

## 論文内容の要旨

博士論文題目 イミダゾリル置換鉄(III)ポルフィリン二量体の  
酸化触媒能及び構造評価

氏名 宮崎 有史

### (論文内容の要旨)

生体内で過酸化水素や分子状酸素を共酸化剤として高効率な酸化反応を行っている酵素ペルオキシダーゼやP450はヘム上で強酸化活性種を生成させ、種々の代謝反応を司っている。本論文ではこれら酸化反応触媒に新たな展開を開くことを意図し、イミダゾリル置換鉄ポルフィリンの相補的二量体形成能を利用した基質の酸化反応について検討すると共に、高酸化活性種の生成について、スペクトル的な検討を行っている。

第一章では酵素の活性中心を構成しているヘムから高酸化状態の鉄(IV)オキソポルフィリン $\pi$ カチオンラジカル(compound-I)の生成を述べ、配位子から中心鉄への電子押し出し効果が重要であり、モデル系での機能発現の試みについて概説している。

第二章ではこのような機能を有する触媒としてメソ位の一カ所にイミダゾリル基を有し、残りの3つのメソ位にメジチル、フェニル、ペンタフルオロフェニル基を有する3種類の鉄(III)ポルフィリンクロリドを合成した。また対アニオンの影響を調べるため、フェニル体についてClO<sub>4</sub><sup>-</sup>に変えた鉄(III)ポルフィリンを合成している。

第三章ではこれら鉄ポルフィリン錯体を用い、フェニル過酢酸(PPAA)を共酸化剤としてtri-*t*-butylphenolの一電子酸化反応及びアダマンタンの水酸化反応に対する触媒能を検討している。その結果、本触媒系はいずれも効率よくPPAAのイオン解裂を引き起こすことができ、compound Iの生成を示唆した。またアダマンタンの水酸化反応触媒としても有効であり、外部から大過剰のイミダゾールを加えてもPPAAのイオン解裂自体は起こるが、アダマンタノールの生成率には差が見られた。その際メソ位の電子吸引基は反応に有利に作用し、ペンタフルオロ置換体が最も高い活性を示した。

第四章ではUV、NMRスペクトル測定により触媒種の構造について検討した。最も反応活性の高かったペンタフルオロ置換体はアセトニトルリル中で主として二量体として存在し、5配位高スピン状態であることを明らかにした。

以上鉄ポルフィリン分子内にイミダゾリル置換基が存在すると、フェニル過酢酸をイオンのように解裂させて、効率よく高酸化活性種のCompound Iを生成させることができ、アルカンの酸化反応が進行する系を見いだしている。本論文の結果は効率的な酸化触媒の設計指針を与えるものとして、学術的な意義があると考えられる。

(論文審査結果の要旨)

ペルオキシダーゼやP450は過酸化水素や分子状酸素を活性化して、強力な酸化活性を有する鉄(IV)オキソポルフィリンπカチオンラジカル(Compound I)を生成し、種々の基質、なかでも通常反応不活性なアルカンの酸化反応を行う点で興味ある酸化酵素である。これらの機能を模した簡単な触媒系が開発できれば工業的にも有用であると期待され、従来から多数の研究が行われている。

本論文では、メソーイミダゾリル置換鉄ポルフィリンから生成すると考えられるイミダゾリル-鉄間の相補的配位組織体を用いてこれら酸化酵素の活性種であるCompound Iの生成とそれを中間種とする反応の特性について検討している。本論文で得られた成果は以下の通りである。

1. メソ位の一カ所にイミダゾリル基を有し、他のメソ位に電子供給-吸引特性が系統的に異なるメジチル、フェニル、ペンタフルオロ基を有する鉄(III)ポルフィリンクロリド(それぞれImTMPFeCl、ImTPPFeCl、ImTPFPPFeCl)、またフェニル体について対イオンの異なるImTPPFeClO<sub>4</sub>を合成している。

2. フェニル過酢酸(PPAA)を共酸化剤として、その解裂反応機構を検討している。用いた全てのイミダゾリル置換体についてイオン解裂が優先的に起こってCompound Iを生成し、tri-*t*-butylphenolの一電子酸化反応を触媒することを見いだしている。これに対しイミダゾリル置換基を含まない触媒系ではラジカル解裂の割合が増加するが、大過剰のイミダゾールを添加すると優先的にイオン解裂に導かれることを明らかにしている。

3. フェニル過酢酸のイオン解裂によるCompound I生成系を用いてアダマンタンの水酸化反応を検討し、収率よく1-及び2-アダマンタノールを与えることを示している。これに対しイミダゾリル基を含まない触媒系では低収率で、大過剰のイミダゾールを加えてイオン解裂割合を上昇させても、アダマンタノールの収率向上には繋がらず、分子内のイミダゾリル基の存在がアルカンの酸化に有用であることが示されている。

4. 作成した四種のイミダゾリル置換体において1-及び2-アダマンタノールの収率はImTPFPPFeCl>ImTPPFeClO<sub>4</sub>>ImTPPFeCl>ImTMPFeClの順に高く、メソ位置置換基の電子吸引基の有効性を明確にしている。また対イオンの効果も確認している。

5. スペクトル測定の結果、最も反応活性の高かったImTPFPPFeClは主として二量体として存在し、5配位高スピン状態であるのに対し、他の置換体は主として単量体で存在していることが示され、反応中のイミダゾリル5配位構造の重要性を示唆している。

以上本論文ではメソーイミダゾリル置換鉄(III)ポルフィリンを合成し、共酸化剤として用いたフェニル過酢酸を高選択的にイオン解裂させ、生成した鉄(IV)オキソポルフィリンπカチオンラジカルの高い酸化能を用いてアダマンタンの水酸化反応を触媒することができることを示している。イミダゾリル基と鉄ポルフィリンとの間の相補的二量体形成を用いる新しい分子設計方針が提案され、学術的に意義ある成果が得られている。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。