

鉄(IV)オキソポルフィリン- π -カチオンラジカル錯体による アルカンの水酸化反応における軸配位子の効果

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

Effects of Axial Ligand on Alkane Hydroxylation by Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complex. (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Science, Nara Women's University)

○Toshiya Higashi,¹ Yuma Morimoto,¹ Hiroshi Fujii,² Shinobu Itoh¹

Heme monooxygenases involve an oxido-iron(IV) porphyrin- π -radical cation (so-called Compound I) as the reactive species in the catalytic cycle. It has been demonstrated that the axial ligand of Compound I largely modulates the reactivity toward substrates. However, little is known about the axial ligand effects on alkane hydroxylation reaction due to the instability of Compound I model complexes at the higher temperature required for the reactivity studies toward inert alkane substrates. We have recently found that the lifetime of Compound I model complexes is drastically elongated in trifluoro toluene solvent system.¹ Taking this advantage, we herein performed a systematic study on the axial ligand effects of Compound I on the alkane hydroxylation reaction.

Oxidation reaction of cyclohexane by $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMP}^+)(\text{L})$ (1^{L}) (TMP = 5,10,15,20-tetramesitylporphyrinato, L = Cl^- , ClO_4^- , CF_3COO^- , F^-) was started by adding an excess amount of the substrate into a solution of 1^{L} and monitored by following the absorption change at 670 nm. The second-order rate constant (k) was determined from the linear dependence of the pseudo-first-order rate constant (k_{obs}) against the substrate concentrations (Figure 1). The axial ligand effects were discussed based on the kinetic analysis data.

Keywords: Oxido-iron(IV) Porphyrin π -Cation Radical; Fluorinated Solvent; Alkane Hydroxylation; Axial Ligand Effect

ヘム系の酸素添加酵素は、鉄(IV)オキソポルフィリン- π -カチオンラジカル種 (Compound I) を酸化活性種として利用している。Compound I の軸配位子はその反応性に大きく影響を与えることが知られている。しかし、Compound I は極めて不安定であるためアルカンの水酸化における軸配位子の効果に関する詳細な検討は行われていない。本研究では、Compound I のモデル錯体を著しく長寿命化するトリフルオロトルエン (TFT) を溶媒として用いることで^[1]、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 $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMP}^+)(\text{L})$ (L: Cl^- , ClO_4^- , CF_3COO^- , F^-) (1^{L} , 28 μM) の TFT 溶液に過剰量のシクロヘキサンを加えて酸化反応を開始し、吸収スペクトルの変化を追跡した。反応の擬一次速度定数 (k_{obs}) の基質濃度依存性から二次反応速度定数 (k) を決定し (Figure 1)、速度論的解析を行った。その結果を基に、軸配位子の効果について考察を加えた。

[1] Y. Morimoto, H. Fujii, S. Itoh, and co-workers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 10863–10866

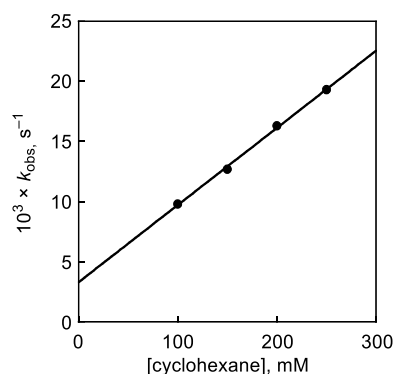


Fig 1. k_{obs} vs cyclohexane concentration.