

大環状配位子を有するカルコゲン架橋二核銅錯体の合成と反応

(阪大院理) ○落合 建太・大倉 望生・畑中 翼・舩橋 靖博

Synthesis and Reactions of Chalcogen-Bridged Dicopper Complexes with a Macrocyclic Ligand (Osaka Univ.) ○ Kenta Ochiai, Nozomu Okura, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi¹

To synthesize dicopper complexes bridged by chalcogen, we employed macrocyclic ligands **L^{Pr}** having two bis(imino)pyrrole moieties. Treatment of **H₂L^{Pr}** with a copper(I) ion and DBU provided a dicopper(I) complex **1** as yellow crystals in a good yield. Reaction of the complex **1** with dioxygen was performed, and monitored by UV-Vis and *r*Raman spectroscopy. As a result, a dicopper(III) bis- μ -oxo complex **2** was found to be formed only at low temperature before gradually decomposed into a dicopper(II) hydroxo complex **3** at room temperature. Reaction of copper(I) ions, inorganic sulfur, and DBU with the macrocyclic ligand was found to provide the sulfur analogue **4** of the complex **2** as orange crystals. Substrate oxidation mediated by the complex **2** or **4** will be also discussed in the presentation.

Keywords : dicopper complex; macrocyclic ligands; model complexes; bis- μ -oxo

ヘモシアニンやチロシナーゼに代表される二核銅中心が関与する酸素分子活性化は、生体内での基質の酸化反応において重要な鍵反応の1つとなっている。本研究では、複数の金属中心を補足可能であり、その金属間距離を制御することができる大環状配位子 **L^{Pr}** を用いて、二核銅錯体の合成を行い、酸素や硫黄などのカルコゲン分子の活性化を検討した。

大環状配位子 **H₂L^{Pr}** に対し銅(I)イオンと DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) を作用させることにより、二核銅(I)-DBU 錯体 **1** を合成した(Figure 1)。錯体 **1** に対し低温で酸素を作用させることにより、bis- μ -oxo 種の二核銅(III)錯体 **2** が生成していることが UV 測定と Raman 測定によって確認された。生成した錯体 **2** は室温で不安定であり、bis- μ -hydroxo 種の二核銅(II)錯体 **3** への変換が確認された。また、二核銅(I)錯体に対して無機硫黄を反応させることにより、 μ - η^2 : η^2 ジスルフィド型の二核銅(II)錯体 **4** を合成した。本発表では、それらの構造や基質の酸化、硫化についても報告する。

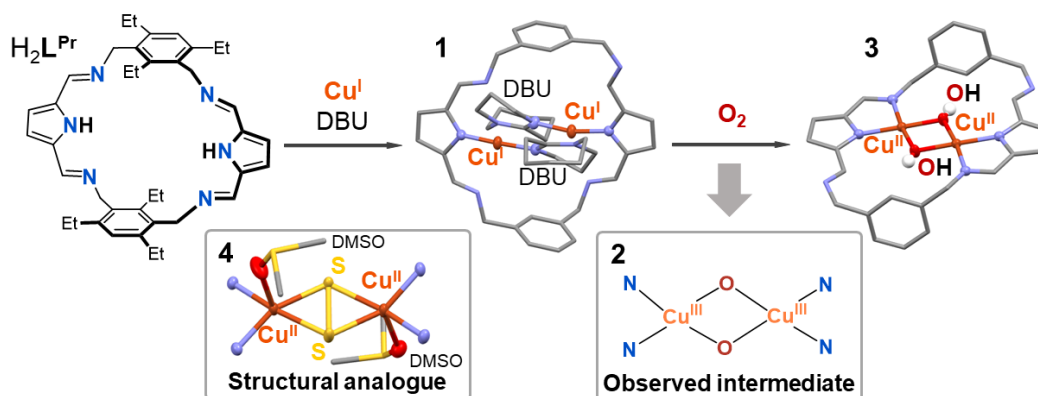


Figure 1. Structures of the ligand **H₂L^{Pr}** and the complexes **1-4**. Mercury drawings are based on X-ray analysis (The ethyl groups are omitted).