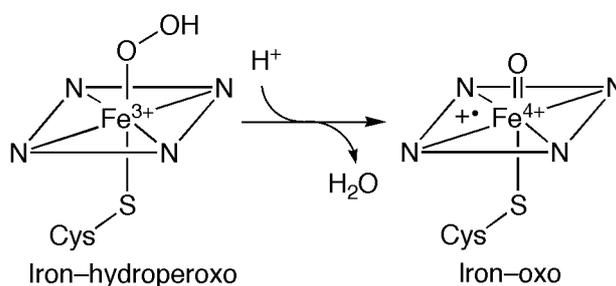


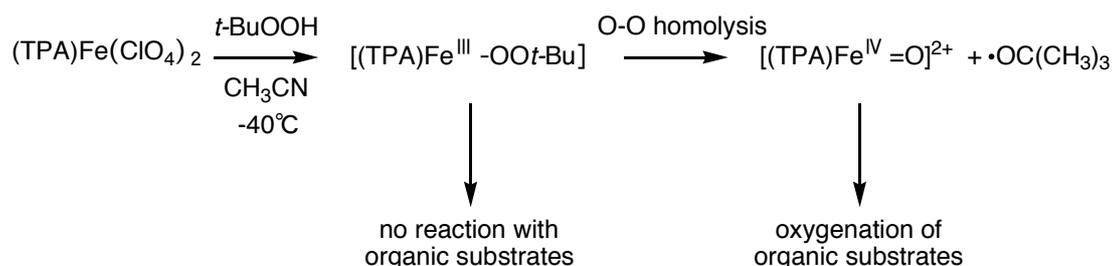
# 1E09 アルキルペルオキシ鉄(III)錯体の密度汎関数法による反応性解析

(九大先導研<sup>1</sup>・梨花女子大<sup>2</sup>) ○蒲池高志<sup>1</sup>, 村田幸司<sup>1</sup>, 向野智久<sup>1</sup>,  
Nam Wonwoo<sup>2</sup>, 吉澤一成<sup>1</sup>

**【緒言】**ヘムや非ヘム鉄酵素による触媒反応において生成する反応性中間体は、生物無機化学や生化学の分野で熱心に研究されている。これらの研究を通じてヘム、非ヘム配位子の鉄オキシ中間体は様々な炭化水素の酸化反応に対して有用な触媒と考えられている。例えば、酸化酵素であるシトクロム P450 では、鉄ヒドロペルオキシ中間体の O-O 結合がホモリティックに開裂して Compound I と呼ばれる高原子価の鉄オキシ(IV)ポルフィリンπカチオンラジカルが生成する(Scheme 1)。従来、この反応は鉄オキシ中間体が活性種と考えられてきた。しかし、Coon[1] 等の研究により、ヒドロペルオキシ種を活性種とする反応



機構が提案された。以前我々は密度汎関数法(B3LYP 法)を用いてその理論的考察を行い、P450 のヒドロペルオキシ種によるアルケンのエポキシ化の活性化エネルギーはオキシ種の場合に比べて 12.8 kcal/mol も低く、鉄オキシ種が主な活性種であることを明らかにした[2]。本研究では、Nam らとの共同研究により、非ヘム鉄錯体(TPA)Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を用いたオレフィンの酸化反応に関して実験と DFT 計算の両面からその理論的解析を行った。Scheme 2 に示すようにアルキルペルオキシ錯体[(TPA)Fe<sup>III</sup>-OO*t*-Bu]がエチレンを直接酸化する反応経路と O-O 結合のラジカル的な開裂を経て生成したオキシ錯体が反応活性種となるふたつの反応経路についてそのエネルギー変化を解析した。



【計算方法】 構造最適化および振動解析には密度汎関数法のひとつである B3LYP 法を用い、基底関数には LACVP\*を用いた。全反応において電荷は+2 とした。また多重度は O-O 結合開裂過程では 2 重項、4 重項、6 重項、基質酸化過程では 3 重項、5 重項をそれぞれ考慮した。また、第 6 配位子としてアセトニトリルとピリジン N-オキシドのふたつを用い、配位子の違いによる反応性変化を評価した。すべての計算において Jaguar 5.0 のプログラムを用いた。基質としてエチレンを用いた。

【結論】 Figure 1 に O-O 結合の開裂および生成した鉄オキシ種によるエチレンのエポキシ化反応のエネルギーダイアグラムを示す。反応の初期段階である O-O 結合開裂の活性化エネルギーは 24.5 kcal/mol であり、アルキルパーオキシ種が直接反応する場合の活性化エネルギー44.0 kcal/mol より低い。このため、鉄オキシ種の生成が速やかに進行するものと予想される。つづくエチレンの酸化過程では、活性化エネルギーの高い第一段階目の C-O 結合の生成が律速であることが示唆された。この反応経路は P450 の反応と類似しており、実験結果も考慮すると非ヘムのアルキルペルオキシ鉄錯体もまた有用な酸化剤となりうると判明した[3]。また、アルキルペルオキシ錯体の第6配位子がO-O結合の活性化に大きく影響を与えることを明らかにした。

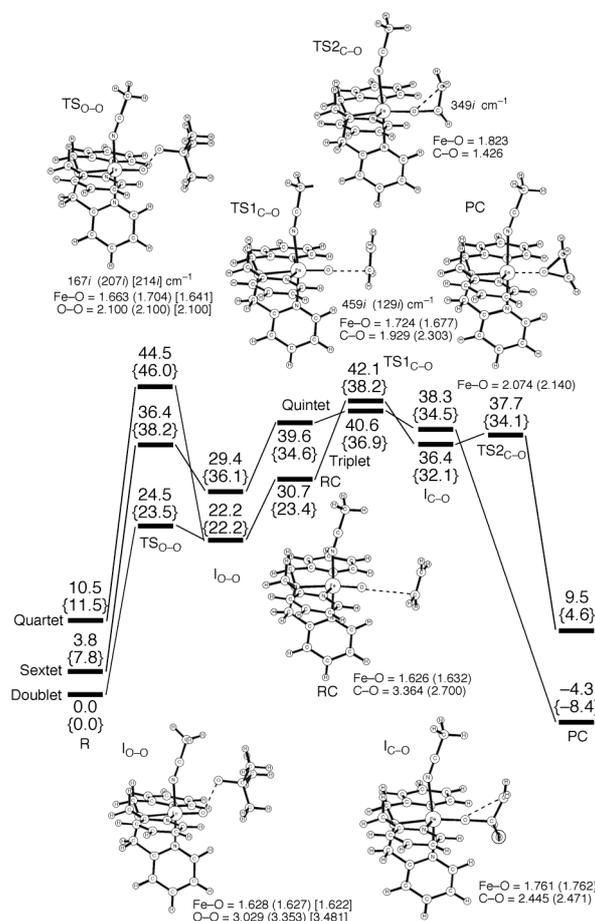


Figure 1 O-O 結合の開裂およびエチレンのエポキシ化反応

【参考文献】 [1] Vaz, A. D. N.; McGinnity, D. F.; Coon, M. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1998**, *95*, 3555. [2] T. Kamachi, Y. Shiota, T. Ohta, K. Yoshizawa *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 721. [3] M. S. Seo, T. Kamachi, T. Kouno, K. Murata, M. J. Park, K. Yoshizawa, W. Nam *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2291.