The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Control of Activity and Formation Mechanism of Non-Heme Iron(IV)-Oxo Complex
Author(s)	Morimoto, Yuma
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27524
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【82】

氏　　名	森　本　祐　麻（もり　もと　ゆう　ま）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学　位　記　番　号	第　26148　号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学　位　論　文　名	Control of Activity and Formation Mechanism of Non-Heme Iron(IV)-Oxo Complex （非ヘム鉄四価オキソ錯体の反応性の制御および生成反応機構）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　福住　俊一 （副査） 教　授　宮田　幹二　　教　授　菊地　和也　　教　授　伊東　一良 教　授　伊東　　忍　　教　授　高井　義造　　教　授　金谷　茂則 教　授　渡部　平司　　教　授　兼松　泰男

論文内容の要旨

光合成では光エネルギーを利用して水を四電子酸化し酸素を発生させ、得られた電子を使って糖を生成することで化学エネルギーを貯蔵している。一方で、発エルゴン的な過程である酸素の四電子還元は、好気呼吸ではアデノシン三リン酸の生成に利用され、代謝においては基質の酸化反応に利用されている。このように水と酸素の相互変換は地球上のエネルギー変換、物質変換において重要な役割を担っている。生体はこれらの過程で、高原子価金属オキソ錯体と呼ばれる共通の反応活性種を利用している。高原子価金属オキソ錯体とは鉄四価やマンガン五価等の高い原子価を持つ中心金属に、酸化物イオンが配位した化学種であり、非常に高い電子受容性、プロトン受容性と酸化物イオン供与性を持っているため、高い反応活性と多様な反応性を有している。高原子価金属オキソ錯体による基質の酸化反応の機構および、その生成機構を理解することは、生命現象を理解し、さらに生体系を参考にした効率的な人工系を構築する上で重要である。

本論文では以上の観点からルイス酸による鉄四価オキソ錯体の反応性の制御(前半四章)と、低原子価アクア/ヒドロキソ錯体の酸化的活性化および酸素の還元的活性化を経る鉄四価オキソ錯体生成反応(後半三章)について論じており、序論と本論七章、結論から構成されている。

序論では本研究の背景とその目的、意義が述べられている。

第一章ではルイス酸として働く金属イオンが鉄四価金属オキソ錯体と相互作用することによって、その電子受容性を顕著に高めることを示した。そしてその相互作用が鉄四価オキソ錯体の配位環境を歪ませるほど強く相互作用することを結晶構造から明らかにした。

第二章でルイス酸として働く金属イオンが鉄四価オキソ錯体の電子受容性を高めるメカニズムについて、平衡論、速度論的に考察し、金属イオンと金属オキソ錯体の結合生成が電子移動と共役して起こることを明らかにした。

第三章ではルイス酸による鉄四価オキソ錯体の電子受容性の変化が C–H 結合の切断を伴う基質の酸化反応に与える効果について検討し、その反応機構を明らかにするとともに、生成物の選択性が基質の持つ酸化電位によって切り替わることを示した。

第四章ではプロトンが鉄四価オキソ錯体の電子受容性に与える効果についてまとめ、これまで別々に取り扱われることの多かったプロトンと金属イオンについて、これらのカチオンの持つ電子移動の加速効果がルイス酸性度という定量的な尺度を持って統一的に説明できることを示した。

第五章では光合成反応中心で見られるような金属アクア錯体の段階的酸化反応による高原子価金属オキソ錯体生成反応がプロトン受容体の存在によって顕著に加速されることを示した。

第六章では水素供与体存在条件下における、酸素分子を酸化剤かつ酸素源とする鉄四価オキソ錯体生成反応について、反応中間体である鉄三価スーパーオキソ錯体による基質の C–H 結合の均一開裂を経由する場合があることを示した。

第七章では、酸素および水素供与体存在条件下系において鉄二価錯体から生成した鉄四価オキソ錯体がさらに基質の C–H 結合を切断して有機ラジカルを生成する反応を開始段階として、ラジカル連鎖反応が開始され過酸化水素が触媒的に生成し、未反応の鉄二価錯体が過酸化水素によって酸化されることで自己触媒的に鉄四価オキソ錯体が生成する反応機構を明らかにした。

結論では、以上の結果について総括し、今後の展望について記した。

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、ルイス酸による鉄四価オキソ錯体の反応性の制御と、低原子価アクア/ヒドロキソ錯体の酸化的活性化および酸素の還元的活性化を経る鉄四価オキソ錯体生成反応について論じたものである。その内容は以下のようにまとめられる。

第一章ではルイス酸として働く金属イオンが鉄四価金属オキソ錯体と相互作用することによって、その電子受容性を顕著に高めることを示している。そしてその相互作用が鉄四価オキソ錯体の配位環境を歪ませるほど強く相互作用することを結晶構造から明らかにしている。

第二章ではルイス酸として働く金属イオンが鉄四価オキソ錯体の電子受容性を高めるメカニズムについて、平衡論、速度論的に考察し、金属イオンと金属オキソ錯体の結合生成が電子移動と共役して起こることを明らかにしている。

第三章ではルイス酸による鉄四価オキソ錯体の電子受容性の変化が C–H 結合の切断を伴う基質の酸化反応に与える効果について検討し、その反応機構を明らかにするとともに、生成物の選択性が基質の持つ酸化電位によって切り替わることを示している。

第四章ではプロトンが鉄四価オキソ錯体の電子受容性に与える効果についてまとめ、これまで別々に取り扱われることの多かったプロトンと金属イオンについて、これらのカチオンの持つ電子移動の加速効果がルイス酸性度という定量的な尺度を持って統一的に説明できることを示している。

第五章では光合成反応中心で見られるような金属アクア錯体の段階的酸化反応による高原子価金属オキソ錯体生成反応がプロトン受容体の存在によって顕著に加速されることを示している。

第六章では水素供与体存在条件下における、酸素分子を酸化剤かつ酸素源とする鉄四価オキソ錯体生成反応について、反応中間体である鉄三価スーパーオキソ錯体による基質の C–H 結合の均一開裂を経由する場合があることを示している。

第七章では、酸素および水素供与体存在条件下系において鉄二価錯体から生成した鉄四価オキソ錯体がさらに基質の C–H 結合を切断して有機ラジカルを生成する反応を開始段階として、ラジカル連鎖反応が開始され過酸化水素が触媒的に生成し、未反応の鉄二価錯体が過酸化水素によって酸化されることで自己触媒的に鉄四価オキソ錯体が生成する反応経路を明らかにした。

以上のように本博士論文に示された高原子価金属オキソ錯体の生成および反応制御に関する知見は、高原子価金属オキソ錯体を鍵中間体とする効率的な酸化反応系をより緻密に構築するための基礎的な知見となるものであり、高く評価できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。