

フェノラートから Cu^{II} イオンへの電荷移動により生成する Cu^I-フェノキシラジカル錯体の構造と性質

(茨大院理工¹) ○島 悠人¹・鈴木 崇¹・島崎 優一¹

Structure and property of the Cu^I-phenoxyl radical complex formed by charge transfer from phenolate to Cu^{II} ion (¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University) ○ Yuto Shima,¹ Takashi Suzuki,¹ Yuichi Shimazaki¹

Cu^I-phenoxyl radical species has been proposed to generate as an important intermediate in the catalytic cycle of the copper containing enzyme, amine oxidase, while detail properties of the Cu^I-phenoxyl radical species is still unclear. In this study, we have characterized the Cu^I-phenoxyl radical complex formed by charge transfer from phenolate to Cu^{II} ion.

Cu complexes [Cu(L^{Mepy})(H₂O)]⁺ (**1**) and [Cu(L^{Phpy})]⁺ (**2**) with a *p*-dimethylaminophenol moiety were synthesized under inert gas atmosphere. Complex **1** has a distorted square pyramidal geometry, while **2** showed a distorted tetrahedral structure. In the solid state, **1** showed a characteristic Cu^{II} EPR signal, but **2** exhibited an isotropic signal at *g* = 2.0. From the results, **1** was a typical Cu^{II}-phenolate complex, while **2** could be assigned to a Cu^I-phenoxyl radical in the solid state. However, complex **1** dissolved in CH₂Cl₂ showed the Cu^I-phenoxyl radical complex features at room temperature. These results indicated that the Cu^{II}-*p*-dimethylaminophenolate complex can be converted to the Cu^I-phenoxyl radical species.

Keywords : Copper; Phenoxyl radical; Oxidation; Enzyme model; Valence state

Cu^I-フェノキシラジカル種は、銅アミンオキシダーゼの重要な中間体の一つと考えられているが、詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、Cu^I-フェノキシラジカル錯体の詳細な構造や電子状態について検討した。

不活性ガス雰囲気下、*p*-ジメチルアミノフェノール部位を有する2種類の三脚型配位子を用いて銅錯体[Cu(L^{Mepy})(H₂O)]⁺ (**1**)と[Cu(L^{Phpy})]⁺ (**2**)を合成した。**1**は水分子が配位した四角錐型構造であり、**2**は歪んだ四面体型構造であった。固体状態で、**1**はCu^{II}イオン由来、**2**は*g* = 2.0付近にフェノキシラジカル由来のESRシグナルを示したことから、**1**はCu^{II}-フェノラート錯体、**2**はCu^I-フェノキシラジカル錯体と帰属した。しかし、**1**をジクロロメタンに溶かすとCu^I-フェノキシラジカル錯体へと変化した。このことから、Cu^{II}-ジメチルアミノフェノラート錯体はCu^I-フェノキシラジカル錯体へと変換可能であることが示唆された。

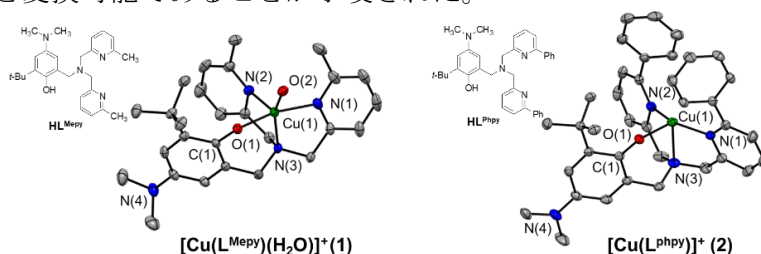


図 1. 錯体[Cu(L^{Mepy})(H₂O)]⁺ (**1**)と[Cu(L^{Phpy})]⁺ (**2**)の結晶構造