

疎水性キャビティをもつ Compound I モデル錯体を用いた基質酸化反応の速度論的研究

(筑波大院数物) ○竹内 将貴・石塚 智也・魏 蓮玉・田中 翔悟・小島 隆彦

Kinetic Studies on Substrate Oxidation by Compound I model complexes with Hydrophobic Cavity (*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Masataka Takeuchi, Lianyu wei, Tomoya Ishizuka, Shogo Tanaka, Takahiko Kojima

In this study, we synthesized an iron-porphyrin complex (**1**), having a vacant hydrophobic cavity formed by four mesityl groups orienting to the same direction in the second coordination sphere (SCS). In the synthesis of **1**, 2-methyl-THF was used as a bulky solvent to keep the hydrophobic cavity empty. In CH_2Cl_2 at -40°C , complex **1** was treated with 1 mol eq of *m*-chloroperbenzoic acid (*m*CPBA) as an oxygen-atom-transfer oxidant to afford an iron(IV)-oxo porphyrin- π -radical cation complex (**2**), commonly known as Compound I (Figure). Kinetic analysis of the oxidation of organic substrates using complex **2** as the active species revealed that the reactivity of substrate oxidation was strongly dependent on the bulkiness of the substrate due to steric hindrance of the hydrophobic cavity in the SCS.

Keywords: iron(IV)-oxo complex; atropisomer; substrate oxidation; kinetic study; porphyrin

ヘム含有基質酸化酵素の機能に触発され、外周部の置換基を精密に制御したポルフィリン-鉄錯体を触媒とした基質酸化反応が多数報告されている¹。しかし、疎水性基質への酸化的な官能基導入に関して、まだ有効な方法が十分に確立されていない。本研究では、錯体の第二配位圏に、方向の揃った4つの疎水性置換基によって形成された疎水性キャビティを形成しうるポルフィリンの合成を行い²、鉄を配位させて鉄錯体(**1**)を合成した。合成の際、溶媒に立体障害の大きい2-メチル THF を用いることで、疎水性キャビティ部位が空の状態となった錯体 **1** を得ることに成功した。さらに -40°C の CH_2Cl_2 中において、錯体 **1** に酸素原子移動酸化剤として1モル等量の *m*-クロロ過安息香酸(*m*CPBA)を添加し、鉄(IV)-オキソポルフィリン- π ラジカルカチオン錯体(**2**)、通称 Compound I を形成した(Figure)。

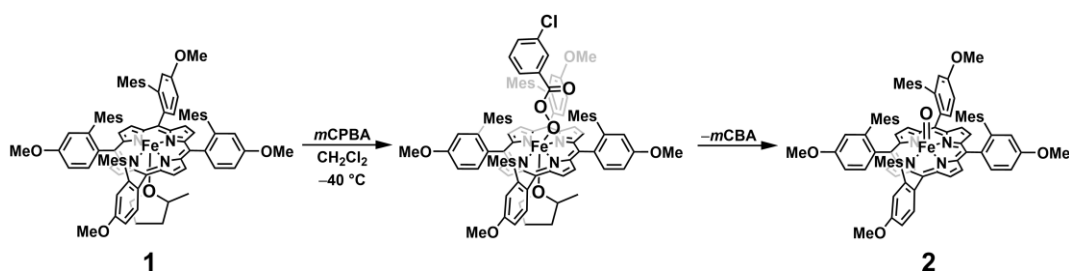


Figure. Synthesis of complex **2**: Mes, mesityl; *m*CBA, *m*-chlorobenzoic acid.

また錯体 **2** を活性種に用いた、かさ高い基質の酸化反応の速度論的解析から、第二配位圏における疎水性キャビティの立体障害により、基質酸化における選択性は基質のかさ高さに大きく依存することが判明した。

1) M. Mukherjee *et al.* *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 671. 2) T. Ishizuka *et al.* *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 12856.