

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550071

研究課題名(和文) 様々なコア構造を持つ二核鉄ペルオキシ錯体の創製および酸化特異性の解明

研究課題名(英文) Synthesis of (peroxo)diiron(III) complexes having various core structures

研究代表者

古舘 英樹 (Furutachi, Hideki)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：40332663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々なコア構造を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成に成功とそれらの様々な外部基質に対する酸化反応性を調べた。その結果、カルボン酸イオンを含む二核鉄(III)ペルオキシ錯体は、様々なC-H結合解離エネルギー(BDE)を持つ脂肪族化合物に対して酸化能を持つことが明らかとなった。さらに単核鉄(III)過酢酸錯体の合成と結晶構造解析に成功し、この種の酸化反応性は高くないが、オレフィン類のエポキシ化に加えて、アダマンタンの3級C-H結合を酸化することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：(peroxo)Fe(III)₂ complexes having various core structures were prepared and their oxidation reactivity towards external substrates were investigated. (peroxo)Fe(III)₂ complex with a triphe nylacetate bridge is capable of the oxidation of aliphatic C-H bonds having BDEs from 74-92 kcal/mol. A mononuclear peracetatoiron(III) complex with a tripodal ligand was also prepared. This complex is the first example of a structurally and spectroscopically well-defined non-heme type peracetatoiron(III) complex and has modest oxidation ability toward triphenyl phosphine, some olefins, and the tertiary C-H bond of adamantane.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：二核鉄(III)ペルオキシ錯体 コア構造 酸化反応性 機能モデル 結晶構造解析 生物無機化学 酸素活性種 反応中間体

1. 研究開始当初の背景

非ヘム型二核鉄酵素であるメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)やトルエンモノオキシゲナーゼ(TMO)は、二核鉄中心により酸素分子を活性化して、現代化学で最も難しく重要な酸化反応であるアルカンやアレーン類の酸化反応を温和な条件下(常温・常圧)で、高効率・高選択的に行っている。これら酵素の二核鉄中心の構造はほとんど同じであるが、その酸化反応性は大きく異なっている(図1)。TMOは、親電子的にアレーン類のπ電子と相互作用して水酸化するが、MMOは、アルカン類のC-H結合をラジカル的に切断して水酸化する。このように全く異なる酸化能を生体系はどのように制御しているのかを分子レベルで解明することは、高効率・高選択的な酸化触媒能を有する物質を創製する上で重要な研究課題となっている。しかしながら、類似した酸化能を持つ二核鉄ペルオキシ錯体の合成は難しいのが現状である。

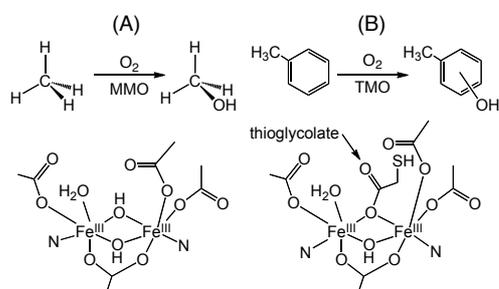


図1 (A) MMOの反応と酸化型MMOの活性中心の構造, (B) TMOの反応と酸化型TMOの活性中心の構造

2. 研究の目的

本研究では、上で述べたMMOやTMOの重要な反応中間体であるペルオキシ中間体の機能モデルとなる様々なコア構造の二核鉄(III)ペルオキシ錯体や類似した単核鉄(III)ペルオキシを創製し(図2)、ペルオキシ錯体の構造や物性および酸化反応性の相関を明らかにすることを目的とした。

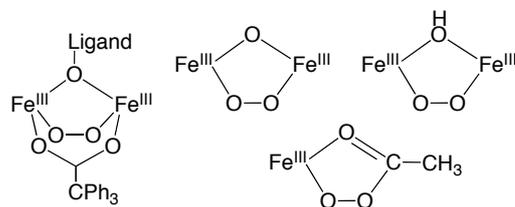


図2 様々なコア構造を有する鉄(III)ペルオキシ錯体

3. 研究の方法

本研究で合成する鉄ペルオキシ錯体は、熱的に不安定で、様々な分解過程を経て失活するため単離・同定が難しい。本研究では下記に示した配位子を用いて、配位子の立体的・電子的効果により、様々なコア構造を持つ鉄ペルオキシ錯体を低温で同定可能な程度安

定化して合成し、構造や分光学的性質および様々な外部基質との反応性を速度論的手法や生成物分析により調べ、酸化反応性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) カルボン酸架橋を含む二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成と酸化反応性:

先に我々は、図3に示したプロパンジアミン骨格を有する二核化配位子(L1)のトリフェニル酢酸架橋の二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L1})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ (**1**) が、TMOの良好な機能モデルとなる配位子のフェニル基の位置選択的かつ定量的な水酸化を報告している(*JACS*, 2007)。本研究では、カルボン酸架橋型二核鉄(III)ペルオキシ錯体の更なる酸化反応性を調べるためにメチル基を反応プロープとして組み込んだ類似の二核化配位子(L2)のトリフェニル酢酸架橋の二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L2})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ (**2**) を合成し、酸化反応性を調べた。

その結果、ペルオキシ錯体**2**は、配位子のメチル基を約60%の収率で水酸化し(130当量のdmfを含むアセトニトリル中)、MMOの良好な機能モデルとなることを見出した。さらにこのペルオキシ錯体は、アセトニトリル中で、 $78 \sim 92 \text{ kcal mol}^{-1}$ のC-H結合解離エネルギー(BDE)を持つ9,10-DHA, fluorene, tetralin, toluene, adamantaneなどの様々な外部基質に対して酸化能を持つこともわかった。一方、先に述べたTMOの良好な機能モデルであるペルオキシ錯体**1**は、錯体**2**と異なり、9,10-DHA, fluorene, tetralin, tolueneなどの様々な外部基質に対して酸化反応性を示さなかった。しかしながら、トルエンと同程度のBDEを持つ配位性の基質であるベンジルアルコールを酸化してベンズアルデヒドを与えることがわかった。このような二核鉄(III)ペルオキシ錯体による様々な外部基質酸化の例はほとんどなく、現在これらペルオキシ錯体と外部基質との反応のメカニズムを明らかにするための速度論的研究が進行中である。

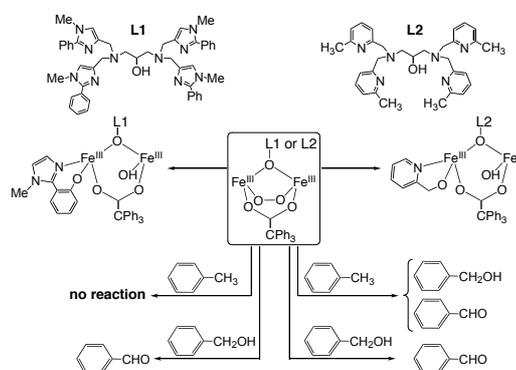


図3 $[\text{Fe}_2(\text{L1})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ (**1**) および $[\text{Fe}_2(\text{L2})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ (**2**)の酸化反応性

(2) ヒドロキソおよびオキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキソ錯体の酸化反応性：

先に我々は、図4に示したカルボン酸イオンを含む四座配位子(L3)を用いてMMOやTMOのペルオキソ中間体のモデルとなる末端カルボン酸イオンとヒドロキソおよびオキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキソ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L3})_2(\text{OH or O})(\text{O}_2)]^{n+}$ (OH = 3 (n = 1), O = 4 (n = 0)) の結晶構造および分光学的性質を報告している (JACS, 2005). これら二核鉄(III)ペルオキソ錯体の様々な外部基質に対する酸化反応性について調べた. その結果, これらは, 先に述べたTMOの良好な機能モデルであるペルオキソ錯体 1 と同様に, 9,10-DHA, fluorene, tetralin, toluene などの様々な外部基質に対して酸化反応性を示さなかったが, ベンジルアルコールを酸化してベンズアルデヒドを与えることがわかった. これらについても酸化反応メカニズムを明らかにするための速度論的研究が進行中である.

また, これらヒドロキソおよびオキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキソ錯体の nuclear resonance vibrational spectroscopy (NRVS) により, 非ヘム型二核鉄酵素のペルオキソ中間体のより詳細な二核鉄(III)コア構造の推定が可能であることがわかった.

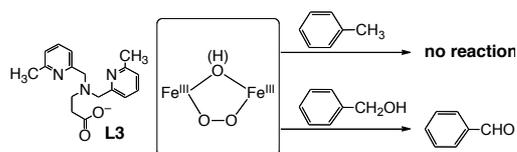


図4 $[\text{Fe}_2(\text{L3})_2(\text{OH or O})(\text{O}_2)]^{n+}$ (OH = 3 (n = 1), O = 4 (n = 0)) の酸化反応性

(3) 過酢酸イオンを含む単核鉄(III)錯体の合成と酸化反応性：

二核鉄(III)ペルオキソ錯体で用いた四座配位子(L3)を含む鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (5) のアセトニトリル溶液に10当量の過酢酸を加えるとESI-MSスペクトルにより単核鉄(III)過酢酸錯体 $[\text{Fe}(\text{L3})(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)]^+$ (6) が生成することが確認され, X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした(図5).

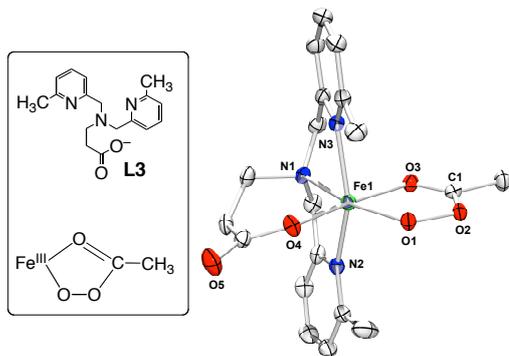


図5 $[\text{Fe}(\text{L3})(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)]^+$ (6) の結晶構造

この過酢酸錯体のアセトニトリル溶液の色は薄い黄色で, その電子スペクトルはこれまでに報告されているアルキルペルオキソ錯体やヒドロペルオキソ錯体などと異なり, 可視領域にペルオキソ基から鉄(III)への強いLMCTバンドを示さないことがわかった. これは, アセチル基の強い電子吸引性のためにペルオキソ基の π^* 軌道のエネルギーが低下しているためと考えられる. 単離した過酢酸錯体は, アセトニトリル中, -40°C では安定であるが, 室温ではすぐに分解して酢酸錯体となる. 驚くべきことに, 過酢酸錯体とその分解溶液の電子スペクトルやEPRスペクトルは, 非常に類似していることがわかった. したがって, これまで非ヘム型鉄(III)過酢酸錯体の報告例がなかった理由として, この種の生成や分解を電子スペクトルやEPRスペクトルで判断することが難しいためと考えられる.

本研究で合成した単核鉄(III)過酢酸錯体は, 過酢酸と非ヘム型単核鉄(II)錯体を用いたオレフィン類の触媒的エポキシ化反応の反応中間体の一つとして提案されており, その酸化反応性は興味深く, 様々な外部基質に対する $[\text{Fe}(\text{L3})(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)]^+$ (6) の酸化反応性を調べた. その結果, この錯体の酸化反応性はそれほど高くないが, オレフィン類のエポキシ化に加えて, アダマンタンの3級C-H結合も酸化できることがわかった.

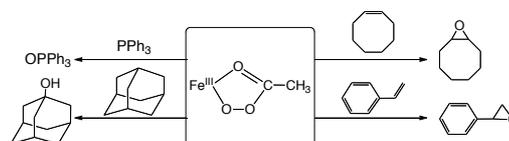


図6 $[\text{Fe}(\text{L3})(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)]^+$ (6) の酸化反応性

(4) $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核鉄(III)錯体と高原子価bis(μ -oxo)二核鉄(IV)錯体の創成：

$(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核鉄(III)錯体と高原子価bis(μ -oxo)二核鉄(IV)錯体は, 非ヘム型二核鉄酵素の反応中間体として提案されているが, これまでに報告例はない. 我々はこれまでに二核化配位子L4を用いて, 銅やニッケル錯体で, $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核銅(II)錯体や高原子価bis(μ -oxo)二核ニッケル(III)錯体の合成に成功している (JACS, 2005, JACS, 2009, ACIE, 2009). 本研究では, 立体的に $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核鉄(III)錯体や高原子価bis(μ -oxo)二核鉄(IV)錯体を生成しやすい二核化配位子L4を用いて, これら錯体の合成を試みた. L4を含むbis(μ -hydroxo)二核鉄(II)錯体と酸素分子との反応により, これまでの酸素活性種を含む二核鉄錯体とは分光学的性質の異なる新規な緑色反応中間体の生成に成功した. 現段階では, この種が $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核鉄(III)錯体または高原子価bis(μ -oxo)二核鉄(IV)錯体であるかどうかは不明であるが, この種のキャラクタライズは進行中である. この緑色中間体は, 先に述べた二核化配位子L4を含む

(μ - η^2 : η^2 -peroxo) 二核銅(II) 錯体や高原子価 bis(μ -oxo) 二核ニッケル(III) 錯体と同様に分子内キシリル基の水酸化反応を起こすことがわかった。さらに、溶媒のアセトンが酢酸に酸化されていることもわかった (図 7)。

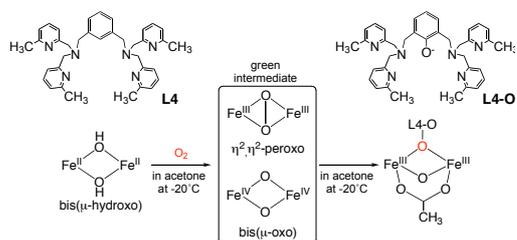


図 7 二核化配位子 L4 の酸素活性種を含む二核鉄錯体 (緑色中間体) の酸化反応性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy of Peroxo-bridged Biferric Complexes: Structural insight into Peroxy Intermediates of Binuclear Non-heme Iron Enzymes, K. Park, T. Tsugawa, H. Furutachi, Y. Kwak, L. V. Liu, S. D. Wong, Y. Yoda, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokuzu, M. Seto, M. Suzuki, and E. I. Solomon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1294-1298 (2013), 査読有. DOI: 10.1002/anie.201208240.
- 2) A Mononuclear Peracetatoiron(III) Complex: Structural and Spectroscopic Characterization, and Oxidation Reactivity, X. Zhang, H. Furutachi, T. Tojo, T. Tsugawa, S. Fujinami, T. Sakurai, and M. Suzuki, *Chem. Lett.*, **40**, 515-517 (2011), 査読有. DOI: 10.1246/cl.2011.515.

[学会発表] (計 21 件)

- 1) Oxidation Reactivity of Mononuclear Iron(III) Peroxocarbonato Complex, T. Tsugawa, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Toshi, and T. Kitagawa, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 4 November - 7 November 2013, Jeju, Korea
- 2) チオラト配位子を有するニッケル錯体の合成と小分子アニオンとの反応, 石橋佑基・増山卓哉・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹, 錯体化学会第 6 3 回討論会, 琉球大学, 2013年11月2-4日
- 3) 塩化物イオンを含む二核鉄(III)-ペルオキシ錯体の合成および酸化反応性, 梶川華子・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・野村高志・久保稔・小倉尚志, 錯体化学会第 6 3 回討論会, 琉球大学, 2013年11月2-4日
- 4) カルボキシレートリッチな配位環境を有する二核鉄(III)-ペルオキシ錯体の合成および性質, 津川智広・古舘英樹・藤波修

平・鈴木正樹・野村高志・小倉尚志, 錯体化学会第 6 3 回討論会, 琉球大学, 2013年11月2-4日

- 5) 酸素分子活性化非ヘム鉄タンパクの合成モデル研究, 古舘英樹, 生物無機化学夏季セミナー, 2013年8月23-25日, 水戸市
- 6) 塩化物イオンを含む二核鉄(III)-ペルオキシ錯体の合成、構造および酸化反応性, 梶川華子・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・野村高志・久保稔・小倉尚志, 錯体化学会第 6 2 回討論会, 富山大学, 2012年9月21-23日
- 7) 単核鉄(III)-過炭酸イオン錯体の酸化反応性, 津川智広・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・當舎武彦・北川禎三, 錯体化学会第 6 2 回討論会, 富山大学, 2012年9月21-23日
- 8) 二核化配位子を含む二核鉄(II)錯体の酸素分子との反応性, 田崎京佑・石川敬直・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・野村高志・久保稔・小倉尚志, 錯体化学会第 6 2 回討論会, 富山大学, 2012年9月21-23日
- 9) カルボン酸架橋を含む二核鉄(III)-ペルオキシ錯体の酸化反応性, 伊藤孝浩・久田晋・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・久保稔・小倉尚志, 錯体化学会第 6 2 回討論会, 富山大学, 2012年9月21-23日
- 10) イミダゾール基を含む二核鉄酸素錯体の酸化反応性, 鈴木孝利・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹, 平成23年度北陸地区講演会と発表会, 金沢大学, 2011年11月18日
- 11) アルコキシ架橋を含む二核鉄ペルオキシ錯体の酸化反応性, 伊藤孝浩・久田晋・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・久保稔・小倉尚志, 錯体化学会第 6 1 回討論会, 岡山理科大学, 2011年9月17-19日
- 12) 二核鉄(II)錯体の架橋基による酸素分子との反応性の制御, 田崎京佑・石川敬直・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹, 錯体化学会第 6 1 回討論会, 岡山理科大学, 2011年9月17-19日
- 13) 単核鉄(III)-過炭酸イオン錯体の酸化反応性, 津川智広・丸中めぐみ・古舘英樹・藤波修平・鈴木正樹・當舎武彦・北川禎三, 錯体化学会第 6 1 回討論会, 岡山理科大学, 2011年9月17-19日

[その他]

ホームページ等

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/coord/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古舘 英樹 (FURUTACHI HIDEKI)
金沢大学・物質化学系・准教授
研究者番号: 40332663