

Synthesis and oxidation reactivity of non-heme type iron(III) peroxo complexes

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42357

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博 士 論 文

非ヘム型鉄(III)ペルオキシ錯体の
合成と酸化反応性

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

物質創成講座

学籍番号 1223132004

氏名 津川智広

主任指導教員 古舘英樹

提出日 2015 年 3 月 23 日

目次

第 1 章 序	1
References	4
第 2 章. ヒドロキソおよびオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応性 ...	5
2.1. 序論	5
2.2. 結果と考察	11
2.2.1. 二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応性	11
2.2.2. ヒドロキソおよびオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応メカニズム に対する考察	33
2.3. 結論	36
2.4. 実験項	37
References	52
第 3 章. 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の酸化反応性	54
3.1. 序論	54
3.2. 結果と考察	58
3.2.1. 単核鉄(III)炭酸イオン錯体 (5-CO_3) と単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 ($5\text{-O}_2\text{C(O)O}$) の合 成	58
3.2.2. 5-CO_3 と $5\text{-O}_2\text{C(O)O}$ の X 線結晶構造解析	60
3.2.3. $5\text{-O}_2\text{C(O)O}$ の分光学的性質および O-O 結合の可逆的開裂と再生	61
3.3. 結論	69
3.4. 実験項	70
References	84
第 4 章. O-O 結合の生成による単核および二核鉄(III)ペルオキソ錯体の合成	87
4.1. 序論	87

4.2. 結果と考察	91
4.2.1. 単核鉄(III)炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応による O–O 結合の生成反応	91
4.2.2. O–O 結合生成反応の添加剤の検討	94
4.2.3. 二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{6Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]^+$ (1) と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応による O–O 結合の生成反応	96
4.3. 結論	98
4.4. 実験項	100
References	102
 第 5 章. 総括	 104
 発表論文目録	 105
 謝辞	 106

第 1 章 序

金属錯体による酸素活性化の化学における重要な課題の 1 つは、O–O 結合の開裂と生成の制御である。生体系は、この O–O 結合の開裂と生成を巧みに行っている (Figure 1-1). 例えば、メタンをメタノールに酸化する methane monooxygenase (MMO; 2Fe) に代表される二核鉄酵素は、二核鉄中心により酸素分子をペルオキシ基として結合して活性化し (O–O 結合の開裂)、生成した高原子価オキシ種によりメタンを酸化する (Scheme 1)¹. これは、酸素分子からペルオキシ基を経由し、O–O 結合を開裂するため、4 電子還元過程である。これとは逆に、光合成系 II (PSII) の酸素発生中心 (OEC, Oxygen Evolution Center; 4MnCa) では、マンガングラスターによる水の酸化により酸素活性種が生成され、酸素分子を作り出す (O–O 結合の生成, Scheme 1-2)^{2,3}. これは、水分子から O–O 結合を生成し、酸素を放出する 4 電子酸化過程である。このような O–O 結合の開裂と生成を制御することは、高選択的かつ高反応性を有する触媒開発や人工光合成系の構築を達成するために非常に重要である。

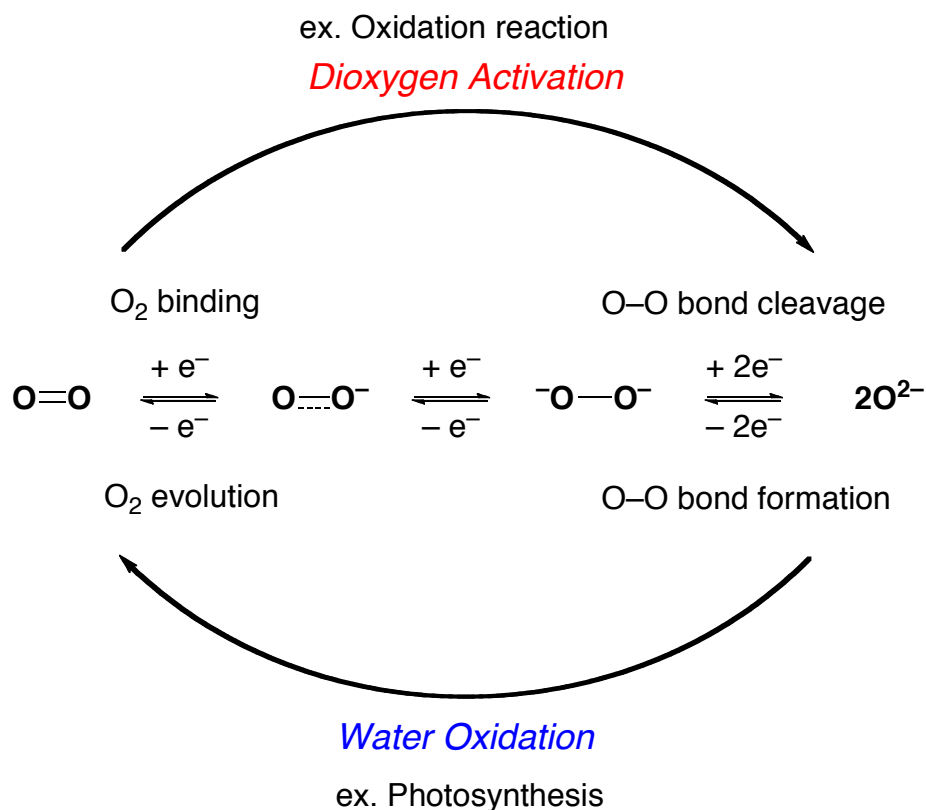


Figure 1-1. Dioxygen activation and water oxidation process.

これまでに我々は, MMO のペルオキシ中間体の構造および分光学的モデルとなる二核鉄(III)ペルオキシ錯体 ($[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]^+$ (**2**), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-O})(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]$ (**3**)) の合成や単核鉄(III)過炭酸錯体 ($[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]$ (**4-O₂C(O)O**), $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]$ (**5-O₂C(O)O**)) による可逆的 O-O 結合の開裂と生成に成功している^{4,5}. 本研究では, これら非ヘム型鉄(III)ペルオキシ錯体の O-O 結合の生成による合成と酸化反応性を調べることを目的とした. 第 2 章では, これまでに我々が構造や分光学的性質を明らかにしたヒドロキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]^+$ (**2**) およびオキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-O})(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]$ (**3**) を用いて, これら架橋配位子の違いが O-O 結合の開裂に与える影響について述べる. 第 3 章では, O-O 結合が可逆的に開裂し再生する単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の酸化反応性を検討した. さらに, 第 4 章では, 一般的な有機試薬である $\text{Ph}_3\text{P=O}$ を使用し, O-O 結合の生成によるペルオキシ錯体の合成に成功した. 以下, それらについて述べる.

References

- (1) a) Shu, L.; Nesheim, J. C.; Kauffmann, K.; Munck, E.; Lipscomb, J. D.; Que, L. Jr. *Science*, **1997**, 275, 515. b) Merckx, M.; Kopp, D. A.; Sazinsky, M. H.; Blazyk, J. L.; Muller, J.; Lippard, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2782.
- (2) Hayward, P. J.; Blake, D. M.; Wilkinson, G.; Nyman, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5873–5878.
- (3) Dibugno, C.; Pasquali, M. *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, 149, 19–20.
- (4) Zhang, X.; Furutachi, H.; Fujinami, S.; Nagatomo, S.; Maeda, Y.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 826–827.
- (5) Furutachi, H.; Hashimoto, K.; Nagatomo, S.; Endo, T.; Fujinami, S.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4550–4551.

第 2 章. ヒドロキシおよびオキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体の酸化反応性

2.1. 序論

生体系には、酸素分子を活性化し、酸化反応を触媒する非ヘム二核鉄酵素が存在する。例えば、メタンをメタノールへと水酸化するメタンモノオキシゲナーゼ (MMO: Methane Monooxygenase) のヒドロキシラーゼコンポーネント (MMOH: Methane Monooxygenase Hydroxylase)¹ やトルエンをクレゾールへと水酸化するトルエンモノオキシゲナーゼ (TMO: Toluene Monooxygenase) のヒドロキシラーゼコンポーネント (TMOH: Toluene Monooxygenase Hydroxylase)², チロシンをチロシルラジカルへと酸化するリボヌクレオチドリダクターゼ (RR: Ribonucleotide reductase)³ 等が知られている。また近年、アルデヒド類を脱ホルミル化するアルデヒド脱ホルミル化酸化酵素 (cADO: Cyanobacterial Aldehyde Deformylating Oxygenase) の存在も明らかとなっている⁴。

これらの金属酵素の二核鉄中心には共通の特徴がある。これらの酵素の活性中心は、カルボン酸イオン配位子が多く配位した非常によく似た構造を有している。MMO, TMO, RR ではヒスチジンのイミダゾール側鎖が 2 つ、グルタミン酸あるいはアスパラギン酸側鎖のカルボン酸イオンが 4 つ配位している。また、cADO では ヒスチジンのイミダゾール側鎖が 2 つ、グルタミン酸側鎖のカルボン酸イオンが 3 つ配位しており、基質であるアルデヒドあるいは生成するカルボン酸イオンが 2 つの鉄イオンに架橋し配位している。このように、これらの酵素はアミノ酸残基の数の違いはあるが、比較的多くのカルボン酸配位子を配位環境に有する。しかしながら、このように非常によく類似した配位環境を有するにも関わらず、これらの酵素で生成するペルオキシ中間体の分光学的性質や酸化反応性は全く異なっている。次に、これらの酵素でこれまでに提案されている反応メカニズムを示す。

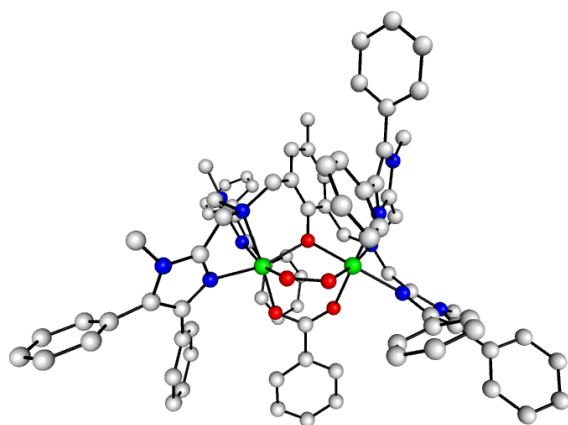
MMO の触媒サイクルでは Fe(II,II)状態の還元型 MMOH が酸素分子と反応し、二核鉄(III)ペルオキシ中間体 (Compound P) が生成する。さらに、このペルオキシ基の O-O 結合が開裂し、bis(μ -oxo)Fe(IV)₂酸化活性種 (Compound Q) が生成すると考えられている⁵。この種がメタンの C-H 結合から水素原子を引き抜き、メタノールへと水酸化すると提案されている。また RNR でもこれに類似したサイクルを経ると考えられており、活性種として高原子価 Fe(III,IV)種 (Compound X) が提案されている^{6,7}。この種がチロシンを 1 電子

酸化し、チロシルラジカルを生成する。一方、TMO では二核鉄(III,III)ペルオキシ中間体がアレーン類と親電子的に反応し、水酸化すると考えられている。また、cADO ではまず二核鉄(II,II)中心に基質である長鎖アルデヒドが配位することで、酸素分子との反応が可能となり、生成する二核鉄(III)ペルオキシ中間体が配位したアルデヒドのカルボニル炭素と求核的に反応し、hemi-peroxy 中間体を生成すると考えられている。この種の O-O 結合がさらに活性化され、酸化生成物として炭素数が 1 つ減少したアルカン、アルケン、あるいはカルボン酸が生成する⁸。このように、非ヘム二核鉄酵素のペルオキシ中間体は、O-O 結合を開裂し基質の C-H 結合を活性化するものや親電子的にアレーン類を水酸化するもの、求核的にアルデヒドと反応するものなど、多様な反応性を示すことがわかりつつある。しかしながら、現在このような酵素が酸化反応性をどのように制御しているかはわかっておらず、機能発現機構の解明を目指した小分子モデル錯体を用いた研究が盛んに行われている。

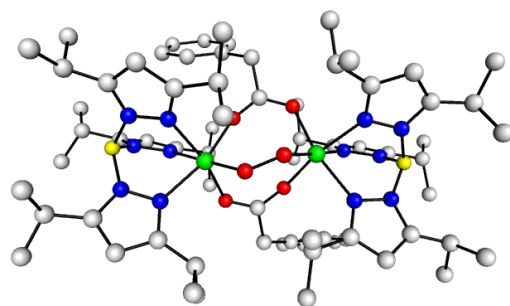
非ヘム二核鉄酵素の中間体や活性種の構造的な情報は、鉄イオンの配位環境がどのように酸化反応性の制御に関わっているのかを知る上で重要な手がかりを与える。現在、非ヘム二核鉄酵素の中間体の結晶構造は非常に少ないが、1996 年にモデル研究により 3 種類の二核鉄(III)ペルオキシ錯体の結晶構造が Suzuki, Que および Lippard らによってそれぞれ報告されている (Figure 2-1)^{9,10,11}。また、ペルオキシ中間体が活性化されて生成する高原子価 bis(μ -oxo)Fe(III,IV)種 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{tpa})_2]^{3+}$ の構造や物性も Que らによって報告されている¹²。

また、2005 年に当研究室の Zhang らは、末端カルボン酸イオンとヒドロキシおよびオキシ架橋を併せ持つ二核鉄(III)ペルオキシ錯体の選択的な合成と結晶構造解析に成功している¹³。これは、架橋ヒドロキシおよびオキシ基を有するペルオキシ錯体としては初めての例である (Figure 2-2)。また電子スペクトルや共鳴ラマンスペクトルにより、ペルオキシ基の π^* 軌道から Fe(III)イオンの $d\pi$ 軌道への LMCT が架橋ヒドロキシ基の方が低エネルギーに位置することから、Fe(III)イオンのルイス酸性度は、架橋ヒドロキシ基を有するペルオキシ錯体の方が高いことがわかっている。また、O-O 伸縮振動のエネルギーは、架橋オキシ基を有するペルオキシ錯体の方が低いことから、O-O 結合もこちらの方が弱いと予想される。その他、Mössbauer、核共鳴振動分光法 (Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy, NRVS)、基準振動解析 (Normal Coordinate Analysis, NCA) などの物性測定が行われており、これらのペルオキシ錯体は、ペルオキシ種に関する構造と分光学的性質に

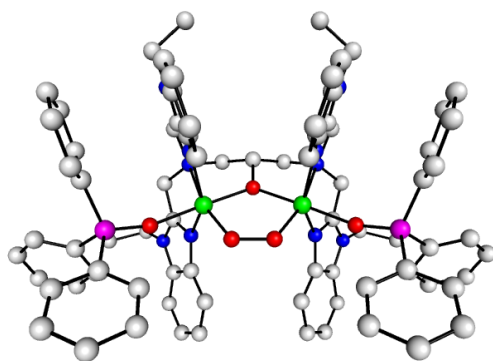
関する知見を多く与えてきた¹⁴.



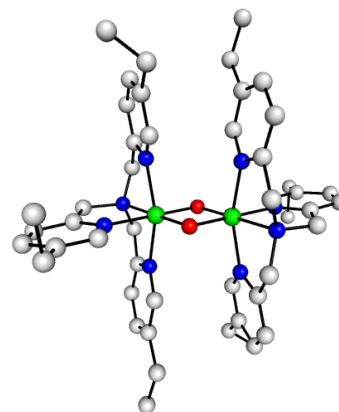
[Fe₂(Ph-bimp)(C₆H₅COO)(O₂)](ClO₄)₂
Suzuki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 701–702.



[Fe₂O₂(O₂CCH₂Ph)₂(HB(pz')₃)₂]
Lippard *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4914–4915.



[Fe₂O₂(N-Et-HPTB)(OPPh₃)₂](ClO₄)₃
Que *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 618–619.

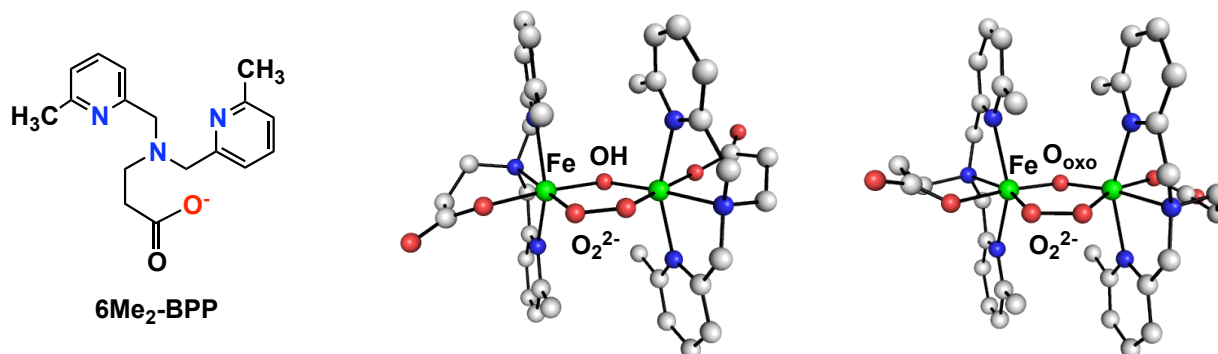


[Fe₂(μ-O)₂(5-Et-TPA)₂](ClO₄)₃
Que *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5230–5237.

Figure 2-1. Structures of (*cis*-μ-peroxo)diiron(III,III) complexes and bis(μ-oxo)diiron(III,IV) complex; B (yellow), C (gray), Fe (green), N (blue), O (red), P (pink).

Formation of $(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe(III)}_2$ and $(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe(III)}_2$ Cores

X-ray crystal structures



X. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**.
K. Park et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**.

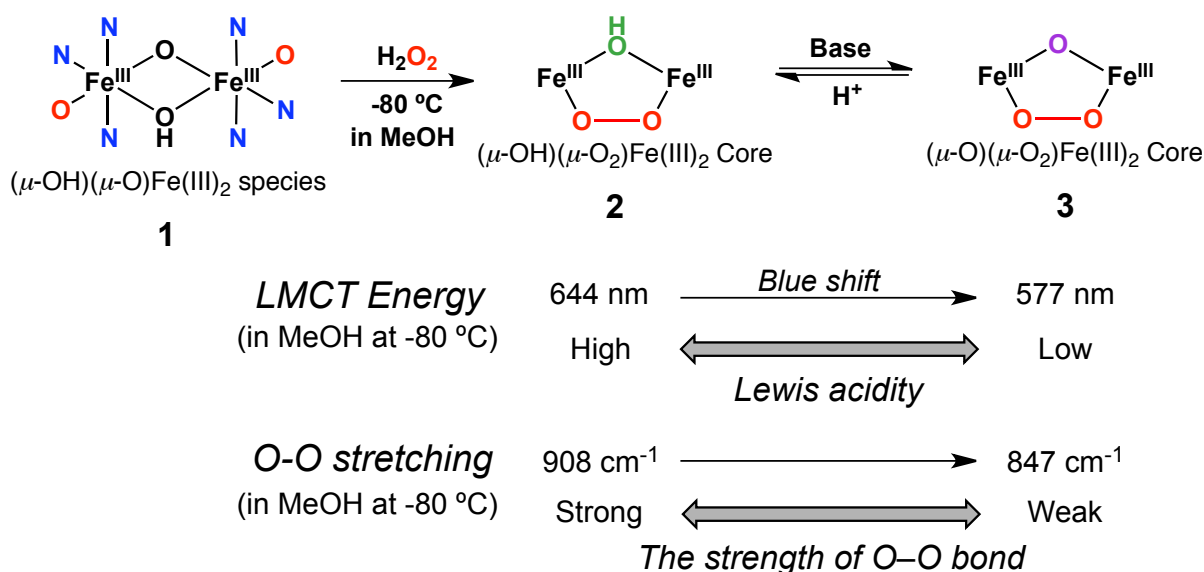


Figure 2-2. Ligand and X-ray structures of 2 and 3.

非ヘム二核鉄金属酵素に関しては、2009 年に T4moHD の二核鉄(III)ペルオキシ中間体の結晶構造が Groves らにより報告されている¹⁵。この結晶構造から、O-O 結合距離が 1.5 Å, Fe-O がそれぞれ 2.2 Å, 2.4 Å, 二面角が 29° であると報告され、この架橋基は H_2O (もしくは OH^-) であると考えられている。また、このペルオキシ基が近傍のグルタミン酸や水分子と水素結合のネットワークを形成し、安定化していることがわかっている。先にも述べたように、我々はこれより以前に、T4moHD の結晶構造に類似する架橋ヒドロキシ基を有するペルオキシ錯体の結晶構造を報告し、構造や物性に関する情報を与えてきた。このように、小分子モデル錯体を用いた研究は、このような酵素で見られる中間体の知見を得るためのベンチマークになり、有用な情報を与えてきている。

Que らは、三脚型四座配位子 $\text{Me}_3\text{-tpa}$ を含む $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Me}_3\text{-tpa})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 錯体と酸素分子により生成するオキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキソ錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(\text{Me}_3\text{-tpa})]^{2+}$ を報告した¹⁶. この種は分解すると, RNR の反応中間体として提案されている $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Fe}(\text{III,IV})_2$ 中間体を生成することが報告されている. また近年, Que らは三座配位子 BnBQA を含む $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{BnBQA})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 錯体と酸素により生成するオキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキソ錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(\text{BnBQA})]^{2+}$ のプロトン化により, 対応するヒドロキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキソ錯体が生成し, その種の分解により高原子価 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{IV}}$ 種が生成することを報告している (Figure 2-3)¹⁷. これは, $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-peroxo})$ 種のプロトン化により O-O 結合の開裂が促進され, ribonucleotide reductase の触媒サイクル中に存在する高原子価 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{IV}}$ 中間体 (intermediate X) の生成を模倣した初めての例である. しかしながら, これらのペルオキソ中間体の分解は一次あるいは二次の速度則に従わず, 速度論的な研究は行われていない.

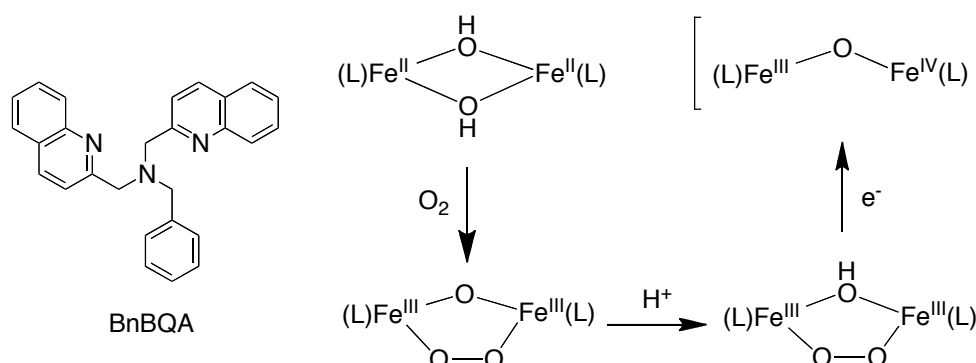


Figure 2-3. Proton assisted O-O bond cleavage reported by Que *et al.*

近年, Koder らは 三脚型四座配位子 tpa をアルキル架橋で繋いだ二核化配位子 6-hpa ($1,2\text{-bis}\{2\text{-}[\text{bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{aminomethyl}]\text{pyridin-6-yl}\}\text{ethane}$) を用いて, 二核鉄(III,III)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O})(\text{OH}_2)_2(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_4$ を合成し, 過酸化水素との反応により生成するオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体が, 固体状態で O-O 結合の可逆的な開裂と再生を行うことを二核鉄ペルオキソ錯体としては初めて見出した (Figure 2-4)¹⁸. さらに, 6-hpa 配位子のサイドアームをカルボン酸イオンに変えた二核化配位子 $\text{H}_2\text{BPG}_2\text{E}$ ($1,2\text{-bis}[2\text{-}(N\text{-}2\text{-pyrid-ylmethyl-}N\text{-glycinylmethyl})\text{-6-pyridyl}]\text{ethane}$) を用いた二核鉄(II,II)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-O})(\text{OH}_2)_2(\text{BPG}_2\text{E})](\text{ClO}_4)_4$ は, 過酸化水素との反応で $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-peroxo})\text{Fe}(\text{III})_2$ 中間体

を生成し、オレフィン類とのエポキシ化においてそのペルオキシ部位の O-O 結合の開裂が律速段階に含まれることを示唆した¹⁹.

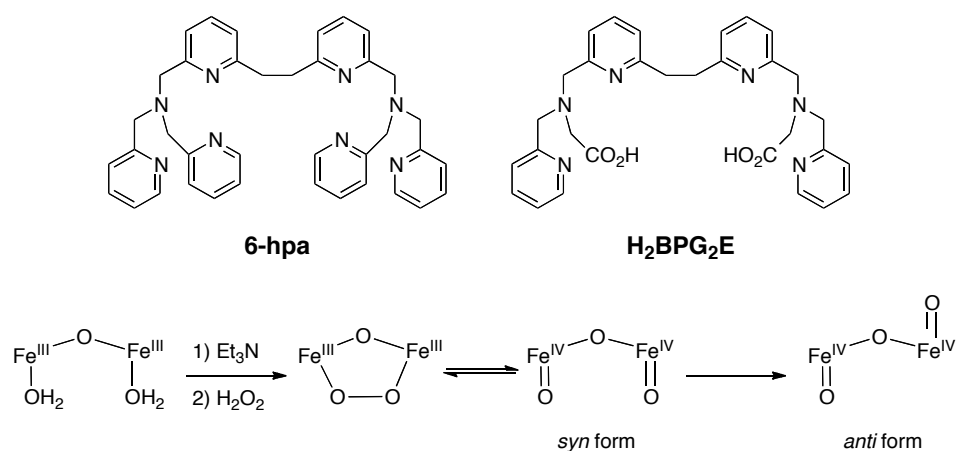


Figure 2-4. O-O bond reversible cleavage and reformation of diiron(III) peroxo complex reported by Kodera *et al.*

これまで述べて来たように、モデル錯体ではヒドロキソ架橋およびオキシ架橋を有するペルオキシ錯体が合成されつつあるが、その報告例は少ない。特に、ヒドロキソ架橋の二核鉄(III)ペルオキシ錯体をキャラクタライズした例は僅か 2 例しかない^{13,17}。また、これまでこれらペルオキシ錯体の分光学的性質について調べられてきたが、このような二核鉄(III)ペルオキシ錯体で酸化反応性を示すものは限られている。本章では、当研究室で合成され、構造や分光学的性質が明らかになっているヒドロキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 [Fe₂(6Me₂-BPP)₂(μ-OH)(μ-O₂)]⁺ (**2**) およびオキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 [Fe₂(6Me₂-BPP)₂(μ-O)(μ-O₂)] (**3**) を用いて、これら架橋配位子の違いが O-O 結合の開裂に与える影響を調べた。これらペルオキシ錯体の外部基質に対する酸化反応性を検討し、生成物分析および速度論的研究により、これらの O-O 結合の開裂に関する知見を得ることができたので、以下に述べる。

2.2. 結果と考察

2.2.1. 二核鉄(III)ペルオキシ錯体の酸化反応性

(1) 親電子的な酸化反応

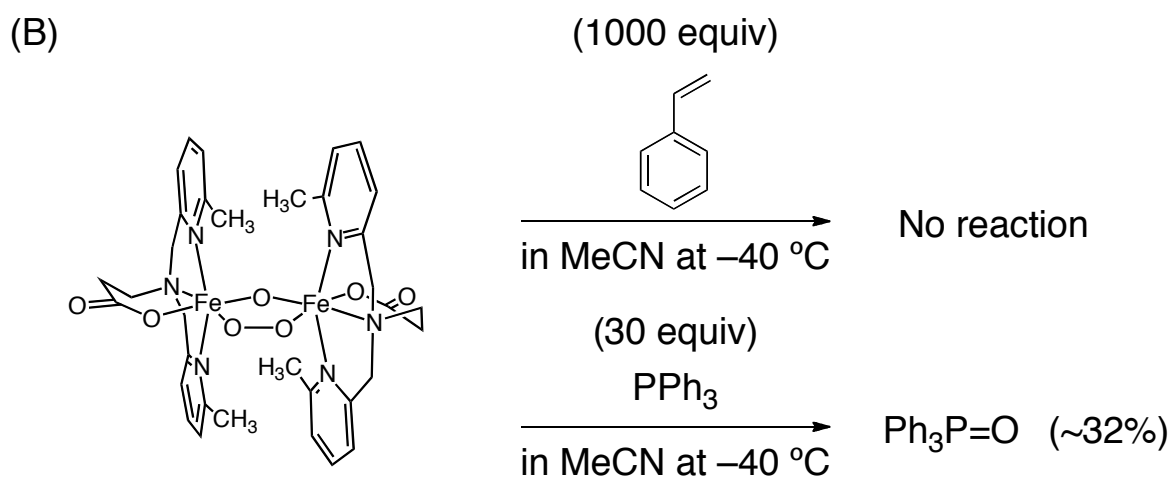
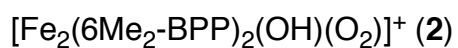
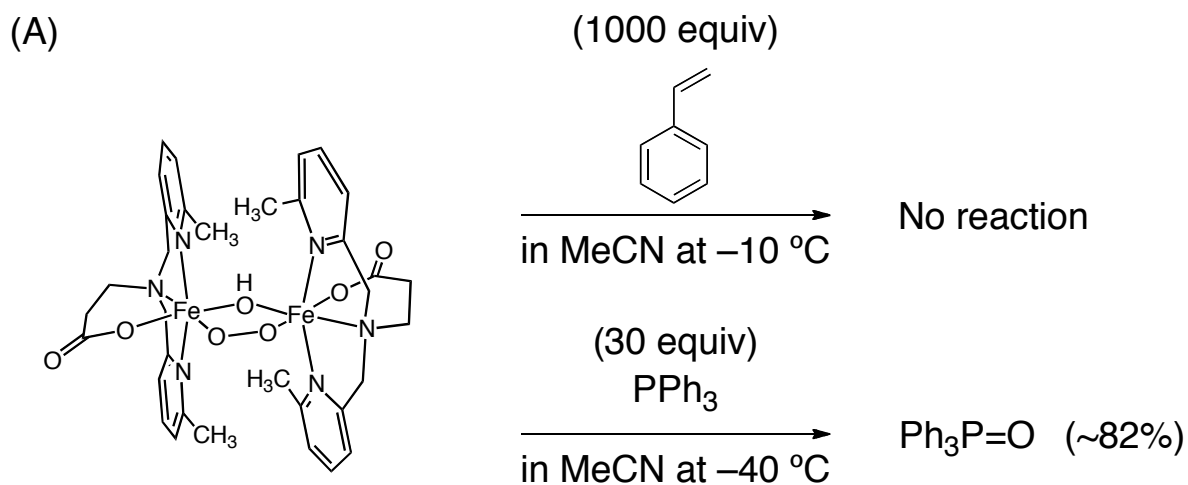
生成物分析

ヒドロキシおよびオキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体が、その架橋配位子の違いによりどのように酸化反応性が異なるのかを調べることは、ペルオキシ錯体の分光学的性質が与える影響を知る手がかりとなるため重要である。2 および 3 の親電子的酸化能を調べるため、styrene や PPh_3 との反応を検討した。

$(\mu\text{-hydroxo})(\mu\text{-peroxo})\text{Fe(III)}_2$ 錯体 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]^+$ (2) (~ 1.0 mM) および $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-peroxo})\text{Fe(III)}_2$ 錯体 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]$ (3) (~ 1.0 mM) と 1000 当量の styrene (~ 1.0 M) をアセトニトリル中、 -40°C 、窒素雰囲気下において調べた。反応後の溶液をシリカゲルカラムに通して鉄イオンを除去し、GC/MS による生成物分析を行った。これらのペルオキシ錯体と styrene との反応では、酸化生成物である styrene oxide がほとんど生成していないことがわかった。また、分解反応の速度が自己分解反応の速度と比較してほとんど変わらなかった。したがって、2 および 3 と styrene との反応はほとんど進行しておらず、これら錯体の styrene に対する親電子的酸化能は低いことがわかった。

また、2 と 30 当量の PPh_3 (~ 30 mM) をアセトニトリル中、 -40°C 、窒素雰囲気下で反応させると、反応は素早く進行し濃青色から赤色へと変化した。反応後の溶液をシリカゲルカラムに通して鉄イオンを除去し GC/MS により定量すると、82% の $\text{Ph}_3\text{P=O}$ が生成していることがわかった。したがって、2 は良い oxo-transfer 試薬として働くことが示唆された。

一方、3 は 2 と同様に 30 当量の PPh_3 (~ 30 mM) と反応させた場合、反応速度の向上は見られず、濃紺色から黄色味がかった橙色へと変化した。GC-MS による生成物分析の結果、32% の $\text{Ph}_3\text{P=O}$ が生成していることがわかった。したがって、酸化生成物である $\text{Ph}_3\text{P=O}$ の収率から、2の方が3よりも PPh_3 に対する親電子的酸化能が高いことが示唆された (Scheme 2-1)。次に、生成物が観測された PPh_3 に対して速度論的研究を行った。



Scheme 2-1. The electrophilic reaction of 1000 equiv of styrene and 30 equiv of PPh_3 with (A) **2** and (B) **3**.

速度論的研究

単離した **2** と大過剰の PPh_3 (**2** に対して 10 当量以上) の反応を, アセトニトリル中, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 窒素雰囲気下で行った. **2** の分解反応は電子スペクトルで追跡した. その結果, PPh_3 を含む **2** の分解は, **2** の濃度に対する擬一次速度則に従うことがわかった (Figure 2-5 (A)).

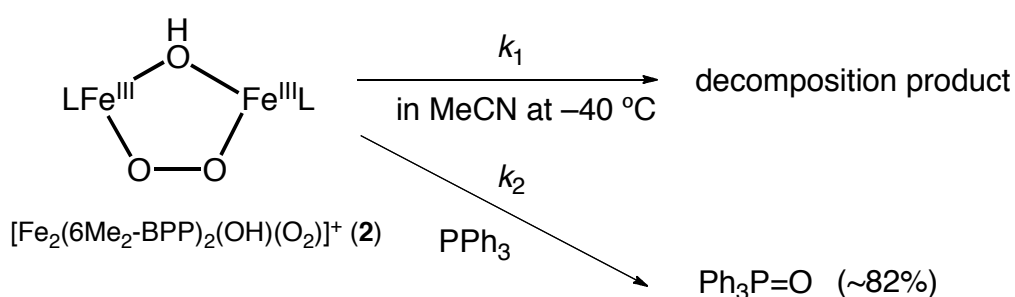
この **2** と PPh_3 の反応は, **2** の自己分解反応と **2** のペルオキシ基から PPh_3 への酸素移動反応の競争反応であると考えられる (Scheme 2-2). そこで, **2** の自己分解反応の一次速度定数を k_1 , PPh_3 への酸素移動反応の二次速度定数を k_2 と定義すると, 以下の速度式が得られる. $[\mathbf{2}]$ と $[\text{PPh}_3]$ は, それぞれ **2** と PPh_3 の濃度である.

$$-d[\mathbf{2}]/dt = k_1[\mathbf{2}] + k_2[\text{PPh}_3][\mathbf{2}]$$

$$= (k_1 + k_2[\text{PPh}_3])[\mathbf{2}]$$

$$\therefore k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{PPh}_3]$$

$-40\text{ }^\circ\text{C}$ での k_{obs} と PPh_3 の濃度変化 (2.8 – 11 mM) は直線関係となった. このことから, この反応は **2** と PPh_3 の二分子反応であることがわかり, この直線の傾きから二次速度定数 k_2 を決定した ($k_2 = 0.62\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). この結果から, ペルオキシ錯体 **2** が直接 PPh_3 を酸化していると考えられる.



Scheme 2-2. PPh_3 oxidation vs. self-decomposition of **2**.

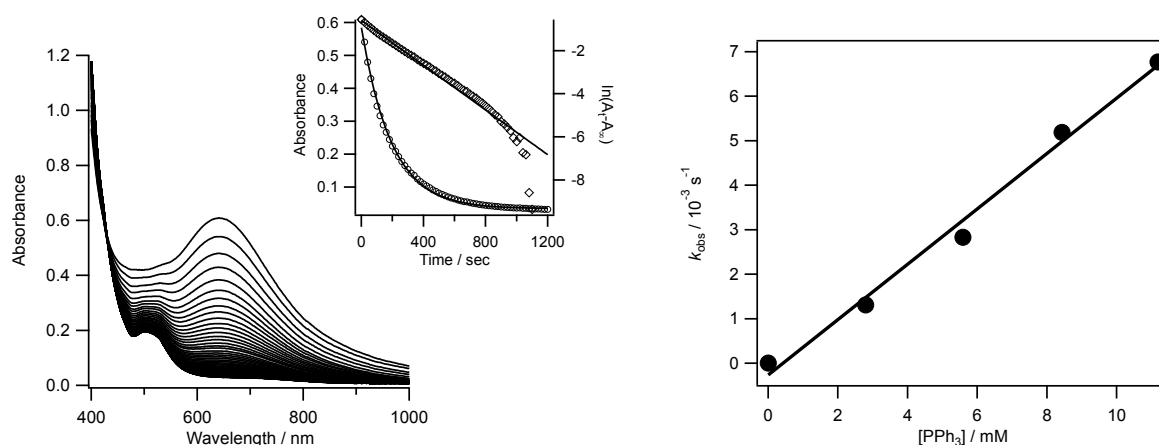


Figure 2-5. (A) Electronic spectral change of the reaction of **2** with ~30 equiv of PPh₃. [**2**] = ~0.28 mM, [PPh₃] = 8.4 mM. (B) Plot of k_{obs} vs. concentrations of PPh₃ at -40 °C, where an intercept corresponds to the rate constant k_1 . Experimental conditions: [**2**] = ~0.28 mM, [PPh₃] = 2.8 – 11 mM.

次に、単離した **3** においても **2** と同様に、**3** と PPh₃ との反応を電子スペクトルで追跡した。反応は PPh₃ を過剰量 (**3** に対して 10 当量以上) 加えて行った。その結果、PPh₃ を含む **3** の分解は、**3** の濃度に対する擬一次速度則に従うことがわかった (Figure 2-6 (A)). しかしながら、その分解速度 ($k_{\text{obs}} = 6.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) は、**3** の自己分解速度 ($k_1 = 5.84 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) とほとんど同じであることがわかった (Figure 2-6 (B)). この結果から、PPh₃ との反応は **2** とは異なり、PPh₃ の濃度に依存しない反応であると考えられる。すなわち、**3** による PPh₃ の酸化反応の律速段階は、O-O 結合の開裂を含むことを示唆しており、それにより生成する Fe(IV)オキシ種 **3-oxo** が PPh₃ を酸化していると考えられる。

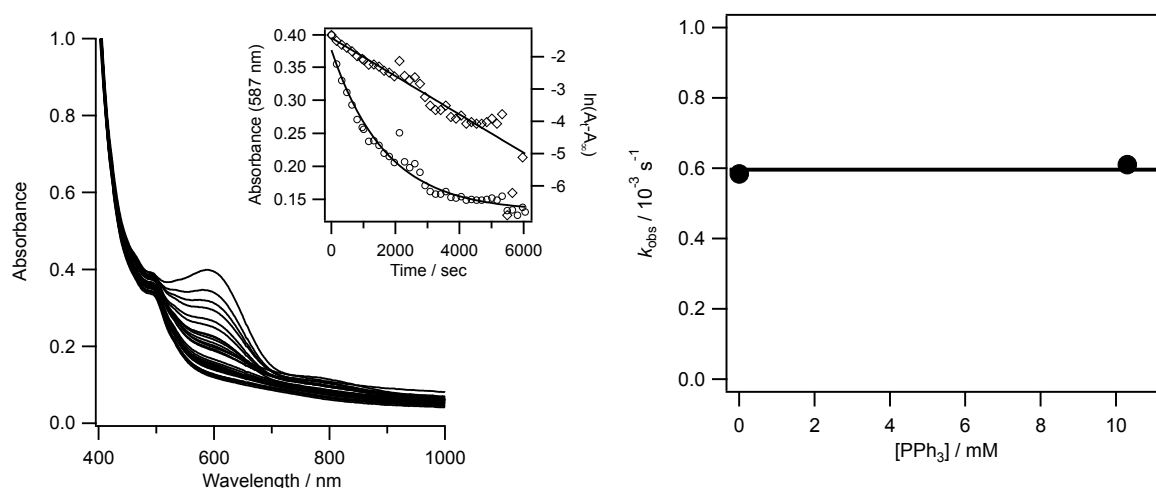
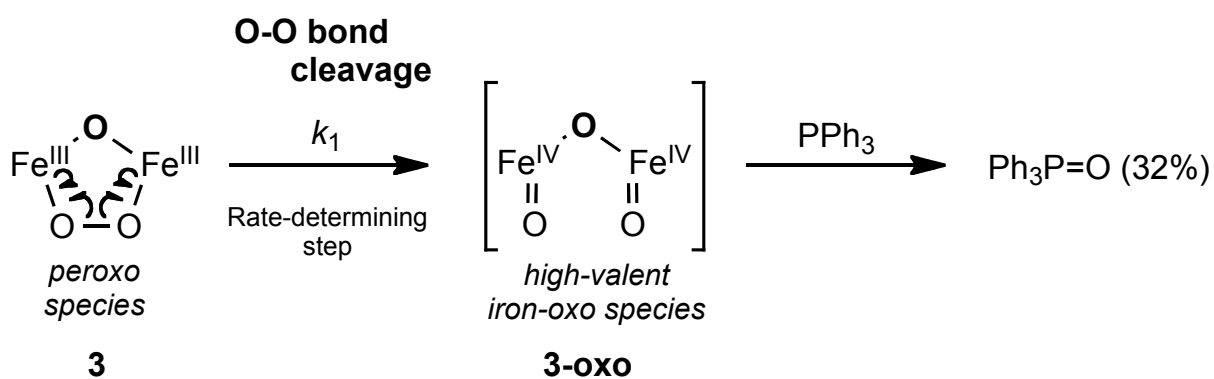


Figure 2-6. (A) Electronic spectral change of the reaction of **3** with ~30 equiv of PPh₃. (B) Plot of k_{obs} vs. concentrations of PPh₃ at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, where an intercept corresponds to the rate constant k_1 . Experimental conditions: $[\mathbf{3}] = \sim 0.35\text{ mM}$, $[\text{PPh}_3] = 0 - 10.3\text{ mM}$.

上記のような PPh₃ に対する速度論的な反応性の違いが生じたことは、非常に興味深い。これは架橋配位子がヒドロキシ基とオキシ基で異なることを反映していると思われる。オキシ基に比べてヒドロキシ基の方が π 供与能が低いため、Fe(III)イオンのルイス酸性度はヒドロキシ架橋を有する **2** の方が高いと考えられる。それに伴い、ペルオキシ基の π^* 軌道は Fe(III)イオンの $d\pi$ 軌道との重なりが大きくなり、 π^* 軌道上の電子密度が低下した結果、**2** の親電子性が向上し、PPh₃ との二分子反応で反応が進行したものと考えられる。一方、**3** は架橋オキシ基による高い π 供与能により、Fe(III)イオンのルイス酸性度が低下し、ペルオキシ基の π^* 軌道上の電子密度が増加するため、ペルオキシ基の O–O 結合が **2** よりも切れ易いと考えられる。したがって、**3** と PPh₃ の反応の律速段階は O–O 結合の開裂を含み、O–O 結合が開裂し生成する高原子価 Fe(IV)オキシ種 **3-oxo** が PPh₃ を酸化していると思われる (Scheme 2-3)。生成物分析による PPh₃ の酸化収率の違いから (**2**: 82% vs. **3**: 32%), **3-oxo** は **2** よりも親電子的酸化能が低いと考えられる。したがって、PPh₃ との反応によるこれら活性種の親電子性は、**2**, **3-oxo**, **3** の順に高いと考えられる (Figure 2-7)。



Scheme 2-3. Possible reaction pathway of the reaction of **3** with PPh_3 .

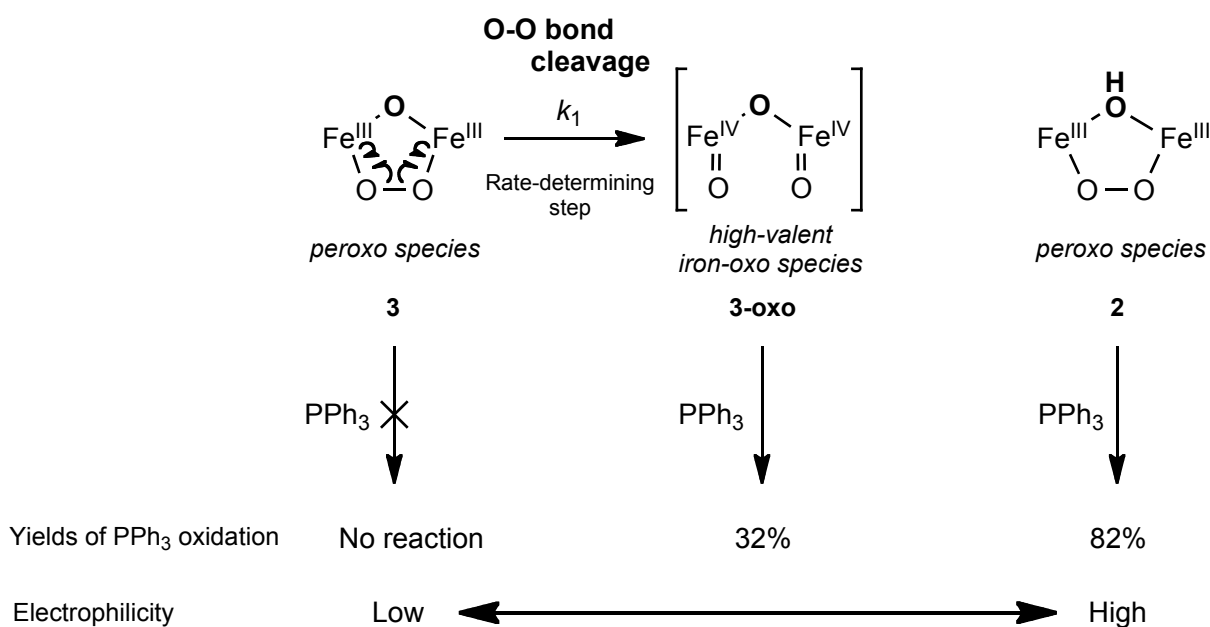


Figure 2-7. The correlation of electrophilicity of among **2**, **3**, and **3-oxo** by the reaction of these species of with PPh_3 .

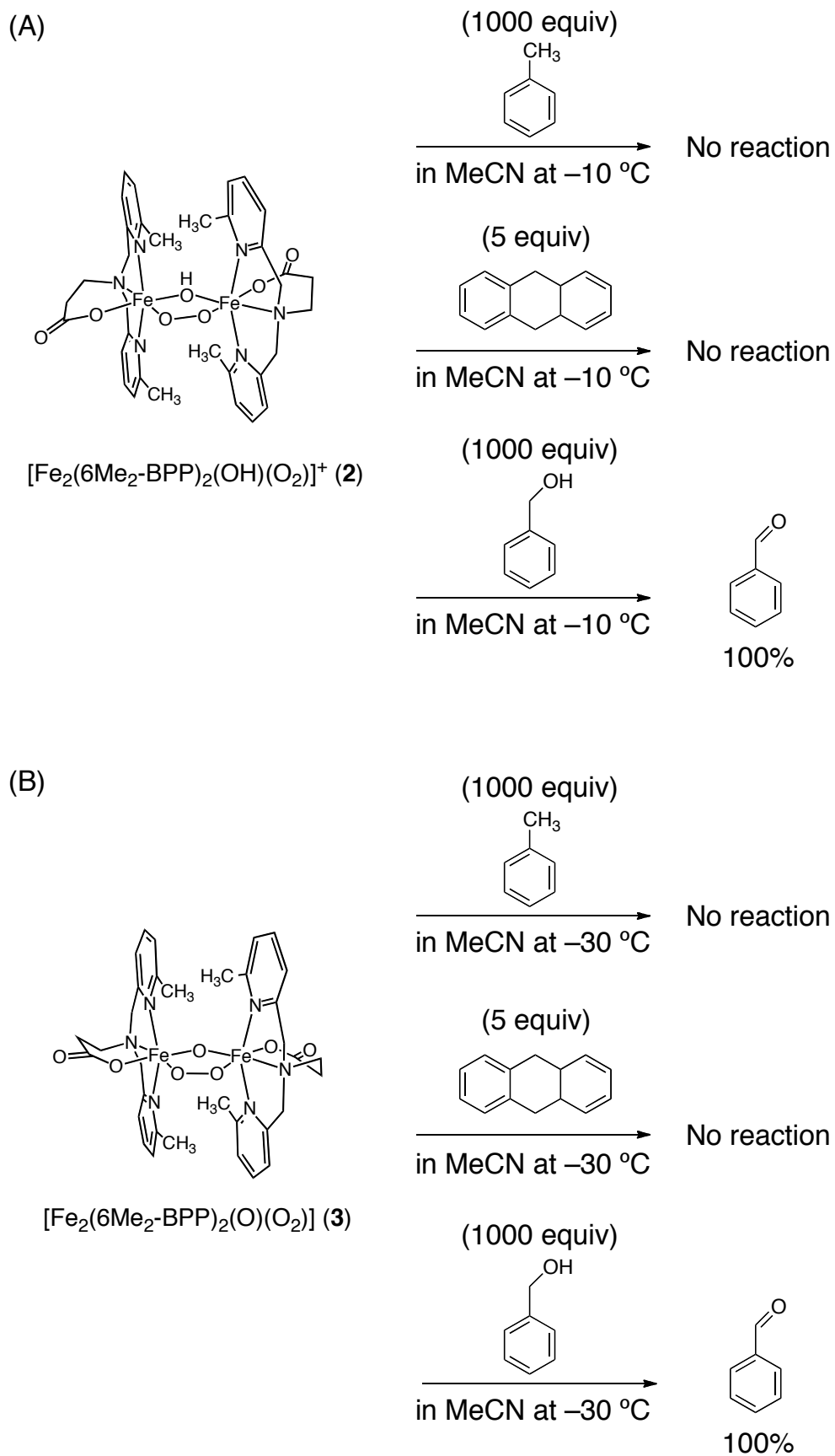
(2) C-H 結合活性化反応

生成物分析

前節で述べたように, (μ -hydroxo)(μ -peroxo)Fe(III)₂ 錯体 [Fe₂(μ -OH)(μ -O₂)(6Me₂-BPP)₂]⁺ (**2**) および (μ -oxo)(μ -peroxo)Fe(III)₂ 錯体 [Fe₂(μ -O)(μ -O₂)(6Me₂-BPP)₂] (**3**) は PPh₃ と反応し, oxo-transfer 試薬として振る舞う. したがって, 嵩高い PPh₃ が接近可能な反応場を有していると思われる. 次に, 結合解離エネルギー (BDE (Bond Dissociation Energy)) が 88.5 kcal mol⁻¹ である toluene との酸化反応を検討した. しかしながら, これらペルオキシ錯体は toluene を酸化することができなかった. また, toluene よりも小さな BDE = 78 kcal mol⁻¹ を有する 9,10-DHA (9,10-dihydroanthracene) との反応を検討したが, これらペルオキシ錯体は 9,10-DHA との反応において酸化生成物を与えなかった. したがって, これらペルオキシ錯体は BDE の小さい 9,10-DHA の水素原子を引き抜くことはできないことがわかった. **3** の自己分解反応は, PPh₃ との反応の結果から O-O 結合の開裂を経て, 高原子価 Fe(IV)オキシ種 **3-oxo** を生成していると考えられるにも関わらず, toluene やさらに反応の進行し易い 9,10-DHA と反応しないことがわかった.

次に, BDE = 81 kcal mol⁻¹ を有する配位性の benzyl alcohol との反応を検討した. **2** (~1.0 mM) と 1000 当量の benzyl alcohol (~1.0 M) をアセトニトリル中, -10 °C, 窒素雰囲気下で反応させると, 反応速度が向上することなく濃青色から赤色へと分解した. 反応後の溶液を処理し酸化生成物を定量すると, benzaldehyde が定量的に生成していることがわかった. したがって, **2** は配位性の benzyl alcohol を定量的に酸化することがわかった.

一方, **3** (~1.0 mM) についても, アセトニトリル中, -30 °C, 窒素雰囲気下で 1000 当量の benzyl alcohol (~1.0 M) と反応させると, 反応速度は遅くなり濃紺色から黄色へと分解した. GC/MS による定量の結果, benzaldehyde が定量的に生成していることがわかった. したがって, **3** においても **2** と同様に配位性の benzyl alcohol を定量的に酸化することがわかった (Scheme 2-4).



Scheme 2-4. Product analysis of the reaction of (A) **2** and (B) **3** with toluene, 9,10-DHA, and 1000 equiv of benzyl alcohol.

速度論的研究

次に、生成物が観測された benzyl alcohol に対して速度論的研究を行った。単離した **2** を $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ のアセトニトリル中で溶かした溶液を、マイクロピペットを用いて $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷やしたアセトニトリルに加えた。その溶液に、benzyl alcohol のアセトニトリル溶液を加えて、**2** の分解を電子スペクトルで追跡した。反応は benzyl alcohol を過剰量 (**2** に対して 100 当量以上) 加えて行った。その結果、benzyl alcohol を含む **2** の分解は、**2** の濃度に対する擬一次速度則に従うことがわかった (Figure 2-8).

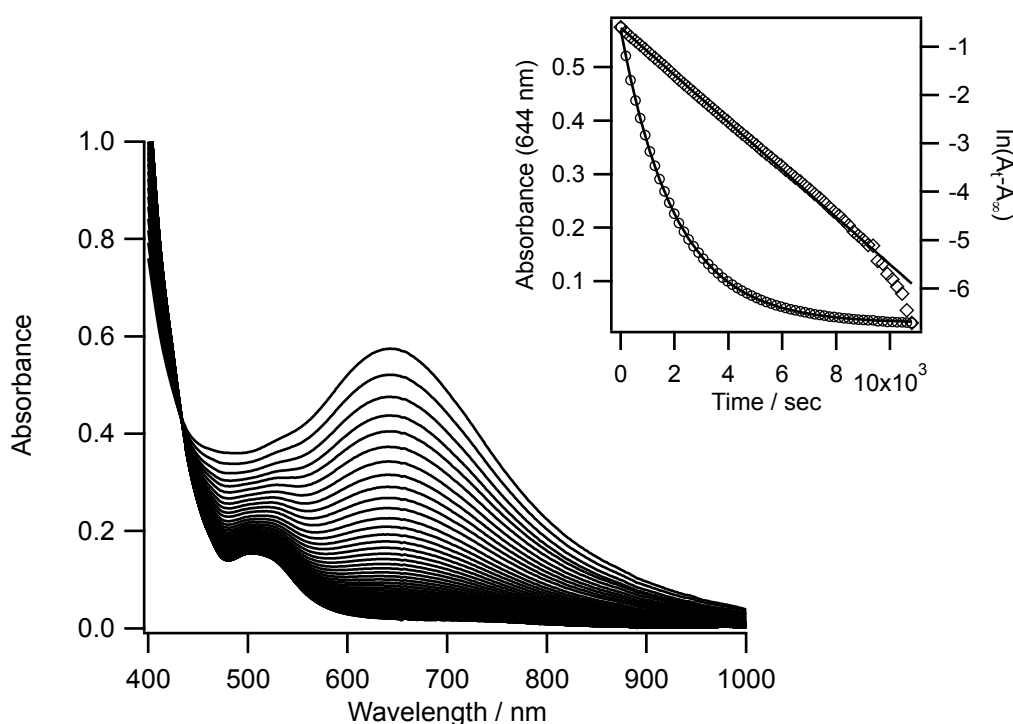


Figure 2-8. Electronic spectral change of the reaction of **2** with ~1000 equiv of benzyl alcohol. [2] = 0.272 mM, [benzyl alcohol] = 0.28 M, $l = 0.983\text{ cm}$.

しかしながら、 PPh_3 との反応の場合とは異なり、**2** と benzyl alcohol の反応速度定数 k_{obs} は、**2** の自己分解反応の速度定数 k_1 とほとんど同じになった。 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ での k_{obs} と benzyl alcohol の濃度変化 (0.028 – 0.28 M) をプロットすると、 k_{obs} は基質の濃度に依らず、ほぼ一定の値となった (Figure 2-9)。このことから、この反応は PPh_3 とは異なり、**2** と benzyl alcohol との二分子反応が律速段階ではなく、基質の濃度が関与しない **2** のペルオキシ基の O–O 結合の開裂が律速段階に含まれることが示唆される (Scheme 2-5)。これらの結果は、この反応が benzyl alcohol のベンジル位の水素原子を引き抜いて進行すると考

えられるため、 PPh_3 との親電子的な反応よりも起こりにくいと考えられる。したがって、**2** は基質によって反応の進み易さが変わることがわかり、**2** の自己分解反応も **3** と同様に O-O 結合の開裂を律速段階に含むことがわかった。

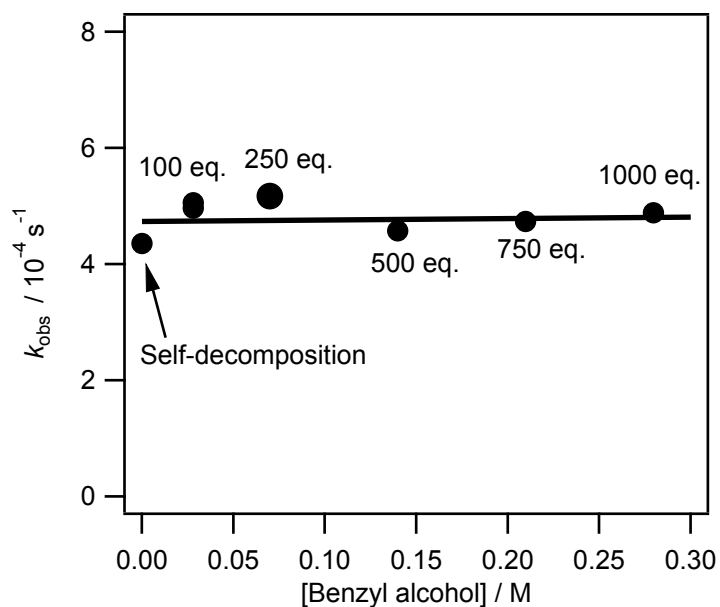
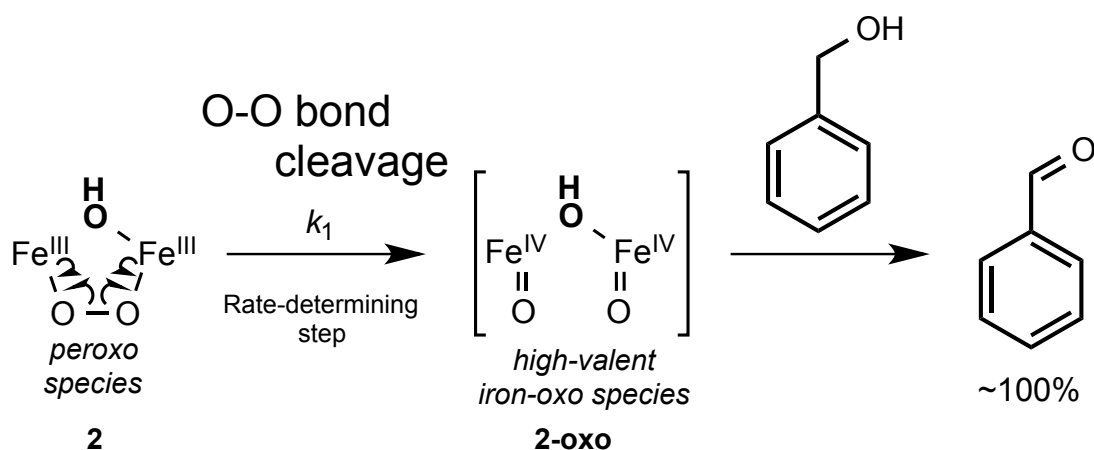


Figure 2-9. Plot of k_{obs} vs. concentrations of benzyl alcohol at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, where an intercept corresponds to the rate constant k_1 . Experimental conditions: $[\mathbf{2}] = \sim 0.27\text{ mM}$, $[\text{benzyl alcohol}] = 0.028 - 0.28\text{ M}$.



Scheme 2-5. Possible reaction pathway of the reaction of **2** with benzyl alcohol.

次に、単離した **3** と benzyl alcohol の反応を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、アセトニトリル中、窒素雰囲気下で追跡した。反応は benzyl alcohol を過剰量 (**3** に対して 100 当量以上) 加えて行った。その結果、benzyl alcohol を含む **3** の分解は、**3** の濃度に対する擬一次速度則に従うことがわかった (Figure 2-10)。しかしながら、その擬一次速度定数 ($k_{\text{obs}} = 7.77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) は、**3** の自己分解反応の速度定数 ($k_1 = 2.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) よりも小さな値となった。

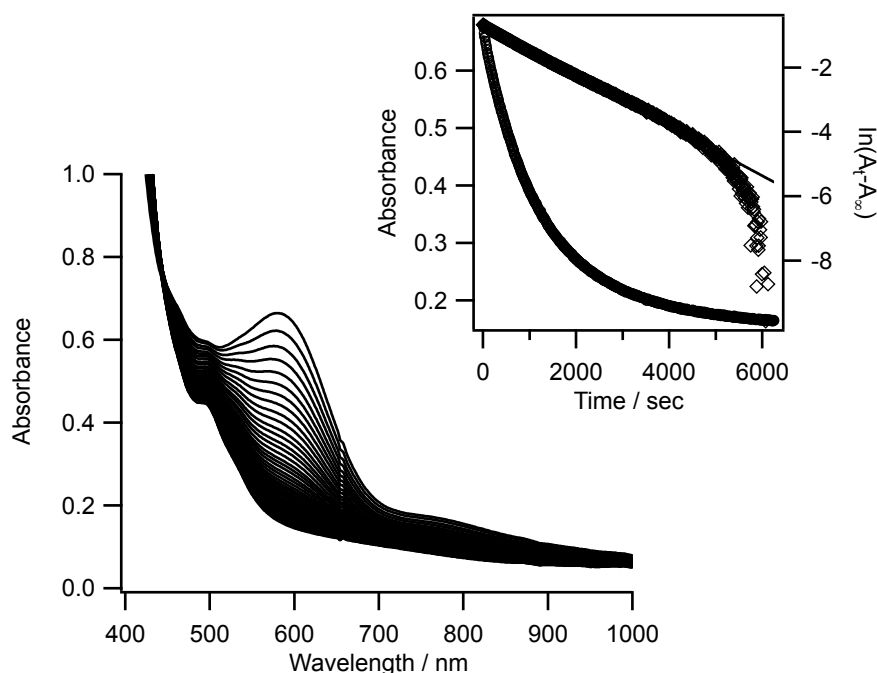


Figure 2-10. Electronic spectral change of the reaction of **3** with ~1000 equiv of benzyl alcohol. [**3**] = 0.592 mM, [benzyl alcohol] = 0.560 M, $l = 1.01$ cm.

そこで、**2** の場合と同様に、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ での k_{obs} と benzyl alcohol の濃度変化 (0.056 – 1.12 M) をプロットすると、擬一次反応速度定数 k_{obs} は自己分解の速度定数 k_1 よりも benzyl alcohol の濃度に依存して小さくなることがわかった (Figure 2-11)。このことは、**3** の O–O 結合の開裂反応を benzyl alcohol が阻害しており、Scheme 2-6 のような反応機構が考えられる。Scheme 2-6 から導かれる速度式を、定常状態近似を用いて解くことにより、**3** と benzyl alcohol との反応において観測される k_{obs} は、自己分解の速度定数 k_1 を含む式 1 となる (Figure 2-12 (A), 詳細は 2.4. 実験項に述べる)。

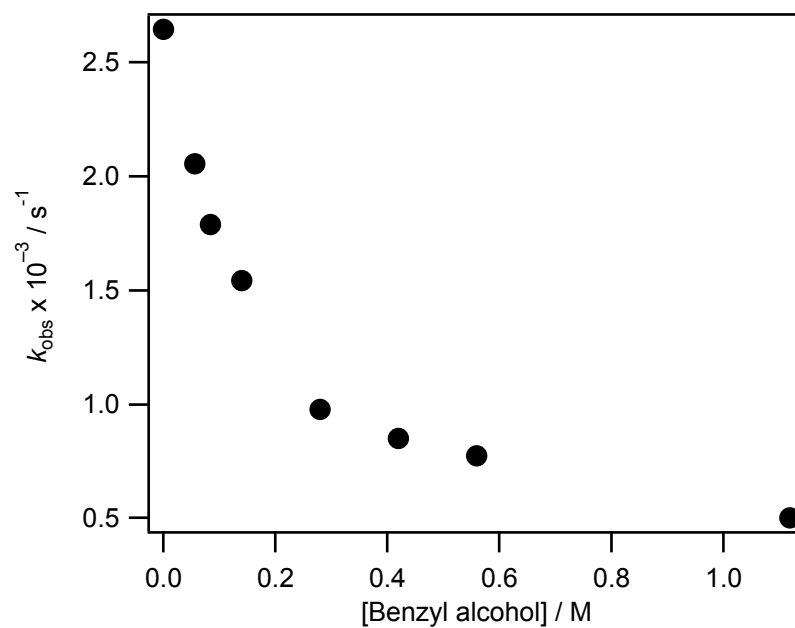
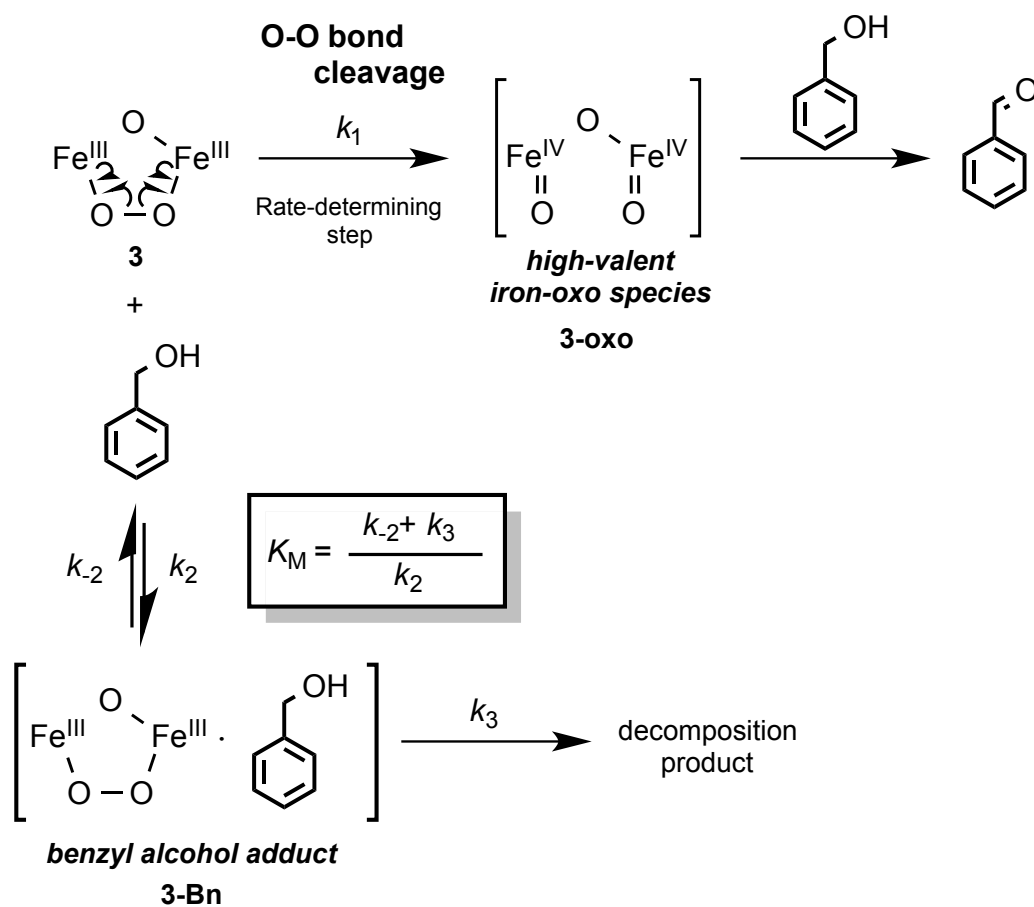


Figure 2-11. Plot of k_{obs} vs. concentrations of PPh_3 at $-30\text{ }^\circ\text{C}$, where an intercept corresponds to the rate constant k_1 . Experimental conditions: $[\mathbf{3}] = \sim 0.56\text{ mM}$, $[\text{Benzyl alcohol}] = 0.056 - 1.12\text{ M}$.



Scheme 2-6. Possible mechanism of the reaction of **3** with benzyl alcohol.

ここで、 k_1 は自己分解反応，すなわち **3** の O–O 結合が開裂し高原子価 Fe(V)オキシ種 **3-oxo** が生成する速度定数， k_2 および k_{-2} は **3** と benzyl alcohol との会合および解離成速度定数， k_3 は **3** と benzyl alcohol の付加体 (**3-Bn**) の分解速度定数を表す．また， $K_M = (k_{-2} + k_3)/k_2$ は Michaelis 定数である．

$$k_{\text{obs}} = k_1 - \frac{(k_1 - k_3)[\text{benzyl alcohol}]}{[\text{benzyl alcohol}] + K_M} \quad \left(K_M = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2} \right) \quad \cdots(1)$$

この式を変形し逆数をとると，以下の式が得られる．

$$\begin{aligned} k_1 - k_{\text{obs}} &= \frac{(k_1 - k_3)[\text{benzyl alcohol}]}{[\text{benzyl alcohol}] + K_M} \\ \frac{1}{k_1 - k_{\text{obs}}} &= \frac{[\text{benzyl alcohol}] + K_M}{(k_1 - k_3)[\text{benzyl alcohol}]} \\ \therefore \frac{1}{k_1 - k_{\text{obs}}} &= \frac{1}{(k_1 - k_3)} + \frac{K_M}{(k_1 - k_3)} \cdot \frac{1}{[\text{benzyl alcohol}]} \quad \cdots(2) \end{aligned}$$

横軸に $1/[\text{benzyl alcohol}]$ ，縦軸に $1/(k_1 - k_{\text{obs}})$ をとり，二重逆数プロット (Lineweaver-Burk plot) を行くと，良好な直線関係が得られた (Figure 2-12, inset)．この直線の傾きから $K_M/(k_1 - k_3)$ ，切片から $1/(k_1 - k_3)$ が得られ，そこから $k_1 - k_3$ および K_M を算出した．その結果， $k_1 - k_3 = 2.60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および $K_M = 0.186 \text{ M}^{-1}$ がそれぞれ得られた．したがって，**3** は **2** に比べて，benzyl alcohol 付加体 (**3-Bn**) を形成し易く，また得られた $k_1 - k_3$ の値は，**3** の自己分解反応の $k_1 = 2.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とほとんど同じであることから，**3-Bn** の分解は **3** よりも非常に遅いことがわかる．これらの理由として次のことが考えられる．Fe(III)イオンのルイス酸性度が **2** よりも低いオキシ架橋基の錯体 **3** では，末端カルボン酸イオンやペルオキシ基の酸素上の電子密度が高いため，benzyl alcohol との水素結合による **3-Bn** が生成し易くなる (Figure 2-13)．また，このようなペルオキシ基と benzyl alcohol との水素結合は，ペルオキシ基の反結合性 π^* 軌道の電子密度を減少させ，ペルオキシ基の O–O 結合が強くなる結果，**3-Bn** の O–O 結合は切れにくい (分解が遅い) と思われる (Figure 2-14)．

以上の結果から，**2** と **3** はどちらも benzyl alcohol の C–H 結合活性化反応においては，O–O 結合の開裂を律速段階に含むことが示唆され，これら錯体の自己分解反応も O–O 結合の開裂を律速段階に含むことがわかった．

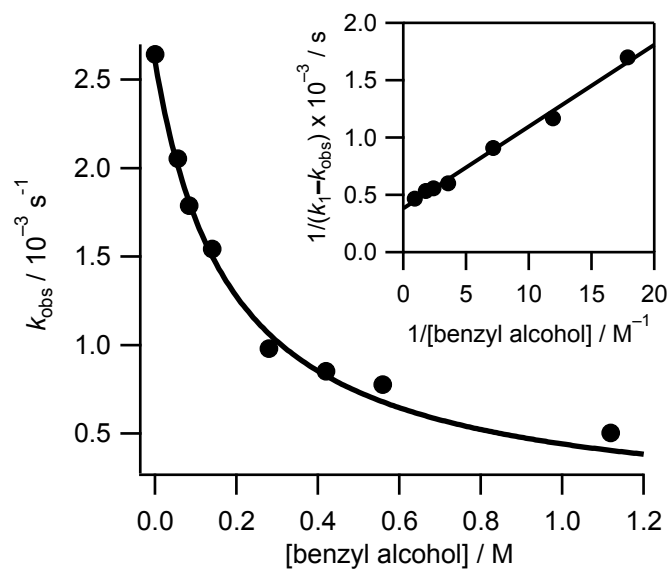


Figure 2-12. Plot of k_{obs} vs. concentrations of benzyl alcohol at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, where an intercept corresponds to the rate constant k_1 . (Inset) Double reciprocal plot of inverse of $k_1 - k_{\text{obs}}$ vs. inverse of concentrations of benzyl alcohol. Experimental conditions: $[\mathbf{3}] = \sim 0.6\text{ mM}$, $[\text{benzyl alcohol}] = 0 - 1.12\text{ M}$.

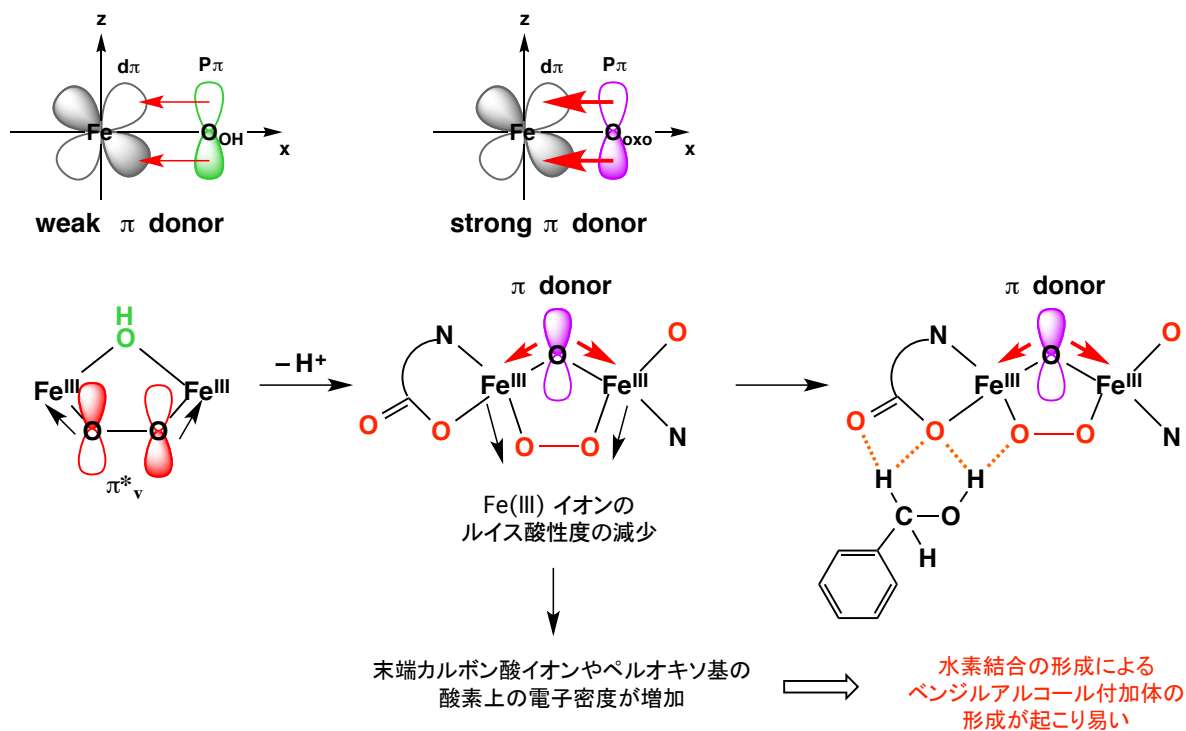


Figure 2-13. The formation of benzyl alcohol adduct by the difference of bridging ligand.

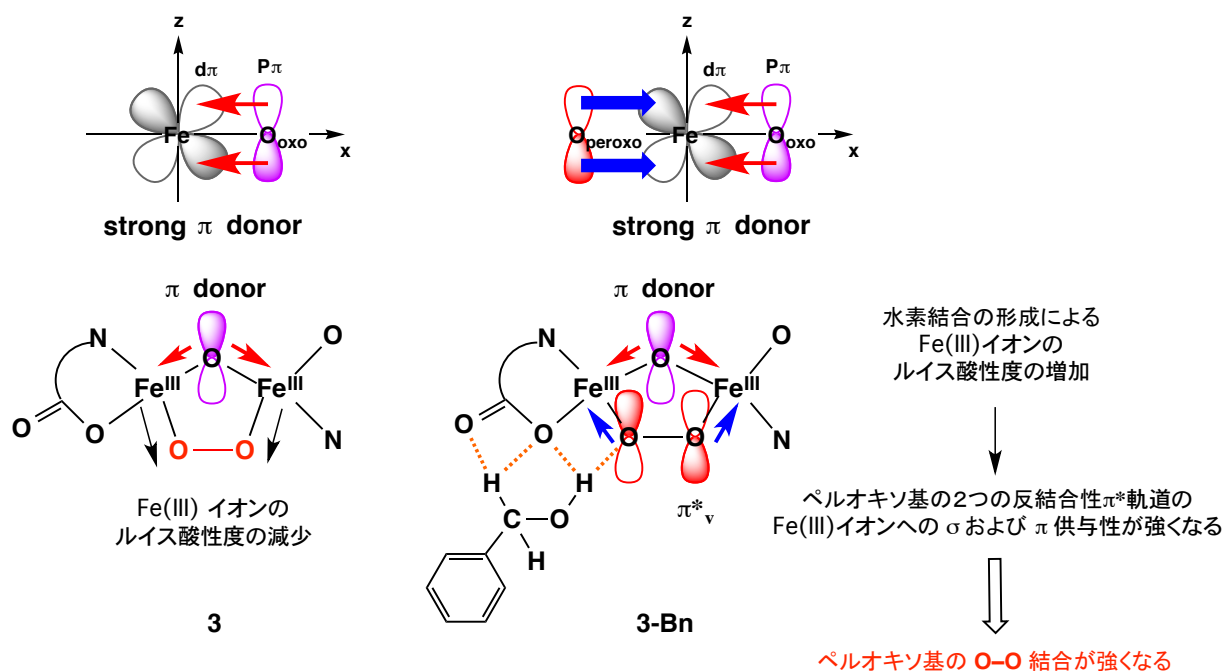


Figure 2-14. The reason that the O–O bond of peroxo moiety of **3-Bn** becomes strong by the formation of hydrogen bonds.

(3) ヒドロキソおよびオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体の O-O 結合開裂における活性化パラメーターの算出

これまでの外部基質に対する酸化反応性の速度論的研究から、アセトニトリル中における **2** と **3** の自己分解反応は、ペルオキソ基の O-O 結合の開裂が含まれると考えられる。これらの自己分解反応、すなわち O-O 結合開裂反応の速度定数を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で比較すると、**3** ($k_1 = 2.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) の O-O 結合が **2** ($k_1 = 2.61 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) よりも約 100 倍切れ易いことがわかった。これは、ヒドロキソ架橋の錯体 **2** よりも Fe(III)イオンのルイス酸性度が低いオキソ架橋の錯体 **3** では、ペルオキソ基の反結合性 π^* 軌道の Fe(III)イオンへの σ および π 供与性が低くなるため、ペルオキソ基の O-O 結合が弱くなり、切れ易いと考えられる (Figure 2-15)。このことは、共鳴ラマンスペクトルの結果とも一致しており、**3** の $\nu(\text{O-O})$ の値 (847 cm^{-1}) は、**2** (908 cm^{-1}) よりも大きく低波数シフトしている。

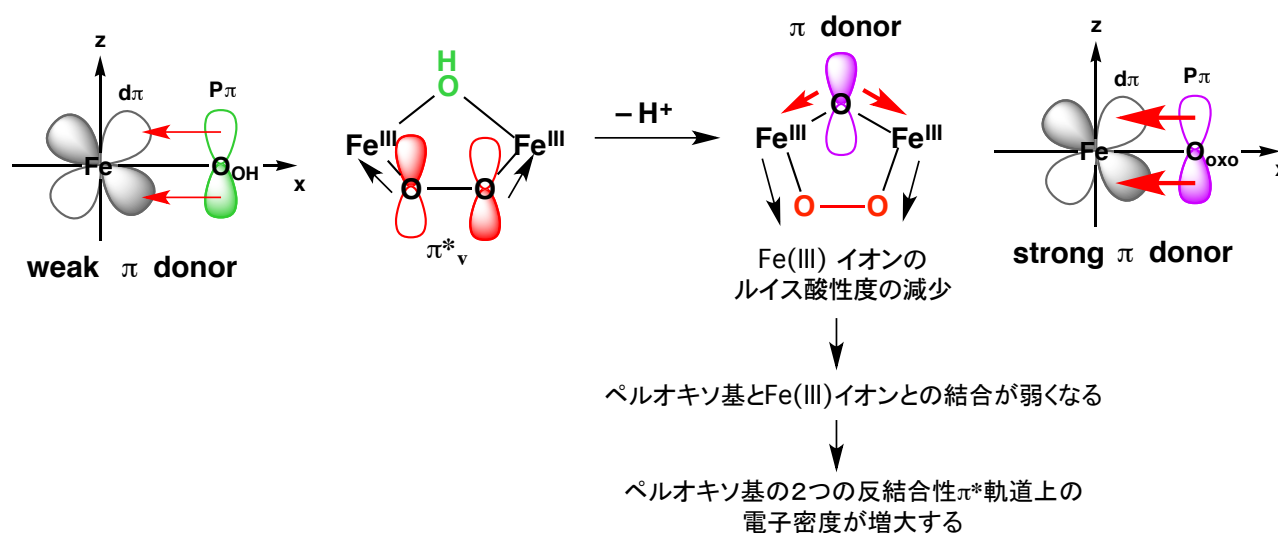


Figure 2-15. The relationship between the strength of O-O bond of peroxo moiety and bridging ligand.

次に、O-O 結合の開裂の活性化パラメーターを求めるために、アセトニトリル中における **2** および **3** の自己分解反応に対する Eyring plot を作成した (Figure 2-16 and Table 2-1). これらの Eyring plot の結果は、アセトニトリル中、0 °C – –30 °C (for **2**) および –20 °C – –40 °C (for **3**) の範囲で良好な直線関係を与えた (Figure 2-16). この Eyring plot より求めた活性化パラメーターから、**3** における O-O 結合の開裂反応は、活性化エンタルピー的にも活性化エントロピー的にも **2** よりも有利であることがわかった ($\Delta H^\ddagger = 72 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -36 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for **2** vs. $\Delta H^\ddagger = 69 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -7.7 \pm 4.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for **3**). 活性化エンタルピーを比較すると、**3** の方が **2** よりも約 2 kJ mol^{-1} 程度小さい. この結果は、共鳴ラマンスペクトルから得られた O-O 伸縮振動のエネルギーや基準振動解析により求めた O-O 結合の力の定数 K の値から考えられる傾向とよく一致している ($\nu_{\text{O-O}} = 908 \text{ cm}^{-1}$, $K_{\text{O-O}} = 3.55$ for **2** vs. $\nu_{\text{O-O}} = 847 \text{ cm}^{-1}$, $K_{\text{O-O}} = 3.25$ for **3**). 活性化エントロピーを比較すると、**3** の方が **2** よりも約 $28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度小さく、243 K においては 約 6.8 kJ mol^{-1} 程度有利に働いていることがわかる. したがって、**3** による O-O 結合の開裂反応は、**2** のものよりも活性化エントロピー的に大きく有利に働いていると考えられる.

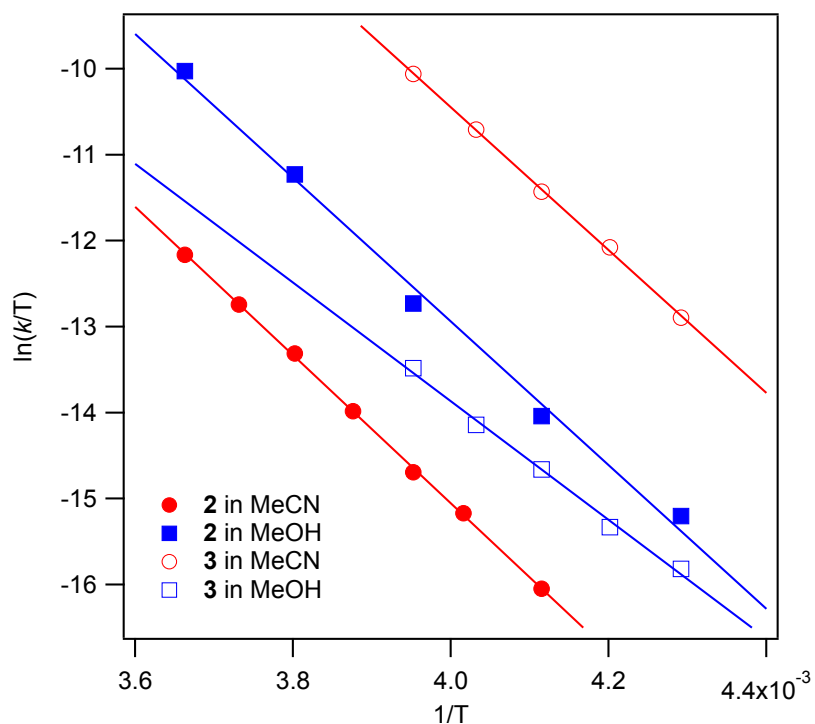


Figure 2-16. Eyring plots for the decompositions of **2** (solid mark) and **3** (open mark) in CH₃CN (red circle) and in MeOH (blue square).

Table 2-1. Thermodynamic parameters^a for various peroxodiiron complexes

Complex	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹) ^b	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ^c	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹) ^d	Solvent	Ref.
[Fe ₂ (6Me ₂ -BPP) ₂ (OH)(O ₂)] ⁺ (2)	71.6 ± 0.6	-36 ± 2	82 ± 1.1	CH ₃ CN	<i>e</i>
	70 ± 3	-27 ± 11	77 ± 6	MeOH	<i>e</i>
[Fe ₂ (6Me ₂ -BPP) ₂ (O)(O ₂)] (3)	69 ± 1	-7.7 ± 4.3	71 ± 2.2	CH ₃ CN	<i>e</i>
	59 ± 2	-77 ± 7	80 ± 4	MeOH	<i>e</i>
[Fe ₂ (O ₂)(<i>N</i> -Et-hptb)(O ₂ CPh)] ²⁺	66.6 ± 3.3	-40 ± 20	79 ± 8.8	CH ₂ Cl ₂	1
[Fe ₂ (O ₂)(HPTP)(OBz) ₂] ⁺	103 ± 4	59 ± 15	85 ± 8	CH ₂ Cl ₂	2
[Fe ₂ (O ₂)(HPTP)(OBz)(DMSO)] ²⁺	49 ± 4	-79 ± 12	73 ± 7	CH ₂ Cl ₂	2
MMOH	114	163	65	H ₂ O	1, 3

^a Calculated from the Eyring equation, $\ln(kh/k_B T) = \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT$, where k was the observed rate and the other variables and constants have the standard meanings. ^b Slope of the Eyring plot. ^c Intercept of the Eyring plot. ^d at 273 K. ^e This work.

前述したように、**3** と benzyl alcohol の反応では、benzyl alcohol 付加体を形成し、O-O 結合の開裂を阻害する傾向がみられた。これは、benzyl alcohol の極性の高さが関係しているように思われる。このことから、極性溶媒中では O-O 結合が切れにくくなる可能性が考えられる。MeOH 中、-30 °C における **2** および **3** の自己分解反応の速度を比較すると、**3** の方が **2** よりも約 1.9 倍遅くなり、CH₃CN とは異なり、**3** の方が O-O 結合が切れにくくなることがわかった ($k_1 = 1.94 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for **2** vs. $k_1 = 1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for **3**)。この結果は、benzyl alcohol 中で **3** の O-O 結合の開裂が阻害される結果と一致する。MeOH 中においても、**2** および **3** の自己分解反応における Eyring plot を作成した。これらの Eyring plot の結果は、MeOH 中、0 °C – -40 °C (for **2**) および -20 °C – -40 °C (for **3**) の範囲で良好な直線関係を与えた (Figure 2-13)。この MeOH 中の Eyring plot より求めた活性化パラメーターから、**3** による O-O 結合の開裂反応は、**2** のものよりも活性化エンタルピー的には有利であるが、活性化エントロピー的に大きく不利であることがわかった ($\Delta H^\ddagger = 70 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -27 \pm 11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for **2** vs. $\Delta H^\ddagger = 59 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -77 \pm 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for **3**)。

したがって、Eyring plot の結果からも、MeOH 中では **3** の方が **2** よりも O-O 結合が切れにくくなることがわかり、CH₃CN 中とは逆の傾向を示すことがわかった。

また、それぞれ **2** および **3** の溶媒による自己分解速度の違いを比べると、**2** の MeOH 中の自己分解速度は、CH₃CN 中と比べて約 7 倍程度速い。一方、**3** の MeOH 中の自己分解速度は CH₃CN 中と比べて約 20 倍程度遅く、溶媒の違いによる自己分解の速度は **3** の方が大きく異なることがわかった。**3** は CH₃CN 中に比べて MeOH 中の方が大きく活性化エントロピー的に不利に働いている ($\Delta H^\ddagger = 69 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -7.7 \pm 4.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in CH₃CN vs. $\Delta H^\ddagger = 59 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -77 \pm 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in MeOH). これは吸収極大波長の違いにも表れており、**2** は溶媒の違いで吸収極大が変化しないのに対し、**3** では CH₃CN 中の 589 nm から MeOH 中の 577 nm へと約 12 nm 程度高エネルギーシフトする。したがって、**3** は **2** よりも溶媒効果を受け易いと考えられ、溶媒によって O-O 結合の切れ易さをコントロールできると考えられる。

上記のように、**3** の O-O 結合の開裂が活性化エントロピー的に不利に働いていることから、**3** の O-O 結合の開裂に対する遷移状態は、会合的であると考えられる。MeOH のアクセプター数は 41.5 であり、CH₃CN のアクセプター数 18.9 よりも大きく、MeOH は水素結合を介した溶媒和による安定化を受け易い溶媒であると思われる。したがって、**3** は MeOH 中では溶媒和によって遷移状態を大きく安定化していることが示唆される。

3 が MeOH により溶媒和すると思われる部位は、ペルオキシ基や架橋オキシ基、配位子の末端カルボン酸イオンなど複数存在する。架橋オキシ基に溶媒和する効果が大きい場合、オキシ基の π 供与能が低下し Fe(III)イオンのルイス酸性度が上がるため、ペルオキシ基の π^* 軌道から Fe(III)イオンへの LMCT は低エネルギーシフトすると思われる (Figure 2-17, b). 一方、ペルオキシ基に溶媒和する効果が大きい場合、ペルオキシ基の π^* 軌道が安定化され、LMCT は高エネルギーシフトすると思われる (Figure 2-17, a). 前述したように、MeOH 中の **3** の吸収極大は CH₃CN 中に比べて高エネルギーシフトする。したがって、**3** の MeOH による溶媒和は、ペルオキシ基近傍で溶媒和する効果が大きいと思われる。

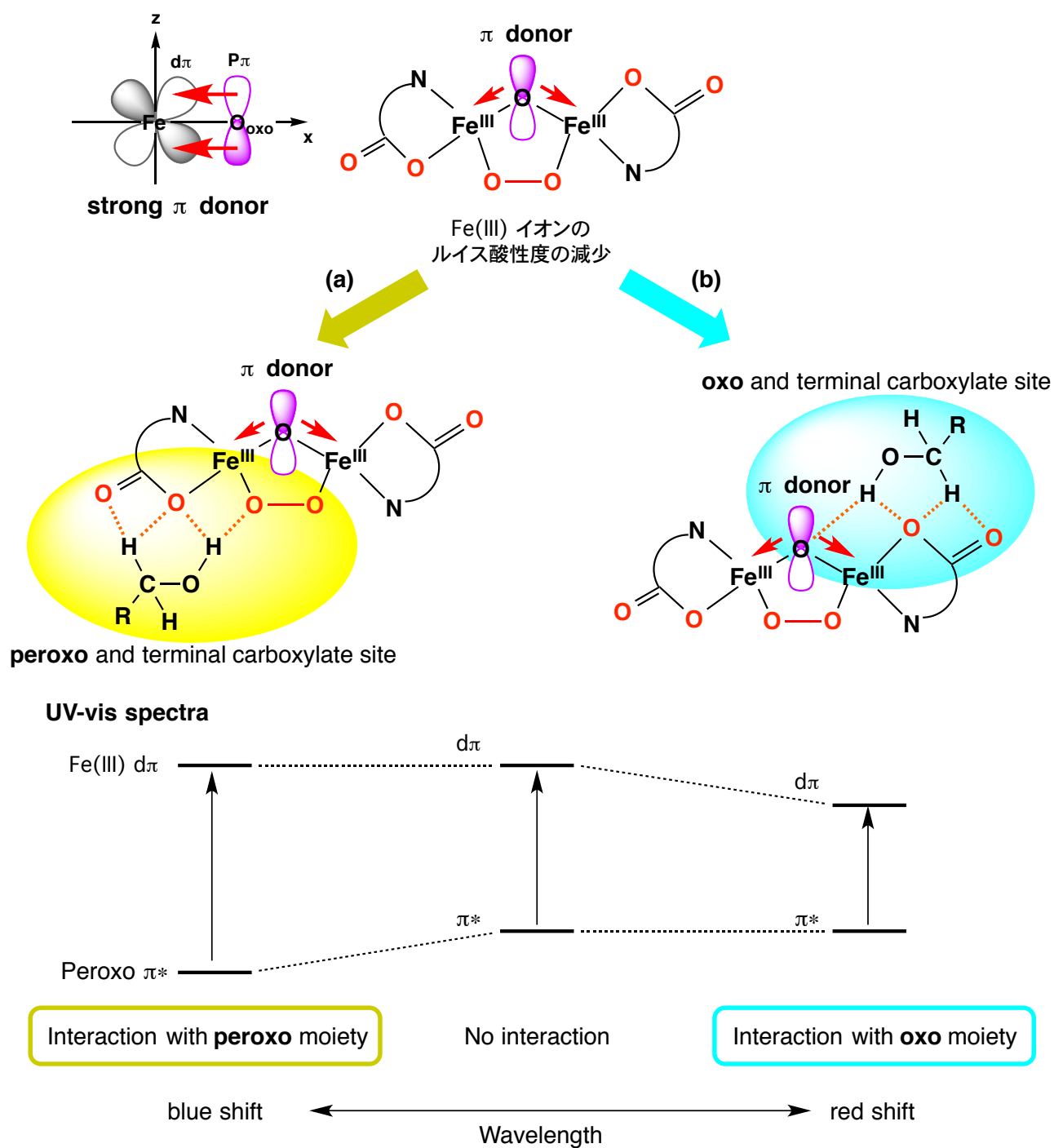


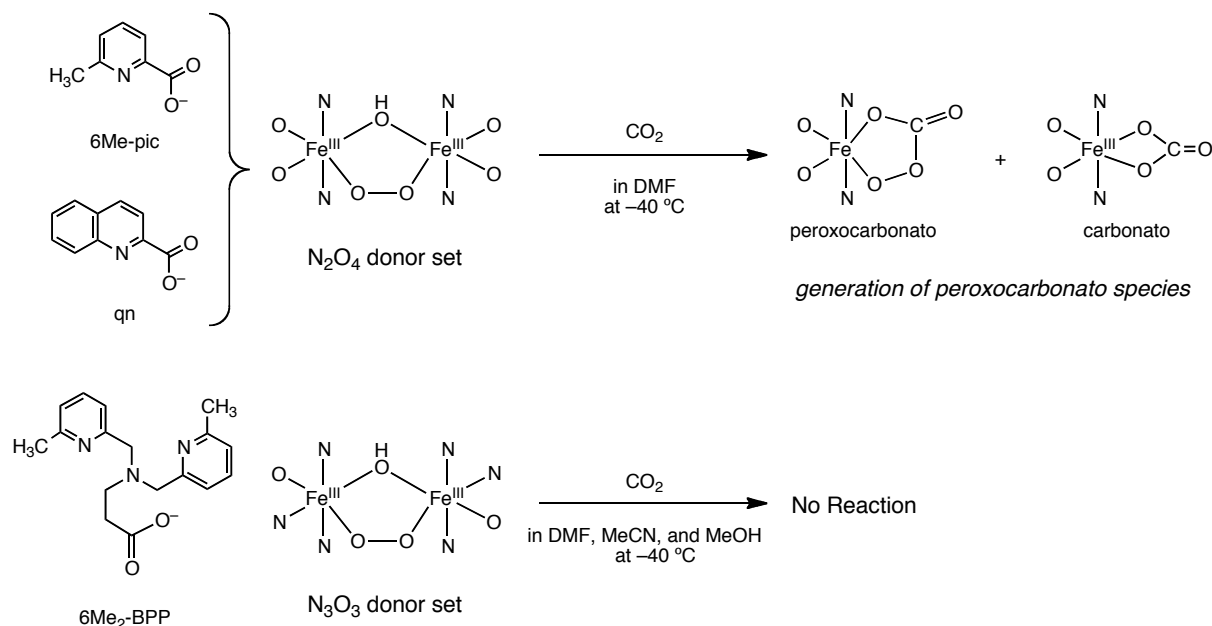
Figure 2-17. Solvent effect by the interaction of methanol with (a) peroxo ligand and terminal carboxylate site or (b) oxo ligand and terminal carboxylate site.

2 および 3 において得られた O-O 結合開裂の活性化エンタルピーは, Que や Lippard らにより報告されたアルコキシ架橋を有する二核鉄ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O}_2)(N\text{-Et-hptb})(\text{O}_2\text{CPh})]^{2+}$ および $[\text{Fe}_2(\text{O}_2)(\text{HPTP})(\text{OBz})(\text{DMSO})]^{2+}$ で得られた O-O 結合開裂の活性化エンタルピーと推定された値と比較的によく似た値となっている (Table 2-1; $\Delta H^\ddagger = 67$ and 49 kJ mol^{-1} , respectively). したがって, 生体系のモデル錯体における二核鉄(III)ペルオキシ種は, 比較的に活性化エンタルピー的に O-O 結合の開裂が有利になっている傾向が見てとれる. しかしながら, 溶媒は異なるが MMOH の compound P から O-O 結合の開裂を伴う compound Q への変化に対する活性化パラメーターでは, 活性化エンタルピー的には不利であるが, 活性化エントロピー的に大きく有利に働いている ($\Delta H^\ddagger = 114 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for MMOH). このように, 二核鉄酵素のモデル錯体として合成された 2 や 3 のような二核鉄(III)ペルオキシ錯体に比べて, 二核鉄酵素で見られるペルオキシ錯体は活性化エントロピーにより支配されていると考えられ, 今後さらに O-O 結合の活性化を促すモデル錯体を合成する指針として, 活性化エントロピー的に有利になるような分子設計が必要になると思われる.

(4) 求核的な反応性

よりカルボキシレートリッチなペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{qn})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^-$ (**4**) では, CO_2 に対してペルオキシ基が求核的に反応し, 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体が生成することが報告されている²⁰. このカルボキレートリッチなペルオキシ錯体から生成した単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の酸化反応性に関しては, 3 章にて説明する. N_3O_3 ドナーセットを有する **2** および **3** に関しても, 求核性を示すのか検討した.

まず CO_2 下において **2** および **3** を分解したところ, これらの錯体は CO_2 との求核的な反応は見られなかった. したがって, **2** および **3** の場合は, CO_2 との反応で単核鉄(III)過炭酸イオン錯体を生成しないことがわかった (Scheme 2-7). また外部基質としてペルオキシ錯体の求核性を調べるためにしばしば使用される cyclohexanecarboxaldehyde (CCA) との反応を検討したが, 酸化生成物は検出されなかった. これらの結果から, 以前報告された N_2O_4 ドナーセットを有するペルオキシ錯体 **4** に比べて, 求核性は非常に低いことがわかった.



Scheme 2-7. Comparison of the reactivity for CO_2 between diiron(III) peroxo complexes having N_2O_4 and N_3O_3 donor set.

2.2.2. ヒドロキソおよびオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応メカニズムに対する考察

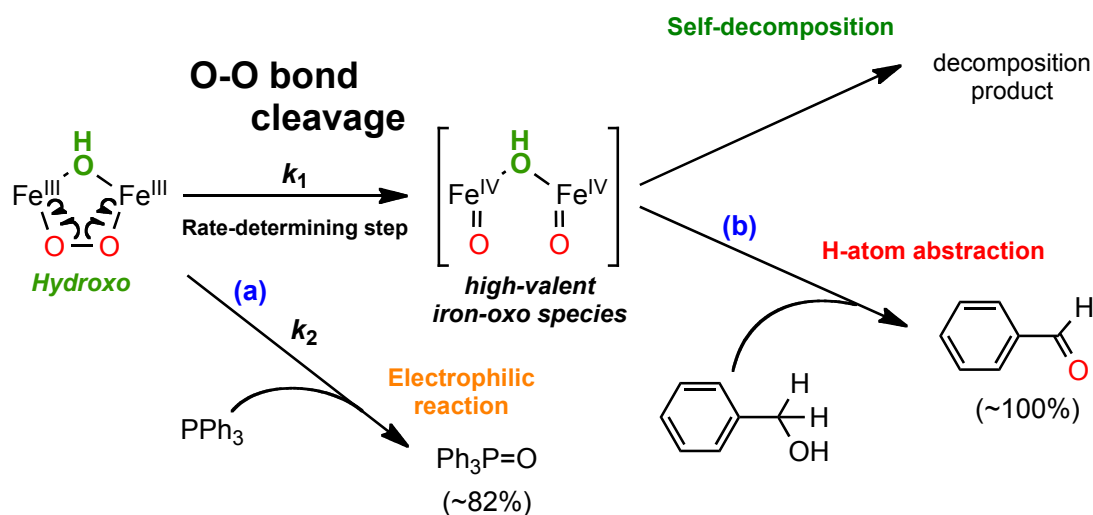
これまで述べてきたように, (μ -hydroxo)(μ -peroxo)Fe(III)₂ 錯体と (μ -oxo)(μ -peroxo)Fe(III)₂ 錯体は, PPh₃ と反応し Ph₃P=O を生成する. 30 当量の PPh₃ との反応では, **2** の方が **3** よりも多くの酸化生成物を与える結果となった. この結果から, **2** の方が **3** よりも親電子的な酸化反応性は高いと考えられる. これは, 電子スペクトルにより吸収極大波長がより低波長側にみられる **2** の方が Fe(III)イオンのルイス酸性度が高いと考えられ, ペルオキソ基の π^* 軌道の電子を Fe(III)イオンにより供与していると思われる. したがって, **2** の方が **3** よりも PPh₃ と親電的に反応し易いと思われる. 実際に, 速度論的な研究を行うと, 分光学的性質の違いを反映して, **2** と **3** の PPh₃ に対する反応メカニズムの違いが明らかとなった. **2** と PPh₃ の反応は, PPh₃ の濃度に依存した直線関係を示し, PPh₃ の濃度が高くなるにつれて反応速度が増加する. 一方, **3** は PPh₃ の濃度に依存せず, 反応速度が自己分解反応の速度とほとんど変わらなかった. この反応メカニズムの違いを Scheme 2-8 に示す. 先に述べたように, O-O 結合の開裂反応の活性化パラメーターを比較すると, **2** と **3** に対して得られた活性化エンタルピーはそれぞれ $\Delta H^\ddagger = 72 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $\Delta H^\ddagger = 69 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり, **2** の O-O 結合の方が切れにくく, **3** の O-O 結合は切れ易いと考えられる. したがって, **3** は O-O 結合が切れて高原子価 Fe(IV)オキソ種 **3-oxo** が生成し, この種が PPh₃ と反応しているのに対し (Scheme 2-8, B-a), **2** は O-O 結合が切れるよりも前に PPh₃ とペルオキソ基が反応していると考えられる (Scheme 2-8, A-a). **3** の O-O 結合が開裂し生成する **3-oxo** は, 高原子価状態をとるため, Fe のルイス酸性度が高いと思われる. しかしながら, PPh₃ の酸化収率は **2** の方が **3** よりも高い結果となった. したがって, これら錯体の親電子的酸化能は, **2**, **3-oxo**, **3** の順で高いことが示唆される. このような結果から, TMO のペルオキソ中間体は架橋配位子として H₂O あるいは OH⁻ を有することが結晶構造からわかっているが, 電子供与能の低い H₂O 配位子で架橋することで, O-O 結合を切れにくくし, 親電的な反応性を高めている可能性が考えられる.

これらペルオキソ錯体の C-H 結合活性化反応においては, どちらも配位性の benzyl alcohol を定量的に酸化する. しかしながら, 速度論的な研究を行うと, 上述したように, いずれも O-O 結合の開裂を律速段階に含むことがわかった. したがって, これらの錯体は MMO で推定されるように, ペルオキソ基の O-O 結合が開裂することで高原子価 Fe(IV)オキソ種を生成し, benzyl alcohol の C-H 結合から H 原子を引き抜いていると考

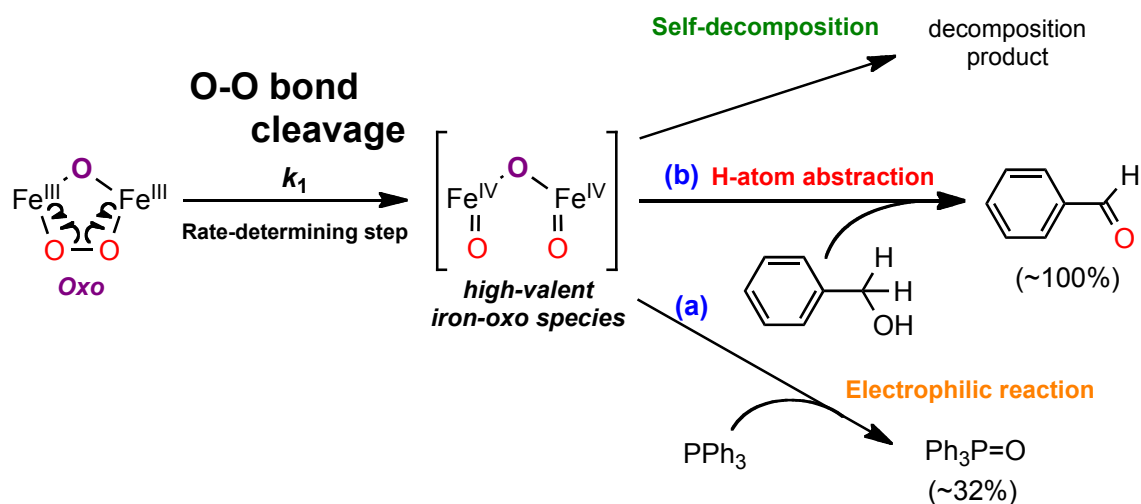
えられる (Scheme 2-8, A-b and B-b). すなわち、ペルオキシ種は benzyl alcohol との反応の活性種ではなく、高原子価 Fe(IV)オキシ種が benzyl alcohol と反応する活性種であると考えられる. これは、ペルオキシ種が benzyl alcohol のベンジル位を水酸化する能力が低いために、切れ易い O-O 結合が開裂し、高原子価 Fe(IV)オキシ種が反応すると思われる. 特に、**2** に関しては PPh₃ との親電子的な反応が起こり易いために、O-O 結合が切れるよりも速く PPh₃ と反応していると考えられ、基質との反応のし易さにより、反応メカニズムが異なる可能性が示唆された.

また、**3** に関しては **2** よりも MeOH や benzyl alcohol 中において、ペルオキシ部位に対する溶媒和の効果が大きいことが示唆された. この溶媒による安定化は、前述したようにペルオキシ部位と末端カルボン酸イオンの間の水素結合によるものと思われる (Figure 2-18). その結果、MeOH 中では CH₃CN 中と比べて活性化エントロピーが大きく不利に働き、O-O 結合の開裂反応における遷移状態が会合的であることが予想される. また、benzyl alcohol との反応では **3** の O-O 結合の開裂が阻害され、反応が遅くなった. これは、架橋配位子の違いによる Fe(III)イオンのルイス酸性度の違いを反映していると思われ、**3** は O-O 結合の開裂過程を溶媒によるエントロピーの効果でコントロールできることが示唆される.

(A) Possible reaction pathway of (μ -hydroxo)(μ -peroxo)diiron(III) complex (**2**)



(B) Possible reaction pathway of (μ -oxo)(μ -peroxo)diiron(III) complex (**3**)



Scheme 2-8. Possible reaction mechanism of (A) **2** and (B) **3**.

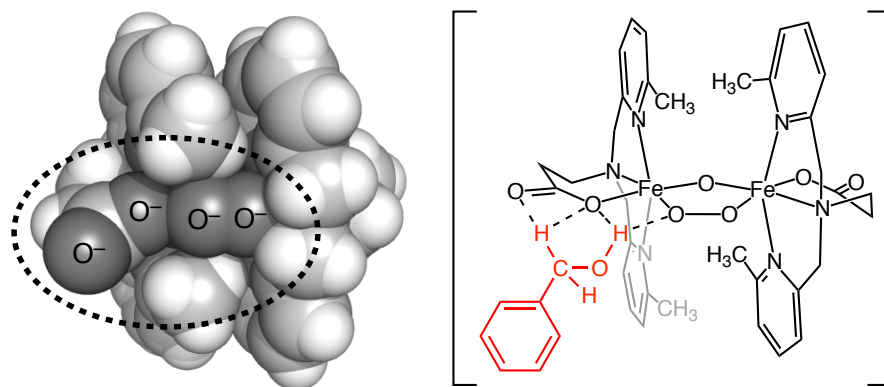


Figure 2-18. Interaction of benzyl alcohol with peroxo moiety and terminal carboxylate of **3**.

2.3. 結論

本研究では、結晶学的および分光学的によくキャラクタライズされているヒドロキソ架橋を有するペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ (**2**) およびオキシ架橋を有するペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)]$ (**3**) について、外部基質との親電子的な反応性、C-H 結合活性化反応、および求核的な反応などの酸化反応性を調べた。

PPh_3 に対する酸化反応性は、架橋配位子の π 供与性により大きく影響を受け、**2** の方が **3** よりも高いことがわかった。また速度論的研究より、**2** は親電子的にペルオキシ種が PPh_3 を酸化することがわかり、一方、**3** は O-O 結合の開裂が律速段階に含まれ、その O-O 結合が開裂し生成する高原子価 Fe(IV)オキシ種 **3-oxo** が PPh_3 を酸化していることが示唆された。また、 PPh_3 の酸化収率の違いから、これら活性種の親電子的酸化能は、**2**, **3-oxo**, **3** の順で高いことがわかった。

また C-H 結合の活性化に対しては、O-O 結合の開裂が律速段階に含まれることが示唆され、その O-O 結合が開裂し生成する高原子価 Fe(IV)オキシ種 **2-oxo** および **3-oxo** が benzyl alcohol のベンジル位の C-H 結合を活性化することがわかった。さらに、**2** や **3** は CCA などの CO_2 やアルデヒド類のカルボニル炭素とは反応せず、非常の求核性が低いことがわかった。

以上のように、単離した不安定中間体である **2** および **3** の外部基質の酸化反応に対する生成物分析および速度論的な研究により、架橋配位子の違いにより以下のことが明らかとなった。

- (1) **2** や **3** の自己分解反応は、O-O 結合の開裂を律速段階に含むことを示唆する。
- (2) π 供与性の高い架橋オキシ基を有する **3** の方が、**2** よりも O-O 結合が切れ易い。
- (3) **3** は **2** よりも溶媒効果を受け易く、溶媒によって O-O 結合の切れ方をコントロールできる可能性がある。
- (4) 架橋ヒドロキソ基を有する **2** は、Fe(III)イオンのルイス酸性度が高く、親電子的酸化能が高い。

2.4. 実験項

CONTENTS:

- ・一般試薬
- ・物理化学的測定
- ・鉄イオン濃度の定量
- ・速度論的測定
- ・酸化された外部基質の生成物分析
- ・ **3** と benzyl alcohol の反応における阻害反応の速度式の導出

一般試薬

MeOH は金属マグネシウムおよびヨウ素と約 60 °C で反応させ、乾燥・蒸留した。CH₃CN は使用前に CaH₂ で乾燥・蒸留した。EtCN は、HCl で 2 回洗浄し、シリカゲルカラムに通し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、CaH₂ を加えてさらに乾燥・蒸留した。他の試薬及び溶媒は市販のものを扱い、精製は行っていない。配位子 6Me₂-BPP および錯体 **1**, **2**, および **3** は以前報告された方法で合成した¹³。

物理学的測定

元素分析は金沢大学薬学部元素分析室に依頼した。

低温の電子スペクトルは、Otsuka Electronics optical fiber attachment を使用して Otsuka Electronics photodiode array spectrometer MCPD-2000 もしくは MCPD-3700 で測定した。JASCO Ubest-50 を用いて [Cu(en)₂](ClO₄)₂ ($\nu_{\max} = 18300 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon = 62.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 水溶液の吸光度を測定し、比較することで光路長を求めた。MCPD-2000, MCPD-3700 で錯体溶液の吸光度を測定する際は、20–30 mL の三口フラスコを用い、中央の口にガラスファイバーを差し込み測定した。低温下での測定の際は、低温恒温槽 EYELA low temperature pairstirrer PSL-1800 を用いて溶液全体が恒温槽内の液面以下になるように浸し行った。室温電子スペクトル測定は、Shimadzu Multispec-1500 で測定した。

ESI-TOF/MS スペクトルは、Micromass LCT spectrometer を使用した。常温、空気中での測定は HAMILTON GASTIGHT シリンジを用いた。窒素雰囲気下および低温下での測定は、silica capillary tube (0.0075 mm I.D × 0.375 O.D.) を用いて、試料溶液を窒素圧で押し出しキャピラリーを通してイオン源に導入した。精確な質量 (m/z) は、内部標準として

$\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\}_4\text{N}^+$ ($m/z = 242.2848$ in positive ion detection) もしくは $\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\}_4^-$ ($m/z = 319.1663$ in negative ion detection) を基準にして算出した.

GC-MS スペクトルには, Shimadzu GCMS-QP2010 plus を使用し, カラムには fused silica capillary column (Methyl silicone, 0.32 mm diameter $\times$ 25 m, QUADREX corporation) を使用した.

鉄イオン濃度の定量

熱的に不安定な錯体を定量するため, 反応溶液に含まれる鉄イオンの定量を以下のように行った. 反応溶液 (1 mL または 2 mL) に大過剰の 1,10-phenanthroline $\cdot$ 10H₂O (~50 equiv, 6.4 mg, 0.035 mmol) を加えて溶解させた. そこに少量の L(+)-アスコルビン酸 (~50 equiv, 6.3 mg, 0.035 mmol) と少量の水を加えると, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が生成し, 溶液は赤色を呈した. pH を 5 程度にし, 一日以上攪拌した. その後, メスフラスコで 10 mL に定容した後, 電子スペクトルを測定し, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の 510 nm 付近におけるモル吸光係数を $\varepsilon = 11400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ として溶液中の鉄イオンを定量した.

速度論的測定

(a) 自己分解反応

窒素雰囲気下で 25 mL 三口梨型フラスコに CH₃CN 10 mL をトランスファーし, -40°C で 20 分間冷却後, ブランク測定を行った. **2** あるいは **3** を溶かした stock solution から 1 mL ずつマイクロピペットで採り, 三口梨型フラスコに加え, 吸光度が 0.6 程度になるまで加えた ($[\text{2 or 3}] = \sim 0.27 - 0.56 \text{ mM}$). **2** に対しては 644 nm, **3** に対しては 589 nm における吸収極大の減衰を電子スペクトルで追跡した. その際, 30 mL 三口梨型フラスコを使用し, $0^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$ の恒温槽を使用した.

MeOH 中においても同様の操作で測定を行った. その際に, **2** に対しては 644 nm, **3** に対しては 577 nm における吸収極大の減衰を電子スペクトルで追跡した.

(b) 外部基質との反応

窒素雰囲気下で 25 mL 三口梨型フラスコに CH₃CN 10 mL をトランスファーし, -40°C で 20 分間冷却後, ブランク測定を行った. **2** を溶かした stock solution から 1 mL ずつマイクロピペットで採り, 三口梨型フラスコに加え, 吸光度が 0.8 程度になるまで加えた.

必要量の外部基質を CH_3CN で 2 mL に定容した溶液を試験管に入れて 10 分間冷却し、その後トランスファーで先の溶液に添加した ($[\mathbf{2} \text{ or } \mathbf{3}] = \sim 0.27 - 0.56 \text{ mM}$). $\mathbf{2}$ に対しては 644 nm, $\mathbf{3}$ に対しては 589 nm における吸収極大の減衰を電子スペクトルで追跡した. その際、30 mL 三口梨型フラスコを使用し、 $0^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$ の恒温槽を使用した.

酸化された外部基質の同定および定量実験

(a) PPh_3 との反応

N_2 下、 -40°C で冷却した CH_3CN 約 10 mL に $\mathbf{2}$ あるいは $\mathbf{3}$ を溶かし (約 6 mM 程度), stock solution を調製した. その溶液から -40°C で約 0.5 mL マイクロピペットで採取し, phen による鉄の定量実験を行い, 濃度を算出した.

シュレンク管に PPh_3 を 47.2 mg (0.18 mmol) 秤量し, N_2 下にした. そこに CH_3CN 5 mL をトランスファーし, -10°C で 10 分間冷却後, 先の stock solution から約 1 mL を -40°C でチップを冷やしたマイクロピペットで採取し加えた. その後, N_2 下で密栓した (最終的な溶媒量は, CH_3CN 約 6 mL, 最終的な濃度条件は, $[\mathbf{2}] = \sim 1 \text{ mM}$). -10°C のまま約 3 時間分解させた. 分解後は濃青色から赤味を帯びた褐色へと変化した. 分解後の溶液は, 処理に時間を要する場合, -80°C の冷凍庫にて反応をクエンチさせた. 室温に戻した後, 5 mL をメスフラスコへ採取し, さらに残り溶液から鉄の定量用にマイクロピペットで 0.5 mL を採取し, カラム処理をする溶液と分けた. シリカゲルカラム 5 cm に通し, CH_3CN 約 5 mL でカラムを洗浄した. 内部標準として 20 mM の bibenzyl の CH_3CN 溶液 (36.4 mg を 10 mL に定溶) を 100 μL 加え, 洗液も含めて 10 mL に定溶した. GC-MS により酸化生成物として $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ を検出したので, 内部標準法により定量した. $\mathbf{3}$ と PPh_3 の反応においても, N_2 下, -40°C の条件で同様に行った ($[\mathbf{3}] = \sim 1 \text{ mM}$).

(b) Benzyl alcohol との反応

N_2 下, -40°C で冷却した CH_3CN 約 10 mL に $\mathbf{2}$ を溶かし (約 6 mM 程度), stock solution を調製した. その溶液から -40°C で約 0.5 mL マイクロピペットで採取し, phen による鉄の定量実験を行い, 濃度を算出した.

N_2 下で CH_3CN 4 mL をシュレンクにトランスファーし, -10°C で 10 分間冷却後, 先の stock solution から約 1 mL を -40°C でチップを冷やしたマイクロピペットで採取し加えた. その後, 予め試験管内で -10°C に冷却しておいた benzyl alcohol (体積で量り取

った後、 CH_3CN に混合し、体積和を 1 mL とした) を加えた後、 N_2 下で密栓した (最終的な溶媒量は、 CH_3CN 約 6 mL, 最終的な濃度条件は, $[\mathbf{2}] = \sim 1 \text{ mM}$). -10°C のまま約 3 時間分解させた. 分解後は濃青色から赤味を帯びた褐色へと変化した. 分解後の溶液は、処理に時間を要する場合、 -80°C の冷凍庫にて反応をクエンチさせた. 室温に戻した後、5 mL をメスフラスコへ採取し、さらに残り溶液から鉄の定量用にマイクロピペットで 0.5 mL を採取し、カラム処理をする溶液と分けた. シリカゲルカラム 7 cm に通し、 CH_3CN 約 5 mL でカラムを洗浄した. 内部標準として 20 mM の bromobenzene の CH_3CN 溶液 (21 μL を 20 mL に定溶) を 50 μL 加え、洗液も含めて 10 mL に定溶した. GC-MS により酸化生成物として benzyl alcohol を検出したので、内部標準法により定量した.

検量線は benzyl alcohol の濃度に依存して、benzaldehyde の感度が変わることがわかったので、反応させた benzyl alcohol の濃度に応じて検量線を作成した.

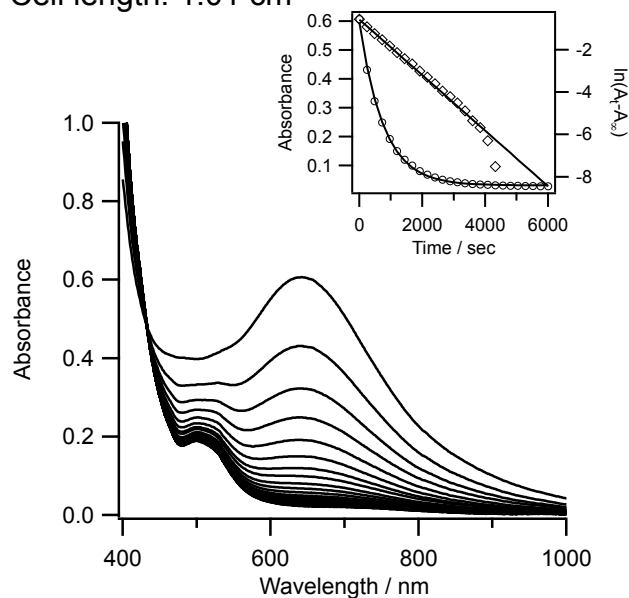
3 と benzyl alcohol の反応においても、温度を -30°C で行うこと以外は同様に行った ($[\mathbf{3}] = \sim 1 \text{ mM}$).

PPh₃ (2.79 mM)

[Fe₂(OH)(O₂)(L)₂]⁺ (0.392 mM)

Interval: (Spectra) 240 sec; (Inset) 240 sec

Cell length: 1.01 cm

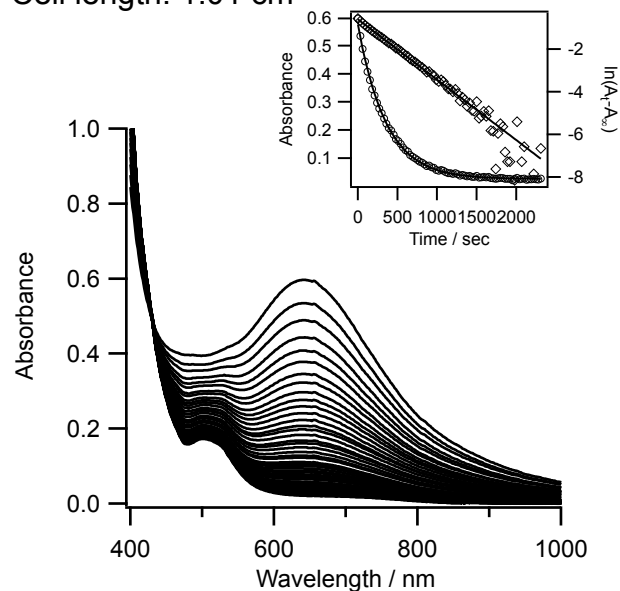


PPh₃ (5.59 mM)

[Fe₂(OH)(O₂)(L)₂]⁺ (0.336 mM)

Interval: (Spectra) 30 sec; (Inset) 30 sec

Cell length: 1.01 cm

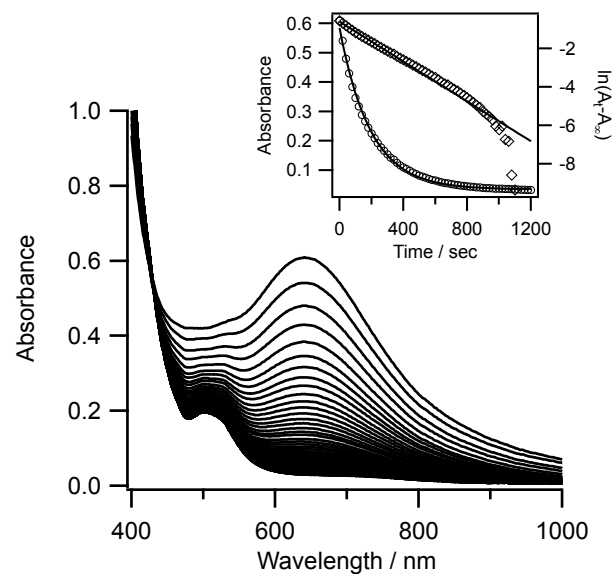


PPh₃ (8.43 mM)

[Fe₂(OH)(O₂)(L)₂]⁺ (0.293 mM)

Interval: (Spectra) 20 sec; (Inset) 20 sec

Cell length: 1.01 cm



PPh₃ (11.2 mM)

[Fe₂(OH)(O₂)(L)₂]⁺ (0.342 mM)

Interval: (Spectra) 10 sec; (Inset) 10 sec

Cell length: 1.01 cm

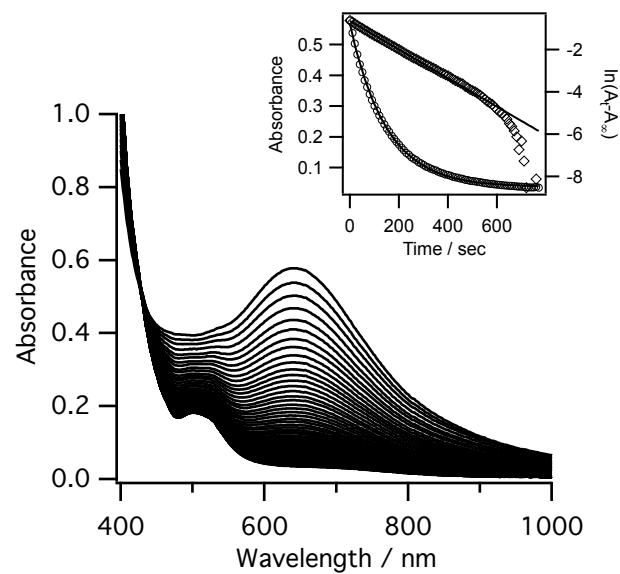


Figure S1. Representative spectral changes for oxidation of PPh₃ by **2** in CH₃CN at −40 °C under N₂.

PPh₃ (10.3 mM)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.370 mM)

Interval: (Spectra) 160 sec; (Inset) 160 sec

Cell length: 1.02 cm

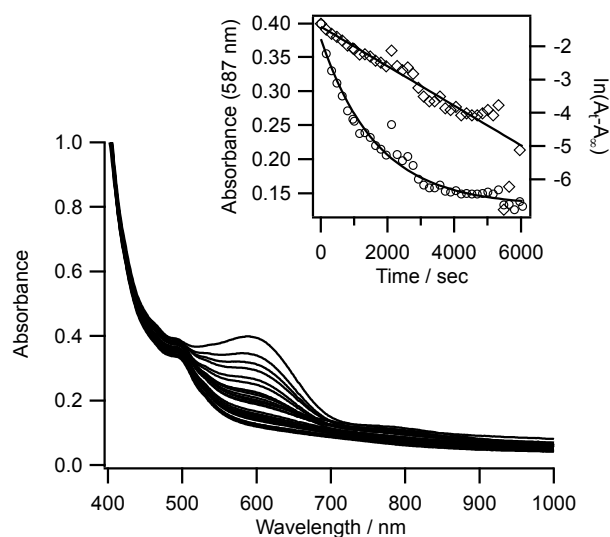


Figure S2. Representative spectral changes for oxidation of PPh₃ by **3** in CH₃CN at -40 °C under N₂.

Table S1. Kinetic parameter for the reaction of **2** with PPh₃ in CH₃CN at -40 °C

[PPh ₃] /mM	[PPh ₃] /eq.	[PPh ₃] /mg	[2] /mM	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	T / °C
2.79	~10	9.16	0.392	1.31×10^{-3}	-40
5.59	~20	18.3	0.336	2.83×10^{-3}	-40
8.43	~30	27.5	0.293	5.19×10^{-3}	-40
11.2	~40	36.6	0.342	6.77×10^{-3}	-40

Table S2. Kinetic parameter for the reaction of **3** with PPh₃ in CH₃CN at -40 °C

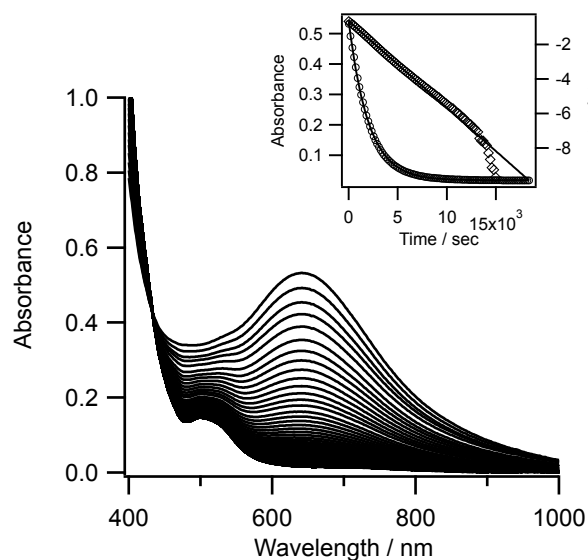
[PPh ₃] /mM	[PPh ₃] /eq.	[PPh ₃] /mg	[3] /mM	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	T / °C
0	0	0	0.491	5.84×10^{-4}	-40
10.3	~30	33.8	0.370	6.11×10^{-4}	-40

benzyl alcohol (0.0280 M)

$[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^+$ (0.267 mM)

Interval: (Spectra) 180 sec; (Inset) 180 sec

Cell length: 0.983 cm

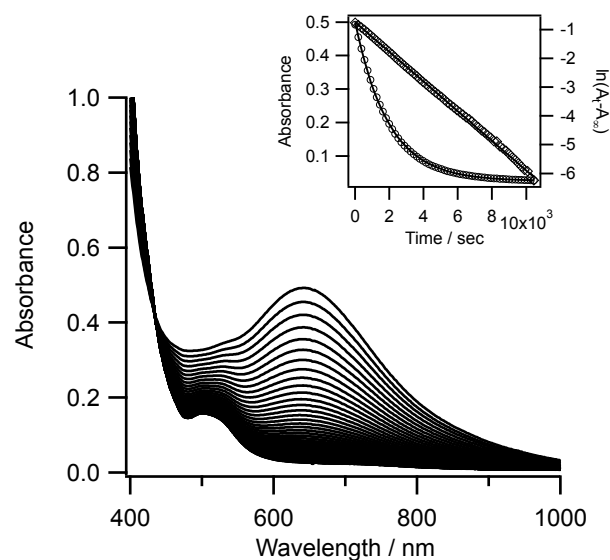


benzyl alcohol (0.0699 M)

$[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^+$ (0.260 mM)

Interval: (Spectra) 180 sec; (Inset) 180 sec

Cell length: 0.983 cm

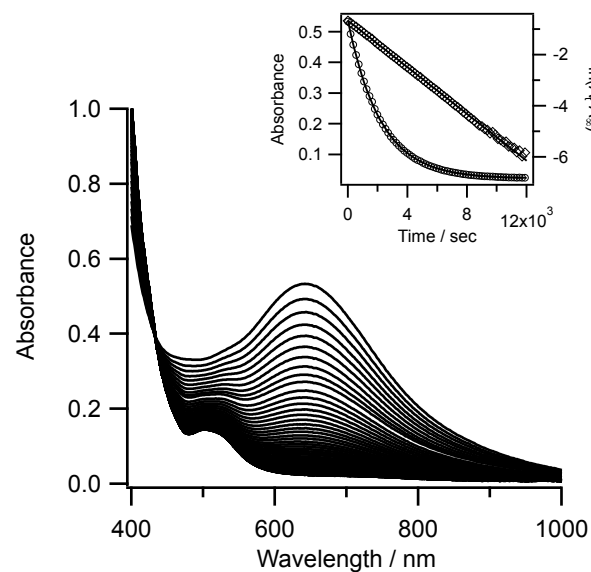


benzyl alcohol (0.140 M)

$[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^+$ (0.262 mM)

Interval: (Spectra) 180 sec; (Inset) 180 sec

Cell length: 0.983 cm



benzyl alcohol (0.210 M)

$[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^+$ (0.272 mM)

Interval: (Spectra) 180 sec; (Inset) 180 sec

Cell length: 0.983 cm

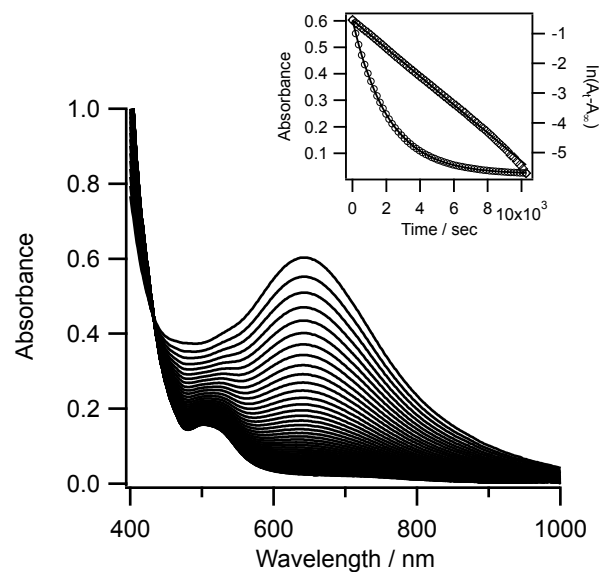


Figure S3. Representative spectral changes for oxidation of benzyl alcohol by **2** in CH_3CN at -10°C under N_2 .

benzyl alcohol (0.280 M)

$[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^+$ (0.272 mM)

Interval: (Spectra) 180 sec; (Inset) 180 sec

Cell length: 0.983 cm

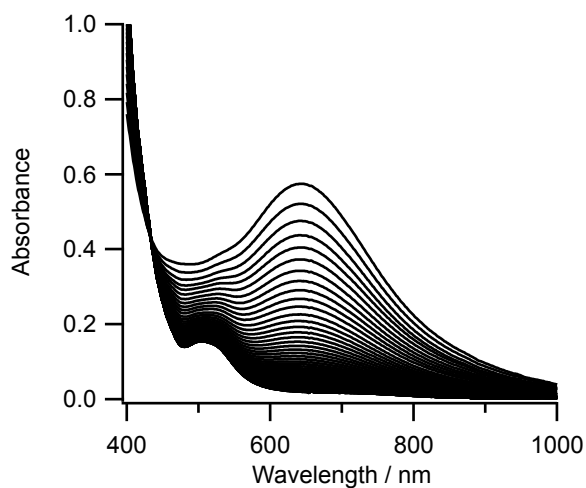


Figure S3. (Continued)

Table S3. Kinetic parameter for the reaction of **2** with benzyl alcohol in CH_3CN at $-10\text{ }^\circ\text{C}$

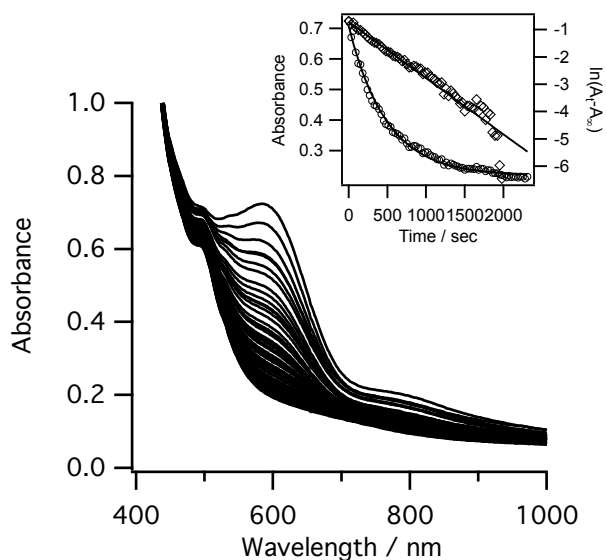
[BA] /M	[BA] /eq.	[BA] / μL	[Comp.] /mM	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	T / $^\circ\text{C}$
0	0	0	0.261	5.17×10^{-4}	-10
0.0280	~100	36	0.267	5.03×10^{-4}	-10
0.0699	~250	90	0.260	5.15×10^{-4}	-10
0.140	~500	180	0.262	4.57×10^{-4}	-10
0.210	~750	270	0.272	4.74×10^{-4}	-10
0.280	~1000	360	0.272	4.93×10^{-4}	-10

benzyl alcohol (0.0560 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.744 mM)

Interval: (Spectra) 180 sec; (Inset) 180 sec

Cell length: 1.01 cm

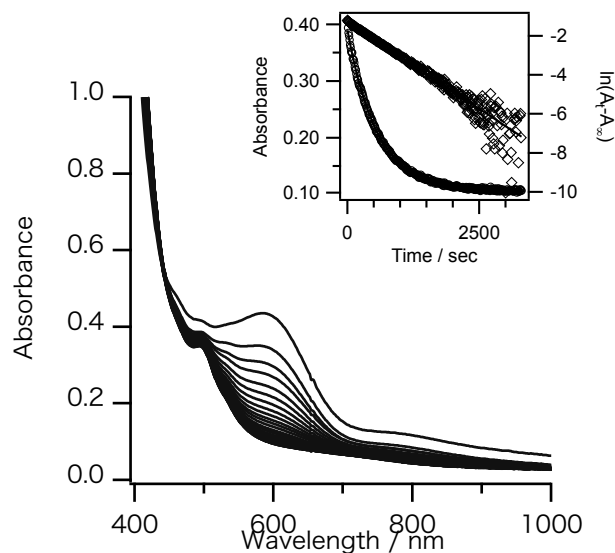


benzyl alcohol (0.0840 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.494 mM)

Interval: (Spectra) 100 sec; (Inset) 10 sec

Cell length: 1.01 cm

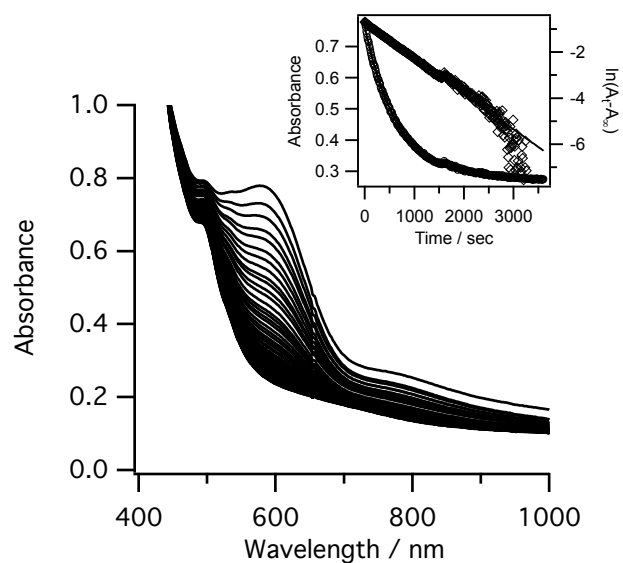


benzyl alcohol (0.140 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.820 mM)

Interval: (Spectra) 50 sec; (Inset) 10 sec

Cell length: 1.01 cm



benzyl alcohol (0.280 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.437 mM)

Interval: (Spectra) 100 sec; (Inset) 10 sec

Cell length: 1.01 cm

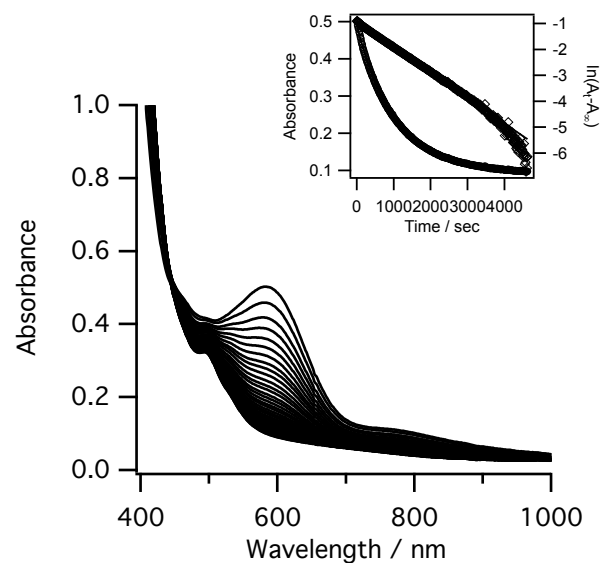


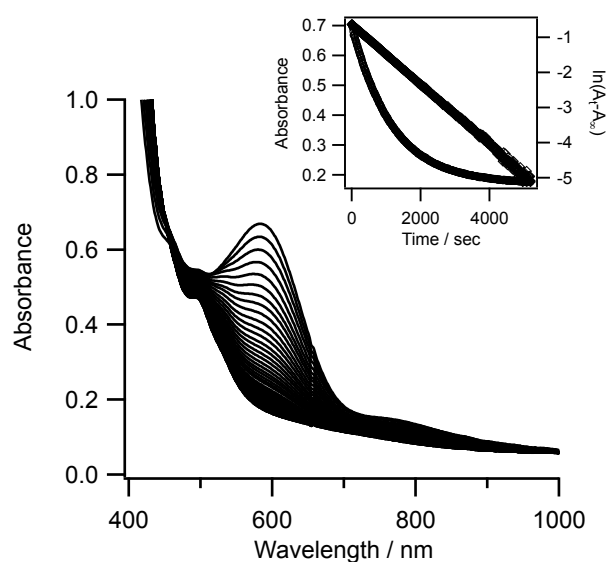
Figure S4. Representative spectral changes for oxidation of benzyl alcohol by **3** in CH₃CN at -30 °C under N₂.

benzyl alcohol (0.420 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.594 mM)

Interval: (Spectra) 100 sec; (Inset) 10 sec

Cell length: 1.01 cm

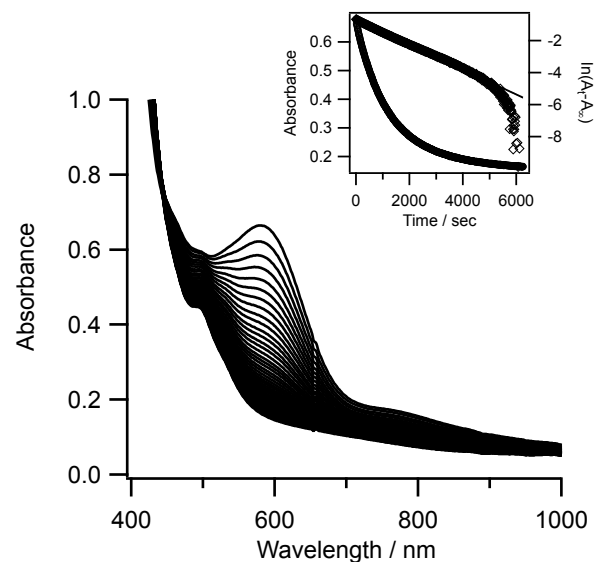


benzyl alcohol (0.560 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.592 mM)

Interval: (Spectra) 100 sec; (Inset) 10 sec

Cell length: 1.01 cm



benzyl alcohol (1.12 M)

[Fe₂(O)(O₂)(L)₂] (0.558 mM)

Interval: (Spectra) 100 sec; (Inset) 100 sec

Cell length: 1.01 cm

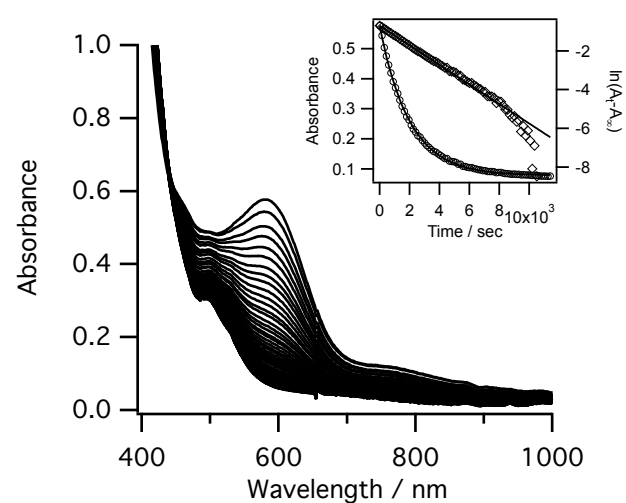


Figure S4. (Continued)

Table S4. Kinetic parameter for the reaction of **3** with benzyl alcohol in CH₃CN at –30 °C ($k_3 = 3.99 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K_M = 0.185$)

[BA] /M	[BA] /eq.	[BA] / μL	[Comp.] /mM	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	T / °C
0	0	0	0.672	2.64×10^{-3}	–30
0.0560	~100	72	0.744	2.06×10^{-3}	–30
0.0840	~150	108	0.494	1.79×10^{-3}	–30
0.140	~250	180	0.820	1.54×10^{-3}	–30
0.280	~500	360	0.437	9.80×10^{-4}	–30
0.420	~750	540	0.594	8.52×10^{-4}	–30
0.560	~1000	720	0.592	7.77×10^{-4}	–30
1.12	~2000	1440	0.558	5.05×10^{-4}	–30

Table S5. Kinetic parameters for decomposition of **2**

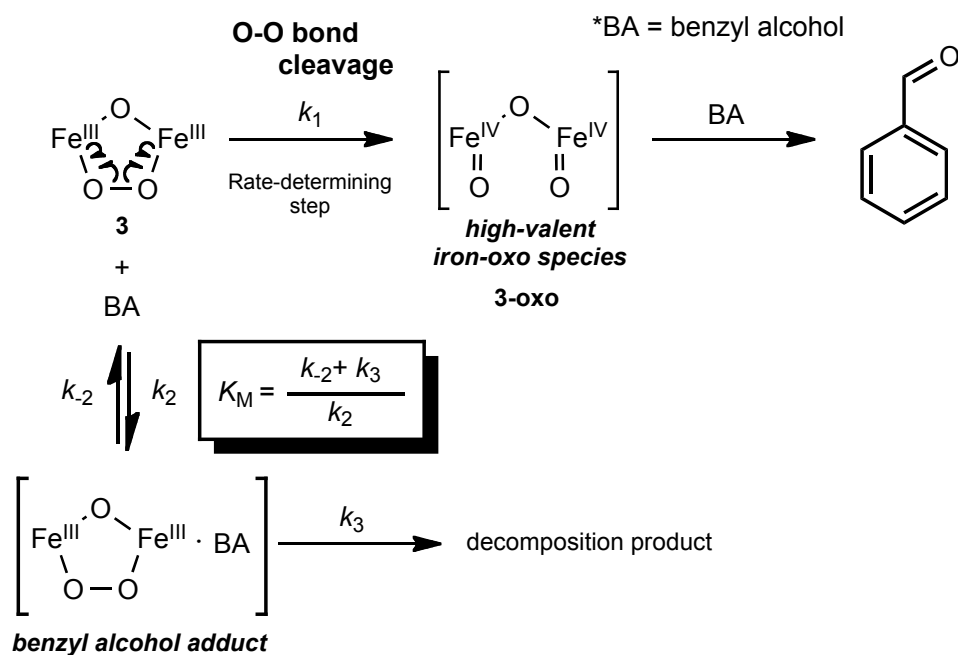
2 (in CH ₃ CN)		2 (in MeOH)		2 (in DMF)	
T / K	k_1 / s^{-1}	T / K	k_1 / s^{-1}	T / K	k_1 / s^{-1}
243	2.61×10^{-5}	233	5.81×10^{-5}	223	1.75×10^{-5}
249	6.44×10^{-5}	243	1.94×10^{-4}	233	1.56×10^{-4}
253	1.05×10^{-4}	253	7.49×10^{-4}		
258	2.18×10^{-4}	263	3.50×10^{-3}		
263	4.36×10^{-4}	273	1.20×10^{-2}		
268	7.84×10^{-4}				
273	1.42×10^{-3}				

Table S6. Kinetic parameters for decomposition of **3**

3 (in CH ₃ CN)		3 (in MeOH)		3 (in DMF)	
T / K	k_1 / s^{-1}	T / K	k_1 / s^{-1}	T / K	k_1 / s^{-1}
233	5.84×10^{-4}	233	3.15×10^{-5}	213	9.43×10^{-5}
238	1.35×10^{-3}	238	5.22×10^{-5}	218	1.31×10^{-4}
243	2.64×10^{-3}	243	1.04×10^{-4}	223	3.53×10^{-4}
248	5.55×10^{-3}	248	1.79×10^{-4}	228	6.20×10^{-4}
253	1.08×10^{-2}	253	3.53×10^{-4}	233	1.70×10^{-3}
		258	6.40×10^{-4}		

3 と benzyl alcohol の反応における阻害反応の速度式の導出

反応スキーム



ここで, **3** はオキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\text{O})(\text{O}_2)]$ (**3**), BA は基質である benzyl alcohol, **3**·BA は **3** と benzyl alcohol の付加体, P は生成物を表す.

3 の分解速度は,

$$-\frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = k_1[\mathbf{3}] + k_2[\mathbf{3}][\text{BA}] - k_{-2}[\mathbf{3} \cdot \text{BA}] \quad (1)$$

また, **3**·BA の生成速度は,

$$\frac{d[\mathbf{3} \cdot \text{BA}]}{dt} = k_2[\mathbf{3}][\text{BA}] - (k_{-2} + k_3)[\mathbf{3} \cdot \text{BA}] \quad (2)$$

ここで, **3**·BA は一定量であると仮定すると (定常状態近似), $\frac{d[\mathbf{3} \cdot \text{BA}]}{dt} = 0$ であるので,

$$k_2[\mathbf{3}][\text{BA}] - (k_{-2} + k_3)[\mathbf{3} \cdot \text{BA}] = 0 \quad (3)$$

$$k_2[\mathbf{3}][\text{BA}] = (k_{-2} + k_3)[\mathbf{3} \cdot \text{BA}] \quad (4)$$

全体の錯体量を $[\mathbf{3}]_0$ とすると,

$$[3]_0 = [3] + [3 \cdot BA] \quad (5)$$

$$[3] = [3]_0 - [3 \cdot BA] \quad (6)$$

式 (4) の $[3]$ に式 (6) を代入すると,

$$k_2([3]_0 - [3 \cdot BA])[BA] = (k_{-2} + k_3)[3 \cdot BA] \quad (7)$$

$$[3 \cdot BA] = \frac{k_2[3]_0[BA]}{k_2[BA] + k_{-2} + k_3} \quad (8)$$

式 (6) の $[3]$ を式 (1) に代入すると,

$$\begin{aligned} -\frac{d[3]}{dt} &= k_1([3]_0 - [3 \cdot BA]) + k_2([3]_0 - [3 \cdot BA])[BA] - k_{-2}[3 \cdot BA] \\ &= k_1[3]_0 + k_2[3]_0[BA] - (k_1 + k_2[BA] + k_{-2})[3 \cdot BA] \\ &= k_1[3]_0 + (k_2[BA] + k_{-2} + k_3)[3 \cdot BA] - (k_1 + k_2[BA] + k_{-2})[3 \cdot BA] \\ &= k_1[3]_0 + (k_3 - k_1)[3 \cdot BA] \end{aligned} \quad (9)$$

式 (8) の $[3 \cdot BA]$ を式 (9) に代入すると,

$$\begin{aligned} -\frac{d[3]}{dt} &= k_1[3]_0 + (k_3 - k_1)[3 \cdot BA] \\ &= k_1[3]_0 + (k_3 - k_1) \left(\frac{k_2[3]_0[BA]}{k_2[BA] + k_{-2} + k_3} \right) \\ &= k_1[3]_0 + \frac{(k_3 - k_1)k_2[BA][3]_0}{k_2[BA] + k_{-2} + k_3} \end{aligned} \quad (10)$$

式 (10) の分子と分母を k_2 で割ると,

$$-\frac{d[3]}{dt} = k_1[3]_0 + \frac{(k_3 - k_1)[BA][3]_0}{[BA] + (k_{-2} + k_3) / k_2} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[3]}{dt} &= k_1[3]_0 + \frac{(k_3 - k_1)[BA][3]_0}{[BA] + K_M} \\ &= \left(k_1 + \frac{(k_3 - k_1)[BA]}{[BA] + K_M} \right) [3]_0 \\ &= \left(k_1 - \frac{(k_1 - k_3)[BA]}{[BA] + K_M} \right) [3]_0 \end{aligned}$$

$$\left(\text{ただし、} K_M = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2} \right) \quad (11)$$

したがって、擬一次速度定数 (k_{obs}) は,

$$k_{\text{obs}} = k_1 - \frac{(k_1 - k_3)[BA]}{[BA] + K_M} \quad (12)$$

ここで, K_M は Michaelis 定数という (解離定数). この値が小さいほど活性が高い. $K_M < [S]$ では, 速度は最大値 $-d[3]/dt = \sim k_1[3]$ となる. この値は V_{max} と呼ばれ, k_3 は ES の触媒活性を表す. $K_M = [S]$ のときには, 速度は $V_{\text{max}}/2$ となる.

ここで, 式 (12) の両辺を移項して逆数をとると,

$$\begin{aligned} k_1 - k_{\text{obs}} &= \frac{(k_1 - k_3)[BA]}{[BA] + K_M} \\ \frac{1}{k_1 - k_{\text{obs}}} &= \frac{[BA] + K_M}{(k_1 - k_3)[BA]} \\ \frac{1}{k_1 - k_{\text{obs}}} &= \frac{K_M}{(k_1 - k_3)} \cdot \frac{1}{[BA]} + \frac{1}{(k_1 - k_3)} \end{aligned} \quad (13)$$

この式は, Lineweaver-Burk の式という. $1/[BA]$ を横軸に, $1/(k_1 - k_{\text{obs}})$ を縦軸にとりプロットしたものを Lineweaver-Burk plot という. このプロットの傾きから $K_M/(k_1 - k_3)$, 切片から $1/(k_1 - k_3)$, X 軸との交点から, $-1/K_M$ がそれぞれ求められる.

References

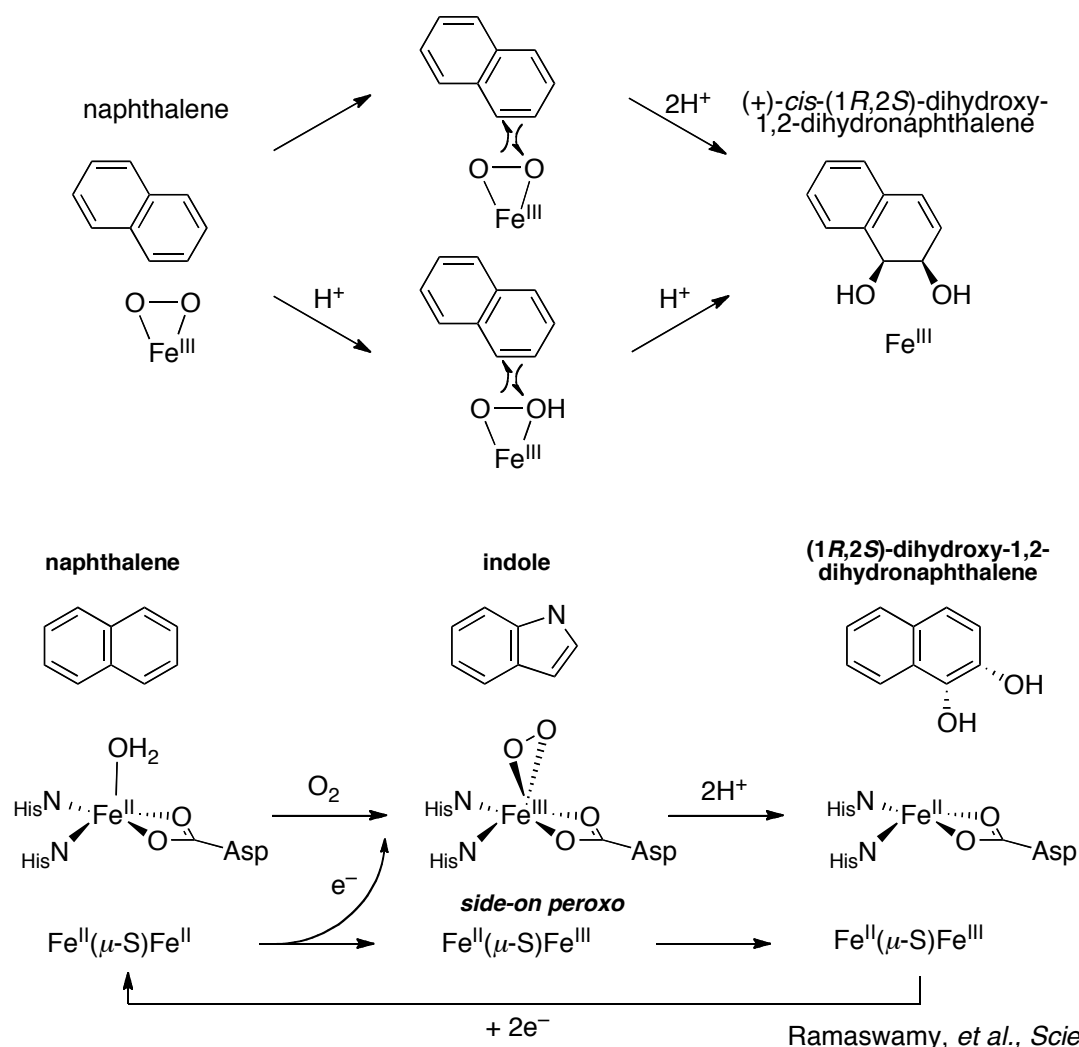
- (1) a) Colby, J.; Stirling, D. I.; Dalton, H. *Biochem. J.* **1977**, *165*, 395. b) Patel, R. N.; Hou, C. T.; Laskin, A. I.; Felix, A. *Appl. Environ. Microbiol.* **1982**, *44*, 1130. c) Lipscomb, J. D. *Annu. Rev. Microbiol.* **1994**, *48*, 371. d) Wallar, B. J.; Lipscomb, J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625.
- (2) a) Cafaro, V.; Izzo, V.; Scognamiglio, R.; Notomista, E.; Capasso, P.; Casbarra, A.; Pucci, P.; Di Donato, A. *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, *70*, 2211–2219. b) Sazinsky, M. H.; Bard, J.; Di Donato, A.; Lippard, S. J. *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 30600–30610.
- (3) Stubbe, J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 183.
- (4) Schirmer, A.; Rude, M. A.; Li, X. Z.; Popova, E.; del Cardayre, S. B. *Science* **2010**, *329*, 559.
- (5) a) Feig, A. L.; Lippard, S. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759. b) Valentine, A. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3925. c) Wallar, B. J.; Liscomb, J.D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625.
- (6) Bollinger, J. M.; Stubbe, J.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6289.
- (7) Sturgeon, B. E.; Burdi, D.; Chen, S. X.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Stubbe, J.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7551.
- (8) Warui, D. M.; Li, N.; Nørgaard, H.; Krebs, C.; Bollinger, J. M., Jr.; Booker, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3316. b) Li, N.; Nørgaard, H.; Warui, D. M.; Booker, S. J.; Krebs, C.; Bollinger, J. M., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6158. c) Li, N.; Chang, W. C.; Warui, D. M.; Booker, S. J.; Krebs, C.; Bollinger, J. M., Jr. *Biochemistry* **2012**, *51*, 7908.
- (9) Ookubo, T.; Sugimoto, H.; Nagayama, T.; Masuda, H.; Sata, T.; Tanaka, K.; Maeda, Y.; Okawa, H.; Hayashi, Y.; Uehara, A.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 701–702.
- (10) Dong, Y.; Yan, S.; Young, V. G., Jr.; Que, L., Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 618–620.
- (11) Kim, K.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4914–4915.
- (12) Que, L., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5230–5237.
- (13) Zhang, X.; Furutachi, H.; Fujinami, S.; Nagatomo, S.; Maeda, Y.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 826–827.
- (14) a) Park, K.; Tsugawa, T.; Furutachi, H.; Kwak, Y.; Liu, L. V.; Wong, S. D.; Yoda, Y.;

-
- Kobayashi, Y.; Saito, M.; Kurokuzu, M.; Seto, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1294–1298. b) de. Visser, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4533 – 4541.
- (15) Bailey, L. J.; Fox, B. G. *Biochemistry* **2009**, *48*, 8932–8939.
- (16) Dong, Y. H.; Zang, Y.; Shu, L. J.; Wilinon, E. C.; Que, L., Jr.; Kauffmann, K.; Münck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12683.
- (17) Cranswick, M. A.; Meier, K. K.; Shan, X.; Stubna, A.; Kaizer, J.; Mehn, M. P.; Münck, E.; Que, L., Jr. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10417–10426.
- (18) Kodera, M.; Kawahara, Y.; Hitomi, Y.; Nomura, T.; Ogura, T.; Kobayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13236–13239.
- (19) Kodera, M.; Tsuji, T.; Yasunaga, T.; Kawahara, Y.; Hirano, T.; Hitomi, Y.; Nomura, T.; Ogura, T.; Kobayashi, Y.; Sajith, P. K.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2282–2292.
- (20) Hashimoto, K.; Nagatomo, S.; Fujinami, S.; Furutachi, H.; Ogo, S.; Suzuki, M.; Uehara, A.; Maeda, Y.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1202–1205.

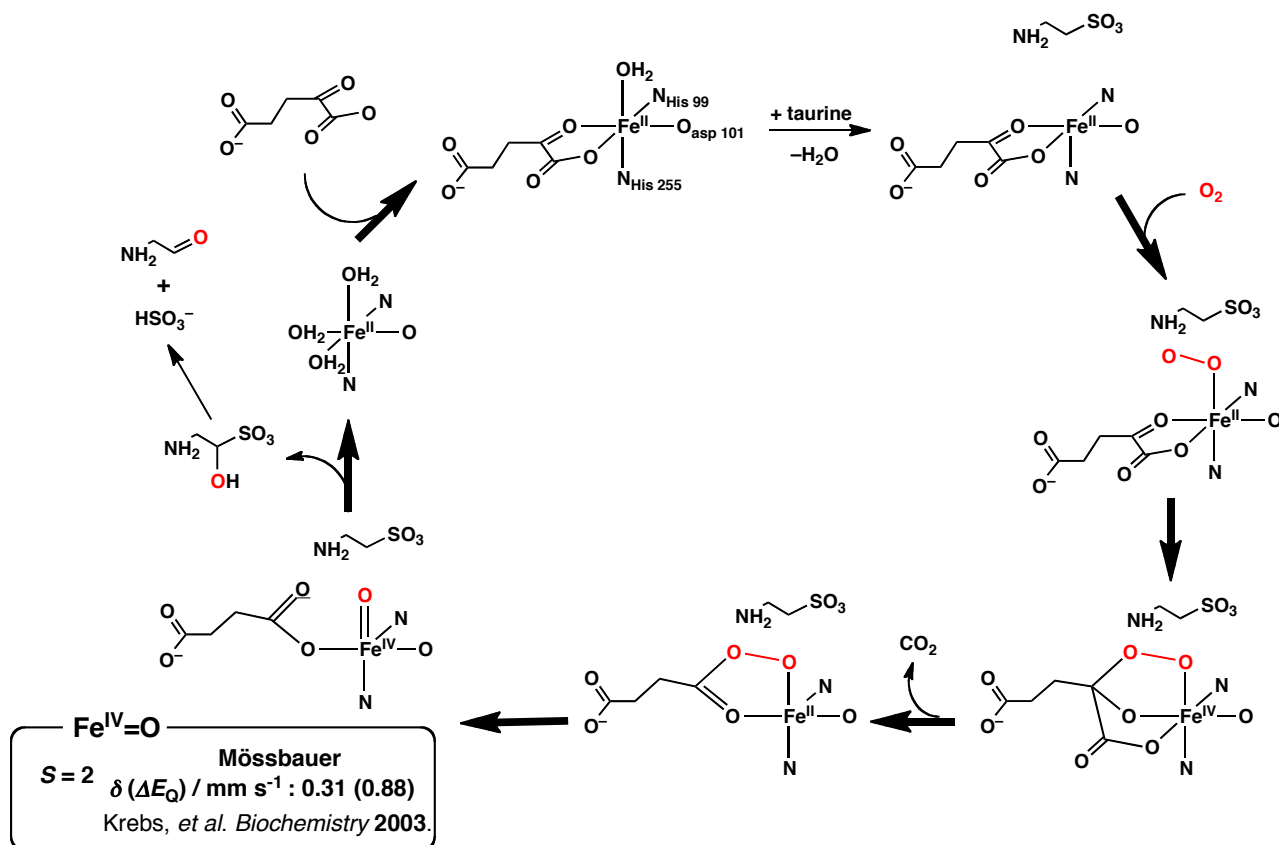
第 3 章. 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の酸化反応性

3.1. 序論

生体系には、酸素分子を活性化し、生命活動に重要な酸化反応を触媒する非ヘム型単核鉄酵素が多数存在する¹。例えば、Naphthalene 1,2-dioxygenase (NDO) は、Rieske dioxygenase の中で唯一、結晶学的に同定されている酵素であり、Naphthalene を *cis*-ジオール化して (1*R*,2*S*)-1,2-dihydroxy-1,2-dihydronaphthalene にする (Scheme 3-1)²。また、Taurine/ α -ketoglutarate dioxygenase (TauD) は、Taurine (2-amino-1-ethanesulfonic acid) や他のスルホン酸の C1 位の水酸化を触媒する (Scheme 3-2)³。この反応を通して、バクテリアは有機硫黄から硫黄を得ている。



Scheme 3-1. Proposed reaction mechanism of naphthalene *cis*-dihydroxylation catalyzed by NDO.



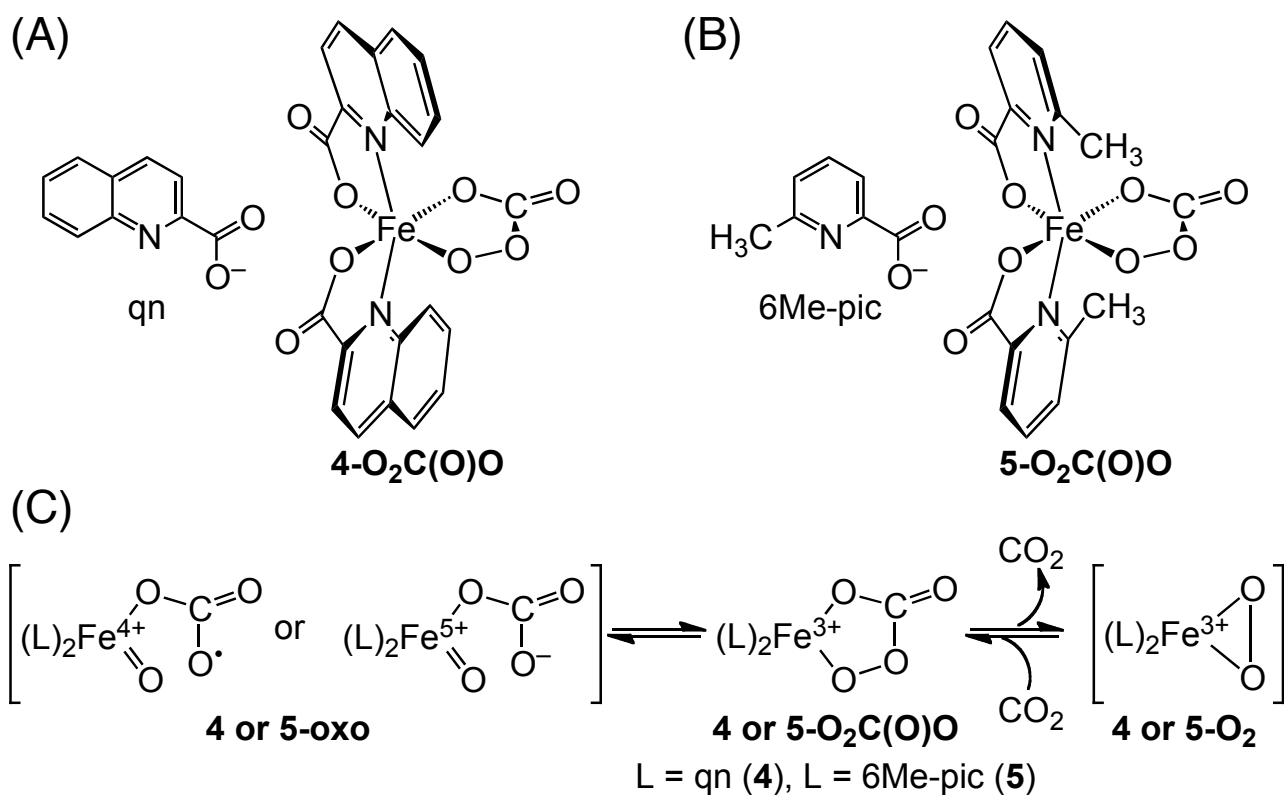
Scheme 3-2. Proposed reaction mechanism of taurine hydroxylation catalyzed by TauD.

これらの酸化反応における重要な中間体として、ペルオキシ種や高原子価オキシ種が同定されている。例えば、NDO では、2003 年に Ramaswamy らにより、NDO の反応中間体である (η^2 -peroxo)Fe(III)種の X 線構造解析が報告されており²、また TauD においては、高原子価 Fe(IV)オキシ種が Krebs らにより分光学的に観測されている⁴。これらのペルオキシ種や高原子価オキシ種は、酸化反応における反応活性種と提案されており、これまでにこれらの構造や物性および酸化反応性を明らかにするための様々なモデル研究が行われている。

当研究室では、2002 年に Hashimoto らにより、高スピン Fe(III)中心を持つ単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**4-O₂C(O)O**, Scheme 3-3 (B)) の結晶構造を報告している^{15a}。これは、単核鉄(III)-ペルオキシ錯体の X 線結晶構造解析に成功した初めての例である。さらに、**4-O₂C(O)O** のペルオキシ部位の O-O 結合は、可逆的に開裂と再生を起こすことも見出している (Scheme 3-3 (C))^{15b}。このような可逆的 O-O 結合の開裂と再生は、

(μ - η^2 : η^2 -peroxo)二核銅(II)錯体と高原子価 bis(μ -oxo)二核銅(III)錯体との溶媒効果による可逆的変換, および Cu(I)錯体と高原子価 bis(μ -oxo)二核銅(III)錯体との可逆的変換で数例報告されているが, 鉄錯体では初めての結果である. このことについては, 次の章で詳しく述べる. **4-O₂C(O)O** のペルオキシ部位の可逆的な O-O 結合の開裂と再生の過程では, Scheme 3-3 (C) のように, Fe-peroxo 種 (Fe^{III}(O₂): **4-O₂**) と高原子価 Fe-oxo 種 (Fe^{IV}=O or Fe^V=O: **4-oxo**) の生成が示唆されている. これらは, 先に述べた TauD^{5,6} や NDO⁷ における重要な中間体であり, 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 **4-O₂C(O)O** の酸化反応性に非常に興味を持たれる. 一方, 水中で HCO₃⁻ と H₂O₂ の反応から容易に生成される過炭酸イオン (peroxocarbonate もしくは peroxomonocarbonate, HCO₄⁻) は, 有機化合物の酸化/酸素化によく利用される過酢酸や *m*CPBA のような過酸として分類される穏和な酸化剤の 1 つであり, これまでに様々な有機化合物の酸化反応の研究例がある. 例えば, 様々な olefin のエポキシ化⁸や三級アミンの *N*-oxidation⁹, 有機スルフィド¹⁰やチオール¹¹の *S*-oxidation 等において有能であることが示されている¹⁻¹². また, 過炭酸イオンによるエポキシ化反応は, Mn や Fe などの遷移金属の添加により著しく加速され, さらにその活性はサリチル酸のような二座配位子の添加により向上することが示されている¹³. このエポキシ化反応の鍵中間体として, 過炭酸イオンを含む金属錯体の生成が提案されているが^{14,15,16}, その活性種は未だに同定されていない. これまでに, 幾つかの過炭酸イオン金属錯体が合成されてきたが, 外部基質に対する酸化反応性は詳細には研究されていない^{15a, 15c-f}.

以上のようなことから, 構造や分光学的性質が明らかとなっている単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 **4-O₂C(O)O** の酸化反応性を調べることは重要であるが, **4-O₂C(O)O** は一般的な有機溶媒に対する溶解度の低さから, その酸化反応性を調査することができなかった. そこで, カウンターイオンや配位子を変えて, 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の合成を行った結果, qn 配位子の代わりに二座配位子 6Me-pic を用いることで, アセトニトリルなどの有機溶媒に高い溶解性を示す錯体の合成に成功した. 本章では, 新規に合成した単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 [Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]⁻ (**5-O₂C(O)O**, Scheme 3-3 (A))¹⁷ の構造, 分光学的性質, ペルオキシ部位の可逆的な O-O 結合の開裂と再生および PPh₃, cyclooctene, naphthalene, toluene, cyclohexanecarboxaldehyde (CCA) 等の外部基質に対する酸化反応性について述べる.



Scheme 3-3. (A) Bidentate ligand 6Me-pic and its peroxocarbonato-iron(III) complex **4-O₂C(O)O**. (B) bidentate ligand qn and its peroxocarbonato-iron(III) complex **4-O₂C(O)O**. (C) Reversible cleavage and reformation of the peroxo O–O bond of **4** or **5-O₂C(O)O** (left) and an equilibrium with **4** or **5-O₂C(O)O** and **4** or **5-O₂** (right) under CO₂.

3.2. 結果と考察

3.2.1. 単核鉄(III)炭酸イオン錯体 (**5-CO₃**) と単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 (**5-O₂C(O)O**) の合成

我々は以前, **4-O₂C(O)O** は CO₂ 下, DMF 中で 4 当量の DBU あるいは (*n*-Bu₄)(OAc) の存在下で bis(*m*-hydroxo)Fe(III)₂ 錯体 [Fe₂(qn)₄(μ-OH)₂] (**4**) と約 10 当量の過酸化水素との反応により合成したことを報告した^{15a}. 一方, 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 [Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]⁻ (**5-O₂C(O)O**) は CO₂ 下, -40 °C の CH₃CN 中で単核鉄(III)炭酸イオン錯体 [Fe(6Me-pic)₂(CO₃)]⁻ (**5-CO₃**) と 1 当量の過酸化水素との反応で合成することができる. このことは, UV-vis および ESI-TOF/MS 測定により明らかとなった (Figure 3-1)^{18,19}.

4-O₂C(O)O は, アセトニトリルに対する溶解度が低かったが, 新規に合成した錯体は, アセトニトリルに容易に溶けることがわかった. また, この錯体の DMF 中, CO₂ 下での熱的安定性は, **4-O₂C(O)O** とほとんど同じであるが, アセトニトリル中, CO₂ 下では, DMF 中よりも 8.5 倍安定であることがわかった.

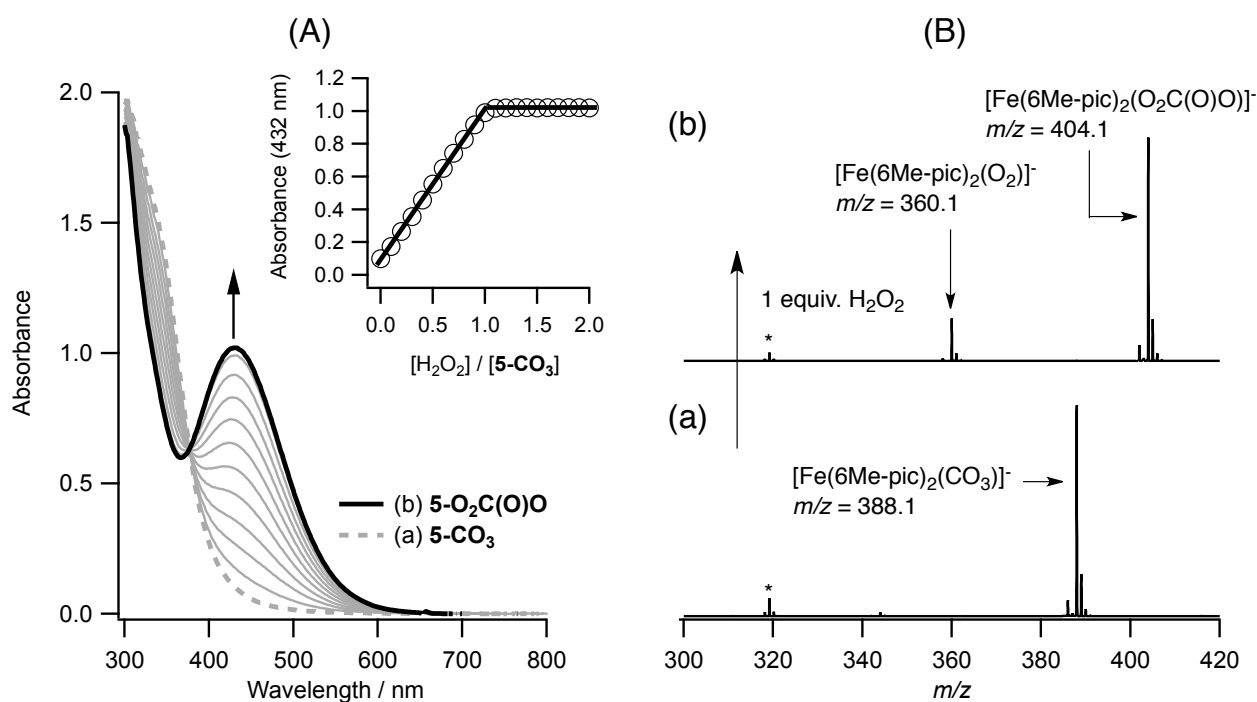


Figure 3-1. (A) Electronic spectral change for the stepwise formation of $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) by addition of H₂O₂ to an acetonitrile solution of $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) at -40°C . Inset is the spectroscopic titration at 432 nm for the stepwise formation of **5-O₂C(O)O** by addition of H₂O₂ to an acetonitrile solution of **5-CO₃** at -40°C . (B) ESI-TOF/MS spectral change for the stepwise formation of **5-O₂C(O)O** under the same conditions given in (A). The asterisk denotes the peak for $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ anion used as an internal standard.

3.2.2. 5-CO₃ と 5-O₂C(O)O の X 線結晶構造解析

5-CO₃ と 5-O₂C(O)O の結晶構造は、2 つの二座配位子 6Me-pic と炭酸イオン (5-CO₃ に対して) あるいは過炭酸イオン (5-O₂C(O)O に対して) とからなる鉄中心が *trans*-N₂O₄ ドナーセットを持つ歪んだ八面体構造を示す (Figure 3-2)^{19,20}. ペルオキシ基の O-O 結合距離 (1.457(4) Å) を含む 5-O₂C(O)O の構造パラメーター¹⁹ は、先に報告された 4-O₂C(O)O のパラメーターとほとんど同じであった (O-O 結合距離は 1.455(5) Å, Table S3-1 and Table S3-2)^{15a}.

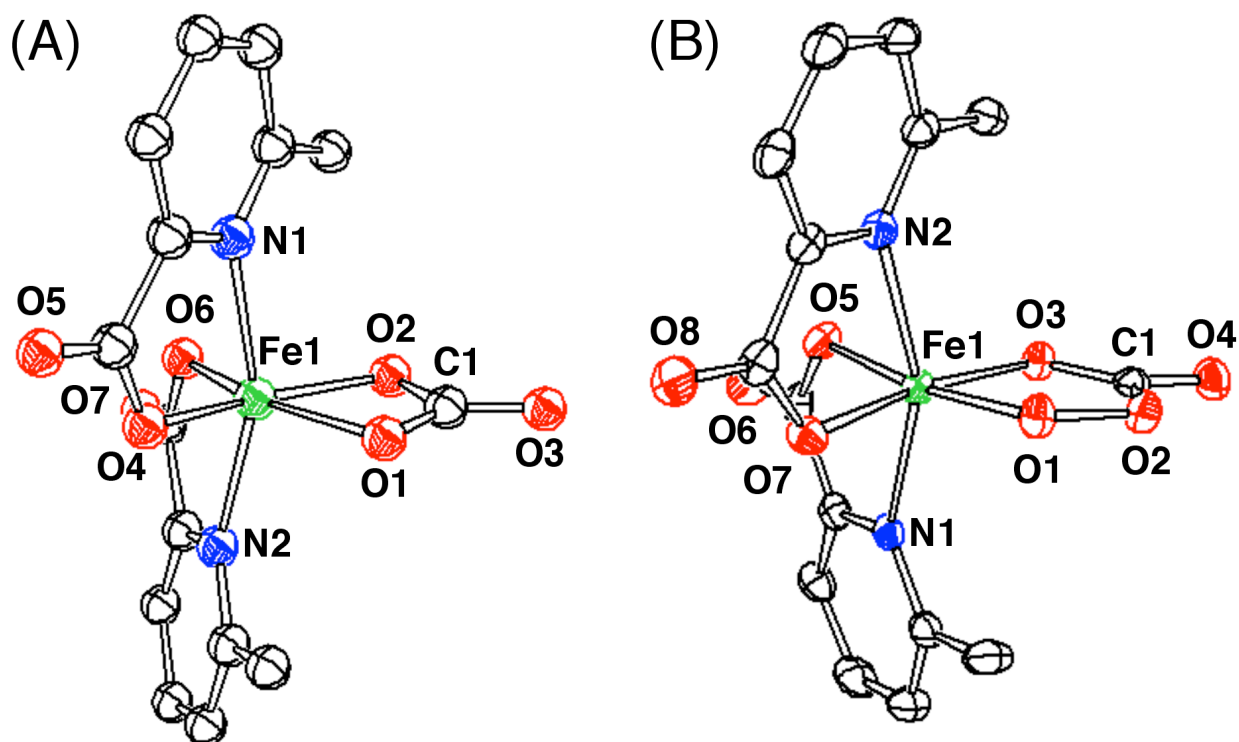


Figure 3-2. ORTEP views (50% probability) of complex anions of (A) [Fe(6Me-pic)₂(CO₃)]⁻ (5-CO₃) and (B) [Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]⁻ (5-O₂C(O)O).

3.2.3. 5-O₂C(O)O の分光学的性質および O–O 結合の可逆的開裂と再生

5-O₂C(O)O の分光学的性質¹⁹は、CH₃CN に対する高い溶解度を除いて 4-O₂C(O)O とよく類似していることがわかった (Figures 3-3 – 3-8)¹⁵. 単離した 5-O₂C(O)O の CH₃CN 溶液の電子スペクトルは、432 nm ($\epsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) に過炭酸イオンのペルオキシ基の π_v^* 軌道から Fe(III)イオンの $d\pi$ 軌道への LMCT に帰属される吸収を示す (Figure 3-3 (A)). 以前に報告した qn を配位子とする過炭酸イオン錯体 4-O₂C(O)O の DMF 溶液の吸収極大波長の位置は 438 nm ($\epsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) であり、ほとんど同じである. 5-O₂C(O)O の EPR スペクトルも、4-O₂C(O)O と同様に $g = 4.3$ に high-spin Fe(III)錯体に特徴的なロンビックなシグナルを示した (Figure 3-4). 5-O₂C(O)O の共鳴ラマンスペクトルは、¹⁶O 過酸化水素で調製した 5-O₂C(O)O, [Fe(6Me-pic)₂(^{16/16}O₂C(O)O)][–] (5-^{16/16}O₂C(O)O) では、885 cm^{–1} に O–O 伸縮振動に帰属されるバンドが観測された (Figure 3-5 (A)). また、¹⁸O 過酸化水素では (5-^{18/18}O₂C(O)O), 842 cm^{–1} に O–O 伸縮振動バンドが観測され、43 cm^{–1} 低エネルギー側にシフトした (Figure 3-5 (B)). ¹⁶O/¹⁸O 過酸化水素 (¹⁶O/¹⁶O: ¹⁶O/¹⁸O: ¹⁸O/¹⁸O = 1:2:1) では、860 と 870 cm^{–1} に新たに 2 つのバンドが観測され、これらは 5-^{16/18}O₂C(O)O, 5-^{18/16}O₂C(O)O に帰属される (Figure 3-5 (C)).

さらに、5-O₂C(O)O の過炭酸イオンのペルオキシ基は、4-O₂C(O)O と同様に、可逆的な O–O 結合の開裂と再生を示すことを共鳴ラマンスペクトルおよび ESI–TOF/MS スペクトルにより確かめた. 共鳴ラマンスペクトルでは、5-^{18/18}O₂C(O)O (842 cm^{–1}) のバンドは時間の経過とともに減衰し、5-^{18/16}O₂C(O)O (870 cm^{–1}) と 5-^{16/18}O₂C(O)O (860 cm^{–1}) に帰属される二つのバンドが出現し、さらに 5-^{16/16}O₂C(O)O (885 cm^{–1}) のバンドも現れる (Figure 3-7). 最終的には、5-^{16/16}O₂C(O)O (885 cm^{–1}) のバンドのみとなる. ここで、20 分後のスペクトルは、上で述べた ¹⁶O/¹⁸O 過酸化水素 (¹⁶O/¹⁶O: ¹⁶O/¹⁸O: ¹⁸O/¹⁸O = 1:2:1) で調製したスペクトルとほとんど同じであることから、可逆的な O–O 結合の開裂と再生過程で、5-^{18/16}O₂C(O)O (870 cm^{–1}) 種と 5-^{16/18}O₂C(O)O (860 cm^{–1}) 種は同時に生成していることがわかる (Figure 3-7, f). さらに、ESI–TOF/MS スペクトルでも、5-^{18/18}O₂C(O)O (m/z 408) から 5-^{18/16}O₂C(O)O と 5-^{16/18}O₂C(O)O (m/z 406) を経由し、5-^{16/16}O₂C(O)O (m/z 404) へと逐次変換することを確認した (Figure 3-8). 興味深いことに、5-^{18/18}O₂C(O)O の ESI–TOF/MS スペクトルは、5-¹⁸O₂C(O)O のシグナルと共に単核鉄 (III) ペルオキシ錯体 [Fe(6Me-pic)₂(¹⁸O₂)][–] (5-^{18/18}O₂: m/z 364) のシグナルを示した. このペルオキシ種は、

$4\text{-O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ で観測されていない. この種も, $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2$ (m/z 364) から $5\text{-}^{18/16}\text{O}$ および $5\text{-}^{16/18}\text{O}_2$ (m/z 362) を経由して $5\text{-}^{16/16}\text{O}_2$ (m/z 360) へと逐次変換することが観測された (Figure 3-8). これらの同位体の強度比は, 対応する $5\text{-O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ の同位体のものと同じであった¹⁹. したがって, これらの観測結果は, 以前に $4\text{-O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ で提案されたメカニズムと同様に, CO_2 部位の素早い交換 (Figure 3-3(C)) を含んだ $5\text{-O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ の逐次的な O-O 結合の変換メカニズム^{15b} を強く支持している (Scheme 3-4).

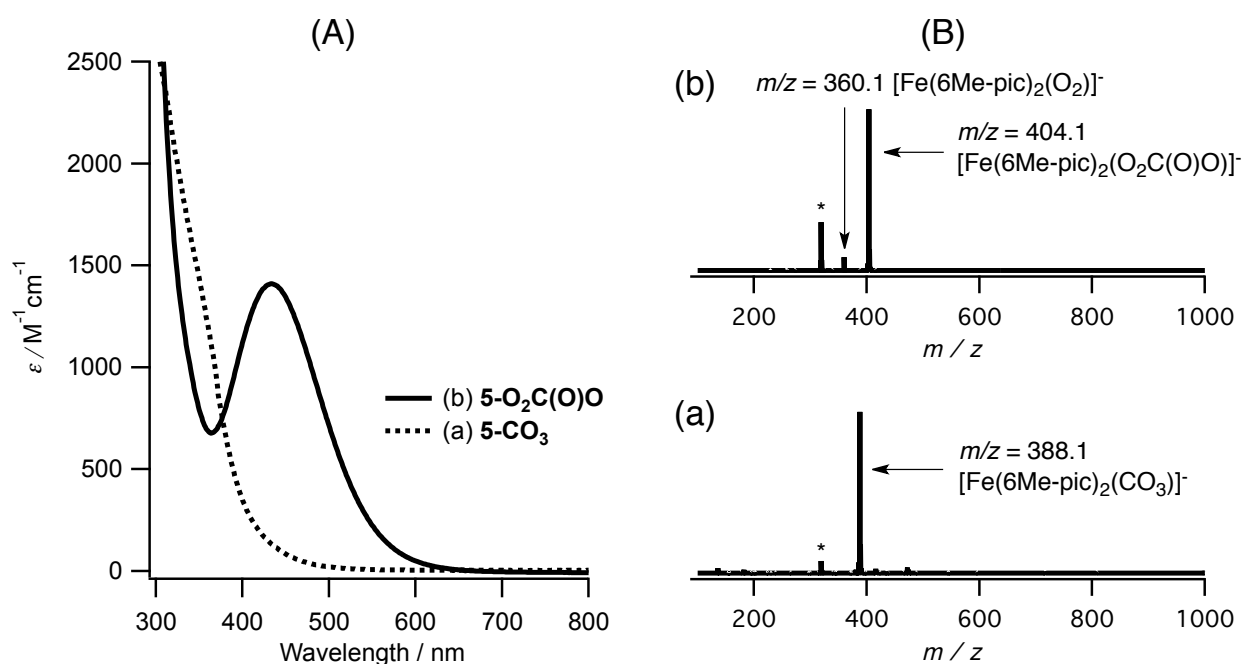


Figure 3-3. (A) Electronic spectra of isolated samples of (a) $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) and (b) $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) in acetonitrile at -40°C . (B) ESI-TOF/MS spectra of isolated samples of (a) $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) and (b) $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) in acetonitrile at -40°C . The asterisk denotes the peak for $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ anion used as an internal standard.

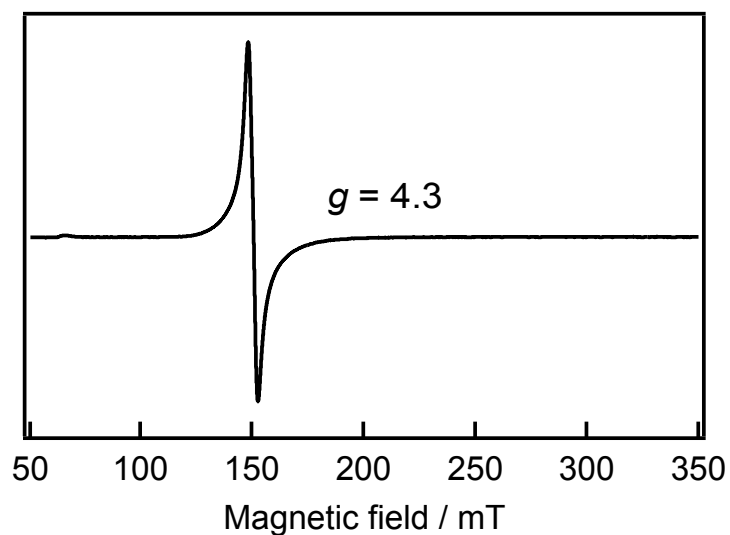


Figure 3-4. X-band EPR spectrum of a frozen acetonitrile/toluene (1/1) solution of **5-O₂C(O)O** at 10 K. Spectral conditions: microwave power = 1.0 mW; microwave frequency = 9.055 GHz; modulation frequency = 100 kHz; and modulation amplitude = 1.0 mT.

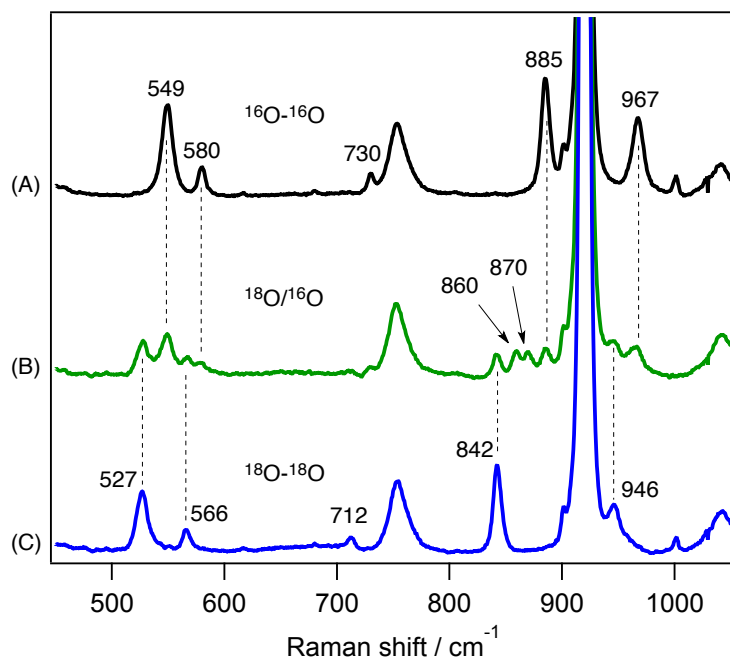


Figure 3-5. Resonance Raman spectra of **5-O₂C(O)O** prepared from (A) H₂¹⁶O₂, (B) H₂^{18/16}O₂, and (C) H₂¹⁸O₂ in acetonitrile at −40 °C measured with a 514.5 nm laser excitation.

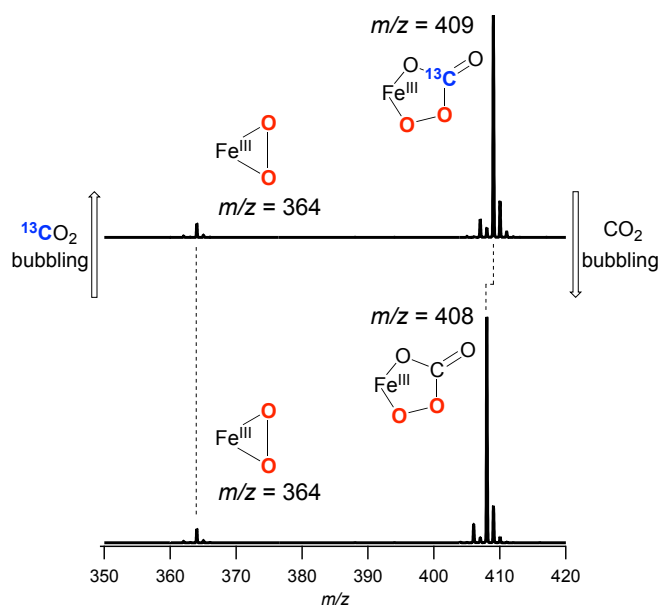


Figure 3-6. ESI-TOF/MS spectral changes of $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ by the reaction with $^{13}\text{CO}_2$ in acetonitrile at $0\text{ }^\circ\text{C}$. The spectral changes occurred instantaneously upon bubbling of $^{13}\text{CO}_2$ or CO_2 gas. The changes are much faster than that of the conversion reactions from $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ through $5\text{-}^{18/16}\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ and $5\text{-}^{16/18}\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ to $5\text{-}^{16/16}\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ (see Figure S8).

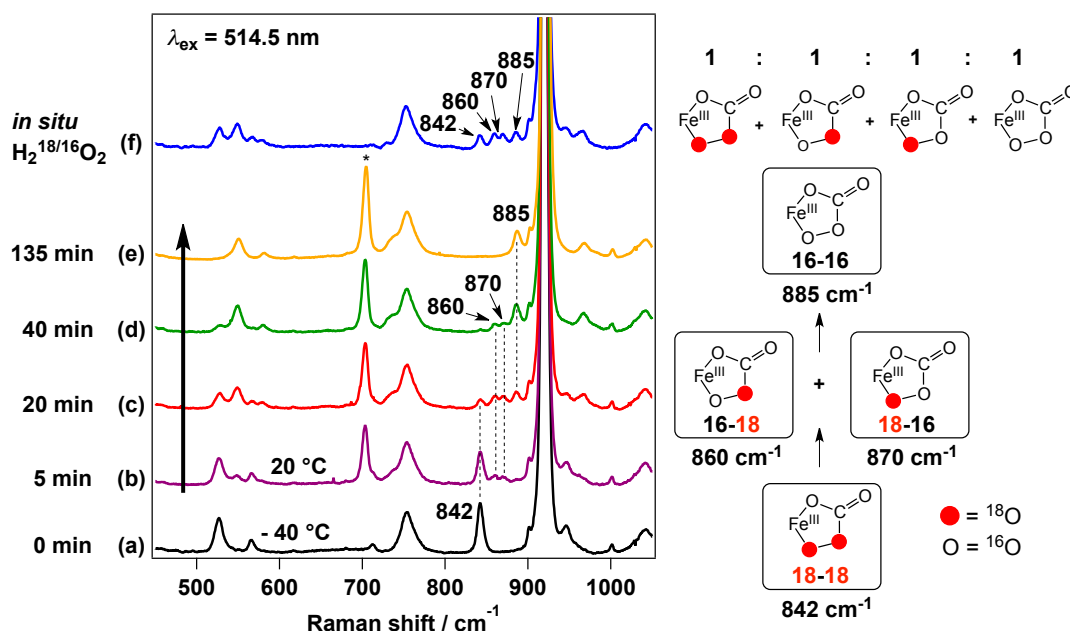


Figure 3-7. Raman spectra of $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ in acetonitrile (a) at $-40\text{ }^\circ\text{C}$, (b) warmed to ambient temperature for 5 min, (c) kept at ambient temperature for 20 min, (d) for 40 min, (e) for 135 min, and (f) that of $5\text{-O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ -scrambled prepared from $\text{H}_2^{18/16}\text{O}_2$ in acetonitrile at $-40\text{ }^\circ\text{C}$. The asterisked band is due to decomposition product(s) of $5\text{-O}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$.

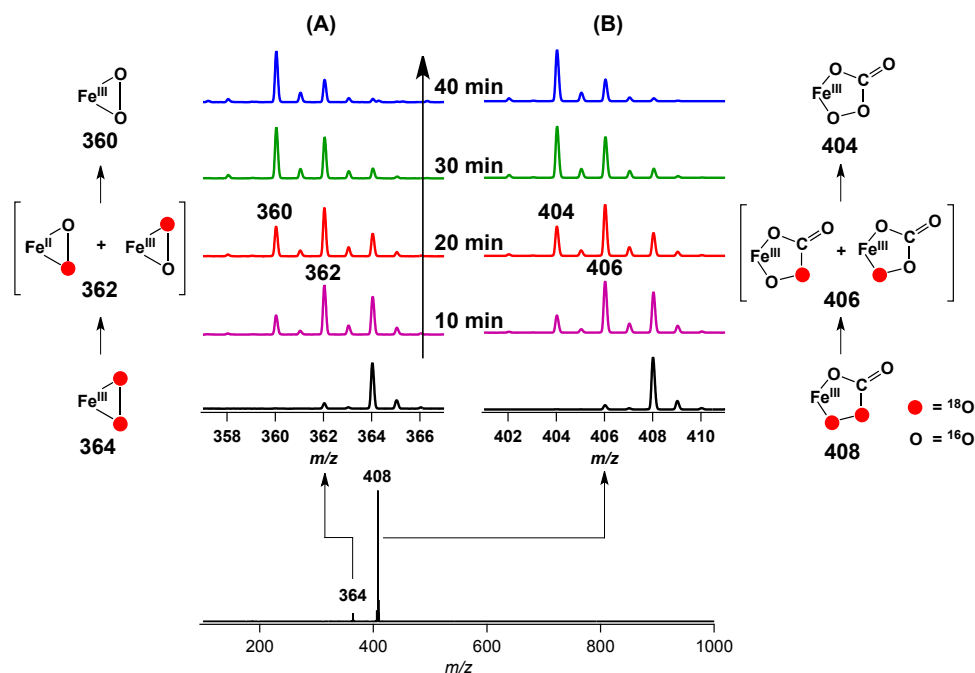
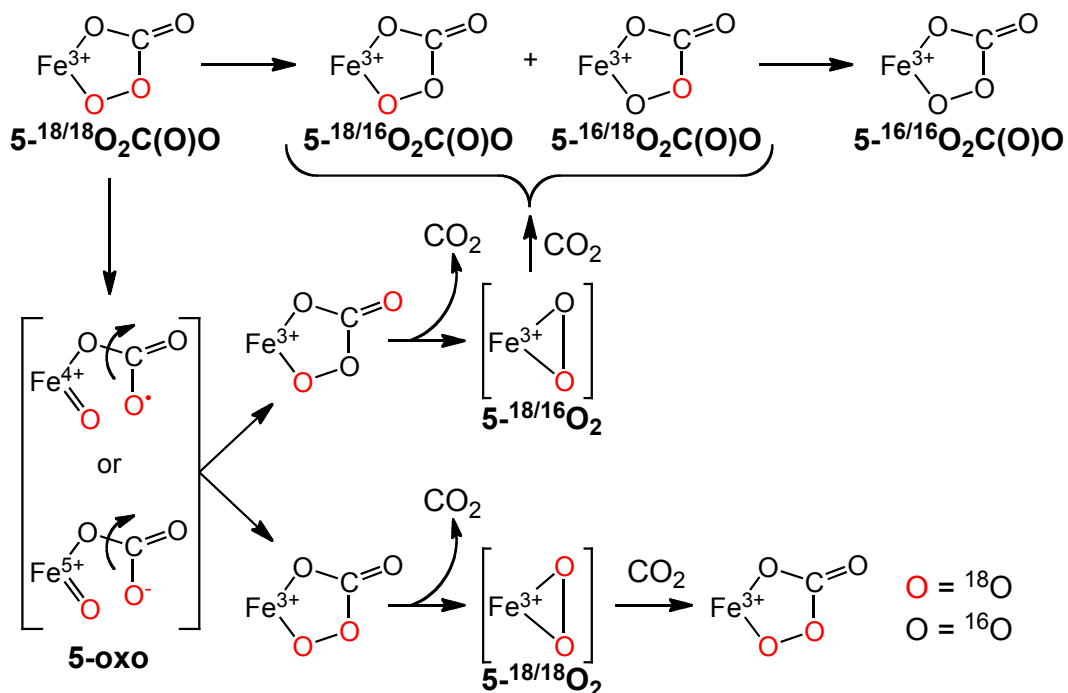


Figure 3-8. ESI-TOF/MS spectral changes of (A) $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2$ and (B) $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2\text{C(O)O}$ in acetonitrile at ambient temperature with time, where intensities of main signals are normalized for clarity.



Scheme 3-4. Possible conversion pathways from $5\text{-}^{18/18}\text{O}_2\text{C(O)O}$ through $5\text{-}^{18/16}\text{O}_2\text{C(O)O}$ and $5\text{-}^{16/18}\text{O}_2\text{C(O)O}$ to $5\text{-}^{16/16}\text{O}_2\text{C(O)O}$. The following reactions to $5\text{-}^{16/16}\text{O}_2\text{C(O)O}$ proceed in the same way.

3.2.3. 5-O₂C(O)O の外部基質に対する酸化反応性

前述したように、5-O₂C(O)O と 5-O₂ + CO₂ の間には素早い平衡が存在する²¹。したがって、5-O₂C(O)O の外部基質に対する酸化反応性は、CO₂ 下および N₂ 下の両方において CH₃CN 中、25 °C の条件で調べた。5-O₂C(O)O の親電子的、求核的、および C-H 結合酸化能を調べるために、外部基質として PPh₃, cyclooctene, naphthalene, toluene, および cyclohexanecarboxaldehyde (CCA) を用いた。酸化生成物は Table 3-1 に示したように GC-MS により決定した。5-O₂C(O)O と PPh₃ との反応では、これまでに報告されている他の過炭酸イオン金属錯体で見られるように CO₂ 下あるいは N₂ 下のいずれにおいても 5-O₂C(O)O は oxo-transfer 試薬として働き、O=PPh₃ を生成する (~95%)。5-O₂C(O)O と cyclooctene との反応では、CO₂ 下では cyclooctene oxide (~10%) と *cis*-1,2-cyclooctanediol (~10%), 極微量の 2-cycloocten-1-one (~1%) を生成し²², 一方, N₂ 下ではエポキシドと *cis*-ジオールがそれぞれ ~3% と ~28% 生成し, 2-cycloocten-1-one は僅かにしか生成しなかった²³。この結果は、HCO₄⁻/遷移金属塩¹³ や関連する単核鉄(III)過酢酸錯体 [Fe(6Me₂-BPP)(CH₃C(O)O₂)]⁺²⁴ による選択的エポキシ化反応と比べて対照的である。*cis*-diol (D) / epoxide (E) 生成物比 (以後, D/E 比) が CO₂ 下の 1/1 から N₂ 下の 10/1 へと大きく変化し, cyclooctene 酸化の選択性をエポキシ化から *cis*-ジオール化へと約 10 倍変化させる結果となった。この結果は、5-O₂C(O)O の酸化能はあまり高くないが, cyclooctene に対する 5-O₂C(O)O による D/E 選択性は CO₂ の濃度に依存することを示唆する。観測された *cis*-ジオール化は NDO による naphthalene の *cis*-ジオール化に密接に関連し重要であるが, 鉄錯体による *cis*-ジオール化の例はこれまでに僅かな例しかない^{25,26}。同様な高い D/E 選択性は, 6-メチル-2-ピリジルメチルサイドアームを持つ四座配位子を有する鉄(II)錯体による触媒的な cyclooctene 酸化で達成されている (それらの D/E 比はそれぞれ 7.0/1 ([Fe(6Me₃-TPA)(CH₃CN)₂]²⁺)²⁵, 5.0/1 ([Fe(6Me₂-BPMEN)(OTf)₂]^{25a} および 5.5/1 ([Fe^{Me,Me}Py-tacn)(OTf)₂]²⁶ である)。Que らは, high-spin η^2 -Fe^{III}-OOH 種あるいは対応する O-O 結合が開裂した HO-Fe^V=O 種が [Fe(6Me₃-TPA)(CH₃CN)₂]²⁺ により触媒されたオレフィンの *cis*-ジオール化を起こすと提案している²¹。したがって, 今回の系においても, 5-O₂C(O)O から生成した 5-O₂ のプロトン化によって生じた類似の η^2 -Fe^{III}-OOH 種が *cis*-ジオール化を起こすように思われる。一方, 高原子価鉄オキソ種 (Fe^{IV}=O あるいは Fe^V=O: 5-oxo) もしくは 5-O₂C(O)O はエポキシドを生成するように思

われる。N₂ 下において **5-O₂C(O)O** は *cis*-ジオール化を非常に好むにも関わらず、naphthalene は酸化しなかった。さらに、他のよく知られた非ヘム (η^2 -peroxo)Fe(III)錯体とは異なり²⁷, 窒素下において **5-O₂C(O)O** は CCA に対する求核的な酸化反応を示さなかった。

興味深いことに、反応混合物へ 1000 当量の水を添加すると、**5-O₂C(O)O** のエポキシ化選択性が著しく向上した (CO₂ 下: D/E 比が 1/1 から 1/8.5 へと変化, N₂ 下: D/E 比が 10/1 から 1/1.5 へと変化) (Table 3-3). この結果は、cyclooctene に対する **5-O₂C(O)O** の酸化反応性は CO₂ の濃度だけでなく、H₂O の濃度を変えることによっても調整することができることを示す。その結果、D/E 比における約 83 倍の変化が CO₂ + H₂O conditions (D/E = 1/8.3) から N₂ conditions (D/E = 10/1) になるにつれて観測された。エポキシ化に対するこの水の影響は今のところ明らかとなっていないが、水の存在は活性種の性質に影響を与えているのかもしれない。

5-O₂C(O)O の toluene に対する反応性も調べたところ、収率は乏しいが、**5-O₂C(O)O** は CO₂ 下あるいは N₂ 下のいずれの条件でも toluene に対する C-H 結合の活性化能を有し、benzyl alcohol (~2%), benzaldehyde (~10%), および 1,2-diphenylethane (~2%) を生成することがわかった。しかしながら、cyclooctene とは異なり、反応条件は toluene に対する **5-O₂C(O)O** の生成物比にあまり大きな影響を与えなかった。1,2-diphenylethane の生成は、長寿命の benzyl radical が関与し、coupling dimer を生成することを示唆する²⁴。

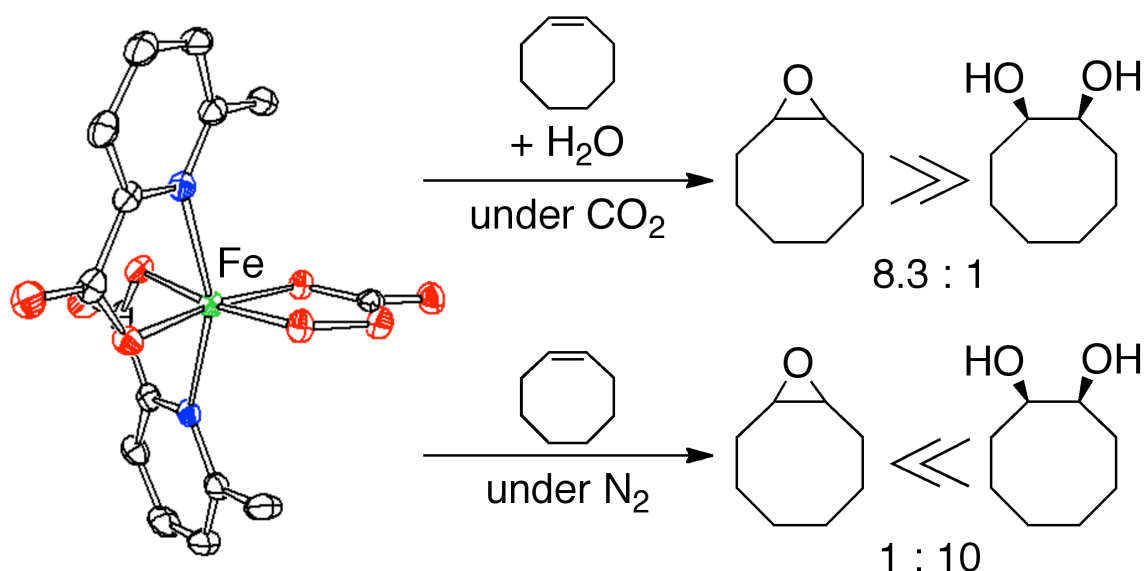
Table 3-1. Oxidation yields of the reaction toward external substrates by **5-O₂C(O)O** in acetonitrile at 25 °C

Conditions [*]	Yields of oxidation products / % ^a			
(a) PPh₃	Ph₃P=O			
CO ₂	100			
N ₂	100			
(b) cyclooctene	<i>cis</i> -diol ^b	oxide ^c	1-one ^d	D:E ^e
CO ₂	9.8	9.5	1.2	1 : 1
CO ₂ + O ₂ ^f	9.1	132	5.6	1 : 15
CO ₂ + H ₂ O ^g	5.8	40	trace	1 : 8.3
N ₂	28	2.7	trace	10 : 1
N ₂ + H ₂ O ^g	10	15	trace	1 : 1.5
O ₂	21	20	2.1	1.1 : 1
(c) toluene^h	PhCHO	PhCH₂OH	1,2-diphenylethane	
CO ₂	15	1.6	2.3	
CO ₂ + O ₂ ^f	24	trace	n.d.	
CO ₂ + H ₂ O ^g	21	10	1.7	
N ₂	6.7	3.4	1.7	
N ₂ + H ₂ O ^g	10	4.9	1.6	
O ₂	22	1.3	n.d.	
(d) naphthaleneⁱ	<i>cis</i> -diol ^j			
CO ₂	n.d.			
N ₂	n.d.			
(e) CCA^k	Cyclohexene			
CO ₂	n.d.			
N ₂	n.d.			

^{*}Reaction times are for 40 hours (for CO₂ conditions or CO₂ + O₂ conditions), or for 2 hours (for N₂, O₂, CO₂ + H₂O, or N₂ + H₂O conditions). ^aYields of oxidation products are based on **5-O₂C(O)O** (All experiments were run at least in duplicate). ^b*cis*-diol = *cis*-1,2-cyclooctanediol ^coxide = cyclooctene oxide ^d1-one = 2-cycloocten-1-one ^eD:E = the ratio of *cis*-diol product to epoxide product ^fAddition of 5 mL of dioxygen. ^gAddition of 1000 equiv. of H₂O. ^hA trace amount of benzyl cyanide, 3-phenylpropionitrile, and 2-methylbenzyl cyanide were observed. ⁱA trace amount of 1-naphthol and 1-naphthylacetonitrile were observed. ^j*cis*-diol = *cis*-1,2-naphthalenediol ^kCCA = cyclohexanecarboxaldehyde n.d. = not detected

3.3. 結論

本研究では、有機溶媒に対して溶解性の高い新規な単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 **5-O₂C(O)O** の合成に成功し、その構造や分光学的性質を詳細に調べた。**5-O₂C(O)O** のペルオキシ部位は、可逆的な O-O 結合の開裂と再生を示した。また外部基質に対する **5-O₂C(O)O** の酸化反応性を調べた結果、**5-O₂C(O)O** は cyclooctene の C=C 結合だけではなく、toluene の C-H 結合も酸化することができることがわかった。cyclooctene に対しては、**5-O₂C(O)O** によるエポキシ化と *cis*-ジオール化の選択性を反応条件によりコントロールすることがわかった。



Scheme 3-5. Selective control of cyclooctene oxidation.

3.4. 実験項

CONTENTS:

- ・ 一般試薬
- ・ 錯体の合成
- ・ 物理化学的測定
- ・ 鉄イオン濃度の定量
- ・ 速度論的測定
- ・ 酸化された外部基質の生成物分析

一般試薬

錯体の合成には、断りのない限り市販の溶媒及び試薬を用いた。電子スペクトルの測定や基質の酸化反応に用いた CH_3CN は、水素化カルシウムを用いて窒素雰囲気下で約 5 時間還流後、蒸留したものを用いた。 PPh_3 は hexane/EtOAc (v/v, 10:1) を展開溶媒にし、シリカゲルカラム 10 cm に通し精製したものを使用した。 *cis-cyclooctene* はアルミナカラム (NAKAMURA カラム, ϕ 22 mm, 約 70 g) に 100 mL を通し精製したものを使用した。 toluene は和光純薬工業株式会社の ∞ pure グレードを窒素バブリングし使用した。 cyclohexanecarboxaldehyde は使用前にアルミナショートカラム (0.5 g, 5 cm) に通し使用した。他の試薬及び溶媒類は市販品を用い、精製は行っていない。

錯体の合成

$[\text{Fe}_2(6\text{Me-pic})_2(\mu\text{-OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5-OH)

6-メチルピコリン酸 (1.50 mg, 10.9 mmol) の MeOH 溶液 (50 mL) と $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2.81 g, 5.4 mmol (n は $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ として計算した)) の MeOH 溶液 (30 mL) を混合し、この溶液に水 5 mL を加えたのち、激しく攪拌しながら NEt_3 を滴下していき、約 1.5 mL ($d = 0.73$, 10.8 mmol) 加えたところで緑黄色の粉末が沈殿し始めた。さらに NEt_3 を原液で約 1.2 mL 滴下し (加えた NEt_3 の総量は約 2.7 mL), 数日間室温で放置した。緑黄色の粉末が得られ、濾過してジエチルエーテルで洗い、自然乾燥させた。5-OH は室温、空気下でも安定なため、室温、空気下で保存した。この錯体は有機溶媒に不溶である。ろ液を再結晶すると、黄色の結晶を得た。

Yield: 1.91 g (94 %).

Anal. Found: C, 45.41; H, 4.36; N, 7.59 %.

Calcd for $C_{28}H_{32}Fe_2N_4O_{13}$ ($[Fe_2(6Me-pic)_4(\mu-OH)_2] \cdot 3H_2O$): C, 45.19; H, 4.33; N, 7.53 %.

Mössbauer: $\delta = 0.45 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.00 \text{ mms}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (OH); 1664 (COO); 1603 (C=C); 1357 (CO₂).

(Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(CO₃)]·H₂O·CH₃CN (5-CO₃)

$[Fe_2(6Me-pic)_4(m-OH)_2] \cdot 3H_2O$ (**5-OH**) (149 mg, 0.2 mmol) と *n*-Bu₄NOAc (120 mg, 0.4 mmol) を加え, 約 60 °C の湯浴で加熱することにより CH₃CN (6 mL) に溶解させた (黒褐色の溶液). この溶液を室温に戻し, 0.5 M NEt₃ (70 mL, 0.2 mmol) / CH₃CN 溶液 0.4 mL を加えたのち, ドライアイスの昇華により発生する二酸化炭素を直接反応溶液に約 1 分間吹き込んだ. 生じた溶液に, Ph₄PBr (251 mg, 0.6 mmol) の CH₃CN 溶液 2 mL を加え, ジエチルエーテル (~12 mL) を反応溶液に静かに加え, -40 °C の冷凍庫にて数日放置すると, 黄色の柱状結晶が得られた. **5-O₂C(O)O** と同様に, **5-CO₃** と共に透明の針状結晶や白色沈殿が析出した場合, 溶液をデカンテーションで取り除き, 二酸化炭素を吹き込んだ室温の CH₃CN で洗浄することで, 不純物を取り除いた. ジエチルエーテルで洗浄すると風解し分解するため, 濾紙を使用し, 溶液を十分に乾燥させた. 分解を避けるため, CO₂ を満たしたシュレンク管を使用し -40 °C で保存した.

Anal. Found: C, 63.86; H, 4.51; N, 3.94 %.

Calcd. for, $C_{39}H_{33}FeN_2O_{7.5}P$ ((Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(CO₃)]·0.5H₂O): C, 63.60; H, 4.52; N, 3.80 %.

ESI-MS: (in CH₃CN): $m/z = 388.1$ ($I = 100$) [M]⁻.

IR (KBr, cm^{-1}): 1654 (COO), 1604 (C=C), 1571 (CO₃), 1253 (CO₃), 1107 (PPh₄).

(Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]·3.5H₂O (4-O₂C(O)O)

<Method 1>

$[Fe_2(6Me-pic)_4(\mu-OH)_2] \cdot 3H_2O$ (**5-OH**) (149 mg, 0.2 mmol) は CH₃CN に溶けないため, *n*-Bu₄NOAc (120 mg, 0.4 mmol) を加え, 約 60 °C の湯浴で加熱することにより CH₃CN (6 mL) に溶解させた (黒褐色の溶液). この溶液を室温に戻し, 0.5 M NEt₃ (70 mL, 0.2 mmol) / CH₃CN 溶液 0.4 mL を加えたのち, ドライアイスの昇華により発生する二酸化炭素を直接

反応溶液に約 1 分間吹き込んだ (溶液の pH が下がりすぎると **5-OH** が再生するため, NEt_3 を加えることにより pH の低下を防ぎ, **5-OH** の再生を防いだ). 反応溶液を $-40\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却し, 5 当量の 30% 過酸化水素 (原液 100 μL) を滴下すると溶液が赤みを帯び, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で約 1 時間放置した. この反応溶液に, Ph_4PBr (251 mg, 0.6mmol) の CH_3CN 溶液 2 mL を加え, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却したジエチルエーテル ($\sim 12\text{ mL}$) を反応溶液に静かに加え, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ の冷凍庫に放置した. 数日後, 赤色の柱状結晶が得られた. **5-O₂C(O)O** と共に透明の針状結晶や白色沈殿が析出した場合, 溶液をデカンテーションで取り除き, 二酸化炭素を吹き込んだ室温の CH_3CN で洗浄することで, 不純物を取り除いた. **5-O₂C(O)O** は, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で真空乾燥した後, 分解を避けるため, 窒素を満たしたシュレンク管を使用し $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で保存した.

<Method 2>

5-CO₃ (29.4 mg, 0.020 mmol) の CH_3CN 溶液 (10 mL) を $-40\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した. その溶液に 30% 過酸化水素 (227 μL , 2.0 mmol) を希釈した CH_3CN 溶液 (10 mL) を加えると, 赤色を呈した. その赤色溶液を $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間攪拌した後, Ph_4PBr (17 mg, 0.040 mmol) の CH_3CN 溶液 (2 mL) を加えた. ジエチルエーテル ($\sim 12\text{ mL}$) を拡散し, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 週間静置すると, 赤色の結晶を得た.

UV-vis: (in CH_3CN at $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 432\text{ nm}$ ($1400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in DMF at $-40\text{ }^\circ\text{C}$):

$$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 438\text{ nm} (1400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}).$$

ESI-MS: (in CH_3CN at $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $m/z = 404.1$ [M] $^-$ ($I = 100\%$), $m/z = 360.1$ [$\text{M}-\text{CO}_2$] $^-$ ($I = 8\%$)

Anal. Found: C, 55.46; H, 5.36; N, 4.05 %.

Calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{44.5}\text{FeN}_{2.5}\text{O}_{13.5}$ ($(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$):

C, 55.66; H, 5.20; N, 4.06 %.

(Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(^{18/18}O₂C(O)O)] (5-^{18/18}O₂C(O)O)

この錯体は, $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ を用いること以外 $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]$ と同様な方法により調製した. この錯体は ESI-TOF/MS および共鳴ラマンスペクトル測定による CH_3CN 中における O-O 結合変換研究に使用された.

ESI-TOF/MS (acetonitrile at $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $m/z = 408.1$ [M] $^-$.

(Ph₄P)[Mn(6Me-pic)₂(CO₃)]·H₂O·CH₃CN (6-CO₃)

6-メチルピコリン酸 (6Me-picH, 0.274 g, 2.0 mmol) の CH₃CN 溶液 (4 mL) を Mn(OAc)₃·2H₂O (0.232 g, 1.0 mmol) の CH₃CN 溶液 (4 mL) に加えると、茶色に懸濁した。その懸濁液に (*n*-Bu₄N)(OAc) (120 mg, 0.40 mmol) の CH₃CN 溶液 (2 mL) を加え、60 °C に加熱すると、クリアーな溶液となった。この溶液を室温に戻し、NEt₃ (28 μL, 0.2 mmol) / CH₃CN 溶液 0.4 mL を加えた。この溶液にドライアイスの昇華により発生する二酸化炭素を直接反応溶液に約 1 分間吹き込むと、黄色溶液となった。その溶液に、Ph₄PBr (251 mg, 0.6 mmol) の CH₃CN 溶液 2 mL を加え、ジエチルエーテル (~12 mL) を反応溶液に静かに加え、-40 °C の冷凍庫にて数日放置すると、褐色柱状結晶が得られた。この錯体は分解を避けるため、CO₂ を満たしたシュレンク管を使用し -40 °C で保存した。

Yield: 0.509 g (65%). Anal. Calcd for C₄₀H_{38.5}MnN_{2.5}O_{9.5}P: C, 60.65; H, 4.90; N, 4.42 %. Found: C, 60.43; H, 5.19; N, 4.64 %.

IR (KBr, cm⁻¹): 1637 (COO), 1571 (CO₃), 1591 (C=C), 1571 (CO₃), 1460 (CO₃), 1259 (CO₃) 1107 (PPh₄).

ESI-TOF/MS (acetonitrile): *m/z* = 387.0 [M]⁻.

UV-vis [*λ*_{max}/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹)] in acetonitrile at -40 °C: 225 nm (ε = 10000 M⁻¹ cm⁻¹), 269 nm (ε = 3400 M⁻¹ cm⁻¹), and 310 nm (ε = 620 M⁻¹ cm⁻¹).

物理化学的測定

2 章と重複する部分は、省略する。

低温の電子スペクトルは、Otsuka Electronics optical fiber attachment を使用して Otsuka Electronics photodiode array spectrometer MCPD-2000 もしくは MCPD-3700 で測定した。JASCO Ubest-50 を用いて [Cu(en)₂](ClO₄)₂ (*ν*_{max} = 18300 cm⁻¹, ε = 62.7 M⁻¹ cm⁻¹) 水溶液の吸光度を測定し、比較することで光路長を求めた。MCPD-2000, MCPD-3700 で錯体溶液の吸光度を測定する際は、20–30 mL の三口フラスコを用い、中央の口にガラスファイバーを差し込み使用した。低温下での測定の際は、低温恒温槽 EYELA low temperature pairstirrer PSL-1800 を用いて溶液全体が恒温槽内の液面以下になるように浸し行った。室温電子スペクトル測定は、島津 Multispec-1500, MCPD-2000, および MCPD-3700 で測定した。25 °C, CO₂ 下における **5-O₂C(O)O** の自己分解の測定の際は、J. Young バルブ付

き測定セル (石英) を用いて, 測定溶媒の蒸発を防いだ.

共鳴ラマンスペクトルの測定は, 兵庫県立大学 小倉尚志先生の研究室で測定させて頂いた. 1 m-single polychromator (Model MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku) を液体窒素で冷やし, CCD detector (LN/CCD-1100-PB, Roper Scientific) を用いて測定した. 514.5 nm の励起波長は Ar⁺ laser (Model 2017 Spectra Physics) を使用した. サンプルポイントでのレーザーパワーは, 514.5 nm の励起波長で 30 mW である. セルは液体窒素で冷却したクライオスタット中で -40 °C に保ち 1000 cps で高速回転させた. ラマンシフトはインデンにより補正し, ラマンシフトの誤差は $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ である.

¹H NMR の測定は JEOL JNM-LA 400 分光計を使用した. 測定には溶媒として CDCl₃ を使用した. 酸化された配位子の同定には溶媒として D₂O を用いた. 内部標準には TMS (tetramethylsilane) もしくは DSS (sodium 3-(trimethylsilyl)-1-propanesulfonate) を用いた.

EPR スペクトルの測定は, 岡崎共同研究機構統合バイオ 田中晃二先生 (現: 京都大学) の研究室で測定させて頂いた. 測定は VT 装置を取り付けた JEOL X-band spectrometer (JES-RE1XE) を用いて, マイクロ波の飽和しない条件下で行った. モジュレーションの大きさは, スペクトルの分解能とシグナル・ノイズ比が最大になるように最適化した. *g* 値は Mn²⁺ マーカーで補正した.

X 線結晶構造解析

測定方法は 2 章に記載したため省略する. **5-CO₃**, **5-O₂C(O)O** および **6-CO₃** の結晶学データは Table S3-1 から Table S3-2 に, 原子座標および *Biso/Beq* はそれぞれ, Table S3-3 に記載した.

鉄イオン濃度の定量

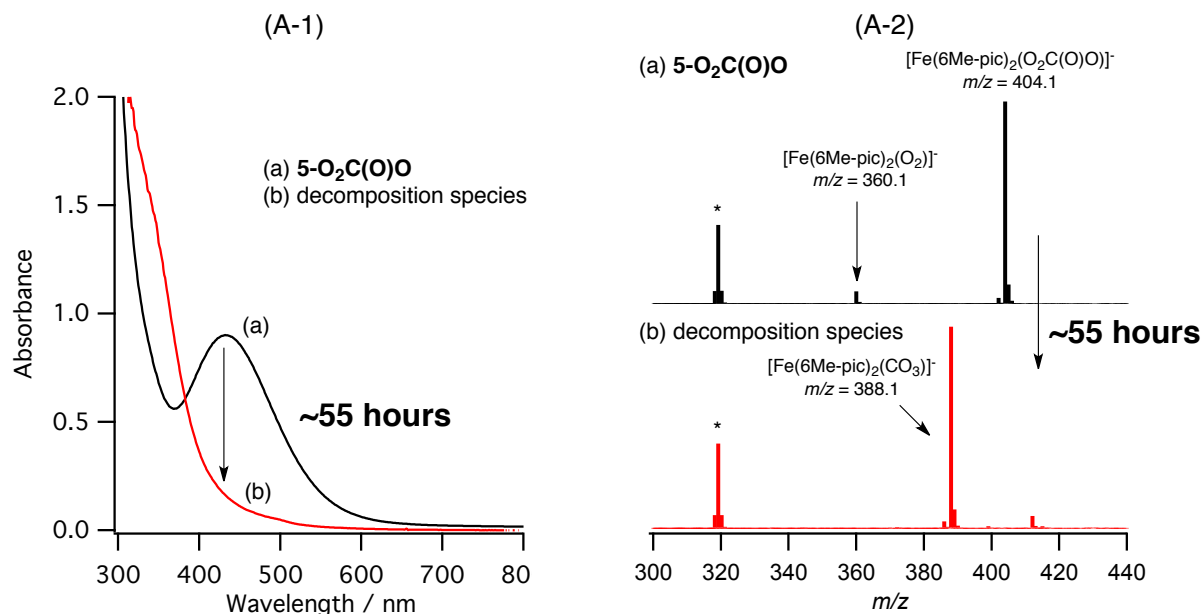
2 章に記載したため, 省略する.

速度論的測定

自己分解反応

窒素雰囲気下で 25 mL 三口梨型フラスコにアセトニトリル 10 mL をトランスファーし， $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 20 分間冷却後，ブランク測定を行った．**5-O₂C(O)O** を溶かした stock solution から 1 mL ずつマイクロピペットで採り，三口梨型フラスコに加え，吸光度が 0.6 程度になるまで加えた．432 nm における **5-O₂C(O)O** の吸収極大の減衰を電子スペクトルで追跡した．

(A) Thermal decomposition of **5-O₂C(O)O** under CO₂ at 25 °C



(B) Thermal decomposition of **5-O₂C(O)O** under N₂ at 25 °C

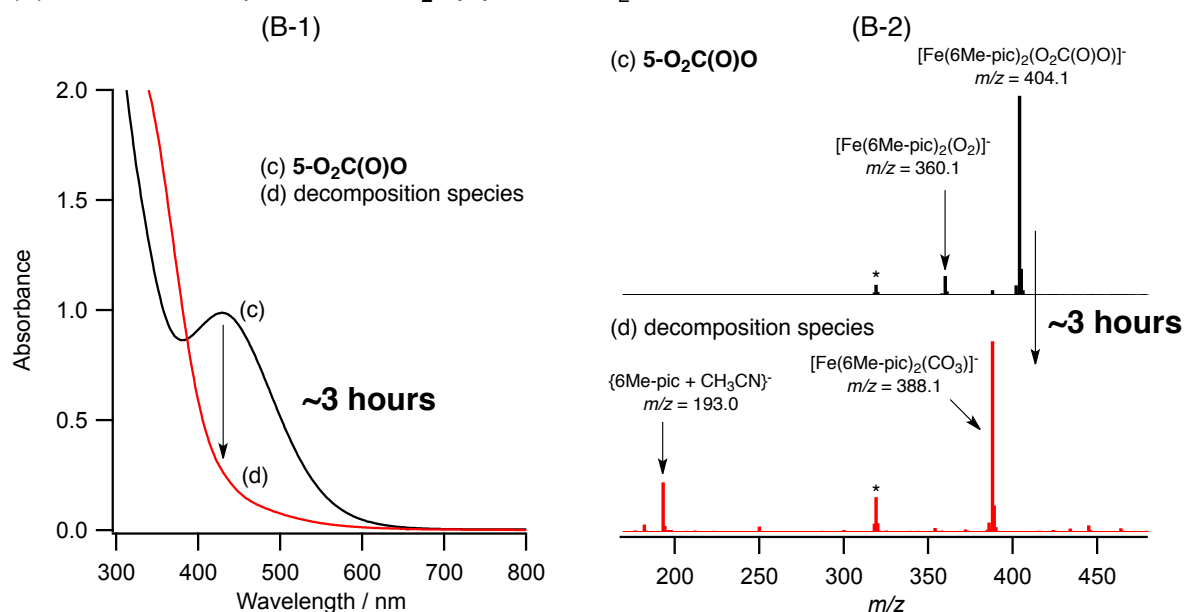


Figure S3-1. (A) Thermal decomposition of **5-O₂C(O)O** in acetonitrile at 25 °C under CO₂; (A-1) Electronic spectra of (a) **5-O₂C(O)O** and (b) its decomposition species. (A-2) ESI-TOF/MS spectral change showing thermal decomposition of **5-O₂C(O)O** under the same conditions given in (A-1). (B) Thermal decomposition of **5-O₂C(O)O** in acetonitrile at 25 °C under N₂; (B-1) Electronic spectra of (c) **5-O₂C(O)O** and (d) its decomposition species. (B-2) ESI-TOF/MS spectral change showing thermal decomposition of **5-O₂C(O)O** under the same conditions given in (B-1).

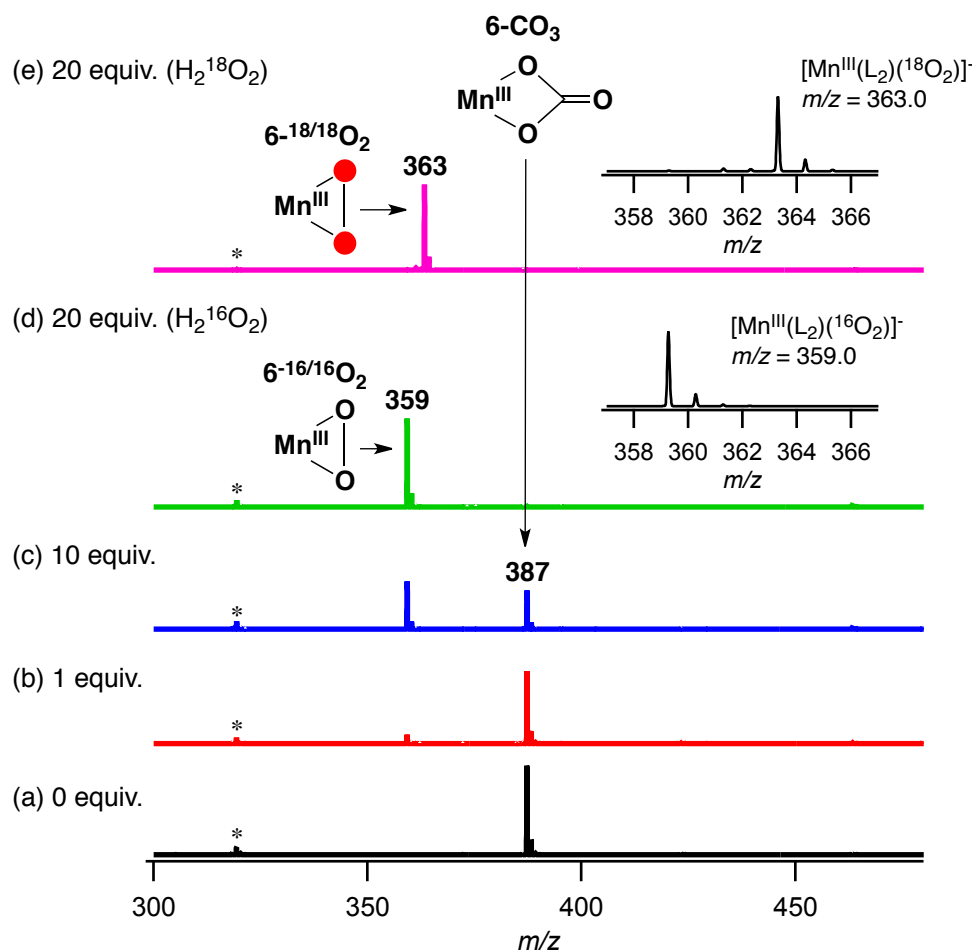


Figure S3-2. ESI-TOF/MS spectral change showing the formation of $[\text{Mn}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2)]^-$ (**6-O₂**, $m/z = 359$) in the reaction of $[\text{Mn}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**6-CO₃**, $m/z = 387$) with 2% H_2O_2 (31 mM) prepared by dilution of 30% H_2O_2 in acetonitrile at 25 °C: (a) 0 equiv. of H_2O_2 (black), (b) 1 equiv. of H_2O_2 (red), (c) 10 equiv. of H_2O_2 (blue), (d) 20 equiv. of H_2O_2 (green) and (e) 20 equiv. of $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (pink). The asterisk denotes the peak for $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ anion used as an internal standard. Insets show isotope the distribution patterns of $6\text{-}^{16/16}\text{O}_2$ and $6\text{-}^{18/18}\text{O}_2$.

Table S3-1. Crystallographic data for (Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(CO₃)]·H₂O·CH₃CN (**5-CO₃**), (Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]·4H₂O (**5-O₂C(O)O**), and (Ph₄P)[Mn(6Me-pic)₂(CO₃)][−]·H₂O·CH₃CN (**6-CO₃**)

	5-CO₃	5-O₂C(O)O	6-CO₃
Empirical Formula	C ₄₁ H ₃₇ FeN ₃ O ₈ P	C ₃₉ H ₄₀ FeN ₂ O ₁₂ P	C ₄₁ H ₃₇ MnN ₃ O ₈ P
Formula Weight	786.55	815.57	785.67
Crystal Color	yellow	orange-red	red-brown
Crystal Size, mm ³	0.35 × 0.25 × 0.08	0.25 × 0.16 × 0.04	0.35 × 0.10 × 0.03
Crystal System	triclinic	triclinic	triclinic
<i>a</i> , Å	10.762(3)	9.428(2)	7.584(3)
<i>b</i> , Å	12.720(3)	14.028(3)	15.178(6)
<i>c</i> , Å	15.280(4)	16.102(4)	17.283(6)
α , deg	106.184(4)	72.10(2)	108.057(8)
β , deg	107.985(4)	87.53(2)	92.713(7)
γ , deg	97.243(4)	71.13(2)	98.236(6)
<i>V</i> , Å ³	1858.4(8)	1913.8(8)	1863(1)
Space Group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>Z</i> value	2	2	2
<i>D</i> _{calc} , g/cm ³	1.406	1.415	1.400
2 θ _{max} , deg	51.0	55.0	55.0
<i>F</i> ₀₀₀	818.00	850.00	816.00
μ (MoK α), cm ^{−1}	5.07	5.01	4.55
λ (MoK α), Å	0.71073	0.71073	0.71073
Temperature, °C	−150.0	−150.0	−150.0
No. of reflections measured: total	17620	14568	8289
No. of Observations	6775	5526	5463
No. Variables	498	496	487
Residuals:	<i>R</i> 1 ^a = 0.0425	<i>R</i> ^b = 0.048	<i>R</i> ^b = 0.054

	$wR2^a = 0.1163$	$Rw^b = 0.069$	$Rw^b = 0.063$
Goodness of Fit Indicator	1.05	1.15	1.09
Maximum peak, $e^-/\text{\AA}^{-3}$	0.58	1.46	0.53
Minimum peak, $e^-/\text{\AA}^{-3}$	-0.46	-0.51	-0.48

^[a] $R1 = \Sigma||F_O| - |F_C||/\Sigma|F_O|$ ($I > 2\sigma(I)$). $wR2 = [\Sigma(w(F_O^2 - F_C^2)^2)/\Sigma(w(F_O^2)^2)]^{1/2}$ (all data).

$w = 1/[\sigma^2(F_O)^2 + (0.0657p)^2 + 1.2040p]$ ($p = (F_O^2 + 2F_C^2)/3$)⁻¹ for **5-CO₃**)

^[b] $R = \Sigma||F_O| - |F_C||/\Sigma|F_O|$. $R_w = [(\Sigma w(|F_O| - |F_C|)^2/\Sigma w F_O^2)]^{1/2}$

$w = 1/[\sigma^2(F_O)] = [\sigma_c^2(F_O) + p^2 F_O^2/4]$ ⁻¹ ($p = 0.0860$ for **5-O₂C(O)O**, and $p = 0.0500$ for **6-CO₃**)

Table S3-2. Selected bond distances (Å) and angles (deg) of (Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(CO₃)]·H₂O·CH₃CN (**5-CO₃**), (Ph₄P)[Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]·4H₂O (**5-O₂C(O)O**), and (Ph₄P)[Mn-(6Me-pic)₂(CO₃)]·H₂O·CH₃CN (**6-CO₃**)

5-CO₃		5-O₂C(O)O		6-CO₃	
<u>Distances (Å)</u>		<u>Distances (Å)</u>		<u>Distances (Å)</u>	
Fe1–O1	2.019(2)	Fe1–O1	1.923(3)	Mn1–O1	1.940(3)
Fe1–O2	1.979(2)	Fe1–O3	1.995(2)	Mn1–O3	1.936(3)
Fe1–O4	1.970(2)	Fe1–O5	2.001(3)	Mn1–O5	1.934(3)
Fe1–O6	2.004(2)	Fe1–O7	1.992(3)	Mn1–O6	1.921(3)
Fe1–N1	2.156(2)	Fe1–N1	2.175(3)	Mn1–N1	2.302(3)
Fe1–N2	2.176(2)	Fe1–N2	2.211(3)	Mn1–N2	2.301(3)
		O1–O2	1.457(4)		
<u>Angles (deg)</u>		<u>Angles (deg)</u>		<u>Angles (deg)</u>	
O1–Fe1–O2	65.72(6)	O1–Fe1–O3	79.9(1)	O1–Mn1–O3	102.0(1)
O1–Fe1–O4	94.78(6)	O1–Fe1–O5	168.2(1)	O1–Mn1–O5	95.2(1)
O1–Fe1–O6	156.81(6)	O1–Fe1–O7	90.6(1)	O1–Mn1–O6	163.3(1)
O1–Fe1–N1	96.88(7)	O1–Fe1–N1	106.2(1)	O1–Mn1–N1	77.1(1)
O1–Fe1–N2	101.12(6)	O1–Fe1–N2	91.5(1)	O1–Mn1–N2	87.8(1)
O2–Fe1–O4	159.96(6)	O3–Fe1–O5	89.3(1)	O3–Mn1–O5	162.7(1)
O2–Fe1–O6	91.39(6)	O3–Fe1–O7	169.1(1)	O3–Mn1–O6	94.6(1)
O2–Fe1–N1	97.96(7)	O3–Fe1–N1	88.95(10)	O3–Mn1–N1	83.4(1)
O2–Fe1–N2	99.18(7)	O3–Fe1–N2	107.3(1)	O3–Mn1–N2	77.1(1)
O4–Fe1–O6	108.32(6)	O5–Fe1–O7	100.5(1)	O5–Mn1–O6	68.2(1)
O4–Fe1–N1	79.04(9)	O5–Fe1–N1	78.2(1)	O5–Mn1–N1	99.1(1)
O4–Fe1–N2	88.75(7)	O5–Fe1–N2	87.1(1)	O5–Mn1–N2	105.3(1)
O6–Fe–N1	89.61(7)	O7–Fe–N1	88.48(10)	O6–Mn1–N1	106.1(1)
O6–Fe–N2	78.02(6)	O7–Fe–N2	78.2(1)	O6–Mn1–N2	95.1(1)
N1–Fe–N2	159.03(7)	N1–Fe–N2	158.0(1)	N1–Mn1–N2	152.3(1)

Fe1–O1–C1	90.79(12)	Fe–O1–O2	114.1(2)	Mn1–O5–C15	91.3(2)
Fe1–O2–C1	92.59(12)	O1–O2–C1	112.7(3)	Mn1–O6–C15	91.7(2)

Table S3-3. Results of ^{18}O -labeling studies for the reaction with *cis*-cyclooctene by **5-O₂C(O)O** in CH₃CN at 25 °C

Conditions [*]	<u>Oxide-$^{18}\text{O}\%$^b</u>			<u><i>cis</i>-Diol-$^{18}\text{O}\%$^c</u>			
	Yields ^a	^{16}O	^{18}O	Yields ^a	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
<u>5-CO₃^d</u>							
CO ₂ + H ₂ $^{18}\text{O}_2$	13	98	2	11	98	2	0
N ₂ + H ₂ $^{18}\text{O}_2$	4	63	37	22	19	42	39
<u>5-O₂C(O)O</u>							
CO ₂ + $^{18}\text{O}_2$ ^e	132	21	79	9.1	100	0	0

^{*}Reaction times are for 40 hours (for CO₂ + H₂ $^{18}\text{O}_2$ conditions or CO₂ + $^{18}\text{O}_2$ conditions), or for 2 hours (for N₂ + H₂ $^{18}\text{O}_2$ conditions). ^aYields of oxidation products are based on **5-O₂C(O)O** (All experiments were run at least in duplicate). ^bOxide- $^{18}\text{O}\%$ = percentage of ^{18}O -incorporation into cyclooctene oxide ^c*cis*-Diol- $^{18}\text{O}\%$ = percentage of ^{18}O -incorporation into *cis*-1,2-cyclooctanediol; $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ = *cis*- $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -diol, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ = *cis*- $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -diol, and $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ = *cis*- $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ -diol ^d These experiments were performed by the reaction of **5-CO₃** with 1 equiv of H₂ $^{18}\text{O}_2$. ^eAddition of 5 mL of ^{18}O -labeled dioxygen.

Table S3-4. Oxidation of cyclooctene by the reaction of **5-CO₃** and **6-CO₃** (~1 mM) with 1 equiv. of H₂O₂ in acetonitrile at 25 °C under CO₂ ^a

	Diol ^b	Oxide ^c	1-One ^d	D:E ^e
5-CO₃	11	13	trace	1 : 1.2
6-CO₃	n.d. ^f	13	trace	—

^aYields of oxidation products are based on **5-CO₃** and **6-CO₃** (All experiments were run at least in duplicate). Reaction time is for 40 hours.

^bDiol = *cis*-1,2-cyclooctanediol ^cOxide = cyclooctene oxide ^d1-One = 2-cycloocten-1-one ^eD:E = the ratio of *cis*-diol product to epoxide product ^fn.d. = not detected

References

- (1) a) L. Que Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607-2624. b) E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S. -K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y. -S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235-349. c) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que Jr, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- (2) a) B. Kauppi, K. Lee, E. Carredano, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Structure* **1998**, *6*, 571-586. b) A. Karlsson, J. V. Parales, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Science* **2003**, *299*, 1039-1042.
- (3) E. Eichhorn, J. R. Van Der Ploeg, M. A. Kertesz, T. Leisinger, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 23031-23036.
- (4) a) J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Jr. Bollinger, C. Krebs, *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497-7508. b) D. A. Proshlyakov, T. F. Henshaw, G. R. Monterosso, M. J. Ryle, R. P. Hausinger, *J Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1022-1023.
- (5) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- (6) a) V. Purpero, G. R. Moran, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 587-601. b) J. M. Bollinger, Jr., J. C. Price, L. M. Hoffart, E. W. Barr, C. Krebs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *12*, 4245-4254.
- (7) A. Karlsson, J. V. Parales, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Science* **2003**, *299*, 1039-1042.
- (8) E. V. Bakhmutva-Albert, H. Yao, D. E. Denevan, D. E. Richardson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11287-11296.
- (9) H. Yao, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3220-3221.
- (10) B. Balagam, D. E. Richardson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1173-1178.
- (11) a) H. Yao, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6211-6221. b) D. A. Bennett, H. Yao, D. E. Richardson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2996-3001. c) D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank, D. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1729-1739.
- (12) a) D. F. Trindade, G. Cerchiaro, O. Augusto, *Chem. Res. Toxicol.* **2006**, *19*, 1475-1482. b) C. A. S. Regino, D. E. Richardson, *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360*, 3971-3977.
- (13) a) B. S. Lane, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2933-2934. b) B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946-11954.

- (14) a) M. Schappacher, R. Weiss, R. Montiel-Montoya, A. Trautwein, A. Tabard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3736–3738. b) R. Weiss, M. Schappacher, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1189–1190.
- (15) a) K. Hashimoto, S. Nagatomo, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Maeda, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1202–1205. b) H. Furutachi, K. Hashimoto, S. Nagatomo, T. Endo, S. Fujinami, Y. Watanabe, T. Kitagawa, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4550–4551.
- (16) a) P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5873–5878. b) C. Dibugno, M. Pasquali, *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *149*, 19–20. c) Y. Wakatsuki, M. Maniwa, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4204–4208. d) P. P. Paul, Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5322–5332. e) I. Sanyal, K. D. Karlin, R. W. Strange, N. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11259–11270. f) M. Aresta, I. Tommasi, E. Quaranta, C. Fragale, J. Mascetti, M. Tranquille, F. Galan, M. Fouassier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4254–4260. g) M. Yamashita, K. Goto, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7294–7295. h) A. Wada, S. Yamaguchi, K. Jitsukawa, H. Masuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5698–5701.
- (17) Abbreviations used: qn, quinaldinate; 6Me-pic, 6-methylpicolinate; DBU, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; 6Me₂-BPP, *N,N*-bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)-3-amino-propionate; 6Me₃-TPA, tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine; ^{Me,Me}Pytacn, *N,N'*-dimethyl-*N''*-(6-methyl-2-pyridylmethyl)triazacyclononane; 6Me₂-BPMEN, *N,N'*-bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)-*N,N'*-dimethyl-1,2-diaminoethane.
- (18) We also attempted to prepare [Mn(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)][−] (**6-O₂C(O)O**) because manganese salts show the highest activity among epoxidation of olefins by combination of HCO₄[−] with transition metal salts.^{6b} ESI-TOF/MS study revealed that, unlike **5-CO₃**, the reaction of [Mn(6Me-pic)₂(CO₃)][−] (**6-CO₃**)¹⁵ with 1 equiv. of H₂O₂ in acetonitrile at −40 °C under CO₂ did not generate the peroxocarbonate species **6-O₂C(O)O**, whereas a peroxo species [Mn(6Me-pic)₂(O₂)][−] (**6-O₂**) was detected upon addition of 20 equiv. of H₂O₂ to the solution of **6-CO₃** (see Figure S10). This reactivity is in contrast to that of **5-CO₃**. Thus, it is obvious that the metal ion plays a critical role in the formation of peroxocarbonate species in this system,

although the origin of such a difference remains unclear. Unfortunately, **6-O₂** was not isolated at -40 °C in this study.

- (19) The crystal structure of **6-CO₃** was also determined by X-ray crystallography (Figure S1).
- (20) Peroxo-iron(III) species $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2)]^-$ (**5-O₂**) has been detected only under ESI-TOF/MS spectrometry conditions.
- (21) Oxidation of cyclooctene by **5-CO₃** or **6-CO₃** with 1 equiv. of H₂O₂ under similar conditions was also carried out (see Table S3-1)
- (22) Analogous reactions run under CO₂ + O₂ or O₂ showed smaller D/E ratios (1:15 under CO₂ + O₂ and 1.1:1 under O₂) because a larger amount of epoxide was formed to some extent via O₂ trapping of carbon centered radical intermediate derived from H-atom abstraction of cyclooctene, where the yields of 2-cycloocten-1-one were increased (~6%). This results were supported by ¹⁸O labeling studies, which indicated that all the oxygen percent in the increased epoxide and 2-cycloocten-1-one derives from O₂.
- (23) X. Zhang, H. Furutachi, T. Tojo, T. Tsugawa, S. Fujinami, T. Sakurai, M. Suzuki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 515–517.
- (24) a) K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3026–3035. b) K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 672–679.
- (25) a) A. Company, L. Gómez, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5727–5731. b) I. Part, A. Company, T. Corona, T. Parella, X. Ribas, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9229–9244.
- (26) a) J. Annaraj, Y. Suh, M. S. Seo, S. O. Kim, W. Nam, *Chem. Commun.* **2005**, 4529–4531. b) J. Cho, S. Jeon, S. A. Wilson, L. V. Liu, E. A. Kang, J. J. Braymer, M. H. Lim, B. Hedson, K. O. Hodgson, J. S. Valentine, E. I. Solomon, W. Nam, *Nature* **2011**, *478*, 502–505. c) J. Cho, R. Sarangi, W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1321–1330.
- (27) The higher yields of benzaldehyde (~20%) were obtained in analogous reactions run under CO₂ + O₂ or O₂, indicating that benzaldehyde was formed to some extent via O₂ trapping of longer lived benzyl radical derived from H-atom abstraction of toluene.

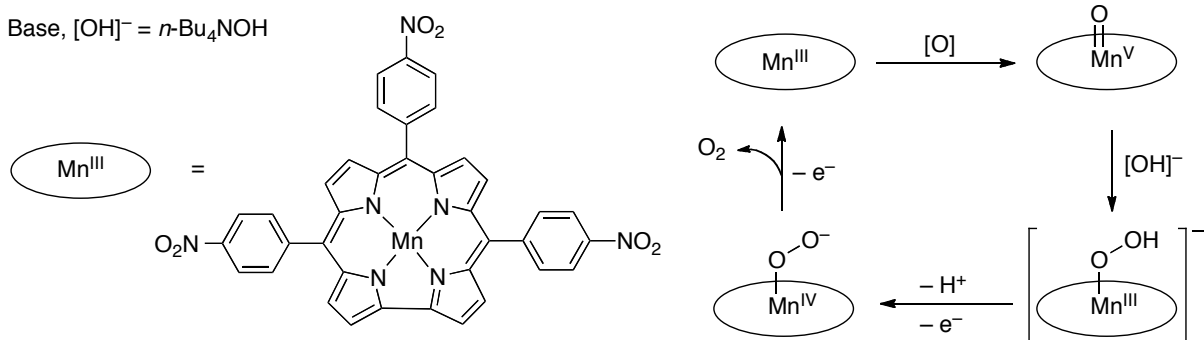
第 4 章. O-O 結合の生成による単核および二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成

4.1. 序論

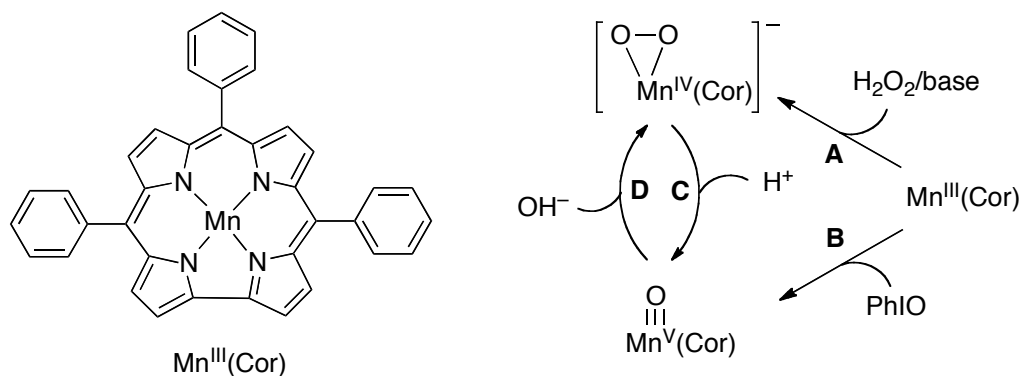
金属錯体による O-O 結合の開裂と再生は、生体系の酸化酵素で見られる酸素分子の活性化 (O-O 結合の開裂) や光合成で見られる水の酸化反応 (O-O 結合の再生) における重要なキーステップである. 2 章および 3 章では、非ヘム型二核および単核酸化酵素の機能モデルとなる二核鉄(III)および単核鉄(III)ペルオキシ錯体の O-O 結合の活性化 (開裂) や酸化反応性について述べてきたが、本章では、O-O 結合の再生によるこれら二核鉄(III)および単核鉄(III)ペルオキシ錯体の生成に関する研究について述べる. 光合成系 II (photosystem II (PS II)) 中の酸素発生中心 (Oxygen Evolution Center, OEC) では、カルシウムイオンを含む四核マンガノクラスターが水を酸化して、O-O 結合を生成し、酸素分子を作り出すことが知られている¹. その過程では、Mn(V)オキシ中間体が、O-O 結合の生成における活性種として示唆されている². 近年、環境やエネルギー問題に関連して、人工光合成を目指した研究が盛んに行われており、人工光合成系を構築する上でも、金属錯体による O-O 結合生成は重要な研究課題である. 近年、Gao らは Mn(V)オキシコロール錯体と水酸化物イオンの反応が酸素発生を起こすことを報告した (Scheme 4-1)³. この反応系における O-O 結合の生成は、Mn(V)オキシ部分への水酸化物イオンの求核的な攻撃を経由し起こると提案されている. また、Nam らは、Gao らと類似した Mn(V)オキシコロール錯体を用いて、マンガネルペルオキシ錯体とオキシコロール錯体の可逆的な変換に成功している (Scheme 4-2)⁴.

Oxidant, [O] = *t*-BuOOH

Base, [OH]⁻ = *n*-Bu₄NOH

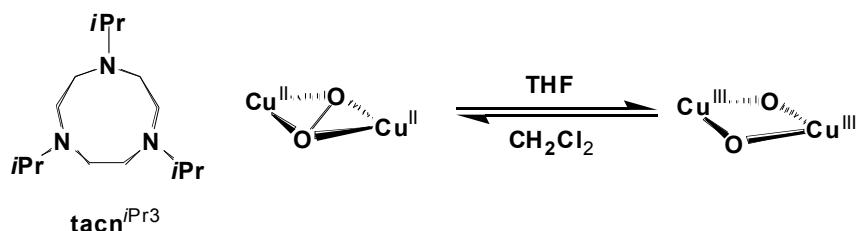


Scheme 4-1. Possible mechanism of oxygen evolution cycle proposed by Gao.



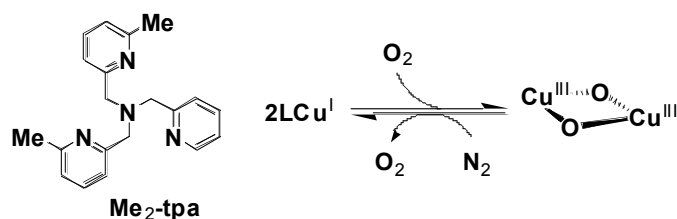
Scheme 4-2. The first example of a reversible conversion between manganese-peroxo and -oxo corrole complexes via O–O bond cleavage and formation processes.

Cu 錯体に関しては，Tolman らが，環状三座配位子 tacn^{Bn3} (1,4,7-benzyl-1,4,7-triazacyclononane) を用いて， $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ 二核銅(II)錯体と O–O 結合が開裂した高原子価 $\text{bis}(\mu\text{-oxo})$ 二核銅(III)錯体との溶媒効果による可逆的変換に成功している⁵ (Scheme 4-3).



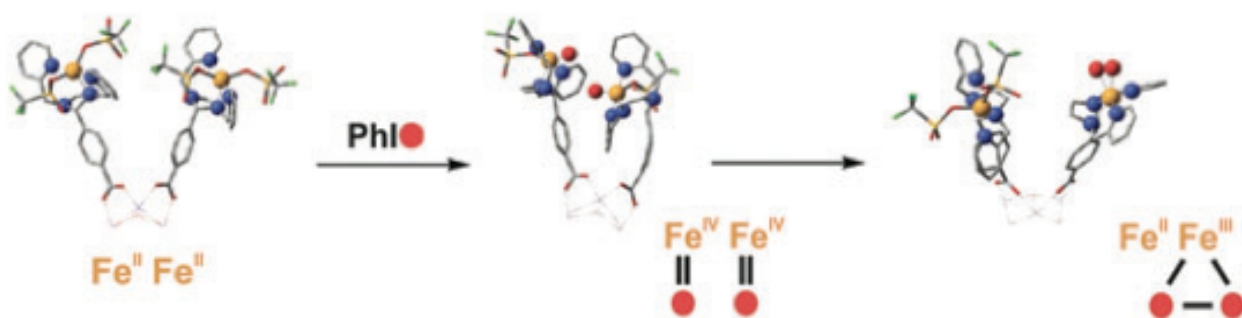
Scheme 4-3. Interconversion between a $(\mu\text{-}h^2\text{:}h^2\text{-peroxo})$ dicopper(II) complex and a high valent $\text{bis}(\mu\text{-oxo})$ dicopper(III) complex.

また当研究室の Hayashi らは， $\text{Me}_2\text{-tpa}$ ($\text{bis}(6\text{-methyl-2-pyridylmethyl})\text{-(2-pyridylmethyl)-amine}$) を用いて，銅(I)錯体と $\text{bis}(\mu\text{-oxo})$ 二核銅(III)錯体の平衡を見出し，酸素分子の可逆的四電子酸化還元成功している⁶。これは，酸素分子の可逆的四電子酸化還元を制御した初めての例である (Scheme 4-4)。また，当研究室の Mizuno らは， $\text{Me}_2\text{-tpa}$ のピリジルメチル基をピリジルエチル基に変換することで，可逆的四電子酸化還元の精密制御を行っている⁷。

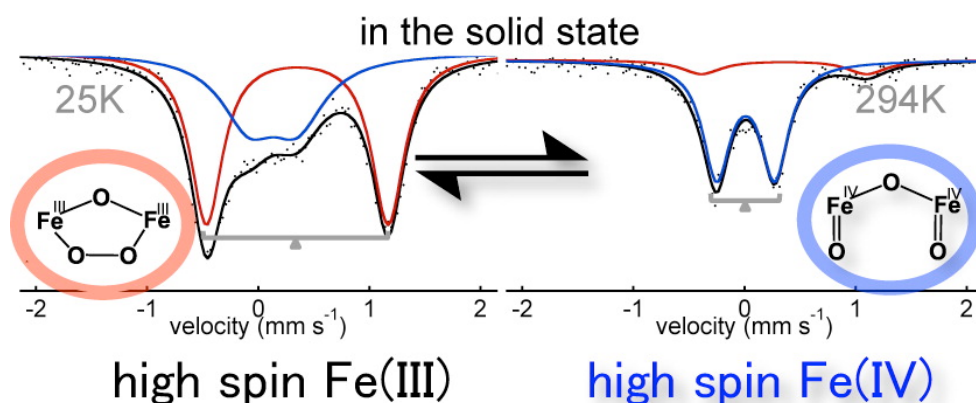


Scheme 4-4. Equilibrium between a copper(I) complex and a bis(*m*-oxo)dicopper(III) complex with Me₂-tpa.

Fe 錯体に関しては、前の章で述べたように Hashimoto や本研究で新規に合成した単核鉄(III)過炭酸錯体 ([Fe(qn)₂(O₂C(O)O)]⁻, [Fe(6Me-pic)₂(O₂C(O)O)]⁻) が、鉄ペルオキシ錯体としては初めて、可逆的な O–O 結合の開裂と再生を示すことを報告している⁸。また、最近 Ray らは、六核 Fe(II)錯体と iodosobenzene (iodosylbenzene) との反応により Fe-superoxo 種が生成することを報告している (Scheme 4-5)⁹。さらに、Kodera らは (μ-oxo)(μ-peroxo) 二核鉄(III)錯体と (μ-oxo)dioxo 二核鉄(IV)錯体の間の固体状態における可逆的な O–O 結合の開裂と再生を報告している (Scheme 4-6)¹⁰。



Scheme 4-5. Radical coupling O–O bond formation mediated by a polynuclear Fe(II) complex (only two iron centers shown for simplicity) in presence of iodosobenzene (Kundu *et al.*, 2012).



Scheme 4-6. Transformation of $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{OH}_2)_2(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_4$ to $(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-peroxo})\text{diiron(III)}$ complex and $(\mu\text{-oxo})\text{dioxodiiron(IV)}$ complex (Kodera *et al.*, 2012).

このように、O–O 結合の生成反応 (酸素分子の発生やペルオキシ種の生成) は様々な遷移金属錯体により達成されているが、これらは一般的に強力な酸化剤である *m*CPBA, iodosobenzene, CAN などを用いて、高原子価オキシ種を生成させ、O–O 結合の生成を行っている。我々も先に述べたように O–O 結合生成に関する研究を行ってきたが、驚くべきことに、これらの強い酸化剤を必要としない $\text{Ph}_3\text{P=O}$ を用いて、O–O 結合の再生反応が起こることを見出した。本章では、 $\text{Ph}_3\text{P=O}$ を用いた O–O 結合の再生による $(\mu\text{-hydroxo})(\mu\text{-peroxo})$ 二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ および単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ の生成反応について述べる。

4.2. 結果と考察

4.2.1. 単核鉄(III)炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応による O–O 結合の生成反応

第 3 章で述べたように, 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) は O–O 結合の可逆的な開裂と再生を示す. その前駆体である単核鉄(III)炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応による O–O 結合の生成が起こるのかを UV-vis スペクトルを用いて調べた. **5-CO₃** と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ が反応し, **5-O₂C(O)O** が生成すれば, O–O 結合の生成が起こったことを示すことができる.

CH_3CN 中, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 下における **5-CO₃** と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応では, **5-O₂C(O)O** に帰属される素早い 432 nm の吸収の増加が見られ, 赤橙色を呈した. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ を 2 当量添加すると, **5-O₂C(O)O** が完全に生成し (Figure 4-1), そのスペクトルは, 先に示した過酸化水素との反応で得られたスペクトルと同じである (Figure 3-1, (a)). この結果は, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ の酸素原子と **5-CO₃** の 1 つの酸素原子が結合し, O–O 結合が生成したことを示唆している.

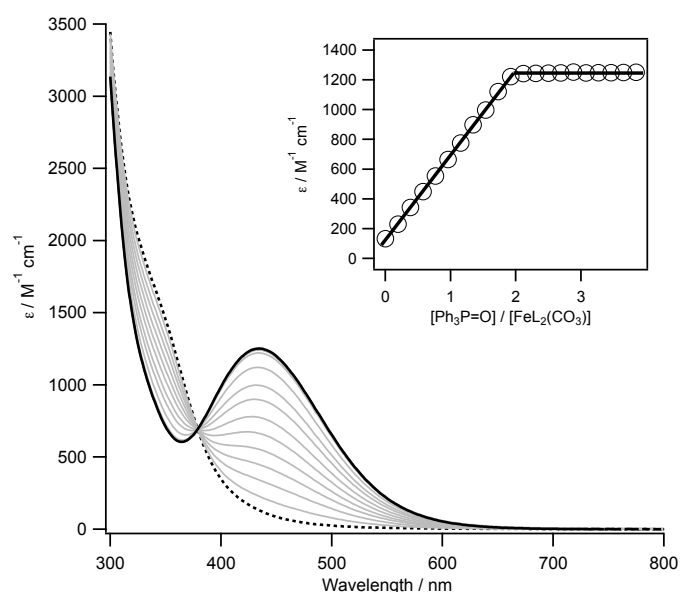


Figure 4-1. Electronic spectral change for the stepwise formation of $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) by addition of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ to an acetonitrile solution of $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) at $25\text{ }^\circ\text{C}$. Inset is the spectroscopic titration at 432 nm for the stepwise formation of **5-O₂C(O)O** by addition of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ to an acetonitrile solution of **5-CO₃** at $25\text{ }^\circ\text{C}$.

この変化を ESI-TOF/MS スペクトルにより追跡すると、**5-CO₃** に帰属される $m/z = 388.1$ のシグナルが、Ph₃P=O の添加により **5-O₂C(O)O** に帰属される $m/z = 404.1$ のシグナルへと変化することがわかった。したがって、ESI-TOF/MS 測定からも **5-CO₃** と Ph₃P=O の反応により **5-O₂C(O)O** が生成することが明らかとなった (Scheme 4-7).

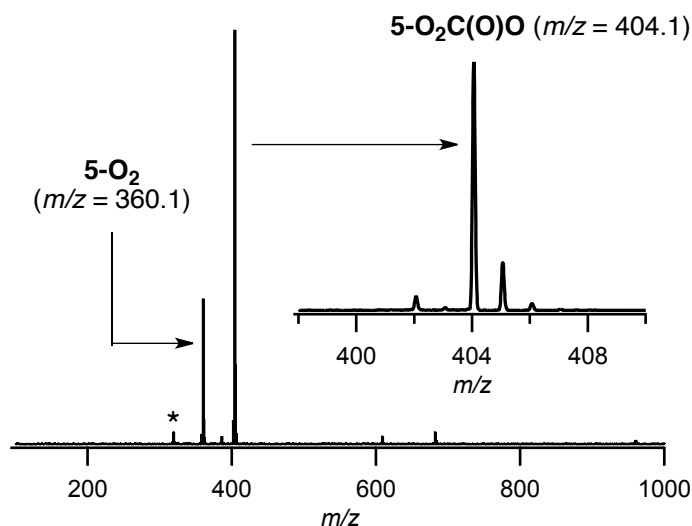
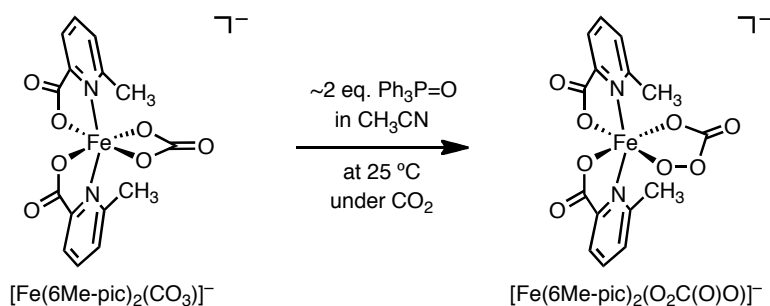


Figure 4-2. ESI-TOF/MS spectra of the reaction of **5-CO₃** with 2 equiv of Ph₃P=O in CH₃CN at 25 °C under CO₂. The asterisk denotes the peak for B(C₆H₅)₄⁻ union used as an internal standard ($m/z = 319.1$).



Scheme 4-7. The O–O bond formation by the reaction of **5-CO₃** with Ph₃P=O in CH₃CN at 25 °C under CO₂.

また同様な反応を、 CO_2 下、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で行った。 $25\text{ }^\circ\text{C}$ の場合と同様に、 432 nm の吸収の増加が見られたが、 **5-O₂C(O)O** を完全に生成するためには $\text{Ph}_3\text{P=O}$ が約 2.6 当量必要であった。 現段階では、 **5-CO₃** と $\text{Ph}_3\text{P=O}$ の反応により **5-O₂C(O)O** が生成する過程のメカニズムは明らかではないが、 今後、 $\text{Ph}_3\text{P=O}$ を ^{18}O ラベルした同位体ラベリング実験を行うことにより、 生成メカニズムの解明を行って行く予定である。

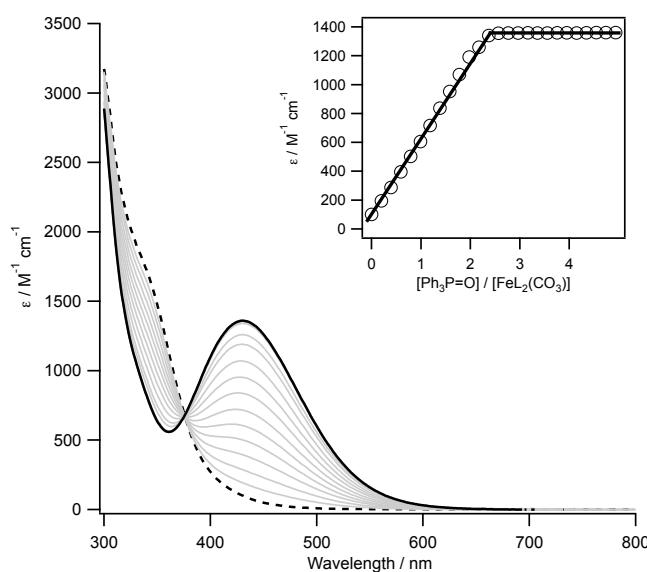


Figure 4-3. Electronic spectral change for the stepwise formation of $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) by addition of $\text{Ph}_3\text{P=O}$ to an acetonitrile solution of $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) at $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Inset is the spectroscopic titration at 432 nm for the stepwise formation of **5-O₂C(O)O** by addition of $\text{Ph}_3\text{P=O}$ to an acetonitrile solution of **5-CO₃** at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2. O-O 結合生成反応の添加剤の検討

この O-O 結合生成反応の反応特異性を調べるために、この反応が種々の酸化剤や有機試薬で起こるか検証した (Table 4-1). 有機試薬としては、チオアニソールの酸化により生成するメチルフェニルスルホキシド, cyclooctene の酸化により生成する cyclooctene oxide, および *cis*-stilbene の酸化により生成する *cis*-stilbene oxide など検討した. これらの有機酸化物は、触媒存在下で基質間の酸素原子移動反応を行う可能性があり¹¹, これらの有機酸化物が酸化剤として働き、還元生成物を与える可能性がある. 酸化剤としては, iodosylbenzene, pyridine *N*-oxide, および *m*CPBA を検討した.

(1) 有機試薬

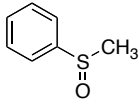
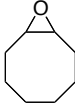
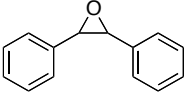
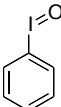
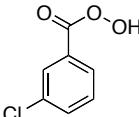
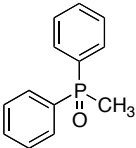
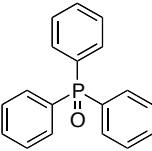
メチルフェニルスルホキシドと **5-CO₃** との反応では, 過剰に添加しても **5-O₂C(O)O** の吸収の増加は見られなかった. したがって, O-O 結合の生成は起こらないことがわかった. また, cyclooctene oxide や *cis*-stilbene oxide においても, メチルフェニルスルフィドと同様に反応が進行しなかった.

(2) 酸化剤

酸化剤である iodosylbenzene や pyridine *N*-oxide を添加したが, 過剰に加えても **5-O₂C(O)O** の生成は見られなかった. 一方, *m*CPBA との反応では, **5-CO₃** の CH₃CN 溶液が **5-O₂C(O)O** とよく似た橙色を呈したが, 直に分解が起こり黄色へと変化した. 吸収スペクトルの測定からも **5-O₂C(O)O** は生成していないと考えられる. 現在この吸収スペクトルの変化はよくわかっていないが, [Fe^{III}(6Me-pic)₂(*m*CPBA)] 錯体のような中間体が生成している可能性がある. 以上のように, 一般的な酸化剤と **5-CO₃** の反応では, **5-O₂C(O)O** は生成しないことがわかった.

次に, Ph₃P=O の 1 つのフェニル基をメチル基に変えた MePh₂P=O を使用しても同様な O-O 結合の生成反応が進行するのか検証した. **5-CO₃** と MePh₂P=O の反応では, 過剰に加えても **5-O₂C(O)O** の生成は見られなかった. 現在のところ, この生成反応に関しては不明な点が多いが, 以上の実験から, Ph₃P=O に選択的な反応であることが示された.

Table 4-1. The reaction of **5-CO₃** with several additive in CH₃CN at 25 °C

Entry	Additive	Results
1	 PhS(=O)Me	No reaction with the addition of excess amount
2	 Cyclooctene Oxide	No reaction with the addition of excess amount
3	 <i>cis</i> -Stilbene Oxide	No reaction with the addition of excess amount
4	 Iodosylbenzene	No reaction with the addition of excess amount
5	 <i>m</i> CPBA	Generation of the intermediate with the addition of 1 ~ 2 eq.
6	 Pyridin <i>N</i> -Oxide	No reaction with the addition of excess amount
7	 MePh ₂ P=O	No reaction with the addition of excess amount
8	 Ph ₃ P=O	Generation of 1-O₂C(O)O with the addition of 2 equiv.

4.2.3. 二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]^+$ (**1**) と $\text{Ph}_3\text{P=O}$ との反応による O–O 結合の生成反応

前述した $\text{Ph}_3\text{P=O}$ による O–O 結合の生成反応が、よくキャラクタライズされた二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})](\text{OTf})$ (**1**) との反応でも起こるのか検討した。CH₃CN 中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 、N₂ 下において **1** に $\text{Ph}_3\text{P=O}$ を添加すると、僅かに 640 nm 付近の吸収の増加が見られた (Figure 4-4 (A)). CH₃CN 中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 、N₂ 下における **1** と H₂O₂ の反応では、約 30 当量の添加で対応する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ (**2**) が生成する。したがって、この条件では $\text{Ph}_3\text{P=O}$ の添加によりペルオキシ錯体がほとんど生成していないと考えられる。そこで、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ に温度を上げることにより、この吸収が増大するか調べた。その結果、**1** は **2** と帰属される濃青色を呈するスペクトル変化を示し、約 25 当量の添加でスペクトルの変化は見られなくなった (Figure 4-4 (B)).

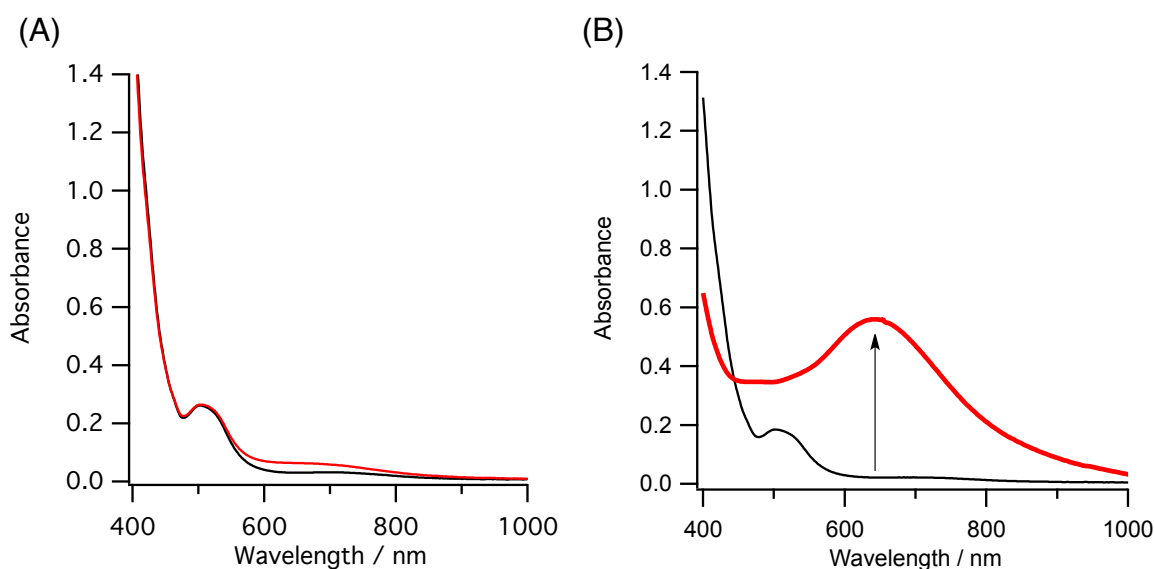
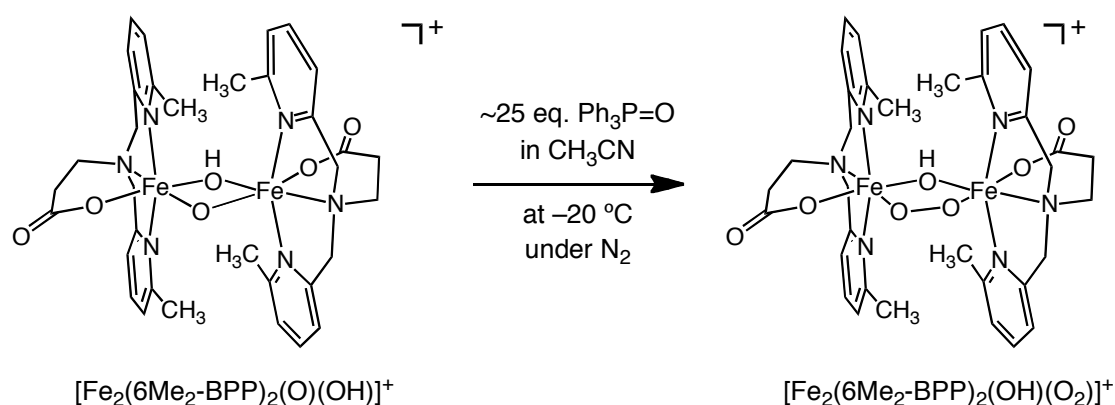


Figure 4-4. Electronic spectral change for the formation of $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\text{OH})(\text{O}_2)]^+$ (**2**) by addition of 25 equiv of $\text{Ph}_3\text{P=O}$ to an acetonitrile solution of $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\text{O})(\text{OH})]^+$ (**1**) (A) at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ and (B) at $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

したがって、単核鉄(III)錯体と同様に二核鉄(III)錯体においても $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ の添加による O-O 結合の生成が起こることが明らかとなった。この二核鉄錯体における変化が単核鉄(III)錯体と同様に、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ に特異的な反応か調べるために、**1** においても種々の有機酸化物および酸化剤を添加した。その結果、単核鉄(III)錯体と同様にこれらを添加しても **2** の生成は確認されなかった。したがって、二核鉄(III)錯体においても、O-O 結合の生成反応は $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ に選択的な反応であることが明らかとなった (Scheme 4-8)。



Scheme 4-8. The O-O bond formation by the reaction of **1** with $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ in CH_3CN at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ under N_2 .

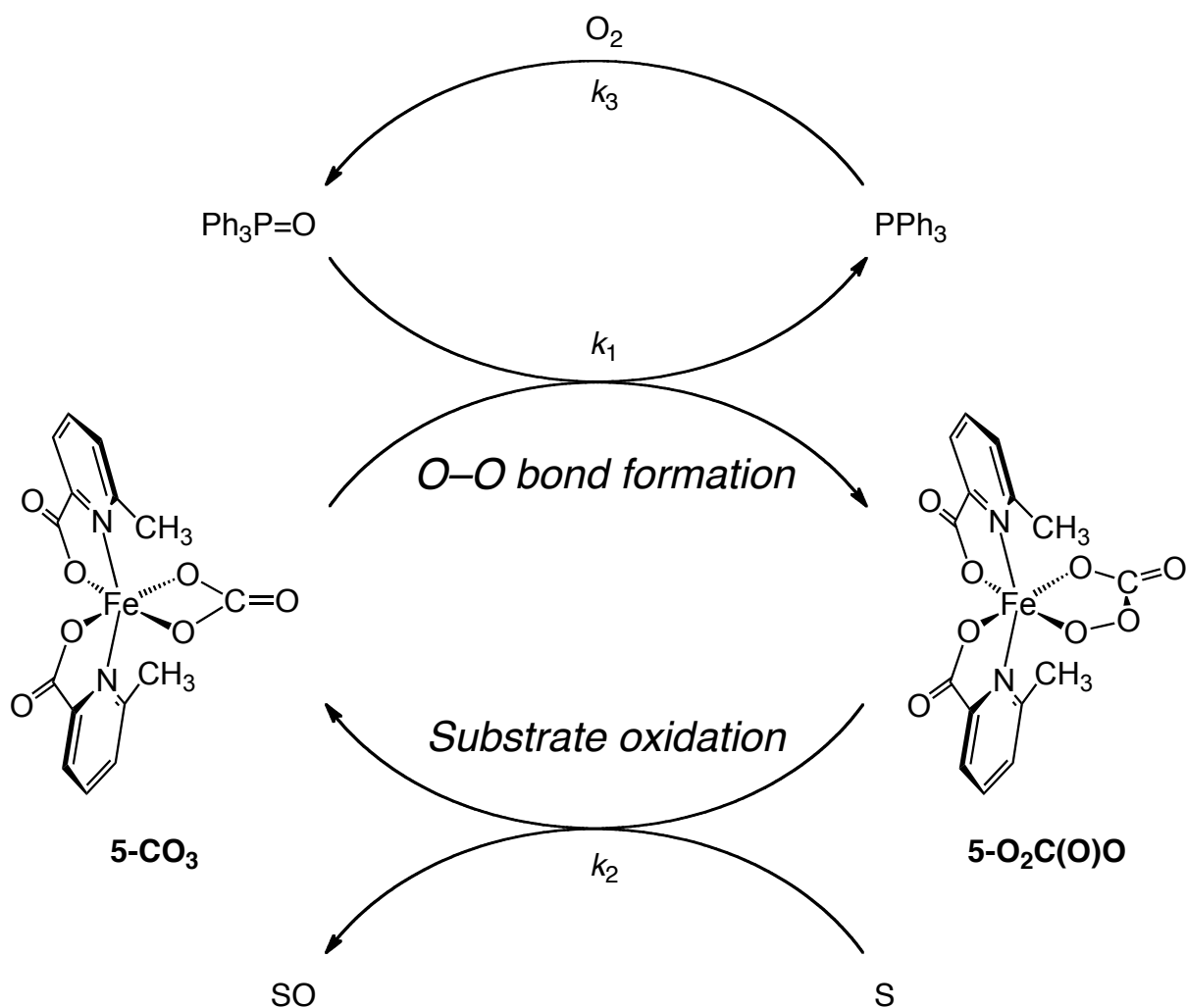
4.3. 結論

本研究では、強い酸化剤を必要としない $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ を用いて、 $\text{O}-\text{O}$ 結合の再生反応による単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) および $(\mu\text{-hydroxo})(\mu\text{-peroxo})$ 二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{6Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ (**2**) の生成を見出した。

またこの $\text{O}-\text{O}$ 結合の生成反応は、種々の酸化剤やスルホキシドなどの有機試薬を使用した場合には起こらないことがわかり、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ に選択的な反応であることが明らかとなった。さらに、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ の 1 つのフェニル基をメチル基に変えた $\text{MePh}_2\text{P}=\text{O}$ ではこの反応は起こらないことから、この $\text{O}-\text{O}$ 結合の生成にはホスフィン化合物の電子的効果が重要であることが示唆された。

現在、この $\text{O}-\text{O}$ 結合の生成反応に関する反応メカニズムについては不明な点が多いが、今後、同位体ラベリング実験により、明らかにする予定である。

本研究で見出した $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ による $\text{O}-\text{O}$ 結合の生成反応を用いることで、次のような酸化触媒系の構築が期待される (Scheme 4-9)。



Scheme 4-9. Catalytic oxidation system via O–O bond formation of the reaction of **5-CO₃** with **Ph₃P=O**; k_1 is the rate of the formation of active peroxo complex such as **5-O₂C(O)O** via O–O bond formation, k_2 is the rate of substrate oxidation, and k_3 is the rate of the oxidation from **PPh₃** to **Ph₃P=O**.

4.4. 実験項

CONTENTS:

- ・一般試薬および錯体の合成
- ・物理化学的測定
- ・ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ による滴定実験

一般試薬および錯体の合成

第 2 章および第 3 章と共通するため、省略する。

物理化学的測定

第 2 章および第 3 章と共通するため、省略する。

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ による滴定実験

(a) $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**5-CO₃**) と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応

この操作は CO_2 下にて行った。蒸留 CH_3CN 10 mL を三口梨型フラスコに入れ、 25°C で 20 分放置後、バックグラウンドを測定した。 $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Fe}(\text{6Me-pic})_2(\text{CO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**5-CO₃**) を 14 mg (19.1 μmol) 秤量し、蒸留アセトニトリル 10 mL に溶解させた。そこから、5 mL をメスフラスコにとり三口梨型フラスコに加え、さらに蒸留 CH_3CN 5 mL を加えた。 CO_2 を 5 分バブリングし、 CO_2 を飽和させた。この溶液に、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (0.265 g, 9.54 μmol) を CH_3CN 5 mL に溶かした希釈溶液から 10 μL ずつ加え滴定した。432 nm の吸収の増加を電子スペクトルで測定した。 CH_3CN 中、 -40°C 、 CO_2 下においても、温度以外は 25°C の場合と同様な作法で測定した。

(b) $[\text{Fe}_2(\text{6Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{OTf}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3d**) と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ との反応

この操作は N_2 下にて行った。蒸留 CH_3CN 10 mL を三口梨型フラスコに入れ、 -40°C で 20 分放置後、バックグラウンドを測定した。 $[\text{Fe}_2(\text{6Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{OTf}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3d**) を 11.6 mg (10.8 μmol) 秤量し、蒸留アセトニトリル 10 mL に溶解させた。そこから、5 mL をメスフラスコにとり三口梨型フラスコに加えた。この溶液に、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (13.1 mg, 46.9 μmol) を蒸留アセトニトリル 5 mL に溶かした希釈溶液から 50 μL ずつ加え滴定し

た. 644 nm の吸収の増加を電子スペクトルで測定した. CH_3CN 中, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 下においても, 温度以外は $-40\text{ }^\circ\text{C}$ の場合と同様な作法で測定した.

References

- (1) a) V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927. b) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta*, **1992**, *1102*, 269. c) B. A. Diner, G. T. Babcock, in *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions* vol. 4 of *Advances in Photosynthesis*, D. R. Ort and C. F. Yocum, Eds. (Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 1996), pp. 214–240, d) R. D. Britt, *ibid.*, pp. 137–159.
- (2) a) McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455–4483. b) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5284–5304. c) Romain, S.; Vigara, L.; Llobet, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1944–1953. d) Barber, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185–196.
- (3) Gao, Y.; Akermark, T.; Liu, J.; Sun, L.; Akermark, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8726–8727.
- (4) S. H. Kim, H. Park, M. S. Seo, M. Kubo, T. Ogura, J. Klajn, D. T. Gryko, J. S. Valentine, W. Nam *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14030–14032.
- (5) a) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr. A.D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400. b) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555–11574. c) S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11575–11586.
- (6) H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2124–2125.
- (7) M. Mizuno, H. Hayashi, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Nagatomo, S. Otake, K. Uozumi, M. Suzuki, T. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8534–8544.
- (8) a) K. Hashimoto, S. Nagatomo, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Maeda, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1202–1205. b) H. Furutachi, K. Hashimoto, S. Nagatomo, T. Endo, S. Fujinami, Y. Watanabe, T. Kitagawa, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4550–4551.
- (9) S. Kundu, E. Matito, S. Walleck, F. F. Pfaff, F. Heims, B. Rábay, J. M. Luis, A. Company, B. Braun, T. Glaser, K. Ray, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2787–2791.

-
- (10) M. Koderá, Y. Kawahara, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13236–13239.
- (11) L. Hills, R. Moyano, F. Montilla, A. Pastor, A. Galindo, E. Álvarez, F. Marchetti, C. Pettinari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *19*, 3352–3361.

第 5 章. 総括

本研究のヒドロキソおよびオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体は、 PPh_3 や *benzyl alcohol* との反応性を示すことがわかった。速度論的研究により、これらの酸化反応の律速段階は、ペルオキソ基の O-O 結合の開裂を含んでおり、これにより生成する高原子価オキソ種が、反応活性種であることが示唆された。ペルオキソ基の O-O 結合は、 -30°C では、ヒドロキソ架橋のペルオキソ錯体 (**2**) よりも脱プロトン化したオキソ架橋のペルオキソ錯体 (**3**) の方が、約 100 倍切れ易く、架橋基の違いにより O-O 結合の活性化を制御できることがわかった。

また、単核鉄(III)過炭酸錯体では、新規に合成した錯体 **5-O₂C(O)O** もペルオキソ部位の可逆的な O-O 結合の開裂と再生を示し、*cyclooctene* に対するエポキシ化や *cis*-ジオール化の選択性を CO_2 の濃度や水などの反応条件によりコントロールできることがわかった。

さらに、光合成系 II の酸素発生中心のモデル反応となる、 O-O 結合の生成による鉄(III)ペルオキソ錯体の合成にも成功した。驚くべきことに、二核鉄(III)ペルオキソ錯体 **2** と単核鉄(III)過炭酸錯体 **5-O₂C(O)O** は、出発錯体である $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2]^+$ (**1**) および $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{CO}_3)](\text{5-CO}_3)$ と $\text{Ph}_3\text{P=O}$ との反応により生成することを見出した。このような反応は、これまで報告されておらず、今後、 $\text{Ph}_3\text{P=O}$ と金属錯体による新たな酸化触媒系の構築が期待される。

以上のように、本研究では、単核鉄(III)および二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応性に関する研究を通して、金属イオンによる酸素活性化の化学の重要な課題である O-O 結合の活性化と生成に関する基礎的知見を得ることができた。

発表論文目録

第2章 ヒドロキソおよびオキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応性

“Oxidation Reactivity of Diiron(III) Peroxo Complexes Having Hydroxo and Oxo Group”

T. Tsugawa, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, Y. Sakata, S. Akine.

Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. **2015**, 65, 16–18.

(Poster Award’s Review, *The 64th Japan Society of Coordination Chemistry Symposium*)

第3章 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の酸化反応性

“Oxidation Reactivity of a Structurally and Spectroscopically Well-Defined Mononuclear Peroxocarbonato-Iron(III) Complex”

T. Tsugawa, H. Furutachi, M. Marunaka, T. Endo, K. Hashimoto, S. Fujinami, S. Akine,

Y. Sakata, S. Nagatomo, T. Tosha, T. Nomura, T. Kitagawa, T. Ogura, M. Suzuki.

Chem. Lett. **2015**, 44, 330–332.

謝辞

本研究を進めるにあたり，様々な実験技術を教えて頂き，長年に渡り熱心にご指導を頂きました古舘英樹准教授に心から深く感謝致します．熱心にご指導頂き，有益な議論をさせて頂きました鈴木正樹教授に深く感謝致します．X線結晶構造解析をはじめ，理論化学について根気良く教えて頂きました藤波修平准教授に深く感謝致します．超分子化学やX線結晶構造解析，有機化学などについて根気良く教えて頂き，有益な議論をさせて頂きました秋根茂久教授に深く感謝致します．様々な実験技術を教えて頂き，また有益な議論をさせて頂きました酒田陽子助教に厚く感謝致します．共鳴ラマンスペクトル測定では，兵庫県立大学の小倉尚志教授，北川禎三教授および野村高志博士に大変お世話になりました．深く感謝致します．DFT 計算について有益な助言を頂きました理論化学講座の井田朋智准教授に厚く感謝致します．様々な実験技術や有益な助言を頂きました有機化学講座の宇梶裕教授，遠藤恆平准教授，および添田貴宏准教授，無機化学講座の林宣仁教授および菊川雄司助教に深く感謝致します．日常の事務的な手続きで大変お世話になりました事務の菅谷内樹子さん，永吉博子さんに深く感謝致します．

これまで切磋琢磨し合い，苦楽を共にしてきた錯体化学講座の先輩，同輩，後輩の皆様に深く感謝致します．

最後に，これまで研究を続けるにあたり，健康面や資金面など迷惑をかけ続けた私をサポートして頂きました家族に，この場を借りて深く感謝致します．

2015 年 3 月

津川 智広