

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010-2012

課題番号：22550157

研究課題名（和文）電子配置制御による高原子価鉄ポルフィリン錯体の反応性の調整

研究課題名（英文）Regulation of reactivity in high-valent iron porphyrin complexes by means of electron configuration

研究代表者

中村 幹夫（NAKAMURA MIKIO）

東邦大学・医学部・名誉教授

研究者番号：20112914

研究成果の概要（和文）：高原子価鉄ポルフィリン錯体の反応性と鉄のスピン状態や電子配置との関連性を明らかにするため、6配位鉄(IV)ポルフィリン錯体の一般的合成方法の確立を目指した。具体的には、容易に合成可能な鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンに電子供与能の高い軸配位子を添加し、低スピン鉄(IV)錯体への変換を試みた。その結果、ビス(アジド)錯体が、低スピン鉄(III)ラジカルと鉄(IV)錯体の平衡混合物として存在しているという新しい知見を得た。

研究成果の概要（英文）：In order to reveal the relationship between reactivity and electronic structures of high-valent iron porphyrin complexes, we have tried to establish the synthetic method to obtain 6-coordinate iron(IV) porphyrin. By the addition of strong-field ligand such as azide, iron(III) porphyrin radical cation has been converted to bis(azide) complex, which turns out to exist as an equilibrium mixture of iron(IV) porphyrin and iron(III) radical.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・生体関連化学

キーワード：ポルフィリン、高原子価鉄、シトクローム P450、ラジカル、NMR スペクトル、メスバウアースペクトル、EPR スペクトル

1. 研究開始当初の背景

シトクローム P450 などの酸化酵素では、反応の過程で高原子価の鉄(IV)錯体が生成する。しかし、この錯体は極めて不安定であるため、スピン状態や電子配置の詳細についての研究が困難であった。私は、高原子価鉄ポルフィリン錯体の反応性が鉄の電子状態（スピン状態や電子配置）によって制御されているのではないかと考え、電子状態の異なるいくつ

かの鉄(IV)ポルフィリン錯体の合成を試みた。

2. 研究の目的

6配位鉄(IV)ポルフィリン錯体の一般的な合成法を確立し、それらの錯体における鉄のスピン状態や電子配置を NMR, EPR, Mössbauer などの分光学的方法により決定し、鉄の電子状態と錯体の化学反応性との関連性を明ら

かにする。

3. 研究の方法

鉄(III)ポルフィリン錯体に一電子酸化剤を加えると対応する鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンが容易に生成する。この錯体に強い配位子場を有する配位子を添加して6配位錯体に変換する。この錯体では軸方向から鉄イオンに電子が供給されるので、鉄からポルフィリンラジカルへの電子移動が生じ、鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンが鉄(IV)ポルフィリンに変換される可能性がある。鉄(IV)ポルフィリン錯体は熱力学的に不安定であることが予想されるので、配位子の添加およびその後の測定は全て-80°C付近で行う。目的の錯体が得られたら、NMR, EPR, および Mössbauer 分光法を用いて錯体の電子状態を明らかにする。

4. 研究成果

テトラメチルポルフィリン Fe(III)クロリド錯体を1電子酸化し、対応するポルフィリンラジカルカチオンを合成した。このラジカルカチオンに強い配位子場の配位子であるフッ化物イオン(F⁻)やアジ化物イオン(N₃⁻)をそれぞれ添加し、得られた生成物の電子状態を分光学的に検討した。

(1)フッ化物イオン(F⁻)の添加：上記ラジカルカチオンの重ジクロロメタン溶液にテトラブチルアンモニウムフルオリドの重メタノール溶液を-80°Cで滴下し、反応の進行を¹H NMR スペクトルで追跡した。その結果、まずモノフルオロ錯体が、次にジフルオロ錯体が生成した。しかし、いずれの錯体でも m-H シグナルが 128 ppm と極めて大きな常磁性シフトを示したことから、ポルフィリン環がラジカルを保持していることが明らかになった。また、Mössbauer スペクトルの IS, QS 値からも、これらの錯体が6配位-鉄(IV)錯体ではなく、極めて珍しい6配位の高スピン-鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンであることが判明した。

(2)アジ化物イオン(N₃⁻)の添加：次にアジ化ナトリウムの重メタノール溶液を-80°Cで滴下した。¹H NMR スペクトルを測定したところ、ポルフィリン環のラジカル性を示す指標となる m-H シグナルは+35 ppm に、また、ピロール-H シグナルは-42 ppm に観測された。この結果はポルフィリン環のラジカル性が著しく減少していることを示している。この錯体の Mössbauer パラメータは IS=0.12 mm s⁻¹, QS=2.25 mm s⁻¹ であった。この値は6配位-低スピン鉄(III)錯体と、これまでに一例だけ報告されている6配位-低スピン鉄(IV)錯体との中間に位置していた。以上の結果から、ビス(アジド)錯体は鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンと鉄(IV)ポルフィリンと

の相互に速い変換をしている平衡混合物と考えるのが最も妥当であるとの提案をした。また、この錯体の Mössbauer パラメータがシトクローム P450 やクロロペルオキシダーゼにおける Compound II のパラメータと極めて類似していることから、これらの活性中間体も6配位-鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンラジカルとの間の平衡混合物として存在している可能性があることを指摘した。この結果は高原子価鉄ポルフィリン錯体の電子状態に関する新しい解釈である。なお、この研究は英国王立化学会の Chemical Communications 誌の Inside front cover に採用された。

(3)ポルフィリン環への置換基の導入：上述したように、ビス(アジド)錯体では、鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンとの間に平衡が存在することが示唆された。そこで平衡を鉄(IV)錯体側に進めるため、ポルフィリン環の meso-フェニル基に種々の置換基を導入した。その結果、トリフルオロメチル基を導入すると m-H シグナルが 16 ppm にシフトし、ラジカル性がさらに減少することが判明した。以上の研究から、通常の方法では得難い鉄(IV)ポルフィリン錯体を合成するためには、鉄(III)ポルフィリンラジカルカチオンにアジドなどのアニオン系配位子を加えるとともに、ポルフィリン環に電子求引性置換基を導入することが重要であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Ikezaki A, Takahashi M, Nakamura M, Equilibrium between Fe(IV) porphyrin and Fe(III) porphyrin radical cation: New Insight into the electronic structure of high-valent Fe porphyrin complexes (Inside front cover), Chemical Communication, 査読有, 49, **2013**, 3098-3100. DOI: 10.1039/c3cc40319j
- ② Nakamura M, Ikezaki A, Takahashi M, Metal-porphyrin orbital interactions in paramagnetic iron complexes having planar and deformed porphyrin ring(Front cover), *Journal of the Chinese Chemical Society*, 査読有, 60, **2013**, 9-21. DOI: 10.1002/jccs.201200474
- ③ Kurahashi S, Ikeue T, Handa M, Sugimori T, Takahashi M, Ikezaki A, Nakamura M, Formation and characterization of six-coordinate iron(III) corrolazine

- complexes, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 査読有, 16, **2012**, 518-529.
DOI: 10.1142/S1088424612500460
- ④ Ohgo Y, Neya S, Hashizume D, Ozeki T, Nakamura M, Unusual Electronic Structure of Bis-Isocyanide Complexes of Iron(III) Porphyrinoids, *Dalton Transaction*, 査読有, 41, **2012**, 3126-3129
DOI: 10.1039/c2dt12249a
- ⑤ Nakamura M, NMR Studies on the Electronic Structure of Green Hemes and Green Heme Proteins, *Global Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有, 3, **2012**, 1-32.
ISSN 0976-9110
- ⑥ Ikezaki A, Takahashi M, Nakamura M, One-Electron Oxidized Product of Difluoroiron(III) Porphyrin: Is it Iron(IV) Porphyrin or Iron(III) Porphyrin π -Cation Radical ?, *Dalton Transactions*, 査読有, 40, **2011**, 9163-9168.
DOI: 10.1039/c1dt10561b
- ⑦ Niibori Y, Ikezaki A, Nakamura M, Methodology to determine the NMR chemical shifts of carbon atoms with radical character: A case of low-spin bis(tert-butylisocyanide)complex of (meso-tetrapropylporphyrinato)iron(III), *Inorganic Chemistry Communications*, 査読有, 14, **2011**, 1469-1474.
DOI: 10.1016/j.inoche.2011.05.049
- ⑧ Ikezaki A, Nakamura M, Formation and characterization of six-coordinate iron(III) complex with the most ruffled porphyrin ring, *Dalton Transactions*, 査読有, **2011**, 40, 3455-3458.
DOI: 10.1039/c1dt10042d
- ⑨ Ikeue T, Handa M, Chambarin A, Ghosh A, Ongayi O, Vicente M. G. H., Ikezaki A, Nakamura M, Benzo-annulation of porphyrin stabilizes the dxy1 electronic ground state in low-spin Iron(III) porphyrinates, *Inorganic Chemistry*, 査読有, **2011**, 50, 3567-3581.
DOI: 10.1021/ic1024873
- ⑩ Chamberlin A C, Ikezaki A, Nakamura M, Ghosh A, Iron porphyrin dications with neutral axial ligands: DFT Calculations delineate similarities with heme protein compound II intermediates, Ghosh A, *Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 115, **2011**, 3642-3647.
DOI: 10.1021/jp111109e
- ⑪ Kouno K, Ikezaki A, Ikeue T, Nakamura M, Spin-spin interactions in iron(III) porphyrin radical cations with ruffled and saddled structure, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 査読有, 105, **2011**, 718-721.
DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.01.008
- ⑫ Neya S, Suzuki M, Hoshino T, Ode H, Imai K, Komatsu T, Ikezaki A, Nakamura M, Furutani Y, Kandori H, Molecular insight of intrinsic heme distortion in the ligand binding in Hemoprotein, *Biochemistry*, 査読有, 49, **2010**, 5642-5650
DOI: 10.1021/bi1003553
- ⑬ Tozuka A, Ohgo Y, Ikezaki A, Taniguchi M, Nakamura M, Electronic structure of highly ruffled low-spin iron(III) porphyrinates with electron withdrawing heptafluoropropyl groups at the meso positions, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 49, **2010**, 10400-10408
DOI: 10.1021/ic101184y
- [学会発表] (計 17 件)
- ① Nakamura M, Fine Tuning of Heme Electronic Structure by Means of Axial Ligands and Porphyrin Deformation, 15th International Conference of International Academy of Physical Sciences(CONIAPS XV) (フェロー受賞講演), 2012/12/10, Pathumthani, Thailand
- ② Ikezaki A, Takahashi M, Nakamura M, Novel Spin Equilibrium between an Iron(II) Porphyrin Radical Cation State and an Iron(IV) Porphyrin State, 錯体化学会第62回討論会, 2012/09/21, 富山大学(富山県)
- ③ Ikezaki A, Takahashi M, Nakamura M, Novel Spin Equilibrium between Iron(IV) Porphyrin and Iron(III) Porphyrin Radical Cation, 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), 2012/7/5, Jeju, Korea
- ④ Niibori Y, Ikezaki A, Nakamura M, Methodology to determine the NMR chemical shifts of carbon atoms with radical char

- acter: A case of low-spin bis(tert-butylisocyanide) complex of (meso-tetrapropyl-porphyrinato)iron(III), 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), 2012/7/5, Jeju, Korea
- ⑤ Nakamura M, Ikezaki A, Takahashi M, Control of Heme Electronic Structure by Means of Axial Ligands and Porphyrin Conformation, 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7) (招待講演), 2012/7/2, Jeju, Korea
- ⑥ 池崎 章, 高橋 正, 中村幹夫, 鉄(III)ポルフィリン錯体の1電子酸化体における新規のスピン平衡の可能性, 日本化学会第92春季年会, 2012/3/27, 慶応大学(横浜)
- ⑦ 新堀有香, 池崎章, 中村幹夫, 6配位-鉄(IV)ポルフィリン錯体合成の試み, 日本化学会第92春季年会, 2012/3/25, 慶応大学(横浜)
- ⑧ 中村幹夫, 多様な電子状態を持つヘムモデル錯体の研究, 第13回メスバウアー分光研究会シンポジウム(招待講演), 2012/3/24, 東京大学工学部(東京)
- ⑨ Nakamura M, Ikezaki A, Takahashi M, Regulation of Heme Electronic Structure by Means of Axial Ligand and Porphyrin Deformation, 14th International Conference of International Academy of Physical Sciences(CONIAPS-XIV)(招待講演), 2011/12/12, Surat, India
- ⑩ Nakamura M, Electronic Structures of One-electron Oxidation Products of Iron(III) Porphyrins, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, (3rdACCC)(基調講演), 2011/10/19, New Delhi, India.
- ⑪ 戸塚 瑛, 池崎 章, 中村幹夫, 著しく非平面化したポルフィリン金属錯体における軸配位子の動的挙動, 第61回錯体化学討論会, 2011/9/17, 岡山理科大学(岡山)
- ⑫ 高橋 正, 池崎 章, 中村幹夫, ポルフィリン鉄錯体の凍結溶液のFe-57メスバウアースペクトル, 第55回放射化学討論会, 2011/9/20, 信州大学(長野県)
- ⑬ Nakamura M, Ikezaki A, Unusual Physicochemical Properties in Iron Porphyrins Caused by Deformed Porphyrin Ring, XXIII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry(23rd ICCBIC) (招待講演), 2011/6/6, Smolenice, Slovakia.
- ⑭ 池崎 章, 高橋 正, 中村幹夫, 特異な電子構造を有する1電子酸化ポルフィリン鉄錯体, 第21回金属の関与する生体関連反応シンポジウム, 2011/5/30, 千葉大学(千葉)
- ⑮ Ikezaki A, Nakamura M, Control of electronic structures of one-electron oxidized products of iron(III) porphyrin complexes by means of axial ligands and deformation mode of porphyrin ring, Pacificchem 2010, 2010/12, Honolulu, USA.
- ⑯ Nakamura M, Ikezaki A, Ohgo Y, Takahashi M: Observation of an Extremely Labile Spin State in Mono(Imidazole) and Related Complexes of Iron(III) Porphyrins, 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines(ICPP-6)(基調講演), 2010/7/8, Santa Ana Pueblo, NM, USA
- ⑰ Ikezaki A, Nakamura M, Novel electronic states of one-electron oxidized products of iron(III) porphyrin complexes, 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2010/7/7, Santa Ana Pueblo, USA.
- [その他]
ホームページ等
<http://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/chem/icchem/nakamura/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
中村幹夫 (NAKAMURA MIKIO)
東邦大学・医学部・名誉教授
研究者番号: 20112914
- (2) 研究分担者
該当なし
- (3) 連携研究者
該当なし