

アルデヒド脱ホルミル化オキシゲナーゼ(ADO)モデルとしての三座型アルキルアミン配位子を用いた二核鉄錯体の酸素移行反応

(名工大院工¹, 愛工大², 兵庫県立大³) ○五十嵐樹¹, 梶田裕二², 佐藤航³, 尾上智子¹, 壬生 攻¹, 和佐田(筒井)祐子¹, 猪股智彦¹, 小澤智宏¹, 増田秀樹^{1,2}

Oxygen transfer reaction of dinuclear iron complex using tridentate alkylamine ligand prepared as aldehyde deformylated oxygenase (ADO) model (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ²Aichi Institute of Technology, ³School of Science, University of Hyogo)
○ Itsuki Igarashi¹, Yuji Kajita², Wataru Sato³, Onoue Tomoko¹, Ko Mibu¹, Yuko Wasada(Tsutsui)¹, Tomohiko Inomata¹, Tomohiro Ozawa¹, Hideki Masuda^{1,2}

Cyanobacterial aldehyde deformylated oxygenase (cADO), which catalyzes the conversion of aldehydes to alkanes, is attracting attention as a new biomass. On the other hand, the reaction mechanism of cADO has not been clarified.¹⁾ In this study, a model iron (II) complex with *cis*, *cis*-1,3,5-tris (benzylamino) cyclohexane as a ligand (**1**) was designed, and the properties and the reactivity with oxygen were evaluated in order to clarify the reaction mechanism. The formation of complex **1** was confirmed by X-ray crystal structure analysis (**Fig. 1**). The complex **1** dissolved in acetone reacted to molecular oxygen at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. An absorption band newly appeared at around 600 nm, which suggests the formation of oxygen adduct. In resonance Raman spectrum, an absorption band was observed at 850 cm^{-1} assignable to O-O stretching vibration. It can be speculated the formation of peroxo species bridging to two Fe complexes by using isotope $^{18}\text{O}_2$ as dioxygen. The structure of the oxygen adduct and the reaction mechanism were estimated by DFT calculation.

Keywords : Iron complex; Oxygen adduct; Spectroscopic properties

アルデヒドからアルカンへの変換を触媒するシアノバクテリアのアルデヒド脱ホルミル化オキシゲナーゼ (cADO) が新たなバイオマスとして注目されている。その一方で cADO の反応機構は明らかになっていない。本研究では、cADO の反応機構を明らかにするために、*cis*, *cis*-1,3,5-トリス(ベンジルアミノ)シクロヘキサン配位子を有するモデル鉄(II)錯体(**1**)を設計し、酸素との反応性及び性質評価を行った。

実際に錯体 **1** の形成を X 線結晶構造解析により確認した (図 1)。錯体 **1** をアセトンに溶解させ $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で酸素を導入することで、600 nm 付近に酸素付加体と思われる吸収を確認した。また共鳴ラマンスペクトル測定によって 850 cm^{-1} 付近に O-O 伸縮振動を確認した。また同位体 $^{18}\text{O}_2$ を用いて検討したところ、酸素分子が架橋した 2 核パーオキシ種であることが推定された。DFT 計算によってその構造および反応メカニズムについて報告する。

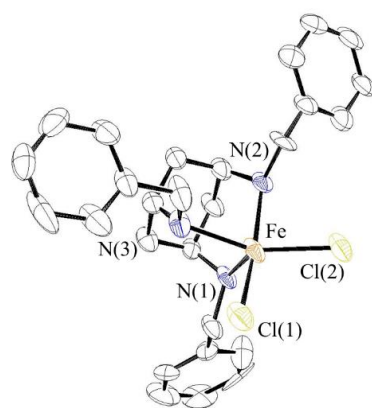


図 1. 単核 Fe(II) 錯体の X 線構造

1) J. M. Bollinger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6158–6161