

大環状配位子を用いた二核非ヘム鉄酵素モデルの構築と基質の酸化反応

(阪大院理¹) ○山中 慶太¹・畑中 翼¹・船橋 靖博¹

Mimicking Non-heme Diiron Enzymes with a Macrocyclic Ligand and Aerobic Oxidation of Substrates (¹*Graduate School of Science, Osaka University,*) ○Keita Yamanaka,¹ Tsubasa Hatanaka,¹ Yasuhiro Funahashi¹

To synthesize complexes mimicking the non-heme diiron centers in metalloenzymes, we employed a macrocyclic ligand. Treatment of an iron bisamide complex with the macrocyclic ligand provided a diiron amide complex **1** in a good yield. The complex **1** was found to serve as a good precursor for synthesis of various diiron complexes. In fact, a phenolato-bridged complex **2** and a carboxylato-bridged complex **3** were synthesized from **1**. Reactions of the complexes with O₂ were monitored by UV-vis spectra, which suggested generation of oxygen adducts. Oxidation reactions of substrates mediated by the complexes will be also reported.

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

天然の二核非ヘム鉄酵素は穏和な条件で高難易度な有機基質の酸化反応を触媒している。これらの活性中心における酸素分子活性化や基質の酸化反応の機構に関する知見を得ることを目的とし、本研究ではビス(イミノピロール)部位を2つ持つ大環状配位子を用いて二核鉄構造を有するモデル錯体の合成を試みた。

まず、大環状配位子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 (Fig. 1)。得られた **1** のアミド部位は強塩基性であり、酸塩基反応を利用することで、様々な架橋配位子を後から導入することが可能である。実際、錯体 **1** を用いることで、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** が合成できることが明らかとなった。また、得られた錯体と O₂ ガスとの反応を検討したところ、UV-Vis スペクトルにより酸素付加体の生成が示唆された。これらの錯体を用いた基質の酸化反応についても報告する予定である。

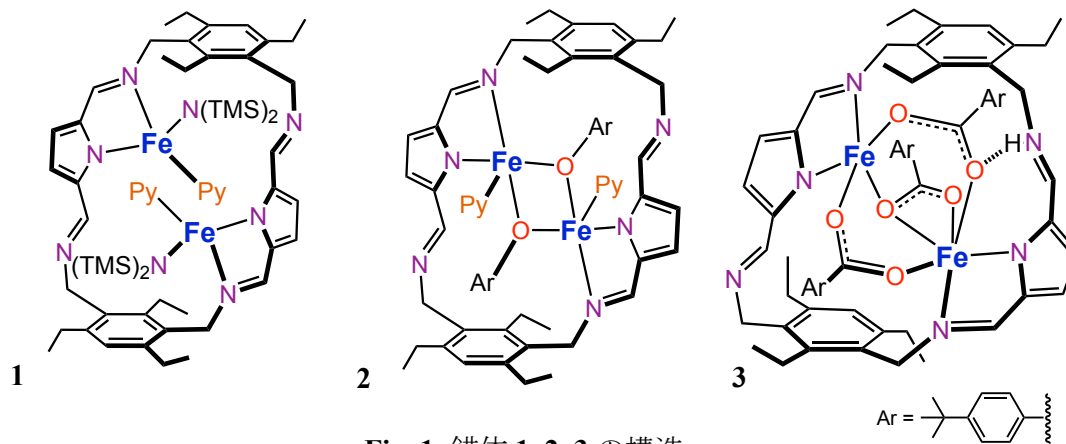


Fig. 1 錯体 **1**, **2**, **3** の構造