

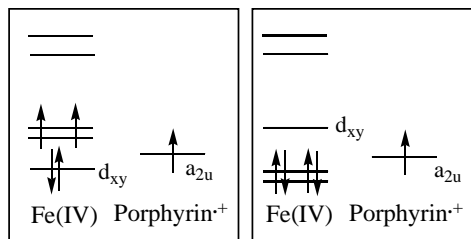
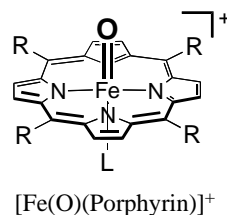
ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-2. 錯体の光物性と触媒
小項目	1-2-6. 特異な電子構造を有するポルフィリン鉄錯体の合成とスピン制御触媒の構築

概要（200字以内）

新規なスピン状態や電子配置を有するポルフィリン金属錯体を合成し、その分光学的、磁氣的、電子の性質や化学反応性を明らかにするとともに、金属イオンのスピン状態が錯体の触媒能を制御するスピン制御触媒の構築を目指す。

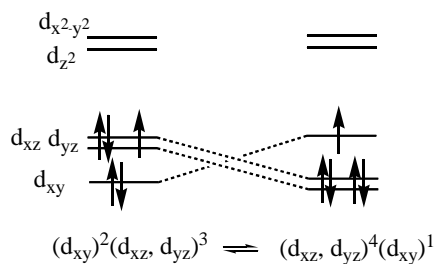
右図に酸化触媒能を持つオキソ鉄(IV)ポルフィリンラジカルカチオン錯体に存在する二つのスピン状態を示す。



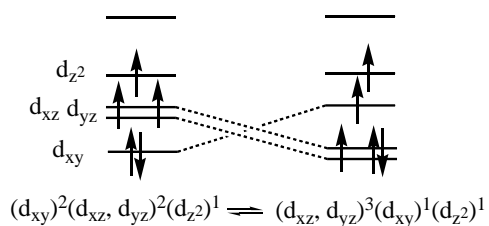
現状と最前線

ヘムタンパク質の活性中心に存在するポルフィリン鉄錯体は種々の酸化状態やスピン状態をとることにより機能調整を行っている。そのためこの錯体は以前から活発な研究対象になってきた。特に最近ではポルフィリン鉄錯体の持つ新規な電子構造に関する研究が興味を持たれている。

低スピン-鉄(III)錯体： 電子配置の異なる二種類の錯体が溶液中、平衡状態で存在している。これらの錯体ではポルフィリン環上のスピン分布が全く異なる。特に $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ 電子配置を持つ異性体ではポルフィリンはラジカルカチオンの性質を持つことが明らかになっている。



中間スピン-鉄(III)錯体： 従来、このような錯体を純粋に得ることは困難であったが、ポルフィリン環の立体配座や軸配位子の配位子場を調整することにより、合成が可能になった。この場合にも電子配置の異なる二種類の異性体の存在が示唆されている。

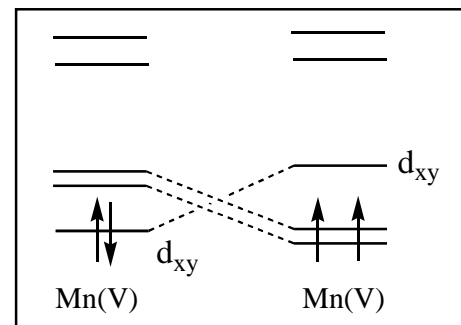
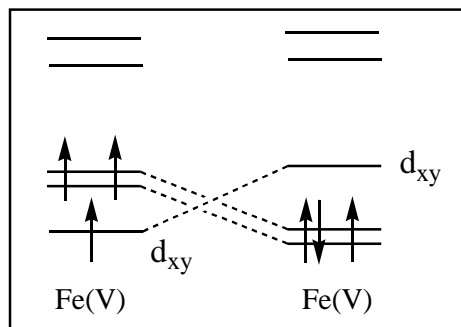


スピン制御触媒の構築： 上記のように、ポルフィリン鉄錯体には電子配置の異なる複数の異性体、すなわち「電子配置異性体」が存在し、異性体間で物性が大きく異なることなどが明らかにされてきた。従って、次の研究課題は生物学的に興味を持たれている高原子価-ポルフィリン鉄錯体あるいはマンガン錯体の反応性が電子構造の差異によりどのような影響を受けるかを明らかにすることである。

ポルフィリン鉄(III) 錯体の2電子酸化体であるオキソ鉄錯体には、概要に記載したスピン状態の異なる二種類の鉄(IV)ポルフィリンラジカルカチオン錯体の他に、右図に示す二種類の鉄(V)ポルフィリン錯体が存在する。軸配位子の配位子場やポルフィリン環の構造を調整することによって合成した異性体が異なる触媒活性を示せば、スピン状態の差異が反応性を支配する、いわゆる「スピン制御触媒」の開発につながる。

酸化触媒として用いられている高原子価マンガンポルフィリン錯体についても、同様に複数のスピン状態が存在するため、「スピン制御触媒」の構築が可能である。

このように、金属イオンのスピン状態まで考慮した触媒設計は、今後の金属錯体の分野で重要な位置を占めるものと考えている。



将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題： スピン状態の異なる高原子価-金属錯体の合成と分光学的および磁氣的性質の解明。

- 1) オキソ鉄(IV)ポルフィリンラジカルカチオン錯体
- 2) オキソ鉄(V)錯体
- 3) オキソマンガン(V)錯体

10年後までに解決・実現が望まれる課題： スピン状態の異なる高原子価-金属錯体の触媒能に関する研究とスピン制御触媒の創成

キーワード

ポルフィリン金属錯体、高原子価鉄錯体、電子配置、スピン状態、スピン制御触媒

(執筆者：中村幹夫)