

氏名	井手 雄紀
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	総博甲第 1 2 4 号
学位授与年月日	平成 3 0 年 3 月 2 3 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項
文部科学省報告番号	甲第 6 2 0 号
専攻名	総合理工学専攻
学位論文題目	Electronic Structures of Porphyrinoid Complexes Bearing Paramagnetic Metal Ions (常磁性金属イオンを有するポルフィリノイド錯体の電子構造)
論文審査委員	主査 島根大学准教授 池上 崇久 島根大学教授 廣光 一郎 島根大学教授 西垣内 寛 島根大学教授 山口 勲 島根大学講師 鈴木 優章

## 論文内容の要旨

ポルフィリンやクロリン、フタロシアニンをはじめとする  $\pi$  共役系環状化合物はポルフィリノイドとも呼ばれており、吸光係数が大きく、特徴的な吸収帯(Soret 帯および Q 帯)を有している。環周辺置換基や中心金属イオンの選択により、優れた光学特性および構造安定性の制御を可能とし、有機薄膜太陽電池や色素材料、光線力学療法(PDT)などへの応用例が期待される。ポルフィリノイド金属錯体はヘムタンパク質の構成要素としても存在しており、酸素運搬や電子伝達などの非常に重要な役割を担っている。また、メチル生成および酸化機能を有するメチル補酵素 M リダクターゼの活性中心には、ニッケルイオンと非常に還元された構造を有するコエンザイム F430 が存在している。他にも、過酸化水素を不均化し、酸素と水に変換する酵素として知られるカタラーゼは、活性中心である鉄ポルフィリン錯体 (ヘム) の軸位に酸素系配位子であるチロシンが配位している。鉄イオンは、結合している軸配位子の配位力や周辺置換基の種類によって、酸化数の変化や非常に多様なスピン状態を有することが知られている。ポルフィリノイド単量体のみが活性中心というわけではなく、メチルアミン酸化還元機能を有する補酵素トリプトファン-トリプトフィルキノン(TTQ)の生合成過程において、6 電子酸化を触媒する酵素として知られる MauG では、鉄ポルフィリン二量体の構造に類似した状態で存在している。その酵素活性サイクル中において、鉄(III)カチオン種(休止状態)から酸化することで得られるオキソ鉄(IV) $\pi$  ラジカルカチオン種 (反応活性中間体: Compound I) は、非常に高い反応性を示すため多くの研究者の注目を集めている。しかし、同じ構造のポルフィリノイド錯体を合成し、反応プロセスの解明や反応基質の条件検討を行うことは非常に困難であるため、これまでに報告例は多くない。このような活性中心のモデル化合物を合成し、電子状態を検討することは、非常に重要なプロセスの 1 つである

といえる。ポルフィリノイド錯体が常磁性を有している場合、NMR や ESR、SQUID 測定等を用いることで効果的に電子状態を検討することが可能となる。

本論文では、生体内における酵素やタンパク質等の活性中心モデル化合物として、常磁性金属イオンを有するポルフィリノイド錯体の合成を行い、X 線結晶構造解析により類似化合物と構造パラメータの比較検討を行う。また、 $^1\text{H}$  NMR や UV-Vis、ESR、Mössbauer スペクトルおよび SQUID 測定等により、電子構造の詳細な検討を行う。

1 章では、還元されたポルフィリノイド構造を有するニッケル(II)ピロコルフィン錯体化合物の合成を行い、ピリジン中で得られた再結晶させることにより 6 配位ニッケル(II)ピロコルフィン錯体  $\text{Ni(II)(Pyr)}\cdot 2\text{Py}$  が得られることを X 線結晶構造解析より明らかにした。また、軸配位子であるピリジン分子の配位の有無で反磁性( $S = 0$ )と常磁性( $S = 1$ )の両状態を有することを  $^1\text{H}$  NMR や UV-Vis スペクトルおよび SQUID 測定によって確認した。さらに、 $^1\text{H}$  NMR および UV-Vis スペクトルを用いたピリジンの滴定実験によって、ニッケル(II)ピロコルフィン錯体の結合定数の算出を行った。その結合定数はニッケル(II)イソバクテリオクロリン錯体の約 4 倍、ニッケル(II)ポルフィリン錯体の約 230 倍であり、軸配位子に対して非常に高い親和性を有していることが明らかにした。

2 章では、軸配位子としてチロシンと同様の酸素系配位子であるピリジン *N*-オキシド誘導体を導入した 6 配位鉄(III)ポルフィリン錯体の合成を行い、X 線結晶構造解析や温度可変  $^1\text{H}$  NMR・Mössbauer スペクトル測定、EVANS 測定、SQUID 測定、極低温下における ESR 測定を行うことで電子状態の検討を行った。電子求引性置換基が導入された配位力の弱いピリジン *N*-オキシドを軸位に有する 6 配位鉄(III)ポルフィリン錯体は、固体状態および溶液状態に関わらず幅広い温度領域で高スピン( $S = 5/2$ )状態を示した。一方で、電子供与性の高い置換基が導入された配位力の高いピリジン *N*-オキシドを軸位に有する 6 配位鉄(III)ポルフィリン錯体では、高温領域において高スピン( $S = 5/2$ )状態、低温領域において低スピン( $S = 1/2$ )状態をそれぞれ示した。固体および溶液状態において、 $S = 5/2$  と  $S = 1/2$ ( $d_\pi$ 型： $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ の電子配置)状態間でのスピントスオーバー現象を明らかにした。さらに、ポルフィリン環の *meso*-位の置換基を電子供与性の高いメシチル基から電子求引性の高いペンタフルオロフェニル基へと変更して同様の検討を行ったところ、軸配位子として中性の酸素原子を有する 6 配位鉄(III)ポルフィリン錯体では、初めて幅広い温度領域において  $S = 1/2$  状態を示した。

3 章では、2 章で述べたピリジン *N*-オキシド誘導体を 1 分子導入した 5 配位鉄(III)ポルフィリン錯体の合成を行い、X 線結晶構造解析や温度可変  $^1\text{H}$  NMR、SQUID 測定、極低温下における ESR 測定により電子状態の検討を行った。さらに、カタラーゼ活性中心における Compound I のモデル化合物として、低温条件下での酸化反応により 6 配位オキソ鉄(IV)  $\pi$ -ラジカルカチオン錯体

$[\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMP})\cdot(4\text{-NMe}_2\text{PyNO})]\text{ClO}_4$  の合成を行い、NMR や ESR スペクトル測定から同定を行った。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、生体分子内の酵素や電子伝達等の機能を有するタンパク質における活性中心のモデル化合物として、常磁性金属イオンを有するポルフィリノイド錯体の合成を行い、X 線結晶構造解析により構造パラメータの検討を行っている。さらに、NMR、ESR、そして、SQUID 測定等により詳細な電子構造の検討を行った研究をまとめたものである。

本論文は、「General Introduction (概略紹介)」および「Summary」を含む 3 章が英語で記述されている。

「General Introduction」では、関連する研究の背景・意義・目的について述べている。ポルフィリンやクロリンを含むポルフィリノイドの構造的説明が示されている。さらに、常磁性化合物に

対する磁性に関する理論および評価方法の概説とこれまでの鉄(III)ポルフィリン錯体に対する電子構造の検討例について記述されている。

第1章の「Spectroscopic and Magnetic Properties of Nickel(II) Pyrrocorphin Complexes with Pyrrolidine Units by Addition of Pyridine (ピリジン添加によるピロリジン部位を有するニッケル(II)ピロコルフィン錯体の分光学的および磁気的性質)」では、還元されたポルフィリノイド構造を有する安定なニッケル(II)ピロコルフィン錯体を合成しており、電気化学的測定より電子状態の検討を行っている。また、ピリジン中での再結晶により、2分子のピリジンを軸位に有する6配位ニッケル(II)ピロコルフィン錯体が得られることをX線結晶構造解析から明らかにしている。軸配位子であるピリジン分子の配位の有無で反磁性( $S=0$ )と常磁性( $S=1$ )の両状態を有することを $^1\text{H}$  NMR スペクトルによって確認している。さらに、 $^1\text{H}$  NMR および UV-Vis スペクトルを用いたピリジンの滴定実験によって、ニッケル(II)ピロコルフィン錯体の結合定数の算出を行っている。その第1結合定数はニッケル(II)イソバクテリオクロリン錯体の約4倍、ニッケル(II)ポルフィリン錯体の約230倍であり、軸配位子に対して非常に高い親和性を有していることを明らかにしている。

第2章の「Spin-crossover Between High-spin ( $S=5/2$ ) and Low-spin ( $S=1/2$ ) States of Six-coordinate Iron(III) Porphyrins with Two Pyridine *N*-Oxide Derivatives (2分子のピリジン *N*-オキシド誘導体を有する6配位鉄(III)ポルフィリンの高スピン( $S=5/2$ )および低スピン( $S=1/2$ )状態間のスピントスオーバー)」は、軸配位子としてチロシンと同様の酸素系配位子であるピリジン *N*-オキシド誘導体を導入した6配位鉄(III)テトラメシチルポルフィリン錯体の合成を行い、X線結晶構造解析や温度可変 $^1\text{H}$  NMR・Mössbauer スペクトル測定、EVANS 測定、SQUID 測定、極低温下における ESR 測定を行うことで電子状態の検討を行っている。電子求引性置換基が導入された配位力の弱いピリジン *N*-オキシドを軸位に有する6配位鉄(III)ポルフィリン錯体は、固体状態および溶液状態に関わらず幅広い温度領域で高スピン( $S=5/2$ )状態を示すことが知られている。一方で、電子供与性の高い置換基が導入された配位力の高いピリジン *N*-オキシドを軸位に有する6配位鉄(III)ポルフィリン錯体では、高温領域において高スピン( $S=5/2$ )状態、低温領域において低スピン( $S=1/2$ )状態をそれぞれ示すことを確認している。固体および溶液状態において、 $S=5/2$  と  $S=1/2$ ( $d_{xy}$ 型： $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ の電子配置)状態間でのスピントスオーバー現象を明らかにしている。さらに、ポルフィリン環の *meso*-位の置換基を電子供与性の高いメシチル基から電子求引性の高いペンタフルオロフェニル基へと変更して同様の検討を行ったところ、軸配位子として中性の酸素原子を有する6配位鉄(III)ポルフィリン錯体では、固体状態において、幅広い温度領域で  $S=1/2$  状態を示すことを明らかにしている。

第3章の「Synthesis of Oxo-Iron(IV) Porphyrin  $\pi$ -Radical Cation Complex with Pyridine *N*-Oxide Derivative」では、2章で述べたピリジン *N*-オキシド誘導体を1分子導入した5配位鉄(III)ポルフィリン錯体の合成を行い、X線結晶構造解析や温度可変 $^1\text{H}$  NMR、SQUID 測定、極低温下における ESR 測定により電子状態の検討を行っている。さらに、カタラーゼ活性中心における Compound I のモデル化合物として、低温条件下での酸化反応により6配位オキソ鉄(IV)  $\pi$ -ラジカルカチオン錯体の合成を行い、ESR スペクトル測定により電子構造を明らかにしている。

「Summary(要約)」では、以上の各章で得られた結果の総括および今後の展望について述べられている。

以上の成果については、生体化学分野で評価の高い学術雑誌である Dalton Transactions(2016年インパクトファクター値:4.03)および Journal of Inorganic Biochemistry(2016年インパクトファクター値:3.35)にそれぞれ1報ずつ掲載されている(いずれも査読付き)。申請者はそれらの論文の筆頭著者である。以上のことから、本論文の水準は国内外において非常に優れていると判断する。審査委員会では、申請者の研究は博士(理学)の学位に十分相当するものと結論づけた。