

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/2297/42277

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



学 位 論 文 要 旨

非ヘム型鉄(III)ペルオキシ錯体の合成および酸化反応性

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

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
津川 智広

Abstract

Dioxygen activation (O–O bond cleavage) and evolution (O–O bond formation) by non-heme type transition metal complexes are of current interest due to its importance in biological system and industrial processes. In this study, we report that oxidation reactivity of (peroxo)diiron(III) and (peroxo)iron(III) complexes and synthesis of (peroxo)diiron(III) and (peroxo)iron(III) complexes via O–O bond formation.

Two types of (μ -hydroxo)(μ -peroxo)diiron(III) complex $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ (**2**) and (μ -oxo)(μ -peroxo)diiron(III) complex $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)]$ (**3**) have oxidation ability toward PPh_3 and benzyl alcohol. Kinetic study revealed that the oxidation reaction proceeds via O–O bond cleavage of peroxo species and the corresponding O–O bond cleaved diiron(IV)-oxo species is responsible for oxidation of benzyl alcohol. It is noted that the bridging hydroxide and oxide significantly influence O–O bond cleavage. The rate of O–O bond cleavage is significantly accelerated by the deprotonation of the bridging hydroxide, resulting in a 100-fold change in the rate of O–O bond cleavage.

A mononuclear peroxocarbonato-iron(III) complex $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) with bidentate ligands (6Me-pic), prepared by the reaction of a carbonato-iron(III) complex $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) with H_2O_2 , was fully characterized. **5-O₂C(O)O** showed a reversible O–O bond cleavage and reformation of the peroxo group under CO_2 at 25 °C. **5-O₂C(O)O** is capable of not only oxidizing the C=C bond of cyclooctene but also the C–H bond of toluene. As for cyclooctene, epoxidation is favorable under CO_2 in the presence of H_2O , while *cis*-dihydroxylation precedes under N_2 , indicating that the oxidation reactivity of **5-O₂C(O)O** toward cyclooctene can be tuned by changing the concentration of CO_2 and H_2O .

Furthermore, we found that (μ -hydroxo)(μ -peroxo)diiron(III) complex $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ (**2**) and mononuclear peroxocarbonato-iron(III) complex $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**5-O₂C(O)O**) can be prepared from the reaction of $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]^+$ (**1**) and $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{CO}_3)]^-$ (**5-CO₃**) with $\text{Ph}_3\text{P=O}$ via O–O bond formation.

【第1章 序論】

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一つは、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を行っている。例えば、メタンをメタノールに酸化するメタンモノオキシゲナーゼ (MMO; 2Fe) 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。これとは逆に、光合成系 II (PSII) の酸素発生中心 (OEC; 4MnCa) では、マンガנק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)。これらの金属イオンには、アミノ酸側鎖のイミダゾール、カルボン酸イオン、さらには水分子やヒドロキシ基あるいはオキシ基が配位している。これら非ヘム型金属タンパクや酵素は、ヘム鉄 (ポルフィリン鉄) とは異なり、金属イオン周りの配位環境や立体化学は多様であり、それらとタンパク質が作り出す周辺配位空間 (反応場など) により、特異的機能が制御されている。我々は、このような観点から、タンパク質が作り出す複雑な配位環境や反応場を錯体合成化学的手法により単純化して、これら金属タンパク質や酵素の反応中間体 (酸素活性種を含む金属錯体) の構造、分光学的、機能モデルとなる金属錯体の合成を行ってきた。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 ($[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{CO}_4)]$ (5), $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{CO}_4)]$ (6)) による可逆的 O–O 結合の開裂と生成に成功している。

本研究では、これら非ヘム型鉄(III)ペルオキシ錯体の酸化反応性や O–O 結合の生成による鉄(III)ペルオキシ錯体の合成研究を通して O–O 結合の開裂と生成に関するさらなる知見を得ることを目的とした。二章では、二核鉄(III)ペルオキシ錯体の酸化反応性、三章では、可逆的 O–O 結合の開裂と生成を示す単核鉄(III)過炭酸錯体の酸化反応性、四章では、O–O 結合の生成による鉄(III)ペルオキシ錯体の合成、についてそれぞれ述べる。

【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】

当研究室の Zhang らは、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]^+$ (1) と過酸化水素との反応により、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架橋ヒドロキシ基およびオキシ基を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^+$ (2) および $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)]$ (3) の選択的な合成と結晶構造解析に成功している。これらは電子スペクトルや共鳴ラマンスペクトルにより、2 は Fe(III)イオンのルイス酸性度が高く、3 は O–O 伸縮振動のエネルギーが低いことなどが明らかとなっている。これら錯体は、架橋配位子のみが異なる。したがって、これら錯体の架橋配位

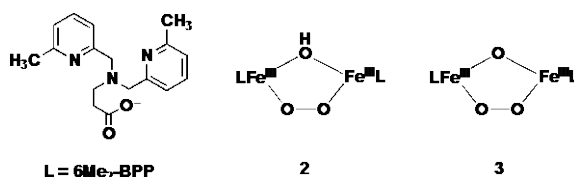


Figure 1. Ligand, complexes 2 and 3.

子による物性の違いがO-O結合の開裂や酸化反応性に与える影響を調べるために、外部基質との酸化反応性を検討した。

2 および 3 の親電子的酸化能を見るため、styrene や PPh_3 との反応性を、窒素雰囲気下、 -40°C 、アセトニトリル中で調べた。GC-MS による生成物分析の結果、 PPh_3 との反応でのみ、酸化生成物である $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ が確認された。そこで、2 および 3 と PPh_3 との速度論的研究を窒素雰囲気下、 -40°C 、アセトニトリル中に行った。2 および 3 の分解は擬一次速度則に従うことがわかり、2 との反応で得られた擬一次速度定数 (k_{obs}) は、 PPh_3 の濃度に依存して直線的に増加した (Figure 2-a)。このことから、ペルオキシ錯体 2 が直接 PPh_3 を親電子的に酸化していることがわかった。一方、3 との反応で得られた k_{obs} は PPh_3 の濃度に依存せず、ほぼ一定の値をとった (Figure 2-b)。このことは、3 による PPh_3 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鉄(IV)オキソ種 3-oxo が PPh_3 を親電子的に酸化していると考えられる。また、 PPh_3 との反応の酸化収率は 3 よりも 2 の方が高いことから、親電子性は 3-oxo よりも 2 の方が高いと思われる。

次に、2 および 3 の C-H 結合酸化能を調べるため、toluene や 9,10-DHA, benzyl alcohol との反応性を、窒素雰囲気下、アセトニトリル中で調べた。GC-MS による生成物分析の結果、benzyl alcohol との反応でのみ、酸化生成物である benzaldehyde が確認された。そこで、2 と benzyl alcohol との速度論的研究を窒素雰囲気下、 -10°C 、アセトニトリル中に行った。その結果、2 の分解は一次速度則に従うことがわかり、得られた k_{obs} は benzyl alcohol の濃度に依存せずほぼ一定の値をとった (Figure 3-a)。このことは、2 による benzyl alcohol 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鉄(IV)オキソ種 2-oxo が benzyl alcohol のベンジル位の水素原子を引き抜いて酸化反応が進行していると考えられる。一方、3 と benzyl alcohol との速度論的研究を窒素雰囲気下、 -30°C 、アセトニトリル中に行うと、得

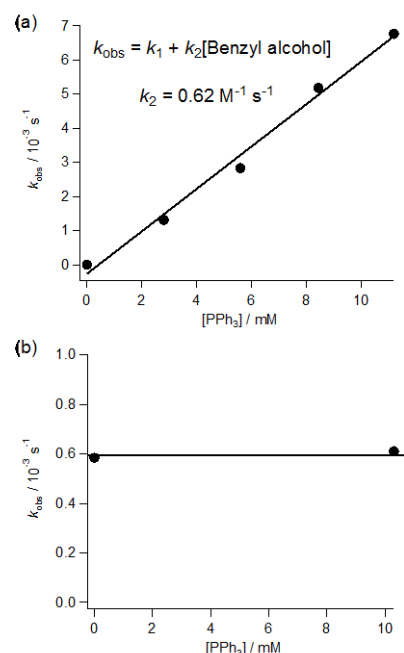


Figure 2. Plots of k_{obs} vs the concentration of PPh_3 for the reaction with 2 (a) and 3 (b) in CH_3CN at -40°C under N_2 .

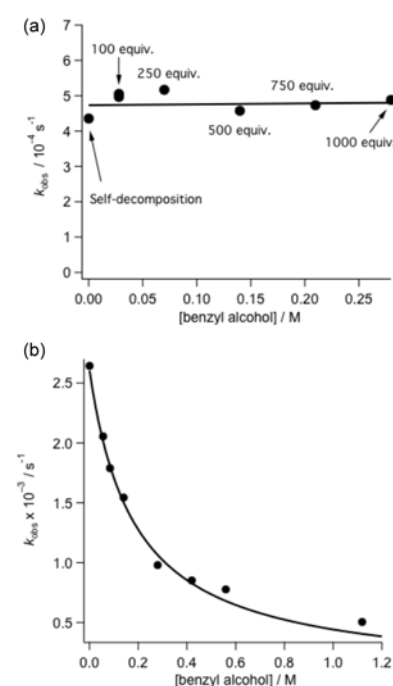


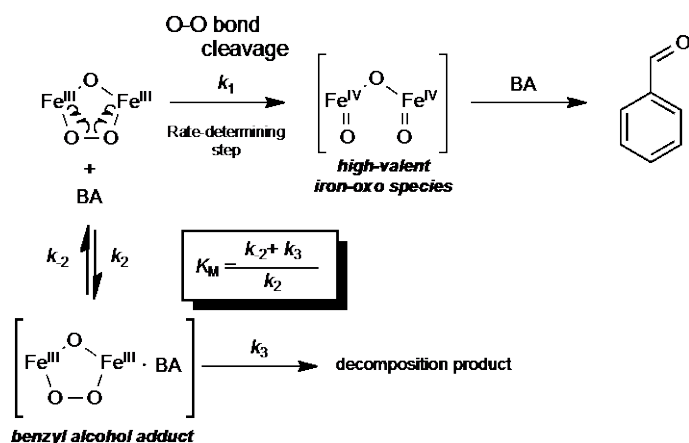
Figure 3. Plots of k_{obs} vs the concentration of benzyl alcohol for the reaction with 2 in CH_3CN at -10°C under N_2 (a) and 3 in CH_3CN at -30°C under N_2 (b).

られた k_{obs} は benzyl alcohol の濃度に依存して小さくなることがわかった (Figure 3-b). 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 1 のような反応機構が考えられる. Scheme 1 に示した反応機構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, O-O 結合の開裂 (自己分解の速度定数 k_1) を含む下記のような式で表すことができる.

$$k_{\text{obs}} = k_1 - \frac{(k_1 - k_3)[\text{Benzyl alcohol}]}{[\text{Benzyl alcohol}] + K_M}$$

$$K_M = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}$$

ここで, **3** と benzyl alcohol との会合速度定数を k_2 , 解離速度定数を k_{-2} , および **3** と benzyl alcohol の付加体の分解速度定数を k_3 として表している. また $K_M = (k_{-2} + k_3)/k_2$ は Michaelis 定数である. この結果から, 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 4). 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_3 および K_M をそれぞれ算出した. その結果, k_3 の値 ($k_3 = 3.99 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) は, **3** の自己分解反応で得られた $k_1 = 2.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と比較し著しく小さいことがわかり, $k_1 \gg k_3$ の関係が成り立つ. すなわち, $k_1 - k_3 \approx k_1(\text{calc})$ と近似することができ, これは自己分解の測定値 k_1 とほとんど等しくなった. したがって, **3** と benzyl alcohol との反応の律速段階は O-O 結合の開裂を含んでおり, benzyl alcohol によって O-O 結合の開裂が阻害されていると考えられる. 以上の結果から, **2** および **3** と benzyl alcohol との酸化反応の律速段階は, ペルオキシ基の O-O 結合の開裂であり, それによって生成する高原子価オキシ種が C-H 結合を活性化していると考えられる. 自己分解反応においては, O-O 結合の開裂を律速段階に含むことが示唆された.



Scheme 1. Possible mechanism of the reaction of **3** with benzyl alcohol.

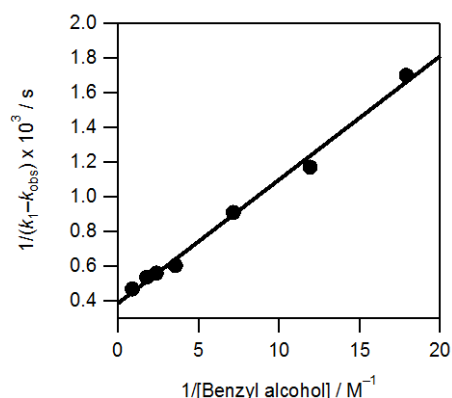


Figure 4. Plots of $1/(k_1 - k_{\text{obs}})$ vs the inverse of the concentration of benzyl alcohol for the reaction with **2** in CH_3CN at -10°C under N_2 (a) and **3** in CH_3CN at -30°C under N_2 (b).

Table 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
[Fe ₂ (6Me ₂ -BPP) ₂ (OH)(O ₂)] ⁺ (2)	71.6 ± 0.6	-36 ± 2	82 ± 1.1	MeCN
	70 ± 3	-27 ± 11	77 ± 6	MeOH
[Fe ₂ (6Me ₂ -BPP) ₂ (O)(O ₂)] (3)	69 ± 1	-7.7 ± 4.3	71 ± 2.2	MeCN
	59 ± 2	-77 ± 7	80 ± 4	MeOH
MMOH	114	163	65	H ₂ O

^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.

上記の結果から, **2** と **3** の自己分解反応の速度, すなわち O–O 結合開裂の速度を, アセトニトリル中, -30 °C で比較すると, **3** の方が **2** よりも 100 倍速く, **3** の方が O–O 結合が切れ易いことがわかった ($k_1 = 2.61 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for **2** vs. $k_1 = 2.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for **3**). また, Eyring plot より, **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も活性化エントロピー的にも有利であることがわかった ($\Delta H^\ddagger = 71.6 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -36 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 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**). また, 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

傾向がみられたため, 類似の極性溶媒である MeOH 中において自己分解反応の速度を測定した. その結果, **3** の方が **2** よりも約 1.9 倍遅くなり, アセトニトリル中とは異なり, **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 結合が阻害される結果と一致する. MeOH 中における自己分解反応の Eyring plot により, **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**). これは MeOH による溶媒効果の影響を反映しているように思われる. すなわち, **2** は溶媒により O–O 結合の開裂反応の速度はあまり変化しないのに対し, **3** は

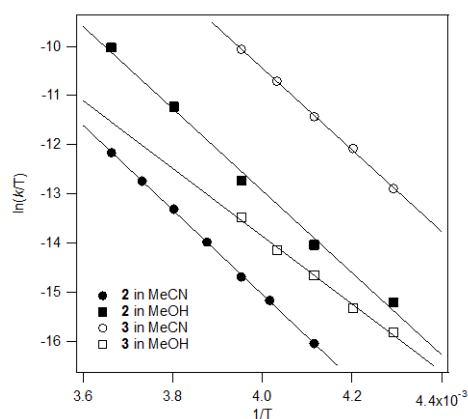


Figure 5. Eyring plots for the decompositions of **2** (solid mark) and **3** (open mark) in CH₃CN (circle) and MeOH (square).

アセトニトリル中に比べて MeOH 中の方が O–O 結合の開裂速度に大きく影響することがわかった。これは電子スペクトルにおける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波長が変化を受け易いと考えられ、溶媒によってしないのに対し、**3** でアセトニトリル中の 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。以上のことから、**3** は **2** よりも溶媒効果 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。

また、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は、これらモデル錯体と比べて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、二核鉄酵素で見られるペルオキシ錯体の O–O 結合開裂は活性化エントロピー的に大きく支配されており、より O–O 結合が活性化され易い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。

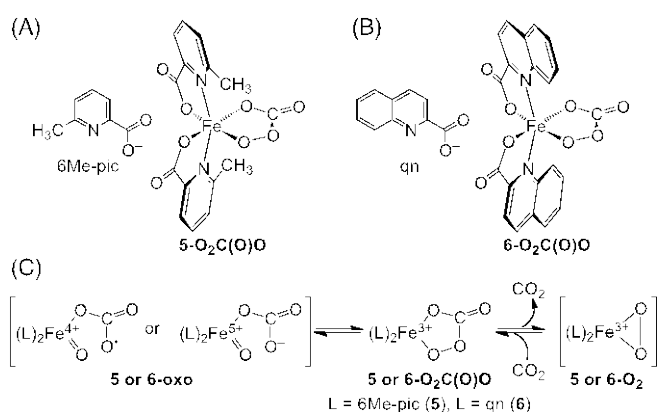
よりカルボキシレートリッチなペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{qn})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^-$ (**4**) では、 CO_2 に対してペルオキシ基が求核的に反応し、次に述べる単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**6-O₂C(O)O**) が生成することが報告されている。**2** および **3** に関しても、 CO_2 やアルデヒド類に対する求核性を調べたが、求核性は非常に低いことがわかった。

【第3章 単核鉄(III)過炭酸イオン錯体の酸化反応性】

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 $[\text{Fe}(\text{qn})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]^-$ (**6-O₂C(O)O**, Scheme 2-1 (B)) の結晶構造を報告している。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、**6-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 2-1 (C))。

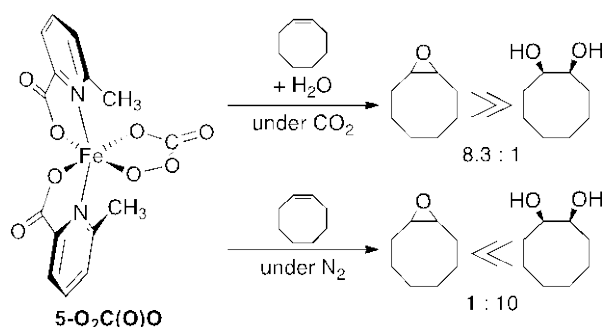
6-O₂C(O)O のペルオキシ部位の可逆的な O–O 結合の開裂と再生の過程では、Scheme 2-1 (C)のように、Fe-peroxo 種 ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}_2)$: **6-O₂**) と高原子価 Fe-oxo 種 ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ or $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$: **6-oxo**) の生成が示唆されている。これらは、非ヘム単核鉄酵素における重要な中間体であり、単核鉄(III)過炭酸イオン錯体



Scheme 2. (A) Bidentate ligand 6Me-pic and its peroxocarbonato-iron(III) complex **6-O₂C(O)O**. (B) bidentate ligand qn and its peroxocarbonato-iron(III) complex **6-O₂C(O)O**. (C) Reversible cleavage and reformation of the peroxo O–O bond of **5** or **6-O₂C(O)O** (left) and an equilibrium with **5** or **6-O₂C(O)O** and **5** or **6-O₂** (right) under CO_2 .

6-O₂C(O)O の酸化反応性に非常に興味を持たれる．しかしながら，**6-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 2-1 (A)) 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外部基質に対する酸化反応性について述べる．

5-O₂C(O)O の構造および分光学的性質は，先に報告された **6-O₂C(O)** とほとんど同じであった．また，ESI-TOF/MS および共鳴ラマンスペクトルにより，**6-O₂C(O)** と同様に **5-O₂C(O)O** においても可逆的な O-O 結合の開裂と再生を確認した．様々な外部基質との酸化反応性を検討した結果，このペルオキシ錯体の酸化反応性は低いことがわかった．詳細は省くが，cyclooctene との反応では，CO₂ 下や N₂ 下といった反応条件や水の添加により，エポキシ化や *cis*-ジオール化などの酸化反応性を制御できることがわかった．



Scheme 3. The reaction of **5-O₂C(O)O** with cyclooctene in CH₃CN at 25 °C under CO₂ and N₂.

【第4章 O-O 結合生成反応を用いた単核および二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成】

先にも述べたように，O-O 結合の生成 (酸素分子の発生やペルオキシ種の生成) は，光合成系 II (PSII) における酸素発生中心 (OCE; 4MnCa) での水の酸化による酸素分子発生を理解する上で重要な反応である．金属錯体を用いた水の酸化による酸素分子発生の研究では，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，水の酸化 (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，Ph₃P=O を用いて，O-O 結合の生成反応が起こることを見出した．本章では，Ph₃P=O を用いた O-O 結合の生成による (μ-hydroxo)(μ-peroxo) 二核鉄(III)錯体 [Fe₂(**6Me₂-BPP**)₂(μ-OH)(μ-O₂)]⁺ (**2**) および単核鉄(III)過炭酸イオン錯体 [Fe(**6Me-pic**)₂(O₂C(O)O)]⁻ (**5-O₂C(O)O**) の合成について述べる．

アセトニトリル中，25 °C，CO₂ 下における **5-CO₃** と Ph₃P=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．Ph₃P=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，先に述べ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．この結果は，Ph₃P=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．またこの反応が上で述べた種々の酸化剤や Me₂S=O など

起こるかを検討したところ、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ に特異的な反応であることが示された。

さらに、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ による $\text{O}-\text{O}$ 結合の生成反応が、二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{OTf})$ (**1**) との反応でも起こることを確かめた。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現在不明であるが、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。

【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 $\text{O}-\text{O}$ 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。ペルオキソ基の酸素-酸素結合は、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{O}-\text{O}$ 結合の活性化を制御できることがわかった。

一方、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 $\text{O}-\text{O}$ 結合の開裂と再生を示し、cyclooctene に対するエポキシ化や *cis*-シス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、 $\text{O}-\text{O}$ 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 **3** 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 $[\text{Fe}(6\text{Me-pic})_2(\text{CO}_3)](5\text{-CO}_3)$ と $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 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、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 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 $\text{O}-\text{O}$ 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。

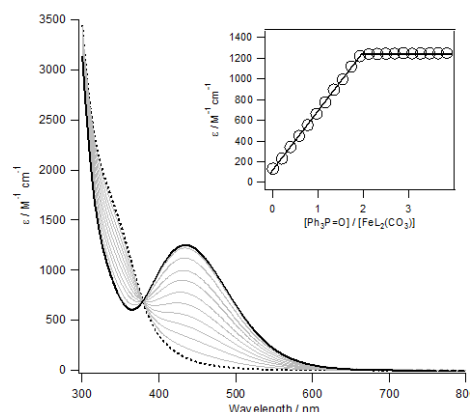


Figure 7. Electronic spectral change for the stepwise formation of **5-O₂C(O)O** by addition of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ to an CH_3CN solution of **5-CO₃** at $25\text{ }^\circ\text{C}$. Inset is the spectroscopic titration at 432 nm for the stepwise formation of **5-O₂C(O)O** by addition of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ to an CH_3CN solution of **5-CO₃** at $25\text{ }^\circ\text{C}$.

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

非ヘム型鉄(III)ペルオキシ錯体の合成と酸化反応性

Synthesis and Oxidation Reactivity of Non-heme Type Iron(III) Peroxo Complexes

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 津川 智広

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

本審査委員会は、本論文に対する各審査委員の個別審査後、平成27年2月2日に口頭発表会と論文審査委員会を開催し、本学位論文に対して、以下のように判定した。

本論文は、生体系に存在する酸素分子活性化非ヘム型鉄酸化酵素のペルオキシ中間体のモデルとなる単核鉄(III)および二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成および酸化反応性に関するものであり、次のことが明らかとなった。1) 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に関する研究では、ペルオキシ基の酸素-酸素結合の開裂により生成する高原子価オキシ種が、外部基質酸化の反応活性種であり、ペルオキシ基の酸素-酸素結合は、オキシ架橋錯体の方がヒドロキシ架橋錯体よりも、約100倍切れ易いことを明らかとした。2) 単核鉄(III)過炭酸錯体に関する研究では、シクロオクテンに対するエポキシ化とシスジオール化の選択性を、二酸化炭素や水の濃度など、反応条件を変えることにより制御できることを明らかとした。3) 酸素-酸素結合の生成によるこれら単核鉄(III)および二核鉄(III)ペルオキシ錯体の新規合成法を見出した。以上のように本論文は、金属イオンによる酸素活性化の化学における重要な課題である酸素-酸素結合の開裂と生成に関する新たな知見を提供するものであり、委員会は本論文が博士（理学）論文に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士 (理 学)