

非ヘム型チオラート系単核鉄錯体と酸素の反応メカニズム

(1. 名工大院工、2. 愛工大工、3. 東理大理) ○久保 匡輝¹、中根 大輔³、小澤 智宏¹、猪股 智彦¹、増田 秀樹^{1,2}

Reaction mechanism of non-heme mononuclear iron thiolate complexes with oxygen (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ²Aichi Institute of Technology, ³Tokyo University of Science) ○Masaki Kubo,¹ Daisuke Nakane,³ Tomohiro Ozawa,¹ Tomohiko Inomata,¹ Hideki Masuda^{1,2}

Synthetic non-heme iron complexes with sulfur donors react with oxygen to form disulfides and/or to oxidize metal center. Such oxidation is regulated by many factors such as ligand structure and coordination number. Elucidation of these reaction mechanisms is one of the most important issues in the construction of catalytic systems. In this study, a non-heme mononuclear iron(III) complex with an N3S3-type ligand (complex **1**) was synthesized and characterized for the substrate oxidation mechanism by dioxygen. The structure of complex **1** was confirmed by X-ray crystal structure analysis (Fig. 1). When complex **1** reacted with dioxygen in methanol or acetonitrile containing water, the blue color of the solution changed to blue, and an absorption band newly appeared at 700-900 nm. The addition of acetic acid or pyridinium ion to the solution caused an absorption spectral change, suggesting that the coordinate thiolate was protonated. We will discuss on the characterization of **1** and oxidation mechanism.

Keywords : Iron complex; Oxygen; Air oxidation; Spectroscopic properties

硫黄が配位した合成非ヘム鉄錯体は、酸素分子と反応してジスルフィドの生成や金属イオンの酸化などを行う。これらの反応性は、配位子構造や配位数の違いなどに依存する。これらの反応機構を明らかにすることは、触媒系構築にあたって重要な課題の1つである。本研究ではN3S3型配位子を有する非ヘム型チオラート系単核鉄錯体(錯体 **1**)を合成し、その酸素との反応メカニズムおよび基質の酸化に関して評価を行った。

錯体 **1** の形成は、X線結晶構造解析により確認した(図1)。水分子を含むメタノールやアセトニトリルに錯体 **1** を溶解させ酸素と反応させると、溶液の色が紫色から青色へと変化し、700-900 nm に新たな吸収帯を確認した。また、嫌気条件下で酢酸やピリジニウムを添加したところ、錯体 **1** の吸収スペクトルに変化が見られたことから、配位オレートへのプロトン化が示唆された。この反応に関して、その構造および反応メカニズムについて考察した結果について報告する。

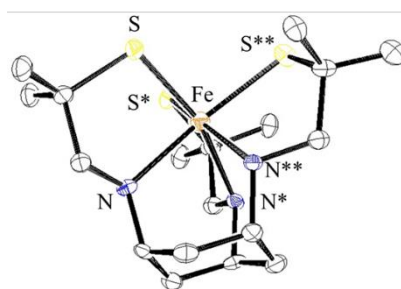


図1. 単核 Fe(III) 錯体(1)のX線構造

1) David P. Goldberg., *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 6255–6265