

氏 名 (本籍)	おお 大	つか 塚	とも 知	こ 子
学 位 の 種 類	薬	学	博	士
学 位 記 番 号	薬	第	276	号
学位授与年月日	昭和62年12月16日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			

学位論文題目	Electron Paramagnetic Resonance and Spectroscopic Studies on Dimethoxy - (tetraphenylporphinato) ferrate (III) and the Related Compounds (テトラフェニルポルフィナトビスメトキソ鉄(III)錯体および関連化合物の電子スピン共鳴吸収を主とする分光学的研究)
--------	--

	(主 査)			
論文審査委員	教授 長	哲 郎	教授 南 原 利 夫	
			教授 原 田 一 誠	

論文内容要旨

I. 序

ヘムタンパク質は、酸素の運搬・貯蔵、電子伝達、物質代謝など、多岐にわたる機能を有するが、いずれもポルフィリン鉄（ヘム）錯体が活性中心であり、その構造活性相関に古くから多大の関心が寄せられている。そこで、本研究では、ヘムタンパク質の構造活性相関を念頭におき、モデルヘム錯体系における軸配位子の構造と鉄イオンの電子状態を電子スピン共鳴（EPR）分光法を用いて調べ、それらの相互依存関係を検討した。その結果、軸配位子の水素結合と回転配向が鉄イオンの電子状態を制御する重要な機構であることが明らかとなった。

ポルフィリンおよび金属ポルフィリンは、その構造や性質の特異性から、応用面でも注目されている。本研究では、ポルフィリンの応用研究として、ポルフィリン化学修飾電極の光電極反応機構についても検討した。

II. テトラフェニルポルフィナトビスメトキシ鉄（III）（ $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ ）の生成

現在までに数多くの低スピン鉄（III）ヘム錯体が報告され、研究されてきた。しかし、酸素を配位原子とする軸配位子が第5、第6の両配位座に配位した錯体（配位モードO-Fe-O）については、まだ報告されていない。著者らは、 $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ とメトキシアニオン（ MeO^- ）との反応により、新しくO-Fe-Oの配位モードを持つ低スピン鉄（III）ヘム錯体が生成することを見出した。

$\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ のトルエン-メタノール溶液に MeO^- を添加すると、その量に応じて低スピン錯体が生成することが、EPRスペクトルから確認された。これは、次式により生成した $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ である。



$\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ における鉄の電子状態は、大きな正方対称分裂を持つ点に特徴があり、 MeO^- は強い電子供与性を持つ配位子であることが明らかとなった。

III. $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ の低対称場の回転配向

軸配位子のポルフィリン環に対する回転配向は、ヘムタンパク質の反応性を制御する機構の一つとして、きわめて興味深い。著者らは、低スピン鉄（III）ヘム錯体における $^{57}\text{Fe}(I=1/2)$ による超微細（hf）分裂の解析から、斜方対称場の配向を決定し、軸配位子の回転配向について考察した。

著者らは、斜方対称場のヘム軸のまわりでの配向角度（ ϕ ）は、 g_x および g_y 吸収における ^{57}Fe のhf分裂定数（ $A_{(x)}$ および $A_{(y)}$ ）と次の関係にあることを導びいた。

$$A_{(X)}=P [(D-E)^2+F^2-2(D-E)F \cos 4 \phi]^{1/2} \quad (3)$$

$$A_{(Y)}=P [(D+E)^2+F^2+2(D+E)F \cos 4 \phi]^{1/2} \quad (4)$$

ここで、P, D, E, Fは、錯体に依存する定数である。(3), (4)式は、凍結溶液のEPRスペクトルにおいて、 $A_{(X)}$, $A_{(Y)}$ を観測すれば、斜方対称場の配向角度 (ϕ) を決定できることを示している。

そこで、実際に $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$ について $A_{(X)}$ および $A_{(Y)}$ を求め、(3), (4)式に従って ϕ を決定した。 $A_{(X)}$ および $A_{(Y)}$ は、 ^{57}Fe および ^{57}Fe 錯体の凍結溶液の二次微分EPRスペクトルを比較し、計算することにより求めた。 ϕ は 39.27° と求まった。この解析からは、 ϕ 以外にも表に示すように、g テンソルおよびhf テンソル主軸の配向角度 (ϕ_g および ϕ_A)、 $g_x g_y g_z$ の符号、 t_2 軌道の共有結合性パラメーター (N^2)、斜方対称分裂の大きさ (μ , ρ) など、ヘム鉄の電子状態に関する多くの情報が得られる。g テンソル主軸は、斜方対称場とは大きさが同じで、反対方向へ回転する。g 値解析からは、斜方対称分裂の大きさは $(\mu_2 + \rho^2)^{1/2}$ としてしか求まらないが、この hf 値解析からは、 μ と ρ のそれぞれの値が求まる。

Table 1 Observed and Calculated Results for $^{57}\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$

$A_{(X)}/G$	6.1
$A_{(Y)}/G$	15.6
$A_{(Z)}/G$	8.6
$g_x g_y g_z$	> 0
$\phi = -\phi_g / \text{deg}$	39.27
ϕ_A / deg	34.87
N^2	0.8156
μ / ζ	0.89
ρ / ζ	4.37

さらに斜方対称場の配向角度は、軸配位子の回転角度と密接な関係にある。このことは、点電荷モデル計算や対称性の考察から裏付けられる。 $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$ においては、二つの軸配位子面が平行にあるとき、その配向角度は、 ϕ に等しくなった。

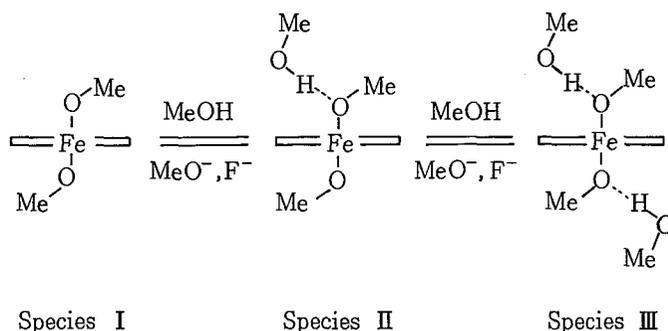
IV. $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$ の水素結合

軸配位子の水素結合は、ヘムタンパク質の反応性を制御するもう一つの要因と考えられる。ここでは、 $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$ における軸配位子の水素結合が、鉄の電子状態および反応性に及ぼす効果について検討した。

$\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$ はジメチルスルホキシド (Me_2SO)—メタノール溶媒中では、溶媒組成に依存して三種類の異なったEPRスペクトルを与えた。これらを g 異方性の小さい順に species I, II, IIIと呼ぶことにする。これらは、(i) 水素結合供与体 (メタノール) 量の増加に伴ない、species I から II へ、さらに III へと段階的に変化し、(ii) 水素結合受容体 (F^- , MeO^-) の添加量の増加に伴ない、species III \rightarrow II \rightarrow I と (i) とは逆方向へ変化した。このことから、species I, II, III は $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2^-$ の軸配位子 MeO^- の水素結合状態が異なる種であると結論される (図式 I)。

species I, II, III の結晶場パラメーターは、正方対称分裂 (δ)、斜方対称分裂 ($(\mu^2 +$

Scheme I



$\rho^2)^{1/2}$) とも、 $I > II > III$ である。この傾向は、水素結合が軸配位子から鉄への電子供与を弱めることを示す。ビスイミダゾール鉄(III)へム錯体において、軸配位子の水素結合は、逆に鉄への電子供与を強めると報告されている。軸配位子が水素結合受容体であるか (MeO^-)、供与体であるか (イミダゾール) により、水素結合の効果はまったく逆になる。なお、 $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ の水素結合は、斜方対称場の配向角度には影響を及ぼしていなかった。

$\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ は Me_2SO -メタノール溶液中で自動還元性を示す。この反応速度は、メタノール量の増加に伴って低下する。これは、水素結合の効果で説明される。即ち、species I (メタノール量少で多く生成) では、鉄上の電子密度が高く、自動還元しやすいが、species III (メタノール量多で多く生成) では、水素結合により MeO^- から鉄への電子供与が減少し、鉄上の電子密度が低くなるため、自動還元に対し安定となる。

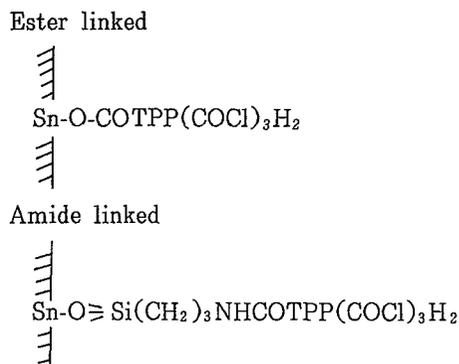
この結果は、軸配位子の水素結合が、へム錯体の電子状態と反応性を制御している例であり、へムタンパク質の反応性制御機構を考えるうえで意義のあるものと考えられる。

V. ポルフィリン化学修飾 SnO_2 半導体電極の光電極反応

光エネルギーを電気エネルギーに変換する湿式光電池において、色素は、光エネルギーを捕捉し、さらに電極へ電子を供与するという重要な役割を果たしている。ポルフィリンは、このエネルギー変換を行なう色素として適している。 $\text{TPP}(\text{COCl})_4\text{H}_2$ の SnO_2 電極上への化学修飾を、エステル結合とアミド結合の二通りで行なった (図式 II)。

化学修飾電極の可視吸収スペクトルと光電流

Scheme II



スペクトルはほぼ一致し、光電流発生はポルフィリンの光吸収に起因することが明らかになった。量子収率 Φ° (吸収された光量子量と光電流との比) は、エステル結合で25%、アミド結合で10%であった。アミド結合の場合、色素から半導体電極への電子注入は距離が長いこと、トンネル機構では大きな障壁となることが予想される。しかし Φ° の値から、この光電極反応はトンネル効果では説明できず、アミノプロピル基が折れまがり、アミド結合色素が電極表面に接近し、直接電子注入をしている、と考えられる。

VI. まとめ

低スピン鉄(III)ヘム錯体 $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2$ の生成および性質についてEPR分光法を用いて詳細に検討した。 ^{57}Fe 置換錯体のhf分裂の解析からは、軸配位子の回転配向を含むヘム錯体の構造やヘム鉄の電子状態に関する多くの情報が得られた。また、軸配位子の水素結合がヘム錯体の電子状態および反応性に及ぼす影響について考察した。ヘムタンパク質の電子状態と反応性を制御する機構として、軸配位子の水素結合作用と回転配向の二つの要因が考えられるが、本研究でのモデル錯体系における結果は、ヘムタンパク質の構造活性相関を究めるうえで、基本的に有用な知見であると結論される。

ポルフィリンは応用分野でも注目されているが、湿式光電池での利用も、その一端を示すものである。

審査結果の要旨

ヘムタンパク質は、酸素の運搬・貯蔵、電子伝達、物質代謝など、多岐にわたる機能を有しているが、いずれもポルフィリン鉄（ヘム）錯体が活性中心であり、その構造活性相関に多くの関心が寄せられている。このようななかで、本研究は、ヘムタンパク質の構造活性相関に念頭をおき、モデルヘム錯体系における軸配位子の構造と鉄イオンの電子状態を主に電子スピン共鳴（EPR）分光法を用いて調べ、これらの相互依存関係を検討したものであり、8章から構成されている。

酸素を鉄六配位座の軸（両トランス位）配位子とした錯体はいままで合成されていなかったが、テトラフェニルポルフィナトビスメトキソ鉄 $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2]^-$ を $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ のトルエン-エタノール溶液に MeO^- を添加することによりはじめて合成した。この錯体における鉄の電子状態は大きな正方対称分裂を持つ低スピンであり、 MeO^- は強い電子供与性を有する配位子であることを明らかにした。次にこの錯体における ^{57}Fe ($=1/2$) による超微細分裂の解析から軸配位子の回転方向を検討し、配向角度 (ϕ) と ^{57}Fe の超微細分裂定数との関係式を導き、 $\phi = 39.27^\circ$ を求め、さらに g テンソルとその符号、超微細テンソル主軸の配向角度、 t_2 軌道の共有結合パラメータ、斜方対称分裂の大きさなどヘム鉄の電子状態に関する多くの情報を得た。この錯体はジメチルスルホキシド-メタノール溶媒中で溶媒組成により軸配位子 MeO^- の水素結合状態が異なる3種の構造の存在をEPRより明らかにし、水素結合が軸配位子から鉄への電子供与を弱める例に相当することを示し、さらにこの錯体の自動還元作用を考察した。これらのことは、軸配位子の水素結合がヘム錯体の電子状態と反応性を制御している例を提示した。

さらに、 SnO_2 半導体電極表面にTPPをエステル結合およびアミド結合により化学修飾し湿式光電池に関する研究を行なった。TPPと SnO_2 表面の間に存在するメチレン基の長さの違いにより光量子収率が異なり、このことからTPPの表面配向や光エネルギー移動について考察した。

このように、 $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OMe})_2]^-$ 錯体に関し、軸配位子の水素結合と回転配向が鉄イオンの電子状態および反応性を制御する重要な役割を果たすことを明らかにし、ヘムタンパク質の化学に多くの新しい知見を与えた。また、TPP修飾半導体電極におけるエネルギー移動の分光学的挙動、利用面への展開に関しても成果を得た。したがって博士論文として十分価値あるものと認める。