

# 東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	鉄 (III) ポルフィリン錯体からの1電子酸化体の 電子構造における最新の研究
作成者 (著者)	池崎, 章
公開者	東邦大学
発行日	2018.02
ISSN	03877566
掲載情報	東邦大学教養紀要. 49. p.1 11.
資料種別	紀要論文
著者版フラグ	publisher
JaLCDOI	info:doi/10.14994/toho.liberal.arts.rev.49.1
メタデータのURL	<a href="https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD28004344">https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD28004344</a>

# 鉄 (Ⅲ) ポルフィリン錯体からの1電子酸化体の 電子構造における最新の研究

池 崎 章\*<sup>1</sup>

Recent Studies of Electronic Structures of One-electron Oxidized Complexes  
from Iron (Ⅲ) Porphyrin Complexes

Akira IKEZAKI<sup>1</sup>

## 要 旨

この総説では鉄 (Ⅲ) ポルフィリンからの高原子価1電子酸化体の電子構造に関する最新の知見を述べる。古典的な鉄 (Ⅳ) ポルフィリン, 低スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカル, 高スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカル, 混合スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカルに加え, その後明らかとなった新しい1電子酸化体の電子構造について解説する。反磁性的性質を有する低スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカル, 純粋な中間スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカル, 反強磁性相互作用のない純粋な高スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカル, 鉄 (Ⅳ) ポルフィリンラジカルと鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカルのスピン平衡, 2種類の低スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカルのスピン平衡について述べる。

ヘムタンパク質は活性中心に補欠分子族としてヘムを有している。ヘムはポルフィリンに鉄が配位子した錯体である。複数のヘムタンパク質が関与する反応機構では, 高原子価活性中間体が形成される。高原子価とは最も安定な鉄 (Ⅲ) ポルフィリンから電子が取られた状態である。本総説では鉄 (Ⅲ) ポルフィリンからの1電子酸化体を1電子酸化体, その状態を1電子酸化状態と記載する。1980年代前後に鉄 (Ⅳ) ポルフィリンと鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカル (低スピン, 高スピン, 混合スピン) の基本的な電子構造が確立された。これらの典型的な電子構造を古典的電子構造と名付ける。性質の異なる低スピン鉄 (Ⅲ) ポルフィリンラジカルや鉄 (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新たな電子構造を明らかにした。本総説では古典的電子状態を含めた最新の1電子酸化体の電子構造を述べる。

## 1. ポルフィリン

図1に鉄ポルフィリンと各部位の名称を示す。ただし, 配位子と電荷は省略する。5, 10, 15, 20位はメソ位と呼ぶ。ピロール位で, 窒素原子の隣の炭素を $\alpha$ -ピロール (1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19位), その隣の炭素 (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18位) を $\beta$ -ピロールという。

<sup>1</sup> 東邦大学医学部化学研究室

Department of Chemistry, School of Medicine, Toho University, Ota-ku, Tokyo 143-8540, Japan

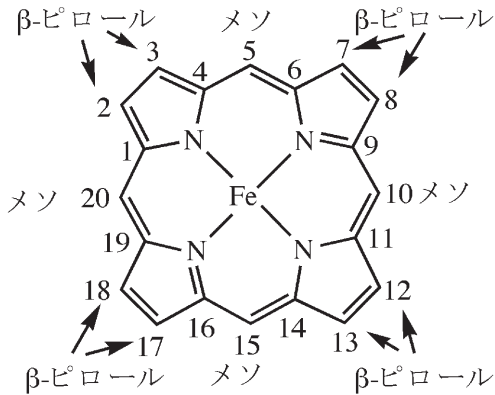


図 1 鉄ポルフィリンと各部位の名称  
配位子と電荷は省略する。

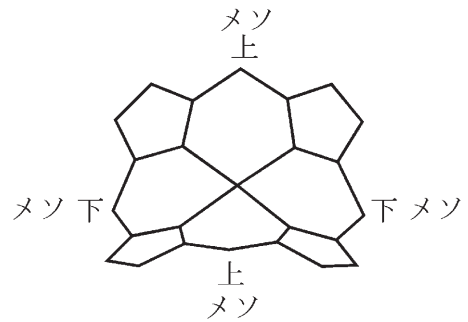


図 2 ラッフル変形

ポルフィリンの重要な軌道に  $3e_g$  軌道と  $a_{2u}$  軌道がある<sup>1)</sup>。  $3e_g$  軌道は窒素と  $\beta$ -ピロール炭素上に大きな係数があり,  $a_{2u}$  軌道は窒素とメソ炭素上に大きな係数がある。本総説ではポルフィリンの軌道を  $D_{4h}$  対称性における表記で用いる。図 2 に示すように, ポルフィリン環の向かい合う 2 つのメソ炭素が上, 直交した 2 つのメソ炭素が下に向く変形様式をラッフル変形という。本総説で扱う鉄ポルフィリンを図 3 に示す。

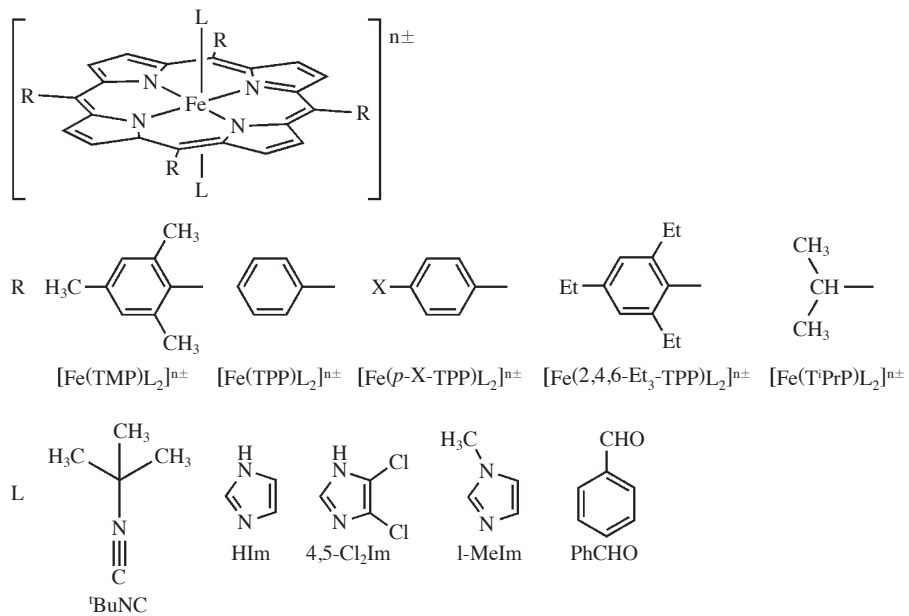


図 3 本論文における鉄ポルフィリンと軸配位子

略号を下記に示す。

TMP : 5, 10, 15, 20-テトラメシチルポルフィリンのジアニオン, T<sup>h</sup>PrP : 5, 10, 15, 20-テトライソプロピルポルフィリンのジアニオン, TPP : 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリンのジアニオン, 2, 4, 6-Et<sub>3</sub>-TPP : 5, 10, 15, 20-テトラキス(2, 4, 6-トリエチルフェニル)ポルフィリンのジアニオン, HIm : イミダゾール, 4, 5-Cl<sub>2</sub>Im : 4, 5-ジクロロイミダゾール, 1-MeIm : 1-メチルイミダゾール, <sup>t</sup>BuNC : *t*-ブチルイソシアニド, PhCHO : ベンズアルデヒド

## 2. 1電子酸化体

鉄(Ⅲ)ポルフィリンから1電子酸化すると、大多数はポルフィリン環から電子が取られた鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルカチオンが生成する<sup>2)</sup>。通常、ポルフィリンラジカルカチオンでは長波長の可視光線を吸収するため緑色を呈することが多い。一方、Compound IIのようにオキソ錯体においては鉄から電子が取られた鉄(Ⅳ)ポルフィリンが生成する<sup>3-9)</sup>。オキソ錯体以外での鉄(Ⅳ)ポルフィリンは極めて珍しく、例外としてビスメトキソ錯体が報告されている<sup>10)</sup>。古典的な系では、1電子酸化体は鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルカチオンか、鉄(Ⅳ)ポルフィリンラジカルのいずれか一方のみが生成する。

## 3. 古典的電子構造

### 3-1. 鉄(Ⅳ)ポルフィリン

1電子酸化状態における鉄(Ⅳ)ポルフィリンは珍しい状態である。オキソ錯体及びビスメトキソ錯体は鉄(Ⅳ)ポルフィリンとなる<sup>3-9)</sup>。鉄(Ⅳ)ポルフィリンにおける鉄のd軌道の電子配置図を図4(a)に示す。最もエネルギーの低いd<sub>xy</sub>軌道に2個電子が収容され、次にエネルギーの高いd<sub>π</sub>軌道(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>軌道)に電子が1個ずつ収容される。不対電子数が2となり、S = 1の低スピン状態となる。表1に鉄(Ⅳ)ポルフィリンの化学シフトを示す。ビスメトキソ錯体では、ポルフィリンの3e<sub>g</sub>軌道と鉄のd<sub>π</sub>軌道の相互作用により、<sup>1</sup>H NMRでピロール水素は高磁場に観測される<sup>10)</sup>。一方、メソ位に結合した置換基については常磁性シフトが大きくなる。[Fe(TMP)(OMe)<sub>2</sub>]では195 Kでピロール水素とメタ水素がそれぞれ-37.5 ppmと7.7 ppmに観測される<sup>10)</sup>。ビスメトキソ錯体と異なりオキソ錯体のピロール水素は常磁性シフトが著しく小さい<sup>4-9)</sup>。[Fe(TMP)O]と[Fe(TPP)(1-MeIm)O]ではピロール水素がそれぞれ8.4 ppm(203 K)と5.05 ppm(193 K)に観測される<sup>5)</sup>。

### 3-2. 鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル

#### 3-2-A 低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル (S = 1) (d<sub>π</sub>型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル (S = 1))

低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル (S = 1)における鉄と関連するポルフィリン軌道の電子配置を図4(b)に示す。ポルフィリンのa<sub>2u</sub>軌道から1電子が取られる。鉄のd<sub>xy</sub>軌道に2個、鉄のd<sub>π</sub>軌道に電子が3個収容され、ポルフィリンのa<sub>2u</sub>軌道には電子が1個収容される。1電子酸化状態の低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルとしては典型的である。鉄のd<sub>π</sub>軌道に不対電子があるためこの状態をd<sub>π</sub>型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルとする。例としてビスイミダゾール錯体([Fe(TPP\*)(HIm)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>)及びその誘導体などがあげられる<sup>11)</sup>。表1に低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルの化学シフトを示す。d<sub>π</sub>軌道に不対電子があるため、

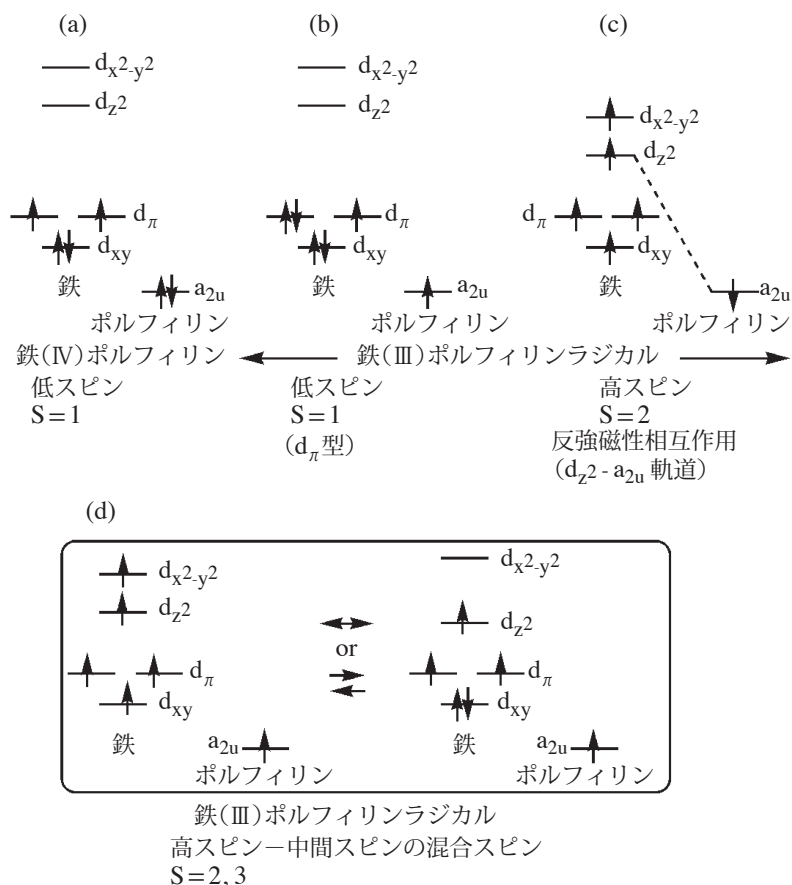


図 4 鉄(III)ポルフィリンからの1電子酸化体における古典的電子構造  
 (a) 低スピン鉄(IV)ポルフィリン (S=1)  
 (b) 低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル (S=1) ( $d_{\pi}$ 型)  
 (c) 高スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル (S=2) (反強磁性相互作用:  $d_{z^2}$ - $a_{2u}$  軌道)  
 (d) 高スピン-中間スピンの混合スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル (S=2, 3)

鉄とポルフィリンの  $d_{\pi}$ - $3e_g$  軌道間相互作用により、スピンの  $\beta$ -ピロール炭素上に非局在化する。 $^1\text{H}$  NMR でピロール水素が高磁場に観測される。一方、ポルフィリンラジカルのため、ポルフィリンの  $a_{2u}$  軌道にある不対電子の影響がポルフィリン環上に現れる。 $a_{2u}$  軌道はメソ炭素上に大きな係数を持つため、スピンのメソ炭素上に非局在化する。このため、ポルフィリンのメソ位の置換基は大きく常磁性シフトを示す。 $d_{\pi}$  軌道と  $a_{2u}$  軌道は直交しているため、メソ炭素上に正のスピンの誘起される。メソ位にアリアル基を持つ系では、 $^1\text{H}$  NMR でメタ水素は大きく低磁場に観測される。 $[\text{Fe}(\text{TPP}^*)(\text{HIm})_2]^{2+}$  では、ピロール水素とメタ水素がそれぞれ  $-40.1$  ppm (235 K) と  $30.4$  ppm (235 K) に観測される<sup>11)</sup>。表 1 に示すように  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(\text{HIm})_2]^{2+}$  では、ピロール水素とメタ水素はそれぞれ  $-61.2$  ppm (193 K),  $58.2$  ppm (193 K) に観測される<sup>12)</sup>。 $d_{\pi}$  型低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルでは、鉄の  $d_{\pi}$  軌道とポルフィリンの  $a_{2u}$  軌道にある不対電子の影響によりポルフィリン環全体にスピンの大きく分散される。

表 1 1 電子酸化体の  $^1\text{H}$  NMR 化学シフト ( $\delta$ , ppm)

電子構造	錯体	ピロール	メソ位		温度	引用文献
			メタ	-CH		
(IV)LS	[Fe(TMP)O]	8.4	6.4, 6.0		203 K	5
(IV)LS	[Fe(TPP)(1-MeIm)O]	5.05	7.9, -		193 K	5
(IV)LS	[Fe(TMP)(OMe) <sub>2</sub> ]	-37.5	7.7		195 K	10
(IV)LS-(III)RLSd <sub><math>\pi</math></sub>	[Fe(TMP)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-42.1	34.3		193 K	35
(III)RLSd <sub><math>\pi</math></sub>	[Fe(TMP*)(HIm) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	-61.2	58.2		193 K	12
		-53.2	52.1		213 K	12
(III)RLSd <sub><math>\pi</math></sub> -(III)RLSd <sub>xy</sub>	[Fe(TMP*)(4,5-Cl <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	-25.6	24.8		213 K	12
(III)RLSd <sub>xy</sub>	[Fe(TMP*)( <sup>t</sup> BuNC) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	4.7	6.6		193 K	12
		4.6	6.8		213 K	12
(III)RISd <sub><math>\pi</math></sub>	[Fe( <sup>t</sup> PrP*)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	-64.1		109.7	298 K	29
(III)RISd <sub><math>\pi</math></sub> -(III)RH	[Fe(TPP*)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	31.1	35.0		298 K	16
(III)RH	[Fe(TMP*)F <sub>2</sub> ]	128.2	116.7		193 K	30
		79.2	59.8		298 K	30
(III)RHAd <sub>d<sub>z<sup>2</sup>-a<sub>2u</sub></sub></sub>	[Fe(TPP*)Cl](SbCl <sub>6</sub> )	68.8	-12.3		298 K	16

(IV)LS: 低スピン鉄 (IV) ポルフィリン (S=1)

(III)RLSd <sub>$\pi$</sub> : d <sub>$\pi$</sub>  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S=1)

(III)RLSd<sub>xy</sub>: d<sub>xy</sub> 型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S=0)

(III)RISd <sub>$\pi$</sub> : d <sub>$\pi$</sub>  型中間スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S=2)

(III)RH: 高スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S=3)

(III)RHAd<sub>d<sub>z<sup>2</sup>-a<sub>2u</sub></sub></sub>: 高スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (反強磁性相互作用: d<sub>z<sup>2</sup>-a<sub>2u</sub></sub>) (S=2)

(IV)LS-(III)RLSd <sub>$\pi$</sub> : 低スピン鉄 (IV) ポルフィリンと d <sub>$\pi$</sub>  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル間のスピン平衡

(III)RLSd <sub>$\pi$</sub> -(III)RLSd<sub>xy</sub>: d <sub>$\pi$</sub>  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルと d<sub>xy</sub> 型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル間のスピン平衡

(III)RISd <sub>$\pi$</sub> -(III)RH: d <sub>$\pi$</sub>  型中間スピンと高スピンの混合スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル

### 3-2-B 高スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S = 2)

#### 反強磁性相互作用を持つ高スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S = 2)

##### (鉄 d<sub>z<sup>2</sup></sub>-ポルフィリン a<sub>2u</sub> 軌道間の反強磁性相互作用)

高スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル (S = 2) における鉄とポルフィリン a<sub>2u</sub> 軌道の電子配置を図 4 (c) に示す. 鉄における 5 個の d 軌道である d<sub>xy</sub> 軌道, d<sub>xz</sub> 軌道, d<sub>yz</sub> 軌道, d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道, d<sub>x<sup>2-y<sup>2</sup></sup></sub> 軌道にそれぞれ 1 個ずつ電子が収容され, ポルフィリンの a<sub>2u</sub> 軌道には 1 個の電子が収容される. 鉄の d 軌道のみで考慮するとスピン状態は S = 5/2 となる. 5 配位型錯体では鉄がポルフィリン平面から面外に変位しているため, 鉄の d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道とポルフィリン a<sub>2u</sub> 軌道が相互作用可能になる<sup>13)</sup>. その結果, d<sub>z<sup>2</sup></sub>-a<sub>2u</sub> 軌道間での反強磁性相互作用が現れる<sup>2, 14-16)</sup>. ポルフィリン a<sub>2u</sub> 軌道の不対電子は d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道と逆向きとなり, 負のスピンがポルフィリン環のメソ炭素上に誘起される. この結果,  $^1\text{H}$  NMR ではメソ位の置換基は大きく常磁性シフトを示すが, 各水素のシグナルは d <sub>$\pi$</sub>  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルと逆方向に観測される. メソ位にアリール基を持つ系では,  $^1\text{H}$  NMR でメタ水素は大きく高磁場に観測される<sup>14-16)</sup>. d<sub>x<sup>2-y<sup>2</sup></sup></sub> 軌道にある不対電子は  $\sigma$  結合を経由してポルフィリン環のピロールに影響を与える<sup>2, 17)</sup>. ピロー

ル水素は著しく低磁場に観測される。  $d_{\pi}-3e_g$  軌道間相互作用はピロール水素を高磁場シフトさせる原因となるが、  $d_{x^2-y^2}$  軌道の不対電子の影響によりピロール水素は低磁場シフトする。表 1 に示すように、  $[\text{Fe}(\text{TPP}^*)\text{Cl}](\text{SbCl}_6)$  のピロール水素とメタ水素はそれぞれ 68.8 ppm (298 K) と -12.3 ppm (298 K) に観測される<sup>16)</sup>。

### 3-2-C 高スピン-中間スピンの混合スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル ( $S = 3, 2$ )

高スピン-中間スピンの混合スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル ( $S = 3, 2$ ) における鉄とポルフィリン  $a_{2u}$  軌道の電子配置を図 4 (d) に示す。高スピンを与える配位子よりもさらに弱い配位子場を持つ配位子では中間スピンの寄与が現れる<sup>14-16, 18)</sup>。過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ ) は  $\text{Cl}^-$  よりも弱い配位子場を持つ<sup>19, 20)</sup>。このため、  $d_{z^2}$  軌道のエネルギーは安定化し、  $d_{x^2-y^2}$  軌道は不安定化する。  $d_{xy}$  軌道、  $d_{\pi}$  軌道、  $d_{z^2}$  軌道にそれぞれ 2 個、 3 個、 1 個の電子が収容された中間スピンの寄与が現れる。鉄の d 軌道のみで考慮すると中間スピンは  $S = 3/2$  である。また、ポルフィリンの  $a_{2u}$  軌道に不対電子が 1 個ある。純粋な中間スピンではなく、高スピン状態との混合状態となる<sup>14-16, 18)</sup>。高スピンの寄与が減少すると、  $d_{x^2-y^2}$  軌道にある不対電子の影響が減少するため、  $\sigma$  結合を経由したピロール水素の低磁場シフトは減少する。表 1 に示すように、  $[\text{Fe}(\text{TPP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  のピロール水素とメタ水素はそれぞれ 31.4 ppm (298 K) と 34.7 ppm (298 K) に観測される<sup>16)</sup>。高スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルの  $[\text{Fe}(\text{TPP}^*)\text{Cl}](\text{SbCl}_6)$  に比べて  $[\text{Fe}(\text{TPP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  のピロール水素は 298 K で 37.7 ppm 低磁場シフトが減少する。

## 4. 新型の電子構造

### 4-1. 反磁性的性質を有する $d_{xy}$ 型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル ( $S = 0$ )

従来の鉄 (III) ポルフィリンラジカルとは性質の異なる 1 電子酸化体を見いだした<sup>12)</sup>。高原子価のポルフィリンラジカルはポルフィリン環上にスピンの分布するため、<sup>1</sup>H NMR では大きな常磁性シフトを示す。しかし、この 1 電子酸化体の <sup>1</sup>H NMR の化学シフトは反磁性領域に観測される<sup>12, 21)</sup>。この 1 電子酸化体は  $d_{xy}$  軌道と  $d_{\pi}$  軌道のエネルギー準位が逆転した電子配置となり、  $d_{xy}$  軌道に不対電子を持つ。  $d_{xy}$  軌道に不対電子があるためこれを  $d_{xy}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルとする。図 5 (a) に  $d_{xy}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルの電子配置を示す。鉄の  $d_{xy}$  軌道と  $d_{\pi}$  軌道のエネルギーが逆転すると、  $d_{\pi}$  軌道に 4 個、  $d_{xy}$  軌道に 1 個の電子が収容される。ポルフィリン環が平面の場合、  $d_{xy}$  軌道とポルフィリンの  $a_{2u}$  軌道が直交しているため相互作用はない。図 2 に示すように、ポルフィリン環がラッフル変形すると、  $d_{xy}-a_{2u}$  軌道が相互作用可能となる<sup>12, 21-24)</sup>。それぞれの軌道にある不対電子が反強磁性相互作用を形成する。  $d_{xy}-a_{2u}$  軌道間の反強磁性相互作用により、  $S = 0$  の基底状態となる。  $d_{\pi}$  型低スピンポルフィリンラジカルの場合にはポルフィリン環全体にスピンの分散されるが、  $d_{xy}$  型低スピンポルフィリンラジカルの場合にはそうでなくなる。  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(^t\text{BuNC})_2]^{2+}$  は反磁性的性質を有する  $d_{xy}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルである<sup>12)</sup>。Evans 法による溶液中の有効磁気モーメントは  $0.45 \mu_B$  (173 K) である。  $S = 1$  の理論値  $2.83 \mu_B$  に比べてかなり小さい。表 1 に示すように  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(^t\text{BuNC})_2]^{2+}$  のピロール水素とメタ水素はそれぞれ 4.7 ppm と 6.6 ppm と反磁性領域にある。この値は古典的な低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカルと著しく異なる。  $d_{\pi}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(\text{HIm})_2]^{2+}$  のピロール水素とメタ水素はそれぞれ -61.2 ppm (193 K) と 58.2 ppm (193 K) である。  $d_{xy}$  型低

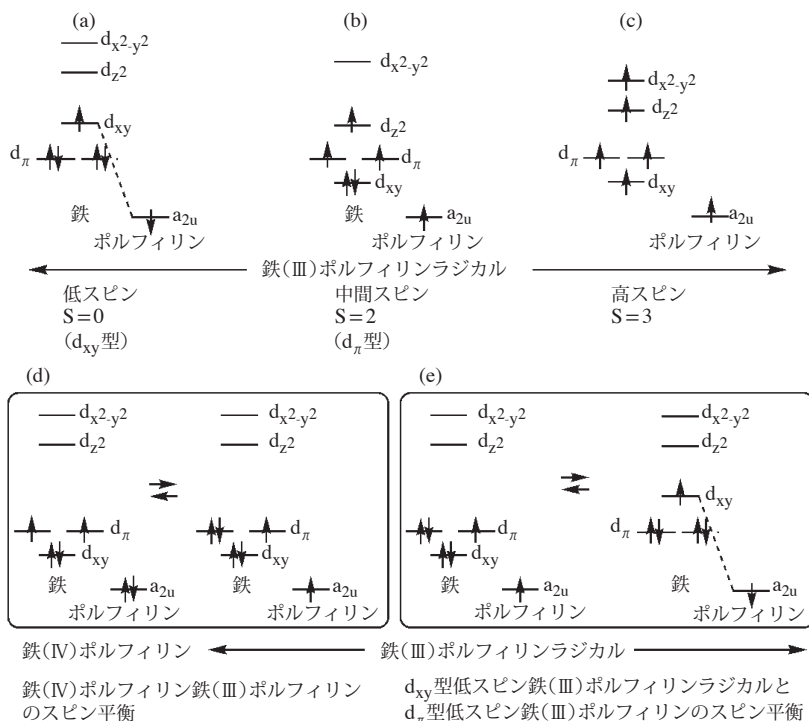


図5 鉄(III)ポルフィリンからの1電子酸化体における新型の電子構造

- (a) 低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル ( $S=0$ ) ( $d_{xy}$ 型)
- (b) 中間スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル ( $S=2$ ) ( $d_{\pi}$ 型)
- (c) 高スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル ( $S=3$ )
- (d) 低スピン鉄(IV)ポルフィリンと  $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルのスピ平衡
- (e)  $d_{xy}$ 型低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルと  $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルのスピ平衡

スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルでは、ポルフィリン環へのスピン分布が極めて減少し、理想的には0となる。[Fe(TMP\*)(<sup>t</sup>BuNC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の低温UV-Visスペクトル(193 K)で600-700 nmに吸収がみられる<sup>12)</sup>。この吸収はポルフィリンラジカルに特徴的である。DFT計算でも  $d_{xy}$ 型低スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルの状態が支持されている<sup>25)</sup>。鉄(III)ポルフィリンラジカルでありながら低スピンでも電子配置の違いによりポルフィリン環へのスピン分布は著しく異なる。 $d_{\pi}$ 型ではポルフィリン環全体にスピンが非局在化する常磁性であるが、 $d_{xy}$ 型ではラジカルでありながら反強磁性相互作用のためスピンが分散されず反磁性の性質となる。

#### 4-2. 純粋な $d_{\pi}$ 型中間スピン鉄(III)ポルフィリンラジカル ( $S=2$ )

純粋な  $d_{\pi}$  型中間スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルの電子配置を図5(b)に示す。 $d_{xy}$ 軌道に2個の電子が収容され、2個の  $d_{\pi}$  軌道と  $d_{z^2}$  軌道、 $a_{2u}$  軌道にそれぞれ不対電子が1個ずつ収容される。 $d_{xy}$  軌道より  $d_{\pi}$  軌道のエネルギー準位が上にあり、不対電子が  $d_{xy}$  軌道にない。低スピンとの対応でこのような中間スピン鉄(III)ポルフィリンラジカルを  $d_{\pi}$  型中間



スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルとする。ポルフィリン環がラッフル変形すると、鉄とポルフィリンの窒素との結合距離が短くなり  $d_{x^2-y^2}$  軌道が不安定化する<sup>26)</sup>。弱い配位子が結合すると、 $d_{z^2}$  軌道が安定化する<sup>19, 20, 23)</sup>。鉄(Ⅲ)ポルフィリンでは、弱い配位子を持つラッフル変形の鉄(Ⅲ)ポルフィリンでは純粋な中間スピン状態になりやすい<sup>23, 24, 27, 28)</sup>。ラッフル変形し、弱い配位子を有する1電子酸化体の  $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  は純粋な中間スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルとなる<sup>29)</sup>。表1に  $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  の化学シフトを示す。ピロール水素は-64.1 ppmと著しい高磁場シフトを示す。鉄  $d_{\pi}$ -ポルフィリン  $3e_g$  軌道間相互作用により、 $\beta$ -ピロール炭素上にスピンの非局在化する。このためピロール水素が高磁場シフトする。高スピンに特徴的な低磁場シフトがみられず、 $d_{x^2-y^2}$  軌道に不対電子がないことがわかる。メソ位に置換したイソプロピル基のメチン水素(CH)は  $a_{2u}$  ラジカルについて有益な情報を与える。 $a_{2u}$  ラジカルが正のスピンを持てばメチン水素は低磁場に、負のスピンを持てば高磁場に観測される。メチン水素は109.7 ppm (298 K)と著しい低磁場シフトを示す。これは正の  $a_{2u}$  ラジカルを示す。 $d_{xy}$  軌道に不対電子があれば  $d_{xy}$ - $a_{2u}$  軌道間の反強磁性相互作用により負の  $a_{2u}$  ラジカルとなる。従って、 $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  は  $d_{xy}$  軌道に2個電子が収容されていることがわかる<sup>29)</sup>。 $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  は  $d_{\pi}$  型中間スピンのポルフィリンラジカルである。鉄(Ⅲ)ポルフィリンの  $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP})(\text{PhCHO})_2]^+$  は2分子のベンズアルデヒドを軸位に持ち、 $d_{xy}$  軌道に不対電子を持つ明確な  $d_{xy}$  型中間スピン ( $S = 3/2$ ) となる<sup>28)</sup>。この錯体では  $d_{xy}$  軌道と  $d_{\pi}$  軌道のエネルギー準位が逆転する。しかし、1電子酸化状態の  $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP}^*)(\text{ClO}_4)_2]$  は  $d_{\pi}$  型中間スピンであり、これらのエネルギー準位は逆転していない。

#### 4-3. 反強磁性相互作用のない純粋な高スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル ( $S = 3$ )

反強磁性相互作用のない純粋な高スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル ( $S = 3$ ) の電子配置を図5(c)に示す。鉄の5つのd軌道にそれぞれ1個ずつ電子が収容され、ポルフィリンの  $a_{2u}$  軌道に1個電子が収容される。反強磁性相互作用が無いため  $S = 3$  となる。6配位錯体の1電子酸化体  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)\text{F}_2]$  は純粋な高スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル ( $S = 3$ ) であり、鉄(Ⅳ)ポルフィリンではない<sup>30)</sup>。ビスフルオロ錯体の電子構造は鉄(Ⅳ)ポルフィリンなのか、鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルかの論争が続いていた。電気化学的研究や計算化学から異なる報告がなされていた<sup>31-33)</sup>。メトキソに近い性質を持つフルオロは珍しい鉄(Ⅳ)ポルフィリンを与える可能性があるため注目されていた。論争が続く原因としてビスフルオロ錯体が不安定であることがあげられる<sup>31, 34)</sup>。表1に示すように  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)\text{F}_2]$  のピロール水素は著しく低磁場の128.2 ppm (193 K)に観測される。この結果は  $d_{x^2-y^2}$  軌道に不対電子があることを示し、 $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)\text{F}_2]$  が高スピン鉄(Ⅲ)状態であることを示す。メタ水素は116.7 ppm (193 K)と大きく常磁性シフトを示す。メタ水素の低磁場シフトから  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)\text{F}_2]$  がポルフィリンラジカルであり、メソに正の  $a_{2u}$  スピンが誘起されていることがわかる。従って、<sup>1</sup>H NMRの結果から  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)\text{F}_2]$  は高スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルであり、鉄(Ⅳ)ポルフィリンでないことがわかる<sup>30)</sup>。メスバウアー測定からも同様な結果が得られている。77 Kにおける  $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)\text{F}_2]$  のメスバウアースペクトルからアイソマーシフトISと四極子分裂  $\Delta E_q$  はそれぞれ  $0.50 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $0.14 \text{ mm s}^{-1}$  である。これらの値は高スピン鉄(Ⅲ)状態の範疇である<sup>30)</sup>。

#### 4-4. 鉄(Ⅳ)ポルフィリンと鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルのスピ平衡(混合状態)

1電子酸化体では鉄(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一方のみが生成するが、その概念は覆った。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有する1電子酸化体の存在を明らかにした<sup>35)</sup>。この低スピン鉄(Ⅳ)ポルフィリンと $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルのスピ平衡の電子配置を図5(d)に示す。2つの状態を結ぶものとして重要である。表1に示すように $[\text{Fe}(\text{TMP})(\text{N}_3)_2]$ のピロール水素 $-42.1$  ppm (193 K)とメタ水素 $34.3$  ppm (193 K)は低スピン鉄(Ⅳ)ポルフィリンと $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルの中間的な値である<sup>35)</sup>。メスバウアースペクトルでは四極子分裂 $\Delta E_q$   $2.27$  mm  $\text{s}^{-1}$ とアイソマーシフト IS  $0.12$  mm  $\text{s}^{-1}$ が低スピン鉄(Ⅲ)と低スピン鉄(Ⅳ)の中間的な領域となる<sup>35)</sup>。 $[\text{Fe}(p\text{-X-TPP})(\text{N}_3)_2]$ では、パラ位の電子効果により鉄(Ⅳ)ポルフィリンの寄与と鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルの寄与が異なる<sup>35)</sup>。Xは置換基である。パラ位に、電子吸引性置換基を有すると鉄(Ⅳ)ポルフィリンの寄与が増加し、電子供与基を有すると鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルの寄与が増加する。電子吸引性置換基のトリフルオロメチル基を有した系では、オルト水素が $0.4$  ppm (193 K)に観測されるが、電子供与性置換基のメトキシ基を有した系では、オルト水素が $-22.9$  ppm (193 K)に観測される。また、メタ水素はトリフルオロメチル系で $16.5$  ppm (193 K)、メトキシ系で $30.4$  ppm (193 K)となる。電子吸引性置換基ではラジカルの影響が減少している。メソ位の置換基はポルフィリンの $a_{2u}$ 軌道に影響を与える。電子吸引性置換基は $a_{2u}$ 軌道を安定化させるため鉄(Ⅳ)ポルフィリンが安定となり、電子供与性置換基は $a_{2u}$ 軌道を不安定化させるため鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルが安定となる。

#### 4-5. $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル( $S=1$ )と $d_{xy}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル( $S=0$ )のスピ平衡

低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルで $d_{xy}$ 軌道と $d_{\pi}$ 軌道のエネルギー差が近づくと両者の性質が混ざった状態となる。この状態を $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル( $S=1$ )と $d_{xy}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル( $S=0$ )のスピ平衡という。図5(e)にこの状態を示す。 $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(4,5\text{-Cl}_2\text{Im})_2]^{2+}$ がその例となる<sup>12)</sup>。表1に示すように $^1\text{H}$  NMRでは、 $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(\text{HIm})_2]^{2+}$ ( $d_{\pi}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル $S=1$ )、 $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(4,5\text{-Cl}_2\text{Im})_2]^{2+}$ ( $d_{\pi}$ 型と $d_{xy}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカルのスピ平衡 $S=1, 0$ )、 $[\text{Fe}(\text{TMP}^*)(^t\text{BuNC})_2]^{2+}$ ( $d_{xy}$ 型低スピン鉄(Ⅲ)ポルフィリンラジカル $S=0$ )の順に常磁性シフトが減少する。この順にピロール水素が $-53.2$  ppm (213 K)、 $-25.6$  ppm (213 K)、 $4.6$  ppm (213 K)となり、メタ水素が $52.1$  ppm (213 K)、 $24.8$  ppm (213 K)、 $6.8$  ppm (213 K)となる<sup>12)</sup>。鉄(Ⅲ)ポルフィリンの場合、 $d_{xy}$ 軌道と $d_{\pi}$ 軌道のエネルギーが接近している低スピン $[\text{Fe}(2,4,6\text{-Et}_3\text{-TPP})(\text{CN})_2]^-$ では $d_{xy}$ 型低スピンに由来するEPRシグナルと $d_{\pi}$ 型低スピンに由来するEPRシグナルの両者が別々に観測される<sup>36)</sup>。電子配置の違いによる異性体を「電子配置異性体(electron configurational isomer)」という<sup>23, 36)</sup>。このことは $d_{\pi}$ 型低スピンと $d_{xy}$ 型低スピ平衡であることを示すが、1電子酸化体においても平衡と考えるのが妥当であると思われる。鉄(Ⅲ)ポルフィリンにおいても4 Kの極低温まで温度を低下させると、 $S=3/2$ から $S=1/2$ 、 $5/2$ へのスピ平衡が見られる<sup>37)</sup>。低スピン、中間スピン、高スピン( $S=1/2$ 、 $3/2$ 、 $5/2$ )の鉄(Ⅲ)として全てのスピ状態が同一温度で観測されるスピ三重重点が存在する。

## 5. 低スピン状態間のスピン平衡

1 電子酸化体の低スピン状態には鉄 (IV) ポルフィリン ( $S = 1$ ),  $d_{\pi}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル ( $S = 1$ ) と,  $d_{xy}$  型低スピンポルフィリンラジカル ( $S = 0$ ), がある. 図 6 に示すように, 鉄 (IV) ポルフィリンと  $d_{\pi}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル ( $S = 1$ ) はスピン平衡で結ばれ,  $d_{\pi}$  型低スピン鉄 (III) ポルフィリンラジカル ( $S = 1$ ) と  $d_{xy}$  型低スピンポルフィリンラジカル ( $S = 0$ ) もスピン平衡で結ばれる.

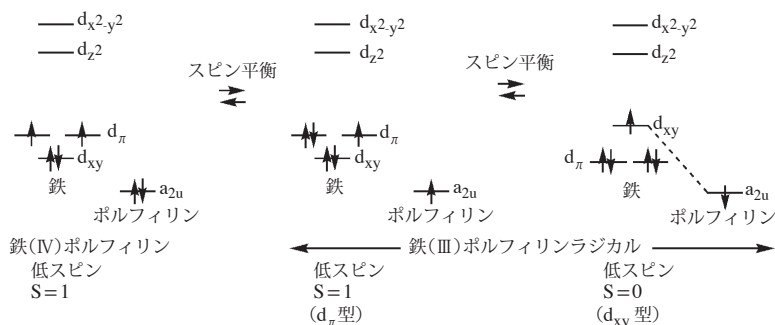


図 6 鉄 (III) ポルフィリンからの 1 電子酸化体における低スピン状態間のスピン平衡

## 謝辞

鉄ポルフィリンの電子構造に関する研究について中村幹夫名誉教授に, メスbauer研究について高橋正教授に御礼を申し上げる.

本研究成果は東邦大学医学部プロジェクト研究 (No. 25-6, No. 27-1) (東邦大学医学部) の支援を受けた.

## 引用文献

- 1) M. Gouterman, Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings. In The Porphyrins; D. Dolphin Eds.; Academic Press New York, 1978; Vol. III, pp 1-165.
- 2) M.A. Phillippi and H.M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *104*, 6026-6034.
- 3) D.-H. Chin, G.N. La Mar, and A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 5945-5947.
- 4) D.-H. Chin, A.L. Balch, and G.N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 1446-1448.
- 5) A.L. Balch, Y.-W. Chan, R.-J. Cheng, G.N. La Mar, L. Latos-Grazynski, and M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *106*, 7779-7785.
- 6) K. Shin and H.M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, *109*, 3140-3142.
- 7) R.D. Arasasingham, C.R. Cornman, and A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, *111*, 7800-7805.
- 8) A.L. Balch, C.R. Cornman, L. Latos-Grażyński, and M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, *114*, 2230-2237.
- 9) J.T. Groves, Z. Gross, and M.K. Stern, *Inorg. Chem.*, 1994, *33*, 5065-5072.
- 10) J.T. Groves, R. Quinn, T.J. McMurry, M. Nakamura, G. Lang, and B. Boso, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, *107*, 354-360.
- 11) H.M. Goff and M.A. Phillippi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, *105*, 7567-7571.
- 12) A. Ikezaki, H. Tukada, and M. Nakamura, *Chem. Commun.*, 2008, 2257-2259.
- 13) R.-J. Cheng, Y.-K. Wang, P.-Y. Chen, Y.-P. Han, and C.-C. Chang, *Chem. Commun.*, 2005, 1312-1314.
- 14) W.F. Scholz, C.A. Reed, Y.J. Lee, W.R. Scheidt, and G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *104*, 6791-6793.
- 15) G. Buisson, A. Deronzier, E. Duée, P. Gnas, J.-C. Marchon, and J.-R. Regnard, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1982, *104*, 6793-6796.
- 16) P. Gans, G. Buisson, E. Duée, J.-C. Marchon, B.S. Erler, W.F. Scholz, and C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, *108*, 1223-1234.
  - 17) G.N. La Mar and F.A. Walker, Nuclear Magnetic Resonance of Paramagnetic Metalloporphyrins. In *The Porphyrins*; D. Dolphin Eds.; Academic Press New York, 1979 : Vol. IV, pp 61-157.
  - 18) A.D. Boersma and H.M. Goff, *Inorg. Chem.*, 1984, *23*, 1671-1676.
  - 19) M.E. Kastner, W.R. Scheidt, T. Mashiko, and C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 666-667.
  - 20) C.A. Reed, T. Mashiko, S.P. Bentley, M.E. Kastner, W.R. Scheidt, K. Spartalian, and G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, *101*, 2948-2958.
  - 21) A. Ikezaki, Y. Ohgo, and M. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, *253*, 2056-2069.
  - 22) M.K. Safo, F.A. Walker, A.M. Raitsimring, W.P. Walters, D.P. Dolata, P.G. Debrunner, and W.R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, *116*, 7760-7770.
  - 23) M. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, *250*, 2271-2294.
  - 24) M. Nakamura, A. Ikezaki, and M. Takahashi, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2013, *60*, 9-21.
  - 25) A.C. Chamberlin, A. Ikezaki, M. Nakamura, and A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B*, 2011, *115*, 3642-3647.
  - 26) A. Ikezaki and M. Nakamura, *Dalton Trans.*, 2011, *40*, 3455-3458.
  - 27) T. Sakai, Y. Ohgo, T. Ikeue, M. Takahashi, M. Takeda, and M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, *125*, 13028-13029.
  - 28) A. Ikezaki, Y. Ohgo, T. Watanabe, and M. Nakamura, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, *11*, 1198-1201.
  - 29) S. Kouno, A. Ikezaki, T. Ikeue, and M. Nakamura, *J. Inorg. Biochem.*, 2011, *105*, 718-721.
  - 30) A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura, *Dalton Trans.*, 2011, *40*, 9163-9168.
  - 31) D.L. Hickman and H.M. Goff, *Inorg. Chem.* 1983, *22*, 2787-2789.
  - 32) D.H. Jones, A.S. Hinman, and T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, 1993, *32*, 2092-2095.
  - 33) A. Ghosh and P.R. Taylor, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, *1*, 597-600.
  - 34) D.L. Hickman, A. Nanthakumar, and H.M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, *110*, 6384-6390.
  - 35) A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura, *Chem. Commun.*, 2013, *49*, 3098-3100.
  - 36) A. Ikezaki and M. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 2002, *41*, 2761-2768.
  - 37) A. Ikezaki, M. Takahashi, and M. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, *48*, 6300-6303.