

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18750155

研究課題名(和文) スピン制御触媒の構築

研究課題名(英文) Establishment of Spin Controlled Catalysis

研究代表者

池崎 章 (IKEZAKI AKIRA)

東邦大学・医学部・講師

研究者番号：80297639

研究成果の概要：

高原子価状態の低スピンプルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体の電子配置の逆転に成功し、その錯体が  $S=0$  の基底状態を有し反磁性的性質があることを明らかにした。1電子酸化体の低スピン状態は従来、1)  $S=1$  の鉄(IV)種と2)  $S=1$  のポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体が知られているが、今回の研究で第3の型に3)  $S=0$  のポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体が示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	240,000	3,840,000

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：生物無機化学

## 1. 研究開始当初の背景

低スピン( $S=1/2$ )ポルフィリン鉄(III)錯体の電子配置が従来のd型( $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ )の他に異常な $d_{xy}$ 型( $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ )が存在することが中村、F. A. Walker, G. Simonneauxらによって報告された。その後、低スピンプルフィリン鉄(III)錯体の研究が進みこの電子配置を決定する要因として、1) ポルフィ

リン環の変型様式、2) 軸配位子の特性、3) ポルフィリン環周辺の置換基の電子効果、4) 溶媒効果などが判明した。ポルフィリン金属錯体におけるポルフィリン環の変型様式、配位構造及び軸配位子の特性を制御することによって、高原子価金属ポルフィリン錯体の電子状態を制御することが可能ではないかと考えた。この性質を利用することがで

できれば従来にない「スピン制御触媒」を構築することが可能である。このためには、実際に電子配置が従来とは異なる高原子価ポルフィリン鉄錯体を合成することが重要である。しかし、そのような例は無い。また、電子配置が逆転する例は低スピン鉄(III)錯体以外にはほとんど例が無い。中間スピン(S = 3/2)ポルフィリン鉄(III)錯体に $d_{xy}$ 軌道に不対電子を有する異常な $d_{xy}$ 型中間スピン錯体( $(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1$ )型があることがポルフィリン環がラッフル変型した系で報告された。しかし、後に計算化学の結果からその結論を否定する論文が報告され、その電子状態が論争になっている。シトクローム $c'$ やペルオキシダーゼのヘムタンパク質はヘムにヒスチジンが1分子配位した5配位構造を活性中心に有する。酸化型ヘムではS = 3/2、5/2の状態である。スピンの変換はスピン制御触媒でも重要である。モノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体の合成とスピン状態を私は報告した。ポルフィリン環が変型したモノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体の性質については研究例がない。電子配置やスピン状態を自在に制御できるようになれば、スピン制御触媒の構築が実現性を増す。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は従来にないスピン状態や電子配置を持つ高原子価金属錯体を合成し、それが従来とは異なる触媒機能を持つ「スピン制御触媒」を構築することである。

## 3. 研究の方法

### (1) 合成

ポルフィリン環が平面、ラッフル及びサドルに変型したポルフィリン及びポルフィリン鉄錯体を真空-アルゴンライン系で合成した。また、特異的に $^2\text{H}$ や $^{13}\text{C}$ で標識した錯体を合成した。

(2) 異常な電子配置を有する高原子価ポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体

①ポルフィリン鉄(III)錯体を酸化剤存在下で一電子酸化した。

②ポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体に軸配位子を低温で加え、高原子価の低スピンポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体を調製した。

③低スピンポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体を低温に保ちながら低温NMR測定を行った。

④低スピンポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体を低温に保ちながら低温UV-Vis測定を行った。

(3) 異常な電子配置を有する中間スピンポルフィリン鉄(III)錯体の証明

①ラッフル変型したポルフィリン鉄(III)

錯体に軸配位子を加えて $^1\text{H}$  NMRにおける滴定実験、温度可変測定、温度可変 $^{13}\text{C}$  NMR測定及びEPR測定を行った。サンプリングに真空グローブボックスを使用した。

(4) サドル変型モノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体のスピン三重点

①大きくサドル変型したモノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体を真空グローブボックス中で調製し、温度可変 $^1\text{H}$  NMR、温度可変 $^{13}\text{C}$  NMR、磁気モーメント及びメスバウアー測定を行った。

②この錯体のX線結晶構造解析を行った。

(5) 本研究を実施する上で重要な真空グローブボックス、真空-アルゴンライン系関連の実験器具、合成関連の実験器具、NMR測定用の重溶媒やNMRサンプル管、EPR測定用のEPRサンプル管、低温調製用の特殊マイクロシリンジやデューワー、同位体標識化合物、試薬等に研究費を使用した。

## 4. 研究成果

### (1) 軸配位子の性質によるポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体の電子構造の制御

(本研究は*Chem. Commun.* 誌に掲載された: [A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura, \*Chem. Commun.\*, 2008, 2257-2259.](#))

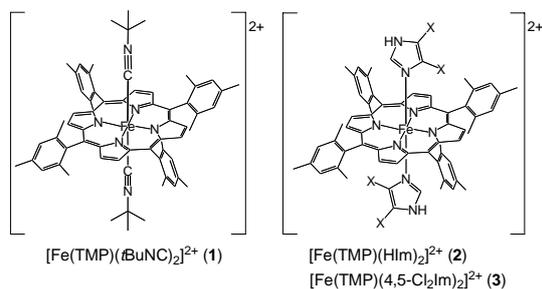


図1 本研究に用いた一電子酸化体

$[\text{Fe}(\text{TMP})(t\text{BuNC})_2]^{2+}$  (1) の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを低温で測定するとピロール水素とメタ水素が反磁性領域に観測された。この結果は典型的な低スピンポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体と大きく異なった。典型的な低スピンラジカルカチオン種を与える可能性がある $[\text{Fe}(\text{TMP})(\text{HIm})_2]^{2+}$  (2) の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを低温で測定するとピロール水素とメタ水素が著しい常磁性領域に観測された。図2に示すように1と2は著しいスペクトルの相違がある。この原因は1と2の電子構造が異なることが期待される。そこで、 $[\text{Fe}(\text{TMP})(4,5\text{-Cl}_2\text{Im})_2]^{2+}$  (3) の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを低温で測定すると1と2の中間的なスペクトルが得られた。2に比べて3の錯体のほうが常磁性シフトが小さくなった。

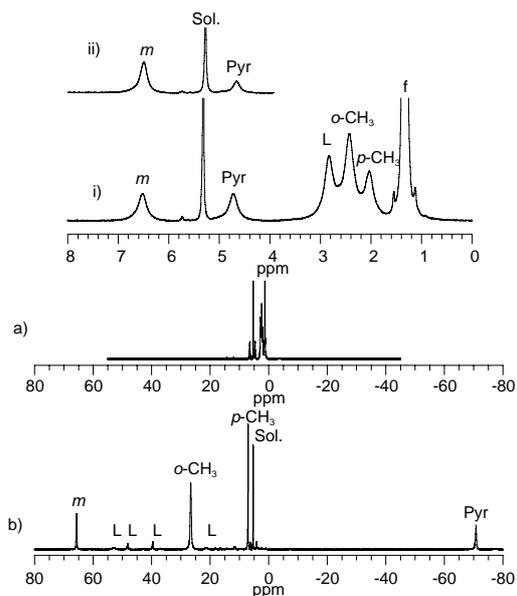


図2. a) **1**の173 Kでの $^1\text{H}$  NMR スペクトル: i) 0から8 ppmの領域、ii) ピロール-d8標識錯体の $^1\text{H}$  NMR スペクトル、 b) **2**の173 Kでの $^1\text{H}$  NMR スペクトル

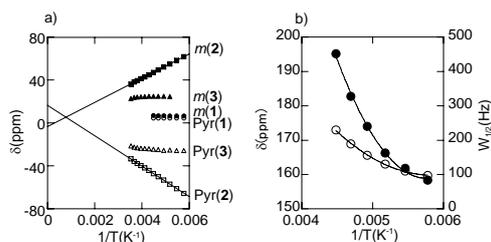


図3. a) **1**, **2**と**3**のキュリープロット  
b) メソ炭素シグナルのキュリープロット(○)と半値幅(●)

図3にピロール水素、メタ水素、及びメソ炭素のキュリープロットを示す。**1**の錯体がほとんど反磁性的性質を有している。実際に磁気モーメントを測定すると低温で**1**のそれが約 $0.5 \cdot \mu_B$ であることがわかった。従って**1**は $S=0$ の基底状態を有する。典型的なポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体では、 $S=1$ である。実際に、**1**が一電子酸化体であるか否かを検討するため、**1**の還元実験を低温で行った。

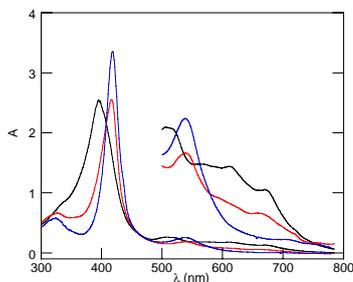


図4.  $\text{Fe}(\text{TMP})(\text{ClO}_4)_2$ (黒)と**1**(赤)の193KにおけるUV-Vis スペクトル。298Kにおける $[\text{Fe}(\text{TMP})(\text{tBuNC})_2]\text{ClO}_4$ のUV-Vis スペクトル (青)

1当量の還元剤を加えると、ポルフィリン鉄(III)錯体になった。従って、**1**は実際に高原子価状態の**1**電子酸化体である。図4に示すようにポルフィリンのラジカルの性質を検討するために低温で**1**のUV-Vis測定を行った。600から700 nmにかけて吸収がある。この結果はポルフィリンがラジカルであることを示している。従って、**1**はポルフィリンがラジカルである。**1**の異常な電子構造の原因は**1**が新規の電子配置にあることに由来する。すなわち、**1**は従来型の**3**と異なり、 $d_{xy}$ 軌道に不対電子がある。その結果、ポルフィリン環がラッフル変形し、鉄の $d_{xy}$ 軌道とポルフィリン環の $a_{2u}$ 軌道が反強磁性相互作用を示す。その結果、**1**が反磁性的性質になったと考えられる。本研究成果により、ポルフィリン鉄(III)錯体の低スピン型一電子酸化体に新たな型が存在することが判明した。第1の型はポルフィリン鉄(IV)錯体( $S=1$ )である。第2の型は従来型の $d$ 軌道に不対電子を有するポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体( $S=1$ )である。新規である第3の型は $d_{xy}$ 軌道に不対電子を有するポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体( $S=0$ )である。本研究によって軸配位子の電子的性質によってポルフィリン鉄(III)ラジカルカチオン錯体の電子構造が制御されることが判明した。

## (2) 異常な電子配置を有する中間スピンポルフィリン鉄錯体の証明

(本研究は *Inorg. Chem. Commun.* 誌に掲載された: A. Ikezaki, Y. Ohgo, T. Watanabe, and M. Nakamura, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11*, 1198-1201)

ベンズアルデヒドを2分子軸位に有する中間スピン( $S=3/2$ )ラッフル変形ポルフィリン鉄(III)錯体のメソ炭素が低磁場に観測された。この結果から、この錯体が $d_{xy}$ 軌道に不対電子がある異常な $d_{xy}$ 型中間スピン錯体であることが明らかになった。論争があった $d_{xy}$ 型中間スピン錯体が実際に存在することを証明した。

## (3) サドル型モノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体における $S=1/2, 3/2, 5/2$ のスピント重点の発見

(本研究は *Angew. Chem.* 誌に掲載可で受理された: A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura, *Angew. Chem. Accepted.*)

サドル変形したモノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体の $^1\text{H}$  NMR測定、 $^{13}\text{C}$  NMR測定、磁気モーメントの測定結果からこの錯体が中間スピン状態( $S=3/2$ )であることが判明した。しかし、温度可変EPR測定の結果から極低温でスピン状態が $S=3/2$ から $S=1/2$ と $S=5/2$ に変化することが判明した。 $S=1/2, 3/2, 5/2$ のいずれのスピン状態が同一種で観測されるスピント重点を発見した。

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 12件)

- ① A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Models for Cytochromes *c'*: Observation of an Extremely Labile Spin State in Mono(Imidazole) Complexes of Saddle Shaped Iron(III) Porphyrinates  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, *accepted*, **2009**  
査読有
- ② A. Ikezaki, Y. Ohgo, and M. Nakamura  
NMR studies on the electronic structure of one-electron oxidized complexes of iron(III) porphyrinates  
*Coord. Chem. Rev.*, *in press*, **2009**  
査読有
- ③ A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura  
Control of electronic structure of a six-coordinate iron(III) porphyrin radical by means of axial ligands  
*Chem. Commun.*, 2257-2259, **2008**  
査読有
- ④ A. Ikezaki, Y. Ohgo, T. Watanabe, and M. Nakamura  
Factors that stabilize the  $(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_z)^1$  electron configuration in iron(III) porphyrinates; A case of bis(benzaldehyde) complex  
*Inorg. Chem. Commun.*, *11*, 1198-1201, **2008**  
査読有
- ⑤ K. Nakamura, A. Ikezaki, Y. Ohgo, T. Ikeue, S. Neya, and M. Nakamura  
Electronic Structure of Six-Coordinate Iron(III) Monoazaporphyrin  
*Inorg. Chem.*, *47*, 10299-10307, **2008**  
査読有
- ⑥ H. Eguchi, Y. Ohgo, A. Ikezaki, S. Neya, and M. Nakamura  
Bis-(1-methylimidazole) Complex of Iron(III) Oxypyriporphyrin Adopting an Intermediate-Spin State  
*Chem. Lett.*, *37*, 768-769, **2008**  
査読有
- ⑦ M. Nakamura, Y. Ohgo, and A. Ikezaki  
Electronic ground states of low-spin iron(III) porphyrinoids  
*J. Inorg. Biochem.*, *102*, 433-445, **2008**  
査読有
- ⑧ S. Neya, A. Takahashi, H. Ode, T. Hoshino, A. Ikezaki, Y. Ohgo, M. Takahashi, V. A. L. -Fonfria, H. Kandori, H. Hiramatsu, T. Kitagawa, J. Teraoka, N. Funasaki, and M. Nakamura

Electronic Properties in a Five-Coordinate Azide Complex of Nonplanar Iron(III) Porphyrin: Revisiting to Quantum Mechanical Spin Admixing

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *81*, 136-141,

**2008**

査読有

- ⑨ Y. Ohgo, A. Hoshino, T. Okamura, H. Uekusa, D. Hashizume, A. Ikezaki, M. Nakamura  
Metal-Porphyrin Orbital Interactions in Highly Saddled Low-Spin Iron(III) Porphyrin Complexes  
*Inorg. Chem.*, *46*, 8193-8207, **2007**  
査読有
  - ⑩ S. Neya, A. Takahashi, H. Ode, T. Hoshino, M. Hata, A. Ikezaki, Y. Ohgo, M. Takahashi, H. Hiramatsu, T. Kitagawa, Y. Furutani, H. Kandori, N. Funasaki, and M. Nakamura  
Magnetic and Infrared Properties of the Azide Complex of (2,7,12,17-Tetrapropylporphycenato)iron(III): A Novel Admixing Mechanism of the  $S = 5/2$  and  $S = 3/2$  States  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, *2007*, 3188-3194, **2007** 査読有
  - ⑪ A. Ikezaki, M. Nakamura, S. Juillard, and G. Simonneaux  
 $^{13}\text{C}$  NMR Studies of the Electronic Structure of Low-Spin Iron(III) Tetraphenylchlorin Complexes  
*Inorg. Chem.*, *45*, 6728-6739, **2006**  
査読有
  - ⑫ 中村幹夫、大胡恵樹、池崎章  
新規なスピントロニクス現象を示す鉄(III)ポルフィリン錯体  
機能材料、*26*, 38-43、**2006**
- [学会発表] (計 30件)
- ① 池崎章、根矢三郎、鈴木優章、星野忠次、中村幹夫  
ヘムタンパク質の電子構造を解明するためのメソ $^{13}\text{C}$ プローブ: ミオグロビンケース  
日本化学会第89春季年会  
船橋、2009年3月
  - ② 池崎章、中村真樹  
異常な電子配置を有する中間スピンヘムの実在  
第133回東邦医学会例会  
東京、2009年2月
  - ③ A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura  
Novel Electronic Structure of Six-coordinate Iron(III) Porphyrin Radical

- The 4th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (ASBIC IV)  
Jeju, Korea, 2008. 11
- ④ A. Ikezaki, Y. Ohgo, and M. Nakamura  
Formation and Characterization of the Intermediate-spin Complex with the  $(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_z)^1$  Ground State  
The 4th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (ASBIC IV)  
Jeju, Korea, 2008. 11
- ⑤ 池崎 章、高橋 正、中村幹夫  
モノイミダゾール鉄(III)ポルフィリン錯体における三つのスピン状態間の新規な相互変換  
第2回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム  
船橋、2008年10月
- ⑥ 河野壯平、星野哲人、池崎 章、大胡惠樹、中村幹夫  
中間スピンを示すサドル型ポルフィリン鉄錯体における軌道間相互作用  
第2回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム  
船橋、2008年10月
- ⑦ 池崎 章、中村幹夫  
モノ(イミダゾール)ポルフィリン鉄(III)錯体：シトクローム  $c'$  のモデル研究  
第58回錯体化学討論会  
金沢、2008年9月
- ⑧ 大胡惠樹、江口 創、中村賢一郎、池崎 章、根矢三郎、高橋 正、橋爪大輔、中村幹夫  
ポルフィリン類縁体鉄(III)錯体のスピントロスオーバー及び電子配置変換挙動  
第58回錯体化学討論会  
金沢、2008年9月
- ⑨ 根矢三郎、鈴木優章、星野忠次、池崎 章、中村幹夫  
炭素13で特異標識したポルフィリンの合成とヘムタンパク質NMRへの応用  
第58回錯体化学討論会  
金沢、2008年9月
- ⑩ 河野壯平、星野哲人、池崎 章、大胡惠樹、中村幹夫  
サドル型ポルフィリン鉄錯体における鉄-ポルフィリン軌道間相互作用  
第58回錯体化学討論会  
金沢、2008年9月
- ⑪ A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura  
Control of Electronic Structure of Six-Coordinate Iron(III) Porphyrin Radical by Means of Axial Ligands  
Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)  
Moscow, Russia, 2008. 7
- ⑫ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Model for Cytochromes  $c'$
- Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5)  
Moscow, Russia, 2008. 7
- ⑬ M. Nakamura, Y. Ohgo, and A. Ikezaki  
Unusual electronic structure in iron(III) porphyrinates and their oxidized products  
38th International Conference on Coordination Chemistry  
Jerusalem, Israel, 2008. 7
- ⑭ 池崎 章、中村幹夫  
非平面モノイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体における軸配位子の固定化、シトクローム  $c'$  のモデル研究  
第88回日本化学会春季年会  
東京、2008年3月
- ⑮ 中村賢一郎、池崎 章、大胡惠樹、根矢三郎、中村幹夫  
6配位-モノアザポルフィリン鉄(III)錯体の電子構造  
第88回日本化学会春季年会  
東京、2008年3月
- ⑯ M. Nakamura, Y. Ohgo, and A. Ikezaki  
Regulation of heme electronic structure by means of axial ligands and core modification  
1st Zing Conference on Coordination Chemistry  
Cancun, Mexico, 2008. 3
- ⑰ 中村幹夫、大胡惠樹、池崎 章、高橋 正  
ポルフィリン鉄錯体、ヘムタンパク質から機能材料まで  
第4回東邦大学三学部合同学術集会  
船橋、2007年12月
- ⑱ 池崎 章、中村幹夫  
異常な電子状態を示す低スピン-ポルフィリン鉄(III)錯体の一電子酸化生成物  
第1回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム  
船橋、2007年10月
- ⑲ 池崎 章、中村幹夫  
低スピン-ポルフィリン鉄(III)錯体の一電子酸化生成物における異常な電子状態  
第57回錯体化学討論会  
名古屋、2007年9月
- ⑳ 江口 創、大胡惠樹、池崎 章、根矢三郎、中村幹夫  
6配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の電子状態  
第57回錯体化学討論会  
名古屋、2007、9月
- ㉑ 古谷祐詞、根矢三郎、池崎 章、大胡惠樹、中村幹夫、神取秀樹  
2, 7, 12, 17-テトラプロピルポルフィセン鉄(III)錯体に結合したアジドの温度依存的な赤外吸収変化の解析によるスピン状態の考察

第57回錯体化学討論会  
名古屋、2007、9月

- ⑳ M. Nakamura, H. Eguchi, Y. Ohgo, A. Ikezaki, and S. Neya  
Formation of iron(III) porphyrinoids with unusual electronic and magnetic properties  
13th International Conference on Bioinorganic Chemistry  
Vienna, Austria, 2007. 7
- ㉑ M. Nakamura, Y. Ohgo, A. Ikezaki, H. Eguchi, and S. Neya  
Unusual electronic and magnetic properties in iron(III) porphyrinoid  
1<sup>st</sup> Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry  
Parry Sound, Canada, 2007. 5
- ㉒ 池崎 章、中村幹夫  
サドル変形モノ-2-メチルベンズイミダゾールポルフィリン鉄(III)錯体の電子構造及び分子構造学的研究: シトクローム c' のモデル研究  
第87回日本化学会春期年会  
大阪、2007年3月
- ㉓ 小野順平、池崎 章、中村幹夫  
低スピンクロリン鉄(III)錯体の電子状態-ポルフィリン錯体との比較  
第87回日本化学会春季年会  
大阪、2007年3月
- ㉔ 江口 創、根矢三郎、池崎 章、大胡惠樹、中村幹夫  
オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の電子状態  
第87回日本化学会春季年会  
大阪、2007年3月
- ㉕ 池崎 章、中村幹夫、G. Simonneaux  
低スピンクロリン鉄(III)錯体の電子状態  
第56回錯体化学討論会  
広島、2006年9月
- ㉖ 根矢三郎、高橋昭博、畑 晶之、星野忠次、池崎 章、大胡惠樹、中村幹夫  
酸化型ヘム鉄での中間スピン、高スピン混合系は熱スピン平衡系である  
第56回錯体化学討論会  
広島、2006年9月
- ㉗ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Correlation between the molecular structure and electronic structure in deformed porphyrin manganese complexes  
4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-4)  
Rome, Italy, 2006. 7
- ㉘ 池崎 章、大胡惠樹  
ヘムタンパク質の機能を解明するためのモデル研究  
第128回東邦大学医学会例会  
東京、2006年6月

[その他]

その他の著述 (計5件)

- ① A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura  
Control of electronic structure of six-coordinate iron(III) porphyrin radical by means of axial ligands  
*J. Porphyrins Phthalocyanines*, 12, 545, 2008  
査読無
- ② A. Ikezaki and M. Nakamura  
Model for cytochromes c'  
*J. Porphyrins Phthalocyanines*, 12, 546, 2008  
査読無
- ③ M. Nakamura, H. Eguchi, Y. Ohgo, A. Ikezaki, and S. Neya  
Formation of iron(III) porphyrinoids with unusual electronic and magnetic properties  
*J. Biol. Inorg. Chem.*, 12, S1, S128, 2007  
査読無
- ④ M. Nakamura, Y. Ohgo, and A. Ikezaki  
Formation of ferric porphyrinoids with unusual electronic and magnetic properties  
*Journal of Fudan University*, 46, 734, 2007  
査読無
- ⑤ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Correlation between the molecular structure and electronic structure in deformed porphyrin manganese complexes  
*J. Porphyrins Phthalocyanines*, 10, 676, 2006, 査読無

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池崎 章 (IKEZAKI AKIRA)  
東邦大学・医学部・講師  
研究者番号: 80297639

### (2) 研究分担者

無し ( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

無し ( )

研究者番号: