

戦略的方法論研究領域

(生体物理)

藤井 浩 (准教授)

1) 専門領域：生物無機化学、物理化学

2) 研究課題：

- a) 高原子価ヘム酵素反応中間体の機能発現の分子機構の研究
- b) 不斉サレン錯体による不斉エポキシ化活性種の研究
- c) 白血球の抗菌に関わる酵素反応中間体の研究

3) 研究活動の概略と主な成果

- a) チトクロームP450によるアルカンの水酸化反応は、ステロイドホルモン合成など多くの生体反応において鍵となる反応である。これらの水酸化反応では、非常に大きい水素-重水素間での速度論的同位体効果が報告されていて、水素原子のトンネル効果によると考えられている。チトクロームP450は、鉄4価オキソポルフィリン π -カチオンラジカル (Compound I) とよばれる反応活性種を用いて反応する。我々は、Compound Iモデル錯体を用いてアルカンの水酸化反応における水素原子トンネル効果の寄与を検討した。反応速度論的手法や種々の分光学的手法を組み合わせることにより、低温条件ではかなりの水素原子トンネル効果の寄与があること、その寄与の大きさがアルカンのC-H結合の強さやCompound Iモデル錯体の活性度により変化することを見いだした。
- b) 不斉マンガンサレン錯体 (Jacobsen触媒) は、極めて有用性の高い錯体である。しかし、Jacobsen触媒がどのような活性種を生成し、どのように不斉選択性を発現しているかは未解明の問題である。とりわけ、Jacobsen触媒がほとんど平面的な構造であるにもかかわらずなぜ高い不斉選択性を示すのかは、多くの研究者が注目している点である。最近我々は、マンガン4価サレン錯体とヨードシルアレンとの反応により、ヨードシルアレン付加体の合成、単離に成功した。さらにこの錯体の構造解析にも成功した。結晶構造では、ヨードシルアレンの配位によりサレン配位子が平面から階段状に大きく構造変化し不斉な環境を作り出していることが明らかとなった。本年度我々は、この解明された構造を基に、ヨードシルアレンの構造や錯体の対アニオンが付加錯体の反応性や不斉選択性にどのように影響するかを研究した。また、コバルトサレン錯体の電子構造を研究し、コバルトに配位する軸位配位子と混合原子価状態の関係を解明した。

c) 生体内の白血球は、外部から細菌などが体内に侵入すると細菌を取り囲み、白血球中のミエロペルオキシダーゼという酵素が塩素イオンから次亜塩素酸を作り出し細菌を撃退している。ミエロペルオキシダーゼがどのようにして次亜塩素酸を作り出しているかは未解明である。これまでの研究で、酵素が過酸化水素と反応して、高原子価オキソヘム錯体を形成することが知られていて、これが塩素イオンを酸化して次亜塩素酸を合成していると考えられている。我々は、有機溶媒の可溶性次亜塩素塩の合成に成功し、これにより低温中鉄3価ヘムに次亜塩素イオンが配位した錯体の合成、同定、反応性の解明に世界で初めて成功した。

4) 学術論文

T. KURAHASHI, M. HADA, and H. FUJII, “Di- μ -Oxo Dimetal Core of Mn^{IV} and Ti^{IV} as a Linker Between Two Chiral Salen Complexes Leading to the Stereoselective Formation of Different *M*- and *P*-Helical Structure”, *Inorg. Chem.* **53**, 1070-1079 (2014).

T. KURAHASHI and H. FUJII, “Unique Ligand Radical Character of an Activated Cobalt Salen Catalyst that is Generated by Aerobic Oxidation of a Cobalt(II) Salen Complex”, *Inorg. Chem.* **52**, 3908-3919 (2013).

C. WANG, T. KURAHASHI, and H. FUJII, “Oxygen-Atom Transfer from Iodosylarene Adducts of a Manganese(IV) Salen Complex: Effect of Arenes and Anions on I(III) of the Coordinated Iodosylarene”, *Inorg. Chem.* **52**, 9557-9566 (2013).

5) 著書、総説

なし

6) 国際会議発表リスト

H. Fujii, “Synthesis, Characterization, and Reactivity of Hypochlorito-Iron(III) Porphyrin Complexes” 16th International Conference on Bioinorganic Chemistry, Grenoble (France), July 22-26 (2013).

H. Fujii, “Synthesis, Characterization, and Reactivity of Iodosylarene Adducts of a Chiral Manganese Salen Complex” 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC 4), Jeju (Korea), November 4-7 (2013).

7) 招待講演

藤井 浩, 「次亜塩素酸イオンおよびヨードソアレン付加金属錯体の電子構造と反応

性」，大阪大学基礎工学研究科研究会「金属新機能場の開発を目指して」（大阪大、大阪府） 2014年2月3- 4日

藤井 浩，「高原子価鉄オキソヘム錯体による酸化反応と反応性制御機構」，第46回酸化反応討論会（筑波大、茨城県） 2013年11月15- 16日

藤井 浩，「高原子価鉄オキソポルフィリン錯体を用いた酵素反応の研究」，山形大学理学部（山形） 2013年8月8日

8) 学会および社会的活動

酸化反応討論会幹事（2011-）

9) 他大学での非常勤講師、客員教授

山形大学大学院理工学専攻物質生命化学研究科，集中講義「物質生命化学特別講義 I」
2013年8月7日～8日

10) 受賞、表彰

なし

11) 外部獲得資金

基盤研究B 「次亜塩素酸錯体の反応性と反応選択性の分子機構の解明及びそれに基づく制御法の開発」， 藤井 浩 （2014年～2017年）

基盤研究C 「高原子価マンガンオキソ錯体の精密反応制御」，倉橋拓也 （2011年～2015年）

12) 特許

なし