

三脚型 N3 配位子をベースにした Fe (II) 錯体の合成と酸素を用いた酸化反応

(名工大院工¹・愛工大²) ○山本彩未¹・五十嵐樹¹・増田秀樹²・猪股智彦¹・小澤智宏¹

Synthesis of tripodal N3-type based Fe(III) complex and its oxidation by molecular dioxygen(¹*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, ²*Aichi Institute of Technology*) ○Ayami Yamamoto¹, Itsuki Igarashi¹, Hideki Masuda², Tomohiko Inomata,¹ Tomohiro Ozawa¹

Natural enzyme, methane monooxygenase (MMO), oxidizes methane to methanol under mild conditions at ambient temperature and pressure. However, the reaction mechanism has not been clarified. In our previous study, Fe(II) complex of a 1,3,5-tris(benzylamino)cyclohexane ligand (**1**) was synthesized. The iron(II) complex reacted with dioxygen but bis-μ-oxo species could not be detected. In this study, in order to elucidate the reaction mechanism of MMO, a Fe(II) complex with a tetradentate ligand (**2**) was newly prepared. Reaction of Fe(OTf)₂ and the ligand afforded a single crystal by recrystallization. X-ray structural analysis showed an octahedral structure with one tetradentate ligand and two OTf ions. In this presentation, we will report the synthesis, characterization and reactivity to dioxygen of the Fe(II) complex.

Keywords : MMO; Fe(II) complex; bis-μ-oxo

自然界では、酵素メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)が常温・常圧の温和な条件下でメタン酸化してメタノールを生成しているが、その反応機構の詳細は明らかになっていない。我々はこれまでに、1,3,5-tris(benzylamino) cyclohexane 配位子を有する Fe(II)錯体(**1**)を合成し酸素との反応を検討したが、MMO の中間体であると考えられている bis-μ-oxo 種を確認することはできなかった。これは配位子からの電子供与が小さいため、Fe イオンから配位酸素への電子供与が不十分であることが要因であると考えられる。そこで本研究では MMO の反応機構を解明するために、三座型配位子よりも電子の押し出し効果が期待できる 4 座型 1,3-bis(benzylamino)-5-(picolylamino)cyclohexane 配位子を新たに合成し、その Fe(II)錯体(**2**)のキャラクタライズを行うとともに酸素との反応を追跡した。

配位子 1,3-bis(benzylamino)-5-(picolylamino)cyclohexane と Fe(OTf)₂を反応させ再結晶を行うことで無色透明の単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析を実施したところ、鉄イオンの酸化数は2価であり、配位子1分子と塩化物イオンが2つ配位した6配位八面体構造を有していることがわかった(図1)。この錯体は、以前合成した Fe(II)錯体(**1**)が示した5配位構造とは異なっていた。

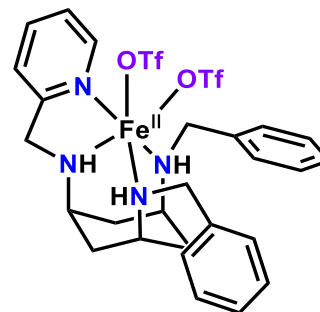


図 1. 錯体(**2**)の構造