

論文内容要旨

第1章 序論

ニトロシルポルフィナト鉄(II)錯体は $S=1/2$ の常磁性で、その ESR スペクトルは第 5 配位子やポルフィリン配位子、あるいはマトリックスとの相互作用等によって顕著な変化を示す。そのため、ニトロシル錯体の ESR は、ヘムタンパクの酸素錯体のモデル系の研究に対してだけでなく、ヘムポケットとニトロシルヘムの間の相互作用に対するスピンプローブとしても有用な研究手段である。これらのニトロシル錯体は、5 配位型と 6 配位型に分類できるが、従来の研究は 6 配位型錯体に対するものが大半であり、T 状態のヘモグロビン(Hb)や変性ヘムタンパクなどのニトロシル錯体にみられる 5 配位型錯体に対する研究は比較的少なかった。とくに、異方性を持つ ESR スペクトルの研究において最も基礎的な単結晶のデータは、これまで 6 配位型の HbNO やニトロシルミオグロビン(MbNO)に対するものだけであった。

そこで、本研究では、5 配位型錯体 Fe(TPP)(NO) ($H_2TPP=5, 10, 15, 20$ -テトラフェニル-21H-23H-ポルフィン)の単結晶 ESR および ENDOR を測定し、構造化学的検討を行なった(第 2 章, 第 3 章)。さらに、6 配位型錯体における第 5 配位子塩基の効果を ESR・ENDOR を用いて検討し、5 配位型錯体との比較を行なった(第 5 章)。また、Fe(TPP)(NO)の単結晶 ESR が温度依存性を示すことを見出したので、その原因について検討した(第 4 章)。

第 2 章 Fe(TPP)(NO)の単結晶 ESR および ^{14}N -ENDOR の測定と解析法

Fe(TPP)(NO)の ESR・ENDOR の測定用試料の母結晶として用いた Zn(TPP)の結晶は空气中で急速に風化するため、結晶の回転軸の正確な設定が困難であった。そこで、本研究では、Zn(TPP)結晶中の不純物、Cu(TPP)の ESR スペクトルを、 g および超微細結合テンソル(A テンソル)の文献値を用いて解析し、ポルフィリン面および結晶の回転軸を求めた。さらに、サイト間の信号の重なりによる ESR 線形の歪みをガウス型線形を用いて解析した。これら 2 つの取り扱いにより、ESR の共鳴磁場および ^{14}N -ENDOR の共鳴周波数の実測値と計算値の根二乗平均誤差は約 1/5 に減少した。

第 3 章 Fe(TPP)(NO) 5 配位型錯体の 27K における ESR および ^{14}N -ENDOR

Fe(TPP)(NO)の ESR スペクトルの解析から g テンソルを、 ^{14}N -ENDOR スペクトルからはニトロシル窒素の A および Q(核四極子結合)テンソルを決定した。これと Cu(TPP)の ESR スペクトルとの比較から、 g_{zz} をポルフィリン面垂線方向、 g_{xx} , g_{yy} をポルフィリン面内方向に帰属した。 g_{zz} 方向より、鉄-N(NO)結合軸はポルフィリン面垂線と一致することがわかった。また、 g_{xx} 方向で g , A, Q テンソル主軸が全て一致することから、NO 結合軸は g_{yy} , g_{zz} 面内にあると考えられる。 g 値に対する結晶場近似の解析から Fe(TPP)(NO)においては 6 配位型錯体とは異なり、不対電子の基底状態はほぼ d_{z^2} 軌道であり、 d_{yz} 軌道からの寄与は小さいこと

がわかった。また、A テンソルの異方性において、鉄イオン上の不対電子との双極子-双極子相互作用が重要であり、この寄与により、A テンソル主軸は NO 結合軸から大きくずれている。このため、6 配位型錯体のように、g と A テンソル主軸のなす角度を FeNO 結合角と考えることはできない。さらに、この寄与が A と Q テンソル主軸のずれのおもな原因であることが示された。これらの結果は第 5 配位子、タンパクを持たない 5 配位型 Fe(TPP) (NO) においては、その電子構造はほぼ Fe NO 構造で決まっていることを示している。

第 4 章 Fe(TPP) (NO) 5 配位型錯体の ESR の温度依存性

本研究では 5 配位型錯体 Fe(TPP) (NO) の単結晶 ESR に顕著な温度依存性のあることを見出したが、この温度依存性は、次の点で従来知られている 6 配位型錯体の場合とは異なる。すなわち、より低温で観測されること (10K~120K)、テンソル主軸の大きさは変化を伴わずポルフィリン面内方向の主値の異方性が減少し、ポルフィリン面垂線方向の主値およびテンソルのトレースは変化しないことである。得られた g, A テンソルの温度変化について、(a)結晶場のモデル、(b)NO 基の運動モデルの 2 つの側面から考察した。(a)では g 値の温度変化は全て結晶場分裂の変化に起因すると仮定した。その結果、かなり大きな FeNO 構造の変化を考えなければならず、実測の g, A テンソルの主軸には大きな変化がないことを説明できない。

一方、(b)では Fe N(NO) 結合軸まわりでの NO 基の首振り運動により、g, A テンソルが平均化されると仮定した。9 K~120K の間の各温度における g, A 値から求めた $\langle \cos^2\theta \rangle$ 値 (θ は首振りの角度)は、g, A テンソルいずれからの値も互いによく一致した。さらに、首振り運動準位に対する熱分布によって $\langle \cos^2\theta \rangle$ の温度依存性が生じると仮定し、 $\langle \cos^2\theta \rangle$ 値を再現する首振り運動のポテンシャルを求めた。得られたポテンシャルは、4 回と 1 回対称成分 V_4 と V_1 の重ね合わせで、 $V_4/V_1 \sim 2$ 、その深さは $200\text{cm}^{-1} \sim 300\text{cm}^{-1}$ であり、首振り運動のポテンシャルとしては妥当なものである。このモデルは g, A の温度依存性を統一的に説明できる点でもより合理的である。

第 5 章 6 配位型ニトロシル錯体における第 5 配位子塩基の効果

一連のピリジン誘導体を第 5 配位子塩基として持つ Fe(TPP) (NO) および Fe(OEP) (NO) ($\text{H}_2\text{OEP} = 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18$ -オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン) の 6 配位型錯体について、トルエン凍結溶液を用いて ESR および ENDOR の測定を行ない、第 5 配位子塩基の効果を検討した。とくに、従来の ESR による研究からは得られなかったニトロシル窒素の A テンソル主値を、ENDOR 測定により全て得ることができ、これを用いて、ニトロシル窒素上のスピン分布を推定することが可能になった。第 5 配位子塩基の σ 電子供与性の減少に伴う変化に注目すると、ニトロシル窒素上のスピン密度は減少し、 g_x の g_0 からのシフトは増加、 g_y のシフトは減少する。このような g 値の変化は、不対電子の基底状態における鉄イオンの d 軌道成分が増加し、この増加には d_{z^2} 成分の増加が大きく寄与しており d_{yz} 成分の寄与はむしろ減少

すると考えるとよく説明できる。このような軌道成分の変化は、おもに、第5配位子の σ 電子供与性の減少による d_{z^2} 軌道の安定化による。このような d_{z^2} 軌道成分の相対的な大きさの変化と同時に、ニトロシル窒素のs, p軌道混成比も変わることが窒素上のスピン分布から推定される。これらはいずれも、第5配位子の σ 電子供与性の変化に伴い、FeNO結合角の変化が同時におこっていることを示唆している。このような第5配位子の σ 電子供与性の減少においてみられる6配位型錯体の構造・電子状態の変化は、6配位型と比較した場合の5配位型錯体の特徴ともよく一致しており、これら2つのニトロシル錯体の主要な型を、同一の結合モデルで説明できることを示している。

第6章 総括

本研究はモデル系を用いた鉄ポルフィリンのニトロシル錯体についての単結晶ESR・ENDORの研究としてはじめてのものである。ここで得られた5配位型錯体の単結晶データは、ヘムタンパク等のニトロシル錯体を理解するうえで最も基礎的なデータである。本論文においては、6配位型錯体における第5配位子塩基の効果を考えるうえで、この5配位型錯体との比較が有用であることを示した。また、従来5配位型錯体については知られていなかったESRの温度依存性を見出し、これを合理的に説明できるモデルを提唱した。

論文審査の結果の要旨

ニトロシルポルフィナト鉄(II)錯体は $S=1/2$ の常磁性で、その ESR スペクトルは、第 5 配位子や、ポルフィリン配位子、あるいはマトリックスとの相互作用により顕著な変化を示す。このためニトロシル錯体の ESR は、ヘムタンパクにおけるヘムポケットの構造研究に、あるいは ESR 不活性なヘムタンパクの酸素錯体の基礎的研究の一環として、多くの研究がなされてきた。しかしそのうちの多くは、6 配位型錯体に対するものであり、この系の本質的理解のために重要な 5 配位型錯体に対する研究は非常に少ない。

大庭裕範は、まず反磁性のテトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体で稀釈した 5 配位型ニトロシルテトラフェニルポルフィリン鉄(II)の単結晶を用いて、従来からの手法 ESR に、ENDOR 法の利用を新たに加えて、Fe-NO 周辺の構造、電子状態を詳細に検討した。その結果、ニトロシル窒素の核四重極子結合定数など、従来の ESR 法では求め得なかった構造因子を新たに決定したのを始め、g テンソル、ニトロシル窒素の超微細結合テンソルなどを求め、それらを基に、5 配位型ニトロシル錯体の特異な電子状態を明らかにした。またこの結晶の系で、顕著な ESR の温度変化を観測、それを詳細に解析することにより、この温度変化の原因が、NO の Fe-N 軸まわりの首振り運動によるものであること、更にこの回転のポテンシャルの大きさが、 $200\sim 300\text{cm}^{-1}$ 程度であり、4 回と 1 回対称のポテンシャルの重ね合せとして説明できることを示した。

一方、種々のピリジン誘導体を第 5 配位子としてもつ 6 配位型ニトロシルポルフィリン鉄錯体のトルエン溶液の ESR、ENDOR を測定、第 5 配位子の Fe-NO 電子状態への効果を検討した。ENDOR の利用により、従来の ESR では得られなかったニトロシル窒素の超微細結合テンソルの全成分を求めることができ、これにより従来より飛躍的に定量的な議論が可能になった。その結果、第 5 配位子の存在により、鉄イオン上の不対電子の分布は顕著に減少すること、基底状態での不対電子軌道における d_{z^2} 軌道に対する d_{yz} 軌道の割合はむしろ増大することなどが明らかとなった。またスピン分布の解析の結果より、第 5 配位子の電子供与性の変化により、分子内でのスピン分布が変わるのみでなく、 $\angle \text{Fe-N-O}$ の結合角も併せて変わることが明らかとなった。

以上のように大庭裕範の論文は、新しい手法 ENDOR の利用と、単結晶試料の詳細な解析データを加えて、ヘムタンパクの研究に新しい側面を開いた点で優れた論文であり、大庭裕範が独立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって大庭裕範提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。