

## 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：若手研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21750175

研究課題名（和文） 特異な軌道間相互作用を利用したスピン制御触媒の構築

研究課題名（英文） Establishment of a spin regulated catalyst using specific interaction between orbitals

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（和文）：鉄(III)ポルフィリンからの高原子価1電子酸化体は、鉄(III)ポルフィリンラジカルか鉄(IV)ポルフィリンのいずれかである。本研究で、新規の概念である鉄(III)ポルフィリンラジカルと鉄(IV)ポルフィリンの平衡の存在が、明らかにされた。1電子酸化体で新規の電子構造を有する、反強磁性相互作用をしていない6配位高スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルと純粋な中間スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルを見いだした。

研究成果の概要（英文）：The high valent one-electron oxidized product from an iron(III) porphyrin complex is either the iron(III) porphyrin radical or iron(IV) porphyrin. In this study, we have revealed the existence of novel concept of spin equilibrium between the iron(III) porphyrin radical and iron(IV) porphyrin. We have also found the novel electronic structures of the six-coordinate high-spin iron(III) porphyrin radical without antiferromagnetic coupling and the pure intermediate-spin iron(III) porphyrin radical in the case of one-electron oxidized products.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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

スピン状態が変化すると金属中心及び配位子間のスピン分布が変化する。この変化は触媒反応の活性及び反応形式に変化をもたらすことが期待される。しかし、このような研究例は無い。触媒活性の高い高原子価ポルフィリン金属錯体で、ポルフィリン環の非平

面化を利用した電子配置の制御が成功すれば、通常と異なるスピン状態が出現し、従来に無い触媒機能が出現する可能性がある。スピン状態の違いによって触媒活性を制御する新規「スピン制御触媒」を構築できれば、触媒の分子設計に「スピン制御触媒」の概念を導入することが可能になる。

電子配置の変化がスピン状態を制御しうるため、電子配置をいかに制御するかが本研究で重要である。ポルフィリン環が非平面化すると特有の配位子場が生じ、平面系では禁制の金属-ポルフィリン軌道間相互作用が出現する。特有の軌道間相互作用の結果、金属の各d軌道の相対的エネルギー準位が変化する。従って、ポルフィリン環の変形様式や軸配位子の電子的性質を制御することによって、従来に無い電子構造を有する高原子価活性中間体の生成が可能になりうる。

鉄(III)ポルフィリンからの1電子酸化状態は鉄(IV)ポルフィリンまたは鉄(III)ポルフィリンラジカルのいずれかである。これらが混合した概念は無い。鉄(III)ポルフィリンラジカルは低スピン錯体と反強磁性相互作用がある5配位高スピン、高スピンと中間スピンの混合状態が報告されている。新規の電子構造を有する高原子価錯体を自在に調製することが可能になれば、新しい触媒開発を進めることが可能になる。新規の電子構造を有する高原子価錯体の構築が重要である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は特異な金属-配位子間の軌道間相互作用を利用して、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及びラッフルに変形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) 新規の電子構造を有する1電子酸化高原子価ポルフィリン鉄錯体

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、1電子酸化の高原子価ポルフィリン鉄錯体を調製した。

③1電子酸化ポルフィリン鉄錯体を低温に保ちながら低温NMRと低温UV-Vis、低温メスbauer測定を行った。

(3) 最もラッフル変形した低スピンポルフィリン鉄(III)錯体

立体障害の大きな軸配位子を持つラッフル変形ポルフィリン鉄(III)錯体の、温度可変 $^1\text{H}$  NMRと $^{13}\text{C}$  NMRと、低温UV-Vis定、溶

液磁気モーメント、EPR測定を行った。この錯体のX線結晶構造解析を行った。

(4) 本研究に重要な低温UV-vis測定用機器とセルと、合成関連の実験器具、NMR測定用の重溶媒やNMRサンプル管、低温調製用の特殊マイクロシリンジ、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

本研究で、新規の電子構造を有する1電子酸化状態を見いだすことができた。スピン制御触媒を構築するためには、新規の電子構造を有する高原子価錯体の構築が、必要である。新たな触媒設計の現実化が前進した。

### (1) 鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンラジカルの新規のスピン平衡

(本研究は *Chem. Commun.* 誌の **Inside Front Cover** を飾り、その号に掲載された。A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3098-3100.)

本研究で、鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンラジカル間の新規のスピン平衡が明らかにされた。

鉄(III)ポルフィリンからの1電子酸化体は、鉄(IV)ポルフィリンか鉄(III)ポルフィリンラジカルのいずれかである。両者が混在した状態の概念は無い。

1電子酸化体のビスアジド鉄ポルフィリン錯体を調製し、低温NMRでそれを測定した。

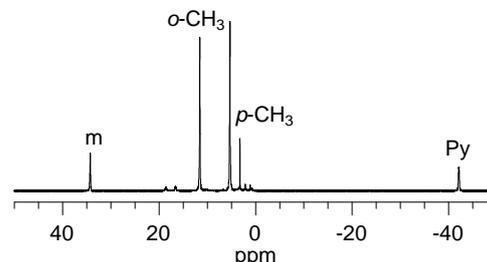


図1-1 ビスアジド鉄ポルフィリン錯体の $^1\text{H}$  NMRスペクトル

図1-1に示すように、低磁場側にポルフィリンラジカルに特徴的なシグナルが観測されたため、ビスアジド錯体はポルフィリンラジカルの性質を有する。各シグナルを詳細に検討すると、ビスアジド錯体は鉄(III)ポルフィリンラジカルと鉄(IV)ポルフィリンの中間的性質であることが示唆された。

この点を明らかにするため、電子効果の異なる置換基をつけたポルフィリン鉄錯体の電子構造を、 $^1\text{H}$  NMRで検討した。鉄(IV)ポルフィリンを安定化することが期待できる電子吸引性置換基を持つ系では、ポルフィリンラジカルの性質が減少し、鉄(IV)ポルフィリンの特徴が際立った。また、鉄(IV)ポルフィリンを不安定化することが期待できる電

子吸引性置換基を持つ系では、ポルフィリンラジカルの性質が増加した。以上の結果から、ビスアジド錯体は鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンラジカルの新規のスピ平衡であることが示唆された。

アジド錯体を低温 UV-vis 測定すると、ポルフィリンラジカルに特徴的な吸収が減少した。また、ポルフィリンラジカルでは Soret 帯の強度が減少しているが、アジド錯体ではその強度が増加した。

この結果はビスアジド錯体のポルフィリンラジカル性が、減少していることを示す。

ビスアジド錯体の鉄の電子状態を検討するため、溶液メスbauer測定を行った。

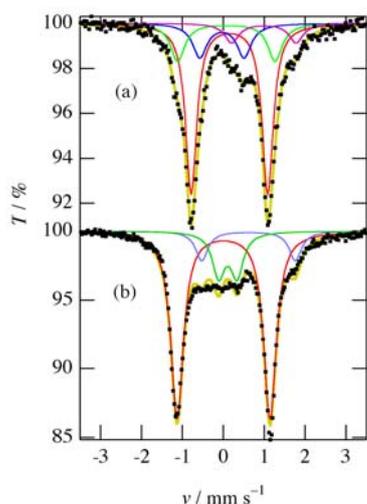


図1-3 溶液メスbauerスペクトル：(a) ビスイミダゾール錯体、(b) ビスアジド錯体

アイソマーシフト値と四極子分裂値の相関をとると、ビスアジド錯体は鉄(IV)と低スピ鉄(III)の中間領域であった。

以上の結果から、ビスアジド錯体は鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンラジカルの中間的性質を示す前例の無い系であることが判明した。これらの状態は図1-4に示すように、新規のスピ平衡であると考えられる。

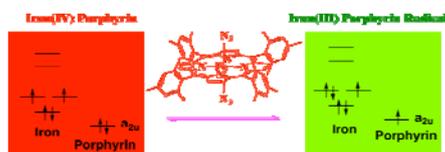


図1-4 鉄(IV)ポルフィリンと鉄(III)ポルフィリンのスピ平衡

## (2) 論争が続いた1電子酸化体のビスフルオロ錯体の電子状態の決着

(本研究は *Dalton Trans.* 誌に掲載された。A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9163-9168.)

鉄(III)錯体からの1電子酸化体である、論争が続いた、高原子価のビスフルオロポルフィリン鉄錯体の電子状態が、鉄(III)ポルフィリンラジカルであることを、明らかにした。

特に、この錯体は反強磁性相互作用をしていない高スピ鉄(III)ポルフィリンラジカルの最初の例である。

## (3) 中間スピ鉄(III)ポルフィリンラジカル

(本研究は *J. Inorg. Biochem.* 誌に掲載された。S. Kouno, A. Ikezaki, T. Ikeue, and M. Nakamura *J. Inorg. Biochem.*, **2011**, 105, 718-721.)

ラッフル変形している1電子酸化ビス過塩素酸鉄(III)テトライソプロピルポルフィリンラジカルは新規の中間スピ状態であることが判明した。

## (4) ラッフル変形で最も歪んだ低スピポルフィリン鉄(III)錯体の構造と異常な物性

(本研究は *Dalton Trans.* 誌に掲載された。A. Ikezaki and M. Nakamura, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3455-3458.)

低スピ鉄(III)錯体で最も大きくラッフル変形した構造解析を行った。この錯体は温度の上昇に伴い一部  $d_{xy}$  型中間スピが混ざるスピクロスオーバー現象を示した。

以上から鉄(III)ポルフィリンからの1電子酸化状態には新規の、鉄(IV)ポルフィリン-鉄(III)ポルフィリンラジカルのスピ平衡と、反強磁性相互作用をしていない高スピ、純粋な中間スピの存在が明らかになった。

## 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 15 件)

- ① A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Equilibrium between Fe(IV) Porphyrin and Fe(III) Porphyrin Radical Cation: New Insight into the Electronic Structure of High-Valent Iron Porphyrin Complexes  
*Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3098-3100.  
DOI:10.1039/C3CC40319J、査読有  
**Inside Front Cover**
- ② M. Nakamura, A. Ikezaki, M. Takahashi  
Metal-Porphyrin Orbital Interactions in Paramagnetic Iron Complexes Having Planar and Deformed Porphyrin Ring.  
*J. Chin. Chem. Soc.*, **2013**, 60, 9-21.  
DOI: 10.1002/jccs.201200474、査読有  
**Front Cover**
- ③ S. Kurahashi, T. Ikeue, T. Sugimori, M. Takahashi, M. Mikuriya, M. Handa, A. Ikezaki, and M. Nakamura

- Formation and characterization of five- and six-coordinate iron(III) corrolazine complexes  
*J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, *16*, 518-529.  
DOI: 10.1142/S1088424612500460、査読有
- ④ A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
One-electron oxidized product of difluoroiron(III) porphyrin: is it iron(IV) porphyrin or iron(III) porphyrin  $\pi$ -radical?  
*Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9163-9168.  
DOI: 10.1039/c1dt10561b、査読有
- ⑤ Y. Niibori, A. Ikezaki, and M. Nakamura  
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)  
*Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 1469-1474.  
DOI: 10.1016/j.jinoche.2011.05.049、査読有
- ⑥ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Formation and characterization of a six-coordinate iron(III) complex with the most ruffled porphyrin ring  
*Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3455-3458.  
DOI: 10.1039/c1dt10042d、査読有
- ⑦ A.C. Chamberlin, A. Ikezaki, M. Nakamura, and A. Ghosh  
Iron Porphyrin Dications with Neutral Axial Ligands: DFT Calculations Delineate Similarities with Heme Protein Compound II Intermediates  
*J. Phys. Chem. B.*, **2011**, *115*, 3642-3647.  
DOI: 10.1021/jp111109e、査読有
- ⑧ S. Kouno, A. Ikezaki, T. Ikeue, and M. Nakamura  
Spin-spin interactions in iron(III) porphyrin radical cations with ruffled and saddled structure  
*J. Inorg. Biochem.*, **2011**, *105*, 718-721.  
doi:10.1016/j.jinorgbio.2011.01.008、査読有
- ⑨ T. Ikeue, M. Handa, A. Chamberlin, A. Ghosh, O. Ongayi, M. Graça H. Vicente, A. Ikezaki, and M. Nakamura  
Benzoannulation Stabilizes the dxy1 State of Low-Spin Iron(III) Porphyrinates  
*Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3567-3581.  
DOI: 10.1021/ic1024873、査読有
- ⑩ A. Tozuka, Y. Ohgo, A. Ikezaki, M. Taniguchi, and M. Nakamura  
Electronic Structure of Highly Ruffled Low-Spin Iron(III) Porphyrinates with Electron Withdrawing Heptafluoropropyl Groups at the meso Positions  
*Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10400-10408  
DOI: 10.1021/ic101184y、査読有
- ⑪ S. Neya, M. Suzuki, T. Hoshino, H. Ode, K. Imai, T. Komatsu, A. Ikezaki, M. Nakamura, Y. Furunani, and H. Kandori  
Molecular Insight into Intrinsic Heme Distortion in Ligand Binding in Hemoprotein  
*Biochemistry*, **2010**, *49*, 5642-5650.  
DOI: 10.1021/bi1003553、査読有
- ⑫ A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Models for Cytochromes *c'*: Observation of an Extremely Labile Spin State in Monoimidazole Complexes of Saddle-Shaped Iron(III) Porphyrinates  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6300-6303.  
DOI: 10.1002/anie.200902224、査読有
- ⑬ A. Ikezaki, Y. Ohgo, and M. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2056-2069.  
DOI: 10.1016/j.ccr.2009.01.003、査読有
- ⑭ A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura  
One-electron oxidized product of iron(III) porphyrinate that is diamagnetic  
*J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, *14*(Suppl. 1), S106、査読無
- ⑮ M. Nakamura, Y. Ohgo, A. Ikezaki, and S. Kouno  
Regulation of heme electronic structure by means of axial ligand and core modification  
*J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, *14*(Suppl. 1), S128、査読無
- [学会発表] (計 55 件)
- ① 池崎 章  
へムの新規高原子価反応中間体の構築: へムタンパク質の機能解明モデル  
第 6 回東邦医学会総会  
東邦大学(東京都)、2012 年 11 月 09 日
- ② A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Novel Spin Equilibrium between an Iron(III) Porphyrin Radical Cation State and an Iron(IV) Porphyrin State  
錯体化学会第 62 回討論会  
富山大学(富山県富山市)、2012 年 09 月 21 日
- ③ A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Novel Spin Equilibrium between Iron(IV) Porphyrin and Iron(III) Porphyrin Radical Cation  
7th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-7)  
Jeju, Korea、2012 年 07 月 05 日
- ④ 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  
横浜、2012 年 3 月 27 日
- ⑤ 池崎 章、高橋 正、中村幹夫  
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間の新規スピン平衡の

- 概念  
第 5 回複合物性研究センターシンポジウム  
船橋、2011年12月3日
- ⑥ 池崎 章、高橋 正、中村幹夫  
Novel Electronic Structures in One-electron Oxidized Products of Iron(III) Porphyrin Complexes Caused by the Axial Ligands and Porphyrin Deformation  
第 6 1 回錯体化学討論会  
岡山、2011年9月17日
- ⑦ A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Novel Electronic Structures of Iron(III) Porphyrin Radical Cations  
15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC15)  
Vancouver, Canada、2011年8月8日
- ⑧ A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Anomalous electronic structures of one-electron oxidized iron(III) porphyrin Complexes  
第 2 1 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム  
千葉、2011年5月30日
- ⑨ 池崎 章、小野順平、中村幹夫  
最も純粋な  $d_{xy}$  型低スピントラアルキルクロリン鉄(III)錯体  
日本化学会第 91 春季年会  
横浜、2011年3月27日
- ⑩ A. Ikezaki and M. Nakamura  
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  
Pacifichem 2010  
Honolulu, USA、2010年12月19日
- ⑪ A. Ikezaki , J. Ono, Y. Ohgo, and M. Nakamura  
Seeking the low-spin iron(III) porphyrinoids with the purest  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$  ground state  
Pacifichem 2010  
Honolulu, USA、2010年12月19日
- ⑫ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Electronic Structures of Highly Ruffled Iron(III) Tetraisopropylporphyrinates.  
The 4th High-Tech Research Center Symposium  
Funabashi、2010年11月27日
- ⑬ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Novel Electronic Structures of One-electron Oxidized Products of Iron(III) Porphyrinates  
The 4th High-Tech Research Center Symposium  
Funabashi、2010年11月27日
- ⑭ A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura  
Novel Electronic Structures of Monoimidazole Complexes of Deformed Iron(III) Porphyrinates.  
The 4th High-Tech Research Center Symposium  
Funabashi、2010年11月27日
- ⑮ 池崎 章  
ヘムタンパク質の機能解明を目指した新規反応活性中間体のモデル研究  
第 6 4 回東邦医学会総会  
東京、2010年11月12日
- ⑯ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Novel Electronic Structures of One-electron Oxidized Products of Iron(III) Porphyrin Complexes (口頭)  
The 4th High-Tech Research Center Symposium (Asbic V)  
高雄、台湾、2010年11月4日
- ⑰ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Novel Electronic Structures of One-electron Oxidized Products of Iron(III) Porphyrin Complexes (ポスター)  
The 4th High-Tech Research Center Symposium (Asbic V)  
高雄、台湾、2010年11月4日
- ⑱ 池崎 章、中村幹夫  
1 電子酸化ポルフィリン鉄錯体における新規な電子構造  
第 6 0 回錯体化学討論会  
大阪、2010年9月29日
- ⑲ A. Ikezaki , J. Ono, Y. Ohgo, and M. Nakamura  
Synthesis and Electronic Structure of Low-Spin Iron(III) meso-Tetraalkylchlorin Complexes  
6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)  
Santa Ana Pueblo, New Mexico, USA、2010年7月8日
- ⑳ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Novel electronic states of one-electron oxidized products of iron(III) porphyrin complexes  
6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)  
Santa Ana Pueblo, New Mexico, USA、2010年7月7日
- ㉑ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Electronic structure of one-electron oxidized products of iron(III) porphyrins  
239th American Chemical Society National Meeting  
San Francisco, USA、2010年3月24日
- ㉒ A. Ikezaki and M. Nakamura  
Novel electronic structure and spin crossover in mono(imidazole)-ligated iron(III) porphyrin complex and one-electron oxidized

product of iron(III) porphyrins  
International Symposium on Multifunctional  
Organic Materials and Devices

Funabashi, Japan, 2009年12月11日

⑳ 池崎 章、中村真樹

ヘムタンパク質の電子構造と機能を解明  
するための<sup>13</sup>C NMR法を用いた新規プロ  
ーブ開発：ミオグロビンケース

第63回東邦医学会総会  
東京、2009年11月13日

㉑ 池崎 章

シトクローム c'モデル錯体の新規な磁気  
的挙動

第6回東邦大学3学部合同学術集会  
船橋、2009年10月31日

㉒ 池崎 章、大胡恵樹、中村幹夫

異常な電子状態を有する大きなラッフル  
変形ポルフィリン鉄錯体

第59回錯体化学討論会  
長崎、2009年9月26日

㉓ A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura

One-electron oxidized product of iron(III)  
porphyrinate that is diamagnetic

14th International Conference on Biological  
Inorganic Chemistry

Nagoya, Japan, 2009年7月26日

その他29件

[図書] (計 1件)

① M. Nakamura, Y. Ohgo, and A. Ikezaki (分  
担)

編者 K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard

出版社：World Scientific

Handbook of Porphyrin Science Vol 7 (Electronic  
and Magnetic Structures of Iron Porphyrin  
Complexes, pp1-146)

2010年

総ページ数：146ページ

[その他]

ホームページ等

[http://gyoseki.toho-u.ac.jp/thuhp/KgApp?  
kyoinId=yndygmoggy](http://gyoseki.toho-u.ac.jp/thuhp/KgApp?kyoinId=yndygmoggy)

## 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

(3) 連携研究者

無し