

大環状配位子を用いた二核非ヘム鉄酵素の構造および機能モデルの構築

(阪大院理) ○山中 慶太・畑中 翼・船橋 靖博

Mimicking Structure and Function of Non-heme Diiron Enzymes with a Macrocyclic Ligand
(Osaka Univ.) ○Keita Yamanaka, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To mimic the non-heme diiron centers in metalloenzymes, we employed a macrocyclic ligand. Treatment of an iron bisamide with the macrocyclic ligand provided a diiron amide complex **1**, which can serve as a good precursor for synthesis of various diiron complexes. In practice, a phenolate-bridged complex **2** and a carboxylate-bridged complex **3** were synthesized from **1**. X-ray analysis indicated that **3** is an excellent structural model for the diiron center in the enzymes. Reaction of **2** with O₂ was monitored by UV-Vis and resonance Raman spectroscopy, suggested that oxygen adducts were generated under low temperature. Crystallization of the reaction mixture gave a complex **7**, where one of imine moieties in the ligand was oxidized.

Keywords: model complexes; non-heme diiron centers; macrocyclic ligands; aerobic oxidation

酸化能が低い分子状酸素を酸化剤として利用した基質の酸化反応は盛んに研究されており、アルコールの酸化やオレフィンのエポキシ化などを可能とする錯体分子触媒が報告されている。我々はより安定な基質の酸素酸化を達成すべく、生体内酸化酵素に見られる二核非ヘム鉄中心を模倣した錯体を構築し、酸化反応を検討することとした。本発表では、ビス(イミノ)ピロール部位を2つ持つ大環状配位子 L^{Pr} を用いて二核鉄錯体を合成し、酸素分子活性化と基質の酸化反応を行ったことを報告する。

大環状配位子 L^{Pr} に鉄ビスアミド錯体およびピリジンを作用させることで二核鉄アミド錯体 **1** を合成した。さらに、得られた錯体 **1** に対し、フェノールおよび安息香酸誘導体を作用させ、フェノラート架橋錯体 **2** やカルボキシラート架橋錯体 **3** を得た。X線構造解析により、錯体 **3** は二核非ヘム鉄中心の構造をかなり良く再現していることがわかった (Figure 1 左)。また、錯体 **2** と O₂ ガスとの反応を低温下で検討したところ、UV-Vis および共鳴ラマンスペクトルにより酸素付加体の生成が示唆された。この反応混合物を室温まで昇温した後に結晶化を行うと、環状配位子のイミン部分が酸化され、アミドとなった錯体 **7** が得られることが明らかとなった (Figure 1 右)。

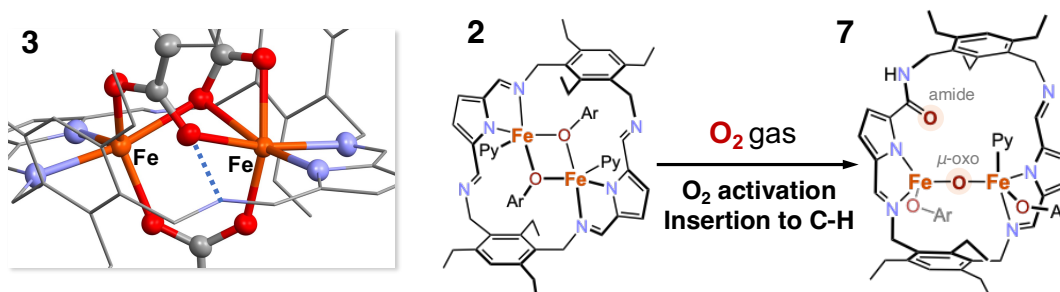


Figure 1. 得られた構造モデル錯体 (左) および機能モデル(右)