i> / Å	12.028(3)	10.138(5)	10.265(1)
<i>c</i> / Å	10.830(4)	17.580(5)	17.316(2)
α / deg.	110.67(2)	—	—
β / deg.	90.98(3)	103.87(3)	102.42(1)
γ / deg.	92.92(3)	—	—
<i>V</i> / Å ³	1453.3(8)	2656(1)	2719.5(7)
<i>Z</i>	2	4	4
μ / cm ⁻¹	30.62	22.67	22.28
<i>F</i> (000) / e	572.00	1020.00	1044.00
2 θ max / deg.	137.0	136.5	136.3
Scan speed / deg. min ⁻¹	8.0	16.0	16.0
Scan range / deg.	1.73+0.30tan θ	1.78+0.30tan θ	1.68+0.30tan θ
Observed reflections	5485	5290	5439
Independent reflections	5213	5093	5240
Reflections used	4045	3248	4121
No. of variables	344	308	317
<i>R</i> ^a (<i>I</i> >2.00 σ (<i>I</i>))	0.053	0.057	0.059
<i>R</i> _w ^a	0.053	0.057	0.059

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

表2-2 銅(II)錯体 4, 5, 8の結晶学的データ

	4	5	8
Formula	CuOC ₂₇ H ₃₈ ClN ₄	CuOC ₂₈ H ₃₈ ClN ₃	CuOSC ₂₁ H ₂₆ ClN ₄
Formula weight	533.62	531.63	481.53
Color	dark brown	dark brown	dark brown
Crystal size / mm	0.25 X 0.15 X 0.05	0.25 X 0.10 X 0.05	0.26 X 0.13 X 0.17
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ ² ₁ ² ₁	<i>P</i> 2 ₁ ² ₁ ² ₁	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	13.056(2)	13.604(2)	8.719(3)
<i>b</i> / Å	24.606(6)	22.308(2)	16.577(6)
<i>c</i> / Å	8.486(4)	8.821(4)	8.103(4)
α / deg.	—	—	98.41(4)
β / deg.	—	—	110.21(3)
γ / deg.	—	—	98.45(3)
<i>V</i> / Å ³	2759(1)	2676.8(10)	1062.2(8)
<i>Z</i>	4	4	2
μ / cm ⁻¹	21.95	23.68	38.67
<i>F</i> (000) / e	1024.00	1132.00	552.00
2 θ max / deg.	120.1	120.2	120.3
Scan speed / deg. min ⁻¹	4.0	8.0	4.0
Scan range / deg.	1.00+0.30tan θ	1.26+0.30tan θ	1.73+0.30tan θ
Observed reflections	2385	2303	3406
Independent reflections	—	—	3161
Reflections used	2359	1983	1615
No. of variables	308	308	363
<i>R</i> ^a (<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>))	0.056 (<i>I</i> >2.00 σ (<i>I</i>))	0.044	0.056
<i>R</i> _w ^a	0.058 (<i>I</i> >2.00 σ (<i>I</i>))	0.037	0.044

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

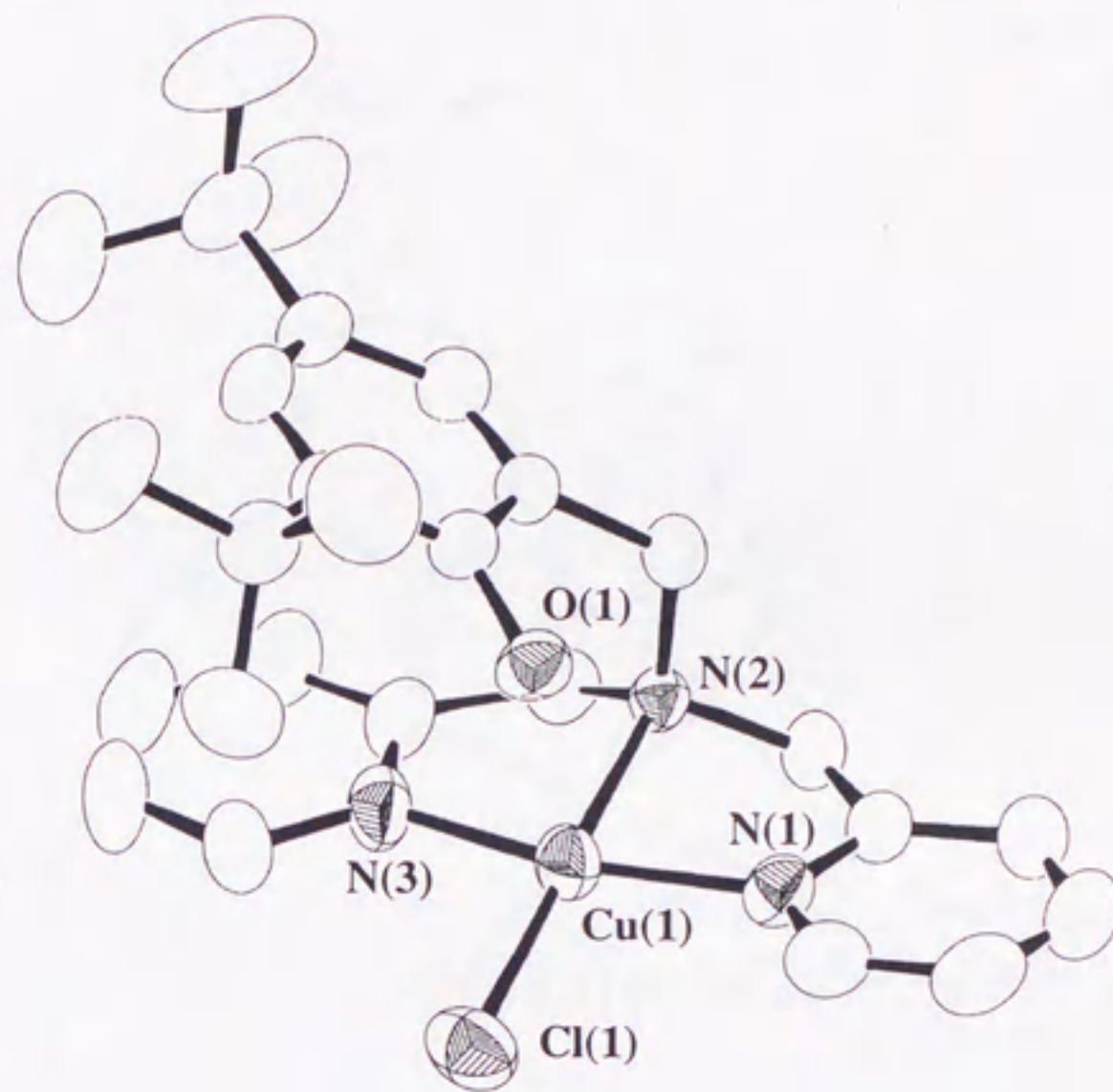


図2-2. $[\text{Cu}(\text{HtbuL})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (1) の分子構造 (ClO_4^- は省略) .

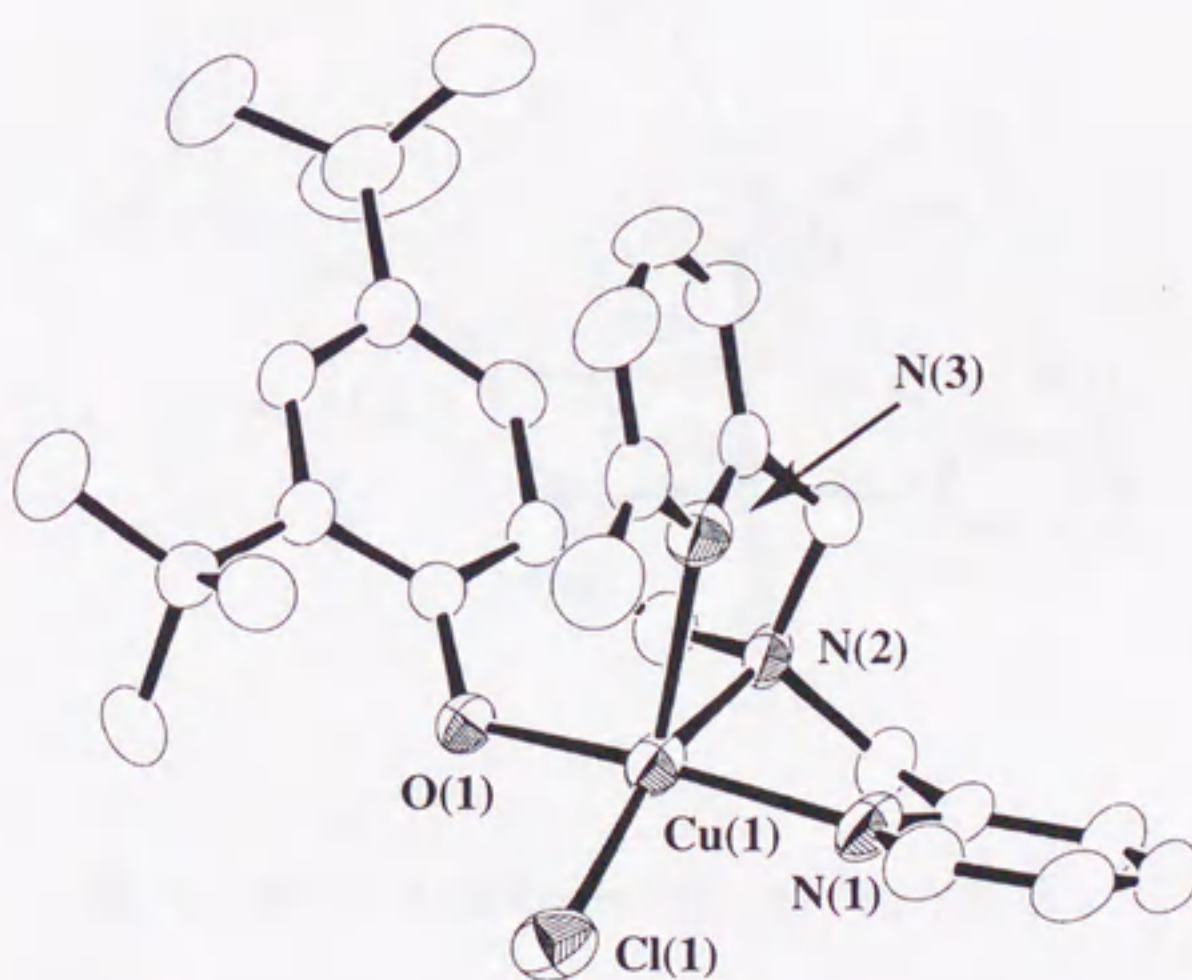


図2-3. $[\text{Cu}(\text{tbuLmepy})\text{Cl}]$ (2) の分子構造.

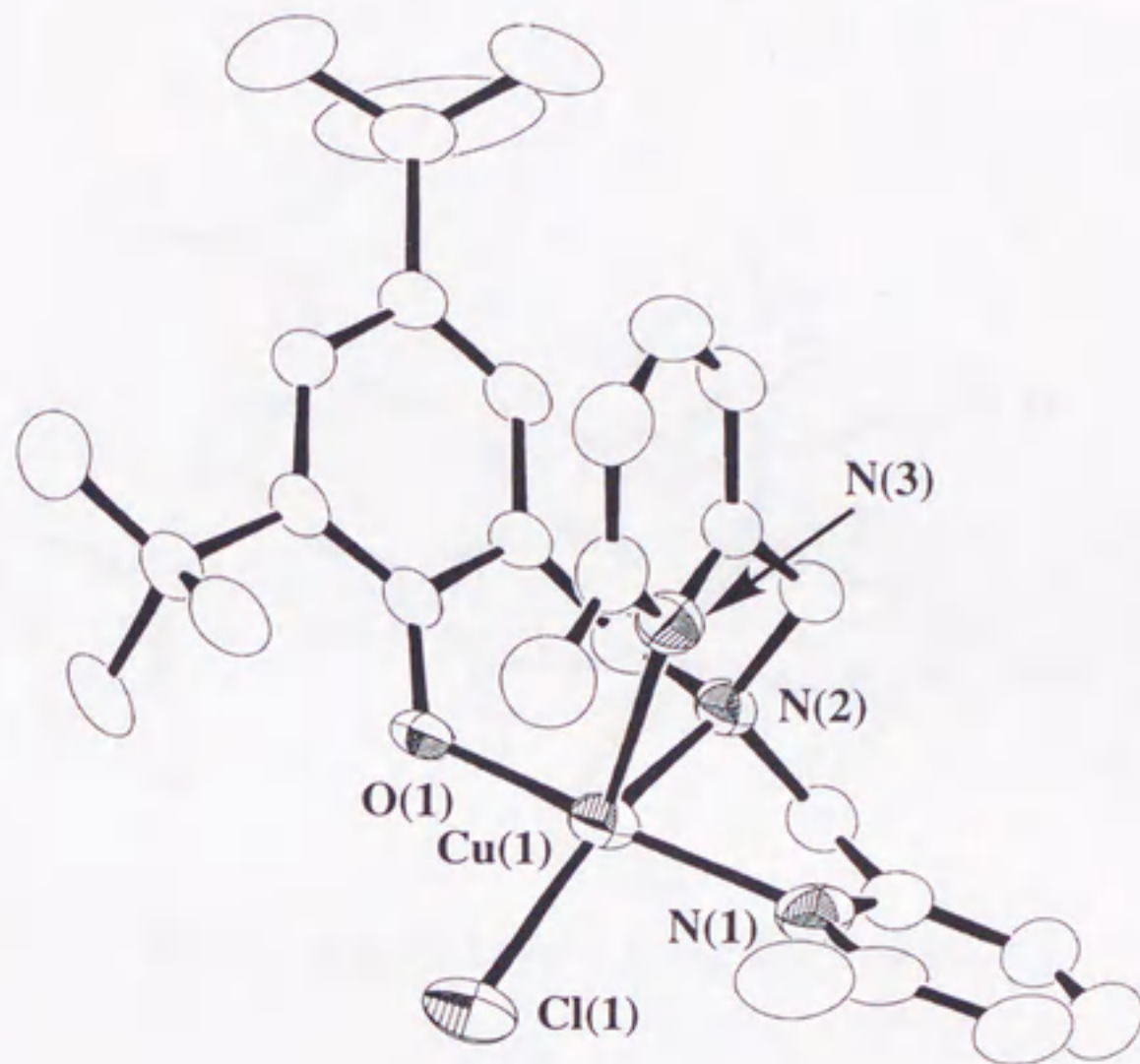


図2-4. [Cu(tbuL(mepy)₂)Cl] (3) の分子構造.

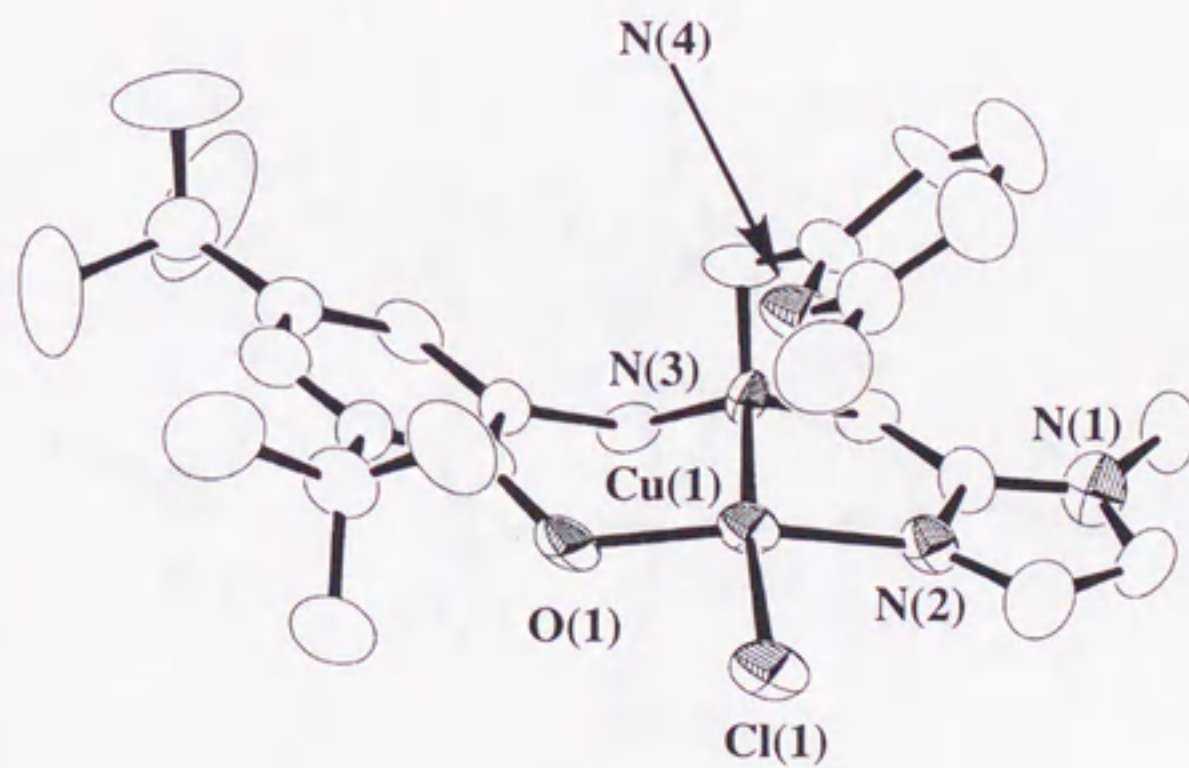


図2-5. [Cu(tbuL(im)(mepy))Cl] (4) の分子構造.

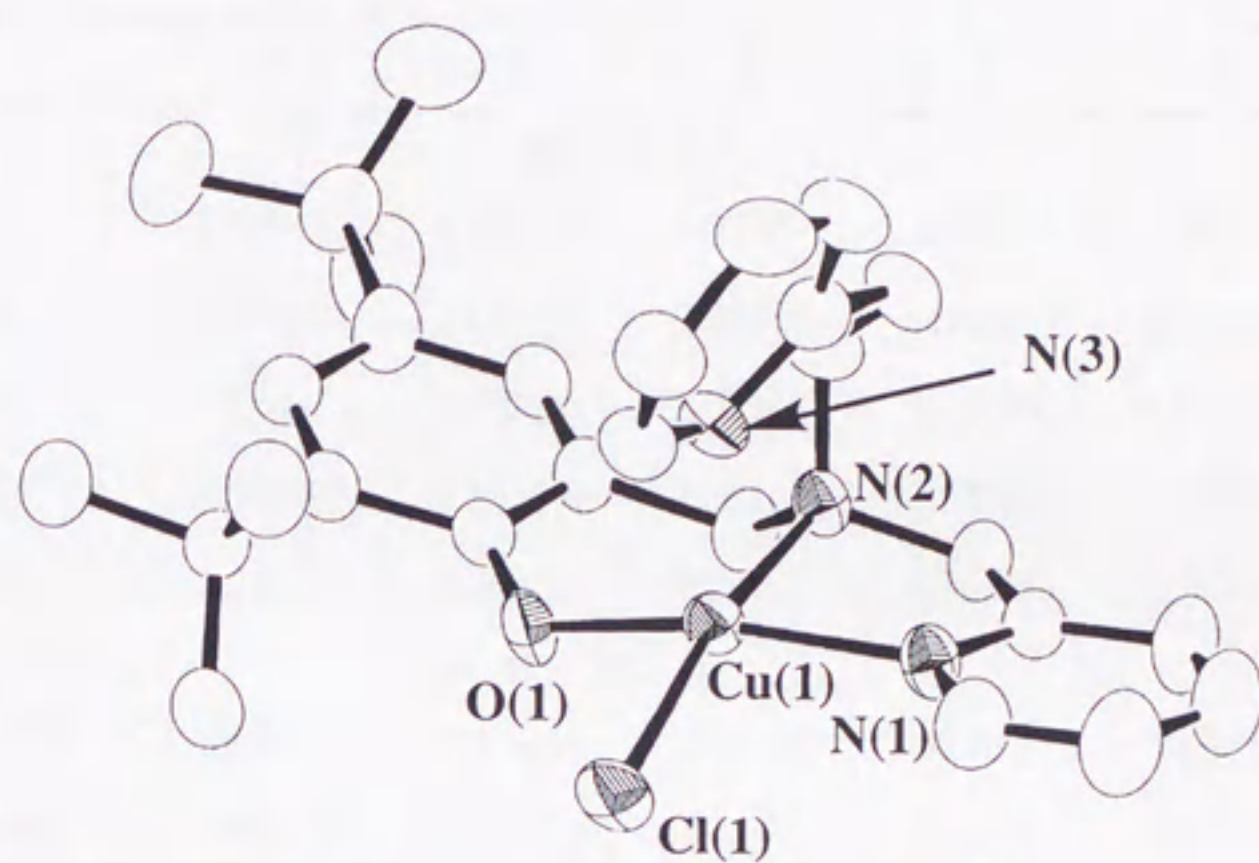


図2-6. [Cu(tbuLpyet)Cl] (5) の分子構造.

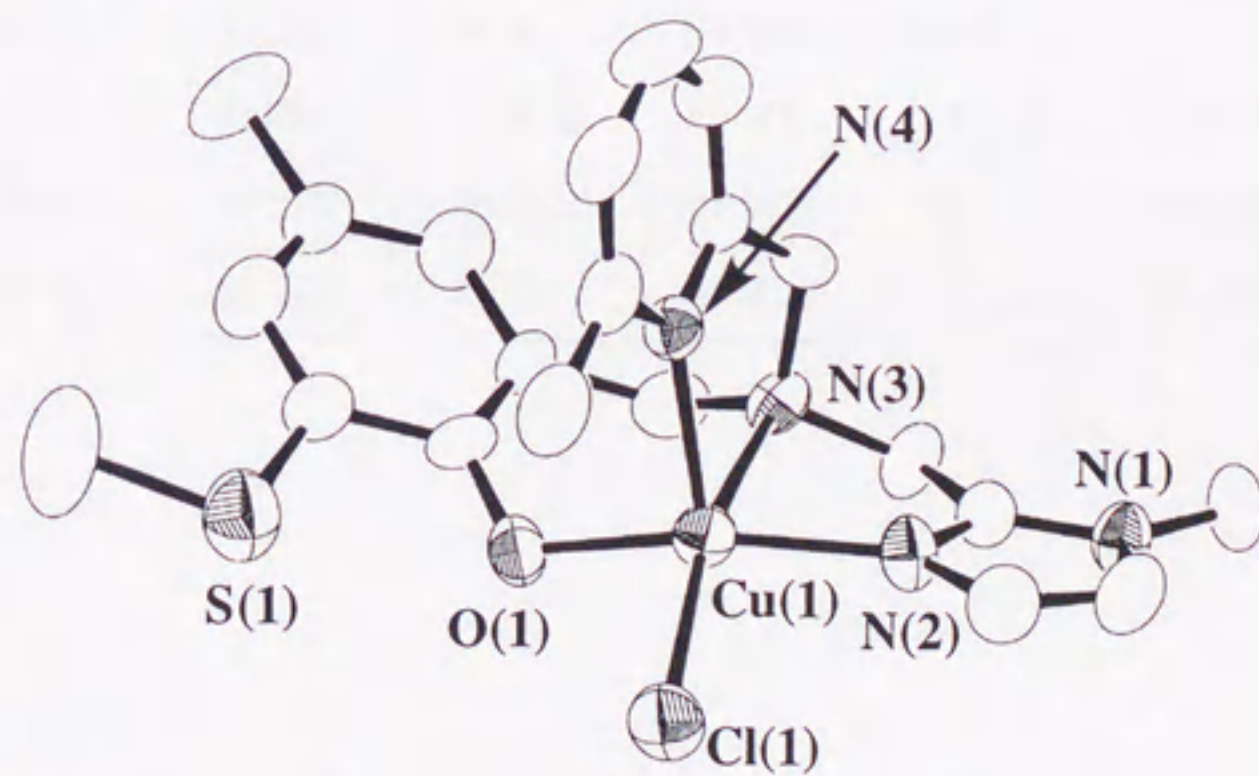


図2-7. [Cu(MeSL(im)(mepy))Cl] (8) の分子構造.

表2-3 銅(II)錯体における銅周りの結合長と結合角

	1	2	3	4	5	8
	結合長 / Å					
Cu(1)–O(1)	2.559(3)	1.908(3)	1.922(3)	1.863(9)	1.893(4)	1.921(7)
Cu(1)–N(1)	1.976(3)	2.024(4)	2.099(4)	1.942(9)	2.030(5)	1.958(8)
Cu(1)–N(2)	2.054(3)	2.097(4)	2.079(3)	2.146(9)	2.062(5)	2.186(9)
Cu(1)–N(3)	1.982(4)	2.335(4)	2.321(3)	2.538(8)	2.318(5)	2.244(8)
Cu(1)–Cl(1)	2.240(1)	2.264(2)	2.267(1)	2.303(3)	2.283(2)	2.285(3)
	結合角 / deg.					
Cl(1)–Cu(1)–O(1)	96.41(7)	91.5(1)	89.21(8)	92.8(2)	88.0(1)	91.9(2)
Cl(1)–Cu(1)–N(1)	97.1(1)	93.9(1)	97.6(1)	93.2(3)	94.2(2)	91.7(3)
Cl(1)–Cu(1)–N(2)	176.46(10)	162.7(1)	156.45(9)	175.0(2)	169.7(2)	163.6(2)
Cl(1)–Cu(1)–N(3)	96.7(1)	116.3(1)	122.12(10)	103.1(2)	98.3(2)	116.6(2)
O(1)–Cu(1)–N(1)	90.5(1)	166.5(2)	167.1(1)	160.4(3)	162.9(2)	160.1(3)
O(1)–Cu(1)–N(2)	87.1(1)	91.5(1)	90.9(1)	91.8(3)	93.1(2)	92.8(3)
O(1)–Cu(1)–N(3)	93.7(1)	98.7(1)	94.2(1)	106.6(3)	108.2(2)	95.5(3)
N(1)–Cu(1)–N(2)	82.4(1)	79.8(2)	78.5(1)	81.8(3)	81.7(2)	78.8(3)
N(1)–Cu(1)–N(3)	165.0(2)	90.0(2)	91.5(1)	90.2(3)	87.7(2)	100.4(3)
N(2)–Cu(1)–N(3)	83.5(1)	80.0(1)	81.4(1)	77.6(3)	91.2(2)	78.9(3)

表2-4 亜鉛(II)錯体 10, 11, 12 の結晶学的データ

	10	11	12
Formula	ZnC ₂₇ H ₃₄ ClN ₃ O	ZnOC ₂₈ H ₃₆ ClN ₃	ZnOC ₂₉ H ₃₈ ClN ₃
Formula weight	517.43	531.46	545.48
Color		colorless	
Crystal size / mm	0.15 X 0.15 X 0.03	0.15 X 0.10 X 0.03	0.20 X 0.15 X 0.03
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	23.21(2)	17.176(6)	15.054(2)
<i>b</i> / Å	13.945(6)	9.483(2)	35.868(3)
<i>c</i> / Å	8.265(7)	18.556(6)	10.569(2)
α / deg.	—	—	—
β / deg.	—	113.618(8)	—
γ / deg.	—	—	—
<i>V</i> / Å ³	2675(6)	2769(8)	5707(1)
<i>Z</i>	8	4	8
μ / cm ⁻¹	23.74	24.08	23.36
<i>F</i> (000) / e	1024.00	1136.00	2272.00
Scan method	ω -2 θ	ω -2 θ	ω -2 θ
2 θ max / deg.	135.9	136.1	120.0
Scan speed / deg. min ⁻¹	8.0	16.0	16.0
Scan range / deg.	1.26+0.30tan θ	1.78+0.30tan θ	1.47+0.30tan θ
No. reflections obsd.	2730	4043	4547
No. reflections used	2225	3590	2576
No. of variables	299	308	317
<i>R</i> ^a (<i>I</i> >2.00 σ (<i>I</i>))	0.068	0.066	0.048 (<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>))
<i>R</i> _w ^a (<i>I</i> >2.00 σ (<i>I</i>))	0.071	0.077	0.037 (<i>I</i> >3.00 σ (<i>I</i>))

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

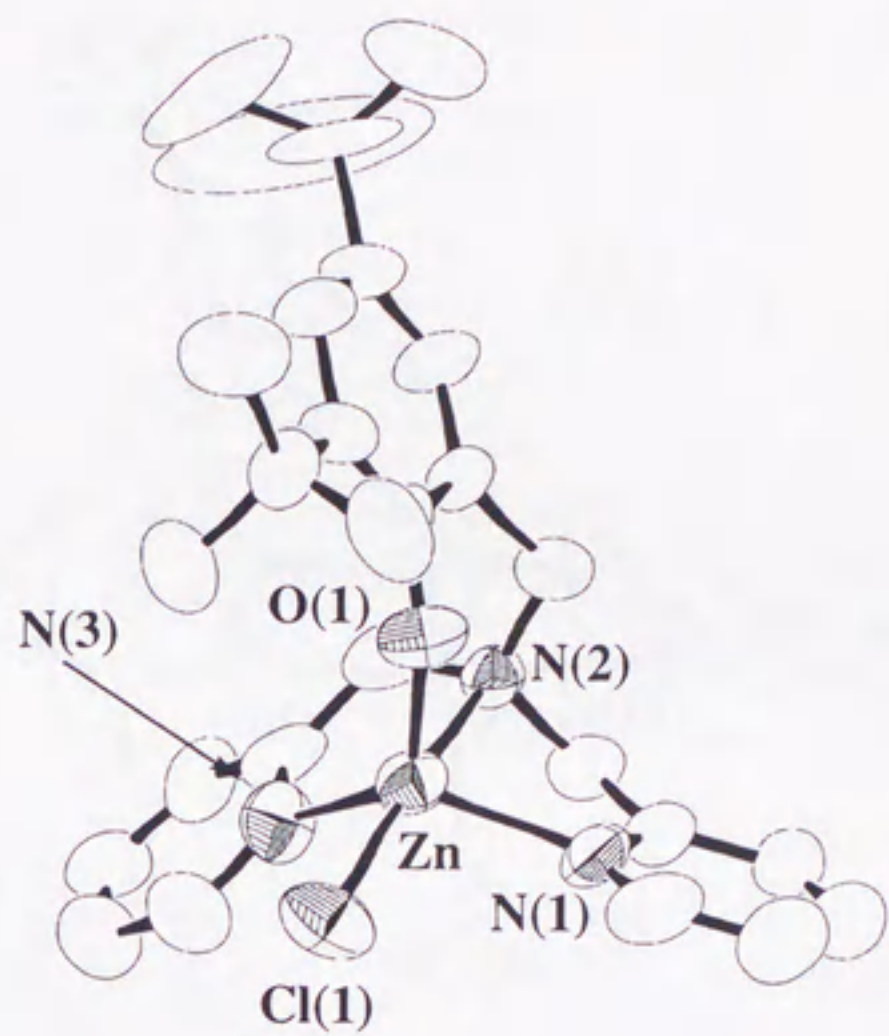


図2-8. [Zn(tbuL)Cl] (10) の分子構造.

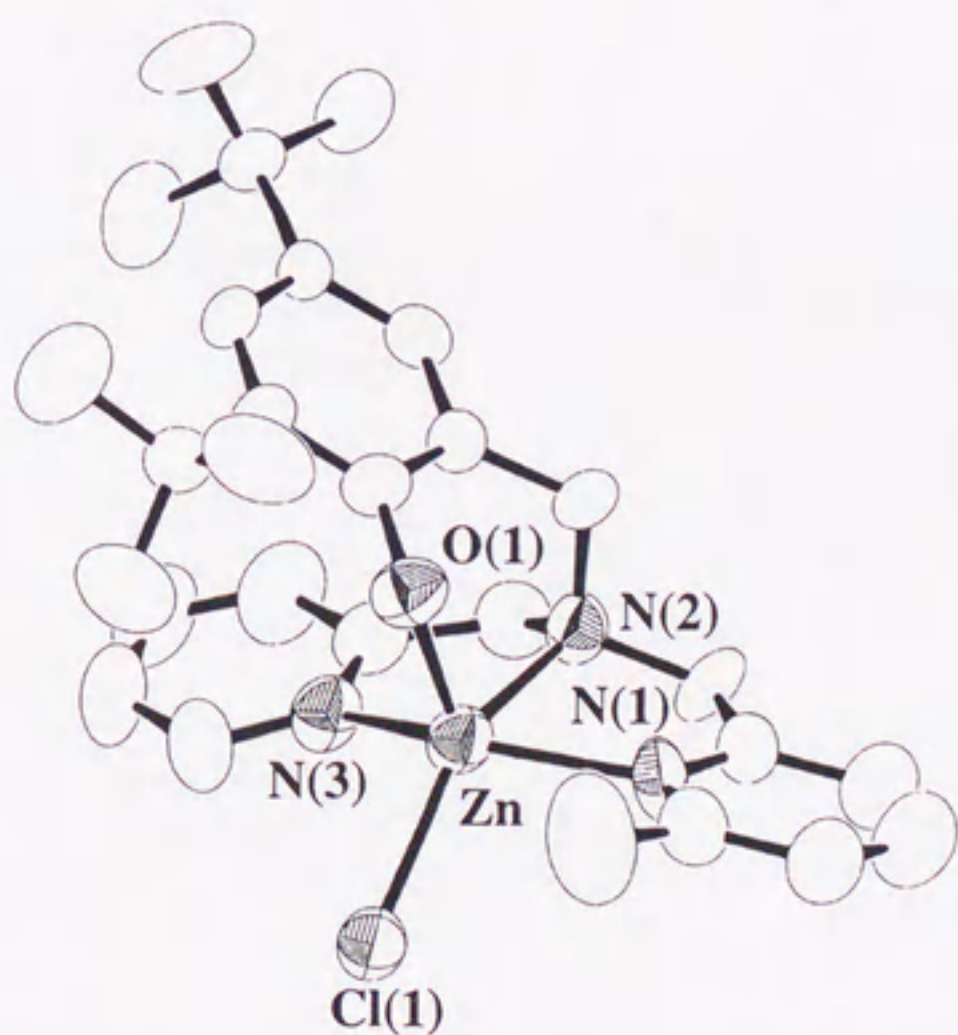


図2-9. [Zn(tbuLmepy)Cl] (11) の分子構造.

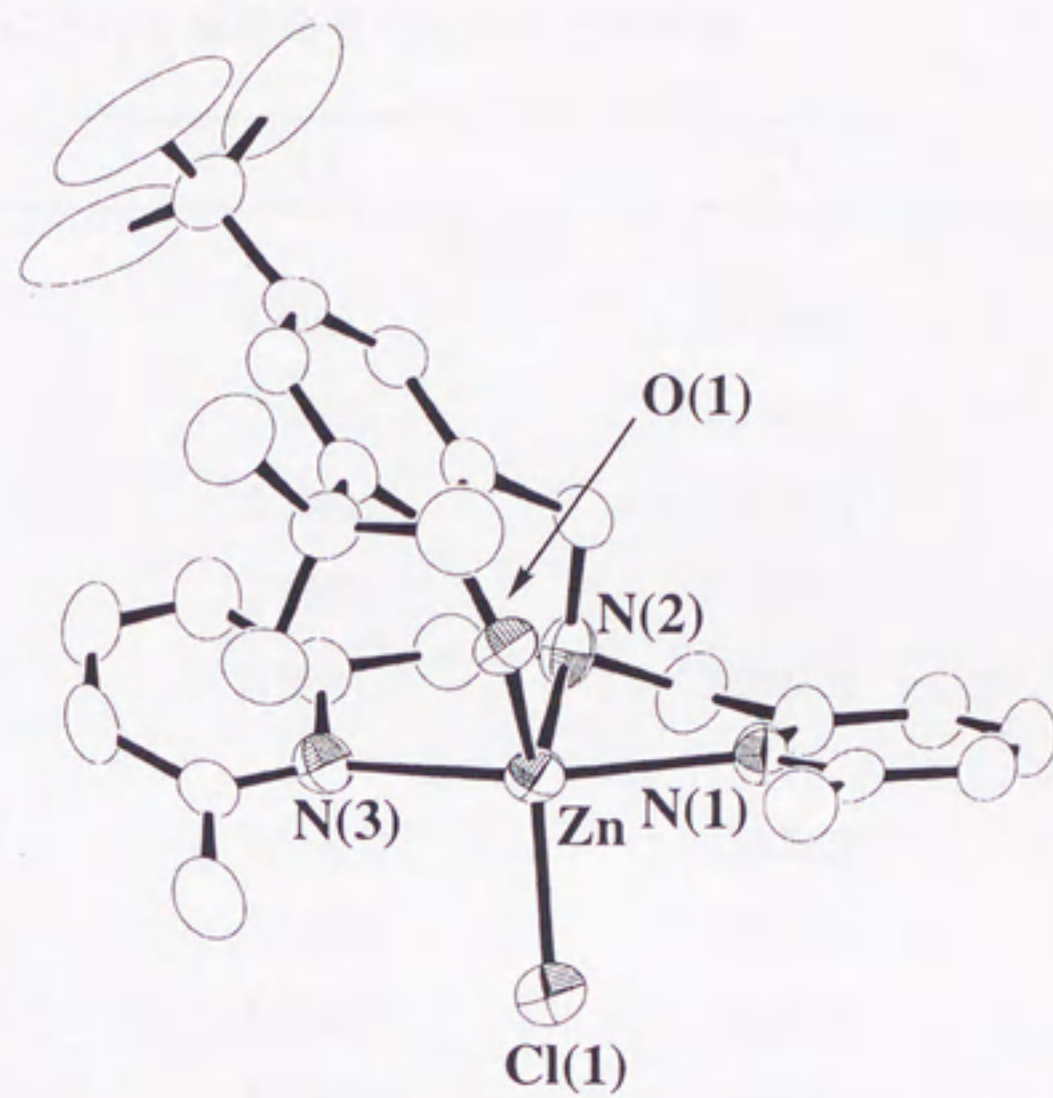


図2-10. [Zn(tbuL(mepy)₂)Cl] (12) の分子構造.

表2-5 亜鉛(II)錯体における亜鉛周りの結合長と結合角

	10	11	12
	結合長 / Å		
Zn(1)-O(1)	1.90(1)	1.929(6)	1.921(4)
Zn(1)-N(1)	2.08(2)	2.162(7)	2.285(5)
Zn(1)-N(2)	2.29(2)	2.219(7)	2.121(4)
Zn(1)-N(3)	2.13(2)	2.170(7)	2.260(4)
Zn(1)-Cl(1)	2.289(7)	2.295(3)	2.248(2)
	結合角 / deg.		
Cl(1)-Zn(1)-O(1)	100.8(5)	118.2(2)	132.2(1)
Cl(1)-Zn(1)-N(1)	98.7(5)	98.8(2)	95.1(2)
Cl(1)-Zn(1)-N(2)	168.0(4)	144.4(2)	98.6(2)
Cl(1)-Zn(1)-N(3)	95.6(5)	92.8(2)	96.6(2)
O(1)-Zn(1)-N(1)	106.9(6)	102.2(3)	95.1(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)	91.2(5)	97.1(2)	98.6(2)
O(1)-Zn(1)-N(3)	127.8(6)	99.4(3)	96.6(2)
N(1)-Zn(1)-N(2)	78.0(6)	76.5(2)	78.5(2)
N(1)-Zn(1)-N(3)	119.1(6)	146.7(3)	152.5(2)
N(2)-Zn(1)-N(3)	76.5(6)	75.9(3)	75.1(2)

2-3-2 銅および亜鉛(II)錯体の同定

1以外のすべての銅(II)錯体は褐色から黒緑色であり、アセトニトリル中では $\lambda_{\max}=450-550\text{nm}$ ($\epsilon=800-1500$)に吸収帯を示した。これらの吸収帯はフェノラートから銅への電荷移動吸収帯 (LMCT) と帰属される²¹⁻²⁵ (図 2-11、表 2-6)。対照的に、結晶中でプロトン化したフェノールが弱く配位している1およびフェノラートが軸配位した[Cu(bpnp)X] (bpnp = 2-[bis(2-pyridylmethyl)amino]methyl-4-nitrophenol; X=Cl⁻, NCS⁻, CH₃COO⁻)¹⁷⁻¹⁹ではこのLMCTが観測されないことから、フェノラートから銅へのLMCTは銅平面に配位したときのみ観測されることが示唆された。さらに、1に類似した構造を有する2から9について電荷移動吸収帯を比較したところ、同じフェノラートドナーを有する場合、銅-平面配位のピリジンもしくはイミダゾール窒素原子間距離が短くなるにつれて遷移エネルギーが増大 (λ_{\max} は減少) することが判明した ($\lambda_{\max}(\text{nm})$: 3(543) > 5(520) > 2(519) > 4(511))。また、同じ窒素ドナーを有する場合、フェノラートの置換基をヘテロ原子に変えていくことで遷移エネルギーが増大 (λ_{\max} は減少) することが判明した ($\lambda_{\max}(\text{nm})$: 4(511) > 8(488) > 9(450))。同じ配位子を用いて対イオンを変化させた場合の遷移エネルギーは、塩化物イオンとチオシアン酸イオンではほとんど同じであったが、アジ化物イオンでは $\lambda_{\max}=501\text{ nm}$ ($\epsilon=1100$)にフェノラートから銅(II)へのLMCTを観測したほか、393 nm ($\epsilon=2700$)にアジ化物イオンから銅へのLMCTを観測した。

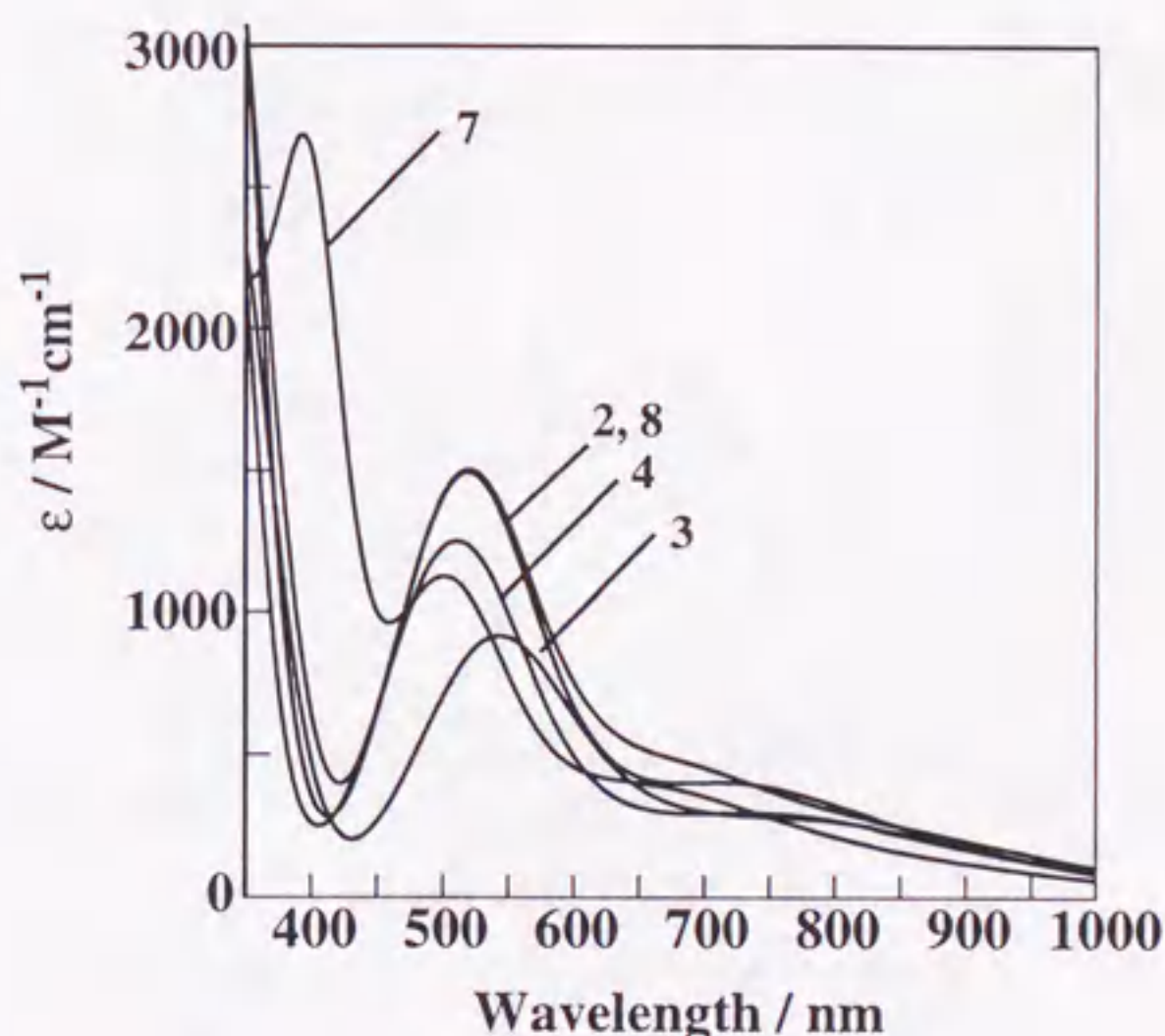


図2-11. 各銅(II)錯体の吸収スペクトル.

すべての銅(II)錯体はメタノール中77KにおいてアキシアルなESRシグナルを示し、これは単核銅錯体であり、 dx^2-y^2 基底であることを示している($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0$, $|A_{\parallel}| = 14-17\text{mT}$ 、図 2-11、表 2-6)。フェノラートドナーを有する錯体の $|A_{\parallel}|$ 値を比較すると、 τ 値が減少するにつれて $|A_{\parallel}|$ 値(mT)は増大し、イミダゾール(4, 14.99) < メチルピリジン(3, 15.79) < ピリジン(2, 16.92)の順になった。また、同じ配位子を用いて対イオンを変化させた場合、塩化物イオンとチオシアン酸イオンが配位した錯体2, 6の $|A_{\parallel}|$ 値は吸収スペクトル同様、同じ値を示した(16.92)。

アジ化物イオンが配位した錯体7の $|A_{\parallel}|$ 値も錯体2と同じ値を示したが(16.92)、 g_{\parallel} 値は減少した(2=6 : $g_{\parallel}=2.28$, 7 : $g_{\parallel}=2.26$)。アキシアルなESRシグナルを示す銅(II)錯体では平面性が高くなるほど大きな $|A_{\parallel}|$ 値を示すことから、その構造は結晶構造解析で得られたものに類似していると示唆される。また、結晶構造解析がなされていない7から9についても、同様な構造であることが推定される。

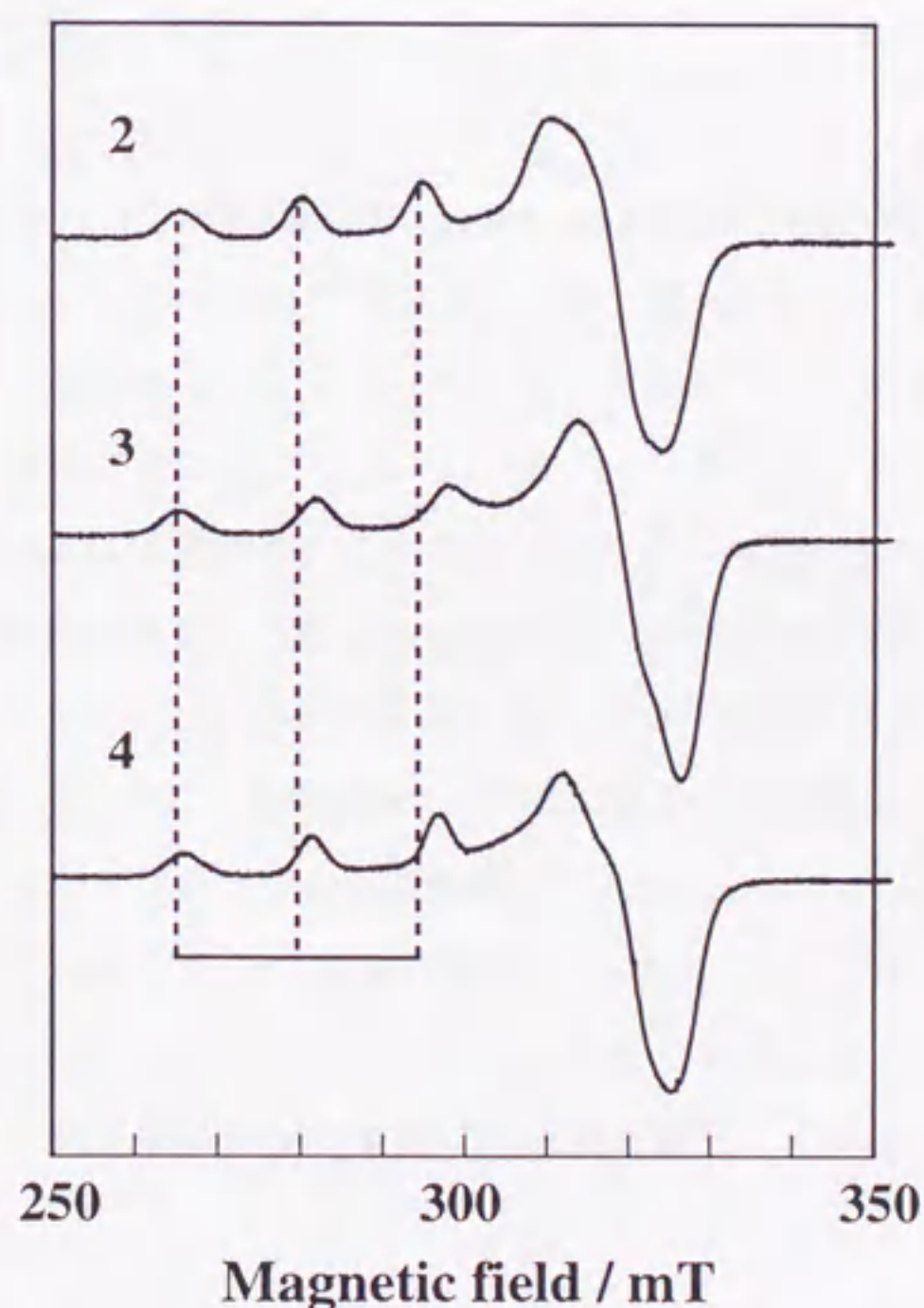


図2-12. 錯体2, 3, 4のESRスペクトル.

表2-6 銅(II)-フェノラート錯体の吸収スペクトルデータおよび、ESRパラメーター

Complex	LMCT / nm ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	EPR parameter		
		g_{\perp}	g_{\parallel}	$ A_{\parallel} / \text{mT}$
[Cu(HtbuL)Cl]ClO ₄ (1)	n.d.	2.07	2.25	17.24
[Cu(tbuLMepy)Cl] (2)	519 (1400)	2.07	2.28	16.92
[Cu(tbuL(Mepy) ₂)Cl] (3)	544 (800)	2.07	2.29	15.79
[Cu(tbuL(im)(Mepy)Cl] (4)	511 (1200)	2.07	2.29	14.99
[Cu(tbuLpyet)Cl] (5)	520 (1300)	2.07	2.28	15.88
[Cu(tbuLMepy)NCS] (6)	519 (1400)	2.07	2.28	16.29
[Cu(tbuLMepy)N ₃] (7)	501 (1100)	2.08	2.26	16.92
[Cu(MeSL(im)(Mepy)Cl] (8)	488 (1400)	2.08	2.31	14.55
[Cu(MeOL(im)(Mepy)Cl] (9)	450 (1200)	2.08	2.30	14.57

CD₂Cl₂中、亜鉛錯体10、12のNMRシグナルは4ppm付近に観測される3級アミンとピリジンをつなぐメチレンプロトンが一つのダブルットとして観測された。また、3級アミンとフェノールをつなぐメチレンプロトンはシングレットとして観測され、分裂は観測されなかった。一方、亜鉛錯体11では3級アミンとピリジン、フェノールをつなぐ各メチレンプロトンはそれぞれ2つのダブルットとして観測され、これらは、ピリジンが配位していることによって2つのメチレンプロトンが区別されることを意味しており、また、7から10 ppmでは配位子のNMRと比べ各シグナルのケミカルシフトが大きく異なることから、亜鉛錯体がCD₂Cl₂中で安定に存在していることが判明した。また、亜鉛錯体10、12は溶液中で3級アミンとピリジンをつなぐメチレンプロトンが一つのダブルットとして観測されたこと、そして3級アミンとフェノールをつなぐメチレンプロトンシグナルの分裂は観測されなかったことから、溶液中では3級アミンとメチレン炭素を通る面に対して対称であると考えられる。この様なシグナルの分裂はCD₃CN中でも観測され、亜鉛錯体がCD₃CN中でも安定に存在していることを確認した。

2-3-3 Ce(IV)を用いた化学的1電子酸化によるフェノキシラジカル種の生成と同定

それぞれの錯体にアセトニトリル中、1当量の1電子酸化剤である硝酸アンモニウムセリウム(IV)を加えたところ2、3、4、5は-20度以下の低温で溶液が紫から緑色に変化した²⁵。また、メトキシフェノラートドナーを有する9は褐色から赤色に変化した²⁶。生成した緑色溶液もしくは赤色溶液の77KにおけるX band-ESRは不活性であった。また、2、3、4、5の1電子酸化体は405 nmから420 nmに強い吸収帯($\epsilon=2000-3500$)を示し(図2-13、2-14)、9の1電子酸化体は450 nmに強い吸収帯($\epsilon=5000$)を示した(図2-15)。亜鉛錯体について、アセトニトリル中、-20度で10-13に硝酸アンモニウムセリウム(IV)を1当量加えたところ、10-12は無色透明な溶液が緑色へと変化した(図2-16、2-17)。また、13は赤色の溶液に変化した(図2-18)。これらの酸化体では380 nmから450 nmの領域に非常に強い吸収帯($\epsilon=1500-5000$)が現れ、13を除いて650 nm付近に新たな吸収帯を観測した。セリウム(IV)を加えたすべての亜鉛錯体の77KにおけるESRスペクトルは、 $g=2.00$ に非常に大きく鋭いシグナルを示した(図2-19)。これらの結果は明らかにラジカル種の生成を示唆しており、特に11、12は報告されている2,4,6-tri(*t*-butyl)phenoxy radical^{25,27-30}と非常に類似した吸収帯を示した(11、12ともに $\lambda_{\max}=398$ nm ($\epsilon=1200$), 407 nm($\epsilon=1400$), 640 nm($\epsilon=220$))。以上の結果から、10-13の1電子酸化体はフェノキシラジカル種であると同定した。亜鉛-ラジカル種と類似した吸収帯を持つ銅錯体の1電子酸化体はCu(II)-フェノキシラジカル種と帰属し、400 nmから450 nm付近の強い吸収帯はフェノキシラジカルの $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収帯と帰属した²⁵⁻²⁷。一方、1に1当量の硝酸アンモニウムセリウム(IV)を加えても、このような可視部の吸収帯の変化は確認されなかった。これは、軸方向から脱プロトン化していないフェノールが銅イオンに弱く配位するだけでは、フェノキシラジカル種が安定化されないことを示している。

銅錯体2、及び亜鉛錯体10のラジカル種の 1200 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} 付近の共鳴ラマンスペクトルは酸化前の2、10で観測されたバンドが完全に消失し、それぞれ 1504 cm^{-1} 、 1509 cm^{-1} にのみバンドが観測された(図2-20、2-21)。これらのラジカル種に観測されたラマンバンドは、free radicalのラマンバンドとの一致性からフェノキシラジカルのC-O伸縮振動を含む ν_{7a} と帰属した³¹。一方、9のフェノキシラジカル種の 1200 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} 付近の共鳴ラマンスペクトルは9で観測されたバンドを示さず、代わりに新たなラマンバンドを観測した(図2-22、表2-8)。これらのラマンバンドはGOaseのラマンバンドと酷似しており³²、9の一電子酸化体もまた、フェノキシラジカル種であることを確認した。なお、フェノキシラジカルのラマンバンドは質量数の近い、類似した結合の振動のため各バンドの帰属が非常に複雑ではあるが、報告され

ているフェノキシラジカルや、フェノキシラジカルを有する錯体のラマンシフトとの類似性から、表2-8のように帰属した。しかしながら13のフェノキシラジカル種の共鳴ラマンスペクトルはレーザー光によるラジカルの光化学的還元がおこり、測定することができなかった。

2、3、4、5、9のフェノキシラジカル種の詳細な磁氣的性質を調べるため、3.5KにおけるX band-ESRスペクトルを測定した。2、3、4、5においては77Kでは不活性であったが、低温になると $g=4.0$ 付近にブロードなシグナルが現れ、 $g<2.0$ にもブロードなシグナルを観測した(図2-23)。このESRシグナルは $S=1$ を基底項としたときのESRと一致し、かつ、Wiegardtらが報告した強磁性相互作用を有する銅-フェノキシラジカル種のシグナルと非常に類似している³³。このことから、2、3、4、5のフェノキシラジカル種の基底項はフェノキシラジカルと銅のスピン軌道が直交した $S=1$ であることが判明した。さらに、2のフェノキシラジカル種は $g=4.0$ ($\Delta Ms=2$) の遷移の温度依存性から等方性スピン交換モデル ($H=2JS_1 \cdot S_2$) に基づき、ボルツマン因子から求められる式(1)

$$IT = \text{const}(1 + \exp(J/kT))^{-1} \quad (1)$$

から結合定数 J 値は $J=4.5 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた³³⁻³⁴。ここで、 I は各温度におけるESR強度を示す。それらに対し、9のフェノキシラジカル種は3.5KにおいてもESR不活性であり、反強磁性種であることが判明した³³。

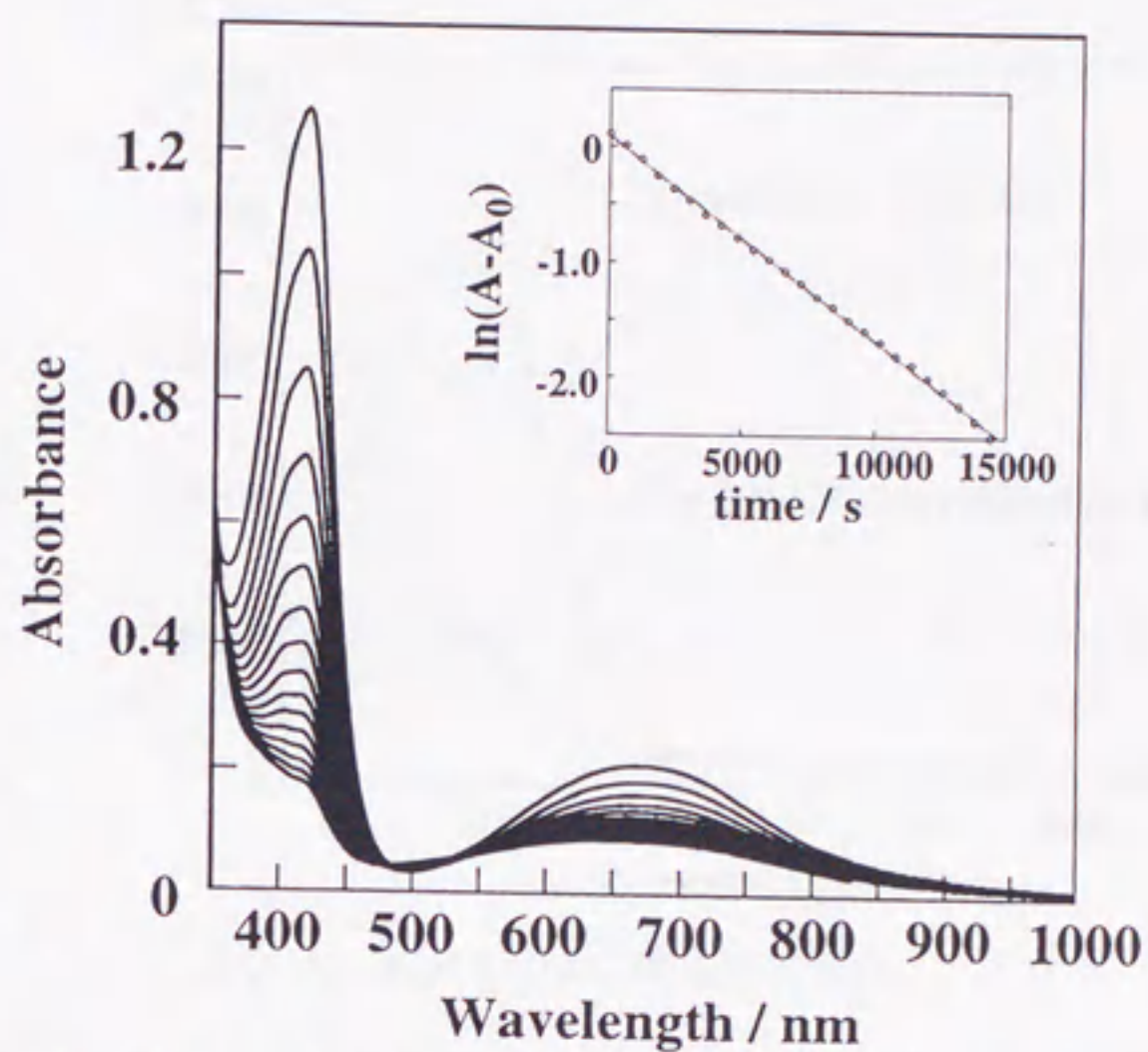


図2-13. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体2の吸収スペクトルとラジカルの分解.

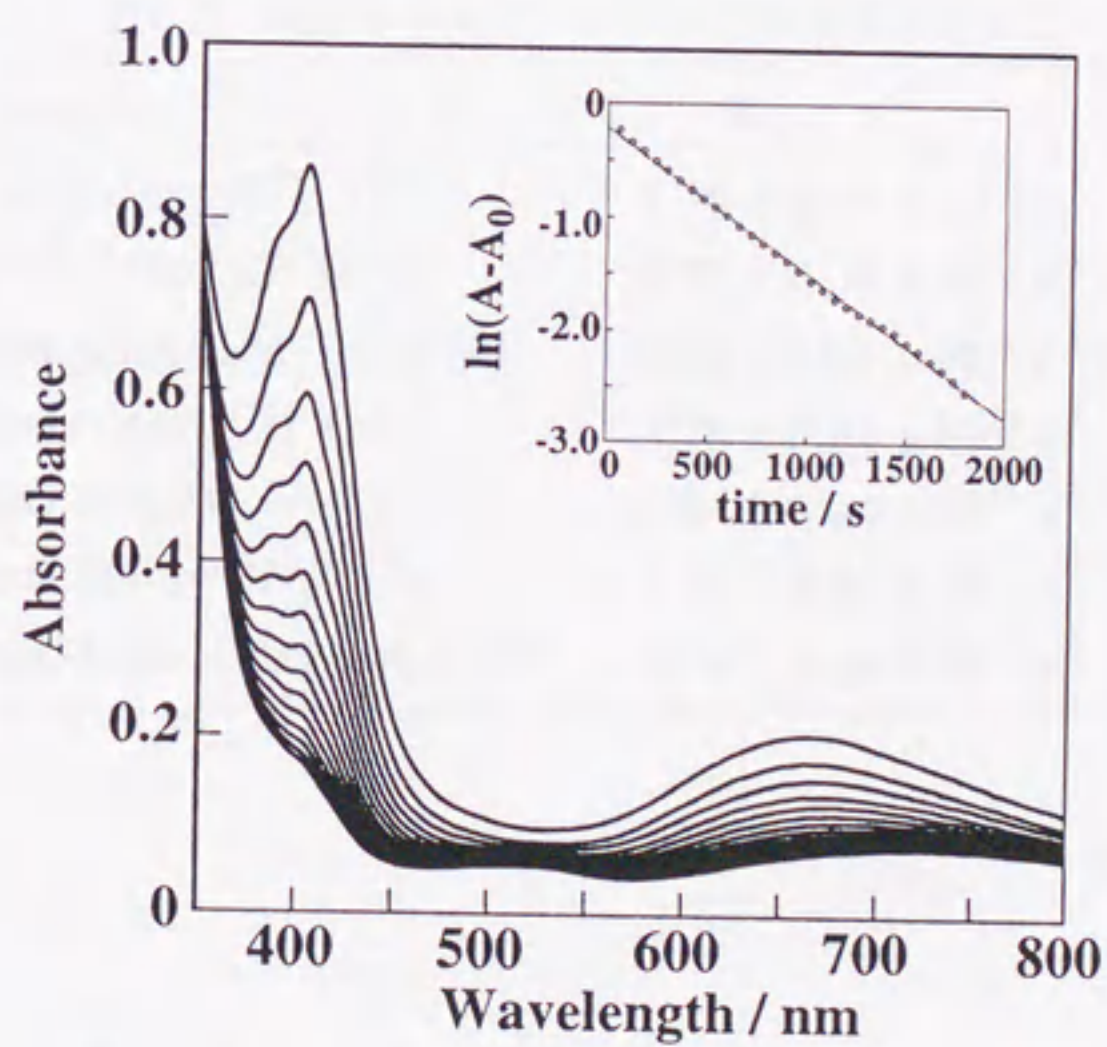


図2-14. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体3の吸収スペクトルとラジカルの分解.

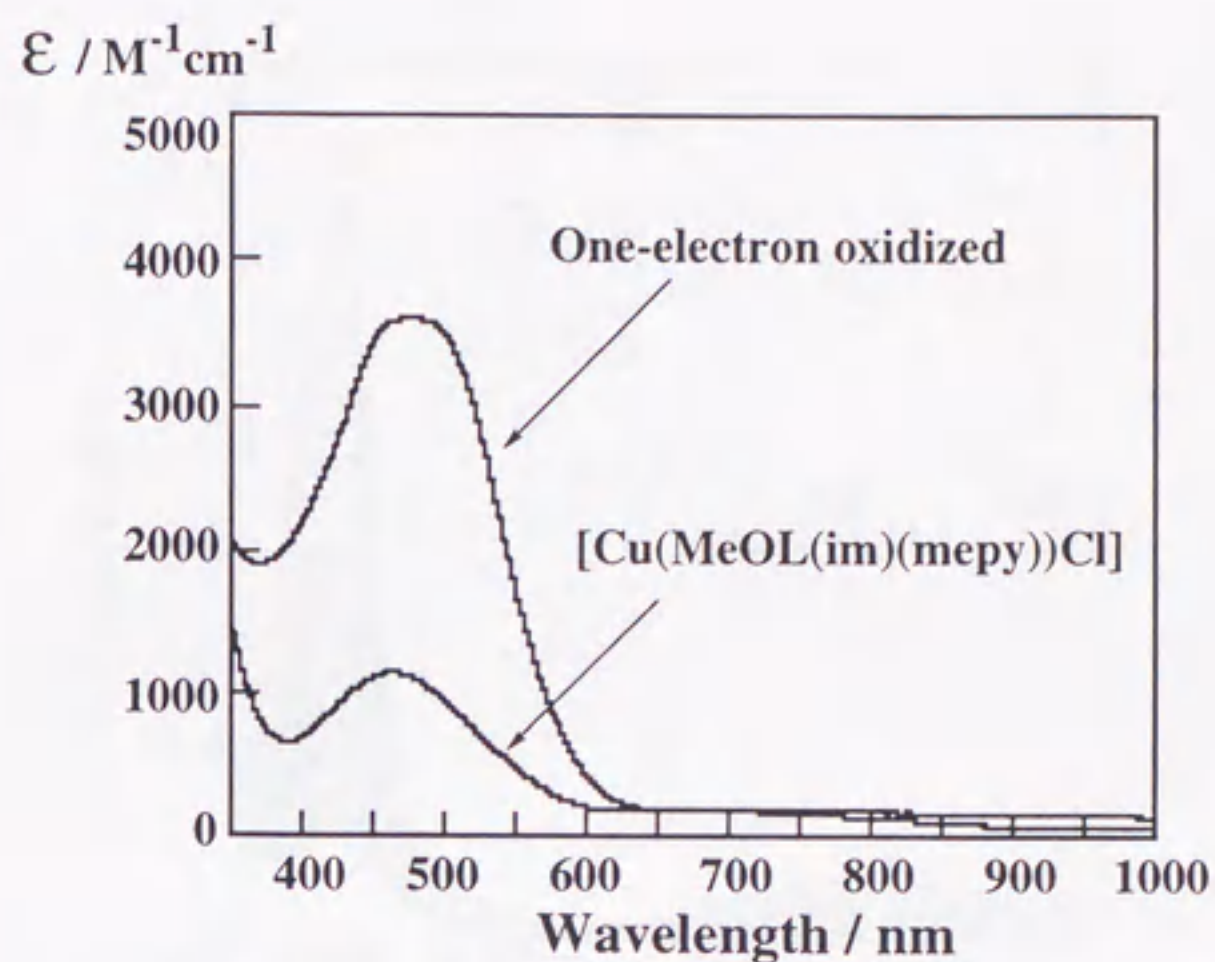


図2-15. 錯体9とその酸化体の吸収スペクトル.

表2-7. 銅錯体のラジカル種の分解速度定数とその半減期

Complex	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
[Cu(tbuL(Mepy))Cl] (2)	$1.79 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	63 at -20°C
[Cu(tbuL(Mepy) ₂)Cl] (3)	$1.28 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	9.0 at -40°C
[Cu(tbuL(im)(Mepy))Cl] (4)	$1.86 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	65 at -20°C
[Cu(tbuL(pyet))Cl] (5)	$3.76 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	31 at -20°C
[Cu(tbuL(Mepy))NCS] (6)	$1.04 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	111 at -20°C
[Cu(tbuL(Mepy))N ₃] (7)	$7.22 \pm 0.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	16 at -40°C
[Cu(MeOL(im)(Mepy))Cl] (9)	$8.61 \pm 0.04 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	224 h at r.t.

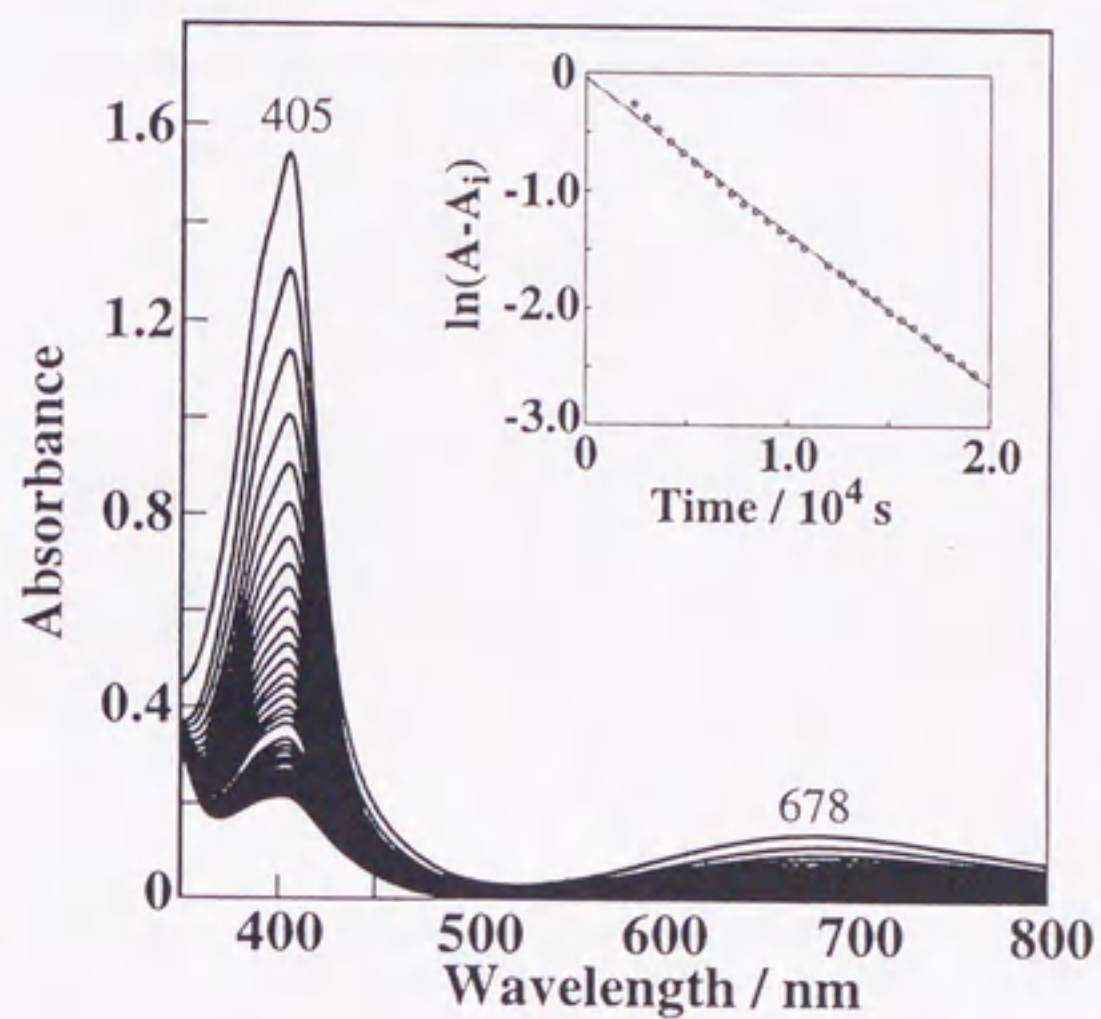


図2-16. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体10の吸収スペクトルとラジカルの分解.

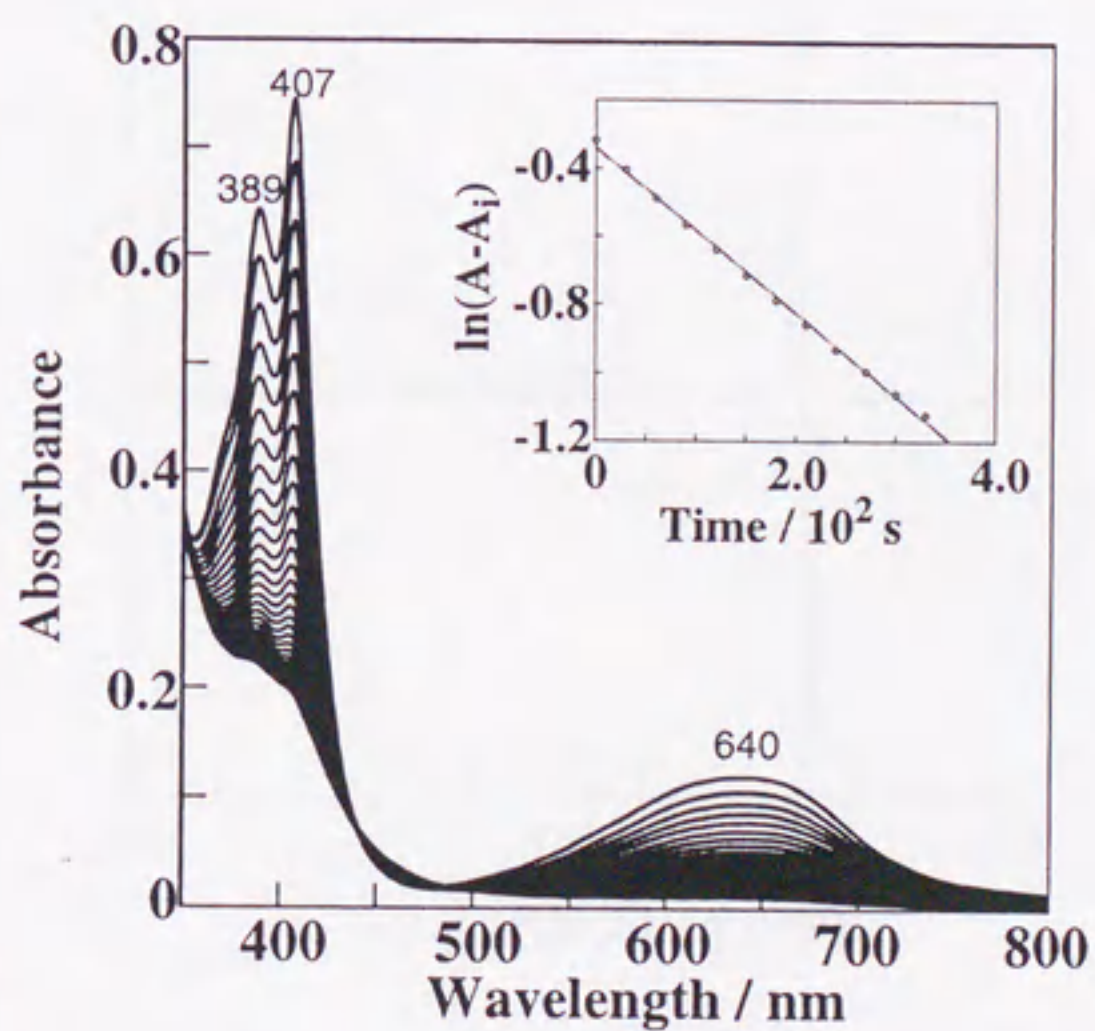


図2-17. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体12の吸収スペクトルとラジカルの分解.

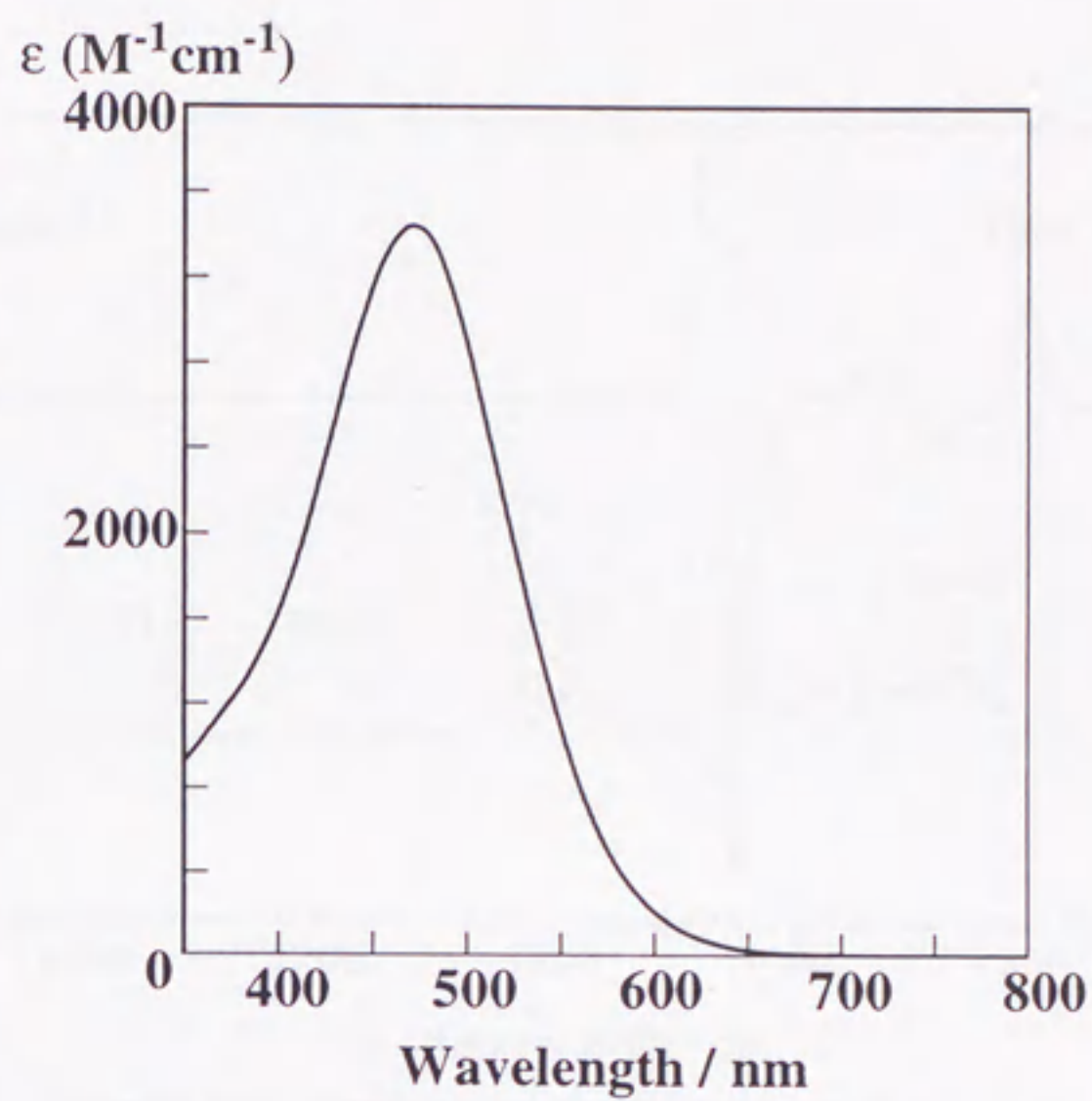


図2-18. 13の1電子酸化体の吸収スペクトル.

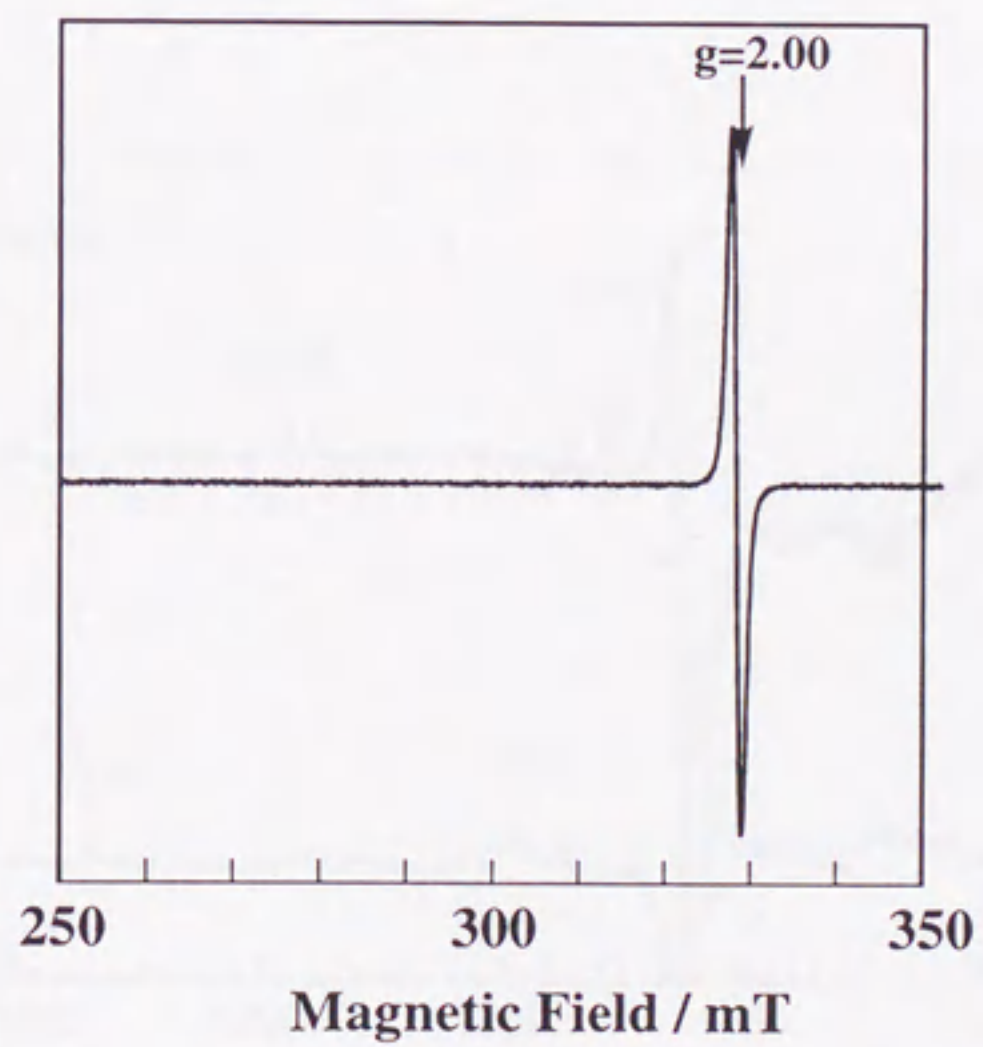


図2-19. 10の1電子酸化体のESRスペクトル.

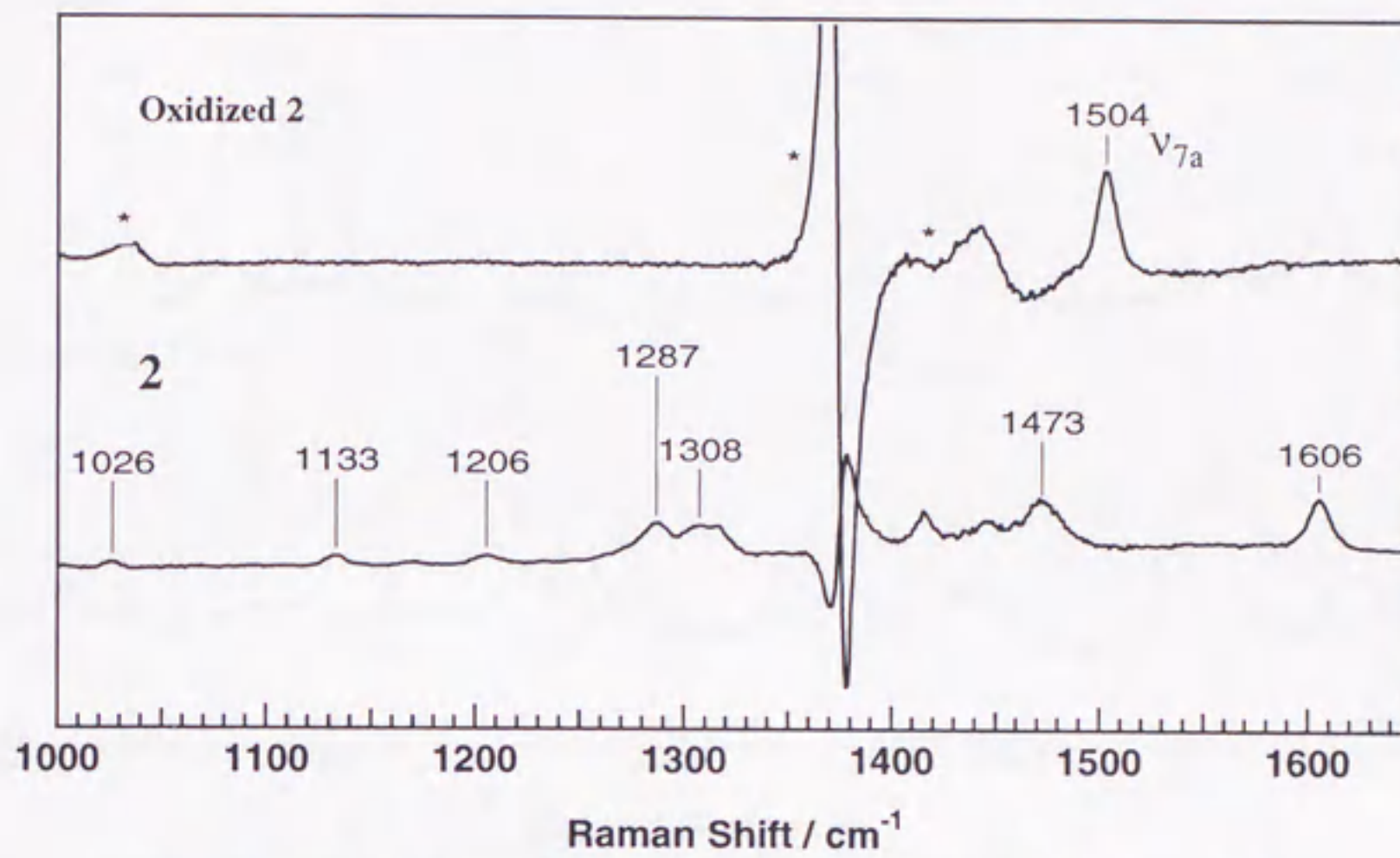


図2-20. 錯体2及びその酸化体の1電子酸化体の共鳴ラマンスペクトル.

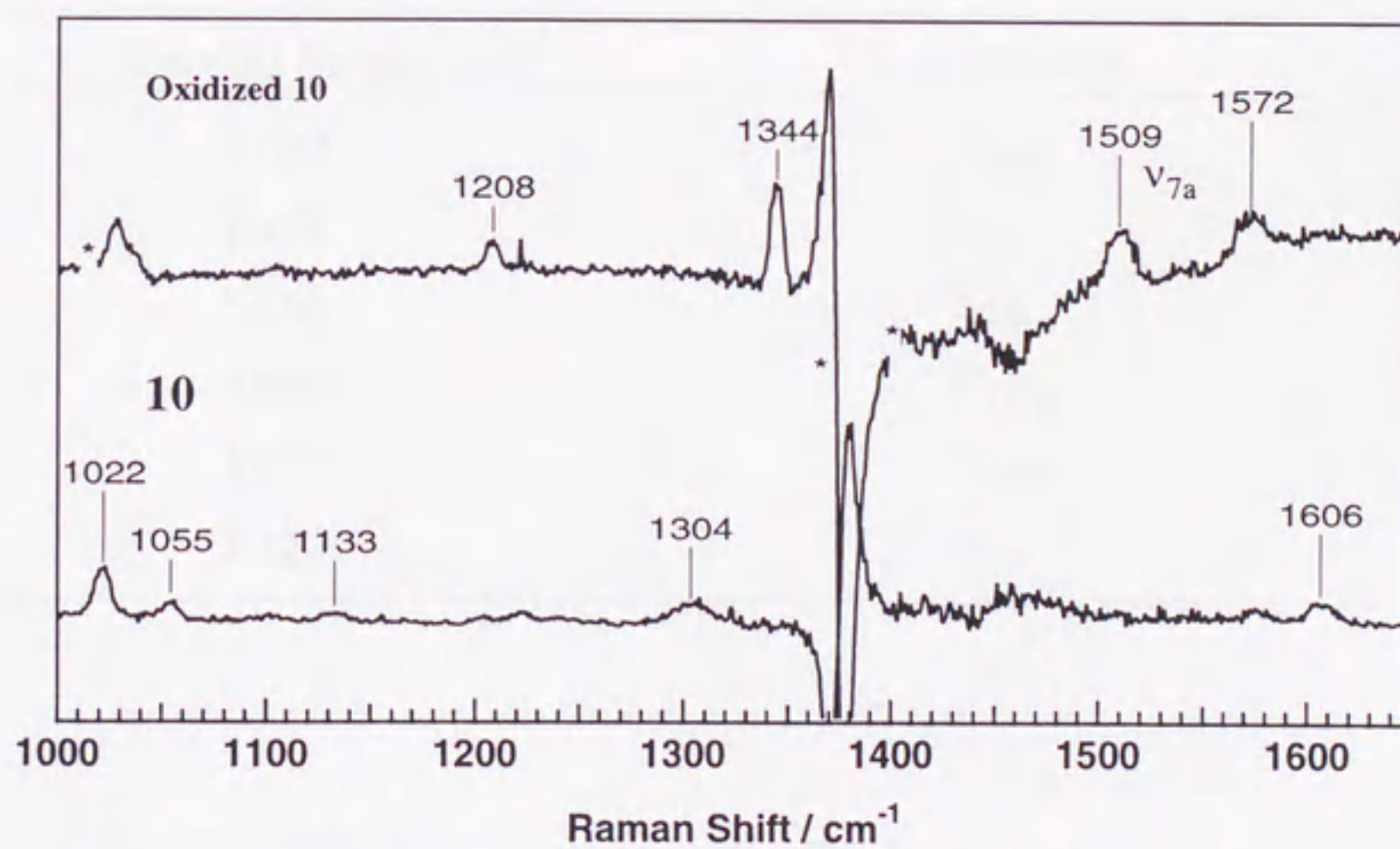


図2-21. 錯体10及びその酸化体の1電子酸化体の共鳴ラマンスペクトル.

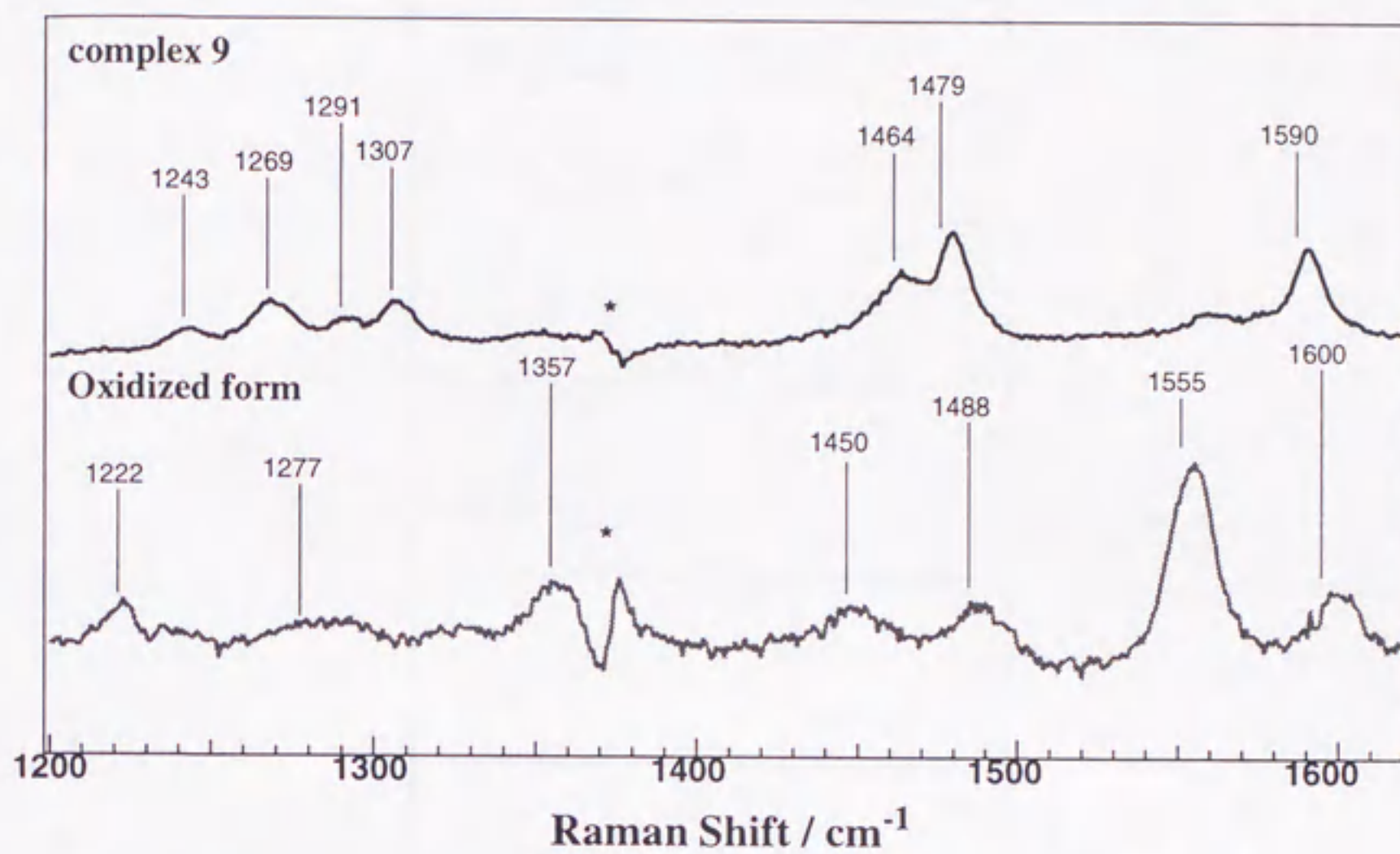


図2-21. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体9の共鳴ラマンスペクトル.

表2-8. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体9の共鳴ラマンスペクトルの帰属.

Raman band / cm^{-1}	assignment
1600	V8a
1488	V7a'
1450	V8b
1357	V19a
1277	V19a
1222	V7a

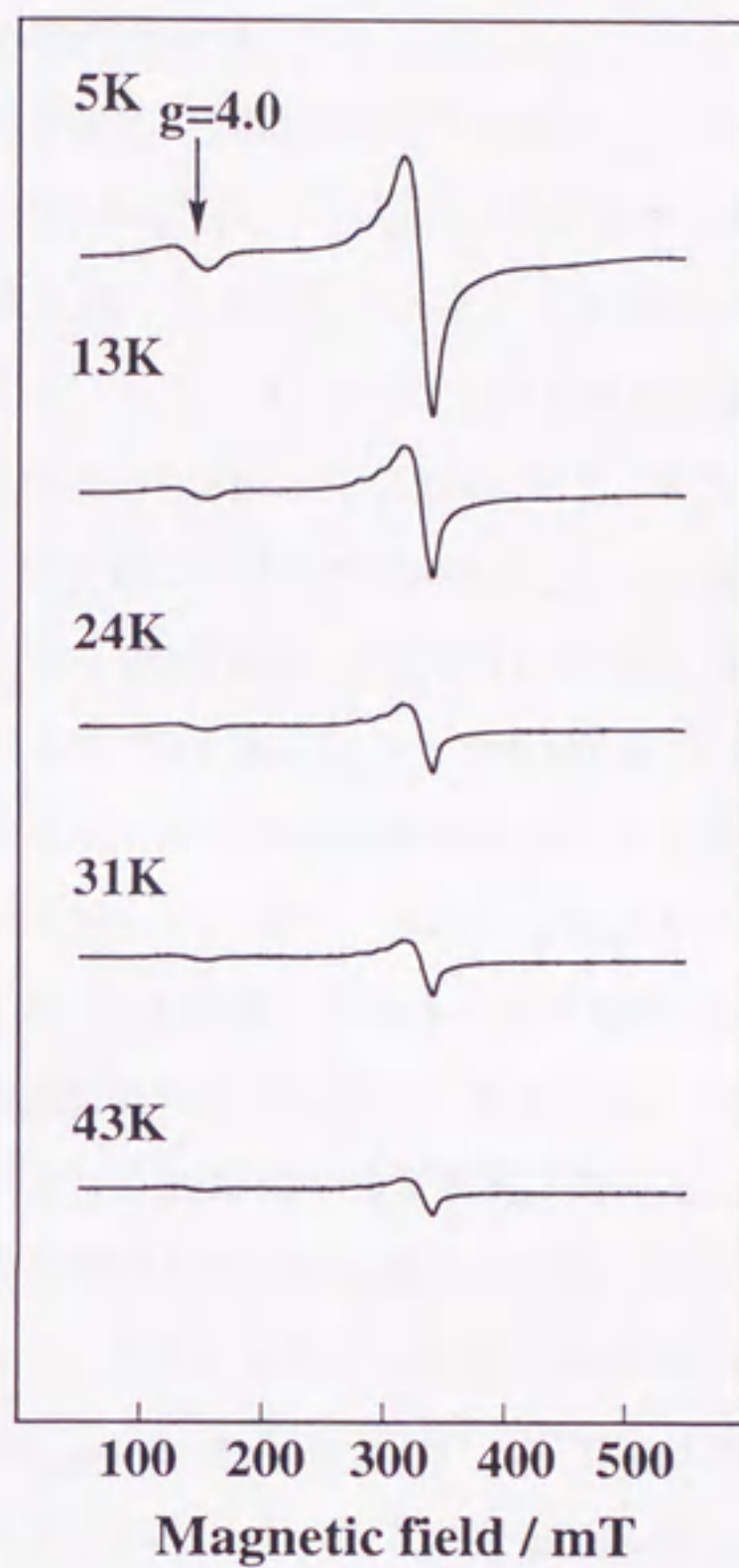


図2-22. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体2のESRスペクトル.

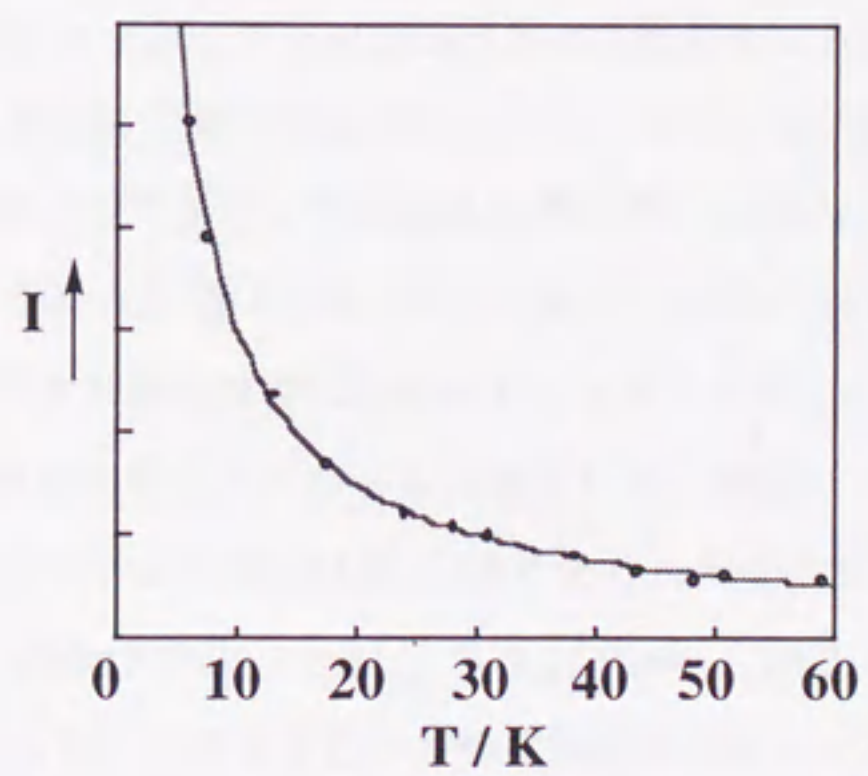


図2-23. セリウム(IV)で1電子酸化した錯体2の $g=4.0$ のESRシグナルの増加量の温度依存性.

2-3-4 フェノキシラジカル種の安定性

フェノキシラジカル種の安定化の原因を推定するため、フェノキシラジカル種の減衰を測定した。室温では、ジ(*t*-ブチル)フェノラートドナーを有する2、3、4、5のラジカル種は緑色の溶液が非常に速く消失するが、メトキシフェノラートドナーを有する9は比較的安定であった。また、アセトニトリル中、2、3、4、5のラジカル種の低温における減衰は1次であり、その半減期は錯体により異なっていた(図2-13、2-14)。まず、平面位の窒素ドナーの寄与について比較すると、2では-20℃、アセトニトリル中で65分($k_{\text{obs}} = 1.79 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)、4では-20℃、アセトニトリル中で62分($k_{\text{obs}} = 1.86 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)であった。3はこれらに比べ非常に不安定であり、-40℃、アセトニトリル中で9.0分($k_{\text{obs}} = 1.28 \pm 0.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)であった。このことから、フェノキシラジカル種の安定化には平面位の窒素ドナーが大きく関係し、強い供与性を有するほど高い効果を示すことが判明した。次に、軸位の窒素ドナーの寄与について比較すると、軸位にメチルピリジン(メチル)を有する2では-20℃、アセトニトリル中で65分($k_{\text{obs}} = 1.79 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)であったのに対し、軸位に置換基のないピリジン(ピリジン)を有する5では-20℃、アセトニトリル中で31分($k_{\text{obs}} = 3.76 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)であり、2の方が安定であった。したがって、軸配位子もフェノキシラジカル種の安定化に寄与していると考えられる。また、メトキシフェノラートドナーを有する9はジ(*t*-ブチル)フェノラートドナーを有する錯体に比べ非常に安定であり、20℃アセトニトリル中で288時間($k_{\text{obs}} = 6.68 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)であった。このことから、フェノールのオルト位にヘテロ原子が導入されたドナーの方が安定であることが示唆された。さらに、対イオンの寄与について比較すると、2とは対イオンだけが異なる錯体7、8では、-20℃、アセトニトリル中で、8 (111分、 $k_{\text{obs}} = 1.04 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) > 2 > 7 (16分、 $k_{\text{obs}} = 7.22 \pm 0.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)の順番となり、対イオンによっても安定性が大きく異なることが判明した。なお、フェノキシラジカル種の分解反応終了後の生成物は、主にピリジンまたはイミダゾールを有する2級アミンとサリチルアルデヒドであり、その収率はそれぞれ50-70%であった³⁵。一方、亜鉛錯体については13を除いてラジカル種は室温では不安定で、非常に速く分解し無色の溶液に変化する。また、低温でのラジカル種の減衰は錯体によって大きく異なっていた。そこで、-20℃アセトニトリル中での分解反応を吸収スペクトルで追跡した。銅(II)-フェノキシラジカルの場合と同様、すべての亜鉛-ラジカル種の減衰は1次であり、その半減期は錯体10では88分($k_{\text{obs}} = 1.31 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)、錯体11では5.2分($k_{\text{obs}} = 2.22 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)、錯体12では4.8分($k = 2.42 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)であった。この安定性の序列は銅錯体の時と大きく異なっており、メチルピリジンの配位が存在するとラジカル種は非常に不安定化することが明かとなった。また、メ

トキシフェノラートドナーを有する**13**はジ(*t*-ブチル)フェノラートドナーを有する**10-12**に比べ非常に安定であり、20°Cアセトニトリル中で279分($k_{\text{obs}} = 4.14 \pm 0.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)であり、銅錯体**9**に比べ**13**は不安定であったが、フェノールのオルト位にヘテロ原子が導入されたドナーの方が安定であることが示唆された¹⁶。

2-3-5 電気化学的性質

すべての錯体のサイクリックボルタンメトリー (CV) はアセトニトリル中、不活性ガス雰囲気下で行った。錯体**1**では一つの可逆な酸化還元波 ($E_{1/2} = 0.03 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ V}$)) と不可逆な酸化波を1.17Vに観測した。可逆な酸化還元波はレストポテンシャル (0.34V) よりも低電位側に観測されることから銅(II)の酸化還元波であると帰属した。また、1.17Vの不可逆な酸化波はおそらく配位子の酸化と考えられ、フェノールの酸化電位が0.94V vs. NHEであることから、フェノールからフェノキシルラジカルへの酸化波であると帰属した²⁵。一方**1**とは異なり、錯体**2**は一つの可逆な酸化還元波 ($E_{1/2} = 0.56 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ V}$)) をレストポテンシャル (0.20 V) よりも高電位側に観測した(図2-25、表2-9)。また、亜鉛錯体**10-12**のCVはともに可逆な酸化還元波を示し、その電位はそれぞれ、**10** $E_{1/2} = 0.69 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ V}$)、**11** $E_{1/2} = 0.67 \text{ V}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ V}$)、**12** $E_{1/2} = 0.63 \text{ V}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ V}$)であった(図2-26、表2-10)。亜鉛錯体のCVとの類似性から観測された錯体**2**の酸化還元波はフェノール/フェノキシルラジカルの1電子過程と帰属した。この酸化還元波を確認するため**2**について、-40°C、アセトニトリル中で0.85 V vs. Ag/AgClでの電気化学的酸化を行った。このとき酸化終了までに錯体**2** 1molあたり0.9電子が移動し、1電子過程であることが判明した。また、溶液の色が紫から緑色へと変化し、この溶液は412nmに強い吸収帯($\epsilon = 2000$)を示し、セリウム(IV)による化学的酸化の場合と一致した。錯体**1**、**2**のCVの違いは1電子酸化されたフェノキシルラジカル種の安定性に大きく依存しており、化学的酸化と同様、軸方向から脱プロトン化していないフェノールが銅イオンに弱く配位するだけではフェノキシルラジカル種が安定化されず、フェノラートが平面位に強く配位することでフェノキシルラジカル種が安定化することを意味している。

錯体**4**は錯体**2**と同様な酸化還元波 ($E_{1/2} = 0.56 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($\Delta E = 0.11 \text{ V}$)) を観測した。一方、錯体**2**、**4**と比べ非常に不安定なフェノキシルラジカル種を示す**3**は $E_{1/2} = 0.61 \text{ V}$ と酸化還元電位は大きくなった(図2-25、表2-9)。また、軸位に置換基のないピリジンが配位している**5**は $E_{1/2} = 0.53 \text{ V}$ と小さな電位を示した。さらに安定な錯体**9**では $E_{1/2} = 0.50 \text{ V}$ と小さな電位を示した。

これらの結果からフェノラート/フェノキシルラジカルの酸化還元電位は銅-フェノキシルラジカル種の安定性と関係しておりフェノキシルラジカル種が安定なほどその生成電位は低下することが判明した。2の塩化物イオンのかわりにチオシアン酸イオンが配位した錯体8は錯体2と同様な酸化還元波 ($E_{1/2}=0.57$ V vs. Ag/AgCl ($\Delta E=0.11$ V)) を示した。一方、アジ化物イオンが配位した錯体7はこれまでの錯体と大きく異なり、0.63 Vに酸化波のみを観測した(表2-9)。これは錯体7のラジカル種がC Vのタイムスケールよりも不安定であることを意味しており、錯体2や8よりラジカル種が不安定であるという結果に矛盾しなかった。

表2-9. 各銅(II)錯体の酸化還元電位.

Complex	E / V vs. Ag/AgCl
[Cu(HtbuL)Cl] ⁺ (1)	0.03, 1.17(E_{pa})
[Cu(tbuLmepy)Cl] (2)	0.56
[Cu(tbuL(mepy) ₂)Cl] (3)	0.61
[Cu(tbuL(im)(mepy))Cl] (4)	0.56
[Cu(tbuLpyet)Cl] (5)	0.53
[Cu(tbuLmepy)NCS] (6)	0.57
[Cu(tbuLmepy)N ₃] (7)	0.63 (E_{pa})
[Cu(MeOL(im)(mepy))Cl] (9)	0.50

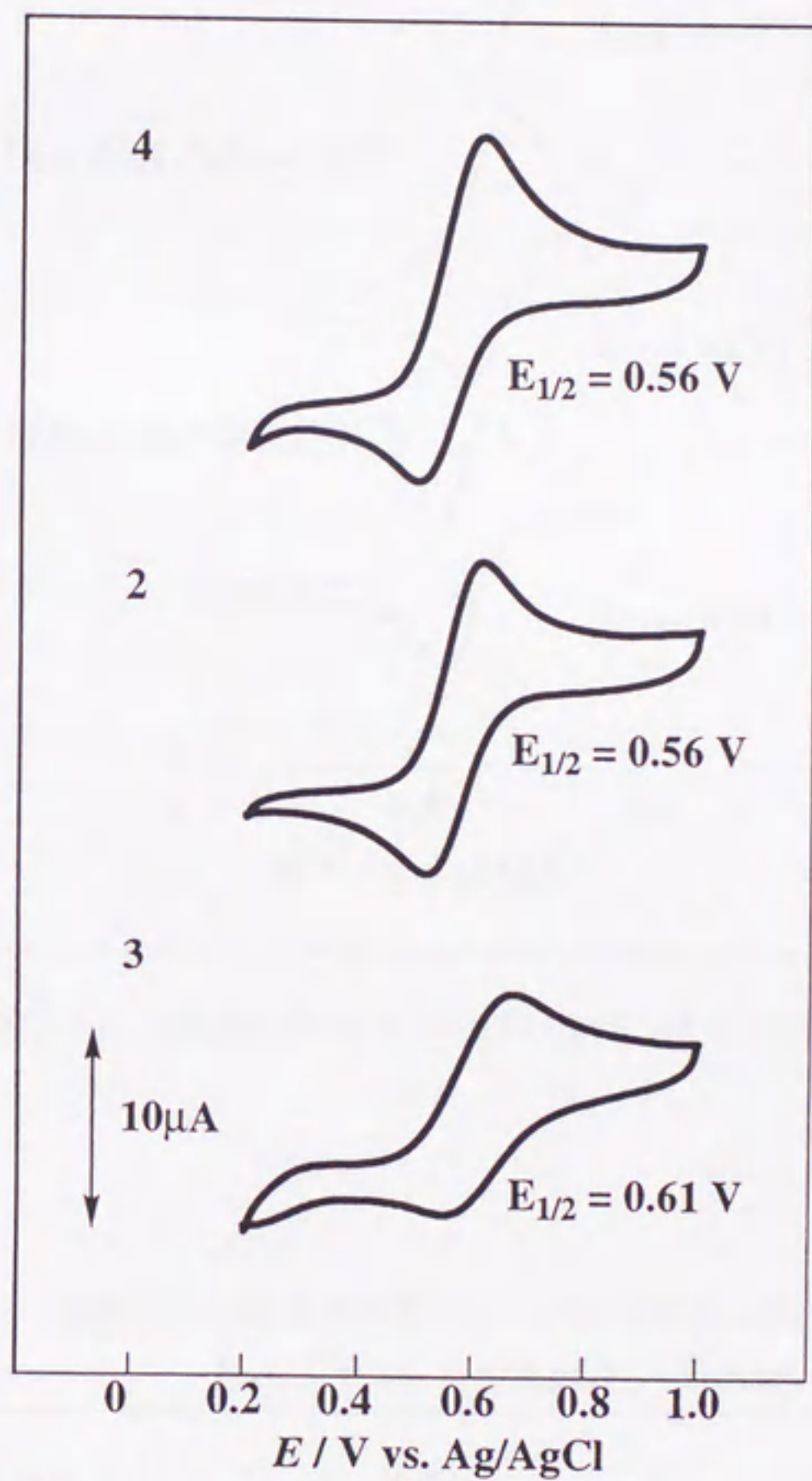


図2-25. 錯体2、3、4のサイクリックボルタモグラム.

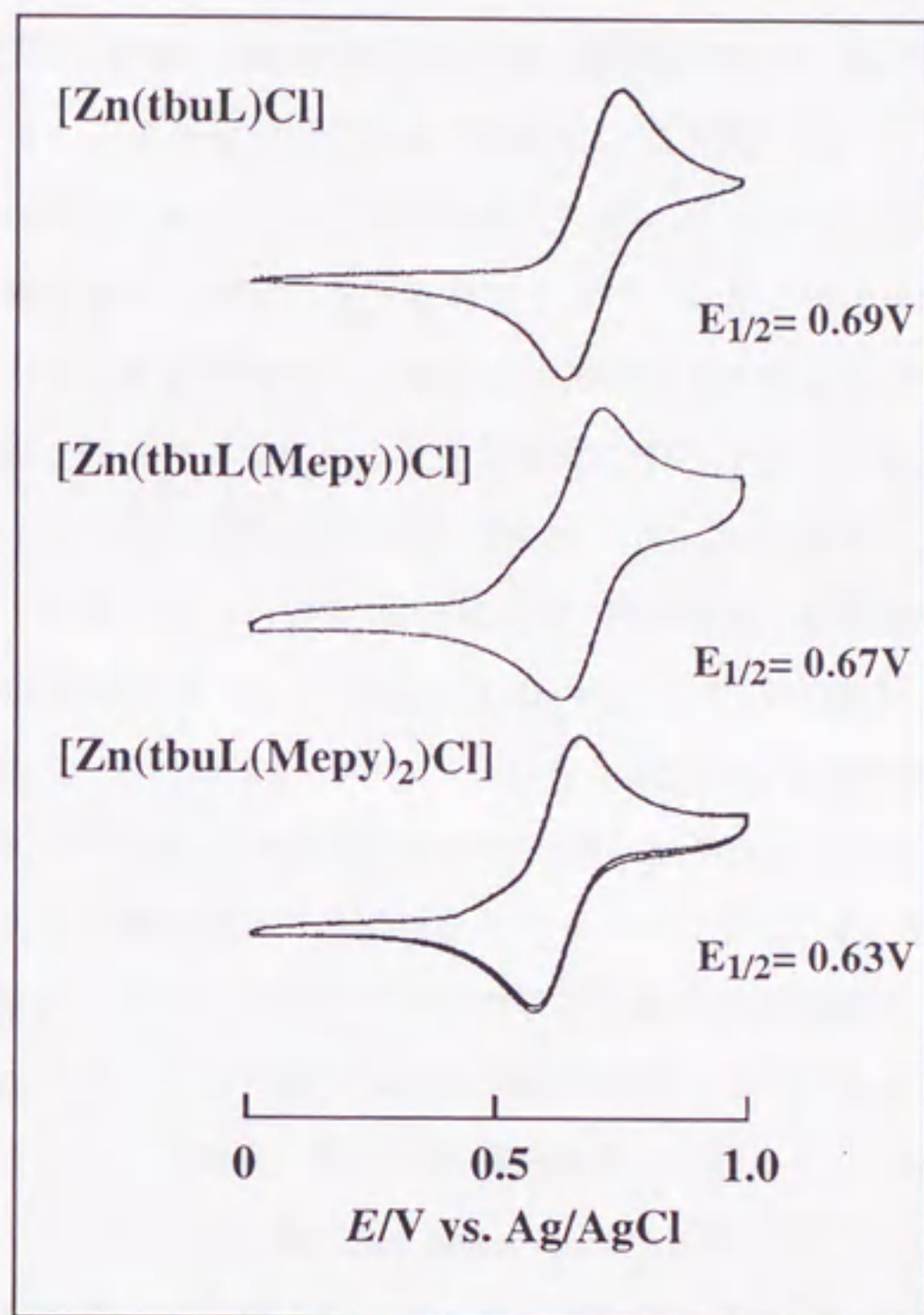


図2-26. 亜鉛錯体のサイクリックボルタモグラム.

表2-10. 亜鉛錯体の酸化還元電位とラジカル種の分解速度定数.

	$E_{1/2} / \text{V vs. Ag/AgCl}$	Decay constant $k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
[Zn(tbuL)Cl] (10)	0.69	1.31×10^{-4}
[Zn(tbuL(Mepy))Cl] (11)	0.67	2.22×10^{-3}
[Zn(tbuL(Mepy) ₂)Cl] (12)	0.63	2.42×10^{-3}
[Zn(o-MeOL)Cl] (13)	0.63 (E_{pa})	4.14×10^{-5}

2-4 考察

錯体1を除いてこれらの銅、亜鉛錯体は化学的、電気化学的に1電子酸化することができ、その生成物は金属-フェノキシラジカル種であることが判明した。フェノキシラジカルはフェノラートが銅平面に強く配位することで安定化した。フェノキシラジカル種はアルキルフェノラートのときは強磁性を示し、メトキシフェノラートのときは反強磁性であった。この違いはフェノキシラジカルと銅イオンの結合の角度に従うと考えられる。フェノキシラジカルのSOMOと銅平面上に存在する $d_{x^2-y^2}$ 軌道とが直交するときには強磁性を示す³³。フェノキシラジカルと銅イオンは α をCu-O-C角度、 β を銅イオンのx,y平面とフェノキシラジカルの平面との2面角とした場合、 $\alpha=180^\circ$ の場合には β がどの角度でも強磁性種になる³³。しかし、結晶構造解析された銅錯体のCu-O-Cの角度は 118.9° から 126.7° の角を有していた。 $\alpha=120^\circ$ の場合 β に依存し、 $\beta=90^\circ$ のときにはフェノキシラジカルのSOMOと銅平面上に存在する $d_{x^2-y^2}$ 軌道とが重なることが可能であるため反強磁性であるが、 $\beta=0^\circ$ のときには直交するため強磁性種になる。これら銅錯体の2面角はアルキルフェノラートのときは $\beta=23.96^\circ$ から 36.53° で $\beta=0^\circ$ に近い。そのため、錯体2等のアルキルフェノラートの1電子酸化体は強磁性を示した³³。また反磁性を示すメトキシフェノラートのときは $\beta=90^\circ$ にちかい構造と推定され、アルキルフェノラートやメチルチオフェノラートとは大きく異なった構造を有していることが考えられる。

フェノキシラジカル種の安定性はfree-radical ($k=2.7\mu\text{s}^{-1}$)²⁷に比べ非常に大きい。その理由はもっとも反応性が大きい酸素原子が金属イオンに配位しており、また、オルト位、パラ位も t -ブチル基で保護されているからと考えられる。同じアルキルフェノラートを有する場合、フェノキシラジカル種の安定性は銅まわりの配位子の供与性に依存する。供与性が大きいほどラジカル種は安定であり、また供与性が大きいほど銅イオンの平面性が大きくなり、フェノラートと銅イオンの距離が短くなることから、フェノキシラジカルと銅イオンとの間の結合は強い方が安定であると考えられる。また、反強磁性種のメトキシフェノキシラジカルの方が非常に安定であった。これはラジカル電子が銅イオンにも非局在化していることで安定化しているためであり、また、軸配位子を持つことで銅イオンへの他の分子の攻撃がされにくく、安定化していると考えられる。このことに関してGOaseは $\alpha=129^\circ$ 、 $\beta=75^\circ$ の反強磁性種であり、ラジカル電子が銅イオンにも非局在化していることでラジカル種が非常に安定に存在すると考えられる。銅イオンと亜鉛イオンとの差はアルキルフェノラートを有する場合はほぼ同様な安定性を有していたのに対し、メトキシフェノラートを有する錯体は大きく異なっていた。アルキルフェノラートの場合、ラジカル電子はフェノール上に局在化しており、そのため金属イオン

に対して $d\pi$ - $p\pi$ 相互作用が存在しない。一方、メトキシフェノラートを有する錯体は銅イオンにも非局在化しており、これにより d^{10} である亜鉛錯体よりもはるかに安定化していると考えられる。

References

- 1) J. W. Whittaker, *Met. Ions Biol. Syst.*, **30**, 315 (1994).
- 2) J. W. Whittaker, in "Bioinorganic Chemistry of Copper," K. D. Karlin and Z. Tyeklár, Eds., Chapman & Hall, New York (1993), pp. 447-458.
- 3) N. Itoh, 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).
- 4) N. Itoh, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *Faraday Discuss.*, **93**, 75 (1992).
- 5) M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, H. Milburn, and A. Quick, *J. Biol. Chem.*, **265**, 9610 (1990).
- 6) A. J. Baron, C. Stevens, C. Wilmot, K. D. Seneviratne, V. Blakeley, D. M. Dooley, S. E. V. Phillips, P. F. Knowles, and M. J. McPherson, *J. Biol. Chem.*, **269**, 25095 (1994).
- 7) P. F. Knowles, R. D. Brown III, S. H. Koenig, S. Wang, R. A. Scott, M. A. McGuirl, D. E. Brown, and D. M. Dooley, *Inorg. Chem.*, **34**, 3895 (1995).
- 8) M. P. Reynolds, A. J. Baron, C. M. Wilmot, E. Vincombe, C. Steven, S. E. V. Phillips, P. F. Knowles, and M. J. MacPerson, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2**, 327 (1997).
- 9) J. Stubbe and W. A. van der Donk, *Chem. Rev.*, **98**, 705 (1998).
- 10) a) M. M. Whittaker, Y-Y. Chuang, and J. W. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10029 (1993).
b) M. M. Whittaker, W. R. Duncan, and J. W. Whittaker, *Inorg. Chem.*, **35**, 382 (1996).
- 11) H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaia, M. Suzuki, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **35**, 6809 (1996).
- 12) J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 547 (1947).
- 13) N. J. Curtis and R. S. Brown, *J. Org. Chem.*, **45**, 4038 (1980).
- 14) M. Suzuki, H. Kanatomi, and I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 36 (1984).
- 15) B. S. Farah and E. E. Gilbert, *J. Org. Chem.*, **28**, 2807 (1963.)
- 16) S. Itoh, S. Takayama, R. Arakawa, A. Furuta, M. Komatsu, A. Ishida, S. Takamuku, and S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, **36**, 1407 (1997).
- 17) U. Rajendran, R. Viswanathan, M. Palaniandavar, and M. Lakshminarayanan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3563 (1992).
- 18) R. Uma, R. Viswanathan, M. Palaniandavar, and M. Lakshminarayanan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1219 (1994).

- 19) M. Vaidyanathan, R. Viswanathan, M. Palaniandavar, T. Balasubramanian, P. Prabhakaran, and T. P. Muthiah, *Inorg. Chem.*, **37**, 6418 (1998).
- 20) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. von Rijn, and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1984).
- 21) K. D. Karlin and B. I. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **107**, L17 (1985).
- 22) K. D. Karlin, B. I. Cohen, J. C. Hayes, A. Farooq, and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **26**, 147 (1987).
- 23) H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q.-Y. He, M. Ohba, and H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta*, **215**, 1 (1994).
- 24) H. Adams, N. A. Bailey, I. K. Campbell, D. E. Fenton, and Q.-Y. He, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2233 (1996).
- 25) A. Halfen, B. A. Jazdzewski, S. Mahapatra, L. M. Berreau, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8217 (1997).
- 26) A. Sokolowski, H. Leutbecher, T. Weyhermüller, R. Schnepf, E. Bothe, E. Bill, P. Hildebrandt, and K. Wieghardt, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2**, 444 (1997).
- 27) R. H. Schuler, A. L. Hartzell, and B. Behar, *J. Phys. Chem.*, **85**, 192 (1981).
- 28) G. N. R. Tripathi and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **81**, 113 (1984).
- 29) G. N. R. Tripathi and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5129 (1988).
- 30) D. P. Goldberg, D. Koulougliotis, G. W. Brudvig, and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3134 (1995).
- 31) A. Mukherjee, M. L. McGlashen, and T. G. Spiro, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4912 (1995).
- 32) M. L. McGlashen, D. D. Eads, T. G. Spiro, and J. W. Whittaker, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4918 (1995).
- 33) J. Müller, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, L. Ould-Moussa, T. Glaser, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 616 (1998).
- 34) O. Kahn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 834 (1985).
- 35) B. A. Jazdzewski, V. G. Young, Jr., and W. B. Tolman, *Chem. Commun.*, 2521 (1998).
- 36) "International Tables for X-ray Crystallography," J. A. Ibers and W. C. Hamilton, Eds. Kynoch, Birmingham (1974), Vol. IV.
- 37) "Single Crystal Structure Analysis Software," Molecular Structure Corporation, The Woodlands (1997), Version 1.8.

第3章 不均化反応による銅(II)-フェノキシラジカル錯体の生成と反応性

3-1 はじめに

第2章ではフェノールラジカルが安定に存在できる配位子を用いて電気化学的に酸化することで、安定な銅(II)-フェノキシラジカルの構築に成功したことを述べた。フェノキシラジカルの安定化には銅イオンは強い窒素ドナーが必要であり、またフェノキシラジカルの生成には酸化されるフェノレートが平面配位しなければならないことが判明した。そこで、次に特定の基質に対して反応性に富みかつ安定な銅(II)-フェノキシラジカルの構築を目指した。この反応では銅(II)-フェノキシラジカルは2電子酸化剤¹⁻²として働かなければならないため、2電子を一度に基質にわたす必要性があると考えられる。すなわち、銅(II)-フェノキシラジカルから銅(I)-フェノールに一度に還元されることが必要で、銅(II)-フェノレートが安定であってはならないと考えた。したがって、フェノレート/フェノキシラジカルの酸化還元電位³を下げる必要性があると思われる。これを満たすには、休止型の構造に見られる軸位に弱く配位したフェノールの関与が考えられる。このフェノールの働きを考え、さらにGOaseの全貌解明を目指し、本章ではGOaseの活性中心⁴に非常に近い構造を有する錯体の構築とその反応性について検討した。

3-2 実験の部

3-2-1 試薬

特に記述がない場合を除き、試薬は東京化成もしくはナカライテスクより購入した試薬を用いた。溶媒については、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドは特級または、一級試薬を研究室内で蒸留したものを、エーテルは一級試薬を、その他の溶媒は特級試薬を用いた。

3-2-2 錯体の合成

(A) 配位子の合成

2-(2-hydroxyl-3,5-di-*t*-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)aminomethyl-4,6-di-*t*-butylphenol (H₂tbu₂L2)

(2-hydroxyl-3,5-di-*t*-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)amine (3.27 g, 10 mmol) と、3,5-di-*t*-butylsalicylaldehyde (2.34 g, 20 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かし、この溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸を加え約pH 1にし溶媒を除去した。残差に炭酸ナトリウム水溶液を加え約pH 10にし、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去したところ、褐色の油状物質が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/*n*-ヘキサン) で精製し無色の固体を得た¹。

収量 3.65g、収率 67.0%

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ=1.28(s, 18H), 1.40(s, 18H), 3.80(s, 4H), 3.84(s, 2H), 6.93(d, 2H), 7.23(dt, 1H), 7.22(d, 2H), 7.27(ddd, 1H), 7.69(td, 1H), 8.69(dq, 1H), 10.5(br, 2H).

2-(2-hydroxyl-3-methoxybenzyl)(2-pyridylmethyl)aminomethyl-4,6-di-*t*-butylphenol (H₂MeOtbuL2)

(2-hydroxyl-3-methoxybenzyl)(2-pyridylmethyl)amine (2.45 g, 10 mmol) と、3,5-di-*t*-butylsalicylaldehyde (2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かし、この溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸を加え約pH1にし溶媒を除去した。残差に炭酸ナトリウム水溶液を加え約pH 10にし、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去したところ、褐色の油状物質が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) で精製し

無色の固体を得た。

収量 3.10 g、収率 66.9 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ =1.28(s, 18H), 1.40(s, 18H), 3.80(s, 4H), 3.84(s, 2H), 6.93(d, 2H), 7.23(dt, 1H), 7.22(d, 2H), 7.27(ddd, 1H), 7.69(td, 1H), 8.69(dq, 1H), 10.5(br, 2H).

2-(2-hydroxyl-3,5-di-*t*-butylbenzyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-methyl-4,6-di-*t*-butylphenol (tbu₂L2mepy)

(2-hydroxyl-3,5-di-*t*-butylbenzyl)(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine(3.41 g, 10 mmol)と、3,5-di-*t*-butylsalicylaldehyde⁵(2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かし、その溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1にし溶媒を除去した。残差に炭酸ナトリウム水溶液で約pH 10にし、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去したところ、褐色の油状物質が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/*n*-ヘキサン)で精製し白色の固体を得た。

収量 4.51 g、収率 80.5 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ =1.28(s, 18H), 1.41(s, 18H), 2.72(s, 3H), 3.79(s, 4H), 3.80(s, 2H), 6.91(d, 1H), 6.93(d, 2H), 7.09(d, 1H), 7.21(d, 2H), 7.55(t, 1H), 10.5(br.s, 2H).

2-(2-hydroxyl-3-methoxybenzyl)(1-methyl-2-imidazolylmethyl)aminomethyl-4,6-di-*t*-butylphenol (MeOtbuL2im)

(2-hydroxyl-3-methoxybenzyl)(1-methyl-2-imidazolylmethyl)amine (2.47 g, 10 mmol)⁶と、3,5-di-*t*-butylsalicylaldehyde⁴ (2.34 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1にし溶媒を除去した。残差に炭酸ナトリウム水溶液を加え約pH 10にし、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去したところ、褐色の油状物質が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム)で精製し白色の固体を得た。

収量 4.00 g、収率 85.9 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ =1.27(s, 9H), 1.41(s, 9H), 3.40(s, 3H), 3.67(s, 2H), 3.81(s, 2H), 3.88(s, 3H), 3.91(s, 2H), 6.81(dd, 3H), 6.83(d, 2H), 7.05(d, 1H), 7.22(d, 1H).

2-(2-hydroxyl-3-methylthiobenzyl)(1-methyl-2-pyridylmethyl)-aminomethyl-4,6-di-*tert*butylphenol (MeStbuL2)

(2-hydroxyl-3,5-di(*t*-butyl)benzyl)(2-pyridylmethyl)amine (2.13 g, 10 mmol)と、2-methylthiophenol⁷ (1.40 g, 10 mmol)をそれぞれエタノール50 mlに溶かしその溶液にパラホルムアルデヒド(0.30 g, 10 mmol)を加え2日間還流した。溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) で精製し無色の油状物質を得た。

収量 1.85 g、収率 38.6 %

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ=1.27(s, 9H), 1.41(s, 9H), 2.44(s, 3H), 3.78(s, 2H), 3.82(s, 2H), 3.84(s, 2H), 6.83(d, 1H), 6.84(t, 1H), 7.03(dd, 1H), 7.16(t, 1H), 7.19(t, 1H), 7.22(d, 1H), 7.31(ddd, 1H), 7.74(td, 1H), 8.71(dq, 1H).

2-bis(1-methyl-2-imidazolylmethyl)aminomethyl-6-methoxyphenol (MeOL1(im)₂)

bis(1-methyl-2-imidazolylmethyl)amine (2.27 g, 10 mmol)⁶と、*o*-vanilline (1.53 g, 10 mmol)をそれぞれメタノール50 mlに溶かしその溶液に酢酸を数滴加えた。ここに水素化シアノホウ素ナトリウム(0.63 g, 10 mmol)を加え3日間攪拌した。その後塩酸で約pH 1にし溶媒を除去した。残差に炭酸ナトリウム水溶液を加えて約pH 10にし、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去したところ、黄色の固体が得られた。これを酢酸エチルから再結晶することで白色の結晶を得た。

収量 2.06 g、収率 60.2 %

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ=1.27(s, 9H), 1.41(s, 9H), 3.40(s, 3H), 3.67(s, 2H), 3.81(s, 2H), 3.88(s, 3H), 3.91(s, 2H), 6.81(dd, 3H), 6.83(d, 2H), 7.05(d, 1H), 7.22(d, 1H).

(B) 錯体の合成

[Cu(Htbu₂L2)(CH₃COO)] (14)

配位子H₂tbu₂L2 (0.546 g, 1.00 mmol)のジクロロメタン(10 ml)および、酢酸銅(II) (0.200 g, 1.00 mmol)のメタノール(50 ml)溶液を混合後、しばらく放置すると濃褐色結晶を得た。

元素分析 実測値：C 68.37 %, H 8.341 %, N 4.165 %; 計算値 (CuC₃₈H₅₅N₂O₄) : C 68.39 %, H 8.31 %, N 4.20 %.

[Cu(tbu₂L2mepy)H₂O] (15)

配位子H₂tbu₂L2mepy (0.560 g, 1.00 mmol)のジクロロメタン(10 ml)溶液および酢酸銅(II) (0.200 g, 1.00 mmol)のメタノール(50 ml)溶液を混合後、しばらく放置して濃褐色結晶を得た。

元素分析 実測値：C 69.52 %, H 8.641 %, N 4.322 %; 計算値 (CuC₃₇H₅₅N₂O₃) : C 69.50 %, H 8.67 %, N 4.38 %.

[Cu(tbu₂L2-dec)Cl₂] (16)

配位子H₂tbu₂L2 (0.546 g, 1.00 mmol)のジクロロメタン(10 ml)溶液および塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)のメタノール(50 ml)溶液を混合後、パラフィルムなどのふたをせず、また溶媒が蒸発する場合はその都度メタノールを加えた。メタノールを加えて結晶が析出するまで約1週間放置して淡緑色結晶を得た。

元素分析 実測値：C 69.52 %, H 8.641 %, N 4.322 %; 計算値 (CuC₃₅H₅₁N₂O₂Cl₂) : C 69.50 %, H 8.67 %, N 4.38 %.

[Cu(H₂tbu₂L2)Cl₂] (17)

配位子H₂tbu₂L2 (0.546 g, 1.00 mmol)のジクロロメタン(10 ml)溶液および塩化銅(II) (0.170 g, 1.00 mmol)のメタノール(50 ml)溶液を混合後すぐに、*n*-ヘキサンを加えることにより淡緑色結晶を得た。

元素分析 実測値：C 68.37 %, H 8.341 %, N 4.165 %; 計算値 (CuC₃₆H₅₃N₂O₂Cl₂) : C 68.39 %, H 8.31 %, N 4.20 %.

[Cu₂(MeOtbuL2im)₂](ClO₄)₂ (18)

配位子H₂MeOtbuL2im (0.466 g, 1.00 mmol)のアセトニトリル(10 ml)溶液および過塩素酸銅(II) (0.370 g, 1.00 mmol)のアセトニトリル(10 ml)溶液を窒素雰囲気下-20 °Cで混合後、そのまましばらく放置すると無色結晶 [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ が析出した。これを濾別し、さらに窒素雰囲気下-20 °Cで放置することにより赤色結晶を得た。

元素分析 実測値：C 53.48 %, H 6.349 %, N 6.996 %; 計算値 (Cu₂C₅₆H₇₄N₆O₁₄Cl₂) : C 53.67 %, H 5.95 %, N 6.71 %.

[Cu₂(MeOL(im)(mepy))₂](ClO₄)₂ (19)

配位子HMeOL(im)(mepy) (0.353 g, 1.00 mmol)のアセトニトリル(10 ml)溶液および過塩素酸銅(II) (0.370 g, 1.00 mmol)のアセトニトリル(10 ml)溶液を混合後、トリエチルアミンを加えて黒褐色結晶を得た。

元素分析 実測値：C 46.48 %, H 4.598 %, N 10.64 %; 計算値 (CuC₄₀H₄₈N₈O₁₂Cl₂) : C 46.61 %, H 4.69 %, N 10.87 %

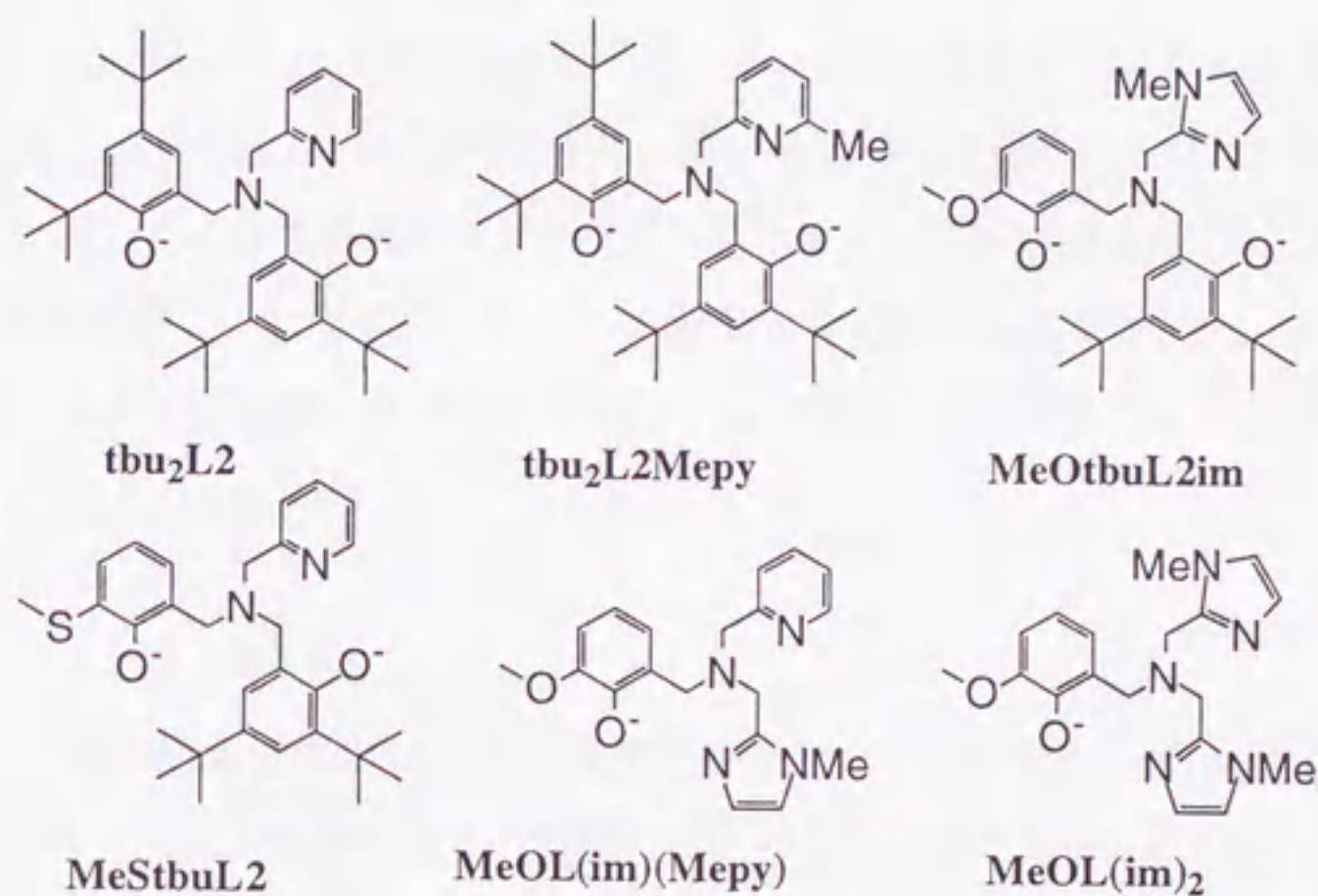


図3-1. 用いた配位子の構造及び略号.

3-2-3 測定および解析

(1) 吸収スペクトルの測定

銅(II)錯体の同定には可視部については空气中、1 mMアセトニトリル溶液を用いた。測定用セルは可視部についてニッケル(II)錯体は5cmの石英セルを、コバルト錯体は1 cmの石英セルを用いた。ニッケル(II)またはコバルト(III)-ラジカル種の同定、速度定数決定には低温分光測定用デュワー瓶EDN-3及び日本電子温度可変装置ES-DVT3を用いた。試料については0.5 mMアセトニトリル溶液となるよう調製し、窒素雰囲気下、-20°C±1°Cまたは20°C±0.1°Cで測定した。すべての測定には島津UV-3101PC分光光度計を用いた。

(2) ESRスペクトルの測定

77KにおけるESRスペクトルについて特に記述がない場合、試料溶液は1 mMのアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒を用いた。5 mmφの石英管を用い、測定は日本電子JES-RE1X電子スピン共鳴装置を用いた。パラメーターの算出のための標準試料には Mn^{2+} ($g=2.034, 1.981$)を用いた。

(3) CV、クーロメトリーの測定と電気化学的酸化、還元

試料溶液は1 mMのアセトニトリル溶液を用いた。溶媒のアセトニトリルは水素化カルシウムと3時間還流後、蒸留したものを用いた。指示電解質は酢酸エチルから再結晶した($n-C_4H_9$)₄NCIO₄を用いた。作用電極にはグラッシーカーボン、対陰極には白金、参照電極には銀/塩化銀を用いた。電位スイープは50 mV·s⁻¹に設定した。測定は北斗電工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ーにより、窒素雰囲気下で行った。

(4) 共鳴ラマンスペクトルの測定

Ar⁺レーザーを用い励起波長457.9 nmに設定しレーザーパワーを50 mWで測定した。試料溶液は0.5mMアセトニトリル溶液であり、窒素-フローにより低温でspinning cellを用いて測定した。ディテクターは液体窒素で冷却したPrinceton Instrument CCD ディテクターを装備したJASCO NR-1800 triple polychromatorを用いた。

(5) X線結晶構造解析

X線回折データの測定はいずれも理学電機AFC-5R4軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。X線源にはgraphiteで単色化したCu-K α 線($\lambda=1.54178\text{\AA}$)を用い295Kで測定した。精密な格子定数の決定は25個の適当な強度をもった20°<2 θ <30°の範囲での回折点を用いて、最小二乗法により得た。標準反射の強度は150反射ごとに測定し、測定の開始時から、終了時までその強度減少は2%以内であり、減衰はみられなかった。それぞれLorentz因子と偏光因子の補正を行い、さらに $\mu(CuK\alpha)$ 値が大きいためDIFABSによる吸収補正を適用した。

いずれの構造も重原子法により解析した。非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、full-matrix最小二乗法により精密化した。最小にした関数は、 $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ ($w^{-1} = \sigma^2(F_o)$)である。異常分散項と原子散乱因子はInternational Tables for X-ray Crystallography²²の数値を用いた。水素原子の座標はフェノール-OHを除いて結合距離をC-

$H=0.95 \text{ \AA}$ 、温度因子を $U(H)=1.2U_{eq}(C)$ とし計算によって求めた。フェノール-OHについては差フーリエ図から位置を決定した。最終R値はそれぞれ表3-1、3-2に示したとおりであった。最終パラメータを用いたD合成では、いずれの錯体も金属原子周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算は、SGI IRIS Indigoを使用して、構造解析プログラムteXsan²³によって行った。

(6) 磁化率の測定

測定はHOXAN HSM-D SQUIDにより、4.2Kから300Kまで5Kずつ温度をあげながら測定した。磁場は10000 Gで測定した。各温度で求められた磁化からセルの磁化を引き、さらに分子量で割ることで X_M を算出した。各温度に対する X_M についてボルツマンの式

$$X_M T = \text{const}(1 + \exp(J/kT)^{-1}) + N\alpha$$

によってフィットした。絶対磁化は300Kにおいてファラデー法で測定することにより決定した。このときの値を用いてSQUID法で求められた値を補正した。

(7) ガスクロマトグラフィー

エタノール3 mlに1 mMの試料を5 ml加えて空气中、室温で5分間攪拌し、その後溶液1 μ lをガスクロマトグラフによって生成物の同定を行った。測定は島津GC-14Bガスクロマトグラフ、検出器はFIDにより測定した。

(8) 配位子の回収⁸⁻⁹

一般的に次の方法で行った。17 (0.350g, 0.514mmol) を 1:1 $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{CN}$ (v/v) に溶かし室温で1週間放置した。析出した淡緑色結晶16を濾取し、ろ液からエバポレーターで溶媒を除去した。残さを濃アンモニア水(10 ml)に溶かし、 CHCl_3 (4 x 10ml)で抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、ろ過後溶媒を除去して褐色の油状物質を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって各フラクションに分離し、 ^1H NMRスペクトルより構造を決定した。さらに褐色の油状物質そのものについても ^1H NMRスペクトルからそれぞれの化合物の比を算出した。淡緑色結晶16の構造決定についても上記の方法を用いた。

ligand of 16: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ = 1.11 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.33 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.37 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.47 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.47 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.73 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.27 (d, 1H, phenol-H), 6.90 (d, 1H, phenol-H), 7.14 (dd, py-H), 7.16 (d, 1H, phenol-H), 7.19 (d, 1H, py-H), 7.37 (d, 1H, phenol-H), 7.60 (td, 1H, py-H), 8.52 (d, 1H, py-H).

3,5-di(*t*-butyl)salicylaldehyde: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ = 1.33 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.43 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.34 (d, 1H, phenol-H), 7.59 (d, 1H, phenol-H), 9.87 (s, 1H, phenol-OH), 11.64 (s, 1H, CHO).

(2-hydroxyl-3,5-di-*t*-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)amine: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ = 1.28 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.43 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.93 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.98 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.84 (d, 2H, phenol-H), 7.2 (m 3H, py-H, phenol-H), 7.66 (td, 1H, py-H), 8.58 (d, 1H, py-H).

3-3 錯体の構造と反応

3-3-1 酢酸銅(II)と配位子 H_2tbu_2L2 との反応

ふたつの等価なフェノールを有する配位子 H_2tbu_2L2 または、 $H_2tbu_2L2mepy$ と酢酸銅(II)を CH_3OH/CH_2Cl_2 混合溶媒中で反応させることで褐色の結晶**14**、**15**を得た。錯体**14**、錯体**15**のORTEP図を図3-2、3-3に、銅周りの結合長、結合角を表3-2に示した。**14**は一つの単位格子中、結晶学的に独立な2分子が存在したが、それぞれの錯体の大きな違いは見当たらなかった。**14**の2個のフェノールはそれぞれ異なった配位をしており、一つは軸方向から脱プロトン化していないフェノールが銅(II)に弱く接近し、その結合距離は $Cu(1)-O(2)$ 2.40(av) Åであり、錯体**1**よりも短かった。一方、もう一つのフェノールは銅(II)平面位に脱プロトン化したフェノラートとして結合しており、 $Cu(1)-O(1)$ 1.883(4) Åであった。このフェノラートの他、ピリジン、3級アミン窒素、酢酸イオンが配位をして配位平面を形成しており、銅部位の構造は歪んだ四角錐型構造を有していた。それぞれの距離は $Cu(1)-N(1)$ 2.002(5) Å、 $Cu(1)-N(2)$ 2.042(5) Å、 $Cu(1)-O(3)$ 1.956(4) Åであった。**25**の τ 値は0.273 ($\alpha=O(1)-Cu(1)-N(1) = 159.6^\circ$, $\beta = O(3)-Cu(1)-N(2) = 176.0^\circ$)であり、歪んだ四角錐型構造を有すると記述される。

錯体**15**は錯体**14**と大きく異なる構造を示し、**15**は脱プロトン化したふたつのフェノラートが平面方向から配位しており¹⁰⁻¹¹、その結合距離は $Cu(1)-O(1)$ 1.907(6) Å、 $Cu(1)-O(2)$ 1.959(5) Åであった。軸方向には2-メチルピリジンが弱く配位した構造 ($Cu(1)-N(3)$ 2.315(7) Å) を有していた。この距離は錯体**2-5**と比べ長く、一方、フェノールが銅(II)に軸方向から接近した錯体**1**、**14**の $Cu-O$ 距離と比べ短い。2個のフェノラートのほか、銅(II)には3級アミン窒素、水分子が配位をして配位平面を形成しており、銅部位の構造は四角錐型構造を有していた。それぞれの距離は $Cu(1)-N(2)$ 2.039(6) Å、 $Cu(1)-O(3)$ 2.038(5) Åであり、 τ 値は0.225 ($\alpha = O(1)-Cu(1)-O(2) = 158.4^\circ$, $\beta = O(3)-Cu(1)-N(2) = 171.9^\circ$)を示した。

14のCVはレストポテンシャルの高電位側にひとつの不可逆波 ($E_{pa} = 0.62$ V vs. Ag/AgCl ($\Delta E = 0.11$ V)) を観測した。この酸化波はこれまでの結果からフェノラート/フェノキシラジカルの1電子過程と推定され、錯体**7**と同様、**16**のフェノキシラジカル種は不安定であることが予測される。**16**のアセトニトリル中、 $-40^\circ C$ におけるセリウム(IV)イオンによる酸化を試みた。セリウム(IV)イオンを加えるとフェノラートから銅(II)へのLMCTが減少し、2等量加えると完全に消失した。この反応は非常に速くフェノキシラジカル種の存在を確認できなかった。反応終了後の生成物はサリチルアルデヒドと2級アミンであった。また、**15**のCVは0-1.0 Vの

範囲ではレストポテンシャルの高電位側にひとつの不可逆波 ($E_{pa} = 0.75 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) を観測し、フェノキシラジカル種の安定性がこれまでの錯体比べ小さいことを意味している。

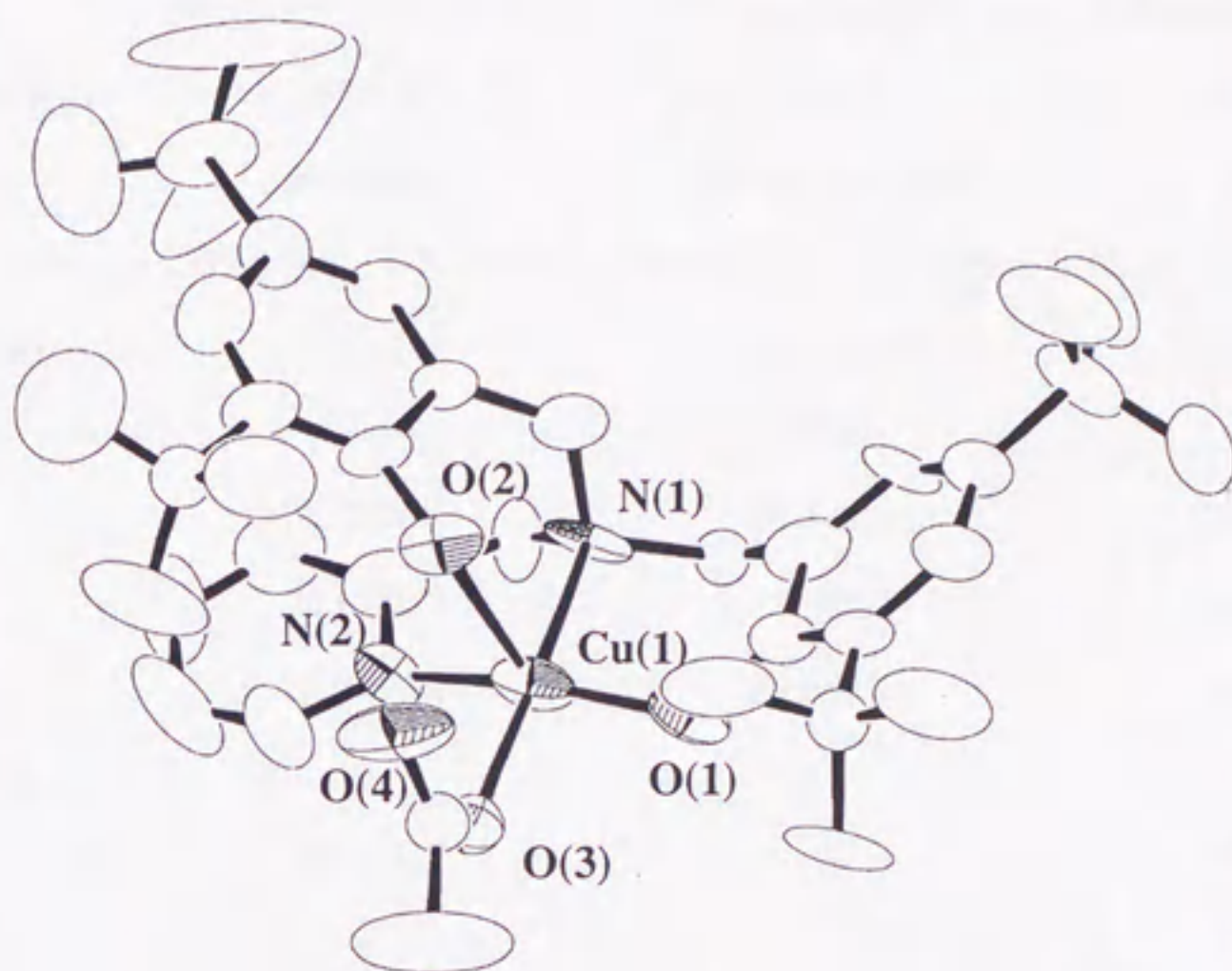


図3-2. $[\text{Cu}(\text{Htbu}_2\text{L2})(\text{CH}_3\text{COO})]$ (14)の分子構造.

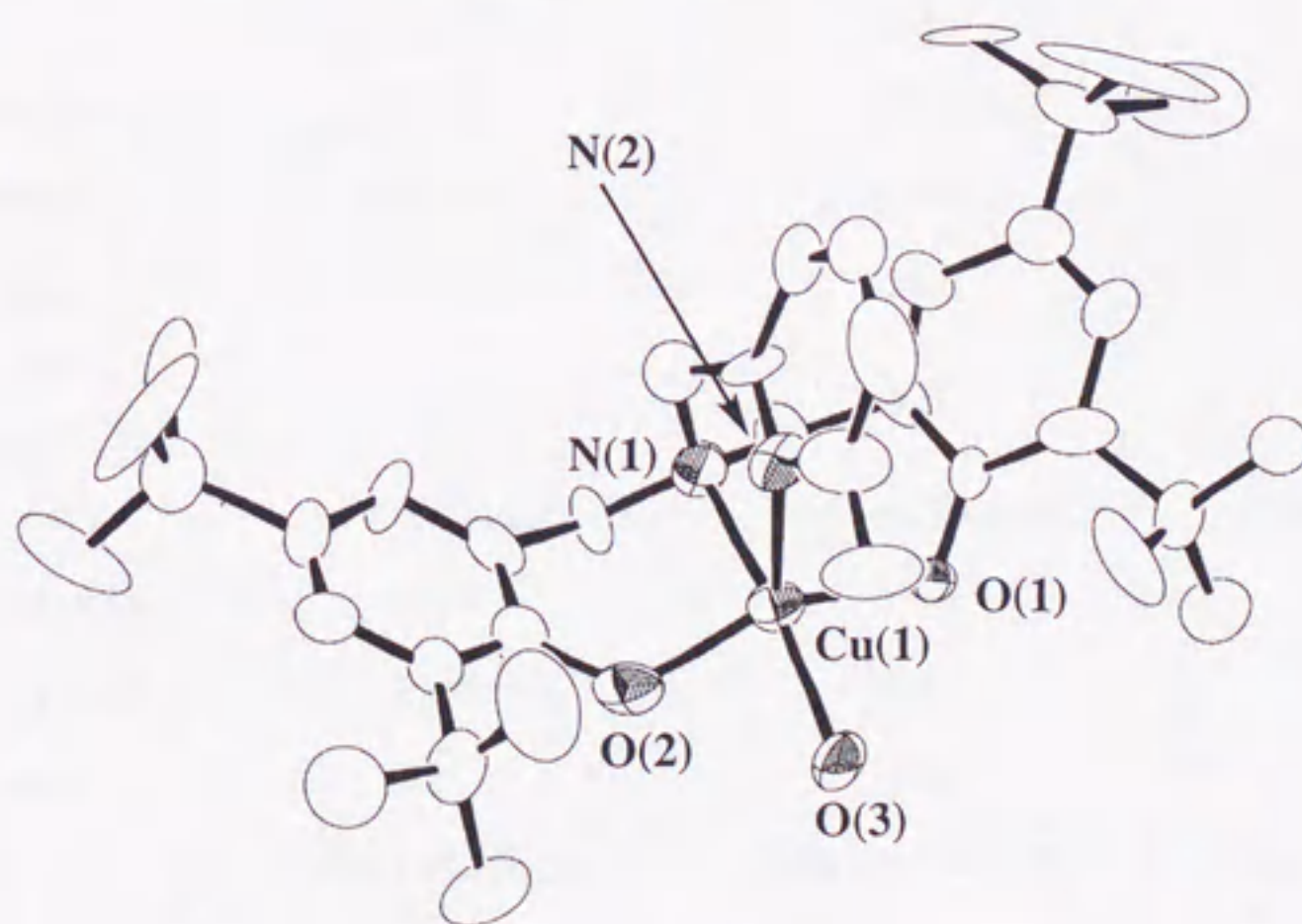


図3-3. $[\text{Cu}(\text{tbu}_2\text{L2mepy})(\text{H}_2\text{O})]$ (15)の分子構造.

表3-1 銅錯体14, 15, 16の結晶学的データ

	14	15	16
Formula	$\text{Cu}_2\text{C}_{76}\text{H}_{112}\text{O}_9\text{N}_4\text{Cl}$	$\text{CuC}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{N}_2$	$\text{CuC}_{35}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$
Formula weight	1350.82	639.40	666.25
Color	dark brown	greedark brownn	green
Crystal size / mm	0.15 X 0.15 X 0.03	0.15 X 0.10 X 0.03	0.20 X 0.15 X 0.03
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$Pbcn$	$P2_1/a$
$a / \text{\AA}$	26.782(4)	20.543(3)	18.054(4)
$b / \text{\AA}$	10.672(2)	14.809(2)	12.712(7)
$c / \text{\AA}$	26.819(3)	25.848(6)	18.341(4)
$\alpha / \text{deg.}$	—	—	—
$\beta / \text{deg.}$	94.33(1)	—	116.00(1)
$\gamma / \text{deg.}$	—	—	—
$V / \text{\AA}^3$	7643(2)	7863(4)	3783(2)
Z	4	8	4
μ / cm^{-1}	12.39	10.51	23.35
$F(000) / e$	3112.00	2552.00	2256.00
Scan method	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$
$2\theta_{\text{max}} / \text{deg.}$	136.3	136.2	120.6
Scan speed / deg. min^{-1}	16.0	4.0	8.0
Scan range / deg.	$1.78+0.30\tan\theta$	$1.63+0.30\tan\theta$	$1.84+0.30\tan\theta$
No. reflections obsd.	14012	8334	5357
No. reflections used	8230	7027	4926
No. variables	821	412	380
R^a	0.074(I>2.00 σ (I))	0.087(I>2.00 σ (I))	0.069 (I>2.00 σ (I))
R_w^a	0.085(I>2.00 σ (I))	0.127(I>2.00 σ (I))	0.107 (I>2.00 σ (I))

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

表3-2 銅錯体17, 19の結晶学的データ

	17	19
Formula	$\text{CuC}_{36}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	$\text{Cu}_2\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_{13}\text{N}_8\text{Cl}_2$
Formula weight	525.02	1072.90
Color	green	dark brown
Crystal size / mm	0.15 X 0.15 X 0.03	0.15 X 0.10 X 0.03
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P-1$	$P2_1/n$
$a / \text{\AA}$	13.865(4)	19.781(2)
$b / \text{\AA}$	16.048(5)	11.874(3)
$c / \text{\AA}$	10.378(5)	20.110(2)
$\alpha / \text{deg.}$	98.69(5)	—
$\beta / \text{deg.}$	104.67(4)	101.869(7)
$\gamma / \text{deg.}$	112.64(2)	—
$V / \text{\AA}^3$	1980(1)	4622(1)
Z	2	4
μ / cm^{-1}	20.47	28.70
$F(000) / e$	968.00	2128.00
Scan method	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$
$2\theta_{\text{max}} / \text{deg.}$	136.2	120.1
Scan speed / deg. min^{-1}	4.0	4.0
Scan range / deg.	$1.84+0.30\tan\theta$	$1.00+0.30\tan\theta$
No. reflections obsd.	6109	7500
No. reflections used	5791	3874
No. variables	407	596
R^a	0.083(I>2.00 σ (I))	0.057(I>3.00 σ (I))
R_w^a	0.128(I>2.00 σ (I))	0.042(I>3.00 σ (I))

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

表3-3 銅錯体 **14**, **15**の銅周りの結合長と結合角

14		15		
結合長 / Å				
Cu(1)–O(1)	1.883(4)	1.885(5)	Cu(1)–O(1)	1.907(6)
Cu(1)–O(2)	2.418(5)	2.386(5)	Cu(1)–O(2)	1.959(5)
Cu(1)–O(3)	1.956(4)	1.966(4)	Cu(1)–O(3)	2.038(5)
Cu(1)–N(1)	2.002(5)	2.009(6)	Cu(1)–N(1)	2.315(7)
Cu(1)–N(2)	2.042(5)	2.043(5)	Cu(1)–N(2)	2.039(6)
結合角 / deg.				
O(1)–Cu(1)–O(2)	109.6(2)	106.4(2)	O(1)–Cu(1)–O(2)	158.3(3)
O(1)–Cu(1)–O(3)	88.5(2)	88.7(2)	O(1)–Cu(1)–O(3)	82.9(3)
O(1)–Cu(1)–N(1)	159.6(2)	163.0(2)	O(1)–Cu(1)–N(1)	105.7(3)
O(1)–Cu(1)–N(2)	94.5(2)	93.9(2)	O(1)–Cu(1)–N(2)	93.8(3)
O(2)–Cu(1)–O(3)	95.0(2)	94.0(2)	O(2)–Cu(1)–O(3)	86.4(3)
O(2)–Cu(1)–N(1)	90.5(2)	90.3(2)	O(2)–Cu(1)–N(1)	95.5(3)
O(2)–Cu(1)–N(2)	86.6(2)	87.1(2)	O(2)–Cu(1)–N(2)	94.1(3)
O(3)–Cu(1)–N(1)	93.1(2)	93.4(2)	O(3)–Cu(1)–N(1)	107.2(3)
O(3)–Cu(1)–N(2)	175.9(2)	176.8(2)	O(3)–Cu(1)–N(2)	171.4(3)
N(1)–Cu(1)–N(2)	83.2(2)	83.5(2)	N(1)–Cu(1)–N(2)	81.4(3)

3-3-2 塩化銅(II)と配位子H₂tbu₂L2との反応

フェノキシラジカル種の安定性は平面位のドナー性で大きく変化することを2章で述べた。そこで**14**の酢酸イオンのかわりに塩化物イオンを用いることでフェノキシラジカル種の安定化を試みた。配位子H₂tbu₂L2と塩化銅(II)を空气中、CH₂Cl₂/CH₃CNの混合溶媒を用いて1週間放置後メタノールを加えたところ緑色結晶**16** (15%)を得た。結晶構造解析の結果、**14**とは大きく異なり配位子内のふたつのフェノールがラジカルカップリングしたdi(phenyl)ether骨格¹³を有する錯体種であった(図3-4)。また、**16**を得た反応溶液からはサリチルアルデヒド(75%)と2級アミン(75%)が存在し、配位子H₂tbu₂L2はほとんど存在しなかった。さらに、配位子H₂tbu₂L2と塩化銅(II)をCH₂Cl₂/CH₃CN中で反応させた直後、ヘキサンを加えたところ、緑色の結晶**17**を得た。構造解析の結果、**17**は配位子の分解は進行しておらず、フェノールが配位していないピリジン、3級アミン、そしてふたつの塩化物イオンが配位している構造を有していた

(図3-5)。17をCH₃CNに溶かし空気中で1週間放置した後、メタノールを加えても緑色結晶16(8%)を得た。

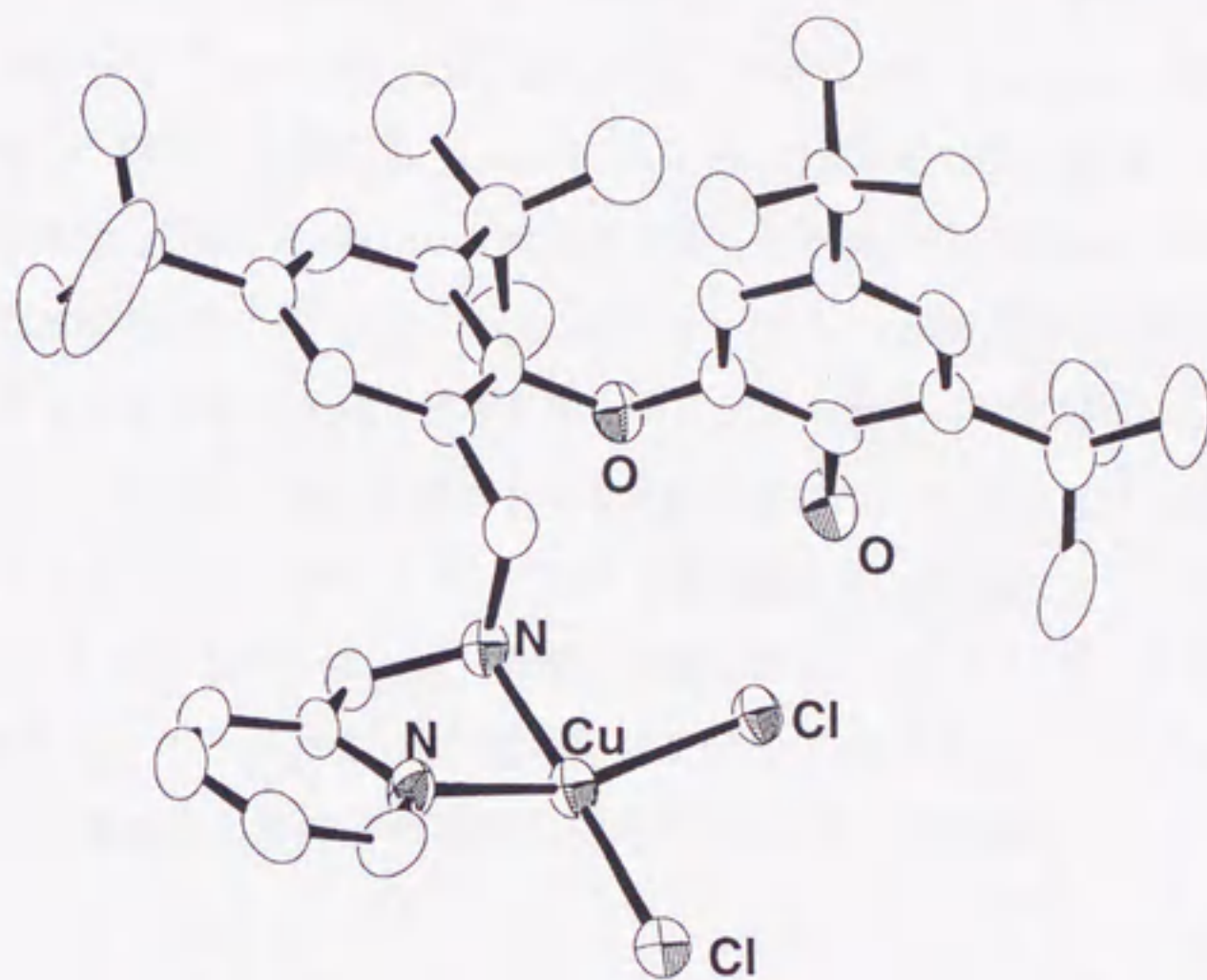


図3-4. [Cu(Htbu₂L₂-dec)Cl₂](16)の分子構造.

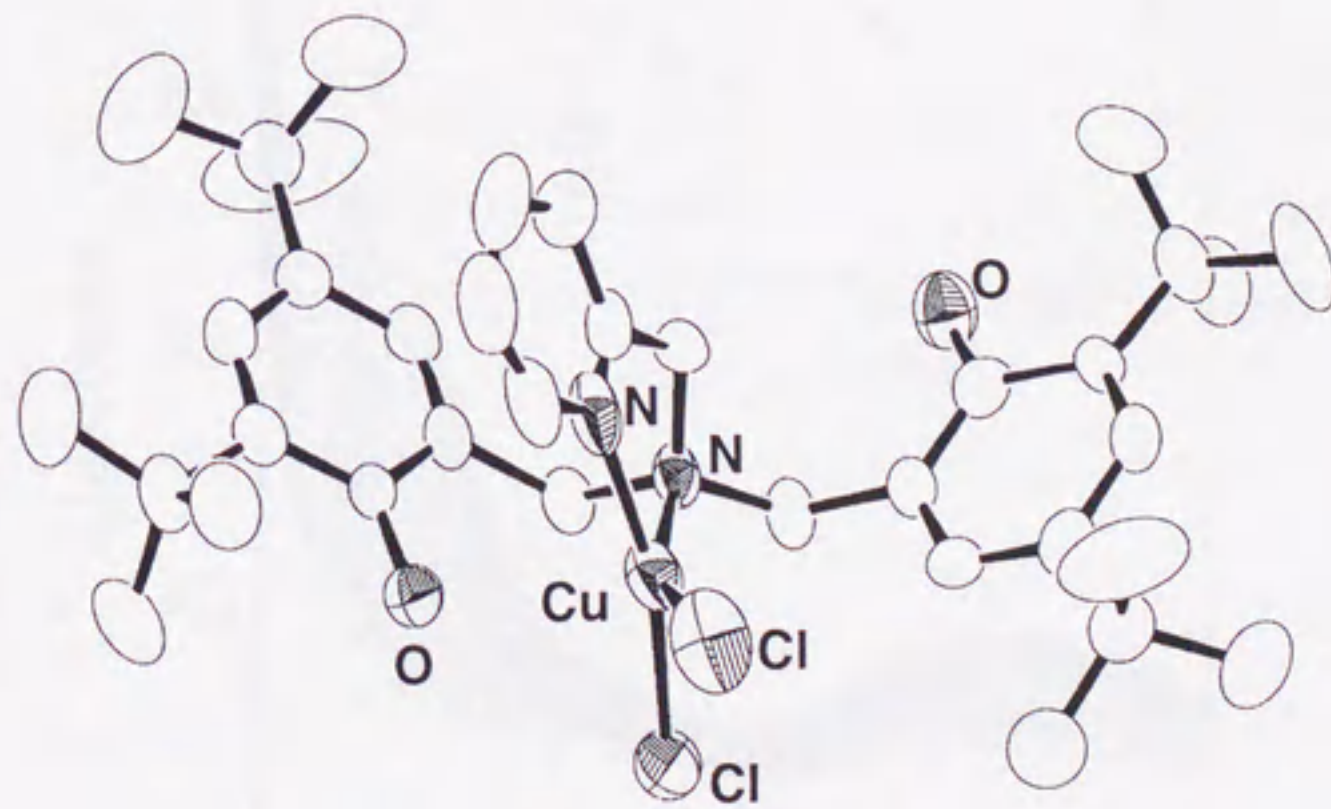


図3-5. [Cu(H₂tbu₂L₂)Cl₂](17)の分子構造.

3-3-3 過塩素酸銅(II)と配位子 H_2tbu_2L2 との反応

配位子 H_2tbu_2L2 と過塩素酸銅(II)を空气中、 CH_2Cl_2/CH_3CN の混合溶媒を用いて反応させたところ、最初、緑色に変化し、この緑色溶液は時間経過とともに退色し、無色結晶が析出した。この白色結晶は元素分析、IRから $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ と判明した。この反応を $-20^\circ C$ で吸収スペクトルを用い追跡した結果、混合直後、 $\lambda_{max} = 400\text{ nm}$ に強い吸収帯を観測したが、時間の経過とともに一次で減衰し $\lambda_{max} = 400\text{ nm}$ の吸収帯は完全に消滅した(図3-6)。このときの反応速度は $k_{obs} = 1.28 \pm 0.07 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 12\text{ min.}$)であった。この緑色溶液は77KでESR不活性であり、これまでのラジカル種と同様な性質を有することから緑色の化学種はフェノキシルラジカル種と同定した。この反応は窒素雰囲気下でも反応が進行し、 $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ を得ることから不均化反応であると推定した。また、反応終了後は配位子 H_2tbu_2L2 がサリチルアルデヒド(15%)と2級アミン(15%)に分解しさらに、非常に微量ながら、16の配位子(< 1%)を確認した。これらの反応はフェノキシルラジカル種の生成を示唆しており、これらの事実は配位子 H_2tbu_2L2 と過塩素酸銅(II)との反応が不均化反応¹⁴⁻¹⁵であることを示唆している(スキーム1)。

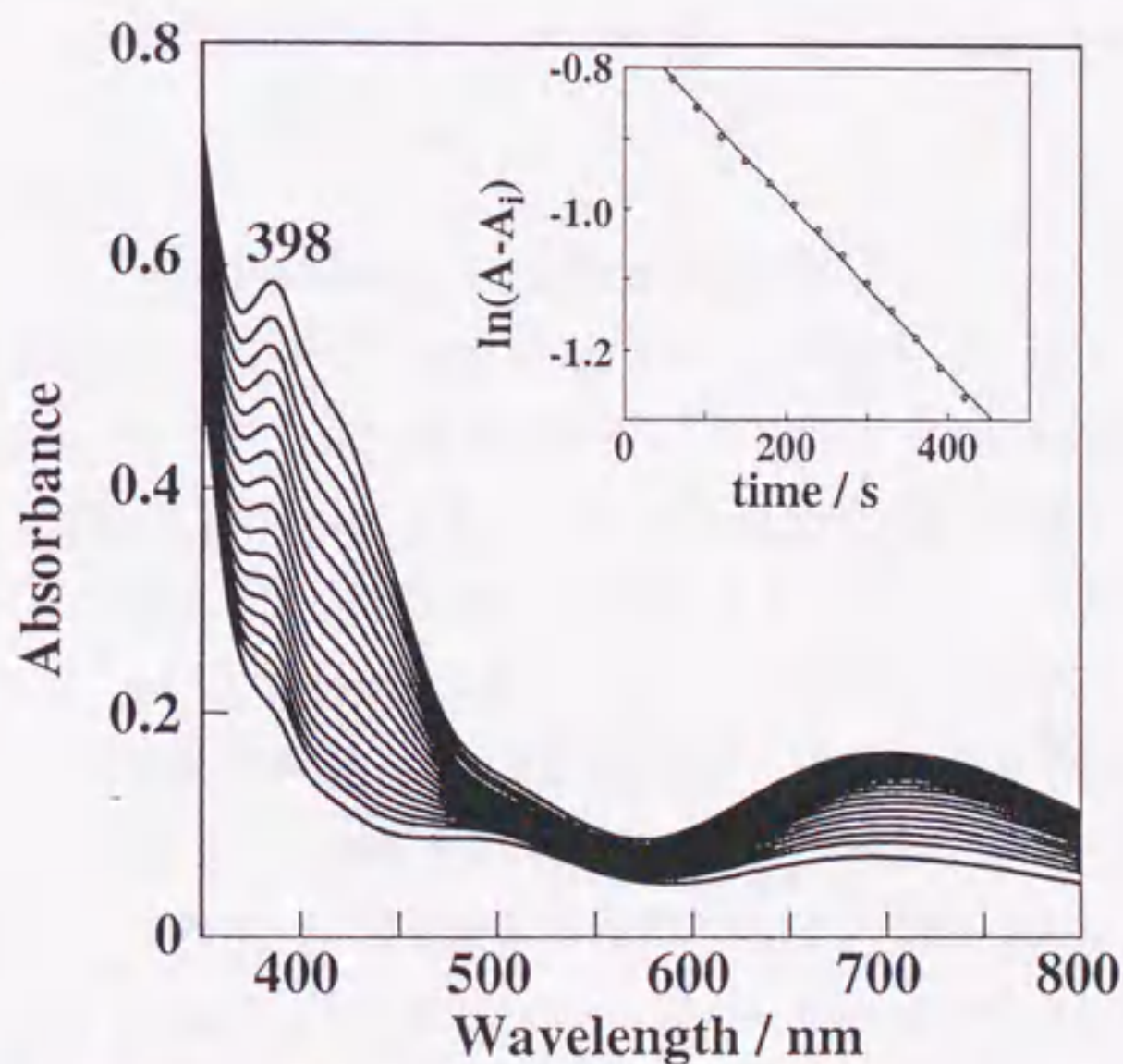
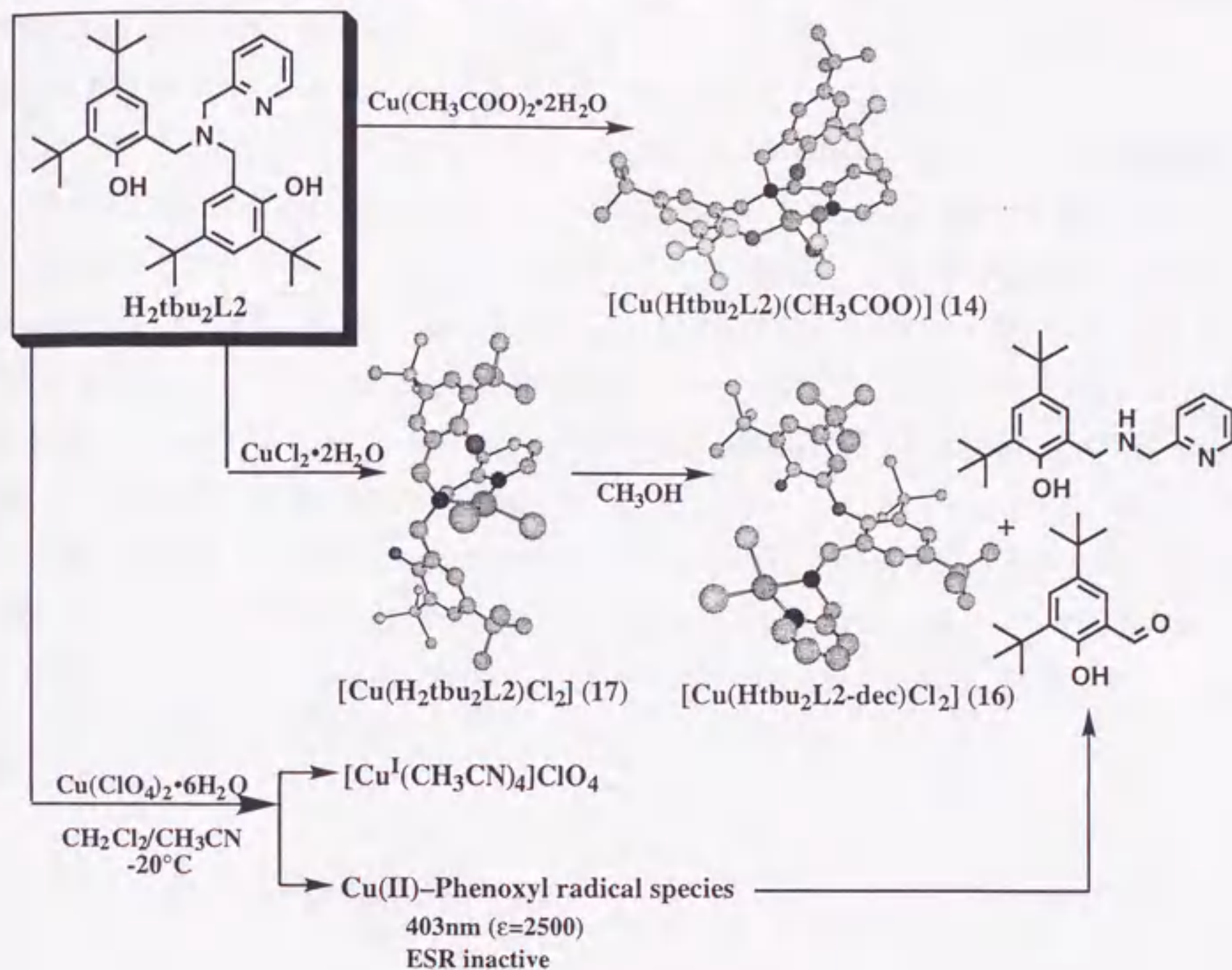


図3-6. H_2tbu_2L2 と過塩素酸銅との反応で得られた緑色溶液の吸収スペクトルの時間変化。

スキーム1 配位子H₂tbu₂L₂と銅(II)イオンとの反応



3-3-4 メトキシ、メチルチオ基誘導体と過塩素酸銅(II)との反応

上記の不均化反応を用いて配位子H₂MeOtbuL₂imまたはH₂MeStbuL₂と過塩素酸銅(II)をCH₃CN中で反応させたところ、MeOtbuL₂imは赤色に(図3-7)、MeStbuL₂は緑色に変化した。このとき析出する[Cu(CH₃CN)₄]ClO₄を除いた後、溶液を-20°Cで数日放置したところ赤色の微結晶**18**を得た。**18**の反射スペクトルは475 nmに吸収極大を示した。また**18**は77 KにおいてESR不活性種であり、-20°CでのNMRスペクトルはいわゆる反磁性領域のみシグナルを観測すること、そして3Kからの磁化率の温度変化を観測できず、室温での磁化率は0であることから反磁性種であることが明らかとなった(図3-8)。また、アセトニトリル中で**18**は478 nm($\epsilon = 4500$)の吸収帯を有し、銅錯体**9**や、亜鉛錯体**13**のラジカル種と同様な吸収帯、ラマンバンド(図3-9)を示した。さらに、**18**のCVはレストポテンシャル(0.46V)の低電位側に可逆な酸化還元波($E_{1/2} = 0.34$ V)を観測した(図3-10)。0Vでの電解還元を行ったところ、この還元は約

1電子過程であり、450 nm ($\epsilon = 500$)の吸収帯を示す化学種に変化した(図3-7)。また単核銅(II)錯体に特徴的なESRシグナルを示した($g_{\parallel} = 16.97$, $g_{\perp} = 2.03$, $|A_{\parallel}| = 16.97$ mT) (図3-11)。以上のことから**18**はメトキシフェノラートが1電子酸化されたラジカル種であり、フェノラートが(もしくはフェノキシラジカルが)架橋した二核錯体 $[\text{Cu}_2(\text{MeOtbuL2im})_2](\text{ClO}_4)_2$ と帰属した。一方 $\text{MeStbuL2-Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 系は444 nm ($\epsilon = 2500$)、632 nm ($\epsilon = 2000$)の吸収帯を有し、GOaseに非常に類似した吸収帯を示した¹⁻²。**18**のアセトニトリル中、室温での減衰速度は $k_{\text{obs}} = 3.98 \pm 0.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (半減期 29 min.) であり、**18**は軸配位子とカウンターアニオンが異なる3N1O型錯体**9**のラジカル種に比べ不安定化していた(図3-12)。しかし、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ - MeStbuL2 system はアセトニトリル中、 -20°C での減衰速度は $k_{\text{obs}} = 1.69 \pm 0.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (半減期 5分) であり、非常に不安定で単離することができなかった。**18**、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ - MeStbuL2 systemの減衰はともに可視部の吸収帯が完全に消失し、 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ を生成した。また**18**は3-メトキシサリチルアルデヒドと*t*-ブチルフェノールを有する2級アミンに分解され、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ - MeStbuL2 systemからは3-メチルチオサリチルアルデヒドと*t*-ブチルフェノールを有する2級アミンに分解された(スキーム2)。

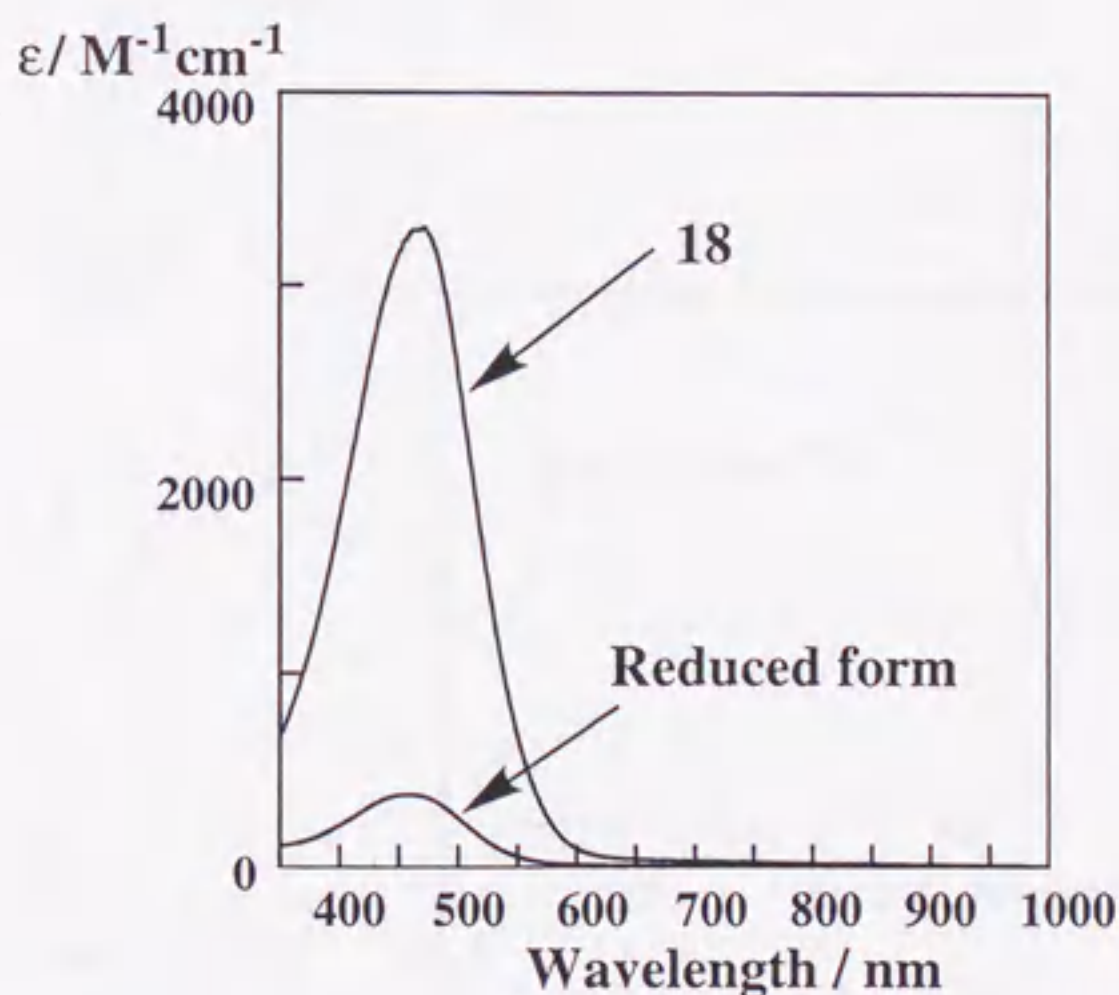


図3-7 **18**とその1電子還元体の吸収スペクトル。

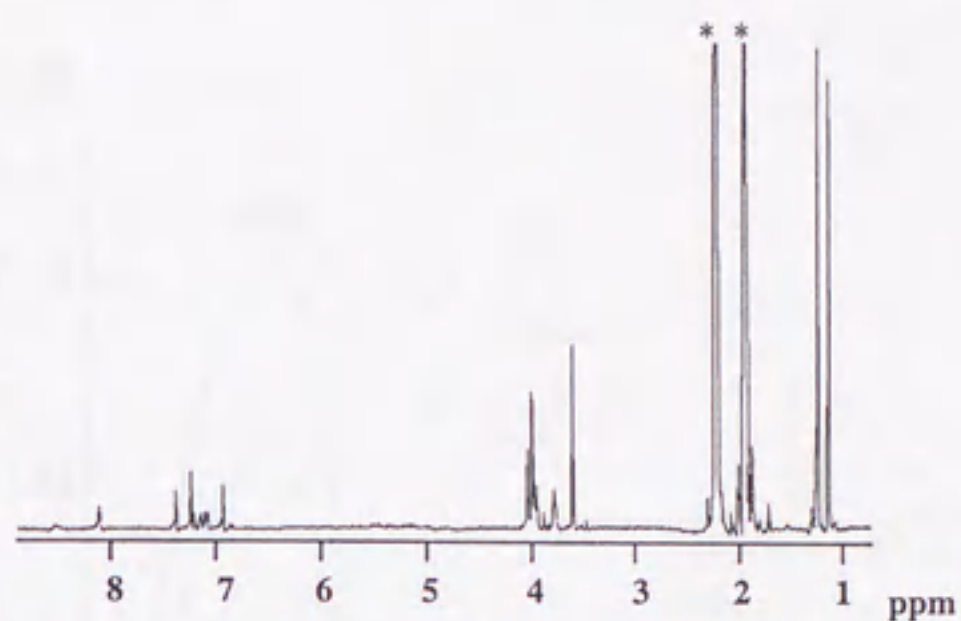


図3-8 18のNMRスペクトル (CD₃CN, -20°C) .

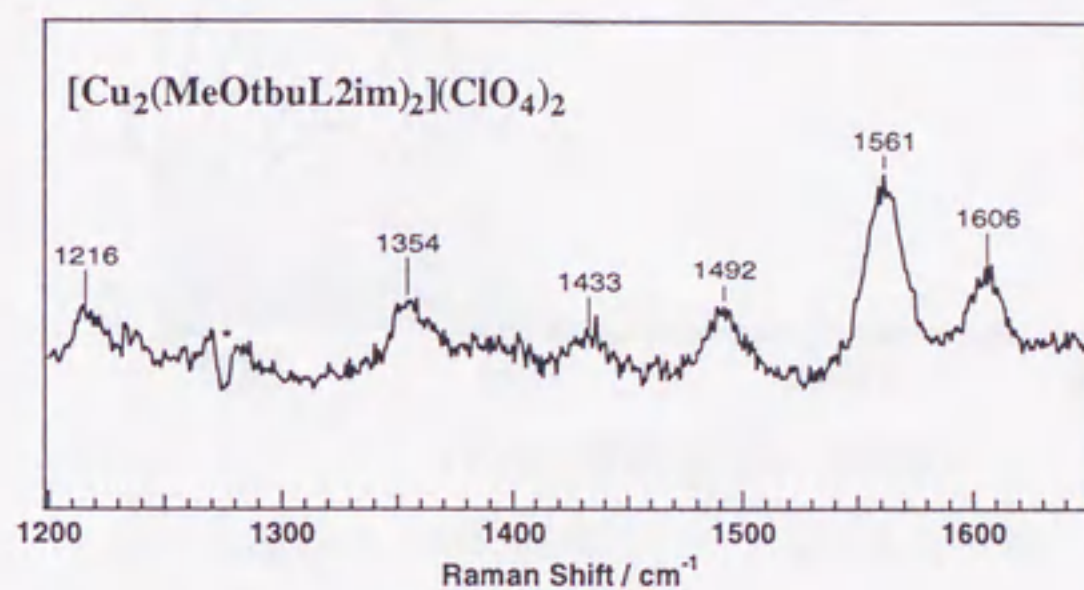


図3-9 18の共鳴ラマンスペクトル.



図3-10 18のサイクリックボルタモグラム.

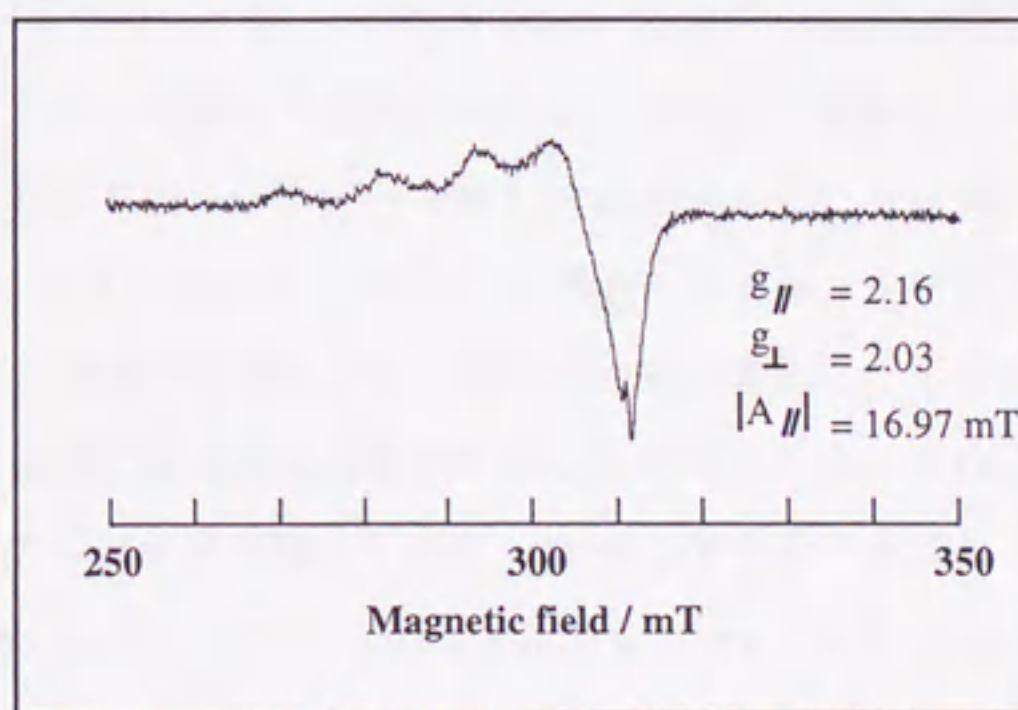


図3-11 18の還元体のESRスペクトル.

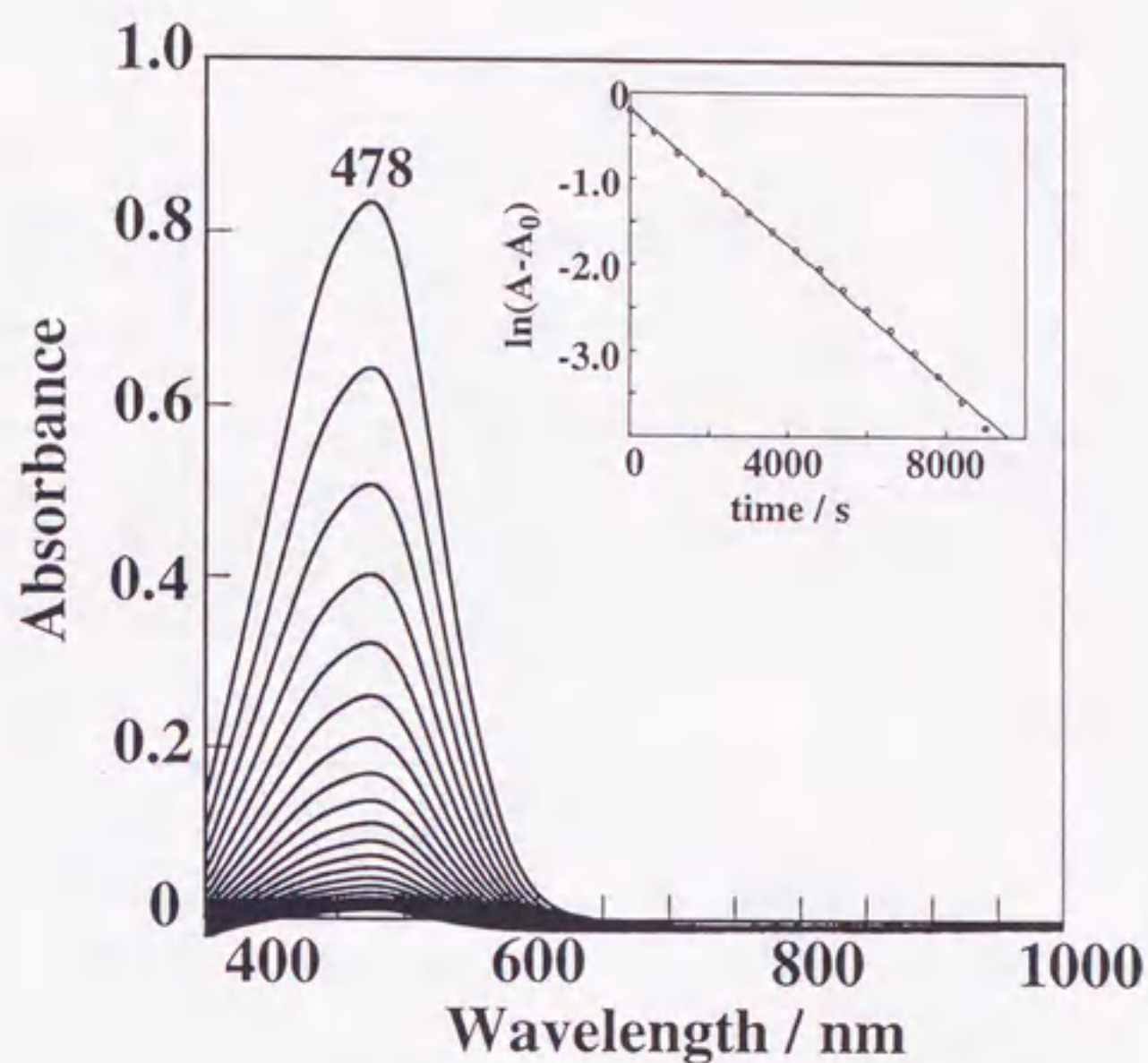


図3-12. 18の吸収スペクトルとその分解.

18のアセトニトリル溶液にカリウム-*t*-ブトキシドを1等量加えると瞬時に濃赤色が消失し無色透明に変化した。しかしながら、ナトリウムエトキシドを1等量加えても濃赤色は瞬時には消失せず、ゆっくり消失した。この反応をさらに詳しく追跡するため、空气中、20%のナトリウムエトキシドまたはトリエチルアミンが存在するエタノール中で反応させたところ、系内にはアセトアルデヒドが生成しており、100分後には錯体に対して1.5等量のアセトアルデヒドが検出された(図3-13)¹⁶⁻²⁰。しかしながら時間の経過とともに配位子由来と考えられるホルムアルデヒドも検出され、したがってこの反応では分解反応も進行すると考えられる。また、窒素雰囲気下で反応させたところ、ホルムアルデヒドは検出されず、70%のアセトアルデヒドが検出された。空气中での反応終了後、18は3-メトキシサリチルアルデヒドと*t*-ブチルフェノールを有する2級アミン、そしてビフェニルエーテル骨格を有する16に類似した化学種に分解されていた。このようなアルコールの酸化は $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-}t\text{bu}_2\text{L}_2$ system では反応せず、アセトアルデヒドは検出することができなかった(スキーム2)¹⁰。

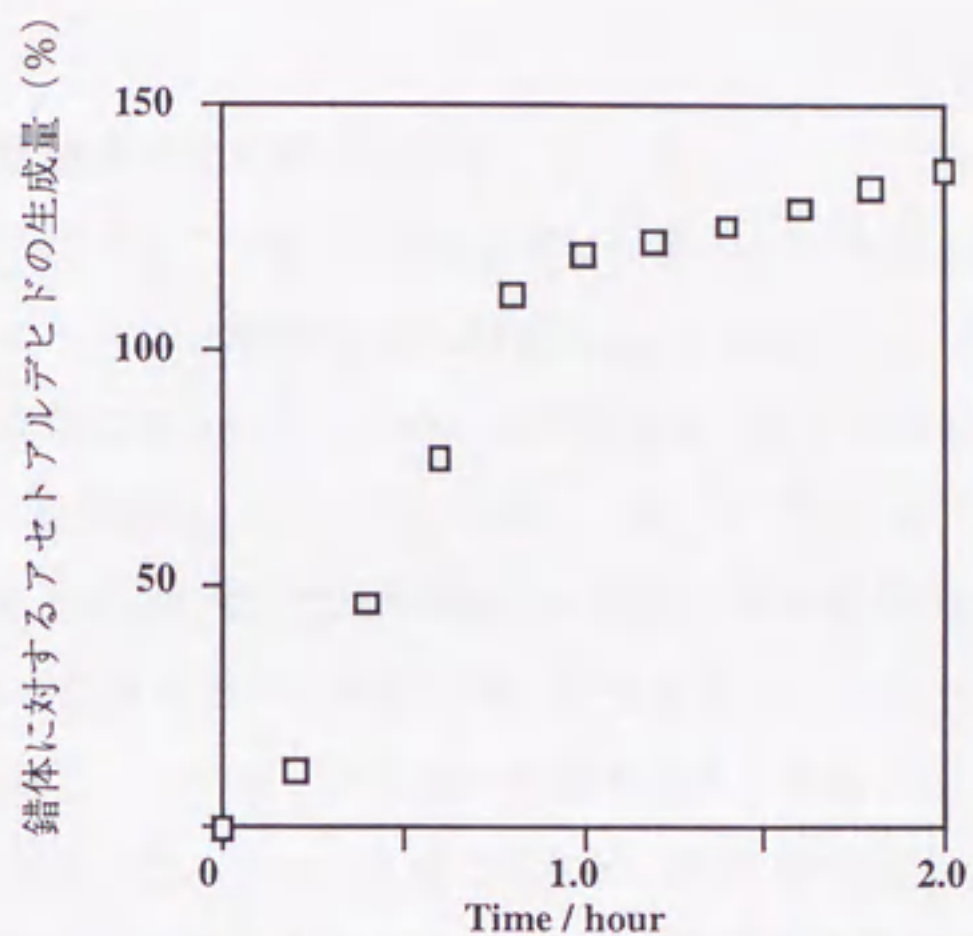
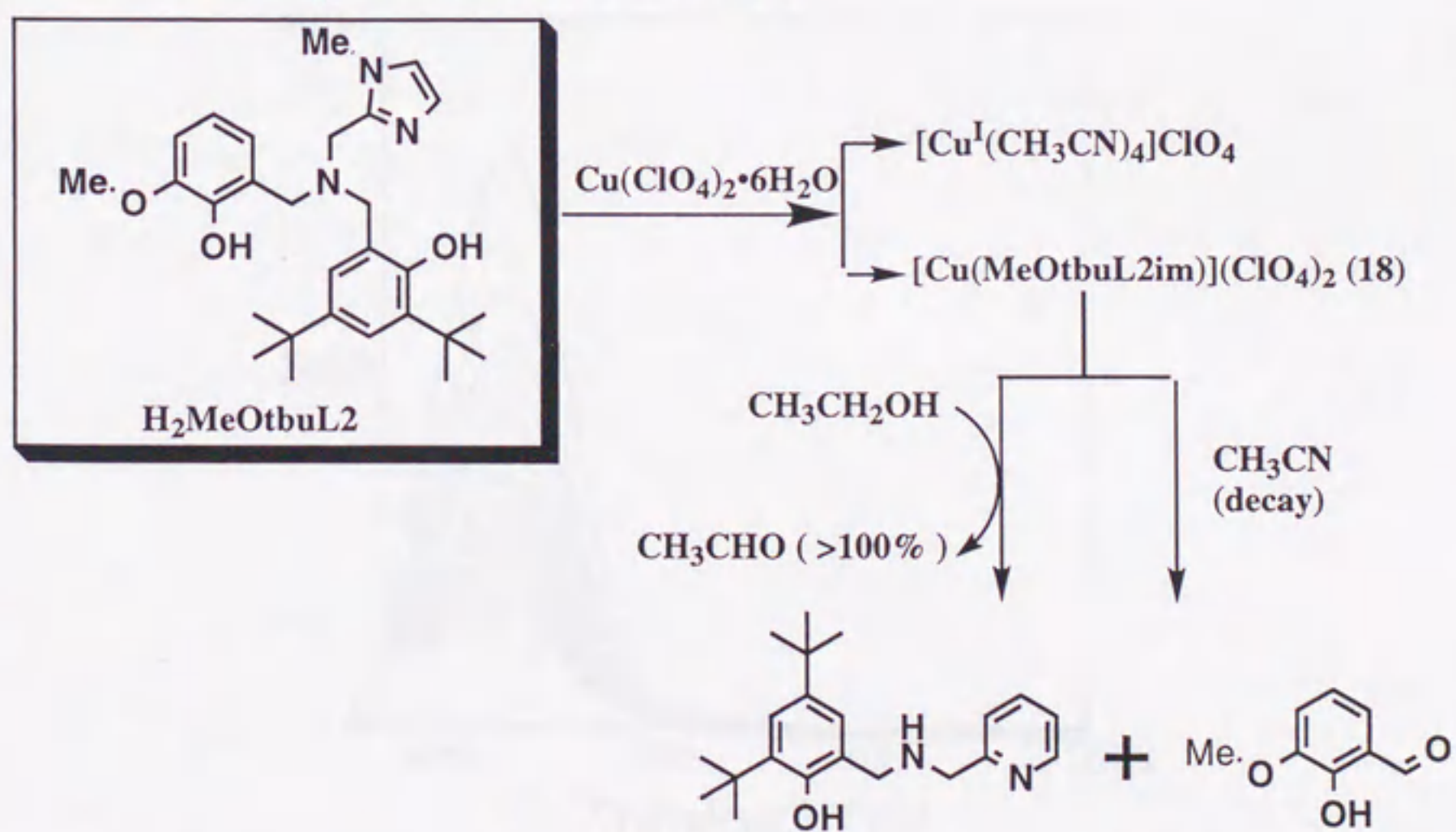


図3-13 18のエタノールに対する酸化能.

スキーム2 配位子H₂MeOtbuL2と銅イオンとの反応



3-3-5 3N1O型配位子による不均化反応

上記に示した不均化反応が2N2O型配位子に特徴的なものかを調べるため3N1O型配位子を用いて検討したところ、3N1O型配位子 $\text{MeOL}(\text{im})_2$ と $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ をアセトニトリル中で反応させることで溶液は赤色に変化した。このときの吸収スペクトルは457nm($\epsilon=5000$)の吸収極大を有し銅錯体**9**、**18**や、亜鉛錯体**13**のラジカル種と一致した(図3-14)。この溶液は 77 K においてESR不活性種であり、-20 °C で24時間後には特徴的な吸収帯が完全に消失し、無色透明な溶液に変化した。**18**の生成反応のときと同様、混合直後すぐに $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ が白色結晶として析出した。しかし、このラジカル種は単離できず、またフェノラート架橋の2核錯体も単離することができなかった。また、2章で化学的、電気化学的酸化による安定なフェノキシラジカルの生成に成功した配位子 $\text{MeOL}(\text{im})(\text{mepy})$ を過塩素酸銅(II)と反応させたが、不均化反応は進行せず、二核銅(II)錯体 $[\text{Cu}_2(\text{MeOL}(\text{im})(\text{Mepy}))_2](\text{ClO}_4)_2$ (**19**)が褐色結晶として析出した(図3-15)。

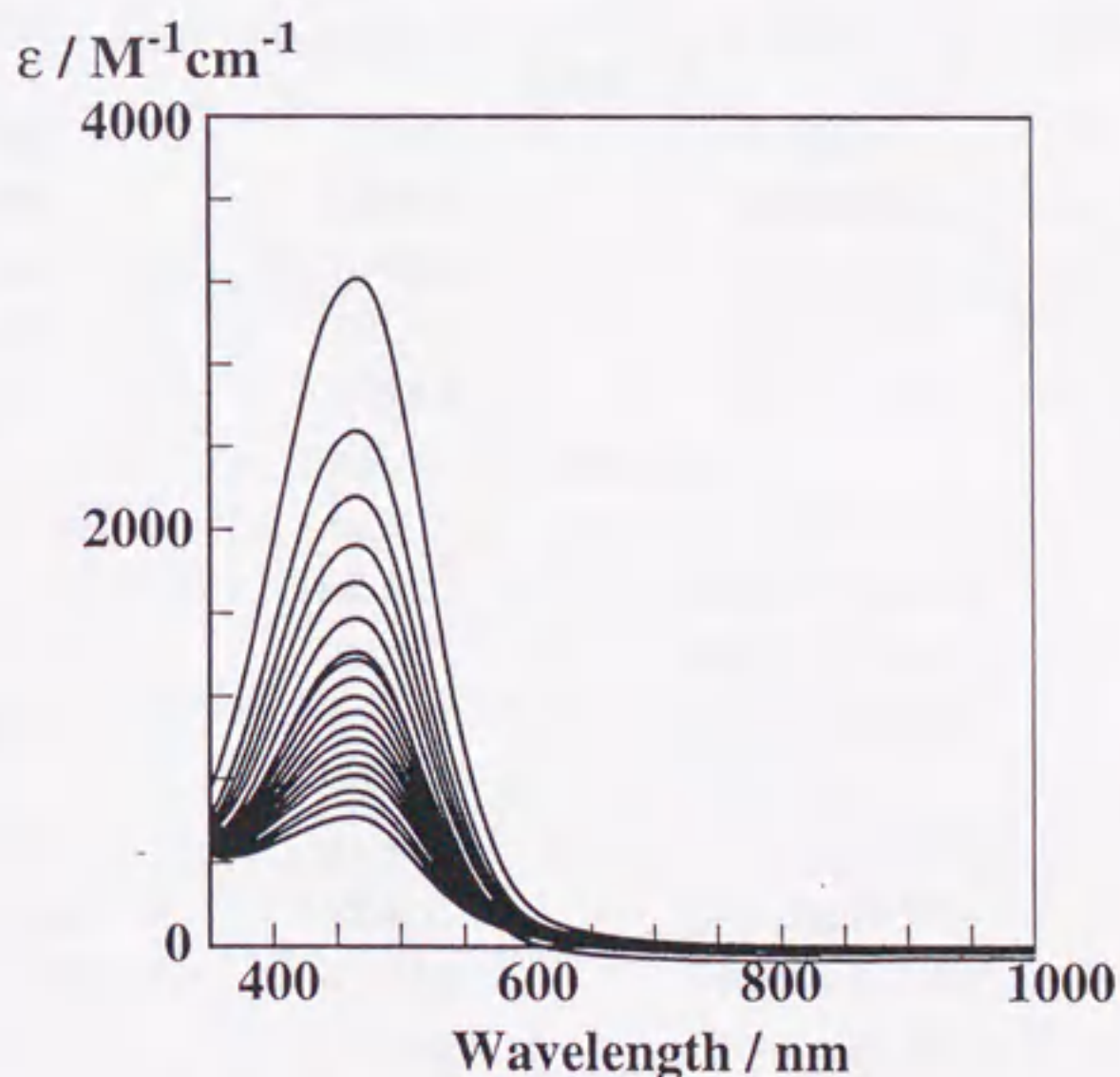


図3-14. $\text{MeOL}(\text{im})_2$ と過塩素酸銅(II)との反応.

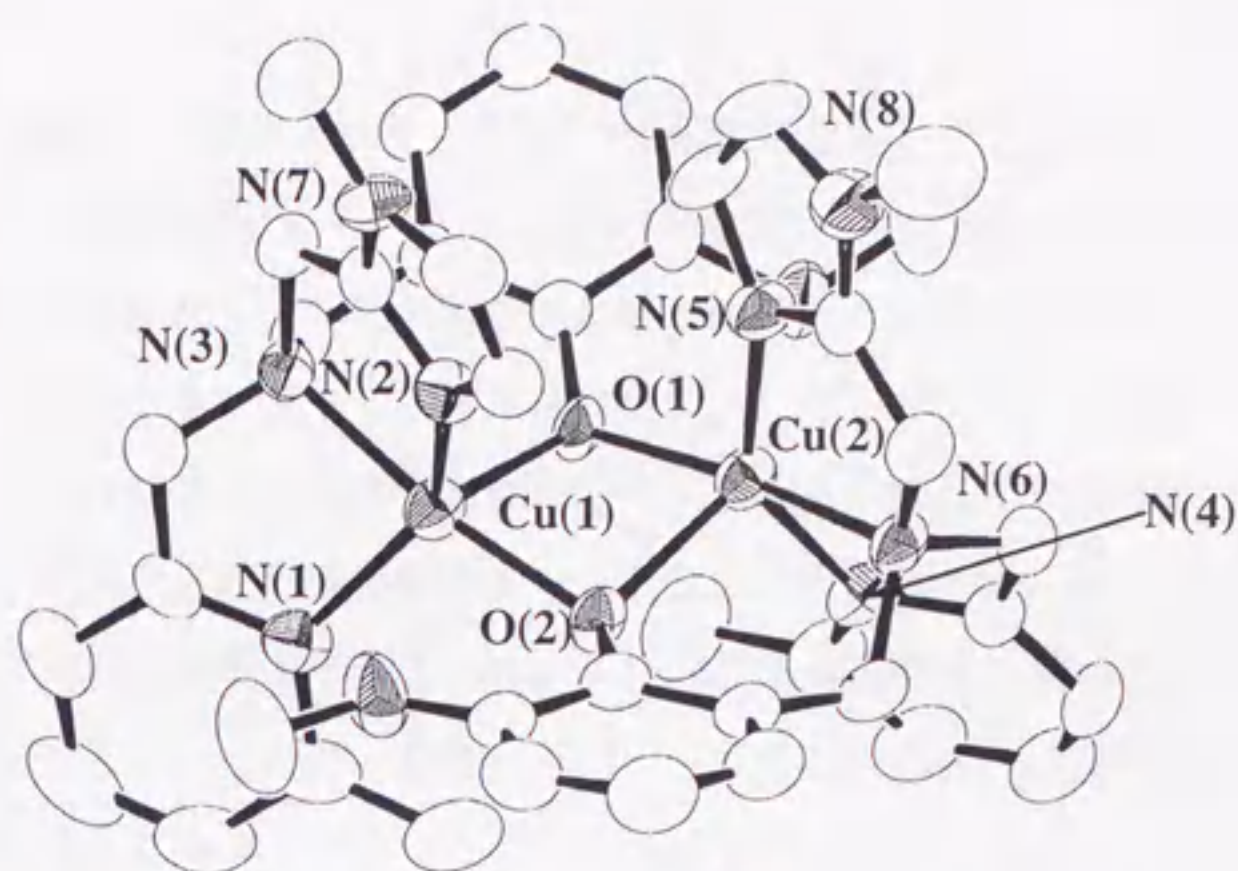


図3-15. 二核銅(II)錯体 $[\text{Cu}_2(\text{MeOL}(\text{im})(\text{Mepy}))_2](\text{ClO}_4)_2$ (19)の分子構造.

表3-4 銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{MeOL}(\text{im})(\text{Mepy}))_2](\text{ClO}_4)_2$ (19)の銅周りの結合長と結合角

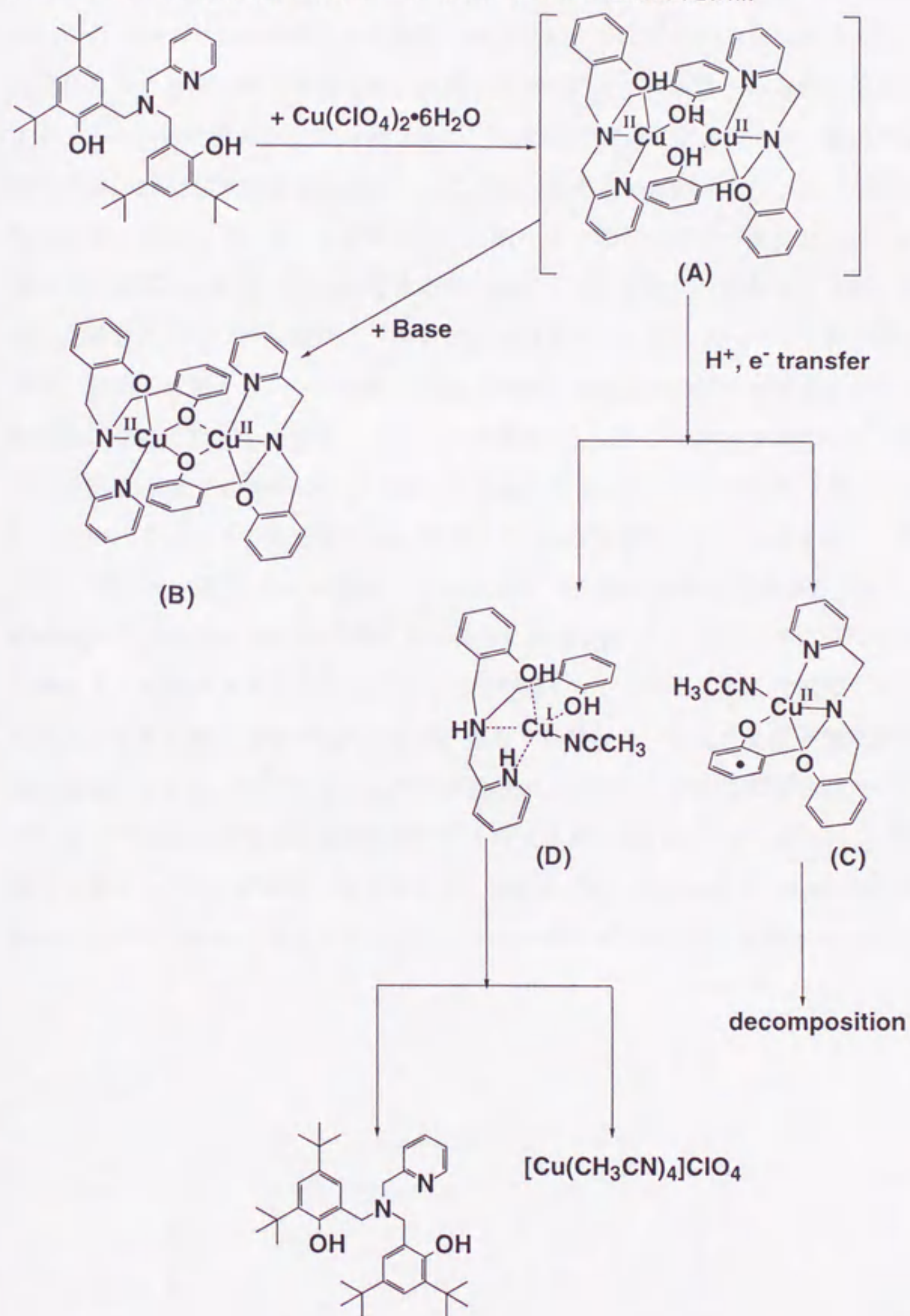
19			
結合長 / Å			
Cu(1)–O(1)	2.198(5)	Cu(2)–O(2)	2.203(5)
Cu(1)–N(1)	2.090(6)	Cu(2)–N(4)	2.098(7)
Cu(1)–N(2)	1.990(6)	Cu(2)–N(5)	1.980(6)
Cu(1)–N(3)	2.053(6)	Cu(2)–N(6)	2.051(6)
Cu(1)–O(2)	1.953(4)	Cu(2)–O(1)	1.943(5)
結合角 / deg.			
O(1)–Cu(1)–O(2)	80.2(2)	O(1)–Cu(2)–O(2)	80.2(2)
O(1)–Cu(1)–N(1)	105.5(2)	O(2)–Cu(2)–N(4)	107.2(2)
O(1)–Cu(1)–N(2)	109.8(2)	O(2)–Cu(2)–N(5)	107.8(2)
O(1)–Cu(1)–N(3)	90.1(2)	O(2)–Cu(2)–N(6)	90.1(2)
N(1)–Cu(1)–N(2)	141.0(3)	N(4)–Cu(2)–N(5)	141.1(3)
N(1)–Cu(1)–N(3)	81.5(2)	N(4)–Cu(2)–N(6)	80.7(2)
N(2)–Cu(1)–N(3)	82.4(3)	N(5)–Cu(2)–N(6)	82.9(2)
O(2)–Cu(1)–N(1)	104.8(2)	O(1)–Cu(2)–N(4)	105.1(2)
O(2)–Cu(1)–N(2)	97.1(2)	O(1)–Cu(2)–N(5)	97.0(2)
O(2)–Cu(1)–N(3)	169.5(2)	O(1)–Cu(2)–N(6)	169.8(2)
Cu(1)–O(1)–Cu(2)	95.3(2)	Cu(1)–O(2)–Cu(2)	94.9(2)

3-4 考察

GOaseに非常に類似した錯体を取りうる2N2O型配位子を用いることでアセトニトリル中では酢酸銅(II)を除いて不均化反応が起こり、過塩素酸銅を用いた場合、 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ とフェノキシラジカル種が生成することが明らかとなった。この反応は3N1O型配位子でも進行し、ふたつの窒素ドナーが大きい場合にのみ反応は進行し、2章で化学的、電気化学的酸化によるフェノキシラジカルの生成に成功した配位子を用いても不均化反応は進行しなかった。これらの結果はフェノールを含む三脚型配位子の、すべての配位基が強い場合には銅(II)-フェノラート種が不安定であることを意味している。不均化反応の条件は2個のフェノールが銅に配位できることが必要である。したがってフェノールが配位していない17や化学量論的にふたつのフェノールのうちひとつをフェノラートとして配位させることで錯体1の類似体として14は安定に単離することができる。また脱プロトン化した tBu_2L_2 と過塩素酸銅(II)の反応系からはフェノラート架橋した二核錯体が単離できることから、プロトンの存在が重要な因子であると考えられる。

以上のことから不均化によるフェノキシラジカル生成の反応機構は次のようになると考えられる(スキーム3)。まず二核錯体(A)が形成する。このとき19のような二核錯体を形成するがフェノラートとは異なり、プロトンが水素結合のような相互作用をしていると考えられる。このとき最初から配位子をフェノラートアニオンとして反応させた場合、容易に2核化し、*di-m-phenoxo*錯体(B)が生成する。このプロトンが相互作用した二核フェノラート錯体は不安定であり、プロトンは電子移動と共に一方のサイトに移動する。脱プロトン化が生じたサイトは高原子価銅錯体になるが、銅3価錯体は一般的に d^8 低スピン型を好み平面型になりやすい。しかし、これらの配位子は平面型をとりにくいいため、フェノラートと銅3価の間で電子移動が生じ単核の銅(II)-フェノキシラジカル種(C)が生成する。もう一方のサイトは銅1価種(D)に還元されるが、アミンやピリジンは酸化されたサイトから生じるプロトンの受容体としてはたらくため配位子がはずれ溶媒のアセトニトリルと結合し、結果的に空気に対して安定な銅1価アセトニトリル錯体が生成する。出発物質を塩化銅に変化させた場合、銅イオンと塩化物イオンの結合が比較的強いためこの反応が起こりにくく、そのため反応は非常に遅い。また不均化反応後の銅1価種は溶媒のアセトニトリルではなく塩化物イオンが配位することで酸素に対して不安定なCuClが生成し、それが再酸化され反応していない配位子と結合し、再び不均化反応を行なうことで過塩素酸銅での系とは異なりすべての配位子が酸化される。

スキーム 3 不均化反応によるフェノキシラジカル生成推定機構



今回、この不均化反応を用いることで銅(II)-フェノキシラジカル種**18**の単離に成功した。このラジカル種は二核錯体であり反磁性種であった。メトキシフェノールを含むラジカル種はジ(*t*-ブチル)フェノールと異なり反強磁性種であり、ジ(*t*-ブチル)フェノキシラジカル種より安定化されることを2章で報告した。金属イオンへのラジカル電子の非局在化は反応性に表れ、エタノールの酸化能はCuClO₄-H₂tbu₂L2 systemでアセトアルデヒドは検出することができなかったが、**29**は酸化能を有していた。この酸化能の違いは銅イオンへのラジカル電子の非局在化に大きく関係している。ラジカル電子と銅イオンの不対電子が直交している場合ラジカルと銅イオンが個別に存在しているとすることができる。エタノールがフェノキシラジカルに接近した場合そのラジカルのクエンチング反応が進行し、エタノールは1電子酸化の可能性を有する。しかし、銅イオンへの基質の接近と銅周りの環境を考慮するときエタノールとの電子移動は起こりにくい。したがってこのような場合フェノキシラジカルのクエンチング反応が進行し、銅(II)イオンの寄与は受けにくいと考えられる。さらにラジカルは銅イオンにσ結合しているため、フェノキシラジカルの電子スピン強度が最も大きいと考えられる酸素原子が銅イオン、アルキル基によって囲まれておりエタノールの攻撃が阻害されている。したがってCuClO₄-H₂tbu₂L2 systemでは反応しないと考えられる。一方メトキシフェノキシラジカル種は銅イオンの電子スピンとカップルしており銅イオンに対して歪んで配位している。フェノキシラジカルの軌道が銅のd_{x²-y²}軌道と重なりを持っているため2電子酸化が可能であると考えられる²¹。また、ラジカルとして引き抜かれるエタノールの水素原子はラジカル酸素原子の方に向いている方が反応が進行しやすいと考えられ、それはフェノキシラジカルの軌道と重なりうるということであると考えられる。逆にCuClO₄-H₂tbu₂L2 systemはそのようなことは起こりにくい。そのためメトキシフェノキシラジカル種は反応すると考えられる。

References

- 1) J. W. Whittaker, *Met. Ions Biol. Syst.*, **30**, 315 (1994).
- 2) J. W. Whittaker, in "Bioinorganic Chemistry of Copper," K. D. Karlin and Z. Tyeklár, Eds., Chapman & Hall, New York (1993), pp. 447-458.
- 3) K. Clark, J. E. Penner-Hahn, M. Whittaker, and J. W. Whittaker, *Biochemistry*, **33**, 12553 (1994).
- 4) N. Itoh, S. E. V. Phillips, K. D. S. Yadav, and P. F. Knowles, *J. Biol. Chem.*, **238**, 794 (1994).
- 5) J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 547 (1947).
- 6) N. J. Curtis and R. S. Brown, *J. Org. Chem.*, **45**, 4038 (1980).
- 7) B. S. Farah and E. E. Gilbert, *J. Org. Chem.*, **28**, 2807 (1963.)
- 8) S. Mahapatra, J. A. Halphen, and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11575 (1996)
- 9) P. L. Holland, K. R. Rodgers, J and W. B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1139 (1999).
- 10) A. Halfen, B. A. Jazdzewski, S. Mahapatra, L. M. Berreau, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8217 (1997).
- 11) A. Sokolowski, H. Leutbecher, T. Weyhermüller, R. Schnepf, E. Bothe, E. Bill, P. Hildebrandt, and K. Wieghardt, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2**, 444 (1997).
- 13) M. A. Lockwood, T. J. Blubaugh, A. M. Collier, S. Lovell, and J. M. Mayer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 225 (1999).
- 14) J. S. Thompson and J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1903 (1986).
- 15) O. Kahn, R. Prins, J. Reedijk, and J. S. Thompson, *Inorg. Chem.*, **26**, 3557 (1987).
- 16) Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, and T. D. P. Stack, *Science*, **279**, 537 (1998).
- 17) P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flöke, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 2217 (1998)
- 18) P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1095 (1999)
- 19) P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildebrandt, E. Bill, T. Weyhermüller, and K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9599 (1999).
- 20) J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., and W. B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1687 (1996).
- 21) J. Müller, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, L. Ould-Moussa, T. Glaser, and K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 616 (1998).
- 22) "International Tables for X-ray Crystallography," J. A. Ibers and W. C. Hamilton, Eds., Kynoch,

Birmingham (1974), Vol. IV.

23) "Single Crystal Structure Analysis Software," Molecular Structure Corporation, The Woodlands (1997), Version 1.8.

第4章 ニッケル(II)およびコバルト(III)-フェノキシラジカル錯体の生成と 同定

4-1 はじめに

2章では銅錯体と亜鉛錯体との比較から銅(II)-フェノキシラジカル種の同定に成功した。そして、アルキルフェノラートを用いた場合フェノキシラジカル種の安定性は亜鉛錯体、銅錯体ともに同様であり、メトキシフェノラート錯体では大きく異なることを見いだした。また、3章では二つのフェノール基を有する配位子と銅イオンとの反応において、不均化反応により銅(II)-フェノキシラジカル錯体を単離し、その錯体はエタノールの酸化能を有することが判明した。一方、これまで銅(II)、亜鉛(II)錯体のラジカル種以外の第一遷移金属で報告されている錯体は、Wieghardtらが報告した1,4,7-triazacyclononane骨格にフェノール基を有するスカンジウム(III)、鉄(III)、コバルト(III)のみであり、同じ配位子を用いたバナジウム(III)錯体を化学的、電気化学的に酸化すると中心金属イオンが酸化され、バナジウム(IV)イオンに酸化される^{1,2}。また、ニッケル(II)錯体についてはこれまで多くの1電子酸化体について報告されているが³、ほとんどがニッケル(III)錯体であり、ニッケル(II)-フェノキシラジカル種の報告はNi-ポルフィリンカチオンラジカルなどを除きなされていない⁴。この様に、ラジカル種を安定化することと中心金属イオンが酸化されることとの間に何らかの規則性があると考えられるが、明らかにされていない。そこで本章では d^8 , d^7 , d^6 電子しか持たないニッケル、コバルト錯体を用いてそのラジカルの生成能、安定性を調べることでd電子とラジカル電子との相関について詳細に検討した。さらに、これまで用いた錯体の中心金属を変えることでガラクトースオキシダーゼがなぜ活性中心に銅イオンを有するかについて考察した。

4-2 実験の部

4-2-1 試薬

特に記載がない場合には、試薬は東京化成もしくはナカライテスクより購入した試薬を用いた。溶媒については、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドは特級または一級試薬を研究室内で蒸留したものを、エーテルは一級試薬を、その他の溶媒は特級試薬を用いた。

4-2-2 錯体の合成

錯体の合成にはすべて3章までに報告した配位子を用いた。

[Ni(tbuL)(H₂O)Cl] (20)

配位子HtbuL (0.417 g, 1.00 mmol) および塩化ニッケル(II)六水和物 (0.238 g, 1.00 mmol) をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して淡青色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 61.46%, H 6.899%, N 8.039%; 計算値 (NiC₂₇H₃₈N₃O₂Cl) C 61.33%, H 8.68%, N 7.95%.

[Ni(tbuLmepy)Cl] (21)

配位子HtbuLmepy (0.431 g, 1.00 mmol) および塩化ニッケル(II)六水和物 (0.238 g, 1.00 mmol) をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して淡青色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 64.03%, H 6.993%, N 8.018%; 計算値 (NiC₂₈H₃₈N₃OCl) C 64.09%, H 6.91%, N 8.01%.

[Ni(tbuL(mepy)₂)Cl] (22)

配位子 HtbuL(mepy)₂ (0.445 g, 1.00 mmol) および塩化ニッケル(II)六水和物 (0.238 g, 1.00 mmol) をそれぞれアセトニトリル10 mlに溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して淡青色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 64.59%, H 7.148%, N 7.761%; 計算値 (NiC₂₉H₄₀N₃OCl) C 64.65%, H 7.11%, N 7.80%.

[Co(tbuL)Cl] (23)

配位子 HtbuL (0.417 g, 1.00 mmol) および塩化コバルト(II) (0.130 g, 1.00 mmol) をそれぞれアセトニトリル 10 ml に溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して濃青色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 63.10%, H 6.705%, N 8.234%; 計算値 (CoC₂₇H₃₆N₃OCl) C 63.47%, H 6.71%, N 8.22%.

[Co(tbuLmepy)Cl] (24)

配位子 HtbuLmepy (0.431 g, 1.00 mmol) および塩化コバルト(II) (0.130 g, 1.00 mmol) をそれぞれアセトニトリル 10 ml に溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して緑色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 64.31%, H 6.899%, N 7.956%; 計算値 (CoC₂₈H₃₈N₃OCl) C 64.06%, H 6.91%, N 8.00%.

[Co(tbuL(mepy)₂)Cl] (25)

配位子 HtbuL(mepy)₂ (0.445 g, 1.00 mmol) および塩化コバルト(II) (0.130 g, 1.00 mmol) をそれぞれアセトニトリル 10 ml に溶かし、これらを混合後トリエチルアミンを数滴加え、しばらく放置して褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 64.55%, H 7.001%, N 7.805%; 計算値 (CoC₂₉H₄₀N₃OCl) C 64.62%, H 7.11%, N 7.80%.

[Co(tbu₂L2)(acac)] (26)

配位子 H₂tbu₂L2 (0.545 g, 1.00 mmol) を CH₂Cl₂ 10 ml に溶かした溶液を、Co(acac)₂·2H₂O²⁰ (0.293 g, 1.00 mmol) をアセトニトリル 10 ml 溶液に混合し、しばらく放置して黒褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 70.68%, H 8.144%, N 3.987%; 計算値 (CoC₄₁H₅₈N₂O₄) C 70.27%, H 8.20%, N 4.00%.

[Co(tbu₂L2)(Ph-acac)] (27)

配位子 H₂tbu₂L2 (0.545 g, 1.00 mmol) の CH₂Cl₂ (10 ml) に溶かした溶液を、Co(Ph-acac)₂ ·

$2\text{H}_2\text{O}^{20}$ (0.541 g, 1.00 mmol)のアセトニトリル溶液(10 ml)に混合し、すぐに析出する無色結晶を濾別した後、しばらく放置して黒褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 74.27%, H 7.215%, N 3.423%; 計算値 ($\text{CoC}_{51}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_4$) C 74.25%, H 7.45%, N 3.40%.

[Co(HMeOtbuL2)(acac)]·CH₃CN (28)

窒素雰囲気下、配位子H₂MeOtbuL2 (0.545g, 1.0mmol)を10mlのCH₃CNに溶かした溶液を、Co(acac)₂·2H₂O (0.293g, 1.0mmol)のアセトニトリル溶液(10 ml)に混合し、しばらく放置して淡褐色結晶を得た。

元素分析：実測値 C 65.33%, H 6.916%, N 6.111%, 計算値 ($\text{CoC}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$) C 65.54%, H 7.03%, N 6.37%

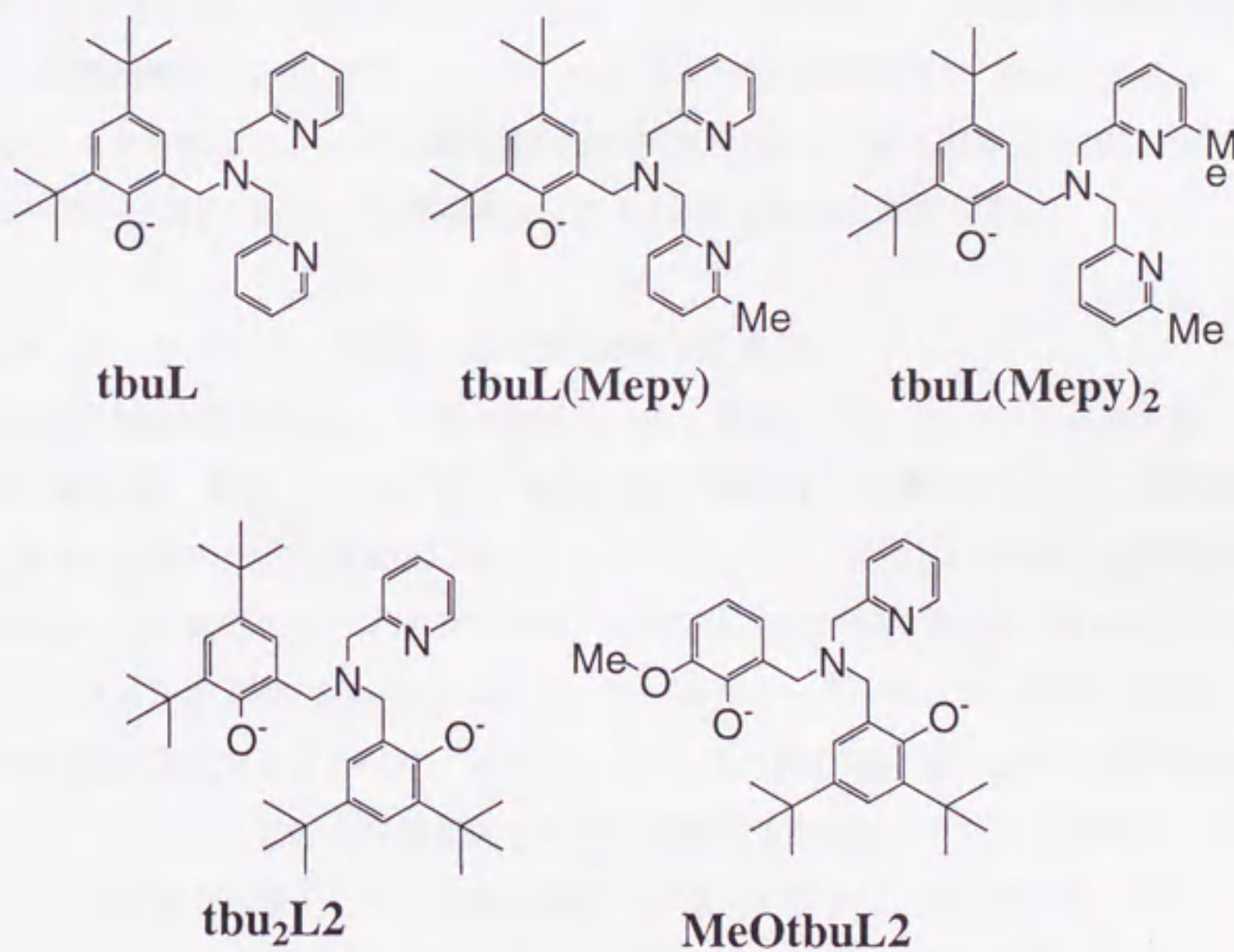


図4-1. 用いた配位子の構造と略号.

4-2-3 測定および解析

(1) 吸収スペクトルの測定

ニッケル(II)錯体、コバルト錯体の同定には可視部については空气中、1.0 mM アセトニトリル溶液を用いた。測定用セルは可視部についてニッケル(II)錯体は5 cmの石英セルを、コバルト錯体は1cmの石英セルを用いた。ニッケル(II)またはコバルト(III)-ラジカル種の同定、速度定数決定には低温分光測定用デュワー瓶EDN-3及び日本電子温度可変装置ES-DVT3を用いた。試料については0.5 mMアセトニトリル溶液となるよう調製し、窒素雰囲気下、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及び $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した。すべての測定には島津UV-3101PC分光光度計を用いた。

(2) ESRスペクトルの測定

77KにおけるESRスペクトルについて特に記述がない場合、試料溶液は1.0 mMのアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒を用いた。5 mm ϕ の石英管を用い、測定は日本電子JES-RE1X電子スピン共鳴装置を用いた。パラメーターの算出のための標準試料には Mn^{2+} ($g=2.034, 1.981$)を用いた。ニッケル錯体のレーザー照射後のESRスペクトルは、窒素雰囲気下457.9 nmで34 mWの Ar^+ レーザー光(幅2 mm)を3時間照射後、直ちに77Kに冷却し測定した。

(3) CV、クーロメトリーの測定と電気化学的酸化、還元

試料溶液は1mMのアセトニトリル溶液を用いた。溶媒のアセトニトリルは水素化カルシウムと3時間還流後、蒸留したものを用いた。指示電解質は酢酸エチルから再結晶した($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{NClO}_4$ を用いた。作用電極にはグラッシカーボン、対陰極には白金、参照電極には銀/塩化銀を用いた。電位スイープは $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ に設定した。測定は北斗電工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ーにより、窒素雰囲気下で行った。電気化学的酸化還元およびクーロメトリーについては試料溶液は100 mmolの指示電解質を10.0 mlのアセトニトリルに溶かし窒素気流下1.5 Vで電気化学的酸化を行った溶液に、1.0 mmolの試料を加え酸化または還元したい電位に設定し、測定を行った。溶媒のアセトニトリルは水素化カルシウムと3時間還流後、蒸留したものを用いた。指示電解質は酢酸エチルから再結晶した($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{NClO}_4$ を用いた。作用電極にはグラッシカーボン、対陰極には白金、参照電極には銀/塩化銀を用いた。クーロン数の測定は北斗電工HA-501ポテンショ・ガルバノスタットおよびHF-201クーロン/アンペアアワーメーターを用い窒素気流下で行った。低温での酸化はメタノールを冷媒としたデュワー瓶の中で同様な測定を行った。

(4) 共鳴ラマンスペクトルの測定

Ar⁺レーザーを用い励起波長 457.9 nm に設定しレーザーパワーを 50 mW で測定した。試料溶液は 0.5 mM アセトニトリル溶液とし、spinning cell を用い室温で測定した。ディテクターは液体窒素で冷却したPrinceton Instrument CCD ディテクターを装備したJASCO NR-1800 triple polychromatorを用いた。

(5) X線結晶構造解析

X線回折データの測定はいずれも理学電機AFC-5R4軸型単結晶自動X線回折装置を用いた。X線源にはgraphiteで単色化したCu-K α 線($\lambda=1.54178\text{\AA}$)を用い295Kで測定した。精密な格子定数の決定は25個の適当な強度をもった $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の範囲での回折点を用いて、最小二乗法により得た。標準反射の強度は150反射ごとに測定し、測定の開始時から、終了時までその強度減少は2%以内であり、減衰はみられなかった。それぞれLorentz因子と偏光因子の補正を行い、さらに $\mu(\text{CuK}\alpha)$ 値が大きいためDIFABSによる吸収補正を適用した。

いずれの構造も重原子法により解析した。非水素原子には異方性温度因子を適用し、さらに異常分散による補正を加えて、full-matrix最小二乗法により精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ($w^{-1} = \sigma^2(F_o)$)である。異常分散項と原子散乱因子はInternational Tables for X-ray Crystallography¹⁸の数値を用いた。水素原子の座標は結合距離をC-H=0.95 \AA 、温度因子を $U(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ とし計算によって求めた。最終R値はそれぞれ表4-1、4-3に示したとおりであった。最終パラメータを用いたD合成では、いずれの錯体も金属原子周辺を除いて余分のピークは認められなかった。計算は、SGI IRIS Indigo を使用して、構造解析プログラムteXsan¹⁹によって行った。

4-3 結晶中での分子構造

4-3-1 2価錯体の結晶中での分子構造

ニッケル錯体**20**、**21**、**22**の分子構造をそれぞれ図3-2、3-3、3-4に、コバルト錯体**25**の分子構造を図3-5に、各錯体の金属周りの結合長、結合角を表3-4に示す。すべてのNi錯体は塩化物イオンが配位した単核の錯体であった。ニッケル錯体**20**はフェノラート、2つのピリジン、3級アミン、塩化物イオンの他に水分子が配位した6配位構造を有していた。Ni(1)-O(1)距離は2.054(4)Åであり亜鉛錯体**10**よりも大きい結合距離を示した。また、ピリジン窒素、3級アミン窒素は*fac*型配置をしており、Ni-Nの結合距離はそれぞれNi-N(1) 2.108(6)Å、Ni-N(2) 2.121(4)Å、Ni-N(3) 2.077(5)Åと若干3級アミン窒素との結合距離が長くなる程度であり、銅錯体**1**や亜鉛錯体**10**とは異なる傾向を示した。また、Ni(1)-Cl(1) 2.413(2)Å、Ni-Ow 2.094(4)Åであった。

一つのメチルピリジンを有するニッケル錯体**21**も**11**と同様な歪んだ四角錐型構造を有していた。ニッケル錯体**21**の τ 値は0.21 ($\alpha = \text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(3) = 159.4^\circ$, $\beta = \text{Cl}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(2) = 172.1^\circ$)であり亜鉛錯体**11**よりも大きな値を示した。**21**は中心金属イオンにフェノラート、2つのピリジン、3級アミン、塩化物イオンが配位した5配位構造を有していた。**21**では軸方向のフェノラート酸素との結合距離 (Ni(1)-O(1) 2.013(6)Å) は銅錯体**1**や[Cu(bpp)X]のそれより短いものの、亜鉛錯体**11**と異なりメチルピリジンとの距離 (Ni(1)-N(1) 2.146(7)Å) がもっとも長く、3級アミンとの距離 (Ni(1)-N(2) 2.081(7)Å) がもっとも短くなっていた。**21**はメチルピリジンの窒素との距離は置換基のないピリジンと比べて長く (Ni(1)-N(1) 2.146(7)Å、Ni(1)-N(3) 2.103(7)Å)、2章で述べたメチル基の立体的効果が表れていた。また、**21**は亜鉛錯体**11**よりも角度的には歪んでおらず ($\text{Cl}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(2) = 172.1^\circ$) 代わりにメチルピリジンが歪んだ格好で配位していた ($\text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(3) = 159.4^\circ$)。**21**の構造は同じ配位子を有し、歪んだ四角錐型構造を有する銅錯体**2**とも大きく異なっていた。

2つのメチルピリジンを有するニッケル錯体**22**、コバルト錯体**25**はニッケル錯体**20**、**21**とは異なり、ともに非常に歪んだ三角両錐型構造を有しており、亜鉛錯体**11**と類似した構造であったが、同じ配位子を有する銅錯体**3**とは大きく異なっていた。**22**、**25**の配位平面は塩化物イオン、3級アミン窒素、フェノレート酸素からなっていた。軸方向のメチルピリジンとの結合距離 (Ni(1)-N(1) 2.121(4)Å、Ni(1)-N(3) 2.138(4)Å、Co(1)-N(1) 2.184(6)Å、Co(1)-N(3) 2.226(6)Å) は3級アミン窒素との距離 (Ni(1)-N(2) 2.037(4)Å、Co(1)-N(2) 2.115(5)Å) よりも長く、メチルピリジンとの結合長が3級アミン窒素との距離より大きくなる傾向は銅錯体**3**

と一致した。同様な構造を有する亜鉛錯体12、ニッケル錯体22、コバルト錯体25の中心金属イオンとピリジン窒素との距離は亜鉛錯体が最も大きく、次いでコバルト、ニッケル錯体の順に短くなった。22、25の τ 値は0.35 ($\alpha=\text{Cl}(1)-\text{Ni}(1)-\text{O}(1)=140.1^\circ$, $\beta=\text{N}(1)-\text{Ni}(1)-\text{N}(3)=161.3^\circ$)、0.32 ($\alpha=\text{Cl}(1)-\text{Ni}(1)-\text{O}(1)=137.0^\circ$, $\beta=\text{N}(1)-\text{Ni}(1)-\text{N}(3)=156.2^\circ$) で共に類似な値を示しており、非常に大きく歪んだ四角錐型構造と記述することもできる。これはメチルピリジンのかさ高さのためと解釈することができる。

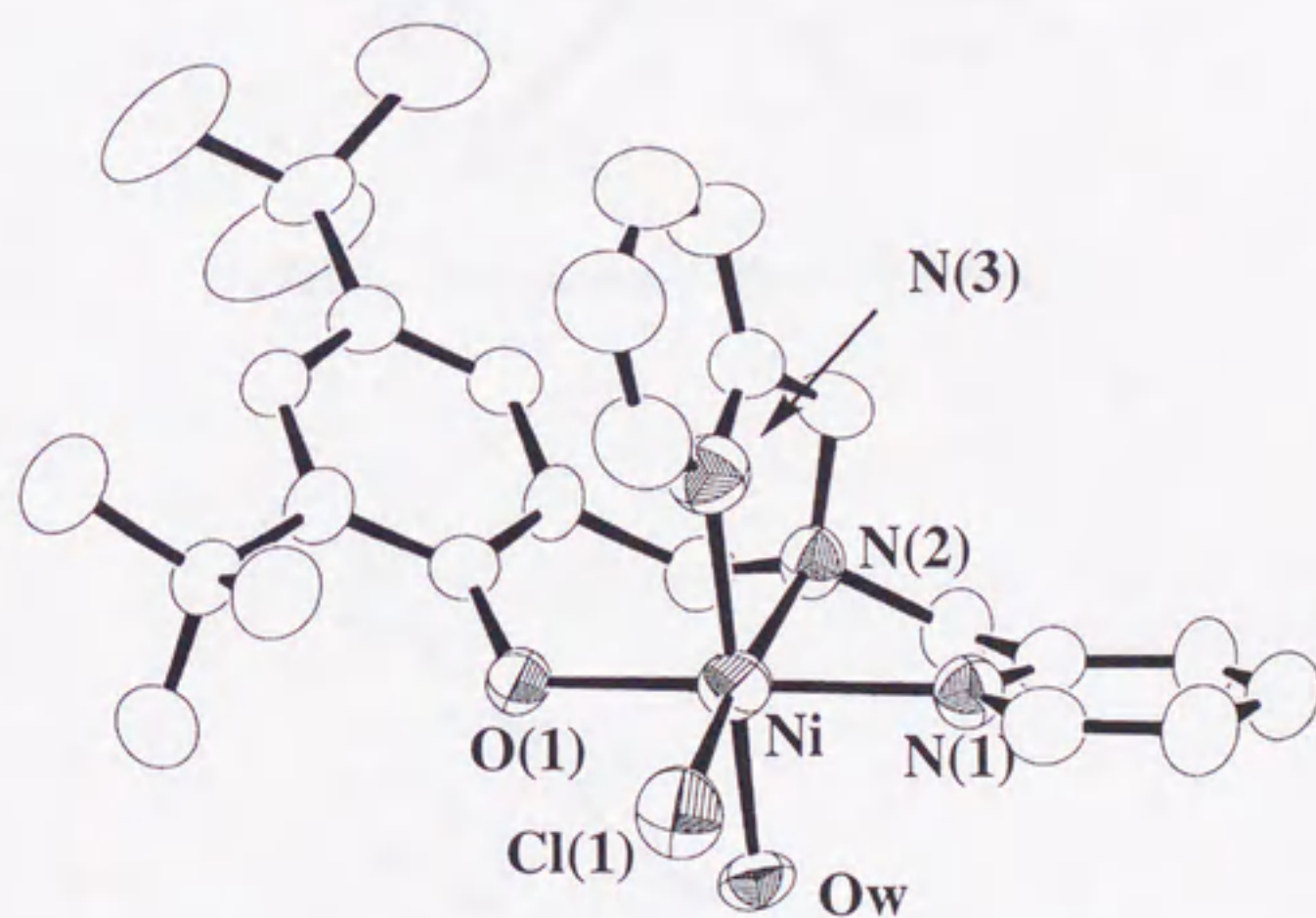


図4-2. $[\text{Ni}(\text{tbuL})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](20)$ の分子構造.

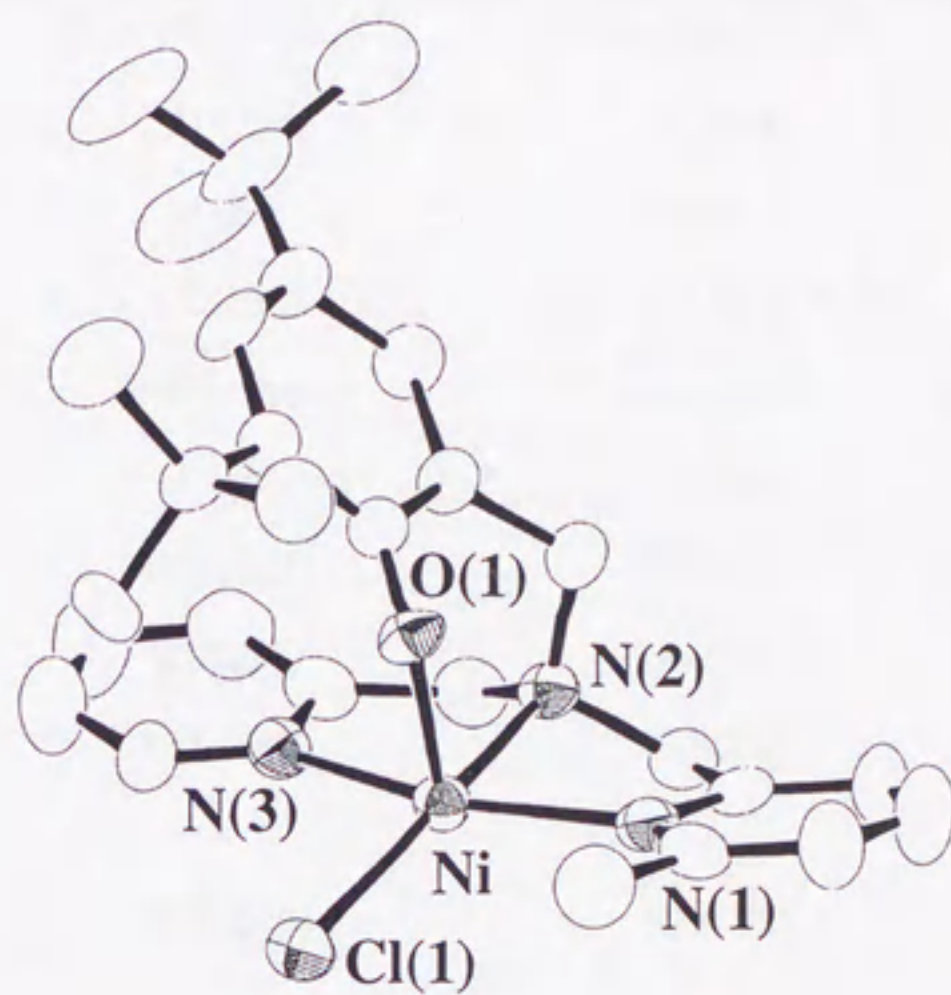


図4-3. [Ni(tbuLmepy)Cl](2.1)の分子構造.

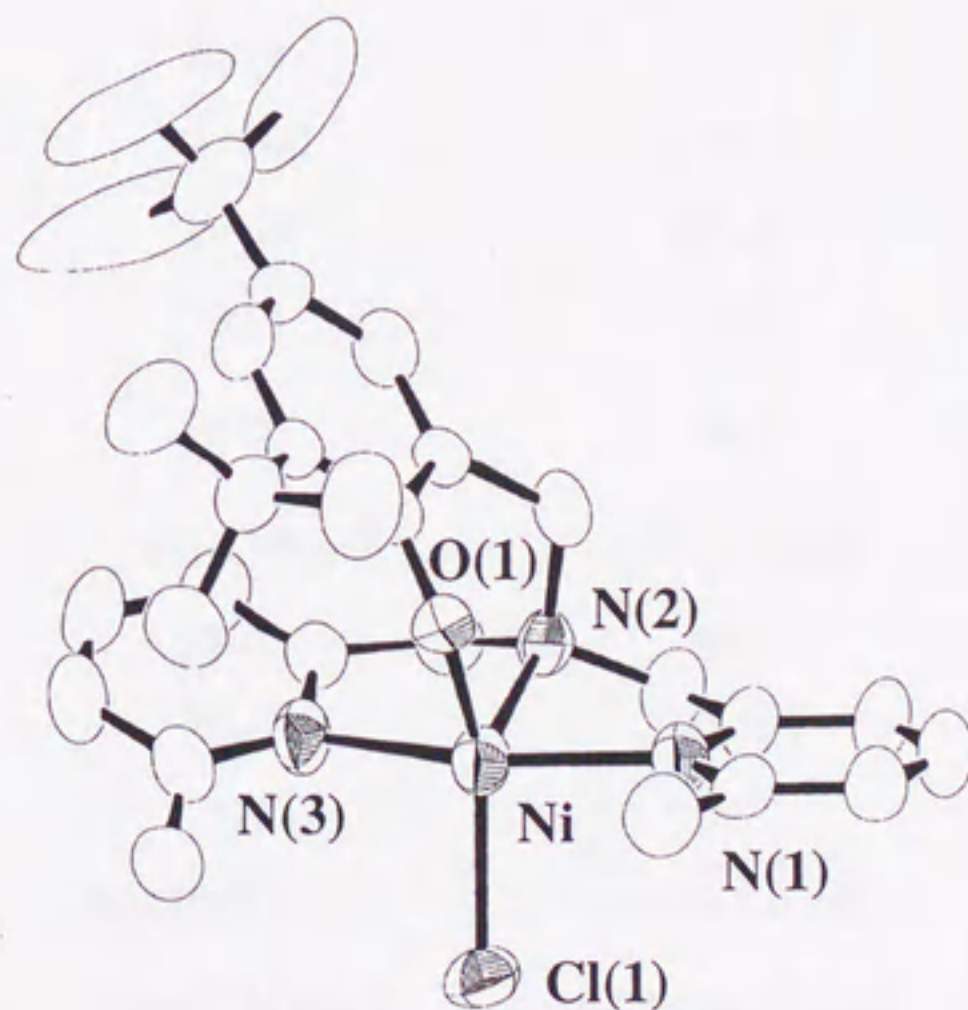


図4-4. [Ni(tbuL(mepy)₂)Cl](2.2)の分子構造.

表4-1 ニッケル錯体 20, 21, 22の結晶学的データ

	20	21	22
Formula	NiC ₂₇ H ₃₆ O ₂ N ₂ Cl	NiC ₂₈ H ₃₆ ON ₂ Cl	NiC ₂₉ H ₃₈ ON ₂ Cl
Formula weight	514.74	510.75	524.78
Color	blue	green	yellow-brown
Crystal size / mm	0.15 X 0.15 X 0.03	0.15 X 0.10 X 0.03	0.20 X 0.15 X 0.03
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> bca
<i>a</i> / Å	14.952(2)	10.582(2)	15.182(4)
<i>b</i> / Å	9.952(1)	18.529(5)	35.428(3)
<i>c</i> / Å	18.061(2)	13.848(3)	10.737(3)
α / deg.	—	—	—
β / deg.	92.938(9)	99.61(2)	—
γ / deg.	—	—	—
<i>V</i> / Å ³	2683.8(6)	2676(1)	5775(2)
<i>Z</i>	4	4	8
μ / cm ⁻¹	22.78	21.44	20.97
<i>F</i> (000) / e	1216.00	1016.00	2256.00
Scan method	ω -2 θ	ω -2 θ	ω -2 θ
2 θ max / deg.	120.1	136.1	120.0
Scan speed / deg. min ⁻¹	4.0	16.0	4.0
Scan range / deg.	1.63+0.30tan θ	1.05+0.30tan θ	1.00+0.30tan θ
No. reflections obsd.	3463	4064	4827
No. reflections used	1843	3635	2839
No. variables	317	308	317
<i>R</i> ^a	0.043(I>3.00 σ (I))	0.071(I>2.00 σ (I))	0.056 (I>3.00 σ (I))
<i>R</i> _w ^a	0.036(I>3.00 σ (I))	0.098(I>2.00 σ (I))	0.048 (I>3.00 σ (I))

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

表4-2 ニッケル錯体におけるニッケル周りの結合長と結合角

	20	21	22
結合長 / Å			
Ni-O(1)	2.054(4)	2.017(5)	1.953(3)
Ni-N(1)	2.108(6)	2.146(6)	2.121(4)
Ni-N(2)	2.121(4)	2.109(6)	2.037(4)
Ni-N(3)	2.108(6)	2.101(6)	2.138(4)
Ni-Cl(1)	2.413(2)	2.414(2)	2.289(2)
結合角 / deg.			
Cl(1)-Ni-O(1)	96.5(1)	93.3(1)	140.1(1)
Cl(1)-Ni-N(1)	94.0(2)	106.3(2)	90.9(1)
Cl(1)-Ni-N(2)	171.5(2)	172.1(2)	123.4(1)
Cl(1)-Ni-N(3)	94.8(2)	93.7(2)	93.2(2)
O(1)-Ni-N(1)	167.6(2)	90.5(2)	93.5(2)
O(1)-Ni-N(2)	91.3(2)	92.4(2)	96.3(2)
O(1)-Ni-N(3)	90.6(2)	92.8(2)	93.2(2)
N(1)-Ni-N(2)	78.5(2)	79.0(2)	79.3(2)
N(1)-Ni-N(3)	94.9(2)	159.4(2)	161.3(2)
N(2)-Ni-N(3)	81.8(2)	80.6(2)	82.6(2)

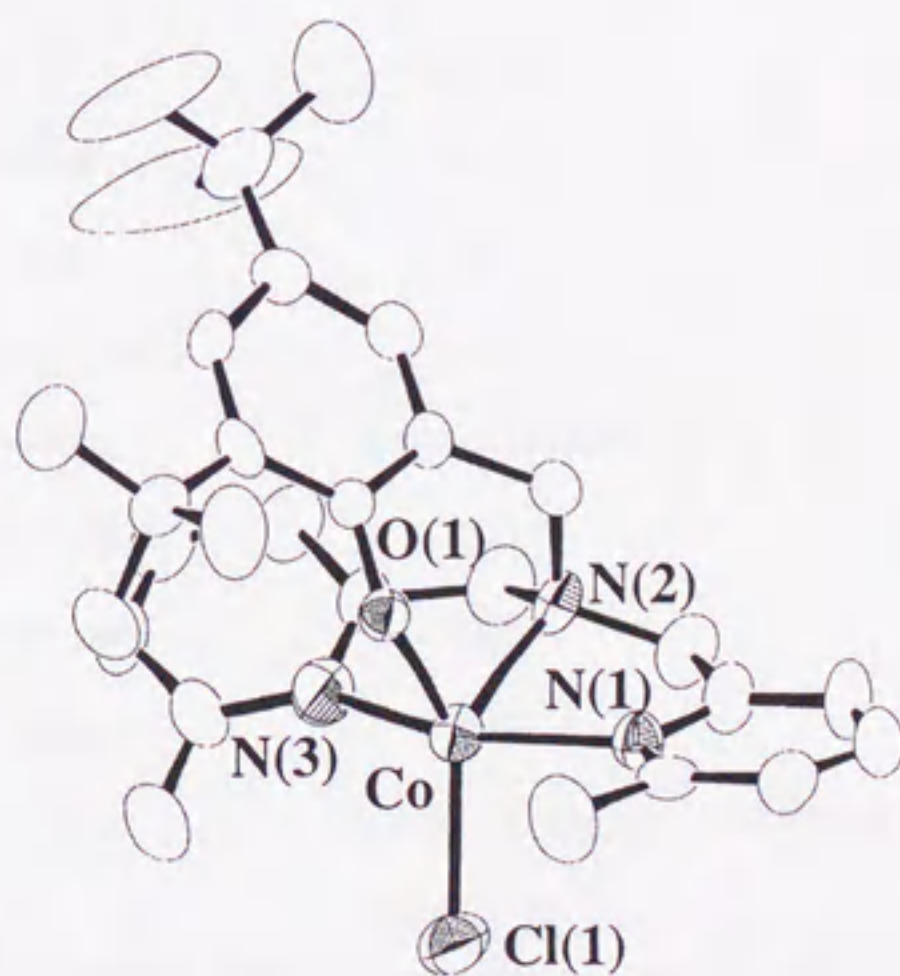


図4-5. [Co(tbuL(mepy)₂)Cl](25)の分子構造.

表4-3 コバルト錯体 25, 27 の結晶学的データ

	25	27
Formula	CoC ₂₉ H ₃₈ ON ₂ Cl	CoC ₅₁ H ₆₂ N ₂ O ₄
Color	purple	dark brown
Crystal size / mm	0.15 X 0.15 X 0.03	0.15 X 0.10 X 0.03
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	Pbca	P2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	15.058(3)	14.726(6)
<i>b</i> / Å	35.615(3)	18.422(8)
<i>c</i> / Å	10.670(3)	18.358(7)
α / deg.	—	—
β / deg.	—	113.11(3)
γ / deg.	—	—
<i>V</i> / Å ³	5732(1)	4580(3)
<i>Z</i>	8	4
μ / cm ⁻¹	57.47	33.13
<i>F</i> (000) / e	2120.00	1660.00
Scan method	ω -2 θ	ω -2 θ
2 θ max / deg.	120.1	136.2
Scan speed / deg. min ⁻¹	4.0	16.0
Scan range / deg.	1.63+0.30tan θ	1.47+0.30tan θ
No. reflections obsd.	4093	7622
No. reflections used	1637	2194
No. variables	317	524
<i>R</i> ^a	0.048(I>3.00 σ (I))	0.064(I>3.00 σ (I))
<i>R</i> _w ^a	0.026(I>3.00 σ (I))	0.077(I>3.00 σ (I))

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

4-3-2 3価錯体の結晶中での分子構造

コバルト錯体27の分子構造を図3-6に、各錯体の金属周りの結合長、結合角を表3-4に示す。錯体27は2個のフェノラート、三級アミン、ピリジン、アセチルアセトンの2個の酸素が配位した6配位8面体構造をしていた。2個のフェノラートはトランス位に位置しており、フェノラートとの結合距離はそれぞれ1.873(7)Å、1.914(7)Åでコバルト2価錯体に比べ短かった¹²⁻¹⁴。また、アセチルアセトンの酸素原子との距離(1.866(6)Å、1.907(9)Å)はフェノラートとの距離と同様な値を示した。この2個のフェノラートは異なる結合をしており一方はほぼ平面と同一平面上に位置しているが、もう一方は配位平面に対して傾いて配位していた。ピリジンとコバルトイオンとの結合距離は3級アミンとの結合距離と比べ短く (Co(1)-N(1) 1.923(9) Å、Co(1)-N(2) 1.990(8) Å)、2-メチルピリジンが配位した錯体を除く他の錯体と同様な傾向を示した。

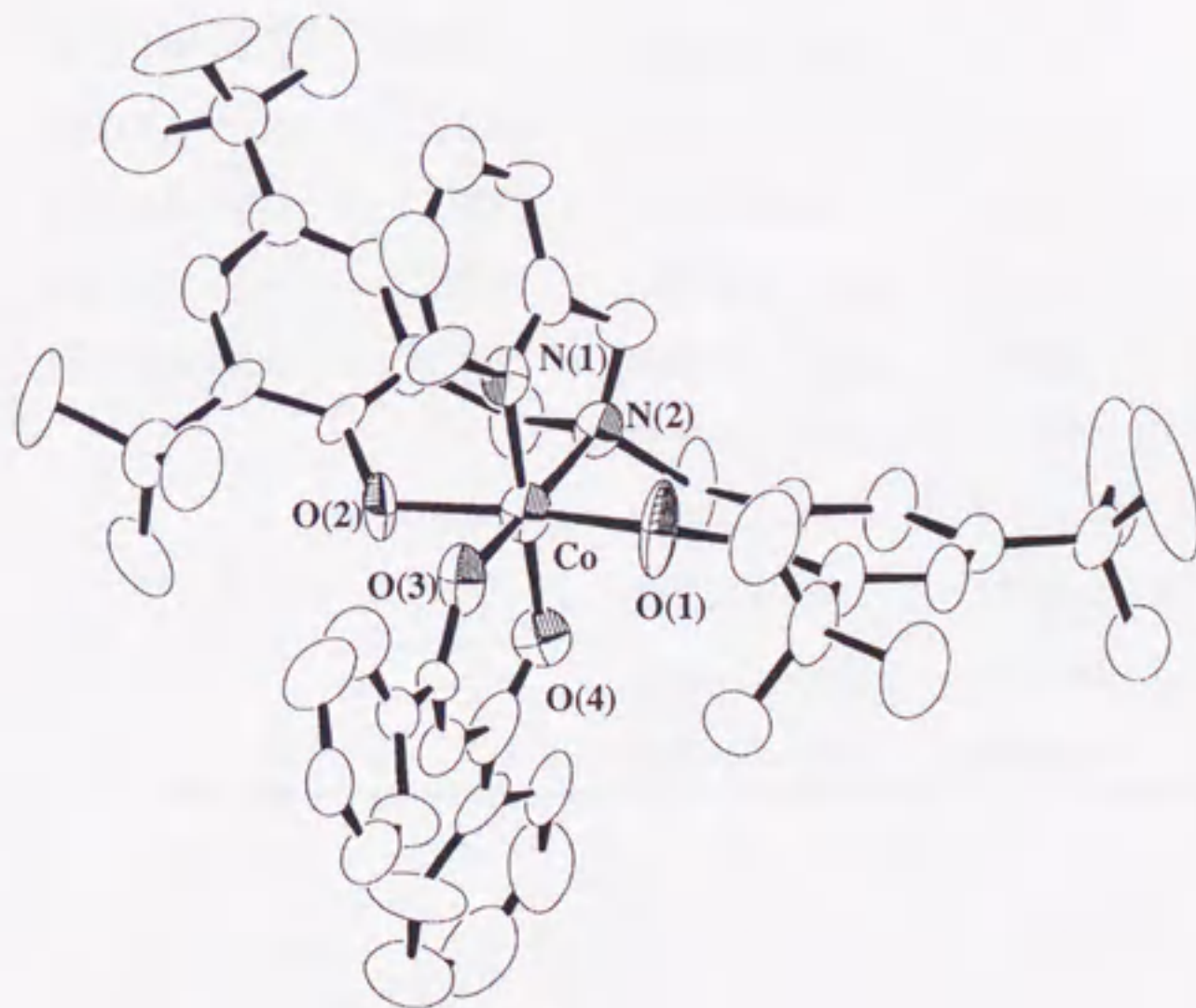


図4-6. [Co(tbu₂L₂)(Ph-acac)](27)の分子構造.

表4-3 コバルト錯体におけるコバルト周りの結合長と結合角

25		27	
結合長 / Å			
Co-O(1)	1.926(4)	Co-O(1)	1.873(7)
Co-N(1)	2.184(6)	Co-O(2)	1.914(7)
Co-N(2)	2.112(5)	Co-O(3)	1.907(6)
Co-N(3)	2.226(6)	Co-O(4)	1.866(9)
Co-Cl(1)	2.300(2)	Co-N(1)	1.923(9)
		Co-N(2)	1.990(8)
結合角 / deg.			
Cl(1)-Co-O(1)	137.0(1)	O(1)-Co-O(2)	172.0(3)
Cl(1)-Co-N(1)	91.9(2)	O(1)-Co-O(3)	84.5(3)
Cl(1)-Co-N(2)	127.1(2)	O(1)-Co-O(4)	93.5(4)
Cl(1)-Co-N(3)	95.6(2)	O(1)-Co-N(1)	91.2(4)
O(1)-Co-N(1)	96.5(2)	O(1)-Co-N(2)	91.9(3)
O(1)-Co-N(2)	95.8(2)	O(2)-Co-O(3)	87.7(3)
O(1)-Co-N(3)	93.4(2)	O(2)-Co-O(4)	85.6(4)
N(1)-Co-N(2)	78.4(2)	O(2)-Co-N(1)	90.5(4)
N(1)-Co-N(3)	156.2(3)	O(2)-Co-N(2)	96.0(3)
N(2)-Co-N(3)	79.1(3)	O(3)-Co-O(4)	95.9(4)
		O(3)-Co-N(1)	89.8(4)
		O(3)-Co-N(2)	173.5(4)
		O(4)-Co-N(1)	172.9(4)
		O(4)-Co-N(2)	89.7(4)
		N(1)-Co-N(2)	84.9(4)

4-4 各錯体の溶液中の挙動と1電子酸化体の同定

4-4-1 ニッケル錯体

ニッケル錯体**20**–**22**はそれぞれ結晶の色が異なり、**20**は淡青色、**21**は黄緑色、**22**は黄褐色であるが、これらのアセトニトリル溶液では**20**、**21**は黄褐色を、**22**は緑褐色を示した。これらの吸収強度は非常に弱く、**20**は $\lambda_{\max}=450$ nm(sh, $\epsilon=900$)、646 nm($\epsilon=45$)、998 nm($\epsilon=50$)、**21**は $\lambda_{\max}=410$ nm(sh, $\epsilon=900$)、677 nm($\epsilon=60$)、995 nm($\epsilon=50$)、**22**は $\lambda_{\max}=400$ nm(sh, $\epsilon=900$)、656 nm($\epsilon=90$)、1134 nm($\epsilon=65$)であった。また、**20**–**22**は CD_3CN 、アセトン- d_6 中で反磁性領域にはNMRシグナルを観測しなかったことから d^8 高スピン型錯体であると帰属した²⁻⁷。アセトニトリル中、 -20°C で**20**–**22**に硝酸アンモニウムセリウム(IV)を1当量加えたところ、黄褐色溶液が緑褐色へと変化した。**20**の酸化体は405 nm($\epsilon=2500$)、457 nm($\epsilon=1100$)、495 nm($\epsilon=1200$)に非常に強い吸収極大が現れ、さらに600 nm付近($\epsilon=500$)と、1100 nm付近に($\epsilon=400$)にブロードな吸収帯を観測した(図4-7)。また、**21**、**22**の酸化体は類似しており、457 nmの吸収極大を除いて**20**の酸化体に見られた吸収帯と類似していた。これらの1電子酸化体の減衰は亜鉛錯体に比べ非常に遅く、その半減期は錯体**20**では 20°C で、47分 ($k_{\text{obs}} = 2.48 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)、錯体**21**では -20°C で、61分 ($k_{\text{obs}} = 1.89 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)、錯体**22**では -20°C で49分($k_{\text{obs}} = 2.32 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)であった(図4-7、表4-5)。この半減期の違いはCVにも表われており、その酸化還元電位は1電子酸化体が不安定になるに従い大きな値を示した($E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl): **20** (0.46) > **21** (0.49) > **22** (0.56)) (図4-8、表4-5)。アセトニトリル中、これら1電子酸化体の77 KでのESRスペクトルは $g = 2.24$ に大きなシグナルを、また、アセトン中では $g = 2.24$ の他、 $g = 2.00$ に小さなシグナルを観測した(図4-9)。これらのシグナルは典型的なニッケル3価種であることを示しており⁸⁻¹¹、銅錯体や亜鉛錯体のようなラジカル種ではないことが判明した。しかしながら、プロピオニトリル中で同様な反応を行ったところ、そのESRシグナルはアセトン中と異なり、 $g = 2.24$ のシグナルが小さくなり $g = 2.00$ に非常に鋭いシグナルを観測した(図4-9)。 $g = 2.00$ に見られるシグナルは亜鉛-フェノキシラジカル種や、有機ラジカルに非常に類似しており、プロピオニトリル中ではニッケル(II)-ラジカル種が生成しているものと考えられる。

このような現象は457.9nmのレーザー光を照射することによっても観測された。励起波長 457.9 nmでの共鳴ラマンスペクトルを図4-10に示した。アセトニトリル中、**20**を1電子酸化したのち、最初のラマンスペクトルは亜鉛錯体で同定した 1500 cm^{-1} 付近に現れるバンド ν_{7a} が観測され

なかったが、レーザー光照射約1時間後には ν_{7a} とされるラマンバンドが 1508 cm^{-1} に観測された。この溶液のESRスペクトルはレーザー光照射前と異なり $g = 2.00$ に鋭いシグナルを観測した(図4-11)。しかしながら、これらの化学種は非常に不安定で、その他の同定はできなかった。

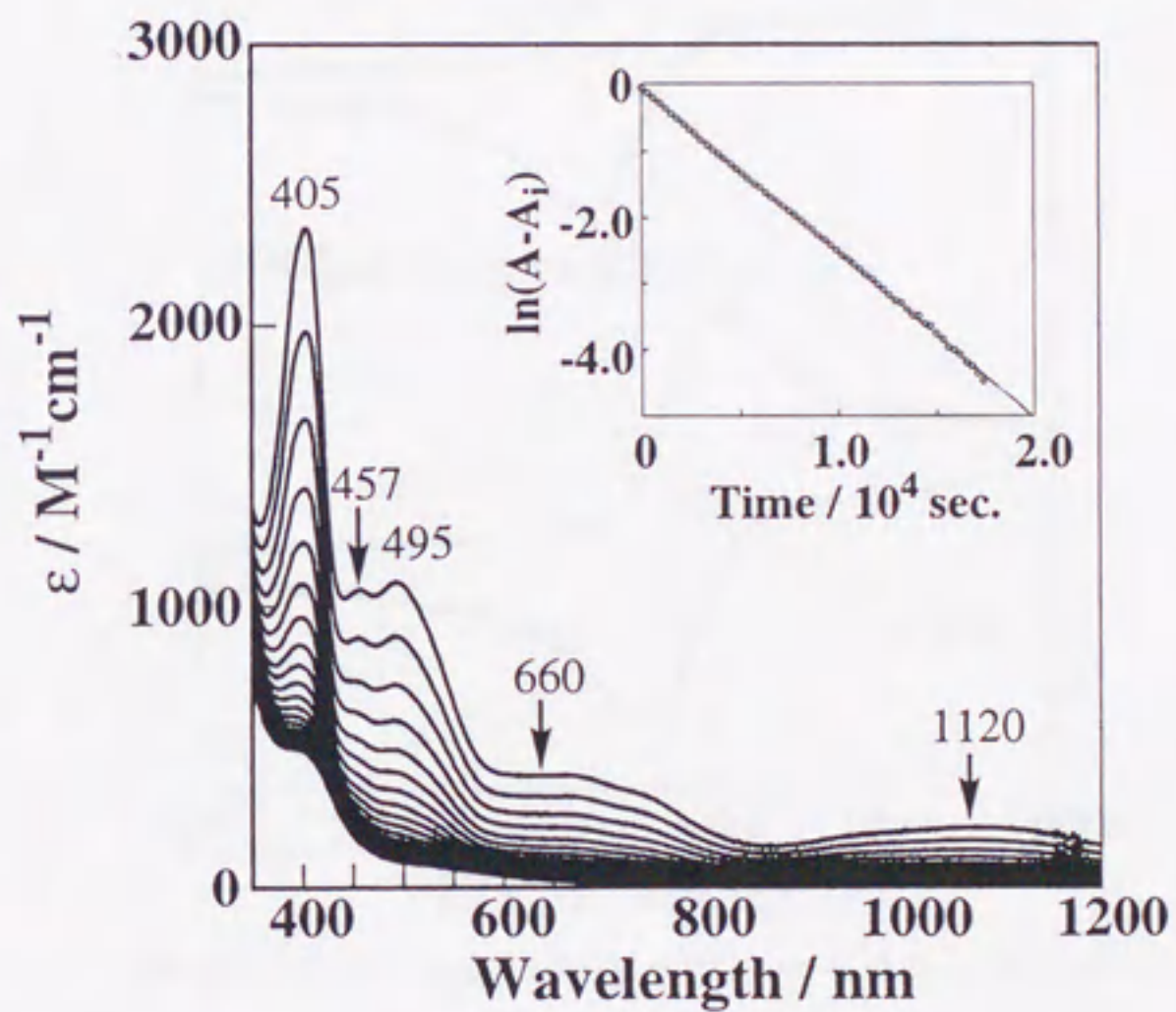


図4-7. 20の1電子酸化体の吸収スペクトルの時間変化.

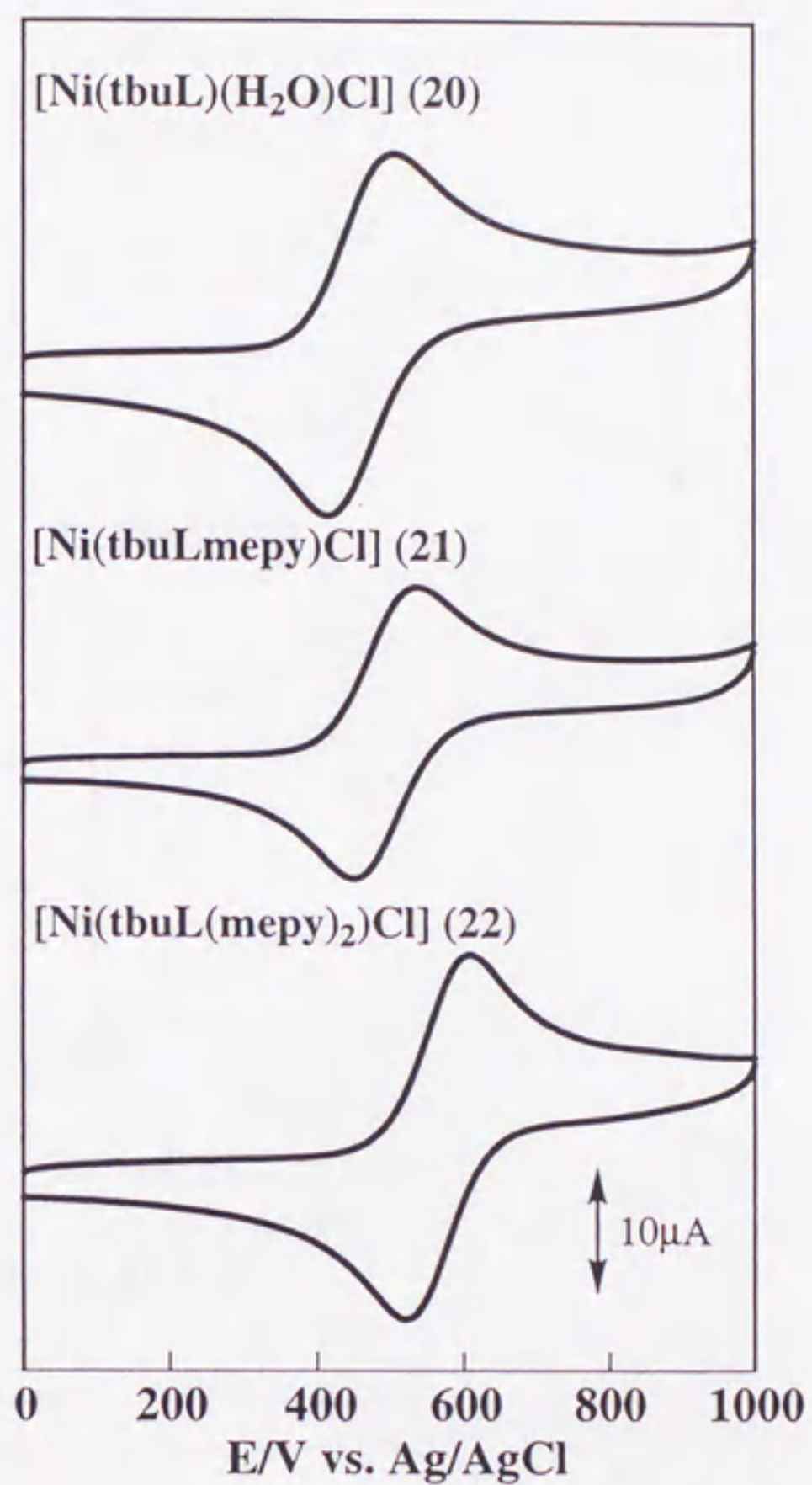


図4-8. ニッケル錯体のサイクリックボルタモグラム.

表4-5 ニッケル錯体の酸化還元電位とラジカル種の分解速度定数

	$E_{1/2} / \text{V vs. Ag/AgCl}$	Decay constant / s^{-1} (temperature / $^{\circ}\text{C}$)
[Ni(tbuL)(H ₂ O)Cl] (20)	0.46	2.48×10^{-4} (20)
[Ni(tbuLmepy)Cl] (21)	0.49	1.89×10^{-4} (-20)
[Ni(tbuL(Mepy) ₂)Cl] (22)	0.56	2.32×10^{-4} (-20)

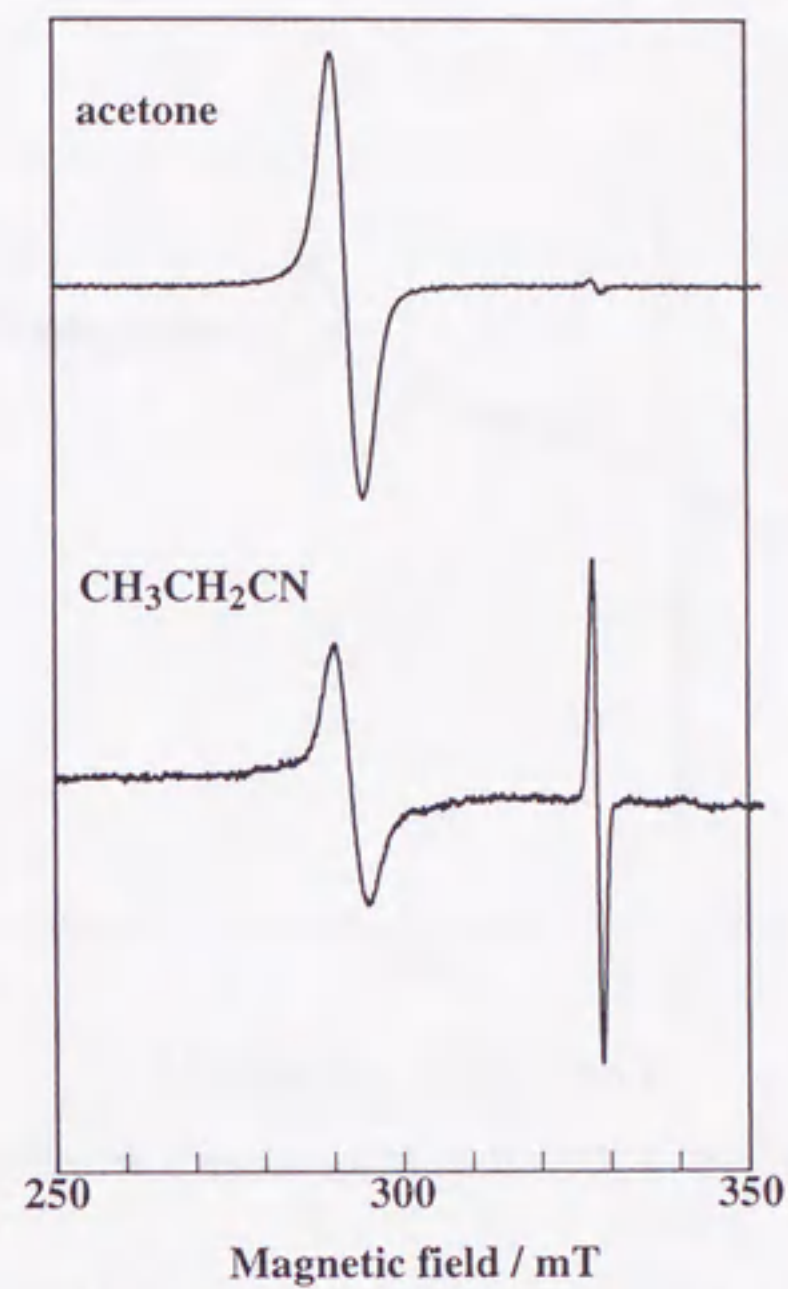


図4-9. 20の1電子酸化体のESRスペクトルの溶媒依存性.

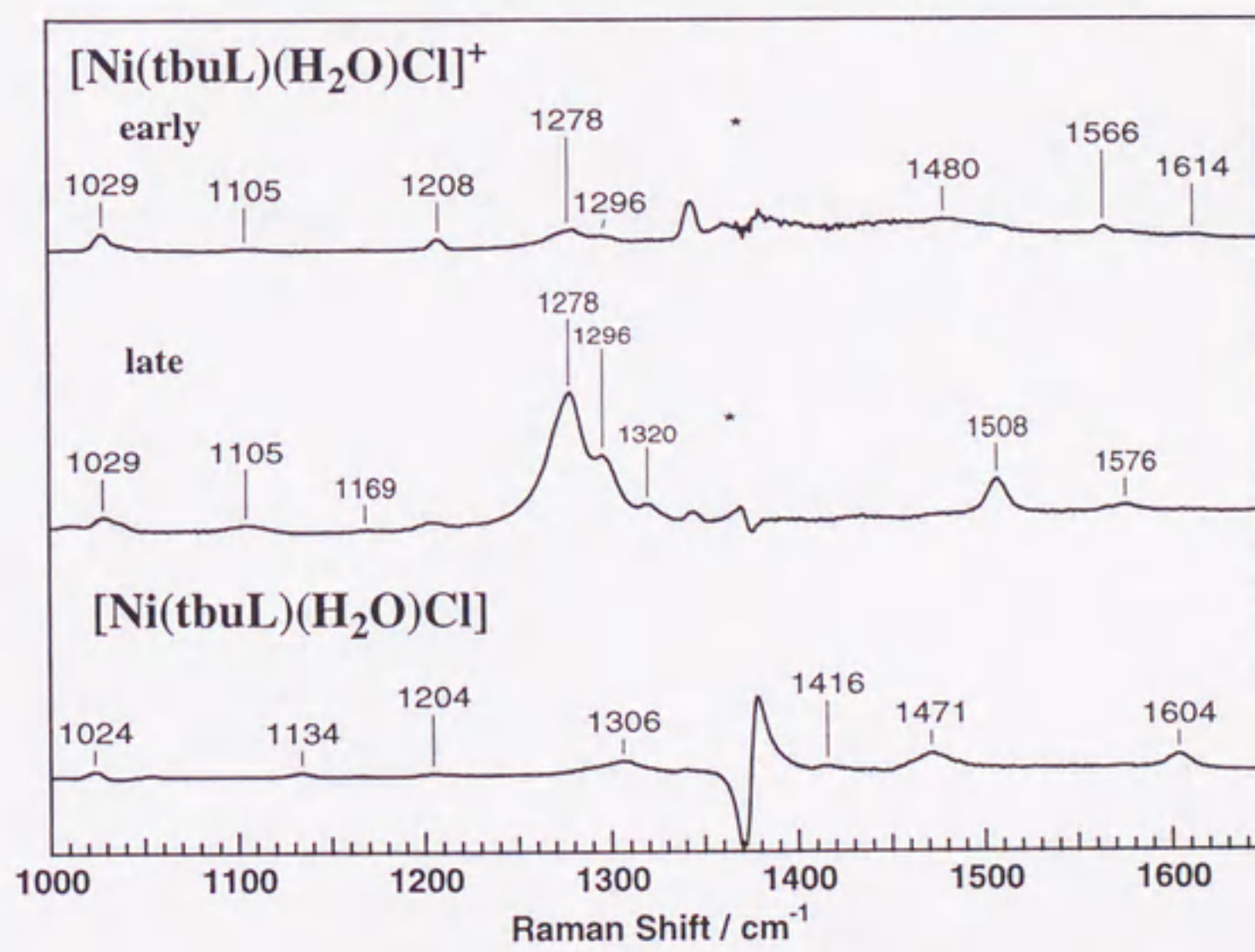


図4-10. 20及びその1電子酸化体の共鳴ラマンスペクトル.

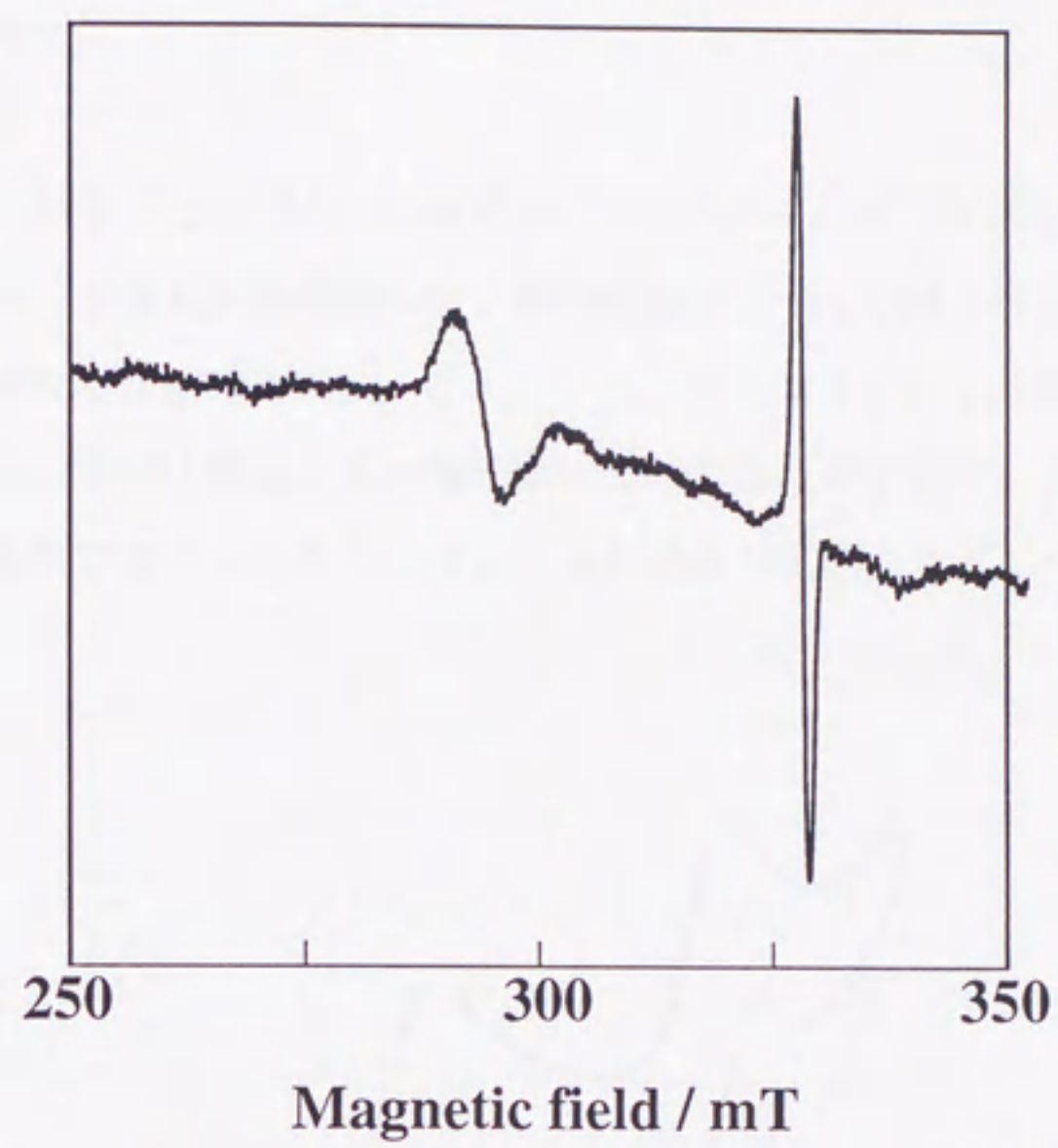


図4-11. 20の1電子酸化体に457.9 nm (34 mW)の光を照射後のESRスペクトル.

4-4-2 コバルト(II)錯体

コバルト錯体23-25のアセトニトリル中でのCVはそれぞれレストポテンシャルの高電位側に2つの酸化還元波または酸化波を観測した。低電位側のステップはコバルトII / IIIの酸化還元電位であり高電位側のステップがフェノラート/フェノキシラジカルの酸化還元波と思われる。しかしながら、電気化学的に酸化した2電子酸化体は非常に不安定で、また、セリウム(IV)2当量による化学的酸化ではフェノキシラジカルの生成が認められず、コバルト(III)が生成するのみであった。

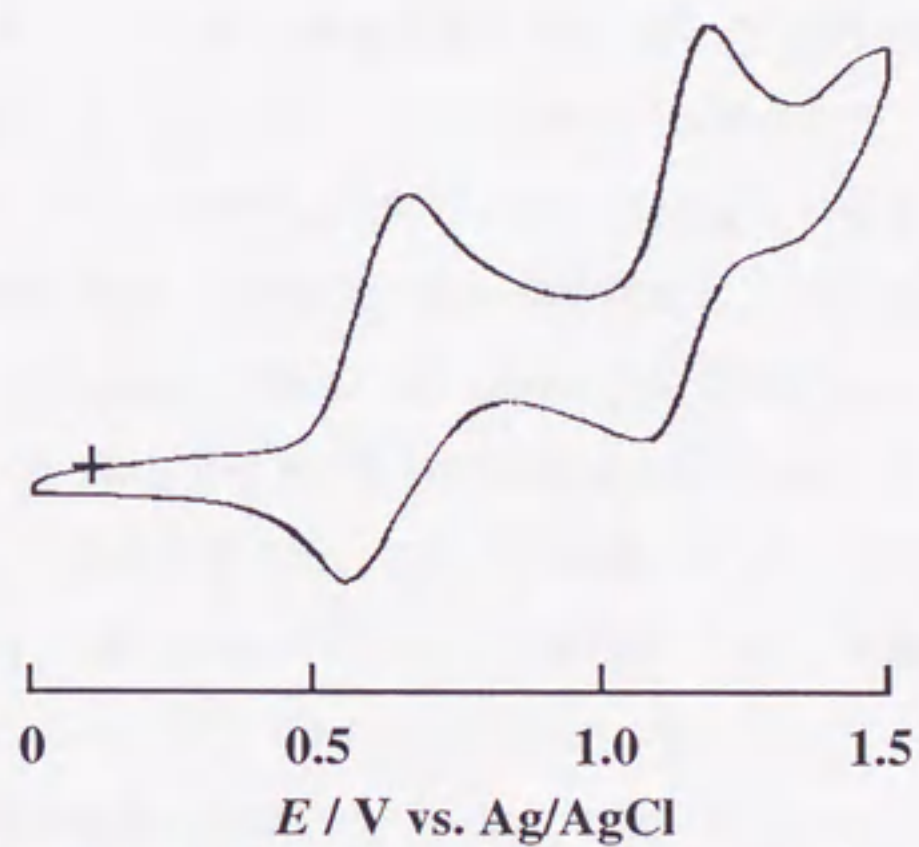


図4-12. $[\text{Co}(\text{tbuL}(\text{Mepy})_2)\text{Cl}]$ (25)のサイクリックボルタモグラム.

4-4-3 コバルト(III)錯体

コバルト錯体**26**、**27**はコバルト錯体**23-25**と異なり非常に強い褐色を示しており、アセトニトリル中で**25**は $\lambda_{\max}=427$ nm($\epsilon=3300$)、 684 nm($\epsilon=400$)に吸収帯を示した。また、NMRシグナルはいわゆる反磁性領域のみ観測され、 4 ppm付近に観測される3級アミンとフェノールをつなぐメチレンプロトンが一つのダブルットとして観測された。また、3級アミンとピリジンをつなぐメチレンプロトンはシングレットとして観測されることから、溶液中では3級アミンとメチレン炭素を通る面に対して対称であるコバルト3価錯体であると帰属した。これは**27**の結晶構造が溶液中で保たれていることを示唆している¹²⁻¹⁴。

26のCVはレストポテンシャルの高電位側に2つの酸化還元波がそれぞれ $E_{1/2a}=0.68$ V vs. Ag/AgCl ($\Delta E=0.08$ V)、 $E_{1/2b}=1.07$ V ($\Delta E=0.08$ V)に観測された。これらの酸化還元波を帰属するため、まず、アセトニトリル中、 0.90 V vs. Ag/AgClでの電気化学的酸化を行った。このとき酸化終了までに錯体**26** 1molあたり 0.95 電子移動し、1電子過程であることが判明した。また、溶液は褐色から 403 nm($\epsilon=6000$)、 503 nm($\epsilon=2600$)、 730 nm($\epsilon=2000$)に吸収帯を有する黒褐色へと変化した。また**26**のアセトニトリル溶液のセリウム(IV)イオンによる化学量論的酸化を行った場合も類似した変化が生じた。これらの溶液の 77 KにおけるESRスペクトルは $g=2.0$ にシグナルを示し、 ν_{7a} と思われるラマンバンドを 1505 cm^{-1} に観測されたことから、低電位側の酸化還元波はふたつのフェノラートのうち、ひとつ目のフェノラートがフェノキシラジカルに酸化される1電子過程と帰属した¹⁴。**26**のフェノキシラジカル種は室温でも非常に安定であり、その分解反応はこれまでのフェノキシラジカル種と同様に一次の減衰を示した。その半減期はアセトニトリル中、 20°C で 241 分($k_{\text{obs}}=4.79\pm 0.04 \times 10^{-5}$ s^{-1})とジ(*t*-ブチル)フェノラートドナーを有する錯体種の中で最も安定であった。減衰後の吸収スペクトルは 419 nm($\epsilon=3500$)に強い吸収帯を示す他、 685 nm($\epsilon=4500$)に吸収帯を有する錯体種に変化した。この吸収帯は酸化前のコバルト(III)錯体と非常に類似していることから、分解生成物はコバルト(III)錯体であると推定した。また、高電位側の酸化還元波を帰属するため、 1.4 Vで電解酸化を行ったが、酸化生成物が非常に不安定であり、詳細に検討することができなかった。しかし、その酸化還元電位からおそらく2個目のフェノラートがフェノキシラジカルに酸化される1電子過程であると考えられる。2当量のセリウム(IV)を用いた化学量論的酸化を行った場合でも1電子酸化されたフェノキシラジカル種と同様なスペクトルを示し、2電子酸化体の詳細な検討はできなかった¹⁴。

コバルト(III)錯体**28**はアセトニトリルまたは CH_2Cl_2 中酸素により緩やかに反応し、黒褐色の溶液に変化した。この黒褐色の化学種は不活性ガス雰囲気下**28**のアセトニトリル溶液に2当量のセリウム(IV)イオンを加えることでも生成することから、酸素付加体以外の酸化体である。この黒褐色の化学種の77KにおけるESRスペクトルは、 $g=2.0$ に8本の微細構造を有するシグナルを示した。これらの結果から黒褐色の化学種はフェノキシラジカル種と同定した。このラジカル種は**20**のフェノキシラジカル種や他のラジカル種に比べ非常に安定であった。

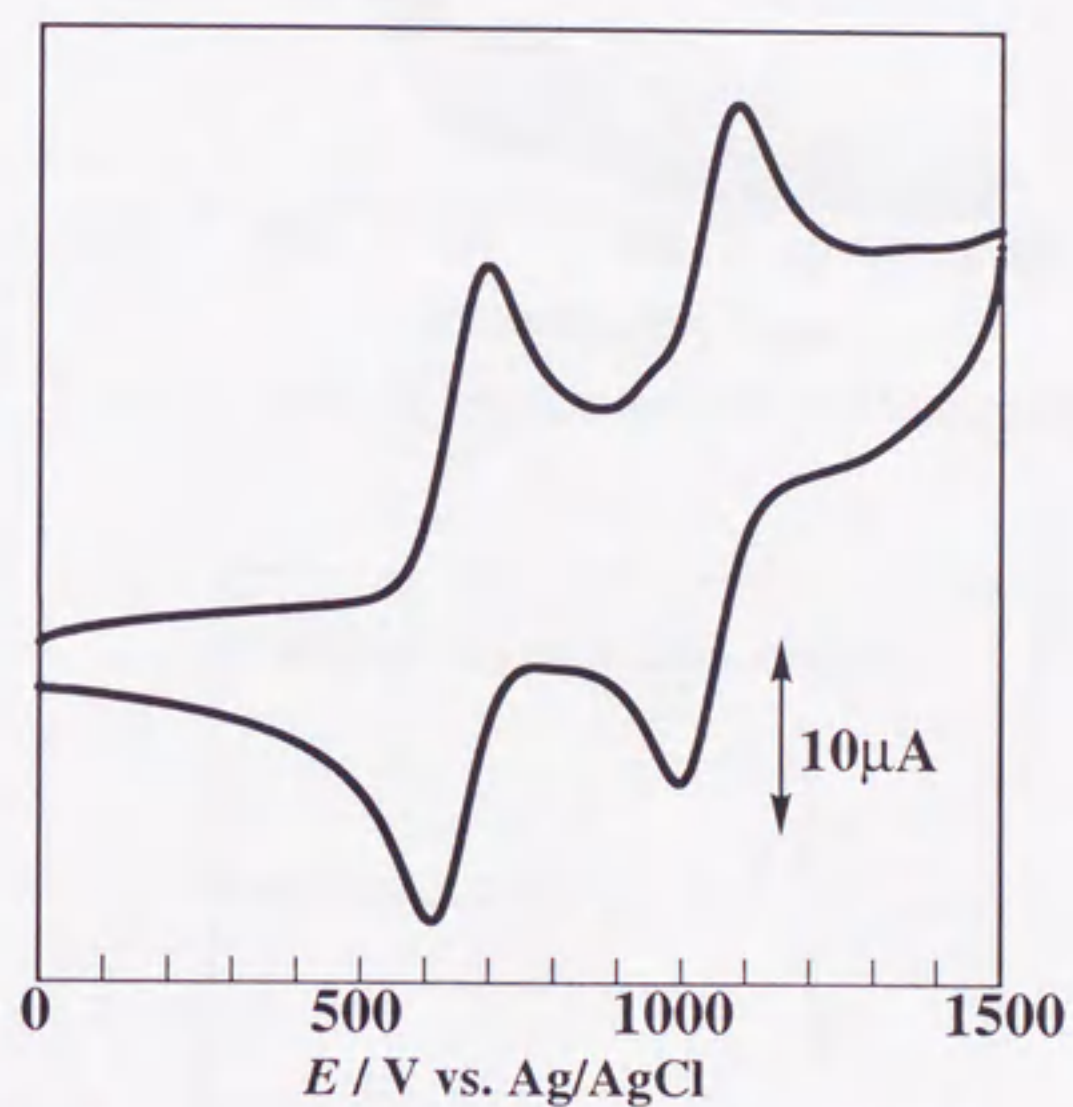


図4-12. $[\text{Co}(\text{tbu}_2\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**26**)のサイクリックボルタモグラム.

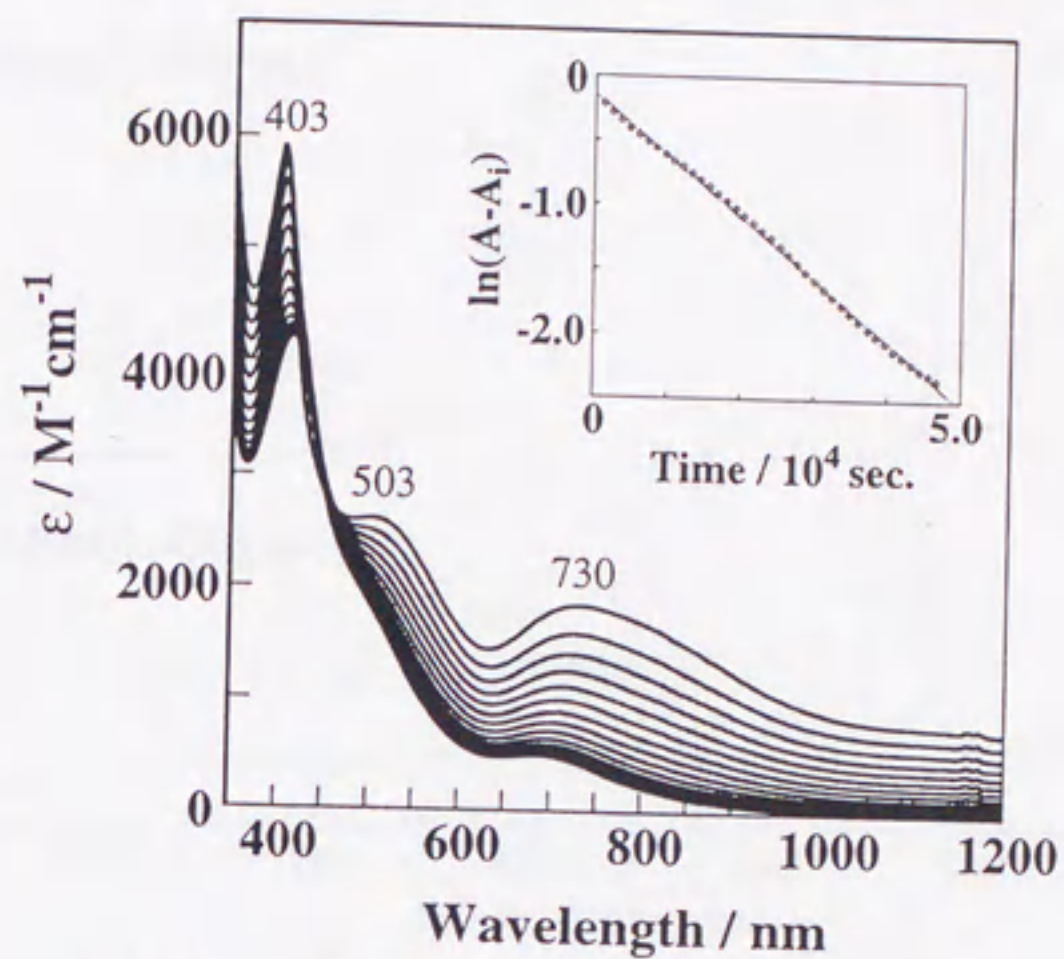


図4-14. 26の1電子酸化体の吸収スペクトルの時間変化.

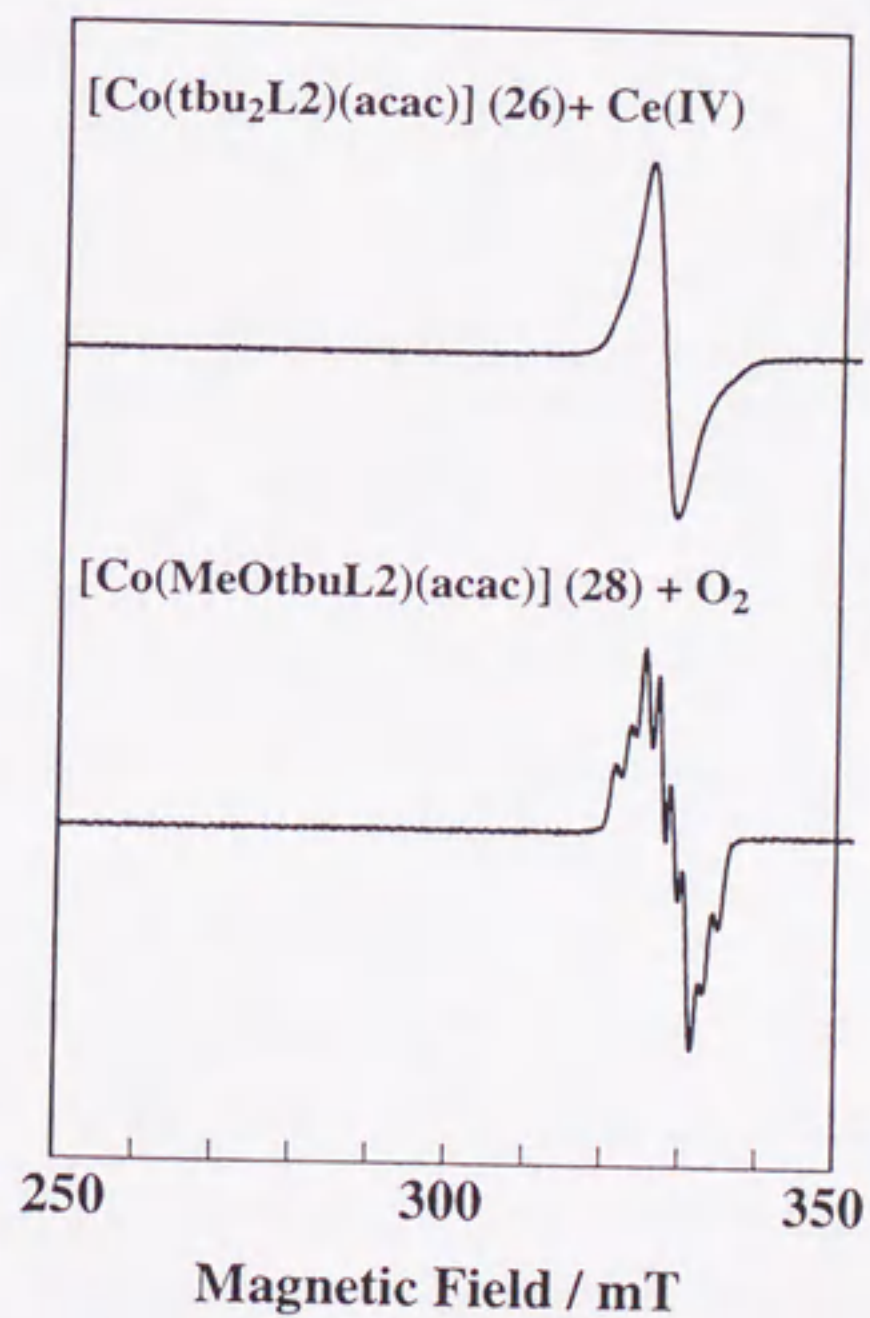


図4-15. コバルト(III)26、28錯体の1電子酸化体のESRスペクトル.

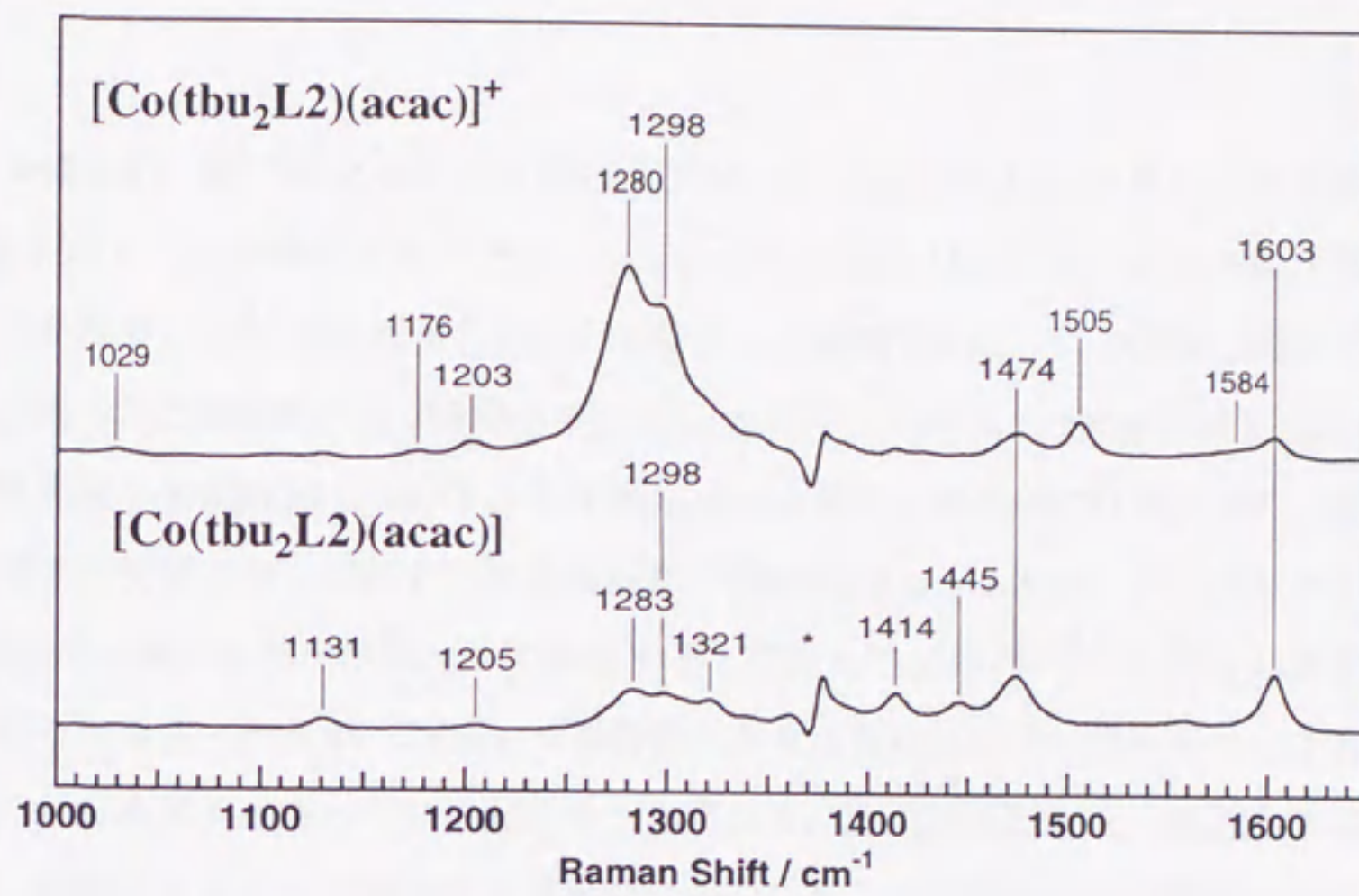


図4-15. 26の共鳴ラマンスペクトル.

4-5 考察

ニッケル錯体の1電子酸化体はジクロロメタン、アセトニトリル、アセトン中ではニッケル(III)錯体種を示すことが明かとなった。しかし、これらはプロピオニトリルを加えることにより非常に不安定なニッケル(III)錯体のラジカル種として観測された。この事実は高原子価ニッケル錯体には明らかに溶媒依存性が存在していることを示している。Tolmanらは $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{O}_2]^{n+}$ において2核高原子価銅(III)di- μ -oxo体と2核銅(II)-peroxo体とは溶媒依存性があり、その平衡は溶媒の誘電率に支配され、THF中では2核高原子価銅(III)di- μ -oxo体が、ジクロロメタン中では2核銅(II)-peroxo体が主な化学種として存在すると報告している¹⁵⁻¹⁶。これらの現象と類似した現象であると考えられるが、Tolmanらの報告と大きく異なる点はこれらのニッケル錯体が溶媒が配位できるサイトを持っているということである。20は結晶状態と溶液中とで色が大きく異なり、溶液にすることで青色から黄褐色に変化した。この溶液の色は溶媒が配位していない22と同様であり、また、吸収帯も20、21、22は類似していることからアセトニトリル中では20は配位していた水が脱離し、5配位型構造を有していると考えられる。これを酸化した場合に、2章で述べたラジカルのSOMOとニッケルのd軌道間に強い相互作用があれば、ニッケル(III)-フェノラート錯体が生成し、逆にラジカルのSOMOとニッケルイオンのd軌道間の相互作用が小さい場合には、ニッケル(II)-フェノキシルラジカル錯体が生成する。通常ラジカルのSOMOとニッケルのd軌道間に強い相互作用が存在し、ニッケル(III)-フェノラート錯体の生成を好む化学種が、ニッケルの配位サイトに対して相互作用できる大きな分子が接近した場合フェノール環が歪み、ニッケル(II)-フェノキシルラジカル錯体に変化すると考えられる。しかしこの歪みを有するラジカル錯体は不安定であると考えられ、実際、同定することは困難であった。この様なNi(III)錯体とNi(II)-ラジカル錯体の平衡はNi(III)(TPP)錯体でも観測され、この場合、Ni(III)種が基底状態であると報告されており、Ni(II)-フェノキシルラジカル種は不安定であることが推測される¹⁷。

コバルト(III)-フェノキシルラジカル錯体で観測されたESRシグナルの違いは明らかにコバルトイオンへのラジカル電子の非局在化の違いが現れている。アルキルフェノキシルラジカル種はコバルト上にラジカル由来の電子が非局在化しにくいことを意味しており、ラジカルのSOMOとコバルト(III)イオンd軌道間の相互作用が小さいことを意味している。一方ラジカル由来のシグナルにコバルトの核スピン由来のシグナルが観測された28のラジカル種はラジカルのSOMOとコバルト(III)イオンd軌道間の相互作用が大きく、ラジカル電子が非局在化している

ことを意味している¹⁴。また、ラジカル種の安定性は**28**の方が大きい。これらの結果は金属イオンへの非局在化は金属-ラジカル種の安定化に寄与していることを示しているとともに、銅(II)-メトキシフェノキシラジカル錯体の安定化と磁氣的性質を示唆していると考えられる。**28**は空気酸化によってラジカルの生成を確認した。これはメトキシフェノラートがコバルトに配位してもなおelectron richであることを示しており、酸素分子による1電子酸化が可能であることを示唆している。これらフェノキシラジカル種の分解生成物は正確には確認できなかったが、コバルト錯体は再びもとのコバルト(III)錯体の吸収へ戻ることから、可逆的な1電子酸化還元反応であると推定される。

References

- 1) D. Zurita, I. Gautier-Luneau, S. Möge, J.-L. Pierre, and E. Saint-Aman, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2**, 46 (1997).
- 2) S. Wang, M. H. Lee, R. P. Hausinger, P. A. Clark, D. E. Wilcox, and R. A. Scott, *Inorg. Chem.*, **33**, 1589 (1994).
- 3) E. P. Day, J. Peterson, M. S. Sendova, M. J. Todd, and R. P. Hausinger, *Inorg. Chem.*, **32**, 634 (1993).
- 4) P. A. Clark, and D. E. Wilcox, R. A. Scott, *Inorg. Chem.*, **29**, 579 (1990).
- 5) P. A. Clark, and D. E. Wilcox, *Inorg. Chem.*, **28**, 1326 (1989).
- 6) R. L. Blakeley, N. E. Dixon, B. Zerner, *Biochim. Biophys. Acta.*, **744**, 219 (1983).
- 7) D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, and B. Krebs, *Inorg. Chem.*, **35**, 3792 (1996).
- 8) V. J. Thom, J. C. A. Boeyens, G. J. McDougall, and R. B. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3198 (1984).
- 9) R. I. Haines, and A. McAuley, *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 77 (1981).
- 10) D. H. Busch, *Pure. Appl. Chem.*, **52**, 2477 (1980).
- 11) A. McAuley, and S. Subramanian, *Inorg. Chem.*, **36**, 5376 (1996).
- 12) P. E. Riley, V. L. Pecoraro, C. J. Carrano, and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **22**, 3096 (1983).
- 13) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8221 (1993).
- 14) A. Sokolowski, B. Adam, T. Weyhermüller, A. Kikuchi, K. Hildebrandt, R. Schnepf, P. Hildebrandt, E. Bill, and K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **36**, 3702 (1997).
- 15) S. Mahapatra, J. A. Halphen, E. C. Wilkinson, G. P. Xuedong, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11555 (1996).
- 16) S. Mahapatra, J. A. Halphen, and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11575 (1996).
- 17) J. Seth, V. Palaniappan, and D. F. Bocian, *Inorg. Chem.*, **34**, 2201 (1995).
- 18) "International Tables for X-ray Crystallography," J. A. Ibers and W. C. Hamilton, Eds., Kynoch, Birmingham (1974), Vol. IV.
- 19) "Single Crystal Structure Analysis Software," Molecular Structure Corporation, The Woodlands (1997), Version 1.8.
- 20) G. J. Bullen, *Acta Crystallogr.*, **12**, 703 (1959).

5章 総括

本研究は合成化学的見地から、本酵素の詳細な反応機構の解明と機能モデルの開発のため、銅(II)-フェノキシラジカル種の生成条件を明らかにしたうえで、その同定を行い、これに基づきできる限り活性中心に近い構造を有する銅錯体の合成と安定な銅(II)-フェノキシラジカルの構築を行い、構造と反応性との関係を明らかにすべく検討を行ってきた。

2章では、1個のフェノール基を導入した様々な3N1O三脚型配位子を用いた各種銅(II)錯体を設計、合成し、X線結晶構造解析により分子構造を明らかにした。ついでこれらの酸化還元挙動と1電子酸化体について検討した結果、平面配位したフェノラート錯体は軸配位したフェノールを有する錯体に比べ容易に1電子酸化されることから、平面位に配位したフェノラートが酸化される方が有利であることを明らかにした。生成した酸化体は1電子酸化した亜鉛(II)錯体と分光学的性質が類似していること、さらに、*t*-ブチルフェノラート錯体の1電子酸化体が単核錯体にもかかわらず強磁性を示すことから、これらの酸化体は銅(II)-フェノラート錯体ではなく銅(II)-フェノキシラジカル種であることを明らかにした。一方、フェノールのオルト位にメトキシ基を導入したメトキシフェノキシラジカル種は反強磁性を示した。この反強磁性種は*t*-ブチルフェノキシラジカルに比べ大きく安定化することから、活性型GOaseにおいてフェノール水酸基のオルト位に共有結合したシステイン由来のチオール基が安定化に寄与していると推定した。また、GOaseは反強磁性種であり、ラジカル電子が銅イオンにも非局在化していることでラジカル種が非常に安定に存在すると考えられる。さらに、平面配位した窒素ドナーが大きくなるにつれ安定化することから、活性型GOaseにおいてイミダゾール基の強い配位が銅(II)-フェノキシラジカル種を非常に安定化していると推定した。

3章では、2個のフェノール基を導入した様々な2N2O三脚型配位子を用い、GOaseに非常に類似した銅(II)錯体を設計、合成し、それらの同定を行うと共に反応性について検討した。この結果、2個のフェノール基、1個のピリジル基を有する配位子H₂tbu₂L2の銅(II)錯体の酢酸塩は、X線結晶構造解析された不活性型GOaseの構造と極めて近い構造を有することを明らかにした。この配位子を用い、過塩素酸銅(II)または塩化銅(II)と反応させたところ、銅(I)錯体と銅(II)-フェノキシラジカル種が同時に生成することを見出し、その量的関係から不均化反応であることを明らかにした。さらに2個のフェノール基のうち一個のフェノール基のオルト位にメトキシ基を導入した配位子を用いて過塩素酸銅(II)と反応させることにより銅(II)-フェノキシラジカル錯体を赤色錯体として単離することに成功した。配位子H₂tbu₂L2と過塩素酸銅(II)との不

均化反応により得られるフェノキシラジカル種はエタノールに対する酸化能を示さなかったが、赤色錯体はエタノールからアセトアルデヒドへの酸化触媒能を有しており、GOase機能モデルの構築となり得ることが明らかにされた。

4章では d^8 イオンであるニッケル錯体および d^7 、 d^6 イオンであるコバルト錯体について、各三脚型配位子を用いて錯体を合成し、その一電子酸化体の性質並びに反応性について検討した。得られたすべてのニッケル(III)錯体は高スピン型 d^8 錯体であることが判明した。この一電子酸化体はアセトニトリル中、77 Kにおいてニッケル(III)イオンに特徴的なESRシグナルを示したが、プロピオニトリルの共存下ではラジカルに特有の $g=2.0$ に鋭いシグナルを観測したことから、溶媒による価数の異性化が起こることを見出した。また、低スピン型 d^6 コバルト(III)錯体は1電子酸化することにより安定なフェノキシラジカル種を生成することを確認した。しかしながら、ニッケル(III)-フェノキシラジカル種は非常に不安定であり、さらにニッケル(III)-フェノラートおよびコバルト(III)-フェノキシラジカル錯体はエタノールに対する酸化能を持たないことから、GOase活性中心の銅イオンの有効性を結論した。

これらの知見はGOaseの反応機構の解明に重要な情報を提出するとともに、生体系モデル錯体における有機ラジカルの生成反応条件を明らかにし、錯体の触媒作用発現を可能にするものとする。

謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻（化学）無機化学第2研究室において、大学院理学研究科博士課程として行なったものであり、ここに適切なる御指導を頂いた山内脩教授に感謝致します。本研究を進めるにあたり有意義な御助言をくださり、便宜を図って下さいました小谷明助教授、廣田俊博士に厚くお礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、名古屋大学大学院理学研究科舟橋重信教授並びに巽和行教授には貴重な時間を割いて校閲して頂き、有益なご意見を頂きましたことを心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり磁化率の測定並びに大変有意義な御助言を頂いた神奈川大学理学部の森和亮教授に感謝致します。極低温でのESRスペクトルの測定にご便宜を図っていただきました分子科学研究所の酒井雅弘博士に感謝致します。電解セルをはじめ多くのガラス器具を製作していただきました名古屋大学理学部ガラス工作室の野田敏昭氏に感謝いたします。元素分析の測定に際しお世話になりました名古屋大学物質科学国際センターの小菅園子氏に感謝致します。

本研究遂行するにあたり多くの概念は金沢大学在学中に学んだものであります。金沢大学在学中、多くの化学的研究態度、実験操作並びに基本概念を非常に丁寧に御教授いただきました上原章教授、鈴木正樹教授に心から感謝致します。また名古屋大学大学院在学中、有意義なご意見を賜りました名古屋工業大学の増田秀樹教授に深く感謝致します。

本研究遂行するにあたり非常に多くの御助言と便宜を図っていただきました共同研究者である石神直哉氏、大津英揮氏、守屋昌樹氏、横山宏氏、高御堂玲子氏、苅谷英明氏、野上武男氏、Stefan Huth氏をはじめ山内研究室の大学院、学部学生諸氏に深く感謝致します。

最後に、現在に至るまであらゆる面で終始暖かく見守ってくれた両親と祖父、祖母、妹に深く感謝致します。

2000年 2月

島崎 優一

附 表

各錯体の原子座標および等方性温度因子

表A-1 [Cu(HtbuL)Cl]ClO₄ (1) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.41964(5)	0.36284(5)	0.50813(6)	3.61(2)
Cl(1)	0.36191(9)	0.4684(1)	0.3876(1)	5.04(3)
Cl(2)	0.6986(1)	0.0881(1)	0.8090(1)	4.97(3)
O(1)	0.2509(2)	0.2116(2)	0.4500(3)	3.83(7)
O(2)	0.5948(4)	0.1412(5)	0.8449(5)	10.4(2)
O(3)	0.7299(4)	0.0304(6)	0.8899(5)	12.4(2)
O(4)	0.7713(5)	0.1820(5)	0.8192(6)	13.2(2)
O(5)	0.6898(6)	0.0164(4)	0.6795(5)	13.9(2)
N(1)	0.5068(3)	0.2507(3)	0.3704(3)	3.62(8)
N(2)	0.4818(2)	0.2722(3)	0.6208(3)	3.03(7)
N(3)	0.3586(3)	0.4636(3)	0.6774(4)	4.04(9)
C(1)	0.4946(4)	0.2246(4)	0.2411(5)	4.5(1)
C(2)	0.5599(5)	0.1464(5)	0.1527(5)	5.5(1)
C(3)	0.6407(5)	0.0931(5)	0.2018(6)	5.8(1)
C(4)	0.6523(4)	0.1175(4)	0.3353(5)	4.4(1)
C(5)	0.5841(3)	0.1973(4)	0.4184(4)	3.40(9)
C(6)	0.5934(3)	0.2345(4)	0.5651(4)	3.53(10)
C(7)	0.4915(3)	0.3577(4)	0.7579(4)	3.9(1)
C(8)	0.3982(3)	0.4430(4)	0.7824(5)	4.2(1)
C(9)	0.3599(4)	0.5008(5)	0.9074(5)	5.6(1)
C(10)	0.2804(5)	0.5818(5)	0.9232(7)	7.1(2)
C(11)	0.2409(5)	0.6043(5)	0.8168(8)	7.1(2)
C(12)	0.2802(4)	0.5436(4)	0.6939(6)	5.1(1)
C(13)	0.4116(3)	0.1636(3)	0.6120(4)	3.25(9)
C(14)	0.2931(3)	0.1885(3)	0.6547(4)	3.12(9)
C(15)	0.2631(3)	0.1952(4)	0.7802(4)	3.61(10)
C(16)	0.1560(3)	0.2227(4)	0.8235(4)	3.7(1)
C(17)	0.0789(3)	0.2371(4)	0.7338(5)	4.0(1)
C(18)	0.1035(3)	0.2307(4)	0.6068(4)	3.41(10)
C(19)	0.2143(3)	0.2074(3)	0.5698(4)	3.13(9)
C(20)	0.1219(4)	0.2361(5)	0.9646(5)	4.8(1)
C(21)	0.2228(5)	0.2455(6)	1.0553(5)	8.0(2)
C(22)	0.0511(6)	0.1272(7)	0.9598(6)	9.6(2)
C(23)	0.0579(6)	0.3466(7)	1.0231(6)	9.3(2)
C(24)	0.0141(3)	0.2451(4)	0.5108(5)	4.2(1)
C(25)	-0.0042(5)	0.1308(5)	0.3924(6)	7.1(2)
C(26)	-0.0981(4)	0.2744(6)	0.5746(6)	7.7(2)
C(27)	0.0490(4)	0.3466(5)	0.4634(6)	6.8(2)

表A-2 [Cu(tbuLmepy)Cl] (2) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.14148(5)	0.36724(7)	0.51628(4)	2.55(1)
Cl(1)	0.14715(9)	0.3047(1)	0.64104(8)	3.99(3)
O(1)	0.1631(2)	0.5469(3)	0.5473(2)	2.76(7)
N(1)	0.0900(3)	0.1931(4)	0.4698(3)	3.1(1)
N(2)	0.0946(2)	0.4217(4)	0.3985(2)	2.36(8)
N(3)	0.2705(3)	0.3290(4)	0.4712(3)	3.05(10)
C(1)	0.1171(4)	0.0733(6)	0.4974(4)	4.0(1)
C(2)	0.0847(4)	-0.0397(6)	0.4572(4)	4.6(2)
C(3)	0.0223(4)	-0.0283(6)	0.3871(4)	4.8(2)
C(4)	-0.0066(4)	0.0949(6)	0.3575(4)	4.3(1)
C(5)	0.0301(3)	0.2045(5)	0.4003(3)	3.2(1)
C(6)	0.0102(3)	0.3446(5)	0.3740(3)	3.2(1)
C(7)	0.1607(3)	0.3824(5)	0.3528(3)	3.0(1)
C(8)	0.2561(3)	0.3833(5)	0.4008(3)	2.9(1)
C(9)	0.3242(4)	0.4312(6)	0.3689(3)	3.9(1)
C(10)	0.4110(4)	0.4125(7)	0.4125(4)	4.8(2)
C(11)	0.4259(4)	0.3522(7)	0.4832(4)	4.8(2)
C(12)	0.3549(3)	0.3092(6)	0.5130(3)	3.6(1)
C(13)	0.3674(4)	0.2419(7)	0.5890(4)	5.2(2)
C(14)	0.0772(3)	0.5654(5)	0.3912(3)	2.8(1)
C(15)	0.1607(3)	0.6431(5)	0.4240(3)	2.52(10)
C(16)	0.1986(3)	0.7263(5)	0.3778(3)	3.0(1)
C(17)	0.2730(3)	0.8021(5)	0.4097(3)	3.0(1)
C(18)	0.3074(3)	0.7928(5)	0.4903(3)	3.0(1)
C(19)	0.2727(3)	0.7106(5)	0.5395(3)	2.6(1)
C(20)	0.1988(3)	0.6302(5)	0.5050(3)	2.27(9)
C(21)	0.3141(4)	0.8930(6)	0.3580(3)	4.1(1)
C(22)	0.2424(6)	0.9757(8)	0.3073(6)	9.6(3)
C(23)	0.3554(5)	0.8080(8)	0.3042(4)	6.5(2)
C(24)	0.3871(6)	0.9798(8)	0.4048(5)	8.9(3)
C(25)	0.3125(3)	0.7092(5)	0.6281(3)	3.0(1)
C(26)	0.3513(3)	0.5724(6)	0.6527(3)	3.7(1)
C(27)	0.2395(4)	0.7410(6)	0.6707(3)	4.0(1)
C(28)	0.3883(4)	0.8098(7)	0.6542(4)	5.0(2)

表A-3 [Cu(tbuL(mepy)₂)Cl] (3) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.64370(4)	0.37245(6)	0.01389(3)	2.78(1)
Cl(1)	0.63770(8)	0.3174(1)	0.13941(7)	4.25(3)
O(1)	0.6742(2)	0.5472(3)	0.0492(2)	2.93(6)
N(1)	0.5868(2)	0.2022(4)	-0.0417(2)	3.52(9)
N(2)	0.5960(2)	0.4379(3)	-0.1009(2)	2.55(7)
N(3)	0.7687(2)	0.3416(3)	-0.0355(2)	3.02(8)
C(1)	0.6800(4)	0.0453(5)	0.0407(4)	6.1(2)
C(2)	0.6063(3)	0.0761(5)	-0.0248(3)	4.6(1)
C(3)	0.5598(4)	-0.0225(5)	-0.0710(4)	6.1(2)
C(4)	0.4941(4)	0.0061(6)	-0.1337(4)	6.3(2)
C(5)	0.4758(3)	0.1353(6)	-0.1527(3)	5.0(1)
C(6)	0.5230(3)	0.2304(5)	-0.1058(3)	3.6(1)
C(7)	0.5108(3)	0.3725(5)	-0.1242(2)	3.29(10)
C(8)	0.6577(3)	0.3987(4)	-0.1508(2)	3.2(1)
C(9)	0.7514(3)	0.3983(4)	-0.1072(3)	3.00(10)
C(10)	0.8166(3)	0.4477(5)	-0.1410(3)	3.8(1)
C(11)	0.9013(3)	0.4327(6)	-0.1022(3)	4.8(1)
C(12)	0.9199(3)	0.3703(5)	-0.0309(3)	4.6(1)
C(13)	0.8518(3)	0.3262(5)	0.0021(3)	3.7(1)
C(14)	0.8697(3)	0.2579(5)	0.0805(3)	5.2(1)
C(15)	0.5845(3)	0.5829(4)	-0.1039(2)	3.10(10)
C(16)	0.6680(3)	0.6517(4)	-0.0740(2)	2.61(9)
C(17)	0.7040(3)	0.7361(4)	-0.1205(2)	3.06(10)
C(18)	0.7793(3)	0.8047(4)	-0.0912(2)	3.12(10)
C(19)	0.8163(3)	0.7905(4)	-0.0107(2)	3.02(10)
C(20)	0.7824(3)	0.7078(4)	0.0395(2)	2.68(9)
C(21)	0.7084(3)	0.6329(4)	0.0076(2)	2.47(8)
C(22)	0.8195(4)	0.8956(5)	-0.1441(3)	4.5(1)
C(23)	0.7526(6)	0.9804(10)	-0.1898(7)	16.2(4)
C(24)	0.8557(6)	0.8140(8)	-0.2028(4)	11.1(3)
C(25)	0.8913(6)	0.9767(9)	-0.1012(4)	12.8(3)
C(26)	0.8233(3)	0.7029(4)	0.1289(2)	3.16(10)
C(27)	0.8601(3)	0.5675(5)	0.1511(3)	4.0(1)
C(28)	0.7517(3)	0.7315(5)	0.1753(2)	4.0(1)
C(29)	0.8955(4)	0.8012(6)	0.1537(3)	5.2(1)

表A-4 [Cu(tbuL(im)(mepy))Cl] (4) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.4245(1)	0.02393(6)	0.7513(2)	2.65(3)
Cl(1)	0.4834(3)	0.0030(1)	0.5029(4)	3.96(7)
O(1)	0.3346(7)	0.0759(4)	0.6750(9)	3.3(2)
N(1)	0.4983(9)	-0.0958(4)	1.043(1)	3.5(3)
N(2)	0.4736(8)	-0.0430(4)	0.841(1)	2.9(2)
N(3)	0.3742(7)	0.0366(3)	0.989(1)	2.1(2)
N(4)	0.5745(9)	0.0739(5)	0.873(1)	3.7(3)
C(1)	0.535(1)	-0.0847(6)	0.794(2)	4.4(4)
C(2)	0.554(1)	-0.1175(5)	0.920(2)	4.3(4)
C(3)	0.4520(9)	-0.0518(4)	0.991(1)	2.6(3)
C(4)	0.3814(10)	-0.0149(4)	1.073(1)	2.8(3)
C(5)	0.440(1)	0.0768(5)	1.065(1)	3.3(3)
C(6)	0.5510(9)	0.0690(5)	1.025(2)	3.4(3)
C(7)	0.623(1)	0.0576(7)	1.139(2)	4.4(4)
C(8)	0.725(1)	0.0512(8)	1.095(2)	6.2(5)
C(9)	0.749(1)	0.0576(8)	0.937(2)	5.9(5)
C(10)	0.674(1)	0.0704(6)	0.827(2)	4.0(3)
C(11)	0.696(2)	0.0818(8)	0.659(2)	6.3(5)
C(12)	0.2647(9)	0.0551(4)	0.983(1)	2.5(3)
C(13)	0.2508(9)	0.1071(5)	0.906(1)	2.6(3)
C(14)	0.198(1)	0.1484(6)	0.983(1)	3.9(3)
C(15)	0.183(1)	0.1984(5)	0.916(2)	4.2(3)
C(16)	0.232(1)	0.2068(6)	0.770(2)	4.6(4)
C(17)	0.286(1)	0.1686(5)	0.687(2)	3.7(3)
C(18)	0.2933(9)	0.1168(5)	0.757(2)	3.3(3)
C(19)	0.125(2)	0.2443(6)	0.994(2)	5.5(4)
C(20)	0.196(3)	0.285(1)	1.059(4)	14(1)
C(21)	0.059(3)	0.225(1)	1.134(4)	13(1)
C(22)	0.055(3)	0.273(1)	0.879(3)	14(1)
C(23)	0.335(1)	0.1798(6)	0.528(2)	4.4(4)
C(24)	0.326(2)	0.2386(7)	0.477(2)	7.6(6)
C(25)	0.284(2)	0.1460(7)	0.399(2)	5.5(4)
C(26)	0.448(1)	0.1657(8)	0.528(2)	5.8(5)
C(27)	0.491(1)	-0.1179(6)	1.203(2)	4.5(4)

表A-5 [Cu(tbuLpyet)Cl] (5) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.03721(7)	0.05678(4)	0.7240(1)	2.64(2)
Cl(1)	-0.0502(1)	0.08258(9)	0.5129(2)	3.96(4)
O(1)	0.1503(3)	0.0889(2)	0.6288(5)	3.3(1)
N(1)	0.1176(4)	0.0185(2)	0.8969(6)	2.4(1)
N(2)	-0.0668(4)	-0.0007(2)	0.8022(6)	2.9(1)
N(3)	-0.0264(5)	0.1277(2)	0.8892(6)	3.0(1)
C(1)	0.3139(5)	0.2509(4)	0.508(1)	4.4(2)
C(2)	0.2451(5)	0.1977(3)	0.5383(8)	3.2(2)
C(3)	0.2237(6)	0.1680(3)	0.3882(8)	4.1(2)
C(4)	0.2891(5)	0.1543(3)	0.6539(8)	2.7(2)
C(5)	0.3804(5)	0.1630(3)	0.7233(9)	3.1(2)
C(6)	0.4206(5)	0.1254(3)	0.8300(8)	3.1(2)
C(7)	0.5194(6)	0.1383(4)	0.913(1)	4.2(2)
C(8)	0.5002(7)	0.1455(4)	1.081(1)	6.1(3)
C(9)	0.5690(5)	0.1951(4)	0.854(1)	5.6(2)
C(10)	0.5894(6)	0.0866(4)	0.890(1)	5.6(2)
C(11)	0.3672(5)	0.0742(3)	0.8688(8)	3.1(2)
C(12)	0.2765(4)	0.0632(3)	0.8051(8)	2.8(2)
C(13)	0.2356(5)	0.1018(3)	0.6955(8)	2.7(2)
C(14)	0.2215(5)	0.0064(3)	0.8417(8)	3.2(2)
C(15)	0.1217(5)	0.0559(3)	1.0337(8)	3.5(2)
C(16)	0.0233(6)	0.0698(3)	1.1092(8)	3.7(2)
C(17)	-0.0367(6)	0.1190(3)	1.0359(8)	3.0(2)
C(18)	-0.1004(6)	0.1513(4)	1.1257(9)	4.1(2)
C(19)	-0.1563(6)	0.1956(4)	1.058(1)	4.8(2)
C(20)	-0.1464(6)	0.2056(4)	0.906(1)	4.3(2)
C(21)	-0.0813(5)	0.1708(3)	0.8257(8)	3.6(2)
C(22)	0.0732(5)	-0.0416(3)	0.9316(9)	3.4(2)
C(23)	-0.0358(5)	-0.0422(3)	0.8952(8)	3.0(2)
C(24)	-0.0974(6)	-0.0851(3)	0.958(1)	4.4(2)
C(25)	-0.1946(6)	-0.0833(4)	0.922(1)	4.9(2)
C(26)	-0.2282(5)	-0.0405(4)	0.824(1)	5.4(2)
C(27)	-0.1631(5)	-0.0001(3)	0.763(1)	4.2(2)
C(28)	0.1490(6)	0.2238(3)	0.604(1)	4.5(2)

表A-6 [Cu(MeSL(im)(mepy))Cl] (8) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.8658(2)	0.13735(10)	0.3941(2)	2.97(4)
Cl(1)	0.7873(3)	0.0812(2)	0.0945(4)	4.14(8)
S(1)	1.0667(4)	0.3560(2)	0.2299(5)	5.46(10)
O(1)	1.0449(9)	0.2196(4)	0.3910(9)	3.7(2)
N(1)	0.749(1)	0.0360(5)	0.433(1)	3.2(2)
N(2)	0.730(1)	-0.0548(5)	0.603(1)	3.3(2)
N(3)	0.9669(10)	0.1587(5)	0.689(1)	2.9(2)
N(4)	0.7218(10)	0.2291(5)	0.465(1)	3.0(2)
C(1)	0.615(1)	-0.0296(7)	0.332(1)	4.0(3)
C(2)	0.604(1)	-0.0836(7)	0.436(2)	4.1(3)
C(3)	0.814(1)	0.0178(7)	0.594(1)	3.1(3)
C(4)	0.968(1)	0.0761(6)	0.732(1)	3.3(3)
C(5)	0.856(1)	0.1992(6)	0.760(1)	3.0(3)
C(6)	0.751(1)	0.2489(6)	0.640(1)	2.7(2)
C(7)	0.676(1)	0.3021(7)	0.709(2)	4.0(3)
C(8)	0.563(1)	0.3391(7)	0.601(2)	4.8(4)
C(9)	0.533(1)	0.3211(7)	0.420(2)	4.4(3)
C(10)	0.618(1)	0.2681(7)	0.357(2)	3.8(3)
C(11)	0.592(1)	0.2473(7)	0.163(2)	4.9(4)
C(12)	1.142(1)	0.2103(6)	0.760(1)	3.3(3)
C(13)	1.153(1)	0.2919(6)	0.700(2)	3.1(3)
C(14)	1.219(1)	0.3681(7)	0.824(1)	4.0(3)
C(15)	1.241(1)	0.4417(7)	0.768(2)	3.9(3)
C(16)	1.193(1)	0.4400(7)	0.588(2)	4.5(3)
C(17)	1.126(1)	0.3659(7)	0.462(2)	3.7(3)
C(18)	1.105(1)	0.2877(7)	0.517(2)	3.3(3)
C(19)	1.311(2)	0.5263(7)	0.902(2)	6.9(4)
C(20)	1.123(2)	0.4631(9)	0.210(2)	8.8(5)
C(21)	0.762(1)	-0.0947(7)	0.756(1)	4.0(3)

表A-7 [Zn(tbuL)Cl] (1 0) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Zn(1)	-0.74316(7)	-0.0881(1)	-0.256(5)	4.05(4)
Cl(1)	-0.7263(2)	-0.0107(4)	-0.016(6)	6.4(1)
O(1)	-0.8232(4)	-0.0633(7)	-0.284(6)	4.7(2)
N(1)	-0.7402(5)	-0.1742(8)	-0.491(6)	4.0(2)
N(2)	-0.7032(7)	-0.2193(10)	-0.186(6)	5.5(3)
N(3)	-0.6993(5)	0.0047(10)	-0.409(6)	4.7(3)
C(1)	-0.8479(6)	-0.1743(9)	-0.495(6)	3.8(3)
C(2)	-0.9158(5)	-0.135(1)	-0.287(6)	4.6(3)
C(4)	-0.6774(7)	-0.380(1)	-0.250(7)	5.8(4)
C(5)	-0.7049(6)	-0.292(1)	-0.287(6)	4.9(3)
C(6)	-0.9382(6)	-0.260(1)	-0.492(6)	5.1(3)
C(7)	-0.7352(6)	-0.275(1)	-0.445(6)	5.1(3)
C(9)	-0.7894(6)	-0.149(1)	-0.583(6)	4.5(3)
C(10)	-0.8606(5)	-0.1227(9)	-0.352(6)	3.3(3)
C(11)	-0.9354(7)	-0.077(1)	-0.138(6)	5.3(3)
C(12)	-0.9239(10)	0.034(1)	-0.161(6)	6.6(5)
C(13)	-0.6798(6)	-0.032(1)	-0.548(6)	4.8(3)
C(14)	-0.6969(9)	0.099(1)	-0.386(6)	6.2(4)
C(15)	-0.8839(6)	-0.240(1)	-0.558(6)	4.8(4)
C(16)	-0.6556(6)	0.026(1)	-0.668(6)	5.2(4)
C(17)	-0.673(1)	0.160(1)	-0.499(7)	7.2(6)
C(18)	-0.6870(6)	-0.139(1)	-0.568(6)	4.6(3)
C(19)	-0.9009(9)	-0.106(1)	0.011(6)	6.1(5)
C(20)	-1.0004(8)	-0.087(2)	-0.104(6)	8.3(6)
C(21)	-0.9795(8)	-0.334(1)	-0.562(7)	9.4(6)
C(22)	-0.9536(6)	-0.205(1)	-0.356(6)	5.2(4)
C(23)	-0.6525(7)	-0.391(1)	-0.105(6)	5.7(4)
C(24)	-0.6487(10)	-0.318(1)	0.004(7)	7.0(5)
C(25)	-1.012(2)	-0.299(3)	-0.679(9)	18(1)
C(26)	-0.952(1)	-0.421(2)	-0.59(1)	30(2)
C(27)	-1.017(2)	-0.373(4)	-0.442(8)	21(2)
C(28)	-0.6520(9)	0.122(2)	-0.637(6)	6.6(5)
C(30)	-0.6757(9)	-0.230(1)	-0.043(6)	6.3(5)

表A-8 [Zn(tbuLmepy)Cl] (1 1) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Zn(1)	-0.98853(6)	-0.1884(1)	-0.12869(6)	3.61(3)
Cl(1)	-0.8858(1)	-0.0368(3)	-0.1319(1)	5.05(6)
O(1)	-0.9975(3)	-0.3716(7)	-0.1766(3)	4.2(1)
N(1)	-0.9335(4)	-0.2389(8)	-0.0047(4)	3.9(2)
N(2)	-1.1008(4)	-0.2081(7)	-0.0986(4)	3.5(2)
N(3)	-1.0888(4)	-0.0795(8)	-0.2237(4)	4.4(2)
C(1)	-1.0757(5)	-0.4136(10)	-0.2239(5)	3.9(2)
C(2)	-1.0926(6)	-0.4766(10)	-0.2985(5)	3.8(2)
C(3)	-1.1780(6)	-0.5059(8)	-0.3462(5)	3.5(2)
C(4)	-1.2441(5)	-0.4903(8)	-0.3238(5)	3.0(2)
C(5)	-1.2252(5)	-0.4371(9)	-0.2484(5)	3.6(2)
C(6)	-1.1426(5)	-0.4028(9)	-0.1984(5)	3.3(2)
C(7)	-1.1231(5)	-0.3597(10)	-0.1153(5)	3.8(2)
C(8)	-1.3351(5)	-0.5161(10)	-0.3831(5)	3.9(2)
C(9)	-0.9837(5)	-0.2200(10)	0.0332(5)	4.0(2)
C(10)	-1.0742(5)	-0.180(1)	-0.0135(5)	4.6(2)
C(11)	-0.9565(8)	-0.232(1)	0.1152(5)	6.2(3)
C(12)	-0.8521(6)	-0.281(1)	0.0359(6)	4.7(2)
C(13)	-1.0779(7)	-0.033(1)	-0.2880(6)	5.5(3)
C(14)	-1.1664(5)	-0.084(1)	-0.2249(5)	4.2(2)
C(15)	-1.0205(6)	-0.5015(10)	-0.3269(6)	4.4(3)
C(16)	-0.8196(7)	-0.291(1)	0.1163(6)	5.5(3)
C(17)	-0.8713(8)	-0.266(1)	0.1558(6)	5.7(3)
C(18)	-1.1719(5)	-0.120(1)	-0.1482(6)	4.4(2)
C(19)	-0.9807(7)	-0.360(1)	-0.3332(8)	6.4(3)
C(20)	-1.3616(7)	-0.392(2)	-0.4422(7)	7.2(3)
C(21)	-1.3976(7)	-0.518(1)	-0.3426(7)	6.7(3)
C(22)	-1.3430(7)	-0.650(2)	-0.4278(8)	8.2(4)
C(23)	-1.1448(9)	0.000(1)	-0.3546(7)	6.7(4)
C(24)	-1.2260(9)	-0.007(1)	-0.3569(8)	7.4(4)
C(25)	-1.2373(7)	-0.047(1)	-0.2915(7)	6.5(3)
C(26)	-0.8000(7)	-0.319(2)	-0.0097(7)	7.4(4)
C(27)	-0.9539(7)	-0.598(1)	-0.2685(8)	6.9(3)
C(28)	-1.0544(9)	-0.569(2)	-0.4085(8)	9.1(5)

表A-9 [Zn(tbuL(mepy)₂)Cl] (1 2) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Zn(1)	0.40231(5)	0.17164(2)	0.03082(7)	3.24(2)
Cl(1)	0.4595(1)	0.19247(4)	-0.1525(1)	4.62(4)
O(1)	0.3474(3)	0.12524(10)	0.0770(3)	3.14(10)
N(1)	0.2751(3)	0.2041(1)	0.0027(4)	3.1(1)
N(2)	0.3831(3)	0.2008(1)	0.2032(4)	3.2(1)
N(3)	0.5329(3)	0.1598(1)	0.1334(5)	3.6(1)
C(1)	0.3555(4)	0.1129(1)	0.1961(5)	2.6(1)
C(2)	0.3207(4)	0.1771(2)	0.2760(5)	3.1(1)
C(3)	0.3673(4)	0.0741(1)	0.2223(5)	3.0(1)
C(4)	0.6015(5)	0.1214(2)	-0.0280(7)	5.9(2)
C(5)	0.5886(4)	0.1313(2)	0.1060(6)	3.8(2)
C(6)	0.6367(4)	0.1139(2)	0.1997(7)	4.7(2)
C(7)	0.6278(4)	0.1250(2)	0.3231(7)	4.8(2)
C(8)	0.5733(4)	0.1550(2)	0.3512(6)	4.4(2)
C(9)	0.5267(4)	0.1712(2)	0.2535(6)	3.2(1)
C(10)	0.4678(4)	0.2043(2)	0.2752(6)	4.1(2)
C(11)	0.3437(4)	0.2376(1)	0.1757(5)	4.0(2)
C(12)	0.2689(4)	0.2340(2)	0.0779(5)	3.5(2)
C(13)	0.2110(4)	0.1987(2)	-0.0839(5)	3.5(2)
C(14)	0.1407(4)	0.2233(2)	-0.0967(6)	4.2(2)
C(15)	0.1369(4)	0.2538(2)	-0.0198(6)	5.0(2)
C(16)	0.2011(5)	0.2593(2)	0.0710(6)	4.5(2)
C(17)	0.3489(3)	0.1375(1)	0.2989(5)	2.7(1)
C(18)	0.3631(4)	0.1255(2)	0.4216(5)	3.0(1)
C(19)	0.3830(4)	0.0886(2)	0.4486(5)	3.2(2)
C(20)	0.3823(4)	0.0642(2)	0.3481(5)	3.5(2)
C(21)	0.4060(5)	0.0758(2)	0.5827(6)	4.4(2)
C(22)	0.3640(4)	0.0449(2)	0.1173(6)	3.9(2)
C(23)	0.2765(5)	0.0478(2)	0.0447(6)	5.3(2)
C(24)	0.4410(4)	0.0508(2)	0.0250(6)	5.5(2)
C(25)	0.3716(5)	0.0051(2)	0.1684(6)	5.8(2)
C(26)	0.4958(8)	0.0841(5)	0.614(1)	22.6(6)
C(27)	0.396(1)	0.0367(2)	0.6033(7)	15.4(4)
C(28)	0.3523(10)	0.0934(4)	0.6784(8)	21.3(6)
C(29)	0.2182(4)	0.1643(2)	-0.1621(5)	4.5(2)

表A-10 [Cu(HtbuL)(CH₃COO)] (1 4) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.18057(4)	0.32381(8)	-0.23111(3)	3.14(2)
Cu(2)	0.21331(4)	0.18893(9)	0.18644(4)	3.47(2)
O(1)	0.2025(2)	0.3235(4)	-0.1627(1)	3.5(1)
O(2)	0.0901(2)	0.3245(4)	-0.2402(2)	4.0(1)
O(3)	0.1867(2)	0.1411(4)	-0.2308(2)	4.1(1)
O(4)	0.1062(2)	0.0886(5)	-0.2288(3)	7.1(2)
O(5)	0.2769(2)	0.1687(4)	0.1617(2)	3.9(1)
O(6)	0.1535(2)	0.1689(4)	0.1163(2)	3.9(1)
O(7)	0.2133(2)	0.0089(4)	0.2019(2)	4.5(1)
O(8)	0.1682(2)	-0.0622(5)	0.1340(2)	6.4(2)
O(9)	0.3080(3)	0.3413(7)	0.8428(3)	9.3(2)
N(1)	0.1832(2)	0.3350(5)	-0.3054(2)	3.4(1)
N(2)	0.1764(2)	0.5145(5)	-0.2361(2)	3.2(1)
N(3)	0.2113(2)	0.3777(4)	0.1739(2)	2.9(1)
N(4)	0.1581(2)	0.2268(5)	0.2309(2)	4.0(1)
C(1)	0.1794(3)	0.2403(7)	-0.3380(3)	4.6(2)
C(2)	0.1789(4)	0.2590(9)	-0.3882(3)	6.6(3)
C(3)	0.1806(4)	0.3785(9)	-0.4062(3)	6.2(3)
C(4)	0.1842(3)	0.4770(7)	-0.3738(3)	4.7(2)
C(5)	0.1859(2)	0.4515(6)	-0.3233(2)	3.2(2)
C(6)	0.1951(3)	0.5515(6)	-0.2846(2)	3.6(2)
C(7)	0.2096(2)	0.5695(6)	-0.1945(2)	3.2(2)
C(8)	0.1955(2)	0.5383(5)	-0.1432(2)	3.0(1)
C(9)	0.1871(3)	0.6328(5)	-0.1094(2)	3.2(2)
C(10)	0.1773(3)	0.6059(6)	-0.0604(2)	3.3(2)
C(11)	0.1759(3)	0.4812(6)	-0.0471(2)	3.6(2)
C(12)	0.1833(3)	0.3819(6)	-0.0796(2)	3.1(2)
C(13)	0.1930(3)	0.4124(6)	-0.1291(2)	3.1(2)
C(14)	0.1239(2)	0.5587(6)	-0.2320(2)	3.2(2)
C(15)	0.0882(2)	0.5214(6)	-0.2756(2)	3.0(1)
C(16)	0.0737(3)	0.6077(6)	-0.3121(3)	3.5(2)
C(17)	0.0422(3)	0.5750(7)	-0.3524(3)	4.0(2)
C(18)	0.0219(3)	0.4568(7)	-0.3529(3)	4.1(2)

表A-10 [Cu(Htbul)(CH₃COO)] (1 4) における原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(19)	0.0342(3)	0.3653(6)	-0.3164(3)	4.0(2)
C(20)	0.0698(3)	0.4000(6)	-0.2788(3)	3.3(2)
C(21)	0.1691(3)	0.7085(6)	-0.0226(3)	4.2(2)
C(22)	0.1731(9)	0.8333(8)	-0.0406(4)	19.2(6)
C(23)	0.2050(6)	0.694(1)	0.0222(5)	13.3(5)
C(24)	0.1203(6)	0.691(1)	0.0003(7)	15.7(6)
C(25)	0.1798(3)	0.2446(6)	-0.0624(3)	4.1(2)
C(26)	0.1370(3)	0.1793(7)	-0.0925(3)	5.7(2)
C(27)	0.2285(3)	0.1778(7)	-0.0700(3)	5.6(2)
C(28)	0.1713(4)	0.2346(7)	-0.0070(3)	6.5(3)
C(29)	0.0298(3)	0.6674(8)	-0.3957(3)	4.9(2)
C(30)	-0.0218(6)	0.665(2)	-0.4150(8)	23.4(9)
C(31)	0.0592(9)	0.635(2)	-0.4368(6)	24.1(10)
C(32)	0.040(1)	0.794(1)	-0.3825(6)	23.3(9)
C(33)	0.0089(4)	0.2365(7)	-0.3204(4)	6.3(2)
C(34)	0.0467(5)	0.1413(8)	-0.3391(4)	9.5(4)
C(35)	-0.0374(5)	0.2369(10)	-0.3585(5)	12.2(4)
C(36)	-0.0093(4)	0.1959(9)	-0.2712(5)	8.3(3)
C(37)	0.1518(4)	0.0654(7)	-0.2253(3)	4.7(2)
C(38)	0.1673(4)	-0.0678(7)	-0.2100(4)	8.3(3)
C(39)	0.1273(4)	0.1440(7)	0.2502(3)	5.4(2)
C(40)	0.0842(4)	0.1770(9)	0.2699(4)	6.8(3)
C(41)	0.0706(4)	0.3030(10)	0.2702(3)	6.8(3)
C(42)	0.1018(3)	0.3896(8)	0.2514(3)	5.2(2)
C(43)	0.1458(3)	0.3492(6)	0.2326(2)	3.8(2)
C(44)	0.1852(3)	0.4365(6)	0.2145(3)	3.8(2)
C(45)	0.2643(3)	0.4253(6)	0.1753(3)	3.6(2)
C(46)	0.2930(3)	0.3752(6)	0.1343(3)	3.5(2)
C(47)	0.3147(3)	0.4570(6)	0.1016(3)	3.7(2)
C(48)	0.3418(3)	0.4122(6)	0.0640(3)	3.6(2)
C(49)	0.3462(3)	0.2819(6)	0.0593(3)	3.7(2)
C(50)	0.3245(2)	0.1980(5)	0.0909(3)	3.2(2)
C(51)	0.2971(3)	0.2459(6)	0.1290(3)	3.3(2)
C(52)	0.1852(3)	0.4081(6)	0.1242(2)	3.3(2)
C(53)	0.1305(3)	0.3772(6)	0.1189(2)	3.0(2)
C(54)	0.0948(3)	0.4718(6)	0.1167(3)	3.6(2)
C(55)	0.0446(3)	0.4481(6)	0.1105(3)	3.8(2)
C(56)	0.0311(3)	0.3245(7)	0.1039(3)	4.2(2)

表A-10 [Cu(HtbuL)(CH₃COO)] (1 4) における原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(57)	0.0641(3)	0.2233(6)	0.1048(3)	3.5(2)
C(58)	0.1144(3)	0.2528(6)	0.1129(2)	3.1(2)
C(59)	0.3660(3)	0.4963(7)	0.0252(3)	5.0(2)
C(60)	0.3582(4)	0.6355(7)	0.0363(4)	7.0(3)
C(61)	0.3446(4)	0.4646(9)	-0.0270(3)	7.0(3)
C(62)	0.4232(3)	0.4732(8)	0.0282(4)	6.5(3)
C(63)	0.3291(3)	0.0571(6)	0.0823(3)	3.8(2)
C(64)	0.3622(3)	0.0244(7)	0.0404(3)	5.7(2)
C(65)	0.3518(3)	-0.0096(7)	0.1293(3)	5.0(2)
C(66)	0.2775(3)	0.0033(7)	0.0681(3)	5.8(2)
C(67)	0.0053(3)	0.5519(8)	0.1107(4)	5.5(2)
C(68)	-0.0058(9)	0.599(2)	0.0616(8)	26(1)
C(69)	0.0223(6)	0.655(2)	0.138(1)	27(1)
C(70)	-0.0415(5)	0.513(1)	0.1273(8)	16.3(6)
C(71)	0.0445(3)	0.0886(7)	0.0978(3)	4.8(2)
C(72)	0.0695(3)	0.0225(7)	0.0560(3)	5.9(2)
C(73)	-0.0120(4)	0.0856(8)	0.0821(5)	8.2(3)
C(74)	0.0525(4)	0.0163(8)	0.1463(4)	6.6(3)
C(75)	0.1972(3)	-0.0771(6)	0.1711(3)	4.7(2)
C(76)	0.2167(5)	-0.2065(8)	0.1817(4)	9.2(3)

表A-11 [Cu(tbu₂L2(mepy))H₂O] (15) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.48983(7)	0.0385(1)	0.67457(6)	3.49(4)
O(1)	0.4253(4)	-0.0527(5)	0.6833(3)	4.2(2)
O(2)	0.5523(3)	0.1332(5)	0.6930(3)	3.7(2)
O(3)	0.4212(4)	0.1180(6)	0.7079(3)	4.7(2)
N(1)	0.4904(5)	0.0724(6)	0.5871(4)	3.9(2)
N(2)	0.5601(4)	-0.0504(5)	0.6502(3)	3.1(2)
C(1)	0.5435(6)	0.0304(7)	0.5676(4)	3.6(2)
C(2)	0.5440(5)	-0.1404(7)	0.6740(4)	3.6(2)
C(3)	0.4822(5)	-0.1791(7)	0.6541(4)	3.5(2)
C(4)	0.4816(5)	-0.2637(8)	0.6283(5)	4.4(3)
C(5)	0.4239(5)	-0.1307(9)	0.6600(4)	4.0(3)
C(6)	0.6064(5)	0.1449(7)	0.6641(4)	3.4(2)
C(7)	0.6267(5)	0.2339(7)	0.6495(4)	3.7(3)
C(8)	0.6439(5)	0.0711(7)	0.6499(4)	3.5(2)
C(9)	0.6967(5)	0.0807(8)	0.6200(5)	3.8(3)
C(10)	0.3648(6)	-0.1710(9)	0.6434(4)	4.1(3)
C(11)	0.4264(6)	-0.3059(8)	0.6107(5)	4.5(3)
C(12)	0.6242(5)	-0.0241(7)	0.6713(4)	3.8(3)
C(13)	0.5750(6)	0.0623(8)	0.5236(4)	3.8(3)
C(14)	0.4665(7)	0.1468(9)	0.5623(5)	4.8(3)
C(15)	0.2986(6)	-0.125(1)	0.6485(6)	6.4(4)
C(16)	0.6814(6)	0.2364(8)	0.6183(4)	4.0(3)
C(17)	0.7170(6)	0.1622(9)	0.6023(5)	4.3(3)
C(18)	0.5624(5)	-0.0567(7)	0.5944(4)	3.5(2)
C(19)	0.5529(7)	0.1375(10)	0.4981(5)	5.5(4)
C(20)	0.7760(6)	0.176(1)	0.5638(7)	6.2(4)
C(21)	0.4247(7)	-0.3984(8)	0.5849(6)	5.4(3)
C(22)	0.5929(8)	0.3152(8)	0.6663(5)	5.5(4)
C(23)	0.4964(7)	0.1773(9)	0.5167(5)	5.4(3)
C(24)	0.3692(6)	-0.2549(9)	0.6200(5)	4.8(3)
C(25)	0.3006(8)	-0.039(1)	0.6193(8)	8.0(5)
C(26)	0.4935(10)	-0.432(1)	0.5723(9)	8.5(6)
C(27)	0.5991(9)	0.3237(9)	0.7280(6)	6.8(4)
C(28)	0.4048(8)	0.188(1)	0.5829(6)	7.3(5)
C(29)	0.5213(9)	0.315(1)	0.6481(7)	7.5(5)
C(30)	0.6242(9)	0.404(1)	0.6444(7)	7.9(5)
C(31)	0.2898(7)	-0.107(2)	0.7108(9)	11.8(7)

表A-11 [Cu(tbu₂L2(mepy))H₂O] (1 5) における原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(32)	0.2414(6)	-0.178(1)	0.6305(7)	8.4(5)
C(34)	0.798(2)	0.093(2)	0.541(1)	19(1)
C(35)	0.390(1)	-0.392(1)	0.5301(10)	12.3(8)
C(39)	0.830(1)	0.212(3)	0.595(1)	22(1)
C(40)	0.758(1)	0.242(2)	0.523(1)	16.4(10)
C(41)	0.395(1)	-0.466(1)	0.623(1)	12.0(8)

表A-12 [Cu(Htbul-dec)Cl₂] (1 6) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.09145(8)	0.0092(1)	0.99927(9)	4.93(4)
Cl(1)	0.1694(1)	-0.0294(2)	1.1319(2)	5.73(7)
Cl(2)	0.0136(1)	-0.1384(2)	0.9753(2)	5.36(6)
O(1)	-0.1123(4)	-0.0978(5)	0.7348(5)	5.6(2)
O(2)	-0.1785(4)	-0.2099(6)	0.8123(5)	7.0(2)
N(1)	0.1705(5)	0.1119(7)	0.9892(6)	5.6(2)
N(2)	0.0285(4)	0.0479(6)	0.8807(5)	4.7(2)
C(1)	0.2536(7)	0.119(1)	1.0409(8)	7.9(4)
C(2)	0.3027(8)	0.188(1)	1.022(1)	8.8(5)
C(3)	0.272(1)	0.250(1)	0.955(1)	9.1(5)
C(4)	0.1878(10)	0.243(1)	0.9080(8)	7.7(4)
C(5)	0.1399(7)	0.1727(8)	0.9239(8)	5.6(3)
C(6)	0.0489(7)	0.1595(8)	0.8743(7)	5.5(3)
C(7)	0.0479(6)	-0.0231(8)	0.8263(7)	5.4(3)
C(8)	0.0011(6)	0.0022(8)	0.7374(7)	5.1(2)
C(9)	0.0343(6)	0.0689(8)	0.6990(7)	5.0(3)
C(10)	-0.0105(7)	0.0999(8)	0.6215(8)	6.0(3)
C(11)	-0.0920(8)	0.0657(10)	0.5801(7)	6.7(3)
C(12)	-0.1294(6)	-0.0033(9)	0.6132(7)	5.6(3)
C(13)	-0.0791(6)	-0.0340(7)	0.6938(7)	4.6(2)
C(14)	0.0237(10)	0.178(1)	0.5793(9)	7.4(4)
C(15)	0.110(2)	0.182(3)	0.619(2)	24(1)
C(16)	-0.009(2)	0.284(1)	0.581(2)	15.8(9)
C(17)	0.000(2)	0.155(2)	0.495(2)	22(1)
C(18)	-0.2195(8)	-0.037(1)	0.5660(8)	7.6(4)
C(19)	-0.2682(8)	0.009(2)	0.609(1)	11.6(6)
C(20)	-0.2264(8)	-0.157(2)	0.561(1)	11.0(5)
C(21)	-0.257(1)	0.003(1)	0.478(1)	11.0(6)

表A-12 [Cu(Htbul-dec)Cl₂] (1 6) おける原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(22)	-0.0871(6)	-0.2022(7)	0.7481(7)	5.0(3)
C(23)	-0.0342(6)	-0.2488(7)	0.7229(7)	5.1(3)
C(24)	-0.0134(6)	-0.3556(8)	0.7405(7)	5.2(3)
C(25)	-0.0521(7)	-0.4083(8)	0.7798(8)	6.1(3)
C(26)	-0.1054(6)	-0.3657(9)	0.8059(8)	6.3(3)
C(27)	-0.1233(6)	-0.2594(9)	0.7892(7)	5.8(3)
C(28)	0.0444(6)	-0.4052(8)	0.7111(8)	6.0(3)
C(29)	0.1163(7)	-0.3333(10)	0.7252(9)	7.6(4)
C(30)	-0.0028(7)	-0.433(1)	0.6208(9)	7.3(4)
C(31)	0.0800(7)	-0.508(1)	0.7559(9)	8.2(4)
C(32)	-0.1454(10)	-0.430(1)	0.849(1)	8.6(5)
C(33)	-0.122(1)	-0.384(2)	0.933(2)	12.8(8)
C(34)	-0.112(1)	-0.545(1)	0.867(1)	12.8(7)
C(35)	-0.241(1)	-0.426(1)	0.799(2)	14.3(8)

表A-13 [Cu(H₂tbu₂L₂)Cl₂] (1 7) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.23995(10)	0.45976(8)	0.4285(2)	7.27(4)
Cl(1)	0.1502(3)	0.4514(2)	0.2094(4)	11.8(1)
Cl(2)	0.3559(2)	0.4096(2)	0.3685(3)	8.58(7)
O(1)	0.4258(4)	0.6178(4)	0.5721(6)	6.7(1)
O(2)	0.0672(5)	0.2166(4)	0.7107(6)	7.9(2)
O(3)	0.241(1)	0.3562(9)	0.958(1)	16.9(4)
N(1)	0.1757(6)	0.5332(5)	0.512(1)	8.0(2)
N(2)	0.2542(5)	0.4195(4)	0.6130(7)	5.9(2)
C(1)	0.1593(7)	0.6031(7)	0.465(1)	9.6(3)
C(2)	0.123(1)	0.6561(10)	0.524(2)	12.0(5)
C(3)	0.100(1)	0.6413(10)	0.643(2)	12.5(5)
C(4)	0.1184(7)	0.5696(8)	0.705(1)	9.4(3)
C(5)	0.1572(6)	0.5181(6)	0.631(1)	7.5(2)
C(6)	0.1740(6)	0.4386(6)	0.671(1)	6.8(2)
C(7)	0.3715(6)	0.4769(5)	0.7153(9)	6.2(2)
C(8)	0.4001(6)	0.5784(5)	0.7798(9)	5.7(2)
C(9)	0.3980(6)	0.6033(6)	0.9142(10)	6.2(2)
C(10)	0.4248(6)	0.6960(6)	0.9758(8)	5.9(2)
C(11)	0.4566(7)	0.7609(5)	0.9026(9)	6.3(2)
C(12)	0.4609(6)	0.7395(6)	0.7698(8)	5.8(2)
C(13)	0.4309(5)	0.6459(5)	0.7082(8)	5.0(2)

表A-13 [Cu(H₂tbu₂L₂)Cl₂](17)における原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(14)	0.4174(9)	0.7216(7)	1.121(1)	7.8(3)
C(15)	0.456(2)	0.826(1)	1.177(2)	20.1(8)
C(16)	0.297(1)	0.683(1)	1.113(1)	13.0(5)
C(17)	0.471(2)	0.681(2)	1.211(2)	21(1)
C(18)	0.5054(8)	0.8192(6)	0.704(1)	7.2(2)
C(19)	0.537(1)	0.9146(7)	0.795(1)	11.0(4)
C(20)	0.6098(9)	0.8216(8)	0.676(1)	10.3(4)
C(21)	0.4166(10)	0.8035(7)	0.567(1)	9.0(3)
C(22)	0.2327(6)	0.3176(5)	0.5942(9)	6.3(2)
C(23)	0.1158(6)	0.2469(5)	0.5035(9)	5.4(2)
C(24)	0.0832(7)	0.2262(5)	0.3633(8)	5.2(2)
C(25)	-0.0222(8)	0.1598(5)	0.2788(8)	6.1(2)
C(26)	-0.0955(7)	0.1145(5)	0.3453(9)	5.8(2)
C(27)	-0.0673(6)	0.1295(5)	0.4869(8)	5.7(2)
C(28)	0.0422(7)	0.1998(5)	0.5668(8)	5.7(2)
C(29)	-0.0614(8)	0.1318(7)	0.1196(10)	7.4(3)
C(30)	-0.150(2)	0.165(1)	0.065(1)	15.4(6)
C(31)	0.036(1)	0.1738(9)	0.069(1)	11.7(4)
C(32)	-0.112(1)	0.0236(8)	0.063(1)	10.3(3)
C(33)	-0.1479(8)	0.0711(7)	0.553(1)	7.7(2)
C(34)	-0.1000(9)	0.0163(7)	0.634(1)	8.7(3)
C(35)	-0.2602(10)	0.0026(9)	0.443(1)	12.2(4)
C(36)	-0.1741(9)	0.1341(10)	0.650(1)	9.9(4)
C(37)	0.296(2)	0.302(3)	1.007(4)	34(1)

表A-14 [Cu₂(MeOL(im)(mepy))₂]ClO₄ (19) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Cu(1)	0.47483(6)	0.09296(10)	0.72128(6)	3.07(3)
Cu(2)	0.46425(6)	-0.16316(10)	0.73547(6)	2.90(3)
Cl(1)	0.1562(1)	0.0946(2)	0.0646(1)	4.79(7)
Cl(2)	0.1180(3)	0.0680(4)	0.4958(2)	9.9(1)
O(1)	0.0840(9)	0.159(1)	0.5110(7)	24.2(7)
O(2)	0.1327(7)	0.003(1)	0.5524(5)	17.4(5)
O(3)	0.1770(7)	0.100(1)	0.4765(7)	23.8(8)
O(4)	0.0802(5)	0.0135(7)	0.4392(4)	10.8(3)
O(5)	0.1629(4)	0.0590(7)	0.1327(4)	9.9(3)
O(6)	0.1633(4)	0.2120(6)	0.0692(4)	7.8(3)
O(7)	0.2120(4)	0.0519(6)	0.0392(4)	9.2(3)
O(8)	0.0928(4)	0.0631(7)	0.0270(4)	9.9(3)
O(9)	0.5073(3)	-0.2765(5)	0.6411(3)	4.4(2)
O(10)	0.4761(2)	-0.0628(4)	0.6624(2)	2.8(1)
O(11)	0.4232(3)	-0.0062(4)	0.7703(2)	3.0(1)
O(12)	0.4254(3)	0.2058(5)	0.8152(3)	4.2(2)
O(13)	0.1560(8)	0.014(1)	0.2996(7)	19.4(7)
N(1)	0.3999(3)	0.1954(5)	0.6619(3)	3.2(2)
N(2)	0.5363(3)	0.1704(6)	0.6642(3)	3.0(2)
N(3)	0.6692(4)	0.1443(6)	0.8218(4)	4.3(2)
N(4)	0.5603(3)	0.1029(6)	0.7932(3)	3.3(2)
N(5)	0.6406(3)	-0.2284(6)	0.8698(3)	3.1(2)
N(6)	0.5631(3)	-0.1742(6)	0.7801(3)	3.0(2)
N(7)	0.4504(3)	-0.2434(5)	0.8220(3)	2.6(2)
N(8)	0.3793(3)	-0.2646(6)	0.6936(3)	3.2(2)
C(1)	0.2957(5)	0.0978(9)	0.6778(5)	6.0(3)
C(2)	0.3296(5)	0.1890(8)	0.6447(4)	4.0(3)
C(3)	0.2924(5)	0.2622(9)	0.5995(5)	4.7(3)
C(4)	0.3240(5)	0.3470(9)	0.5718(5)	5.1(3)
C(5)	0.3951(5)	0.3575(7)	0.5901(4)	4.3(3)
C(6)	0.4301(5)	0.2820(7)	0.6350(4)	3.2(2)
C(7)	0.5070(5)	0.2870(7)	0.6581(4)	3.8(2)
C(8)	0.6105(4)	0.1729(7)	0.7000(4)	3.7(2)
C(9)	0.6145(4)	0.1409(7)	0.7711(4)	3.3(2)
C(10)	0.7387(5)	0.184(1)	0.8193(5)	7.3(3)
C(11)	0.6500(5)	0.1066(9)	0.8798(4)	5.1(3)
C(12)	0.5821(5)	0.0813(8)	0.8610(4)	4.2(2)
C(13)	0.6748(4)	-0.1879(8)	0.8225(4)	4.1(2)

表A-14 [Cu₂(MeOL(im)(mepy))₂](ClO₄) (19) における原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(14)	0.6720(4)	-0.2748(8)	0.9344(5)	4.6(3)
C(15)	0.6278(4)	-0.1550(7)	0.7694(4)	3.4(2)
C(16)	0.5741(4)	-0.2185(6)	0.8429(4)	2.7(2)
C(17)	0.5136(4)	-0.2441(7)	0.8753(4)	3.1(2)
C(18)	0.5531(4)	0.0001(7)	0.5930(4)	2.9(2)
C(19)	0.5274(4)	0.1188(7)	0.5945(4)	3.4(2)
C(20)	0.6039(4)	-0.0247(8)	0.5562(4)	4.2(3)
C(21)	0.6232(5)	-0.1325(9)	0.5486(5)	4.6(3)
C(22)	0.5920(5)	-0.2194(8)	0.5751(4)	4.1(2)
C(23)	0.5229(4)	-0.0860(8)	0.6237(4)	3.1(2)
C(24)	0.5416(5)	-0.1970(8)	0.6124(4)	3.3(2)
C(25)	0.3900(4)	-0.1933(7)	0.8470(4)	3.1(2)
C(26)	0.4012(4)	-0.0764(7)	0.8749(4)	2.6(2)
C(27)	0.3943(4)	-0.0548(7)	0.9410(4)	3.4(2)
C(28)	0.3984(5)	0.0515(8)	0.9661(4)	4.2(3)
C(29)	0.4090(4)	0.1409(7)	0.9263(4)	3.7(2)
C(30)	0.4168(4)	0.1221(7)	0.8602(4)	3.0(2)
C(31)	0.4140(4)	0.0131(7)	0.8332(4)	2.5(2)
C(32)	0.4323(4)	-0.3597(7)	0.7966(4)	3.6(2)
C(33)	0.3769(4)	-0.3557(7)	0.7329(4)	3.2(2)
C(34)	0.3329(5)	-0.2566(9)	0.6345(5)	4.6(3)
C(35)	0.3272(5)	-0.4366(8)	0.7179(5)	4.5(3)
C(36)	0.2790(5)	-0.4264(10)	0.6595(6)	5.9(3)
C(37)	0.2807(5)	-0.337(1)	0.6179(5)	5.5(3)
C(38)	0.3371(5)	-0.1616(10)	0.5885(5)	6.4(3)
C(39)	0.4394(7)	0.3157(9)	0.8415(6)	8.8(4)
C(40)	0.5169(6)	-0.3882(9)	0.6300(6)	7.6(4)
C(42)	0.0964(9)	0.060(1)	0.3041(6)	11.8(6)

表A-15 [Ni(tbuL)(H₂O)Cl] (2 0) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Ni(1)	0.86872(7)	0.1171(1)	0.44789(5)	3.54(3)
Cl(1)	0.9126(1)	0.2074(2)	0.56832(8)	4.99(5)
O(1)	0.8593(2)	-0.0798(4)	0.4808(2)	3.2(1)
O(2)	1.0001(2)	0.0687(4)	0.4230(2)	3.7(1)
O(3)	1.4(1)	0.45(5)	0.36(4)	0(640)
N(1)	0.7324(3)	0.1438(6)	0.4595(3)	4.2(2)
N(2)	0.8236(3)	0.0670(6)	0.3381(2)	3.3(1)
N(3)	0.8866(3)	0.3006(6)	0.3924(3)	3.7(2)
C(1)	0.7968(4)	-0.1627(6)	0.4518(3)	3.0(2)
C(2)	0.7472(4)	-0.2532(7)	0.4945(3)	3.4(2)
C(3)	0.7789(4)	-0.1636(6)	0.3742(3)	3.1(2)
C(4)	0.7138(4)	-0.2455(7)	0.3410(3)	3.6(2)
C(5)	0.6824(4)	-0.3329(7)	0.4585(3)	3.6(2)
C(6)	0.6636(4)	-0.3314(7)	0.3817(3)	3.3(2)
C(7)	0.5948(4)	-0.4266(8)	0.3438(4)	4.4(2)
C(8)	0.7675(4)	-0.2704(7)	0.5785(3)	3.9(2)
C(9)	0.7005(5)	-0.3615(8)	0.6142(3)	6.5(2)
C(10)	0.7636(4)	-0.1348(8)	0.6186(3)	5.1(2)
C(11)	0.6806(4)	0.1173(7)	0.3980(3)	3.9(2)
C(12)	0.7278(4)	0.1049(7)	0.3273(3)	4.0(2)
C(13)	0.8357(4)	-0.0788(7)	0.3274(3)	3.4(2)
C(14)	0.8794(4)	0.1484(8)	0.2901(3)	3.9(2)
C(15)	0.8889(4)	0.2894(8)	0.3183(4)	3.5(2)
C(16)	0.8998(4)	0.3987(9)	0.2738(4)	4.5(2)
C(17)	0.9112(5)	0.5231(9)	0.3045(5)	5.3(2)
C(18)	0.9113(5)	0.5357(8)	0.3805(5)	4.9(2)
C(19)	0.8982(4)	0.4220(9)	0.4212(4)	4.2(2)
C(20)	0.5890(5)	0.1098(9)	0.3991(4)	6.4(2)
C(21)	0.5496(5)	0.136(1)	0.4660(5)	7.9(3)
C(22)	0.6028(6)	0.1637(10)	0.5275(4)	7.4(3)
C(23)	0.6933(5)	0.1668(8)	0.5227(4)	5.5(2)
C(24)	0.8591(4)	-0.3344(7)	0.5914(3)	5.0(2)
C(25)	0.5306(5)	-0.348(1)	0.2945(5)	10.6(3)
C(26)	0.5383(6)	-0.498(1)	0.3975(4)	10.4(3)
C(27)	0.6405(6)	-0.5256(10)	0.2981(5)	10.9(4)

表A-16 [Ni(tbuLmepy)Cl] (2 1) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Ni(1)	0.9168(1)	0.07714(6)	0.43497(8)	2.85(3)
Cl(1)	0.8600(2)	-0.03235(9)	0.5119(1)	3.45(4)
O(1)	0.7329(5)	0.1092(3)	0.3982(3)	3.3(1)
N(1)	0.9491(6)	0.1574(3)	0.5482(4)	3.1(1)
N(2)	0.9838(5)	0.1636(3)	0.3594(4)	3.1(1)
N(3)	0.9170(6)	0.0271(3)	0.2982(4)	3.4(1)
C(1)	0.6911(7)	0.1298(4)	0.3068(5)	3.0(2)
C(2)	0.6203(7)	0.1698(4)	0.1055(5)	3.6(2)
C(3)	1.0242(8)	0.2110(4)	0.5264(5)	3.8(2)
C(4)	0.5730(7)	0.1052(4)	0.2525(5)	3.3(2)
C(5)	0.8773(7)	0.2140(4)	0.3233(5)	3.4(2)
C(6)	0.7643(6)	0.1792(3)	0.2609(5)	2.8(1)
C(7)	0.7291(7)	0.1978(4)	0.1632(5)	3.4(2)
C(8)	0.8965(8)	0.1649(4)	0.6315(6)	3.9(2)
C(9)	0.5432(7)	0.1261(4)	0.1536(5)	3.6(2)
C(10)	0.5439(8)	-0.0188(4)	0.3208(7)	4.6(2)
C(11)	1.0779(7)	0.2014(4)	0.4327(6)	3.8(2)
C(12)	0.4821(7)	0.0555(4)	0.2983(6)	3.6(2)
C(13)	1.0417(7)	0.1330(4)	0.2791(6)	3.9(2)
C(14)	0.9701(8)	0.0676(5)	0.2357(6)	4.5(2)
C(15)	0.5872(8)	0.1877(5)	-0.0031(6)	4.9(2)
C(16)	0.4531(8)	0.0875(4)	0.3943(6)	4.3(2)
C(17)	1.051(1)	0.2720(4)	0.5816(6)	5.2(2)
C(18)	0.8587(8)	-0.0345(4)	0.2685(6)	3.9(2)
C(19)	0.461(1)	0.1556(8)	-0.0514(7)	7.5(3)
C(20)	0.3530(8)	0.0451(6)	0.2303(7)	5.5(2)
C(21)	0.966(1)	0.0478(6)	0.1400(7)	6.4(3)
C(22)	0.851(1)	-0.0580(6)	0.1739(8)	6.0(3)
C(23)	0.8141(9)	0.1052(5)	0.6562(6)	4.7(2)
C(24)	0.921(1)	0.2254(6)	0.6911(6)	6.5(3)
C(25)	0.575(1)	0.2692(7)	-0.0166(8)	7.9(3)
C(26)	0.998(1)	0.2785(5)	0.6654(7)	7.1(3)
C(27)	0.903(1)	-0.0155(7)	0.1074(7)	7.8(3)
C(28)	0.692(1)	0.1595(9)	-0.0548(7)	8.9(4)

表A-17 [Ni(tbuL(mepy)₂)Cl] (2 2) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Ni(1)	0.59483(6)	0.17322(2)	0.53381(8)	3.48(2)
Cl(1)	0.5307(1)	0.20025(4)	0.3627(2)	5.33(4)
O(1)	0.6539(2)	0.12660(9)	0.5833(3)	3.34(9)
N(1)	0.7147(3)	0.2018(1)	0.4971(4)	3.7(1)
N(2)	0.4733(3)	0.1573(1)	0.6196(5)	3.9(1)
N(3)	0.6129(3)	0.2009(1)	0.6981(4)	3.6(1)
C(1)	0.6443(3)	0.1137(1)	0.6981(5)	3.1(1)
C(2)	0.6472(3)	0.1387(1)	0.7998(5)	3.3(1)
C(3)	0.4177(4)	0.1296(2)	0.5861(6)	4.5(2)
C(4)	0.6332(3)	0.0743(1)	0.7241(5)	3.5(1)
C(5)	0.6103(4)	0.0894(2)	0.9460(5)	4.1(2)
C(6)	0.6299(4)	0.1266(2)	0.9200(5)	4.0(2)
C(7)	0.7247(4)	0.2320(2)	0.5719(5)	4.1(2)
C(8)	0.6153(4)	0.0643(1)	0.8462(5)	4.2(2)
C(9)	0.7285(5)	0.0479(2)	0.5557(6)	6.5(2)
C(10)	0.7771(4)	0.1943(2)	0.4112(5)	4.1(2)
C(11)	0.8581(4)	0.2488(2)	0.4737(6)	5.6(2)
C(12)	0.5270(4)	0.2042(2)	0.7631(5)	4.3(2)
C(13)	0.6760(4)	0.1789(2)	0.7760(5)	3.8(1)
C(14)	0.4709(3)	0.1704(2)	0.7361(6)	4.0(1)
C(15)	0.4165(4)	0.1554(2)	0.8259(6)	4.7(2)
C(16)	0.3619(4)	0.1258(2)	0.7930(7)	5.5(2)
C(17)	0.3618(4)	0.1136(2)	0.6727(7)	5.4(2)
C(18)	0.6532(4)	0.2380(1)	0.6661(5)	4.8(2)
C(19)	0.7954(4)	0.2559(2)	0.5620(6)	5.3(2)
C(20)	0.8493(4)	0.2177(2)	0.3983(6)	5.0(2)
C(21)	0.5670(5)	0.0498(2)	0.5259(6)	6.5(2)
C(22)	0.6404(4)	0.0445(2)	0.6220(5)	4.3(2)
C(23)	0.4136(5)	0.1190(2)	0.4532(6)	6.3(2)
C(24)	0.7639(4)	0.1602(2)	0.3353(6)	5.9(2)
C(25)	0.5854(6)	0.0763(2)	1.0775(6)	6.0(2)
C(26)	0.635(1)	0.0945(5)	1.1712(9)	30.7(8)
C(27)	0.596(1)	0.0373(3)	1.1009(8)	18.8(5)
C(28)	0.4965(9)	0.0838(6)	1.101(1)	27.8(8)
C(29)	0.6331(5)	0.0046(2)	0.6714(6)	7.2(2)

表A-18 [Co(tbuL(mepy)₂)Cl] (2 5) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Co(1)	0.09902(8)	0.17217(3)	0.53144(9)	3.30(3)
Cl(1)	0.0357(1)	0.19577(5)	0.3518(2)	4.81(6)
O(1)	0.1542(3)	0.1260(1)	0.5834(4)	2.8(1)
N(1)	0.2217(4)	0.2032(2)	0.4985(6)	3.3(2)
N(2)	0.1159(4)	0.2003(2)	0.7041(5)	3.1(2)
N(3)	-0.0286(4)	0.1587(2)	0.6259(7)	3.6(2)
C(1)	0.1447(5)	0.1132(2)	0.7020(7)	2.3(2)
C(2)	0.1348(5)	0.1262(2)	0.9242(7)	3.1(2)
C(3)	0.1168(5)	0.0643(2)	0.8511(8)	3.3(2)
C(4)	0.1323(5)	0.0743(2)	0.7282(7)	2.7(2)
C(5)	0.1496(5)	0.1380(2)	0.8040(7)	2.4(2)
C(6)	-0.0854(6)	0.1304(3)	0.5965(8)	3.8(3)
C(7)	-0.0271(5)	0.1705(2)	0.7452(9)	3.1(2)
C(8)	0.1786(5)	0.1776(2)	0.7794(6)	3.3(2)
C(9)	0.1146(5)	0.0887(2)	0.9507(7)	3.2(2)
C(10)	0.0306(6)	0.2037(2)	0.7699(7)	4.1(3)
C(11)	0.1563(5)	0.2373(2)	0.6716(7)	4.2(3)
C(12)	0.2291(6)	0.2330(2)	0.5776(7)	3.3(3)
C(13)	0.2993(6)	0.2574(2)	0.5690(7)	4.3(3)
C(14)	0.3637(5)	0.2514(3)	0.4806(9)	5.0(3)
C(15)	0.3576(5)	0.2205(3)	0.4016(7)	4.3(3)
C(16)	0.2855(6)	0.1970(2)	0.4137(7)	3.1(3)
C(17)	0.1365(5)	0.0450(2)	0.6235(7)	4.0(3)
C(18)	0.0623(5)	0.0505(2)	0.5292(7)	6.0(3)
C(19)	0.2249(5)	0.0475(2)	0.5527(7)	6.0(3)
C(20)	0.0905(7)	0.0763(2)	1.0816(8)	4.8(3)
C(21)	-0.0941(5)	0.1206(2)	0.4641(8)	5.8(3)
C(22)	-0.1356(5)	0.1139(2)	0.687(1)	4.5(3)
C(23)	-0.1311(6)	0.1254(3)	0.8100(10)	5.0(3)
C(24)	-0.0763(6)	0.1551(3)	0.8390(8)	4.5(3)
C(25)	0.2736(5)	0.1633(2)	0.3347(6)	5.0(2)
C(26)	0.1293(5)	0.0048(2)	0.6720(6)	6.3(3)
C(27)	0.101(1)	0.0372(3)	1.1045(8)	15.6(5)
C(28)	-0.0003(8)	0.0845(5)	1.108(1)	23.8(8)
C(29)	0.143(1)	0.0935(4)	1.1776(9)	23.6(7)

表A-19 [Co(tbu₂L)(Ph-acac)] (2 7) における原子座標および等方性温度因子

atom	x	y	z	B(eq)
Co(1)	0.8059(1)	0.3585(1)	0.18845(10)	3.38(4)
O(1)	0.9381(5)	0.3558(5)	0.1935(4)	3.9(2)
O(2)	0.6708(5)	0.3582(5)	0.1681(4)	5.1(2)
O(3)	0.7625(5)	0.3582(5)	0.0758(3)	3.7(2)
O(4)	0.8177(6)	0.2580(5)	0.2007(4)	4.4(2)
N(1)	0.8427(6)	0.3693(6)	0.3045(4)	3.2(2)
N(2)	0.8074(7)	0.4626(5)	0.1877(6)	3.6(2)
C(1)	0.5249(8)	0.3217(7)	0.1803(6)	3.7(3)
C(2)	0.6281(8)	0.3302(7)	0.2123(6)	3.7(3)
C(3)	0.5262(8)	0.2934(7)	0.3125(6)	3.9(3)
C(4)	0.6274(9)	0.3013(8)	0.3415(6)	4.7(4)
C(5)	0.7605(8)	0.2994(7)	0.0378(6)	3.2(3)
C(6)	0.9518(7)	0.3571(7)	0.3460(5)	4.3(3)
C(7)	1.0100(8)	0.3990(6)	0.2434(6)	3.2(3)
C(8)	1.0764(8)	0.4318(6)	0.2193(6)	3.5(3)
C(9)	0.4676(9)	0.3282(9)	0.0891(7)	5.2(4)
C(10)	0.6767(7)	0.3189(7)	0.2952(6)	3.6(3)
C(11)	0.7899(8)	0.3163(8)	0.3348(6)	4.8(3)
C(12)	0.8173(8)	0.4449(7)	0.3180(6)	3.8(3)
C(13)	1.0159(7)	0.4057(7)	0.3214(6)	3.5(3)
C(14)	1.0841(9)	0.4141(8)	0.1388(6)	4.5(4)
C(15)	1.1446(8)	0.4780(6)	0.2731(6)	3.3(3)
C(16)	0.8238(8)	0.2127(7)	0.1486(7)	4.0(3)
C(17)	0.6286(9)	0.3339(8)	-0.2135(6)	4.7(4)
C(18)	0.7140(8)	0.3120(7)	-0.0519(6)	3.6(3)
C(19)	0.8058(10)	0.5060(8)	0.1276(7)	4.8(4)
C(20)	0.8291(8)	0.4934(8)	0.2591(7)	3.9(3)
C(21)	1.1486(8)	0.4916(7)	0.3508(6)	4.1(3)
C(22)	0.8654(8)	0.1408(8)	0.1769(7)	4.6(3)
C(23)	0.918(1)	0.0500(10)	0.280(1)	7.6(6)
C(24)	0.4655(9)	0.2782(9)	0.3623(7)	4.7(4)
C(25)	0.7934(8)	0.2333(7)	0.0689(7)	4.3(3)
C(26)	0.8492(9)	0.5673(7)	0.2710(7)	4.1(3)
C(27)	1.1648(9)	0.4572(9)	0.1263(6)	7.3(5)
C(28)	1.0844(8)	0.4520(7)	0.3724(6)	4.0(3)
C(29)	0.4762(7)	0.3038(7)	0.2288(6)	3.8(3)
C(30)	0.3577(9)	0.3103(9)	0.0628(6)	7.2(4)
C(31)	0.5090(9)	0.2713(8)	0.0480(7)	6.3(4)

表A-19 [Co(tbu₂L)(Ph-acac)] (2 7) における原子座標および等方性温度因子 (続き)

atom	x	y	z	B(eq)
C(32)	0.4738(10)	0.4033(9)	0.0600(7)	7.1(5)
C(33)	0.9859(9)	0.4334(7)	0.0705(6)	5.6(4)
C(34)	1.1036(10)	0.3341(8)	0.1356(6)	6.0(4)
C(35)	0.6293(10)	0.2684(8)	-0.1839(7)	5.2(4)
C(36)	0.6728(9)	0.2554(7)	-0.1017(6)	5.0(4)
C(37)	0.6715(9)	0.3936(7)	-0.1644(7)	5.7(4)
C(38)	0.8785(9)	0.1197(8)	0.2527(8)	5.6(4)
C(39)	0.934(1)	0.0246(10)	0.163(1)	8.1(5)
C(40)	0.7145(9)	0.3799(8)	-0.0823(6)	5.4(4)
C(41)	0.893(1)	0.0893(8)	0.1324(7)	6.7(4)
C(42)	0.824(1)	0.5756(9)	0.1350(7)	6.1(4)
C(43)	0.8506(10)	0.6108(7)	0.2091(9)	5.9(4)
C(44)	1.2235(9)	0.5437(7)	0.4046(7)	4.4(4)
C(45)	1.215(1)	0.5555(9)	0.4815(8)	9.6(5)
C(46)	0.382(1)	0.329(1)	0.343(1)	15.0(9)
C(47)	1.215(1)	0.6150(8)	0.3642(9)	10.6(6)
C(48)	1.3292(10)	0.5175(10)	0.4234(8)	9.3(5)
C(49)	0.944(1)	0.007(1)	0.237(1)	8.1(6)
C(50)	0.429(2)	0.206(1)	0.349(1)	15.6(10)
C(51)	0.524(1)	0.288(1)	0.4461(8)	16.1(8)

付録

副論文および参考論文

副論文

1. "Copper(I) Complexes with a Proximal Aromatic Ring: Novel Copper-Indole Bonding"
Yuichi Shimazaki, Hiroshi Yokoyama and Osamu Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38**, 2401 (1999).
2. "Chemical Approach to the Cu(II)-Phenoxy Radical Site in Galactose Oxidase: Dependence of the Radical Stability on N-Donor Properties"
Yuichi Shimazaki, Stefan Huth, Shun Hirota and Osamu Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
3. "A Structural Model for Galactose Oxidase Active Site and Counteranion-Dependent Phenoxy Radical Formation by Disproportionation"
Yuichi Shimazaki, Stefan Huth, Akira Odani and Osamu Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, in press.

参考論文

1. "A novel imidazolate-bridged copper-zinc heterodinuclear complex as a Cu, Zn-SOD active site model"
Hideki Ohtsu, Yuichi Shimazaki, Akira Odani and Osamu Yamauchi, *Chem. Commun.*, 2393 (1999).
2. "Synthesis and Characterization of Imidazolate-Bridged Dinuclear Complexes as Active Site Models of Cu, Zn-SOD"
Hideki Ohtsu, Yuichi Shimazaki, Akira Odani, Osamu Yamauchi, Wasuke Mori, Shinobu Itoh and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM: Kodak