

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05142

研究課題名(和文) 酸素分子活性化能を有する二核鉄錯体の創製

研究課題名(英文) Synthesis of dinuclear iron complex with dioxygen activation ability

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：生体系には、カルボン酸架橋の二核鉄中心により酸素分子を活性化し、メタンやトルエンを水酸化する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)が存在する。これら酵素の触媒サイクルでは、鍵中間体として二核鉄(III)ペルオキシ中間体が分光学的に同定されているが、酵素に類似した酸化反応性を示す二核鉄(III)ペルオキシ錯体の報告例は非常に少ない。本研究では、MMOやTMOの活性中心を模倣した二核鉄錯体を合成し、酸素分子との反応で生成する二核鉄(III)ペルオキシ錯体の構造や物性および酸化反応性を明らかにすることを目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素分子を酸化剤として用いたアルカンやアレーン類の水酸化は現代化学で最も難しく重要な酸化反応のひとつである。メタンのメタノールへの水酸化やクメン法にかわるフェノールの合成は、世界でチャレンジすべき触媒反応10(1993年時点)にリストアップされているが、生体系のメタンモノオキシゲナーゼ(MMO: 2Fe, nCu)やトルエンモノオキシゲナーゼ(TMO: 2Fe)のように酸素分子を活性化し、有機基質を酸化できる物質の報告例はほとんどない。したがって本研究は、多くの研究者が関心を持つ研究課題であり、酸素分子を活性化能を有する物質を合成する意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Dinuclear nonheme iron enzymes such as soluble methane monooxygenase (sMMO) and toluene monooxygenases (TMO) are responsible for C-H bond oxidation. In catalytic cycles of these enzymes, (peroxo)diiron(III) intermediates have been spectroscopically characterized as key intermediates, which show electrophilic and nucleophilic reactivity. Several (peroxo)diiron(III) complexes have been synthesized as structural and spectroscopical models, however only a few functional models have been reported where the peroxodiiron(III) complexes show oxidation reactivity. In this study, (peroxo)diiron(III) complexes were synthesized and their oxidation ability towards external substrates were studied.

研究分野：生物無機化学

キーワード：二核鉄ペルオキシ錯体 酸素分子活性化 C-H結合酸化 機能モデル 反応中間体 酸化反応

1. 研究開始当初の背景

生体系には二核鉄中心により酸素分子を活性化し、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) がある。MMO では、二核鉄(II)中心と酸素分子が反応して生成する二核鉄(III)ペルオキシ中間体の O-O 結合がさらに活性化された二核鉄(IV)オキシ種がメタンを水素原子引き抜き反応で水酸化する。また、ペルオキシ中間体も弱い C-H 結合の活性化やオレフィンのエポキシ化を行うことが報告されている。これまでに、MMO の鍵中間体である二核鉄(III)ペルオキシ中間体の合成モデル研究が盛んに行われているが、類似した酸化反応性や鉄(IV)オキシ種への変換を示す機能モデル錯体の報告例は数少ない。

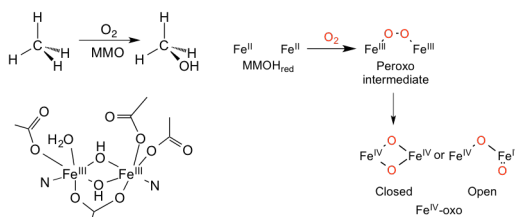


図1 酸化型 MMO の活性中心の構造と MMO の反応中間体

2. 研究の目的

本研究では、上で述べた MMO の機能モデルとなる酸素分子活性化能を有する二核鉄錯体の創製を目的とし、酸素分子との反応で生成する二核鉄(III)ペルオキシ中間体の構造や物性および酸化反応性を調べた。

3. 研究の方法

本研究の二核鉄(III)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、配位子の立体的・電子的効果により、二核鉄(III)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、分光学的測定によるキャラクタリゼーションを行った。また、それらの酸化反応性を明らかにするために、様々な外部基質との反応を速度論的手法や同位体ラベリング実験および生成物分析により調べた。

4. 研究成果

(1) プチル架橋骨格を有する二核化配位子を用いた二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成と酸化反応性

プチル架橋骨格を有する二核化配位子 L を含む bis(μ -hydroxo)二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})]^{2+}$

(1) (図2) を合成し、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした (図3)。

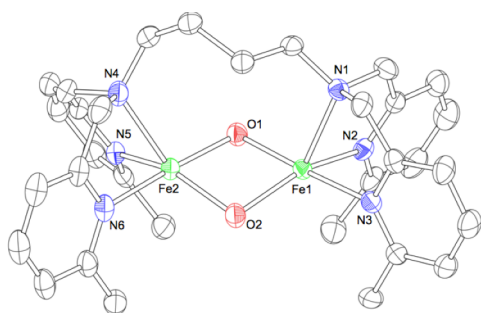


図3 二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})]^{2+}$ (1) の結晶構造

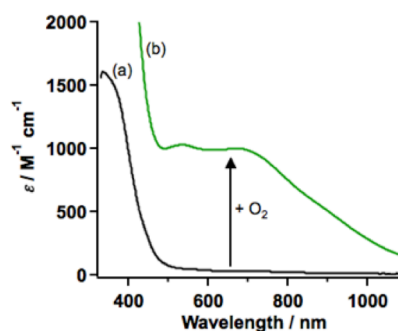


図4 (a) $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})]^{2+}$ (1) と (b) $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})]^{2+}$ (2) の電子スペクトル (アセトン中, -20°C)

錯体 1 は、アセトン中、 -20°C で酸素分子と反応し、500-700 nm にペルオキシ基から Fe(III) への LMCT に帰属されるブロードな吸収を持つ暗緑色の二核鉄(III)ペルオキシ錯体を生成する (図4)。このペルオキシ錯体の共鳴ラマンスペクトルは、842, 525, 491 cm^{-1} に $\nu_{\text{O}-\text{O}}$, $\nu_{\text{as}}\text{Fe}-\text{O}$, $\nu_{\text{s}}\text{Fe}-\text{O}$ に帰属できるバンドを示した (図5)。このスペクトルは、これまでに報告されているオキソ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキシ錯体のラマンスペクトルと類似していることから、生成したペルオキシを、オキソ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})]^{2+}$ (2) と同定した。

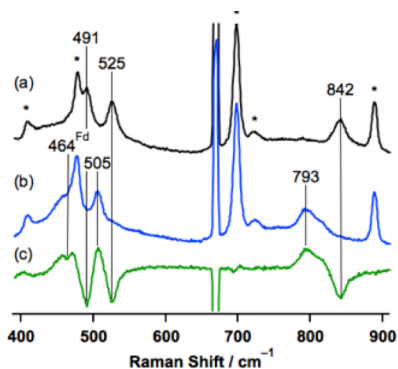


図5 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^{2+}$ (**2**) の共鳴ラマンスペクトル (アセトン中, -40°C) . (a) $^{16}\text{O}_2$, (b) $^{18}\text{O}_2$ (c) $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$

このペルオキシ錯体の外部基質に対する反応性をアセトン中, -20°C で調べた. しかしながら, 外部基質との酸化反応は観測されなかったが, このペルオキシ錯体は, 0°C では, 配位子の脱アルキル化を起こすことがわかった (図6).

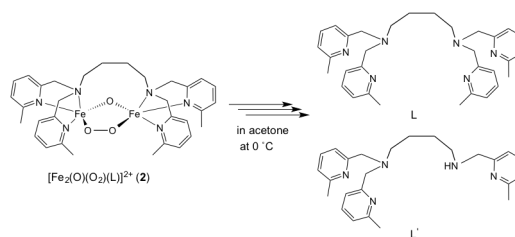


図6 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^{2+}$ (**2**) の分解

(2) 三座配位子を用いた二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成と酸化反応性

先に我々は, 図7に示したプロパンジアミン骨格を有する二核化配位子 (L^{Ph_4}) のトリフェニル酢酸架橋の二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph}_4})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ では, O-O結合の開裂により生成する高原子価bis(μ -oxo)二核鉄(IV)錯体が, 配位子のフェニル基の位置選択的水酸化やベンジルアルコールを酸化することを報告している (*JACS*, **2007**, *Chem. Commun*, **2017**).

ここでは, 二核化配位子 (L^{Ph_4}) のサイドアームからなる三座配位子 (L) を用いて二核鉄(III)ペルオキシ錯体を合成し, 配位子のフェニル基の水酸化を検討した (図8).

三座配位子Lを含むbis(μ -hydroxo)二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (**1**)を合成し, X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした (図9).

錯体**1**は, ジクロロメタン/アセトニトリル (3:1) の混合溶媒中, -80°C で酸素分子と反応し, 630 nm にペルオキシ基からFe(III)へのLMCTに帰属される吸収を持つ暗緑色の二核鉄(III)ペルオキシ錯体を生成する (図10). このスペクトルは, これまでに報告されているオキシ架橋を含む二核鉄(III)ペルオキシ錯体と類似していることから, 生成したペルオキシは, オキシ架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^{2+}$ (**2**) と考えられる. このペルオキシ錯体の共鳴ラマンスペクトルは, $839, 486\text{ cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{O-O}}$, $\nu_{\text{s}}\text{Fe-O}$ に帰属できるバンドを示した.

このペルオキシ錯体は, 図11のように, -60°C では一次速度則に従って分解することがわかった ($k_d = 1.2 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$). しかしながら, $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph}_4})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ とは異なり, 配位子のフェニル基の水酸化は観測されなかった. この理由は, 現段階では明らかではないが, おそらく配位子のフェニル基とペルオキシ基との距離が遠いことによるものと思われる.

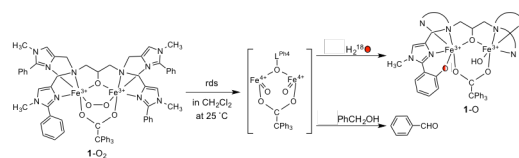


図7 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph}_4})(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)]^{2+}$ の酸化反応機構

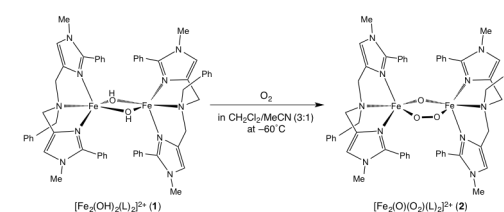


図8 三座配位子 L を含む二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (**1**) と酸素分子との反応

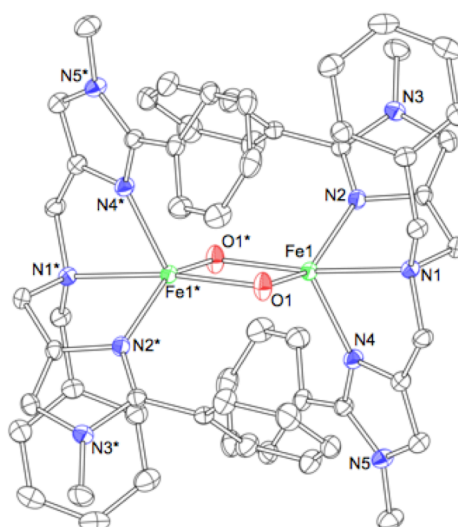


図9 二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (**1**) の結晶構造

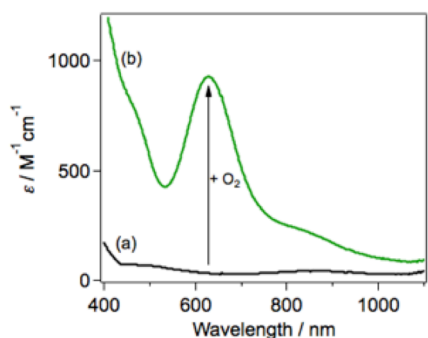


図 1 0 (a) $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (**1**) と (b) $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^{2+}$ (**2**) の電子スペクトル (ジクロロメタン/アセトニトリル (3:1), -80°C)

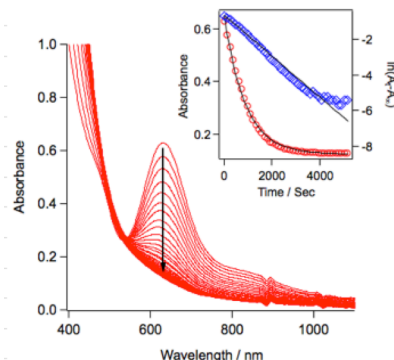


図 1 1 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{L})_2]^{2+}$ (**2**) の電子スペクトル変化 (ジクロロメタン/アセトニトリル (3:1), -60°C)

(3) 可逆的な酸素分子吸脱着能を有する二核鉄(II)錯体の結晶構造およびそのペルオキシ錯体の酸化反応性

先に我々は、図 1 2 に示したフェノール骨格を含む二核化配位子 (Ph-bimp) の二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ (**1**) の可逆的な酸素分子吸脱着とその二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{O}_2)]^{2+}$ (**1-O₂**) の結晶構造を報告している (*JACS*, **1995**). この錯体は、酸素分子運搬体であるヘムエリスリン (Hr) の良好な機能モデルであり、Hr に匹敵する高い酸素親和性を有する。

この高い酸素親和性に関する構造的要因を明らかにするために、二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ (**1**) の X 線結晶構造解析を行った (図 1 3). その結果、**1** の Fe-Ligand 平均距離は、**1-O₂** の Fe-Ligand 平均距離とほとんど変わらないことが明らかとなった. このことは、二核化配位子 (Ph-bimp) が、Fe(II)の酸化状態を安定化していることを示しており、これが **1** の可逆的な酸素分子吸脱着能と関係していると考えられる. また、**1** と **1-O₂** の構造を重ねると二核鉄中心周りの構造はほとんど重なることがわかった (図 1 4). 酸素化前後で二核鉄中心周りの構造がほとんど変わらない構造的要因が、**1** の高い酸素親和性と関係していると考えられる.

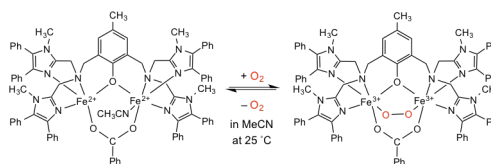


図 1 2 二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ (**1**) の可逆的な酸素分子吸脱着

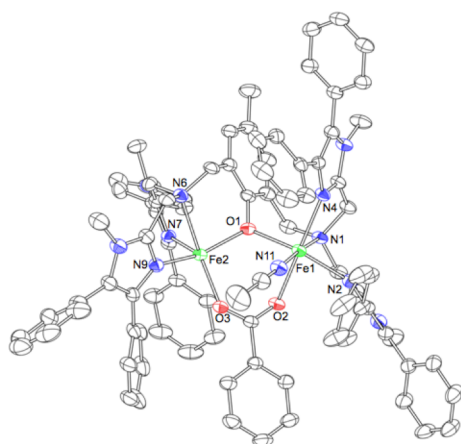


図 1 3 二核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ (**1**) の結晶構造

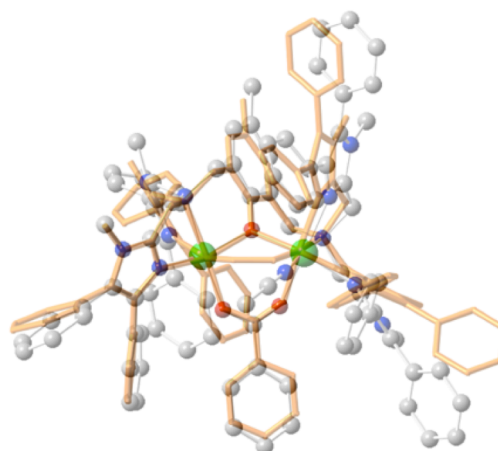


図 1 4 $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ (**1**) (ball-and-stick) の構造と $[\text{Fe}_2(\text{Ph-bimp})(\text{PhCO}_2)(\text{O}_2)]^{2+}$ (**1-O₂**) (orange tube) の構造の重ね合わせ

$1-O_2$ のspace-filling モデルを図 1 5 に示す。二核鉄(III)ペルオキシコアは、配位子のフェニル基と架橋カルボン酸から構築されるキャビティの奥にあり、このキャビティに有機基質が取り込まれることで酸化反応が起こることが期待できる。

$1-O_2$ とキサントレンとの反応をアセトニトリル中、室温で調べた結果、キサントレンとの反応は擬一次速度則に従うことがわかった。興味深いことに、 $1-O_2$ に対してキサントレンの濃度を変化させ、擬一次速度定数 k_{obs} との関係をプロットすると、 k_{obs} はキサントレンの濃度が高くなるにつれ一定の値に近づく飽和挙動を示した (図 1 6)。このことは、 $1-O_2$ によるキサントレンの酸化は基質複合体の形成を経由して進行していることを示唆している。以上のことから、 $1-O_2$ は Hr に類似した可逆的酸素吸脱着能に加え、MMO のペルオキシ中間体に類似した弱い C-H 結合の活性化能も有していることが分かった。今後は、様々な外部基質との反応を調べ、 $1-O_2$ による外部基質の酸化反応メカニズムを明らかにする予定である。

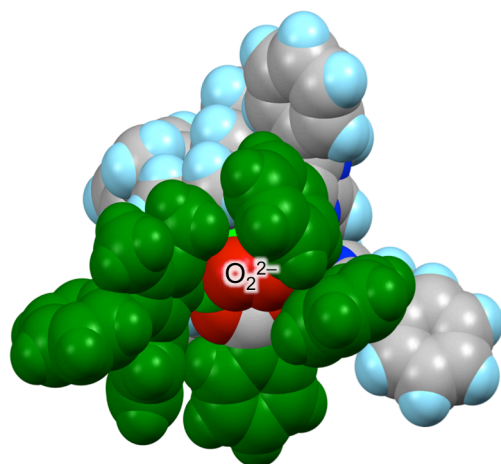


図 1 5 $[Fe_2(Ph-bimp)(PhCO_2)(O_2)]^{2+}$ ($1-O_2$) の space-filling

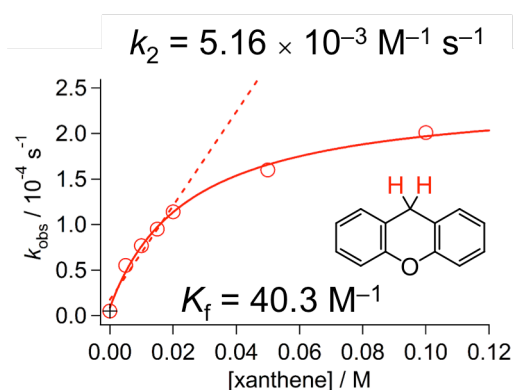


図 1 6 Plot of k_{obs} vs. [xanthene]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 N. Shinde, H. Furutachi, Y. Sakata, S. Akine, S. Fujinami, and M. Suzuki	4. 巻 36
2. 論文標題 Crystal Structure of (μ -Phenoxo)bis(μ -pentafluorobenzoate)dicobalt(II, III) Complex with a Dinucleating Ligand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 X-ray Struct. Anal. Online	6. 最初と最後の頁 23-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.36.23	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 N. Shinde, Ryunosuke Handa, H. Furutachi, Y. Sakata, S. Akine, S. Fujinami, and M. Suzuki	4. 巻 37
2. 論文標題 Synthesis and Crystal Structure of (μ -Acetato)bis(μ -alkoxo)dicobalt(II, III) Complex with an Unsymmetric Dinucleating Ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 X-ray Struct. Anal. Online	6. 最初と最後の頁 13-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.37.13	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 X. Zhang, H. Furutachi, Y. Ohyama, S. Fujinami, S. Akine, and M. Suzuki	4. 巻 35
2. 論文標題 Crystal Structure of Bis(μ -hydroxo)diiron(III) Complex with Tripodal Ligands Having a Terminal Carboxylate Group	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X-ray Struct. Anal. Online	6. 最初と最後の頁 17-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.35.17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 R. Yaguchi, H. Furutachi, S. Shirotzuki, X. Zhang, T. Ishikawa, S. Fujinami, S. Akine, M. Suzuki, T. Tosha, and T. Kitagawa	4. 巻 35
2. 論文標題 Synthesis and Crystal Structure of Bis(μ -hydroxo)diiron(II) Complex with Tridentate Ligands Having a Sterically Bulky Imidazolyl Group	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X-ray Struct. Anal. Online	6. 最初と最後の頁 27-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.35.27	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Sekino, H. Furutachi, K. Tasaki, T. Ishikawa, S. Fujinami, S. Akine, Y. Sakata, M. Suzuki, T. Nomura, T. Ogura, and T. Kitagawa	4. 巻 35
2. 論文標題 Crystal Structure of Bis(μ -hydroxo)diiron(II) Complex with a Dinucleating Ligand Having a Butyl Linker	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X-ray Struct. Anal. Online	6. 最初と最後の頁 5-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.35.5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuichi Yasuda, Hideki Furutachi, Yosuke Hayashi, Kana Ishizaki, Shuhei Fujinami, Shigehisa Akine, Masatatsu Suzuki, Shigenori Nagatomo, and Teizo Kitagawa	4. 巻 35
2. 論文標題 Crystal Structure of μ -Phenoxy- μ -benzoate-bridged Dinuclear Fe(II) Complex with a Dinucleating Ligand Having a Sterically Bulky Imidazolyl Group	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X-ray Struct. Anal. Online	6. 最初と最後の頁 11-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.35.11	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計12件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 半田 龍之介, 東條 莉奈, 古舘 英樹, 秋根 茂久, 酒田 陽子, 藤波 修平, 鈴木 正樹
2. 発表標題 カルボン酸架橋を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体による C-H 結合活性化
3. 学会等名 第47回生体分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 半田 龍之介・東條 莉奈・古舘 英樹・秋根 茂久・酒田 陽子・藤波 修平・鈴木 正樹
2. 発表標題 二核鉄(III)ペルオキシ錯体による C-H および C=C 結合の酸化
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠原 深介, 古舘 英樹, 秋根 茂久, 酒田 陽子, 藤波 修平, 鈴木 正樹
2. 発表標題 立体的に高い二核化配位子を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体による外部基質の酸化
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 半田龍之介, 東條莉奈, 古舘英樹, 秋根茂久, 酒田陽子, 藤波修平, 鈴木正樹
2. 発表標題 可溶性メタンモノオキシゲナーゼにおけるペルオキシ中間体の機能モデル研究
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 半田龍之介, 東條 莉奈, 古舘 英樹, 秋根 茂久, 酒田 陽子, 藤波 修平, 鈴木 正樹
2. 発表標題 ピリジルエチル基を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体による C-H および C=C 結合の酸化
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠原 深介, 古舘 英樹, 秋根 茂久, 酒田 陽子, 藤波 修平, 鈴木 正樹
2. 発表標題 立体的に高い二核化配位子を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体による C-H 結合活性化
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 半田龍之介, 東條莉奈, 古館英樹, 秋根茂久, 酒田陽子, 藤波修平, 鈴木正樹
2. 発表標題 二核鉄(III)ペルオキシ錯体による外部基質の酸化
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 半田龍之介, 東條莉奈, 古館英樹, 秋根茂久, 酒田陽子, 藤波修平, 鈴木正樹
2. 発表標題 二核鉄(III)ペルオキシ錯体によるC-H結合の活性化
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 半田 龍之介, 東條 莉奈, 古館 英樹, 秋根 茂久, 酒田 陽子, 藤波 修平, 鈴木 正樹
2. 発表標題 ピリジルエチル基を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新出菜帆, 古館英樹, 秋根茂久, 酒田陽子, 藤波修平, 鈴木正樹
2. 発表標題 二核化配位子を用いた二核コバルト(III)ペルオキシ錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤田悠佑・古舘英樹・秋根茂久・酒田陽子・太田雄大・野村高志・小倉尚志・藤波修平・鈴木正樹
2. 発表標題 二核鉄(III)ペルオキシ錯体によるC-HおよびC=C結合の酸化
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤田悠佑・古舘英樹・秋根茂久・酒田陽子・太田雄大・野村高志・小倉尚志・藤波修平・鈴木正樹
2. 発表標題 C-HおよびC=C結合酸化能を有する二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関