軸配位子のπ供与性が鉄(IV)オキシドポルフィリン-π-カチオンラジカル錯体によるアルカン水酸化反応に与える効果

（阪大院工[1]・名大院工[2]・奈良女大[3]）○東 俊哉[1]・森本祐麻[2]・藤井 浩[3]・伊東 忍[1]

Effects of π-Donation from the Axial Ligands on the Reactivity of Iron(IV)-oxide Porphyrin-π-cation Radical Complex toward Alkane Hydroxylation Reactions

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [3]*Nara Women's University*) ○Toshiya Higashi,[1] Yuma Morimoto,[2] Hiroshi Fujii,[3] Shinobu Itoh[1]

Heme-containing monooxygenases play pivotal roles in the metabolism of lipophilic substances, where an iron(IV)-oxide porphyrin-π-cation species (compound I) is involved as the key-reactive intermediate in the catalytic cycle. The axial ligand of compound I is known to largely modulate its reactivity, however, the mechanism of the influence is obscure. Thus, in this study, we have systematically examined the effects of the axial ligands in the aliphatic substrate oxidation by the compound I model complexes.

Into the solution of $Fe^{IV}(O)(TMP^{+\bullet})(L)$ (L: NO_3^-, CF_3COO^-, Cl^-, AcO^-, BzO^-, F^-) (**2**^{L}) generated by the ozone oxidation of the corresponding Fe^{III}-complex, an excess molar amount of cyclohexane was injected to initialize the hydroxylation of the substrate. The second-order reaction rate constant (k, M^{-1} s^{-1}) was obtained from the linear dependence of pseudo-first-order rate constants (k_{obs}, s^{-1}) on the substrate concentration. At the maximum, the k values differ 31 times depending on the axial ligand. The logarithm of k shows a clear correlation to the Fe–O stretching vibration wavenumber ($\nu_{Fe=O}$) (Figure 1). In this talk, we will discuss the axial ligand effects on the alkane hydroxylation with using several physicochemical parameters.

Keywords: Iron(IV)-Oxide Porphyrin π-Cation Radical Complex; Reaction Mechanism; Alkane Hydroxylation; Axial Ligand Effect; π-Donor Ability

生体内の脂溶性基質の代謝を担うヘム酵素は、通称 Compound I と呼ばれる鉄(IV)オキシドポルフィリン-π-カチオンラジカル種を酸化活性種として利用して基質の酸化を行っている。Compound I の軸配位子はその活性に大きな影響を与えることが知られているが、その詳細な機構は明らかとなっていない。本研究では、Compound I モデル錯体によるアルカンの水酸化反応に及ぼす軸配位子の効果を系統的に検討した。

オゾン酸化により系中で発生させた $Fe^{IV}(O)(TMP^{+\bullet})(L)$ (L: NO_3^-, CF_3COO^-,Cl^-, AcO^-, BzO^-, F^-) (**2**^{L}, 28 μM) の溶液に過剰量のシクロヘキサン (25–400 mM) を加えることで水酸化反応を開始した。**2**^{L} の吸収スペクトルの変化を追跡し、得られた擬一次速度定数 (k_{obs}) の基質濃度依存性から、シクロヘキサン水酸化の二次反応速度定数 (k) を決定した。この k の値は軸配位子に依存して最大 31 倍まで変化し、また k は **2**^{L} の鉄ー酸素結合の伸縮振動の波数 ($\nu_{Fe=O}$) との間に高い相関関係を示すことがわかった (Figure 1)。本発表ではアルカン水酸化反応に軸配位子が与える効果について、錯体のレドックスポテンシャルや軸配位子の塩基性度などの値を用いて議論する。

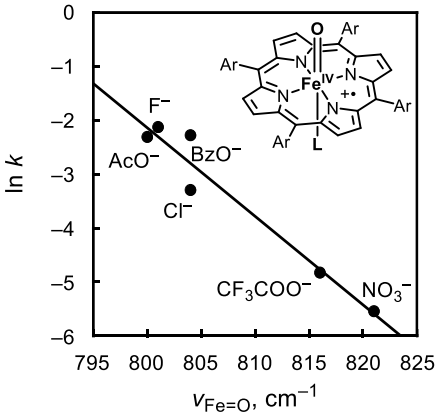

Figure 1. ln k versus Raman shift of **2**^{L} assigned to Fe–O bond stretching vibration ($\nu_{Fe=O}$).

© The Chemical Society of Japan