

学 位 論 文

ヘム類似ポルフィリン金属錯体の機能構造相関

1992

上 森 良 男



報告番号 乙第 4186 号



①

ヘム類似ポルフィリン金属錯体の機能構造相関

上森 良男



主 論 文



## 目次

	頁
第1章 序論	1
第2章 ポルフィリンのデザインと合成	8
第1節 ポルフィリンのデザイン	8
第1項 'jellyfish' 型ポルフィリンのデザイン	8
第2項 2量体化ポルフィリンのデザイン	8
第3項 'クロスストラップ'型ポルフィリンのデザイン	11
第2節 ポルフィリンの合成法	15
第1項 'jellyfish' 型ポルフィリンの合成	15
第2項 2量体化ポルフィリンの合成	19
第3項 'クロスストラップ'型ポルフィリンの合成	22
第3節 ポルフィリンの合成と構造決定	24
第1項 'jellyfish' 型ポルフィリンの合成と構造決定	24
第2項 2量体化ポルフィリンの合成と構造決定	27
第3項 'クロスストラップ'型ポルフィリンの合成と構造決定	28
第3章 錯体の合成と構造	30
第1節 錯体の合成	30
第1項 コバルト(II)ポルフィリン錯体の合成	30
第2項 鉄(III)ポルフィリン錯体の合成	31
第3項 亜鉛(II)ポルフィリン錯体の合成	32
第2節 錯体の構造	34
第1項 コバルト(II)ポルフィリン錯体の構造	34
第2項 鉄ポルフィリン錯体の構造	35
第3項 亜鉛(II)ポルフィリン錯体の構造	36
第3節 メソ位のフェニル基に導入した super structuers の異性化 について	41



第4節	$\text{Zn}_2(\text{AzG})$ の特異構造	46
第4章	軸方向への含窒素化合物の配位	54
第1節	五配位錯体の生成定数の測定	54
第1項	5配位塩基付加錯体の生成定数の測定方法	54
第2項	5配位塩基付加錯体の生成定数の算出方法	57
第2節	5配位塩基付加錯体の生成定数の測定結果	59
第3節	5配位塩基付加錯体のESRおよび $^1\text{H}$ NMRスペクトル	63
第1項	5配位コバルト(II)ポルフィリン錯体のESRスペクトルの測定と結果	63
第2項	5配位亜鉛(II)ポルフィリン錯体の $^1\text{H}$ NMRスペクトルの測定と結果	64
第4節	錯体のsuper structureと5配位塩基付加錯体の生成定数との関係	68
第1項	'jellyfish'型コバルト(II)ポルフィリン錯体における錯体のsuper structureと5配位塩基付加錯体の生成定数との関係	68
第2項	'jellyfish'型亜鉛(II)ポルフィリン錯体における錯体のsuper structureと5配位塩基付加錯体の生成定数との関係	71
第3項	亜鉛(II)ポルフィリン錯体に配位した塩基と溶媒との相互作用について	79
第5節	2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体への2座配位子の配位について——多点認識機能についての一考察——	87
第1項	$\text{Zn}_2(\text{AzG})$ の5配位塩基付加錯体の生成定数について	87
第2項	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$ の5配位塩基付加錯体の生成定数について	91
第3項	$\text{Zn}_2(\text{AzG})$ の五配位塩基付加錯体の構造について	92
第4項	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$ の5配位塩基付加錯体の構造について	95
第5項	2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体における5配位塩基付加錯体の生成についての熱力学的考察	99



第5章 5配位塩基付加ポルフィリン錯体の $O_2$ および $CO$ 結合能	108
第1節 $O_2$ および $CO$ 錯体の生成定数を算出するための測定法	108
第2節 $O_2$ および $CO$ 錯体の生成定数の算出方法	113
第3節 $O_2$ および $CO$ 錯体の生成定数の測定結果	116
第4節 $O_2$ 錯体における金属- $O_2$ 結合の構造についての考察	121
第1項 コバルト(II)ポルフィリンの $O_2$ 錯体についての ESRスペクトルの測定と結果	121
第2項 6配位鉄(III)ポルフィリン錯体のESRスペクトルの 測定と結果	122
第3項 コバルト(II)ポルフィリンの $O_2$ 錯体の合成と IRスペクトルの測定	122
第4項 鉄(II)ポルフィリンの $O_2$ 錯体についての $^1H$ NMR スペクトルの測定と結果	124
第5項 $O_2$ 錯体における金属- $O_2$ 結合の構造	126
第5節 $CO$ 錯体における金属- $CO$ 結合の構造についての考察	128
第1項 鉄(II)ポルフィリンの $CO$ 錯体についての $^1H$ NMR スペクトルの測定と結果	128
第2項 鉄(II)ポルフィリンの $CO$ 錯体についての IRスペクトルの測定と結果	130
第3項 $CO$ 錯体における金属- $CO$ 結合の構造	130
第6節 金属ポルフィリン錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関	133
第1項 'jellyfish'型ポルフィリンのコバルト(II)錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関	133
第2項 'jellyfish'型ポルフィリンの鉄(II)錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関	141
第3項 2量体化ポルフィリンのコバルト(II)錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関	146
第4項 'クロスストラップ'型ポルフィリン鉄(II)錯体 における $O_2$ 親和力と構造との相関	149



第7節 ポルフィリン鉄(Ⅱ)錯体におけるCO親和力と構造との相関	153
第1項 'jellyfish'型ポルフィリンの鉄(Ⅱ)錯体における CO親和力と構造との相関	153
第2項 'クロスストラップ'型ポルフィリンの鉄(Ⅱ)錯体 におけるCO親和力と構造との相関	154
第3項 鉄(Ⅱ)ポルフィリン錯体におけるO <sub>2</sub> /CO識別能 と構造との相関	156
第6章 総括	160
参考文献	162
謝辞	172
副論文目録および参考論文目録	173



## 第1章





## 第1章 序論

鉄(II)のポルフィリン錯体(ヘム)を補欠分子としたヘムタンパクは、生体内で重要な機能を担っている。それらのうち、ヘモグロビン(Hb)とミオグロビン(Mb)はそれぞれ、酸素分子( $O_2$ )の運搬と貯蔵の役割を行い、代謝系へと連なる。一方構造的には、両者の活性中心はと

もに鉄(II)プロトポルフィリンIX錯体であり(Fig. 1-1), 可逆的に酸素分子および一酸化炭素分子(CO)との付加反応を行う。単量体であるミオグロビン(Mb)は、153個のアミノ酸から構成されたグロビン部分が鉄(II)プロトポルフィリンIX錯体を取り囲んだ構造である<sup>1)</sup>(Fig. 1-2)。さら

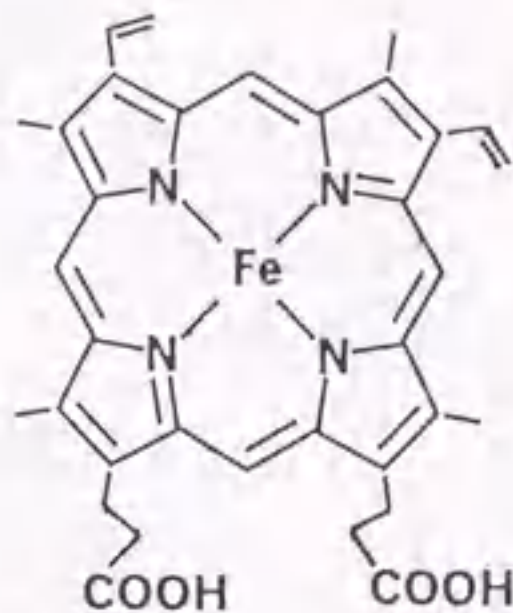


Figure 1-1.

Iron(II)protoporphyrin IX.

に、Mbは $O_2$ およびCOの付加にともなって様々な微細な構造変化をしていることがX線結晶解析によって明らかになっている(Fig. 1-3)。Mbに $O_2$ ないしCOが配位していない状態(deoxy状態)では、活性中心は鉄(II)ポルフィリンに近位ヒスチジン(His F8)が配位した5配位錯体の状態であり、鉄原子はポルフィリンの4個のピロール窒素で構成される平面から第5配位子のHis F8の方にずれている<sup>2)</sup>。 $O_2$ またはCOが配位すると、鉄原子はポルフィリンの4個のピロール窒素で構成される平面に移動する、この鉄原子の移動に伴ってHis F8およびそれに結合したグロビン部分の構造変化が起きる<sup>3), 4)</sup>。一方、Hbは鉄(II)プロトポルフィリンIX錯体を、それぞれ141個と146個のアミノ酸から構成されたグロビン部分が取り囲んだ $\alpha$ 鎖と $\beta$ 鎖が2本ずつ集まった4量体である。ヘムの周囲の構造はMbと類似しており、 $O_2$ またはCOの配位に伴ってMbと同様に鉄原子のポルフィリン面への移動が起こり、この際のグロビンとポルフィリン部分の構造変化が、Hbの特異的生理機能である、協同的酸素付加反応の引き金になっていると考えられている<sup>5)</sup>。

HbおよびMbが示す可逆的な $O_2$ 付加反応の機構を解明するために、可逆的 $O_2$ 付加反応を行うモデル化合物の合成に多くの科学者が挑んだ。活性中心である鉄(II)プロトポルフィリンIX錯体は、水溶液中で $O_2$ と結合すると瞬時に酸化され、



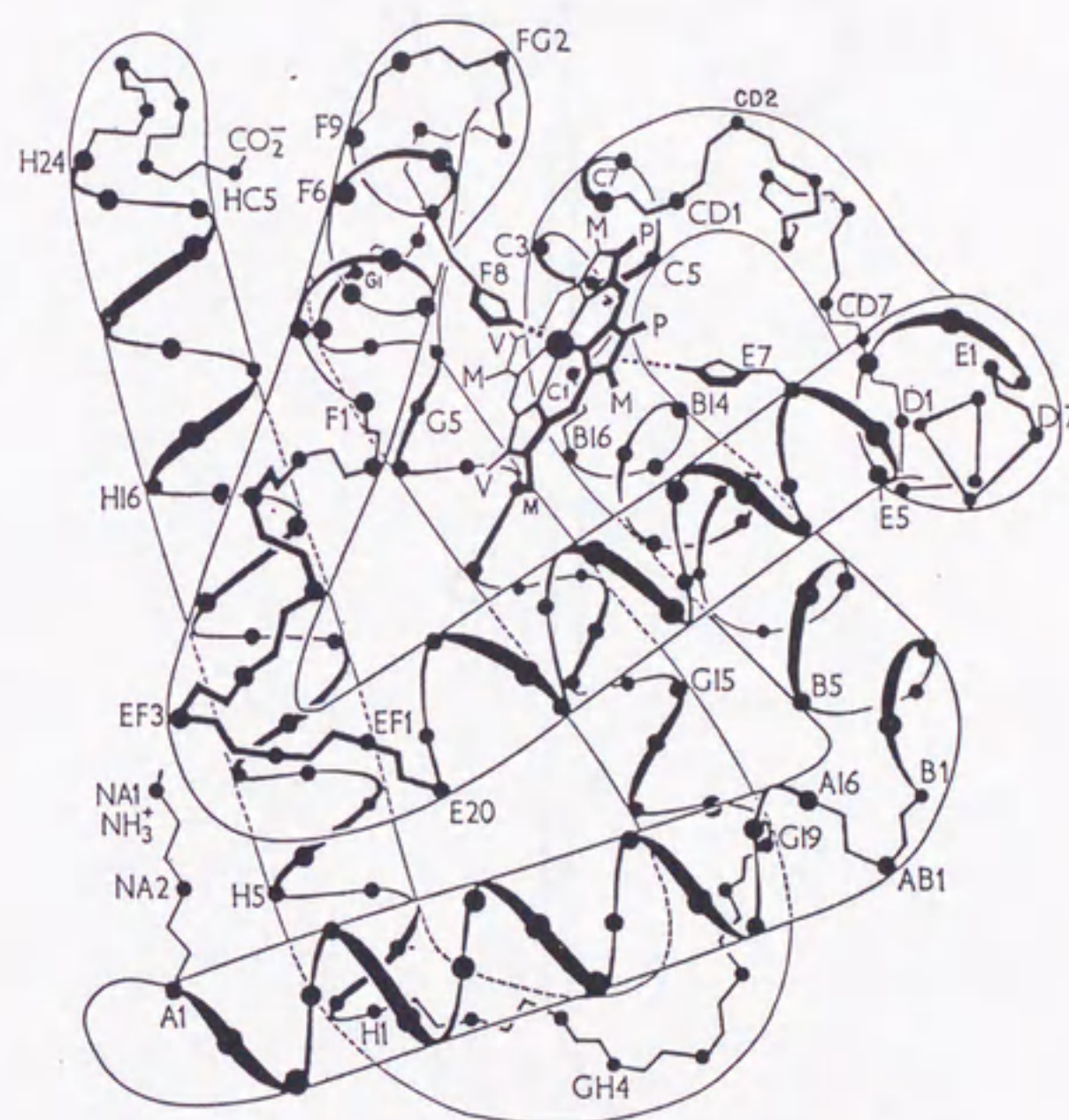


Figure 1-2. Tertiary structure of myoglobin.



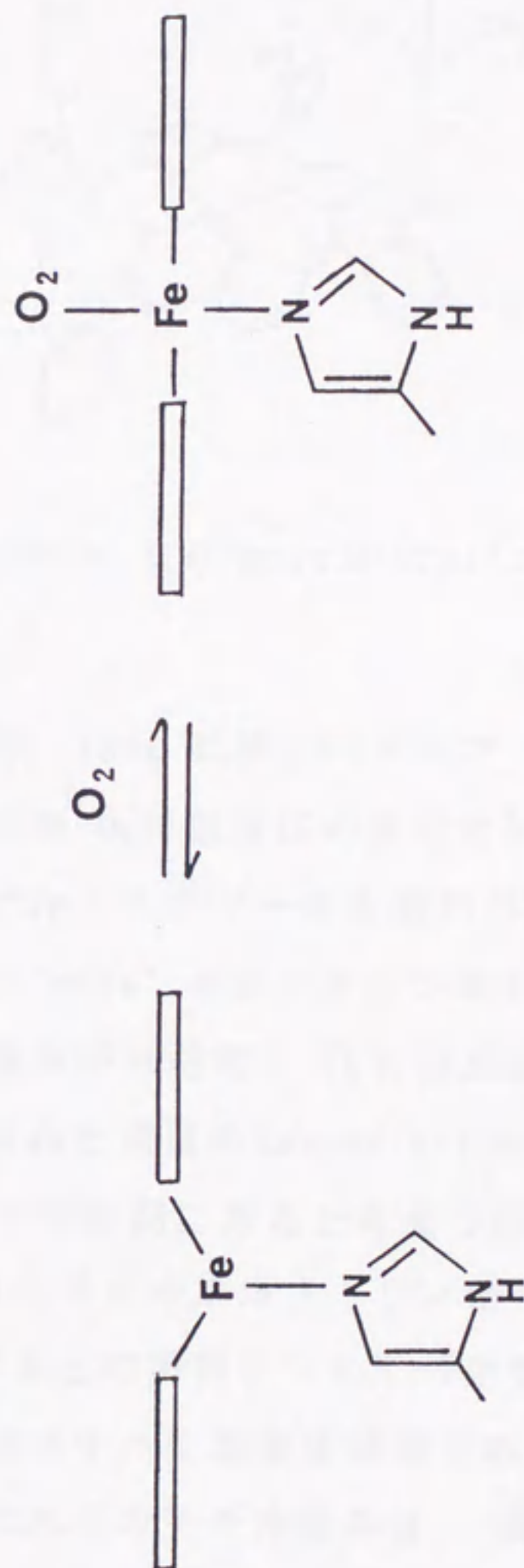


Figure 1-3. The movement of the proximal histidine upon oxygenation of myoglobin.



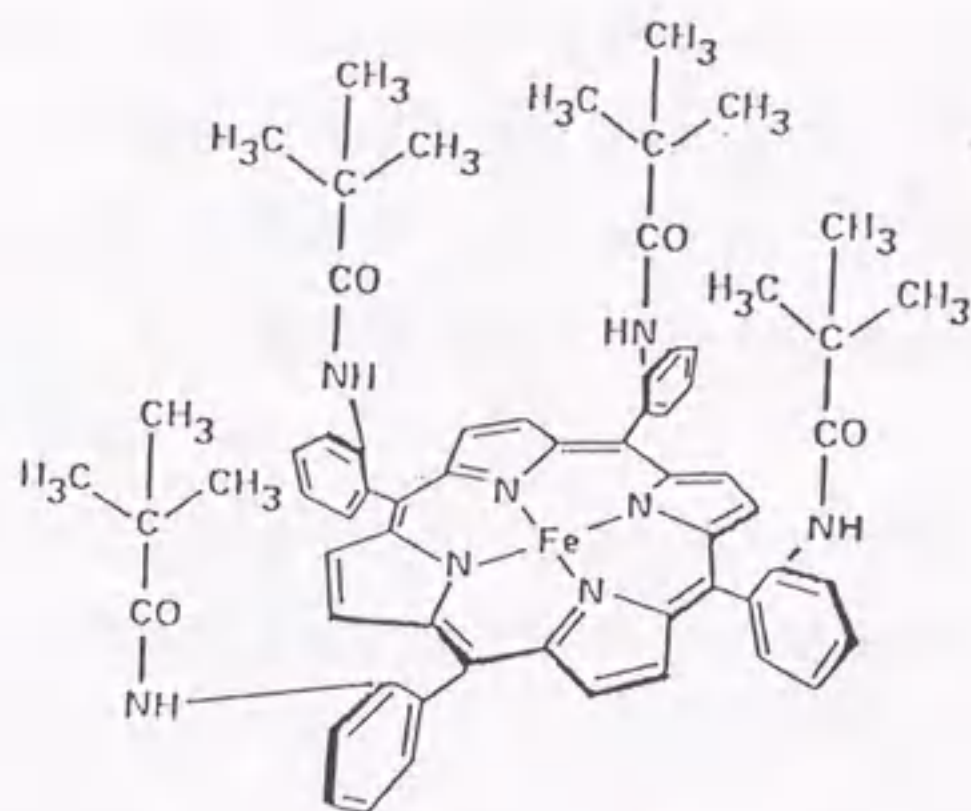


Figure 1-4. 'Picket fence'(porphyrinato)iron(II) complex.

もはやその機能を失う。1958年, Wang は鉄(II)ポルフィリン錯体をポリスチレンフィルムに包埋する手法で可逆的  $O_2$  付加反応の再現に初めて成功した<sup>6)</sup>。1973年, Collman らによって, 1-メチルイミダゾールを含むベンゼン中, 室温で可逆的に  $O_2$  付加反応を行う, 'picket fence' ポルフィリン鉄(II)錯体が合成された<sup>7)</sup> (Fig. 1-4)。このポルフィリン錯体が可逆的に  $O_2$  付加反応を行うのは, 結合した  $O_2$  と鉄(II)との結合周囲に構築された構造体(super structure)であるピバロイル基による, 不可逆な2量体化酸化の抑制にあると考えられている。以来, 様々な'型'の super structure を持ったモデルポルフィリン錯体が合成され, super structure の構造とその  $O_2$  親和力との関係についての研究がなされている<sup>8)-13)</sup>。しかしながらこれらのモデル錯体はすべて単量体錯体でありHbモデルを指向した2量体錯体の例はない。さらにこれらのモデル錯体は, 鉄(II)と  $O_2$  および CO との結合周囲に super structure を持つモデル錯体であるが, Mb, Hb では近位ヒスチジンと周囲のグロビン部分との立体的相互作用によっても,  $O_2$  および CO 親和力が変化すると考えられている<sup>3), 5), 14)</sup>。しかしながら, 塩基(ヘムでは近位ヒスチジンに相当する)が鉄(II)に結合する周囲に super structure を持つようデザインしたモデル錯体に関する報告例はない。



Hbの活性中心の鉄(II)をコバルト(II)に置換したヘモグロビンも可逆的に $O_2$ 分子と結合し<sup>15)</sup>、しかも $O_2$ 錯体が常磁性でありESR分光法が適用できるため、コバルト(II)ポルフィリン錯体を用いた研究も盛んに行われている<sup>12)</sup>。しかしながら、一連のポルフィリン誘導体について鉄(II)およびコバルト(II)ポルフィリン錯体の $O_2$ 親和力を測定し比較した例はない。それゆえ、この点を明らかにすることはコバルト(II)に置換してヘムの機能を解明している研究者にとって有益な情報を与えることになる。

多くの研究者は、COは配位子として $O_2$ より鉄(II)ポルフィリン錯体への配位能は高いにも関わらず、HbおよびMbへのCOの結合は、モデル錯体と比較して著しく弱い点に着目した。このように、 $O_2$ 親和力に比べてCO親和力が低下していること( $O_2$ /CO識別能)は、生体のCOに対する防御機構の一部と考えられる。 $O_2$ /CO識別能を評価するのに、CO付加体の生成定数を $O_2$ 付加体のそれで割った値(M値)が用いられており、Mb<sup>16)</sup>のM値は $10^1$ のオーダーであるが、'picket fence'鉄(II)ポルフィリン錯体<sup>17)</sup>では $10^3$ のオーダーである。この大きなM値の差はHb、Mbにおけるグロビン部分の $O_2$ /CO識別能に及ぼす効果を、'picket fence'鉄(II)ポルフィリン錯体のsuper structureは再現していないためである。異常Hbの研究から、 $\beta$ 鎖の遠位ヒスチジン(His E7)がアルギニンに置換したHb Zurichの単離 $\beta$ 鎖は、正常なHbのそれと比較して、CO親和力は高く、逆に $O_2$ 親和力は2~3倍低くなり、結局M値は大きくなることが明らかになっている<sup>18), 19)</sup>。この結果から、His E7が $O_2$ /CO識別反応になんらかの関与を行っていることは明らかであるが、それが立体的因子<sup>20), 21)</sup>によってなされているのか、あるいは電子的な因子<sup>22), 23)</sup>によるのかについては論議がある。最近になってHis E7を他のアミノ酸に置換したミュータントを使用した研究から、His E7は $O_2$ と水素結合することによって $O_2$ 親和力を高め、さらにHis E7は立体的規制によってCO親和力を低下させているという報告がなされた<sup>24)</sup>。一方、特定のモデル錯体を使用した研究は、 $O_2$ /CO識別反応が立体的因子によってなされているとする系<sup>17), 25)-28)</sup>、と電子的な因子によるとする系<sup>29)-34)</sup>がそれぞれ報告され、未だ定説はない。

ヘムタンパクを含む生体分子としては、代謝系チトクロームP450で代表される一群の酸素添加酵素がある。このうちD-カンファ-水酸化酵素は構造解析がな



されており、活性中心は鉄(II)プロトポルフィリンIX 錯体であり、第5配位子はシステインのチオレート硫黄である<sup>35)</sup>。この反応では、活性中心の鉄(II)ポルフィリンは  $O_2$  と結合し、ヘム近傍のグロビン部分に結合している基質に酸素を添加(酸化)すると考えられている。また、直接基質と鉄(II)ポルフィリン錯体が結合するヘム酵素の存在も知られている<sup>36)</sup>。それゆえ、ヘムの周囲の構造が基質との結合に如何にかかわるかを研究することは、酵素-基質複合体についての化学の理解を深めるには重要であろう。また、酵素は2点以上の認識部位を持つため特異的に基質と結合することが知られている。2点の塩基認識部位を持つ2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体を酵素のモデルとみなすと、その単座および2座配位子との5配位錯体の生成との関係を研究することは、酵素の多点認識の機構について有益な情報をもたらすであろう。なお、ここで亜鉛(II)を選択した理由は、錯体が反磁性錯体であるため  $^1H$  NMRスペクトルより構造についての詳細な知見を得ることが容易であるからである。

以上述べた事柄に基づいて、以下に示した諸点について研究した。

1) 鉄(II)と  $O_2$  およびCOとの結合周囲、および塩基と鉄(II)との結合周囲の両方にsuper structureを持ったモデルポルフィリン錯体を新規に合成し、 $O_2$  親和力およびCO親和力をUV-visスペクトルより求め、IR および  $^1H$  NMR スペクトルから  $O_2$  およびCO錯体の構造を推定した。得られた結果に基づいて、 $O_2$  ないしCOと鉄(II)との結合周囲に構築したsuper structure、および塩基と鉄(II)が結合する周囲に構築したsuper structure の各々が、 $O_2$  親和力およびCO親和力に及ぼす効果について研究した。

2) 1)で合成したポルフィリンのコバルト(II)錯体を合成し、その $O_2$  親和力をUV-visスペクトルより求め、ESR, IR および  $^1H$  NMR 分光法を用いて  $O_2$  錯体の構造を推定し、塩基とコバルト(II)が結合する周囲に構築したsuper structure が  $O_2$  親和力に及ぼす効果について考察し、さらにコバルト(II)と鉄(II)ポルフィリン錯体の $O_2$  親和力についての相関関係を検討した。

3) コバルト(II)と  $O_2$  との結合周囲にsuper structure を持った2量体化ポルフィリンのコバルト(II)錯体を新規に合成し、それらの $O_2$  付加反応についてUV-vis および ESR 分光法を用いて追跡し、Hbの協同効果の発現機構について考察した。



4) 鉄(II)と $O_2$ およびCOとの結合周囲に super structure を組み込んだポルフィリンを新規に合成し、それらの $O_2$ 親和力およびCO親和力を求め、IR および $^1H$  NMR スペクトルから  $O_2$ およびCO錯体の構造を推定し、モデル錯体における $O_2$ /CO識別反応の機構について研究した。

5) 塩基が配位する周囲にsuper structureを持つ亜鉛(II)およびコバルト(II)ポルフィリンと塩基との相互作用について、super structureが5配位錯体の生成に及ぼす効果、および5配位錯体の生成に伴うポルフィリン配位子自身の構造に及ぼす効果について、UV-vis および $^1H$  NMR分光法を用いて研究した。

6) 2点の塩基認識部位を持つ2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体を合成し、その単座および2座配位子との5配位錯体の生成に関して、UV-vis および $^1H$  NMR 分光法を用いて検討し、多点認識の機構について研究した。

本稿では、ポルフィリンの合成、それらの金属錯体の合成と性質、金属錯体の5配位塩基付加体の生成と性質、そして5配位塩基付加体の $O_2$ およびCOとの反応についてと順次議論を展開し、上記の諸点に対して考察を与えた。



## 第2章

第1項 第2号 第2号 第2号

第1項 第2号 第2号 第2号

第1項 第2号 第2号 第2号

第2項 第2号 第2号 第2号

第2項 第2号 第2号 第2号



## 第2章 ポルフィリンのデザインと合成

本章ではこの研究で新規に合成した各ポルフィリンについて、デザインした目的を第1節で、合成方法を第2節で述べ、構造決定については第3節で述べる。

### 第1節 ポルフィリンのデザイン

#### 第1項 'jellyfish' 型ポルフィリンのデザイン

コバルト(II)および鉄(II)ポルフィリン錯体の含窒素化合物(塩基)が配位する周辺の構造(fence)を変化させることによって生じる5配位塩基付加錯体の生成能の違いと、これら5配位塩基付加錯体の $O_2$ およびCO親和力の違いに対する知見を得ることが目的である。塩基の配位部位をポルフィリン面の一方に固定し、もう一方には中心金属と $O_2$ およびCOとの結合を安定化する構造(cavity)をポルフィリンにデザインし、合成した。 $5\alpha, 15\alpha, 10\beta, 20\beta$ -tetra(2-aminophenyl)porphyrinの対向する2つのアミノ基を $-CO(CH_2)_7CO-$ で架橋した(Fig. 2-1-1)。これによって、(1)  $-CO(CH_2)_7CO-$ で架橋した側のポルフィリン面への塩基の配位を抑制すること、および(2) 中心金属と $O_2$ およびCOとの結合の安定化を期待した。さらに、塩基の配位する周辺の構造(fence)については、特に $H_2AzP$ ,  $H_2Azval\beta\beta$ , そして $H_2Azpiv\beta\beta$ とfence分子の嵩高さを変化させるものとした。またfenceの数の違いによる効果を検討するために $H_2Azval\beta\beta$ のアトロープ異性体である $H_2Azval\alpha\beta$ ,  $H_2Azpiv\alpha\beta$ ,  $H_2Azval\alpha\alpha$ ,  $H_2Azpiv\alpha\alpha$ を合成した。最後にcavityの形状効果を検討するために $-CO(CH_2)_{10}CO-$ で架橋したポルフィリンを合成した( $H_2Deval\beta\beta$ ,  $H_2Depiv\beta\beta$ )(Fig. 2-1-2)。

#### 第2項 2量体ポルフィリンのデザイン

ヘモグロ빈は4量体構造のゆえに $O_2$ 付加反応が特異的な協同効果を示すことが知られている。ところで、従来のモデル錯体は単量体がほとんどである。ここではHbにより近似するため、ポルフィリン2量体錯体をモデルとして用いた。これにともなって $O_2$ との反応性の変化、特に協同効果はどの様にして発現するのかについて知るため、cavityとして、ピケットフェンス<sup>7)</sup>ないしストラップ<sup>37)</sup>構造を持



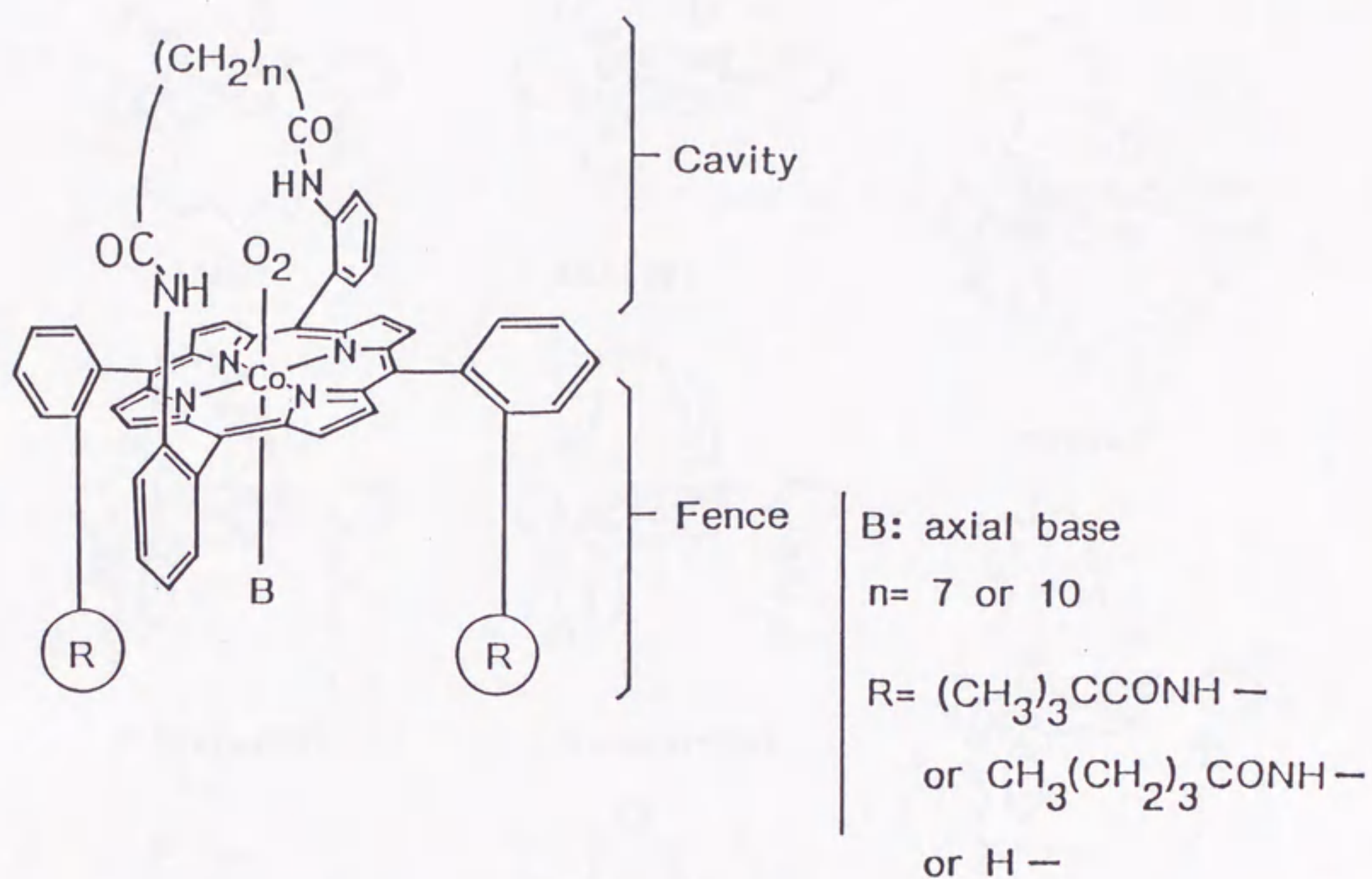
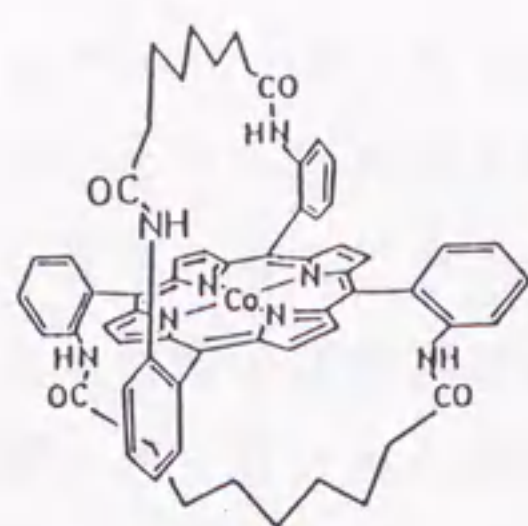
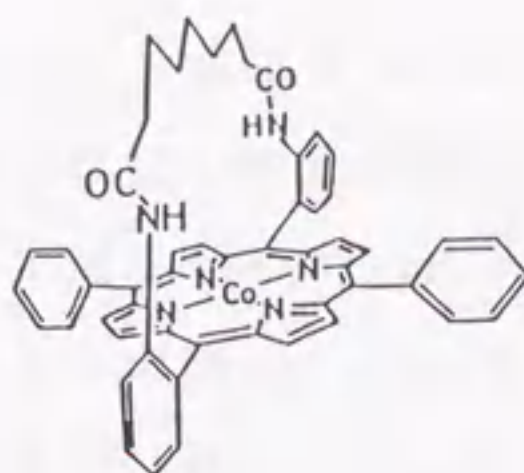
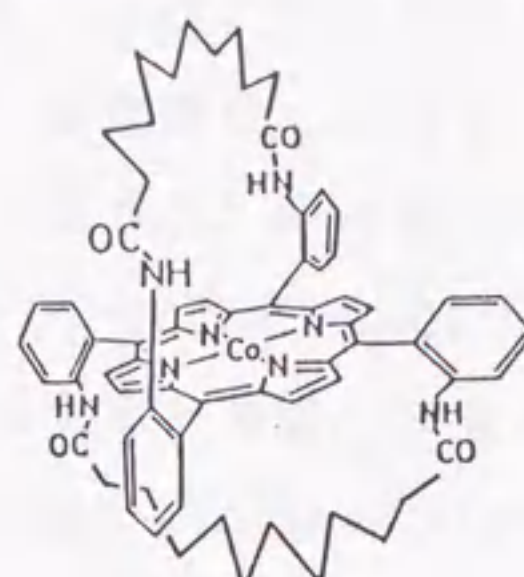
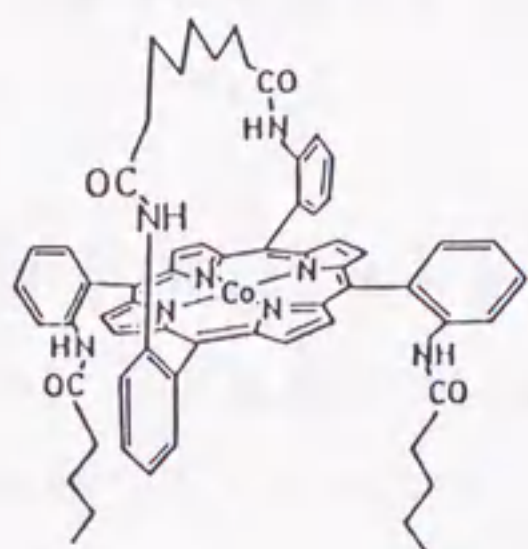
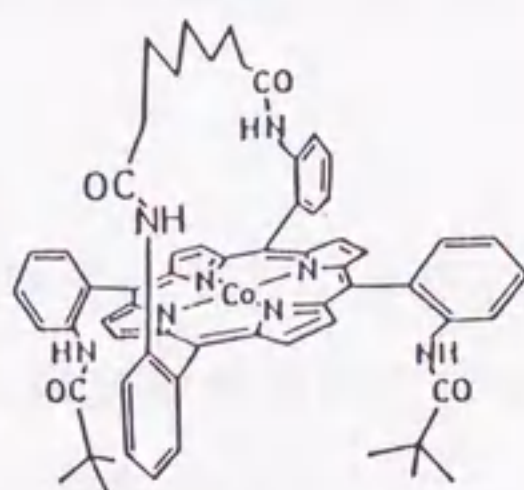
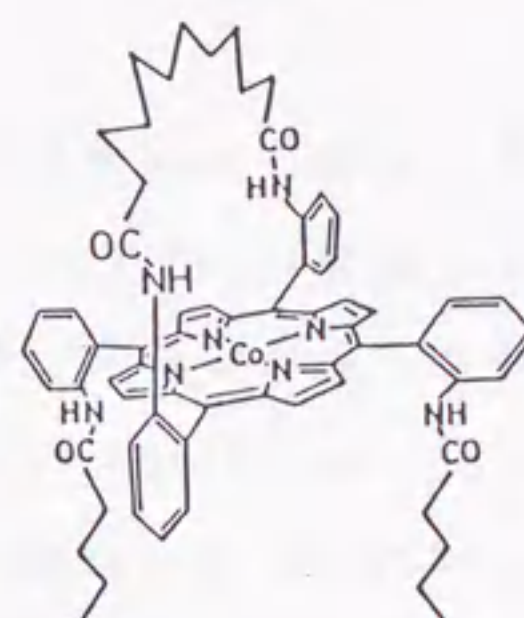
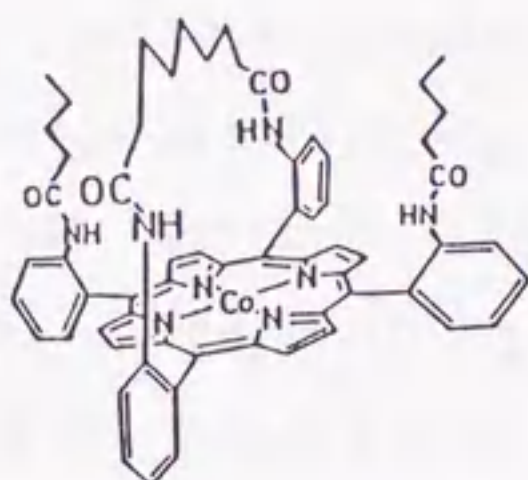
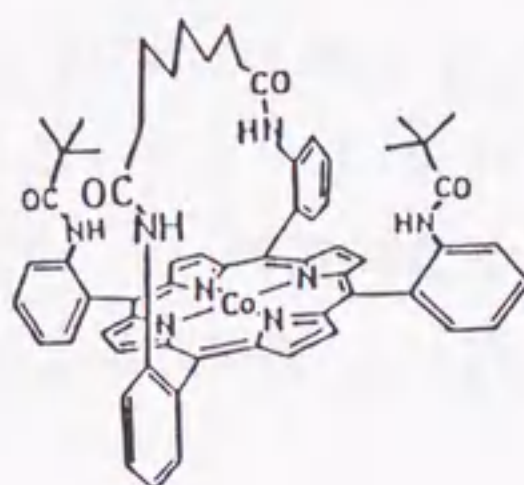


Figure 2-1-1. Schematic representation of cavity and fence in 'jellyfish'(porphyrinato)cobalt(II) complexes.




$$\text{Co}(\text{Az}_2)$$
 $\text{Co}(\text{AzP})$  $\text{Co}(\text{De}_2)$ 
$$\text{Co}(\text{Azval}\beta\beta)$$

$$\text{Co}(\text{Azpiv}\beta\beta)$$


Co(Devalββ)


$$\text{Co}(\text{Azval } \alpha\alpha)$$


Co(Azpiñαα)

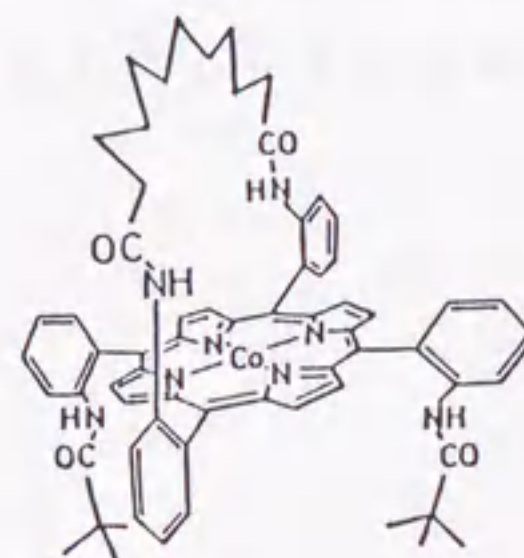
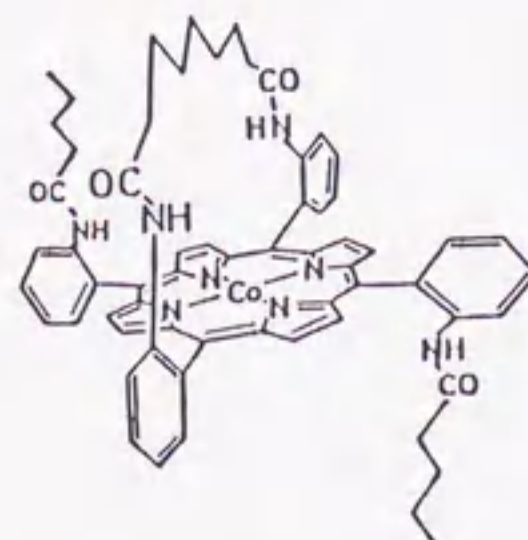
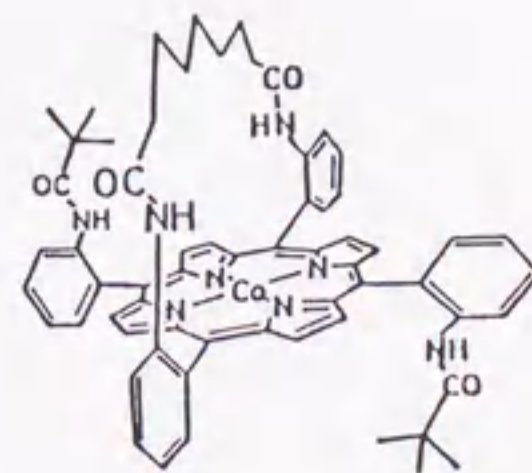

$$\text{Co}(\text{Depiv}\beta\beta)$$

$$\text{Co}(\text{Azval}\alpha\beta)$$

$$\text{Co}(\text{Azpiv}\alpha\beta)$$

Figure 2-1-2. 'Jellyfish' (porphyrinato)cobalt(II) complexes.



つポルフィリンを2分子縮合させた2量体ポルフィリンの合成を試みた。原理的には、少なくとも協同効果の発現には2つの活性部位とそれらの間に情報を伝える機構の存在が不可欠である。ここでは2個のコバルト(II)を活性部位、両者をつなぐ架橋基を情報伝達機構とする考えを用いた。このモデルに基づき、架橋鎖の長さが違うポルフィリンを4種合成した( $H_4PFD-1,3,5,7$ ), (Fig. 2-1-3)。次に、2つのポルフィリン面が互いに向き合う構造を持つ2量体を生成するために、2本の架橋鎖で架橋したポルフィリン2量体を合成した( $H_4AzG$ ,  $H_4Azpht$  and  $H_4\alpha^2pivG$ ), (Fig. 2-1-4)。

### 第3項 'クロスストラップ' 型ポルフィリンのデザイン

Hb, Mbにおける $O_2/CO$ 識別の機構が主に立体的因子によるのか、電子的因子に基づくのかについては未だ議論がある。ここでは、cavityの構造と $O_2$ およびCO親和力との関係について検討するため、cavityの立体構造が違う2個のポルフィリンを合成した(Fig. 2-1-5)。具体的には $5\beta,15\beta$ -bis(2-aminophenyl) $10\alpha,20\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin,  $H_2Azam\alpha\alpha$  に $ClCO(CH_2)_nCOCl$  ( $n=14$  and  $18$ )を反応させることによって $H_2AzC14\alpha$ と $H_2AzC18\alpha$ を合成した。これらは、cavityの $-CO(CH_2)_7CO-$ が、構造的にその上を架橋する $-CO(CH_2)_{14}CO-$ ないし $-CO(CH_2)_{18}CO-$ との立体反発で変形し、cavityの大きさに変化が現れることを期待したものである。



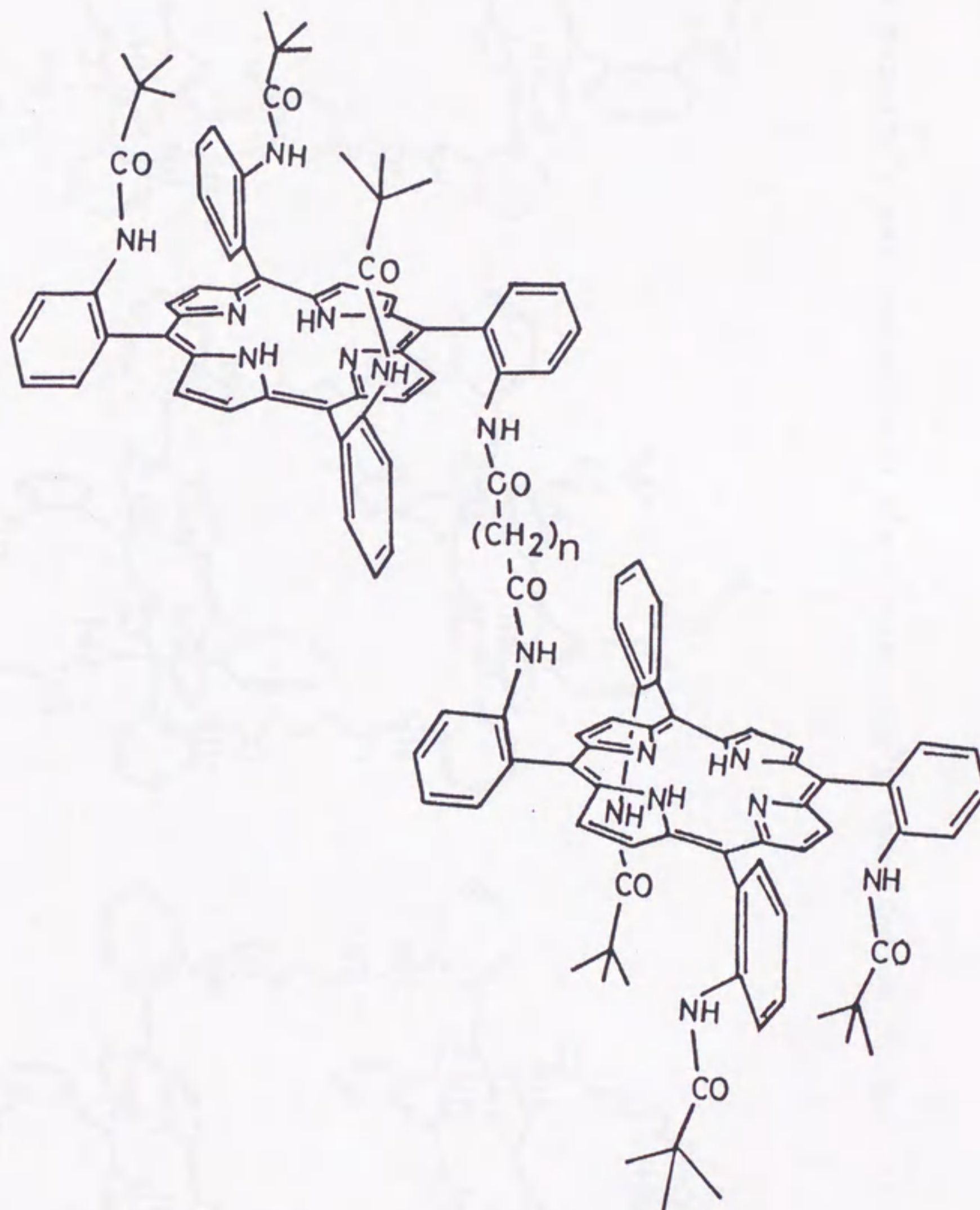


Figure 2-1-3. Dimeric porphyrins,  $H_2PFD-n$ ,  $n = 1, 3, 5$  and  $7$ .







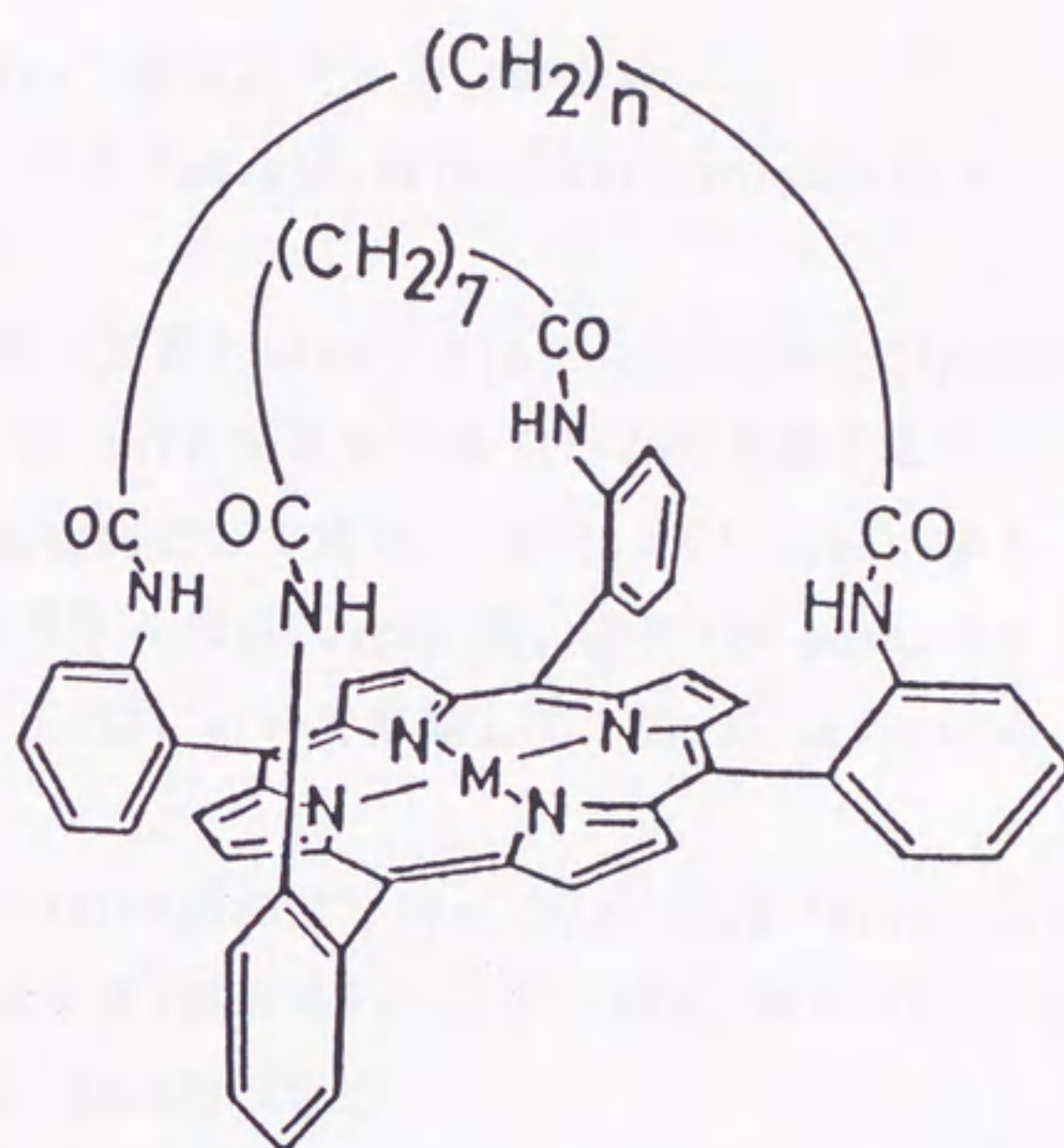


Figure 2-1-5. 'Cross strapped' porphyrins,  $H_2AzC14\alpha$  ( $n=14$  and  $M=2H$ ) and  $H_2AzC18\alpha$  ( $n=18$  and  $M=2H$ ).



## 第2節 ポルフィリンの合成法

特に記載がある場合を除いて、シリカゲルカラムはワコーゲル C-200 (70~200 mesh) を使用した。また、試薬類は特級試薬を使用し、カラムクロマトグラフに使用した溶媒類は、市販品をそのまま使用した。

### 第1項 'Jellyfish' 型ポルフィリンの合成

5 $\alpha$ ,15 $\alpha$ ,10 $\beta$ ,20 $\beta$ -Tetra(2-aminophenyl)porphyrin ( $\alpha^2$ -trans-H<sub>2</sub>TamPP)の分離と精製

文献<sup>38)</sup>にしたがって得た meso-tetra(2-aminophenyl)porphyrin(34g)をシリカゲルカラム(11 $\phi$  x 10 cm)にかけクロロホルムで溶離することによって  $\alpha^2$ -trans 体と  $\alpha^2$ -cis 体を混合物として得た。次に、 $\alpha^2$ -trans 体と  $\alpha^2$ -cis 体の混合物をドライシリカゲルカラム(Silicagel 60, 230-400 mesh, 4 $\phi$  x 20cm)にかけ、クロロホルム:エーテル(9:1 v/v)で溶離して、2g の  $\alpha^2$ -trans 体を得た。

5 $\beta$ ,15 $\beta$ -Bis(2-aminophenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)-porphyrin (H<sub>2</sub>Azam $\beta\beta$ )および5 $\beta$ ,15 $\beta$ :10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>Az2)の合成

氷浴中、 $\alpha^2$ -trans-H<sub>2</sub>TamPP(1 g, 1.5 mmol) をジクロロメタン(750 mL)に溶かし、ピリジン(0.5 mL)を加えた。この溶液に ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COCl(0.29 mL, 1.5 mmol)を加え、約2時間攪はんした。さらに、10%-NH<sub>3</sub>水(250 mL)を加え、室温で約30分攪はんした。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。濃縮した液をシリカゲルカラム(4 $\phi$  x 25 cm)にのせ、クロロホルム-エーテル(9:1v/v)で溶離した。未反応の  $\alpha^2$ -trans-H<sub>2</sub>TamPP が溶離した後、H<sub>2</sub>Azam $\beta\beta$ , H<sub>2</sub>Az2の順に溶出した。結晶化はベンゼン-ヘキサンで行った。収量, H<sub>2</sub>Azam $\beta\beta$ , 0.5 g(41%); H<sub>2</sub>Az2, 0.28g(19%)。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。Mass spectrum(FAB) for H<sub>2</sub>Az2. Calcd for C<sub>62</sub>H<sub>58</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · H<sup>+</sup>: 979. Found: 979.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): H<sub>2</sub>-Azam $\beta\beta$ ,  $\delta$  = -2.64(2H, s, pyrrole NH), -2.61(2H, m,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), -1.32(4H, m,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), -0.64(4H, m,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.94(4H, m,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.50(4H, s, NH<sub>2</sub>), 5.86(2H, s, amide H), 6.8-8.7(24H, m); H<sub>2</sub>-Az2,  $\delta$  = -2.52



(2H, s, pyrrole NH), -2.28(4H, m,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), -1.08(8H, m,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), -0.48(8H, m,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.94(8H, m,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.95(4H, s, amide H), 6.8-8.7(24H, m).

5,15-Diphenyl-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>AzP)の合成

H<sub>2</sub>Az $\alpha\beta\beta$  (0.1 g)を 0.1 M HCl(10 mL) に懸濁させた。氷浴中で、この溶液に 0.024 M NaNO<sub>2</sub>(10 mL)を滴下し、約1時間攪はんした後、50%-H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>(50 mL)を加えた。この溶液は冷蔵庫の中で約8時間静置した後、10%-NH<sub>3</sub>水を加え中和した。ポルフィリンはクロロホルムで抽出し、抽出液はシリカゲルカラム(3 $\phi$  x 20 cm)にのせ、クロロホルム-エーテル(9:1 v/v)で溶離した。結晶化はベンゼンで行った。収量, 0.06 g(62%)。元素分析の結果はTable 2-2-1 に示す。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.65(2H, s, pyrrole NH), -2.50(2H, q,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), -1.22(4H, q,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), -0.50(4H, q,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.16(4H, t,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 6.00(2H, s, amide H), 7.8- 8.9 (26H, m).

5 $\beta$ ,15 $\beta$ -Bis(2-aminophenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-dodecanediamidodiphenyl)-porphyrin (H<sub>2</sub>De $\alpha\beta\beta$ )および5 $\beta$ ,15 $\beta$ :10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-dodecanediamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>De2)の合成

このポルフィリンの合成は H<sub>2</sub>Az $\alpha\beta\beta$ , H<sub>2</sub>Az2 の合成と同様に行った。ただし、酸塩化物は ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COCl を使用した。収率, H<sub>2</sub>De $\alpha\beta\beta$ , 39%; H<sub>2</sub>De2, 25%。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): H<sub>2</sub>De $\alpha\beta\beta$ ,  $\delta$  = -2.61(2H, s, pyrrole NH), -0.42(8H, m, CH<sub>2</sub>), 0.4-1.5(8H, m, CH<sub>2</sub>), 3.47(4H, s, NH<sub>2</sub>), 6.87(2H, s, amide H), 6.8-8.7(24H, m); H<sub>2</sub>-De2,  $\delta$  = -2.66(2H, s, pyrrole NH), -0.48(m, CH<sub>2</sub>), 0.33(m, CH<sub>2</sub>), 1.47(8H, m,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 6.77(4H, s, amide H), 6.8-8.6(16H, m), 8.90(8H, s, pyrrole H).

5 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -Bis(2-aminophenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2, 2'-nonanediamidodiphenyl)-porphyrin (H<sub>2</sub>Az $\alpha\alpha\alpha$ )および5 $\alpha$ ,15 $\beta$ -Bis(2-aminophenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2, 2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>Az $\alpha\alpha\beta$ )の合成

窒素雰囲気下, ベンゼン(500 mL)に H<sub>2</sub>Az $\alpha\beta\beta$  (1 g) を溶かし、これにシリカ



ゲル(70~230 mesh, 300 g)を加え, 8時間加熱還流した。室温に冷却した後, シリカゲルに吸着したポルフィリンをアセトンで抽出し, 乾固した。乾固物をクロロホルムに溶かし, シリカゲルカラム(5φ x 30 cm)にのせ, クロロホルム-エーテル(3:2 v/v)で溶離し, H<sub>2</sub>Azamαβ を分離した。その後, クロロホルム-エーテル-アセトン(5:4:1 v/v)で溶離し, H<sub>2</sub>Azamαα を分離した。結晶化はベンゼン-ヘキサンで行った。収量, H<sub>2</sub>Azamαβ, 0.3 g(30%); H<sub>2</sub>Azamαα, 0.3 g(30%)。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): H<sub>2</sub>Azamαβ, δ = -2.59(2H, s, pyrrole NH), -2.81, -2.28(2H, m, δ-CH<sub>2</sub>), -1.43, -1.03(4H, m, β-CH<sub>2</sub>), -0.55(4H, m, γ-CH<sub>2</sub>), 1.2(4H, m, α-CH<sub>2</sub>), 3.27, 3.73(4H, s, NH<sub>2</sub>), 6.02(2H, s, amide H), 6.7-8.9(24H, m); H<sub>2</sub>Azamαα, δ = -2.51(2H, s, pyrrole NH), -2.51(2H, m, δ-CH<sub>2</sub>), -1.18(4H, m, β-CH<sub>2</sub>), -0.59(4H, m, γ-CH<sub>2</sub>), 1.21(4H, m, α-CH<sub>2</sub>), 3.76(4H, s, NH<sub>2</sub>), 6.02(2H, s, amide H), 6.7-8.9(24H, m)。

#### 5β,15β-Bis(2-pivalamidophenyl)-10α,20α-(2,2'-nonanediamidodiphenyl)-porphyrin (H<sub>2</sub>Azpivββ)の合成

氷浴中, H<sub>2</sub>Azamββ (0.3 g, 0.36 mmol) をジクロロメタン(250 mL)に溶かし, ピリジン(0.5 mL)を加えた。この溶液に (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCl(1.68 mL, 12.6 mmol)を加え, 約1時間攪はんした。その後, 10%-NH<sub>3</sub>水(200 mL)を加え室温で約30分攪はんした。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水, 濃縮した。濃縮した液をシリカゲルカラム(4φ x 30 cm)にのせ, クロロホルム-エーテル(3:2 v/v)で溶離した。結晶化はベンゼンで行った。収量, 0.28 g(78%)。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.56(2H, s, pyrrole NH), -2.52(2H, q, δ-CH<sub>2</sub>), -1.25(4H, q, β-CH<sub>2</sub>), -0.54(4H, q, γ-CH<sub>2</sub>), 0.14(18H, s, CH<sub>3</sub>), 1.18(4H, t, α-CH<sub>2</sub>), 5.93(2H, s, amide H), 7.01(2H, s, amide H), 7.6-9(24H, m)。

以下に示す8つのポルフィリンは, H<sub>2</sub>Azpivββ について記載した方法: ピリジンを含むジクロロメタン中で, 該当するポルフィリンと酸塩化物とを反応させることによって合成した。なお, 元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。

#### 5β,15β-Bis(2-pentanamidophenyl)-10α,20α-(2,2'-nonanediamidodiphenyl)



porphyrin ( $H_2Azval\beta\beta$ ),  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.61(2H, s, pyrrole\ NH)$ ,  $-2.51(2H, q, \delta-CH_2)$ ,  $-1.25(4H, q, \beta-CH_2)$ ,  $-0.52(4H, q, \gamma-CH_2)$ ,  $0.15(6H, s, \delta'-CH_3)$ ,  $0.53(4H, q, \gamma'-CH_2)$ ,  $0.78(4H, q, \beta-CH_2)$ ,  $1.20(4H, t, \alpha-CH_2)$ ,  $1.29(4H, t, \alpha'-CH_2)$ ,  $5.95(2H, s, amide\ H)$ ,  $6.52(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.6-8.9(24H, m)$ .

$5\alpha, 15\beta$ -Bis(2-pentanamidophenyl)- $10\alpha, 20\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin ( $H_2Azval\alpha\beta$ ),  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.57(2H, s, pyrrole\ NH)$ ,  $-2.99, -2.43(2H, m, \delta-CH_2)$ ,  $-1.60, -1.08, -0.53, 0-1.3(m, CH_2\ and\ CH_3)$ ,  $6.12(2H, s, amide\ H)$ ,  $6.42, 7.17(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.3-9(24H, m)$ .

$5\alpha, 15\alpha$ -Bis(2-pentanamidophenyl)- $10\alpha, 20\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin ( $H_2Azval\alpha\alpha$ ),  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.55(2H, s, pyrrole\ NH)$ ,  $-3.17(2H, m, \delta-CH_2)$ ,  $-1.47(4H, m, \beta-CH_2)$ ,  $-1.06(4H, m, \gamma-CH_2)$ ,  $0.6-1.5(22H, m)$ ,  $6.29(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.12(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.2-8.8(24H, m)$ .

$5\alpha, 15\beta$ -Bis(2-pivalamidophenyl)- $10\alpha, 20\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin ( $H_2Azpiv\alpha\beta$ ),  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.58(2H, s, pyrrole\ NH)$ ,  $-3.49, 2.58(2H, m, \delta-CH_2)$ ,  $-1.83, -1.03, -0.63(8H, m, \beta\ and\ \gamma-CH_2)$ ,  $0.06(9H, s, CH_3)$ ,  $0.13(9H, s, CH_3)$ ,  $0.96, 1.30(4H, m, \alpha-CH_2)$ ,  $6.07(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.07, 7.35(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.2-9.0(24H, m)$ .

$5\alpha, 15\alpha$ -Bis(2-pivalamidophenyl)- $10\alpha, 20\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin ( $H_2Azpiv\alpha\alpha$ ),  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.50(2H, s, pyrrole\ NH)$ ,  $-3.31(2H, m, \delta-CH_2)$ ,  $-1.46(4H, m, \beta-CH_2)$ ,  $-0.90(4H, m, \gamma-CH_2)$ ,  $0.44(18H, s, CH_3)$ ,  $1.24(4H, m, \alpha-CH_2)$ ,  $6.33(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.44(2H, s, amide\ H)$ ,  $7.2-8.8(24H, m)$ .

$5\beta, 15\beta$ -Bis(2-pentanamidophenyl)- $10\alpha, 20\alpha$ -(2,2'-dodecanediamidodiphenyl)porphyrin ( $H_2Deval\beta\beta$ ),  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.66(2H, s, pyrrole$



NH), -0.56(m, CH<sub>2</sub>), 0-1.7(m, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>), 6.60(2H, s, amide H), 6.84(2H, s, amide H), 7.2-8.9(24H, m).

5β,15β-Bis(2-pivalamidophenyl)-10α,20α-(2,2'-dodecanediamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>Depivββ), <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.61(2H, s, pyrrole NH), -0.57(m, CH<sub>2</sub>), 0.20(18H, s, CH<sub>3</sub>), -0.1-0.5(m, CH<sub>2</sub>), 1.46(4H, m, α-CH<sub>2</sub>), 6.82(2H, s, amide H), 7.12(2H, s, amide H), 7.2-8.8(24H, m).

5β,15β-Bis(2-phenylamidophenyl)-10α,20α-(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>Azphββ), <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.56(2H, s, pyrrole NH), -2.53(2H, m, δ-CH<sub>2</sub>), -1.26(4H, m, β-CH<sub>2</sub>), -0.52(4H, m, γ-CH<sub>2</sub>), 1.20(4H, m, α-CH<sub>2</sub>), 5.97(2H, s, amide H), 6.50(2H, t, phenyl H), 6.57(2H, d, phenyl H), 6.83(2H, t, phenyl H), 7.51(2H, s, amide H), 7.5-8.9(24H, m).

## 第2項 2量体化ポルフィリンの合成

Bis[5α,10α,15α-(2-pivalamidophenyl)-20β-(2-phenyl)porphyrin]methanedicarbonyl (H<sub>4</sub>PFD-1); bis[5α,10α,15α-(2-pivalamidophenyl)-20β-(2-phenyl)porphyrin]propanedicarbonyl (H<sub>4</sub>PFD-3); bis[5α,10α,15α-(2-pivalamidophenyl)-20β-(2-phenyl)porphyrin]pentanedicarbonyl (H<sub>4</sub>PFD-5); bis[5α,10α,15α-(2-pivalamidophenyl)-20β-(2-phenyl)porphyrin]heptanedicarbonyl (H<sub>4</sub>PFD-7)の合成

文献<sup>39)</sup>に従って得たH<sub>2</sub>pivβamPP(0.27 mmol)をジクロロメタン(40 mL)に溶かし、ピリジン(0.2 mL)を加え、さらに氷浴中、0.3 mmolの ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COCl(n=1,3,5 or 7)を加え、約3時間攪はんした。その後、10%-NH<sub>3</sub>水(25 mL)を加え、約30分攪はんした。ジクロロメタン層を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。濃縮した液をシリカゲルカラム(3φ x 25 cm)にのせ、ベンゼン-エーテル(7:1 v/v)で溶離した。結晶化はベンゼン-ヘキサンで行った。収量, H<sub>4</sub>PFD-1, 120 mg(45%); H<sub>4</sub>PFD-3, 180 mg(68%); H<sub>4</sub>PFD-5, 100 mg(37%); H<sub>4</sub>PFD-7, 170 mg(55%)。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。Mass spectrum(FAB) for H<sub>4</sub>PFD-5. Calcd for C<sub>125</sub>H<sub>124</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub> · H<sup>+</sup>: 1977. Found: 1977. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): H<sub>4</sub>PFD-1,



$\delta = -2.68(4\text{H, s, pyrrole NH}), 0.06(18\text{H, s, CH}_3), 0.12(36\text{H, s, CH}_3), 0.40(2\text{H, s, -COCH}_2\text{CO-}), 6.4-9.0(56\text{H, m})$ ;  $\text{H}_4\text{PFD-3}$ ,  $\delta = -2.74(4\text{H, s, pyrrole NH}), 0.07(18\text{H, s, CH}_3), 0.14(36\text{H, s, CH}_3), 0.68-1.38(6\text{H, m, -CO(CH}_2)_3\text{CO-}), 6.4-9.0(56\text{H, m})$ ;  $\text{H}_4\text{PFD-5}$ ,  $\delta = -2.72(4\text{H, s, pyrrole NH}), 0.08(18\text{H, s, CH}_3), 0.15(36\text{H, s, CH}_3), 0.2-1.3(10\text{H, m, -CO(CH}_2)_5\text{CO-}), 6.0-8.8(56\text{H, m})$ ;  $\text{H}_4\text{PFD-7}$ ,  $\delta = -2.60(4\text{H, s, pyrrole NH}), 0.08(18\text{H, s, CH}_3), 0.16(36\text{H, s, CH}_3), 0.4-1.4(14\text{H, m, -CO(CH}_2)_7\text{CO-}), 6.3-8.8(56\text{H, m})$ .

#### $5\alpha, 15\alpha$ -Bis(2-aminophenyl)- $10\beta, 20\beta$ -(2-pivalamidophenyl)porphyrin ( $\text{H}_2\alpha^2\text{am}\beta^2\text{pivP}$ )の合成

氷浴中,  $\alpha^2$ -trans- $\text{H}_2\text{TamPP}$  (1 g, 1.5 mmol)とtrimethylamine (0.46 mL)をジクロロメタン (300 mL)に溶かした。この溶液に, triphenylmethylchloride (0.83 g, 3 mmol)を加え, 約 1時間攪はんした。その後, メタノール (30 mL)を加え, 室温で約 30分攪はんしたのち, この溶液を濃縮乾固した。乾固物をジクロロメタンに溶かし, シリカゲルカラム (5φ x 10 cm)を用い, ジクロロメタンで溶離した。最初から4番目のバンドを集め, 濃縮乾固した。乾固物は  $5\alpha, 15\alpha$ -bis(2-aminophenyl)- $10\beta, 20\beta$ -(2-(triphenylmethyl)aminophenyl)porphyrin である。乾固物をジクロロメタン (30 mL)に溶かし, ピリジン (0.1 mL)と約 3当量の  $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ を加え, 約 1時間攪はんした。その後, 10%- $\text{NH}_3$ 水 (25 mL)を加え, 約 30分攪はんした。ジクロロメタン層を3回水洗し, 無水硫酸ナトリウムで脱水, 濃縮乾固した。乾固物はベンゼンに溶かし, シリカゲルカラム (5φ x 30 cm)にのせ, ベンゼン-エーテル (24:1 v/v)で溶離した。 $\text{H}_2\alpha^2\text{am}\beta^2\text{pivP}$ は最初から2番目のバンドに含まれていた。結晶化はジクロロメタン-ヘキサンで行った。収量, 100 mg (8%)。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = -2.61(2\text{H, s, pyrrole NH}), 0.25(18\text{H, s, CH}_3), 3.50(4\text{H, s, NH}_2), 7.1-8.9(26\text{H, m})$ .

#### 'Picket Fence' Type Dimer ( $\text{H}_4\alpha^2\text{pivG}$ )の合成

氷浴中,  $\text{H}_2\alpha^2\text{am}\beta^2\text{pivP}$  (390 mg, 0.46 mmol)をジクロロメタン (600 mL)に溶かし, ピリジン (0.2 mL)を加えた。この溶液に,  $\text{ClCO(CH}_2)_3\text{COCl}$  (50 mg, 0.3 mmol)を加え, 約 3時間攪はんした。その後, 10%- $\text{NH}_3$ 水 (25 mL)を加え, 約 30分攪はんし



た。ジクロロメタン層を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮乾固した。乾固物はクロロホルムに溶解し、シリカゲルカラム(1.5φ x 20 cm)を用い、クロロホルム-エーテル(2:1 v/v)で溶離した。結晶化はベンゼン-ヘキサンで行った。収量は 55 mg(12%)であった。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。Mass spectrum(FD). Calcd for  $C_{116}H_{108}N_{16}O_8$ : 1876. Found: 1876.  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -3.04(4H, s, pyrrole NH), 0.13(36H, s,  $CH_3$ ), 0.58-1.2( 12H, m, -CO-( $CH_2$ )<sub>3</sub>CO-), 6.29(4H, s, amide H), 6.99(4H, s, amide H), 7.3-8.6(48H, m).

### 'Strapped' Type Dimer の合成

#### $H_4AzG$ の合成

氷浴中、 $H_2Azam\beta\beta$  (600 mg, 0.73 mmol)をジクロロメタン(600 mL)に溶かし、ピリジン(0.2 mL)を加えた。この溶液に、0.3 mmolの  $ClCO(CH_2)_3COCl$  を加え、約 3時間攪はんした。その後、10%- $NH_3$ 水(25 mL)を加え、約 30分攪はんした。ジクロロメタン層を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮乾固した。乾固物はクロロホルムに溶解し、シリカゲルカラム(4φ x 30 cm)を用い、クロロホルム-メタノール( 50:1 v/v )で溶離した。結晶化はクロロホルムで行った。収量は 200 mg(30%) であった。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。 $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -3.02(4H, s, pyrrole NH), -2.66(4H, m,  $\delta$ - $CH_2$ ), -1.37(8H, m,  $\beta$ - $CH_2$ ), -0.64(8H, q,  $\gamma$ - $CH_2$ ), 0.46(8H, m,  $\alpha'$ - $CH_2$ ), 0.60(4H, m,  $\beta'$ - $CH_2$ ), 1.09(8H, t,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 5.77(4H, s, amide H), 6.27(4H, s, amide H), 7.5-8.7(48H, m).

#### $H_4Azpht$ の合成

このポルフィリンは、 $H_4AzG$  について記載した方法: ピリジンを含むジクロロメタン中で、該当するポルフィリンと酸塩化物とを反応させることによって合成した。収率は 15%であった、元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。 $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -3.08(4H, s, pyrrole NH), -2.67(4H, m,  $\delta$ - $CH_2$ ), -1.38(8H, m,  $\beta$ - $CH_2$ ), -0.62(8H, q,  $\gamma$ - $CH_2$ ), 1.12(8H, t,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 5.51(2H, t, phenyl), 5.73(4H, d, phenyl), 5.79(4H, s, amide H), 7.58(4H, s, amide H), 7.61(2H, s, phenyl), 7.4-8.8(48H, m).



### 第3項 'クロスストラップ' 型ポルフィリンの合成

5 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-eicosandiamido-diphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$ )の合成

H<sub>2</sub>Azam $\alpha$  (300 mg, 0.36 mmol)をジクロロメタン(400 mL)に溶かし, ピリジン(0.5 mL)を加えた。この溶液に, ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>COCl(0.3 g, 0.79 mmol)を加え, 約1時間攪はんした後, 10%-NH<sub>3</sub>水(100 mL)を加え, 約30分攪はんした。ジクロロメタン層を3回水洗し, 無水硫酸ナトリウムで脱水, 濃縮乾固した。乾固物はクロロホルムに溶解し, シリカゲルカラム(4 $\phi$  x 30 cm)を用い, クロロホルム-エーテル(9:1 v/v)で溶離した。結晶化はベンゼン-ヘキサンで行った。収量, 210 mg (52%)。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。Mass spectrum(FAB). Calcd for C<sub>73</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · H<sup>+</sup>: 1133. Found: 1133. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.11(2H, m,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), -2.59(2H, s, pyrrole NH), -1.47(4H, m,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), -1.17(4H, m,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.75-1.4(36H, m, -CH<sub>2</sub>- in C18 chain), 1.21(4H, m,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 6.34(2H, s, amide H), 7.12(2H, s, amide H), 7.5-8.9(24H, m).

5 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)-10 $\beta$ ,20 $\beta$ -(2,2'-eicosandiamido-diphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>AzC18 $\beta$ )の合成

このポルフィリンは, H<sub>2</sub>Azam $\beta$  (150 mg, 0.18 mmol)を用いて, H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$  を合成したのと同じ方法で合成した。収量は 100 mg (52%) であった。元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。Mass spectrum(FAB). Calcd for C<sub>73</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · H<sup>+</sup>: 1133. Found: 1133. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.65(2H, s, pyrrole NH), -2.60(2H, q,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), -1.32(4H, q,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), -0.55(4H, q,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.69-1.31(36H, m, -CH<sub>2</sub>- in C18 chain), 1.17(4H, t,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 6.00(2H, s, amide H), 6.71(2H, s, amide H), 7.5-8.9(24H, m).

5 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-hexadecane-diamidodiphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>AzC14 $\alpha$ )の合成

このポルフィリンは, H<sub>2</sub>Azam $\alpha$  (200 mg, 0.24 mmol)と ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COCl(300 mg, 1.1 mmol)を用いて, H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$  を合成したのと同じ方法で合成した。収量は



160 mg(61%)であつた。 元素分析の結果は Table 2-2-1 に示す。 Mass spectrum (FAB). Calcd for  $C_{69}H_{72}N_8O_4 \cdot H^+$ : 1133. Found: 1133.  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -3.79(2H, m,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), -2.68(2H, s, pyrrole NH), -1.67(4H, m,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), -1.50(4H, m,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.57-1.27(28H, m,  $-(CH_2)_{14}-$ ), 1.21(4H, m,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 6.42(2H, s, amide H), 6.72(2H, s, amide H), 7.5-8.8(24H, m).

Table 2-2-1. Analytical Data of Porphyrins

	C	H	N(%)
H <sub>2</sub> AzP	79.48(79.87)	5.50(5.57)	10.89(10.55)
H <sub>2</sub> Azam $\beta$ $\beta$	76.95(76.97)	5.60(5.61)	13.49(13.55)
H <sub>2</sub> Azval $\alpha$ $\alpha$	75.43(76.03)	6.15(6.28)	11.24(11.26)
H <sub>2</sub> Azval $\alpha$ $\beta$	75.40(76.03)	6.28(6.28)	11.15(11.26)
H <sub>2</sub> Azval $\beta$ $\beta$	75.64(76.03)	6.23(6.28)	11.28(11.26)
H <sub>2</sub> Azpiv $\alpha$ $\alpha$	75.67(76.03)	5.90(6.28)	11.59(11.26)
H <sub>2</sub> Azpiv $\alpha$ $\beta$	75.83(76.03)	6.11(6.28)	10.80(11.26)
H <sub>2</sub> Azpiv $\beta$ $\beta$	76.20(76.03)	6.27(6.28)	10.85(11.26)
H <sub>2</sub> Az2·0.25CHCl <sub>3</sub>	74.11(74.10)	5.81(5.82)	11.16(11.11)
H <sub>2</sub> Deam $\beta$ $\beta$	76.70(76.81)	6.33(6.64)	10.76(10.54)
H <sub>2</sub> Depiv $\beta$ $\beta$	76.33(76.42)	6.55(6.61)	11.16(10.80)
H <sub>2</sub> Deval $\beta$ $\beta$	75.79(76.42)	6.41(6.61)	11.00(10.80)
H <sub>2</sub> De2	76.70(76.81)	6.33(6.64)	10.76(10.54)
H <sub>2</sub> Azph $\beta$ $\beta$	76.07(76.41)	5.28(5.36)	10.63(10.64)
H <sub>4</sub> PFD-1	75.18(75.60)	5.99(6.08)	11.60(11.66)
H <sub>4</sub> PFD-3	74.99(75.75)	6.19(6.20)	11.18(11.49)
H <sub>4</sub> PFD-5	75.11(75.89)	6.37(6.32)	11.14(11.33)
H <sub>4</sub> PFD-7	76.38(76.02)	6.20(6.43)	10.52(11.17)
H <sub>2</sub> $\alpha^2$ am $\beta^2$ pivP	76.09(76.93)	5.84(5.98)	13.14(13.29)
H <sub>4</sub> $\alpha^2$ pivG	75.05(75.46)	5.91(5.80)	11.51(11.93)
H <sub>4</sub> AzG·CHCl <sub>3</sub>	71.70(71.50)	5.13(5.18)	11.35(11.40)
H <sub>4</sub> Azpht	71.30(71.46)	4.75(4.84)	10.55(10.75)
H <sub>2</sub> AzC14 $\alpha$	76.53(76.92)	6.64(6.74)	9.79(10.40)
H <sub>2</sub> AzC18 $\alpha$	77.21(77.35)	6.96(7.11)	9.61(9.89)
H <sub>2</sub> AzC18 $\beta$	76.74(77.35)	7.15(7.11)	9.81(9.89)

Calculated values are in parentheses.



### 第3節 ポルフィリンの合成と構造決定

#### 第1項 'jellyfish' 型ポルフィリンの合成と構造決定

合成の原料となる meso-tetra(2-aminophenyl)porphyrin ( $H_2TamPP$ )は 2-アミノフェニル基がポルフィリン環に対して上下に向き得るため、Fig. 2-3-1 に示す  $\alpha^2$ -trans,  $\alpha^2$ -cis,  $\alpha^3$ -,  $\alpha^4$ -の4種類の異性体が存在する。Walker<sup>40)</sup>らは 500 mgの  $H_2TamPP$  から  $\alpha^2$ -trans 体を分離するのに、直径 4cm, 長さ 1m25cmのシリカゲルカラムを使用して数日かけて行っている。本研究では、ドライカラムクロマトグラフ法を利用することによって数 g オーダーの  $\alpha^2$ -trans- $H_2TamPP$ を迅速かつ簡便に分離することに成功した。

$\alpha^2$ -trans- $H_2TamPP$  に  $ClCO(CH_2)_7COCl$  を反応させると2種のポルフィリン、 $H_2Azam\beta\beta$  と  $H_2Az2$  が生成する。これらのポルフィリンの  $^1H$  NMR スペクトルを測定すると、 $H_2Azam\beta\beta$  には未反応のアミノ基が2個あり、 $H_2Az2$  には未反応のアミノ基はなく4個のアミドプロトンによるシグナルが1本現れた。さらに  $H_2Azam\beta\beta$  に  $ClCO(CH_2)_7COCl$  を反応させると  $H_2Az2$  を生成することからも、 $H_2Azam\beta\beta$  と  $H_2Az2$  は、 $\alpha^2$ -trans- $H_2TamPP$  に  $ClCO(CH_2)_7COCl$  が、それぞれ1分子および2分子反応したポルフィリンであることがわかる。これらのポルフィリンの  $^1HNMR$  スペクトルを測定したところ、 $-NHCO(CH_2)_7CONH-$  のメチレン鎖 (C7鎖) のプロトンシグナルは高磁場側へシフトしていることがわかった。これは、C7鎖がポルフィリン環の上に架橋したため、ポルフィリン環による環電流の影響を受けて高磁場シフトしたと説明できる<sup>37), 41)</sup>。以上より  $H_2Azam\beta\beta$  の構造は Fig. 2-3-2 に示されるものであると結論した。また、 $H_2Azam\alpha\alpha$  はアミノ基のプロトンシグナル (3.76ppm) が  $\beta\beta$  体の場合 (3.50ppm) と同様に1本に現れたので、2個のアミノ基は同じ方向に向いていると推定した。また  $H_2Azam\alpha\beta$  体の場合、アミノ基のプロトンシグナルが 3.73ppm と 3.27ppm に同じ強度比で2本に分裂して現れたことから、2個のアミノ基はそれぞれ  $\alpha$  と  $\beta$  の方向に向いていると推定した。

$H_2AzP$  の合成方法としては、o-ニトロベンズアルデヒドとベンズアルデヒドの混合アルデヒド法<sup>42)</sup>で 5,15-diphenyl-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -bis(2-nitrophenyl)porphyrin を合成し、2位のニトロ基を還元した後、架橋する方法も考えられるが、異性体も多く、収率も 0.4%と低い。本法では  $H_2Azam\beta\beta$  のジアゾニウム塩を合成するこ



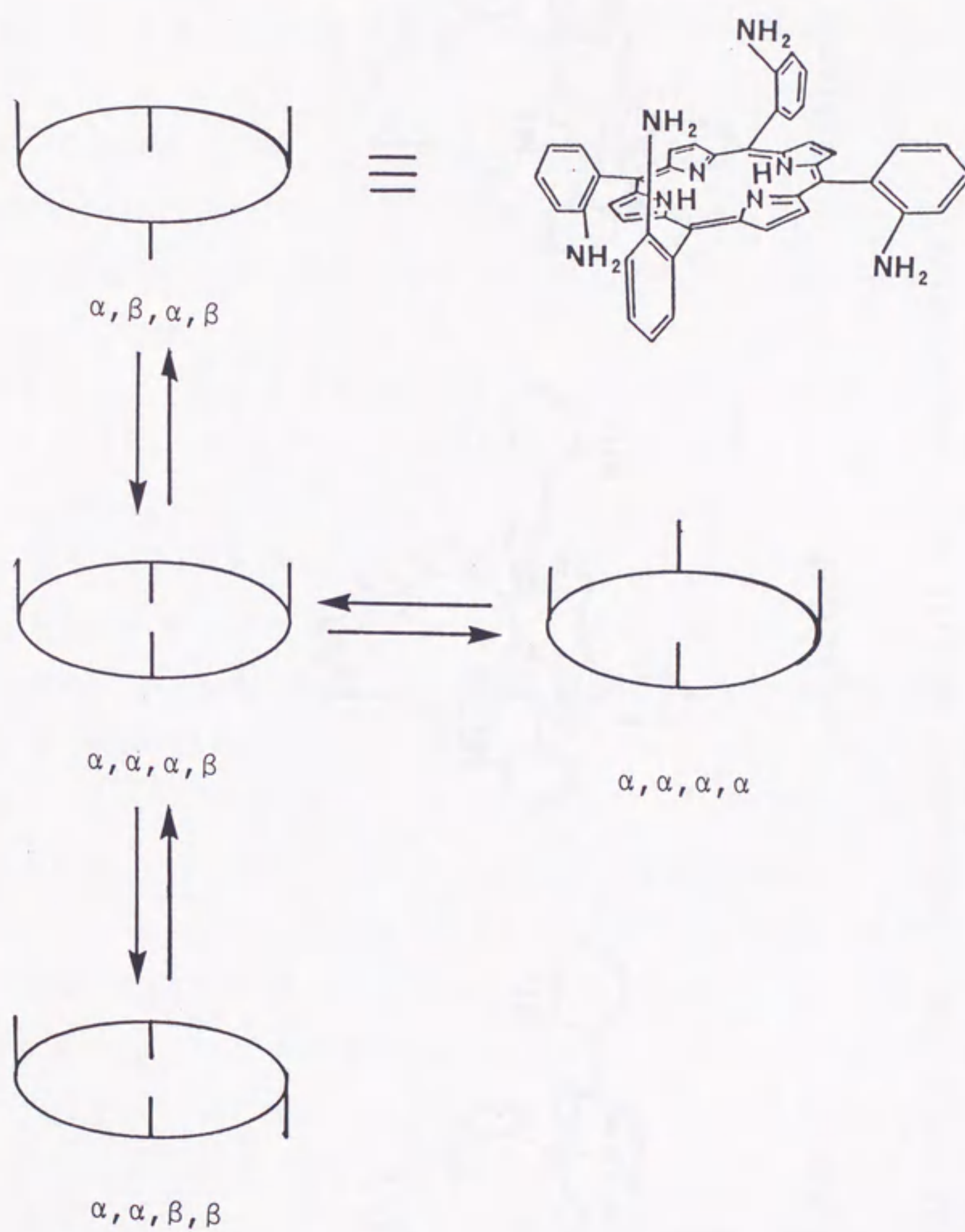


Figure 2-3-1. The atropisomers of 5,10,15,20-tetra(2-aminophenyl) porphyrin.



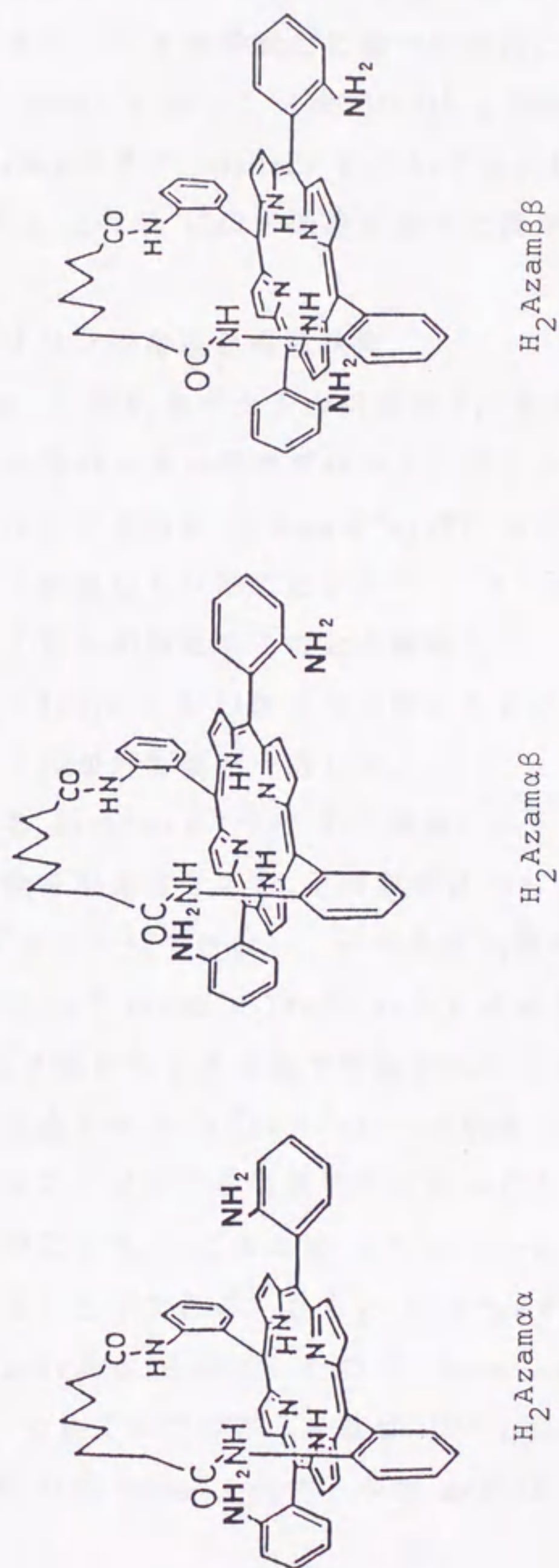


Figure 2-3-2. The atropisomers of 5,10-bis(2-aminophenyl)-10 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -(2,2'-nonanediamidodiphenyl)porphyrin.



とによって、効率よく  $H_2AzP$  を合成することができた。

$H_2Azval$  および  $H_2Azpiv$  の3つの異性体の同定にはアミドプロトンシグナルのケミカルシフト値の変化に着目して、 $H_2Azam$  の3異性体について前述のアミノプロトンのシグナルのケミカルシフト値の変化に基づいて行ったと同じ論法で、構造の推定を行った。さらに、cavity として  $-NHCO(CH_2)_{10}CONH-$  をもつ一連のポルフィリン ( $H_2Deval\beta\beta$ ,  $H_2Depiv\beta\beta$ ,  $H_2De2$ ) についても上に述べたと同様の議論が成り立ち、それぞれ Fig. 2-1-2 に示す構造を持つと推定した。

## 第2項 2量体化ポルフィリンの合成と構造決定

$H_2PPD-n$  ( $n=1,3,5,7$ ) の  $^1H$  NMR スペクトル測定より、各ポルフィリンリングに導入した3つのピバロイル基のメチル基のプロトンシグナルが強度比 2:1 で2本現れ、さらにそのケミカルシフト値が  $H_2\beta am\alpha^3pivPP$  のピバロイル基のメチル基のプロトンシグナルの値と類似していることから<sup>39)</sup>、3つのピバロイル基がポルフィリン面に対してすべて同一の面にあることを確認した。2量体化ポルフィリンの生成は元素分析の結果 (Table 2-2-1) から支持される他、 $H_2PPD-5$  についてはその FAB-Mass スペクトルが計算値と一致した。

$H_2piv^2G$  の前駆体である  $H_2\alpha^2am\beta^2pivP$  の合成は、 $\alpha^2-trans-H_2TamPP$  に2モル当量のピバリン酸塩化物を反応させても、その収率は4%程度で、しかも副生成物から  $H_2TamPP$  を再生することはできない。そのため大量の  $\alpha^2-trans-H_2TamPP$  が必要となった。ここでは、 $\alpha^2-trans-H_2TamPP$  にトリチルクロライドを2モル当量反応させ trans のアミノ基がトリチル基で保護されたポルフィリンを分離した後、ピバリン酸塩化物を反応させ  $H_2\alpha^2am\beta^2pivP$  を収率8%で得た。このトリチル化反応の際に生ずるポルフィリンは希塩酸で処理することによって、 $\alpha^2-trans-H_2TamPP$  に再生することができる。このため  $\alpha^2-trans-H_2TamPP$  から効率よく  $H_2\alpha^2am\beta^2pivP$  を合成することができる。さらに  $H_2\alpha^2am\beta^2pivP$  に  $ClCO(CH_2)_7COCl$  を反応させると  $H_2Azpiv\beta\beta$  を生成したので、 $H_2\alpha^2am\beta^2pivP$  の2つのピバロイル基は  $5\beta, 15\beta$  に、そして2つのアミノ基は  $10\alpha, 20\alpha$  の構造をとっていることがわかった。 $H_4piv^2G$  の FD-Mass スペクトルが  $m/e=1876$  にピークを示し、計算値(1876)と一致した。

ポルフィリンのピロール NHプロトンの  $^1H$  NMR シグナルは、2個のポルフィリ



ン環が互いに Fig. 2-3-3 の(A)に示す face-to-face のコンホメーションをとると高磁場シフトを示すことが知られている<sup>42), 43)</sup>。H<sub>4</sub>piv<sup>2</sup>G, H<sub>4</sub>AzG および H<sub>4</sub>-Azphtのピロール NHプロトンシグナルは対応する単量体,  $\alpha^2$ -trans-H<sub>2</sub>TpivPP と H<sub>2</sub>Azval  $\beta\beta$  および H<sub>2</sub>Azph  $\beta\beta$  の値と比較して, いずれも約 0.5ppm 高磁場側へシフトしているので, 両者はface-to-face のコンホメーションをとっていると推定した。一方, H<sub>2</sub>PFD-n(n=1,3,5,7)ではこのようなシフトは見られないので, Fig. 2-3-3 の(B)のコンホメーションをとっていると推定した。

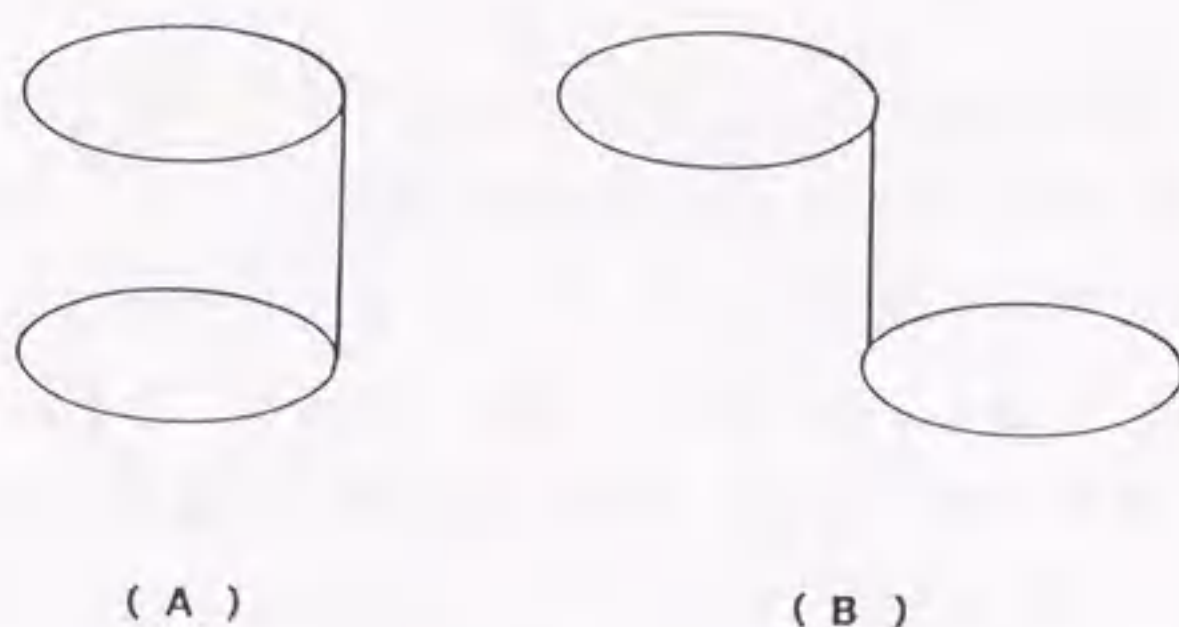


Figure 2-3-3. Configuration of porphyrin planes in dimeric porphyrins.

### 第3項 'クロスストラップ' 型ポルフィリンの合成と構造決定

FAB-Mass スペクトルより, H<sub>2</sub>AzC14 $\alpha$ と H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$  が単量体であることを確認した。H<sub>2</sub>Azam $\alpha\alpha$  と反応した ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COCl(n=14 or 18) がC 7 鎖の上に架橋していることを確認するために, H<sub>2</sub>Azam $\beta\beta$  に ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>COCl を反応させて H<sub>2</sub>AzC18 $\beta$  を合成し, さらにH<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$  をトルエン中で加熱還流すると H<sub>2</sub>AzC18 $\beta$  に異性化を起こすことを HPLC で確認した(詳細は第3章第3節で述べる)。それゆえ, H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$ と H<sub>2</sub>AzC18 $\beta$ が異性化可能であるためには Fig. 2-3-4 の(A)ではなく(B)の構造をとっていることになる。また, <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定より H<sub>2</sub>AzC14 $\alpha$  と H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$  では, もっとも高磁場に現れているシグナルはC 7 鎖の $\delta$ プロトンシグナルであることがデカップリング実験より示され, C 7 鎖の方がC 14 鎖やC 18 鎖よりポルフィリン面に近く位置していることがわかった。以上から, H<sub>2</sub>AzC14 $\alpha$  および H<sub>2</sub>AzC18 $\alpha$  が Fig. 2-3-4 の(B)の構造であると結論した。



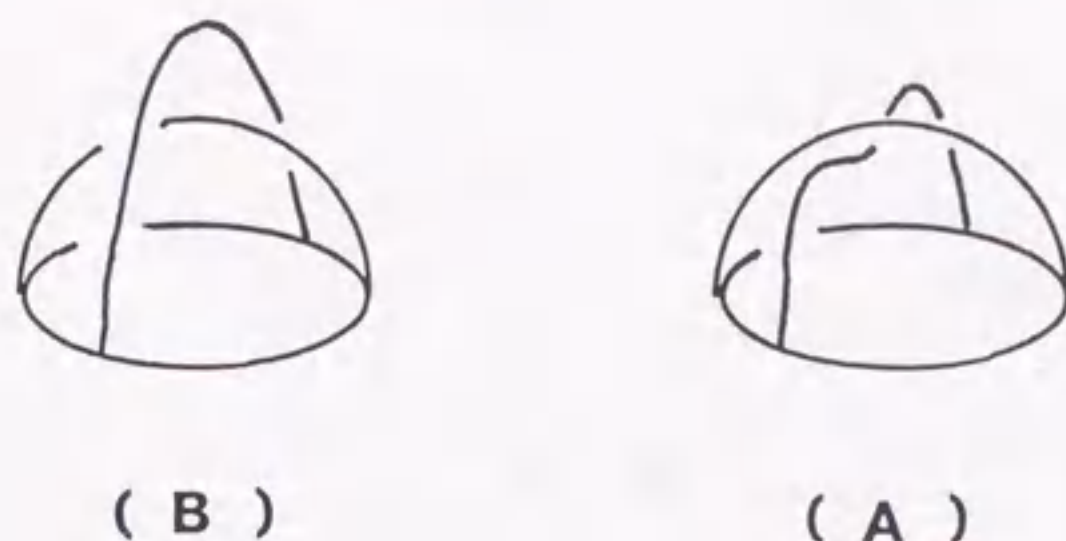
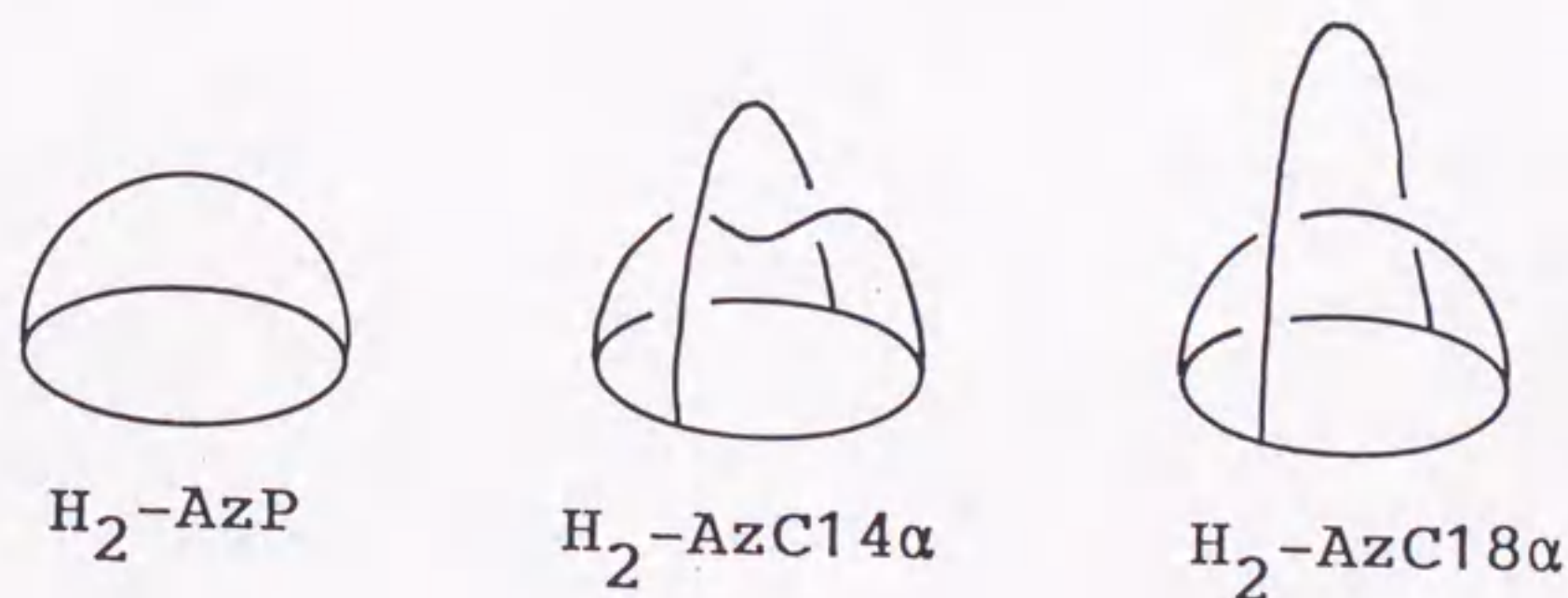


Figure 2-3-4. Geometry of C7 chain in  $H_2AzC14\alpha$  and  $H_2AzC18\alpha$ .

$H_2AzC18\alpha$  のC 7 鎖のプロトンシグナルのケミカルシフト値は  $H_2Azpiv\alpha\alpha$  の値と類似しているので、C 7 鎖が結合しているフェニル基の回転による動きがC 1 8 鎖によって制限されたため、 $H_2AzP$  のC 7 鎖のシグナルに比べ高磁場側へシフトしたと考えられる。さらに、 $H_2Azpiv\alpha\alpha$  のC 7 鎖を  $-NHCO(CH_2)_6CONH-$  に置換したポルフィリンの鉄(II)錯体の5配位 1-MeIm 付加錯体の結晶解析の結果<sup>44)</sup>もこの考えを支持するものである。一方、 $H_2AzC14\alpha$  では  $H_2AzP$  と比較して、 $\delta$  プロトンの他に  $\gamma$  プロトンも高磁場シフトしている。これは  $\delta$  と  $\gamma$  プロトンがポルフィリン面に接近したことによるものであろう。CPKモデルによる考察では、C 1 8 鎖はC 7 鎖の上 約  $2.8\text{\AA}$  に位置するのに対して、C 1 4 鎖はC 7 鎖と接触していることが示唆された。このため、 $H_2AzC14\alpha$  でのC 7 鎖のプロトンシグナルの高磁場側へのシフトは、次に示すようにC 1 4 鎖との立体反発でC 7 鎖が押しつぶされ、 $\delta$  と  $\gamma$  プロトンがポルフィリン面に接近したことによると推定した。









### 第3章 錯体の合成と構造

この章では金属錯体の合成法を第1節で、第2節では金属錯体においてポルフィリンの立体修飾部分の構造が保持されているのか、また金属錯体の配位状態について述べる。第3節では、溶液内でのポルフィリンの立体修飾部分の構造に関して温度変化にともなう動的挙動について考察する。

#### 第1節 錯体の合成

##### 第1項 コバルト(II)ポルフィリン錯体の合成

コバルト(II)ポルフィリン錯体の合成は以下に示す2通りの方法を使用した。

(A) 法: ポルフィリン(0.1 mmol)を 50 mL のテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、窒素を通気した。この溶液に無水塩化コバルト(II)(0.3 mmol)と 2,6-ジメチルピリジン(0.3 mL)を加え、50 °C で約 1 時間反応させた。反応の進行状態は UV-vis スペクトルで追跡し、ポルフィリン配位子によるスペクトルが消失した時点で反応液を濃縮乾固した。乾固物をベンゼンに溶解し、10%-NH<sub>3</sub>水で洗浄、水洗の後、ベンゼン層を無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮した。濃縮した液をアルミナカラム(アルミナ, ca. 200 mesh, 2φ x 20 cm)を用い、ベンゼン-THF (9:1 v/v)で生成物を溶出した。生成したコバルト(II)ポルフィリン錯体をベンゼン-ヘキサンから再結晶した。

(B) 法: ポルフィリン(0.1 mmol)を 50 mL の酢酸に溶解し、窒素を通気した。この溶液に酢酸コバルト(II)(0.3 mmol)と酢酸ナトリウム(0.5 g)を加え、50 °C で約 1 時間反応させた。反応の進行状態は UV-vis スペクトルで追跡し、ポルフィリン配位子によるスペクトルが消失した時点で反応液を濃縮乾固した。乾固物をベンゼンに溶解し、10%-NH<sub>3</sub>水で洗浄、水洗の後、ベンゼン層を無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮した。濃縮した液をアルミナカラム(2φ x 20 cm)にのせ、ベンゼン-THF(9:1 v/v)で生成物を溶出した。生成したコバルト(II)ポルフィリン錯体をベンゼン-ヘキサンから再結晶した。なお、Co<sub>2</sub>(AzG), Co(Az2) および Co(Az2) はクロロホルム-ヘキサンから再結晶した。

(A) 法で合成した錯体は、Co<sub>2</sub>(PFD-n) (n=1,3,5,7), Co<sub>2</sub>(α<sup>2</sup>pivG), Co(Azpiv-



$\alpha\alpha$ ), Co(Azpiv $\alpha\beta$ ), Co(Azpiv $\beta\beta$ ), Co(Azval $\alpha\alpha$ ), Co(Azval $\alpha\beta$ ), Co(Azval $\beta\beta$ ), Co(AzP) である。

(B) 法で合成した錯体は, Co<sub>2</sub>(AzG), Co(Az2), Co(Depiv $\beta\beta$ ), Co(Deval $\beta\beta$ ), Co(De2), Co(AzC14 $\alpha$ ) である。

Co( $\alpha^2$ -trans-TpivPP)と Co( $\alpha^3$ -TpivPP) は文献に記載の方法<sup>45)</sup>で合成した。元素分析の結果を Table 3-1-1 に示す。

Table 3-1-1. Elemental Analysis for Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	C	H	N(%)
Co <sub>2</sub> (PFD-1)	70.68(71.38)	5.52(5.54)	10.41(11.01)
Co <sub>2</sub> (PFD-3)	71.30(71.57)	5.61(5.66)	10.70(10.86)
Co <sub>2</sub> (PFD-5)	71.09(71.76)	5.69(5.78)	10.57(10.71)
Co <sub>2</sub> (PFD-7)	71.50(71.94)	5.83(5.89)	10.29(10.57)
Co <sub>2</sub> ( $\alpha^2$ pivG)	69.99(71.15)	5.03(5.26)	10.99(11.25)
Co <sub>2</sub> (AzG)·1.5CHCl <sub>3</sub>	65.89(65.98)	5.41(5.20)	10.60(10.23)
Co(AzP)	74.99(74.55)	5.40(4.96)	9.99(9.84)
Co(Azval $\alpha\alpha$ )	71.92(71.92)	5.75(5.75)	10.82(10.65)
Co(Azval $\alpha\beta$ )	71.43(71.92)	5.73(5.75)	11.17(10.65)
Co(Azval $\beta\beta$ )	71.04(71.92)	5.76(5.75)	10.49(10.65)
Co(Azpiv $\alpha\alpha$ )	70.85(71.92)	5.84(5.75)	10.24(10.65)
Co(Azpiv $\alpha\beta$ )	71.23(71.92)	5.53(5.75)	10.01(10.65)
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	72.40(71.92)	5.87(5.75)	10.55(10.65)
Co(Az2)·0.5CHCl <sub>3</sub>	68.58(68.51)	5.41(5.20)	10.60(10.23)
Co(Depiv $\beta\beta$ )	71.58(72.45)	6.09(6.08)	10.00(10.24)
Co(Deval $\beta\beta$ )	71.58(72.45)	5.83(6.08)	9.73(10.24)
Co(De2)	72.90(72.91)	6.12(6.12)	10.02(10.00)
Co(AzC14 $\alpha$ )	72.40(73.06)	5.78(6.22)	9.70(9.88)

<sup>a</sup>Calculated values are in parentheses.

## 第2項 鉄(III)ポルフィリン錯体の合成

ポルフィリン(0.1mmol)を 50 mL の酢酸に溶解し, 窒素を通気した。この溶液に臭化鉄(II)(0.3 mmol)と酢酸ナトリウム(0.5 g)を加え, 50 °Cで約 1時間反応させる。反応の進行状態は UV-vis スペクトルで追跡し, ポルフィリン配位子によるス



ペクトルが消失した時点で反応液を濃縮乾固した。乾固物をクロロホルムに溶解し、10%-NH<sub>3</sub>水で洗浄、水洗の後、クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮した。濃縮した液をシリカゲルカラム(2φ x 20 cm)にのせ、クロロホルム-メタノール(99:1 v/v)で生成物を溶出した。溶離した鉄(III)ポルフィリン錯体を乾固した後、少量のクロロホルムに溶解した。この液に濃臭化水素酸を数滴加え、約20分攪はんした。クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した後、ヘキサンを加え結晶化した。元素分析の結果を Table 3-1-2 に示す。

Table 3-1-2. Elemental Analysis for Fe(III)porphyrins<sup>a</sup>

	C	H	N(%)
Fe(AzP)Br	68.31(68.40)	4.40(4.55)	8.76(9.03)
Fe(Azval β β)Br	66.11(67.02)	4.82(5.36)	10.15(9.93)
Fe(Azpiv β β)Br·0.5CHCl <sub>3</sub>	63.50(64.16)	4.96(5.13)	9.29(9.43)
Fe(AzCl4 α)Br·CHCl <sub>3</sub>	63.30(63.19)	5.47(5.38)	8.74(8.42)
Fe(AzCl8 α)Br·CHCl <sub>3</sub>	64.38(64.10)	6.04(5.74)	8.03(8.08)

<sup>a</sup>Calculated values are in parentheses.

### 第3項 亜鉛(II)ポルフィリン錯体の合成

(A) ポルフィリン(0.1 mmol)をメタノール(50 mg)に溶解し、窒素を通気した。この溶液に酢酸亜鉛(0.3 mmol)と酢酸ナトリウム(0.5 g)を加え、50 °Cで約1時間反応させた。反応の進行状態は UV-vis スペクトルで追跡し、ポルフィリン配位子によるスペクトルが消失した時点で反応液を濃縮乾固した。乾固物をジクロロメタンに溶解し、10%-NH<sub>3</sub>水で洗浄し、水洗の後、ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮した。濃縮した液をシリカゲルカラム(3φ x 20 cm)にのせ、ジクロロメタン-エーテル(4:1 v/v)で生成物を溶出した。生成した亜鉛(II)ポルフィリン錯体をジクロロメタン-ヘキサンから結晶化した。この方法で Zn(Azval β β), Zn(Azpiv β β)と Zn(Azph β β) を合成した。



(B) ポルフィリン(0.1 mmol)を 50 mL の酢酸に溶解し窒素を通気した。この溶液に酢酸亜鉛(0.3 mmol)と酢酸ナトリウム(0.5 g)を加え, 70 °C で約1 時間反応させた。反応の進行状態は UV-vis スペクトルで追跡し, ポルフィリン配位子によるスペクトルが消失した時点で反応液を濃縮乾固した。乾固物をクロロホルムに溶解し, 10%-NH<sub>3</sub>水 で洗浄し, 水洗の後, クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで脱水, 濃縮乾固した。生成した亜鉛(II)ポルフィリン錯体をシリカゲルカラムクロマトグラフ法で精製した後, クロロホルム-ヘキサンないしメタノールから結晶化した。この方法で Zn(AzP), Zn(Az2), Zn(Azph β β), Zn(AzC14 α), Zn(AzC-18 α), Zn(AzC18 β), Zn<sub>2</sub>(AzG), Zn<sub>2</sub>(α<sup>2</sup>pivG) および Zn<sub>2</sub>(Azpht) を合成した。元素分析の結果を Table 3-1-3 に示す。

Table 3-1-3. Elemental Analysis for Zn(II)porphyrins<sup>a</sup>

	C	H	N(%)
Zn <sub>2</sub> (α <sup>2</sup> pivG)·2H <sub>2</sub> O	69.19(69.58)	5.15(5.15)	10.99(11.00)
Zn <sub>2</sub> (AzG)	71.26(70.62)	5.08(4.90)	11.53(11.36)
Zn <sub>2</sub> (Azpht)·CHCl <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	67.55(67.82)	4.39(4.40)	10.53(10.29)
Zn(AzP)·CH <sub>3</sub> OH·0.5CHCl <sub>3</sub>	68.62(68.76)	4.70(4.92)	8.73(8.83)
Zn(Azval β β)·2H <sub>2</sub> O	69.38(69.71)	5.55(5.39)	10.27(10.28)
Zn(Azpiv β β)·3H <sub>2</sub> O	68.38(68.52)	5.27(5.47)	9.99(10.13)
Zn(Azph β β)·H <sub>2</sub> O	71.98(71.94)	5.05(5.05)	9.96(10.02)
Zn(Az2)·H <sub>2</sub> O	70.12(70.21)	5.37(5.51)	10.52(10.57)
Zn(AzC14 α)·H <sub>2</sub> O	72.09(72.65)	6.24(6.19)	9.74(9.82)
Zn(AzC18 α)·H <sub>2</sub> O	72.00(72.17)	6.75(6.64)	9.10(9.22)
Zn(AzC18 β)·H <sub>2</sub> O	71.93(72.17)	6.44(6.64)	9.30(9.22)

<sup>a</sup>Calculated values are in parentheses.



## 第2節 錯体の構造

この節では、ポルフィリン配位子が金属錯体を合成した過程で異性化していないことの確認、および金属ポルフィリン錯体の配位環境について述べる。

実験の部 UV-vis スペクトルの測定には HITACHI 340 型分光光度計を使用し、測定溶媒は安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを使用した。試料濃度は約  $10\mu\text{M}$  で、10mmと 1mmの光路長の石英セルを使用した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定には JEOLGSX-400 スペクトロメーターを使用した。試料濃度は約 3mM で、5mmφの試料管で測定した。観測幅は通常 8000Hzで、積算回数は約 250回であった。測定溶媒はクロロホルム- $d_1$ を、基準物質としてはテトラメチルシラン(TMS)を用いた。

コバルト(II)ポルフィリン錯体の脱金属化：数 mg のコバルト(II)ポルフィリン錯体を濃硫酸(2 mL)に加えると数分で脱金属化した。氷浴中、この液に希アンモニア水を徐々に加え、中和した。脱金属化したポルフィリンをクロロホルムで抽出したのち、シリカゲル薄層クロマトグラフィーで対応するポルフィリン配位子と比較することによって、異性化の有無を調べた。

### 第1項 コバルト(II)ポルフィリン錯体の構造

合成したコバルト(II)ポルフィリン錯体を脱金属化し、脱金属化したポルフィリンを対応するポルフィリン配位子とシリカゲル薄層クロマトグラフィーで比較した。その結果、ポルフィリンには異性化が認められなかったことから、コバルト(II)錯体を合成する際にポルフィリン配位子は異性化していないことが確認された。

つぎに錯体の配位環境について述べる。コバルト(II)ポルフィリン錯体の UV-vis スペクトルデータを Table 3-2-1 に示すが、いずれも 4 配位コバルト(II)ポルフィリン錯体に特有のスペクトルを示すことから<sup>46), 47)</sup>、ポルフィリンのアミド基はコバルトには配位せず、4 配位平面錯体であることが判明した。



Table 3-2-1. UV-vis Spectra for Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

Co <sub>2</sub> (PFD-1)	410(45)	527(2.8)	560(sh)
Co <sub>2</sub> (PFD-3)	411(35)	527(2.3)	560(sh)
Co <sub>2</sub> (PFD-5)	410(40)	527(2.5)	560(sh)
Co <sub>2</sub> (PFD-7)	410(38)	527(2.4)	560(sh)
Co <sub>2</sub> ( $\alpha^2$ pivG)	410(41)	527(2.7)	560(sh)
Co <sub>2</sub> (AzG)	410(28)	527(2.0)	550(sh)
Co(AzP)	411(21)	528(1.3)	560(sh)
Co(Azval $\alpha$ $\alpha$ )	410(24)	528(1.4)	550(sh)
Co(Azval $\alpha$ $\beta$ )	410(21)	528(1.3)	560(sh)
Co(Azval $\beta$ $\beta$ )	412(25)	528(1.5)	560(sh)
Co(Azpiv $\alpha$ $\alpha$ )	409(25)	528(1.5)	560(sh)
Co(Azpiv $\alpha$ $\beta$ )	409(25)	526(1.5)	560(sh)
Co(Azpiv $\beta$ $\beta$ )	410(23)	528(1.3)	560(sh)
Co(Az2)	411(21)	530(1.3)	560(sh)
Co(Depiv $\beta$ $\beta$ )	410(28)	529(1.8)	560(sh)
Co(Deval $\beta$ $\beta$ )	410(28)	527(1.8)	560(sh)
Co(De2)	411(28)	526(1.7)	560(sh)
Co(AzCl4 $\alpha$ )	409(28)	524(1.6)	555(sh)

<sup>a</sup>In CHCl<sub>3</sub> at 25 °C. Absorption maxima(in nm) and molar absorption coefficient,  $\epsilon$  (in parentheses, in  $\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

## 第2項 鉄ポルフィリン錯体の構造

鉄(II)ポルフィリン錯体は、それらの O<sub>2</sub>および CO錯体が反磁性であるので、これらの O<sub>2</sub>および CO錯体の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (詳細は第5章で述べる) 測定の結果から、鉄(II)錯体内のポルフィリンが異性化していないことが判明した。それゆえ、鉄(III)錯体を合成する際に、ポルフィリンが異性化していないことが確認できた。

鉄(III)錯体の UV-vis スペクトルデータ (Table 3-2-2)から、鉄(III)ポルフィリンに Br がさらに配位した5配位錯体<sup>48), 49)</sup>であることが明らかになった。

Table 3-2-2. UV-vis Spectra for Fe(III)porphyrins<sup>a</sup>

Fe(AzP)Br	420(8.1)	515(1.3)	584(0.29)	668(0.20)	695(0.26)
Fe(Azval $\beta$ $\beta$ )Br	421(8.9)	513(1.4)	584(0.37)	656(0.31)	684(0.30)
Fe(Azpiv $\beta$ $\beta$ )Br	421(8.6)	512(1.4)	583(0.35)	658(0.31)	684(0.31)
Fe(AzCl4 $\alpha$ )Br	419(8.9)	510(1.4)	580(0.36)	652(0.35)	680(0.35)
Fe(AzCl8 $\alpha$ )Br	420(8.4)	515(1.3)	584(0.32)	664(0.35)	690(0.35)

<sup>a</sup>In CHCl<sub>3</sub> at 25 °C. Absorption maxima(in nm) and molar absorption coefficient,  $\epsilon$  (in parentheses, in  $\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).



### 第3項 亜鉛(II)ポルフィリン錯体の構造

亜鉛(II)ポルフィリン錯体は反磁性であるため、それらの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルはポルフィリン配位子のスペクトルと比較検討することができる。Table 3-2-3 から Table 3-2-5 に示すように、亜鉛(II)ポルフィリンの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  と  $\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$  を除き (本章第4節で述べる)、ポルフィリン配位子のスペクトルとほとんど相違がみられないことから、鉄(II)およびコバルト(II)錯体の場合と同様に、ポルフィリンが異性化していないことを確認した。なお、フェニルのプロトンシグナルを同定するにあたり、アミド基の隣のプロトンが最も低磁場シフトする<sup>50), 51)</sup>と仮定した。

Table 3-2-3.  $^1\text{H}$  NMR Data for  $\text{Zn(II)porphyrins}^a$

	$\text{Zn(AzP)}$	$\text{Zn(Azval } \beta \beta)$	$\text{Zn(Azpiv } \beta \beta)$	$\text{Zn(Az2)}$	$\text{Zn(Azph } \beta \beta)$
$\delta$	-2.65	-2.62	-2.70	-2.41	-2.64
$\gamma$	-0.50	-0.53	-0.53	-0.46	-0.54
$\beta$	-1.36	-1.36	-1.38	-1.18	-1.36
$\alpha$	+1.17	+1.10	+1.18	+1.19	+1.11
amide	6.05	5.94 6.51	5.97 7.20	5.98	5.95 7.52
3	8.43	8.37	8.40	8.41	8.32
4	7.66	7.66	7.68	7.70	7.63
5	7.84	7.84	7.87	7.87	7.82
6	8.37	8.27	8.35	8.34	8.11
2'	8.12	8.04	8.00	-	8.27
3'	7.8	7.55	7.56	-	7.52
4'	7.75	7.82	7.85	-	7.87
5'	7.8	8.52	8.77	-	8.76
6'	8.25	-	-	-	-
pyrrole	9.00 8.91	8.91	8.99 8.94	8.98	8.90 8.97
fence	-	0.07 0.43 0.62 1.10	+0.19	-	6.40 6.74

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) in  $\text{CDCl}_3$  at  $24^\circ\text{C}$ . For the labelling system, see Fig. 3-2-1.



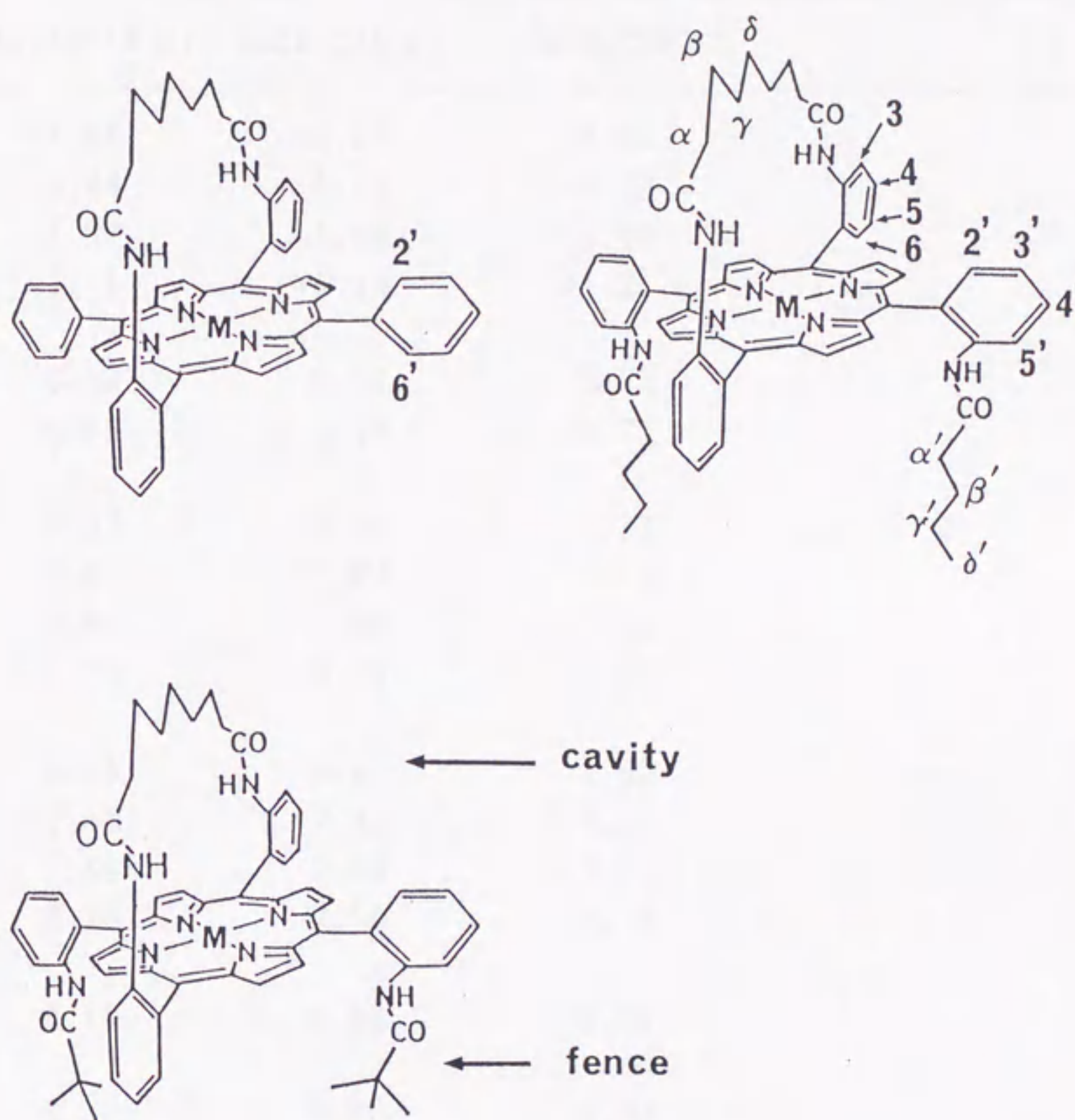


Figure 3-2-1. 'Jellyfish' type porphyrins and labelling scheme.



Table 3-2-4.  $^1\text{H}$  NMR Data for Zn(II)porphyrins<sup>a</sup>

	Zn(AzC14 $\alpha$ )	Zn(AzC18 $\alpha$ )	Zn(AzC18 $\beta$ )
$\delta$	-3.84	-3.27	-2.65
$\gamma$	-1.46	-1.16	-0.55
$\beta$	-1.67	-1.65	-1.44
$\alpha$	+1.11	+1.14	+1.21
amide	6.39 6.65	6.30 6.98	5.97 6.72
3	8.32	8.35	8.38
4	7.67	7.67	7.64
5	7.84	7.86	7.82
6	8.16	8.24	8.38
3	8.65	8.64	8.67
4	7.48	7.43	7.52
5	7.84	7.83	7.64
6	8.16	7.90	8.15
pyrrole	8.88	8.88	8.88
methylenec	0.56 0.63 0.8 1.02 1.16	0.36 0.87 0.94 1.19	0.62 0.78 0.84 0.91 0.98

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) in  $\text{CDCl}_3$  at 24° C. For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Signals were not assigned. <sup>c</sup>Protons in  $-(\text{CH}_2)_n-$ ,  $n=14$  or 18.



Table 3-2-5.  $^1\text{H}$  NMR Data for  $\text{Zn(II)porphyrins}^a$ 

	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$	$\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$	$\text{Zn}_2(\text{AzG})$
$\delta$	-2.74	-	-2.98, -2.73
$\gamma$	-0.61	-	-0.60, -0.81
$\beta$	-1.45	-	-1.62, -1.32
$\alpha$	+1.10	-	+1.04, +0.90
amide	5.82 6.65	6.37 6.87	5.64 6.89, 8.98
3	8.28	8.50, b	8.49, 7.91
4	7.68	7.62, 7.54	7.67, 7.60
5	7.80	7.89, 7.61	7.90, 7.69
6	8.06	8.23, 5.94	8.24, 5.97
2'	8.59	b, b	b, b
3'	7.36	7.26, b	7.36, 7.90
4'	7.95	b, b	7.67, 7.67
5'	8.1	b, b	8.03, 8.38
pyrrole	8.82 8.91	9.03 8.72, 8.50 8.39, 8.17 7.78, 7.62	9.00 8.72, 8.65 8.38, 8.16 7.68, 7.58
linking <sup>c</sup>	5.6 5.8	-1.50, -0.52 +0.71, +1.48 +1.89	-1.47, -0.47 +0.69, +1.43 +1.90
fence		-0.25	

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) in  $\text{CDCl}_3$  at  $24^\circ\text{C}$ . For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Signals were not assigned. <sup>c</sup>Protons in linking  $-(\text{CH}_2)_3-$  or phenyl.



亜鉛(II)錯体の UV-vis スペクトルデータを Table 3-2-6 に示す。亜鉛(II)錯体の UV-vis スペクトルデータは、 $\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$ と  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ を除き、meso-tetraphenylporphyrinatozinc(II),  $\text{Zn}(\text{TPP})$ の値<sup>52)</sup>とほぼ一致したので、4配位平面亜鉛(II)ポルフィリン錯体であることが確認された。

Table 3-2-6. UV-vis Spectra for  $\text{Zn}(\text{II})$ porphyrins<sup>a</sup>

				$\beta$ band	$\alpha$ band
$\text{Zn}(\text{AzP})$	400(4.2)	420(47)	510(0.40)	546(1.9)	582(0.37)
$\text{Zn}(\text{Azval } \beta \beta)$	400(6.0)	421(63)	510(0.35)	546(2.8)	582(0.27)
$\text{Zn}(\text{Azpiv } \beta \beta)$	400(9.7)	421(90)	510(0.61)	547(4.2)	582(0.48)
$\text{Zn}(\text{Azph } \beta \beta)$	400(2.6)	422(47)	510(0.41)	547(2.3)	585(0.41)
$\text{Zn}(\text{Az2})$	400(4.6)	421(48)	510(0.30)	546(2.3)	582(0.26)
$\text{Zn}(\text{AzC14 } \alpha)$	400(5.9)	419(59)	510(0.33)	546(2.4)	580(0.26)
$\text{Zn}(\text{AzC18 } \alpha)$	400(5.6)	419(56)	510(0.34)	546(2.5)	580(0.28)
$\text{Zn}(\text{AzC18 } \beta)$	400(5.1)	420(53)	510(0.33)	546(2.4)	580(0.25)
$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$		419(53)	515(0.5)	550(2.6)	584(0.45)
		430(10, sh)			
$\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$	400(sh)	421(84)	519(0.62)	556(3.9)	595(0.74)
		435(23)			
$\text{Zn}_2(\text{AzG})$	400(6, sh)	421(70)	518(0.59)	556(3.8)	593(0.62)
		434(19)			625(0.18)

<sup>a</sup>In  $\text{CHCl}_3$  at 25 °C. Absorption maxima(in nm) and molar absorption coefficient,  $\epsilon$  (in parentheses, in  $\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).



### 第3節 メソ位のフェニル基に導入した super structures の異性化について

テトラフェニルポルフィリン誘導体から種々の super structures をもつ Mb モデル化合物を合成し得るのは、フェニル基に置換基を導入できることの他に、このフェニル基がポルフィリン平面に対して角度を持っているためである。このフェニル基は温度の上昇に伴って、メソ位の炭素との結合を軸にしての回転が可能であり、フェニル基に置換基があるポルフィリンについての異性化速度を算出した報告はある<sup>53)-63)</sup>。しかしながら、テトラフェニルポルフィリンについて、そのフェニル基はポルフィリン面に対して対称であるため回転している証拠を検出する手段がなかった。本研究で使用したポルフィリンはすべてテトラフェニルポルフィリンの誘導体であり、それゆえ、メソ位のフェニル基の溶液内での挙動を検討することは重要である。

**実験の部** 5配位亜鉛(II)ポルフィリン錯体の温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定方法は、亜鉛(II)ポルフィリン錯体を試料管に入れ、溶媒を加えて溶解または懸濁させた。この液に、塩基を加えた。亜鉛(II)ポルフィリン錯体の濃度は約 3 mM、塩基の濃度は約 0.05 Mとした。温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定には、JEOL 恒温制御装置を使用し JEOL-GSX-400 スペクトロメーターを用いた。各試料は測定する前、15分間スペクトロメーター内に保ち、恒温とした後、測定した。測定溶媒は、トルエン- $d_8$ とクロロホルム- $d_1$ を使用した。

$\text{H}_2\text{AzC14}\alpha$ 、 $\text{H}_2\text{AzC18}\alpha$ 、 $\text{Zn}(\text{AzC14}\alpha)$  および  $\text{Zn}(\text{AzC18}\alpha)$  の熱異性化反応の実験方法は以下に示す： アルゴン雰囲気の下で溶媒 50 mLを、恒温槽中（タバイ社製、高温油槽 LTZ-112型）で一定温度( $110 \pm 3^\circ\text{C}$ )に保った。この溶液にポルフィリンないし亜鉛(II)ポルフィリン錯体を加えた。溶液は一定時間後に取り出し、室温に冷却した後、高速液体クロマトグラフィーで分離定量した： ポンプ、日立社製 655A-11；カラム、コスモシール 5C18,  $4.6\phi \times 150\text{mm}$ ；移動層、メタノール；流速、1 mL/min；検出器、日立波長可変流動光度計；検出波長、410 nm。異性化速度は、ポルフィリンないし亜鉛(II)ポルフィリン錯体の濃度の経時変化をコンピューターシミュレーションにより求めた(Table 3-3-1)。



Table 3-3-1. The Rates for the Isomerization between the  $\alpha$  Isomers and the  $\beta$  Isomers<sup>a</sup>

$$\alpha \text{ isomer} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \beta \text{ isomer}$$

solvent				
toluene		pyridine		
	$k_1,$	$k_2$	$k_1,$	$k_2$
H <sub>2</sub> AzC14 $\alpha$	not isomerized <sup>b</sup>		not isomerized <sup>b</sup>	
Zn(AzC14 $\alpha$ )	not isomerized <sup>b</sup>		not isomerized <sup>b</sup>	
H <sub>2</sub> AzC18 $\alpha$	5.24 x 10 <sup>-4</sup> ,	1.61 x 10 <sup>-4</sup>	1.43 x 10 <sup>-3</sup> ,	1.36 x 10 <sup>-4</sup>
Zn(AzC18 $\alpha$ )	slow <sup>c</sup>		5.91 x 10 <sup>-4</sup> ,	1.50 x 10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> $k_1$  and  $k_2$  are in min<sup>-1</sup> at 110 °C.

<sup>b</sup>Isomerization was not detected after 6 h.

<sup>c</sup>Isomerization was too slow to be monitored.

**結果と考察** Zn(AzP)(diMeIm), Zn(Azval  $\beta\beta$ )(diMeIm) および Zn(Azpiv  $\beta\beta$ )-(diMeIm) についての温度可変 <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定の結果に基づいて, fence と C 7 鎖の構造について考察する。ところで, Zn(AzP) ではフェニル基の 2' と 6' のプロトンは C 7 鎖の存在によって非等価になり, <sup>1</sup>H NMR スペクトルで識別可能となり, フェニル基の回転に対する知見を得ることができる筈である。Fig. 3-3-1 に Zn(AzP)(diMeIm) における fence のフェニル基の 2' と 6' のプロトンシグナルの温度変化を示す。この変化は明らかにフェニル基の回転によるものであり, 融合温度は 50 °C であった。フェニル基の 2' と 6' のプロトンについての二重線のカップリング定数 ( $J$ ) とそれらの共鳴周波数の差 ( $\Delta\nu$ ) より, フェニル基の回転速度は  $(\pi/\sqrt{2}) \times \sqrt{\Delta\nu^2 + 6J^2}$  で近似でき<sup>64)</sup>, 50 °C では約 140 Hz と見積られた。また Zn(Azval  $\beta\beta$ )(diMeIm) の場合も類似の変化が現れたが, 温度の上昇と共にフェニルプロトンだけではなく, ピロールプロトンにも変化が見られた (Fig. 3-3-2)。さらに試料溶液を室温に戻すと, 元のスペクトルを示すことから,



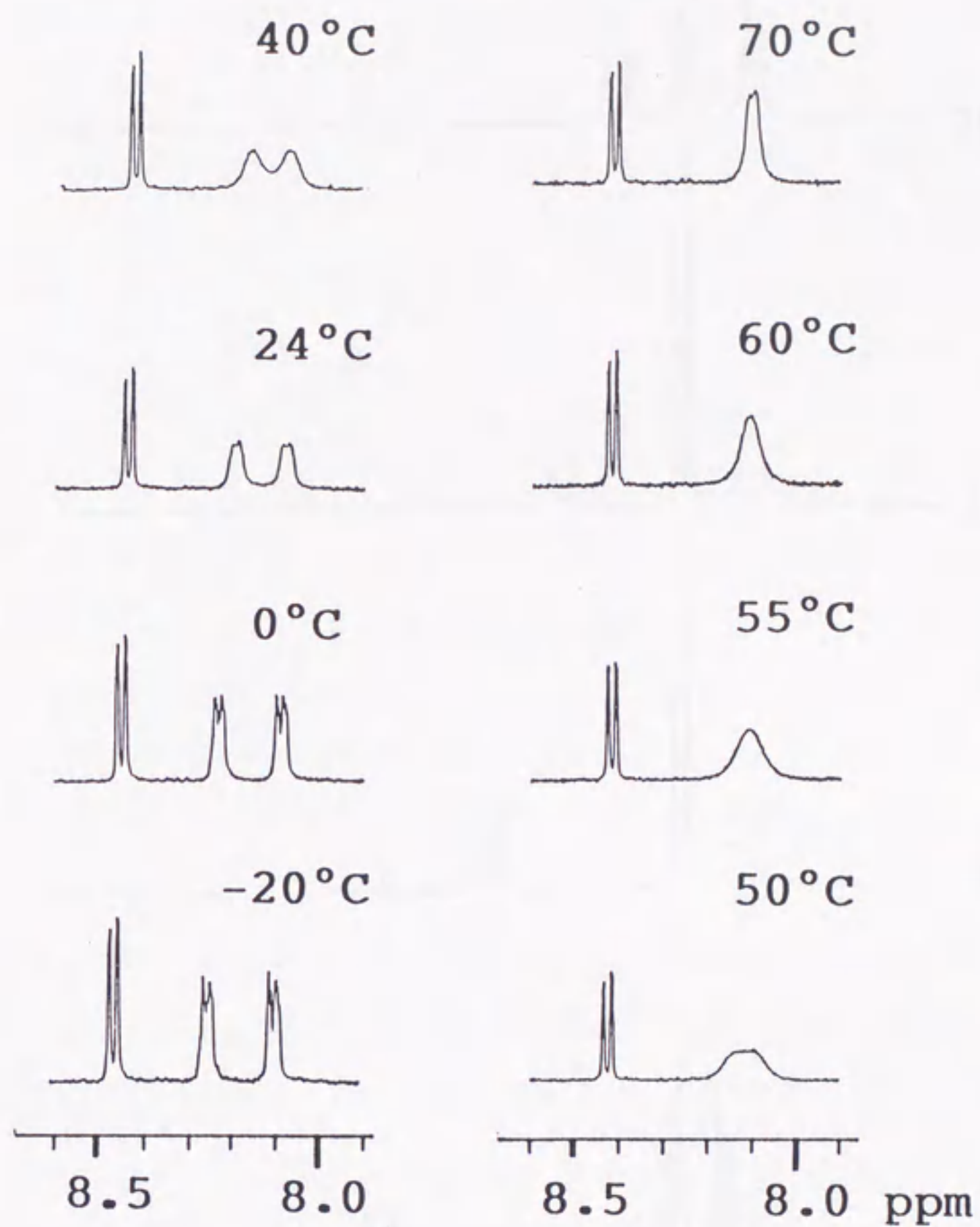


Figure 3-3-1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the 3, 2', and 6' protons of  $\text{Zn}(\text{AzP})$ , ca. 3 mM in toluene- $\text{d}_8$  containing 1,2-dimethylimidazole (0.08 M) at various temperatures.



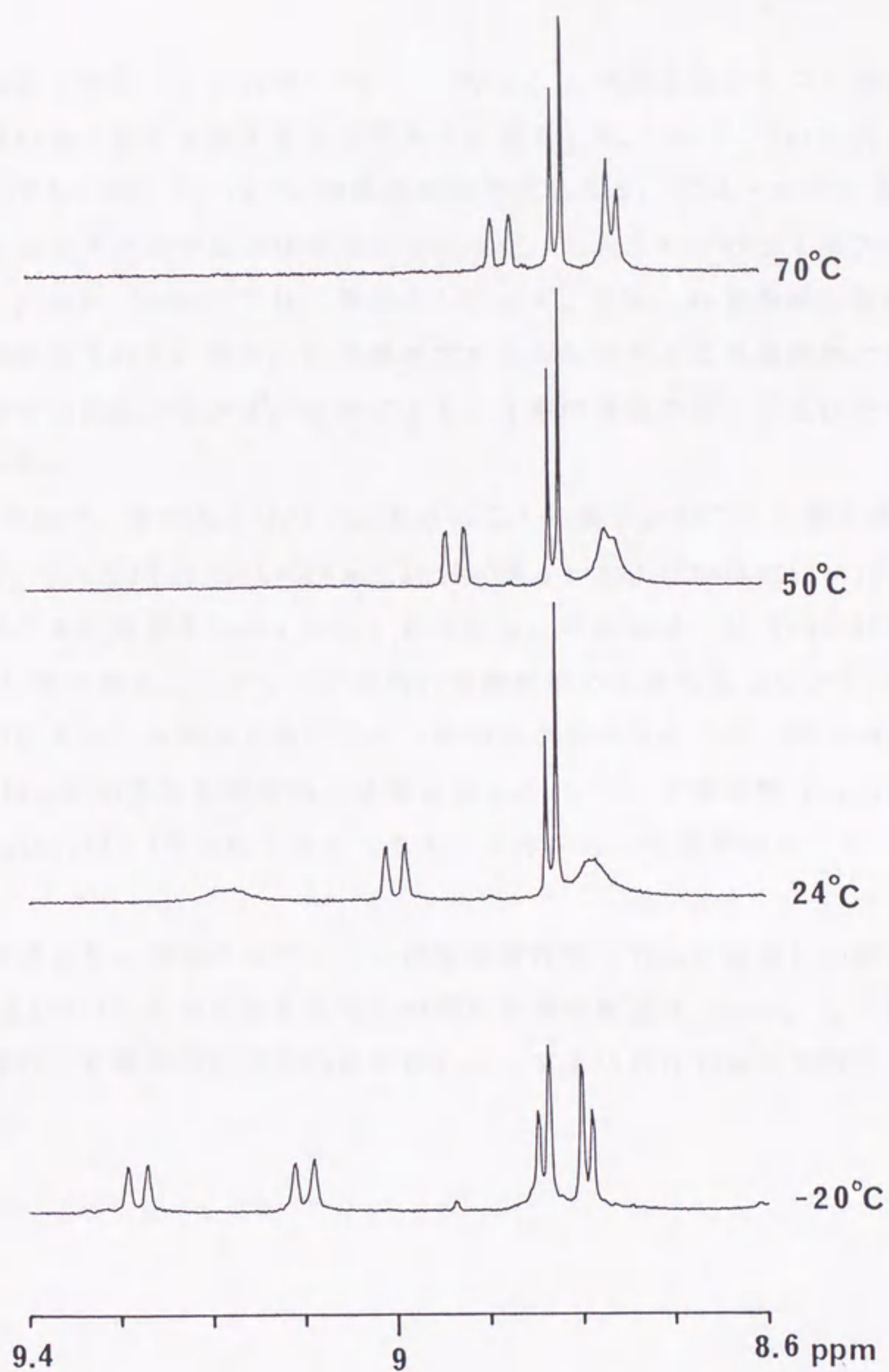


Figure 3-3-2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the 2', 5' and pyrrole protons of  $\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)$ , ca. 2.7 mM in toluene- $\text{d}_8$  containing 1,2-dimethylimidazole (0.04 M) at various temperatures.



この過程が可逆的であることがわかった。それゆえ、この過程はフェニル基のゆらぎやピロール環のゆらぎに由来するものであると推定した。一方、 $\text{Zn}(\text{Azpiv-}\beta\beta)(\text{diMeIm})$  では  $-20^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$  の温度範囲でフェニル、ピロールプロトンとも温度変化によるシグナルの変化は見られなかった。これよりピバラミドフェニル基、いわゆる 'picket fence'<sup>41)</sup> は、異性化しにくく、フェニル基のゆらぎも僅かであることが確かめられた。また、C 7 鎖のプロトンシグナルは温度変化に伴うブロードニング等の変化はみられず、温度による C 7 鎖の構造の揺らぎはほとんどないことがわかった。

'クロスストラップ' 型ポルフィリンにおける C 1 4 鎖および C 1 8 鎖の構造の異性化について、 $\text{H}_2\text{AzC14}\alpha$ 、 $\text{H}_2\text{AzC18}\alpha$ 、 $\text{Zn}(\text{AzC14}\alpha)$  および  $\text{Zn}(\text{AzC18}\alpha)$  の熱異性化反応を調べ、その結果を Table 3-3-1 に示した。その結果、1)  $\text{H}_2\text{AzC14}\alpha$  および  $\text{Zn}(\text{AzC14}\alpha)$  はトルエン、ピリジンの何れの溶媒中でも異性化しないこと、2) 異性化速度 ( $k_1$ ) はトルエン中よりもピリジン中の方が速くなること、3)  $\text{H}_2\text{AzC18}\alpha$  に比べ  $\text{Zn}(\text{AzC18}\alpha)$  の異性化速度 ( $k_1$ ) は遅くなること、4) 平衡定数 ( $k_1/k_2$ ) は  $\text{H}_2\text{AzC18}\alpha$  と  $\text{Zn}(\text{AzC18}\alpha)$  で共に 1 より大きく、 $\beta$  体の方に平衡が偏ること、が判明した。

以上の実験結果より、金属ポルフィリン錯体の諸性質 (5 配位塩基付加錯体の生成反応、 $\text{O}_2$  および  $\text{CO}$  との付加反応等) の測定の際の温度は fence, C 7 鎖, C 1 4 鎖および C 1 8 鎖の異性化反応を考慮しなくてよい  $50^\circ\text{C}$  以下で行うべきであると結論した。



#### 第4節 Zn<sub>2</sub>(AzG)の特異構造

Zn<sub>2</sub>(AzG) をクロロホルム-d<sub>1</sub>に溶解し、アルゴンガス(10 mL/min)を約 10分間通気した後、<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定したところ、C 7 鎖のプロトンシグナルは 2 組、ピロールプロトンおよびフェニルプロトンシグナルはそれぞれ 4 組現れた。さらに、2 個のポルフィリンを架橋している C 3 鎖のプロトンは H<sub>2</sub>AzG のそれらに比べ高磁場シフトしていた(Fig. 3-4-1)。またベンゼン-d<sub>6</sub> およびトルエン-d<sub>8</sub> 中での測定でも同様の結果が得られた。一方、H<sub>4</sub>AzG の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは C 7 鎖のプロトンシグナル、ピロールプロトンおよびフェニルプロトンシグナルは -60 °C から 23 °C の温度範囲で、それぞれ 1 組現れた。これは明らかに Zn<sub>2</sub>-(AzG) のそれぞれのポルフィリンにおいて、4 個のピロールおよびフェニル部分が等価ではないことを示す。そこで、4 組のピロールプロトンシグナルはポルフィリンの環電流によるシフトのために分裂したと考えて、Abraham らの double-loop model<sup>65), 66)</sup> を使用して環電流によるシフトの算出を試みた。環電流シフトへのポルフィリンの寄与は、4 個の 5 員環と 4 個の 6 員環そして 4 個のフェニル環の合計として取り扱う。Abraham らによれば環電流のループは多員環中心の上下 0.64 Å に位置するとした時、あるプロトンの環電流シフトは式 3-4-1 で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta \delta = & 17.1 \sum_{i=1}^8 \{1-3(Z_R \pm 0.64)^2 / r_{iR}^2\} / r_{iR}^3 \\ & + 19.3 \sum_{j=1}^8 \{1-3(Z_R \pm 0.64)^2 / r_{jR}^2\} / r_{jR}^3 \\ & + 27.6 \sum_{k=1}^8 \{1-3(Z_{R'} \pm 0.64)^2 / r_{kR}^2\} / r_{kR}^3 \quad \dots\dots\dots \text{式 3-4-1} \end{aligned}$$

ここで、 $Z_R, Z_{R'}$  : プロトンの各多員環の分子面の中心からの垂直方向の距離  
 $r_{iR}, r_{jR}, r_{kR}$  : プロトンと各多員環の分子面の中心との距離  
 である。

ピロールプロトンが、もう 1 個のポルフィリンによる環電流の影響がない場合のケミカルシフト値として、Zn(Azval β β) のピロールプロトンの値 (8.91ppm) を使用した。ピロールプロトンの座標は Zn(TPP) の X 線結晶解析のデータ<sup>67)</sup>を、またフェニルプロトンの座標は Co(TPP) の X 線結晶解析のデータ<sup>68)</sup>を用いた。計



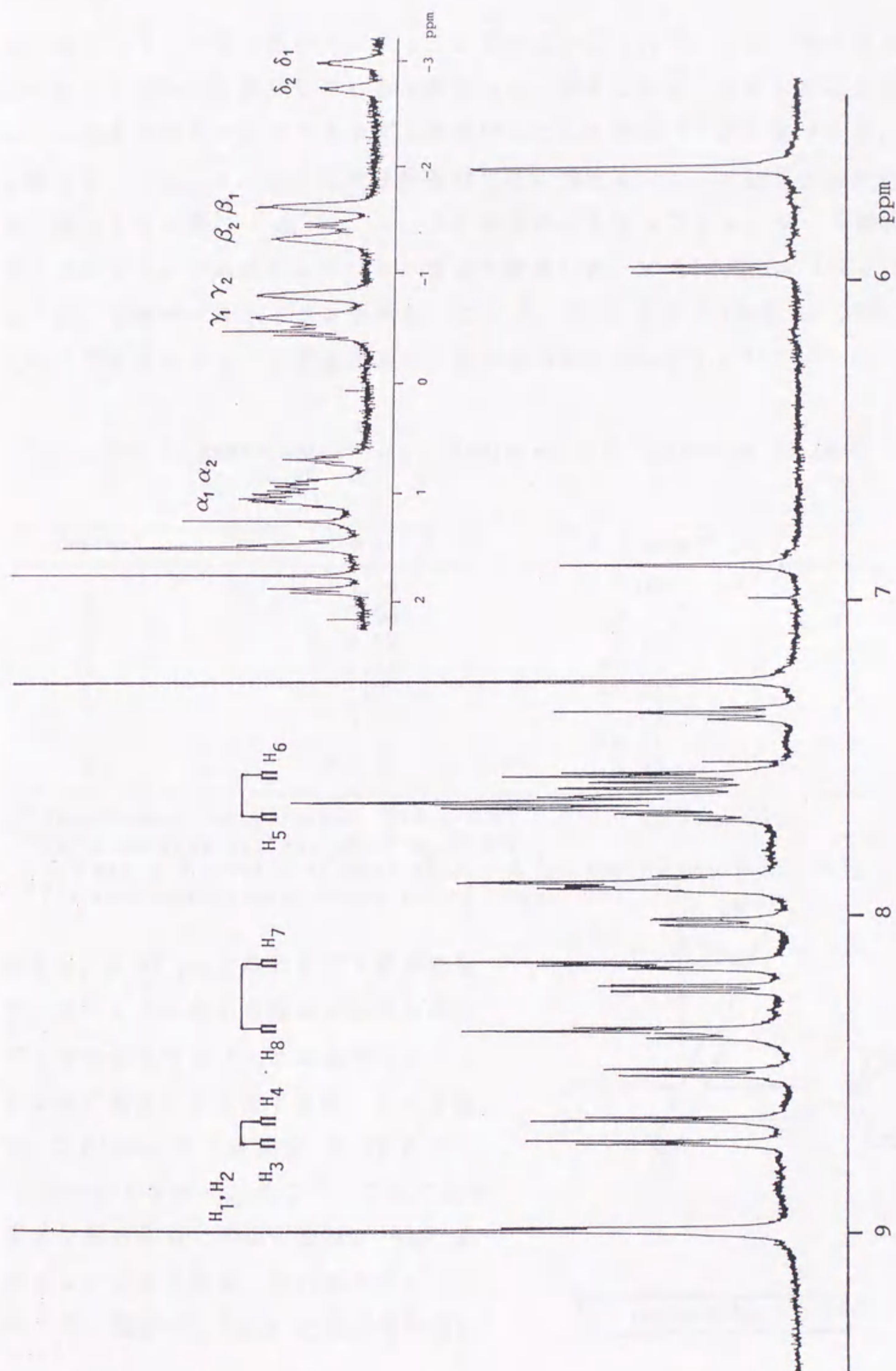


Figure 3-4-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  in  $\text{CDCl}_3$  at  $24^\circ\text{C}$ .



算にあたって、まず2個のポルフィリン面が互いに平行で、また4個のフェニル基はポルフィリン面に直交していると仮定した。計算方法は、対象となるピロールプロトンがあるポルフィリンをまずz軸を中心にして回転( $\theta$ 度)させた後、x, y, z軸方向へ(x, y, z)だけ移動させた時の環電流シフトの計算値と実測値との差が最小となる組、(x, y, z,  $\theta$ )を求めるためコンピューターで最適化した。最適化のプログラムはシンプレックス法を使用した。結果は Table 3-4-1 に示すように、2個のポルフィリン面が互いに(2.8, -0.8, 5.4 Å)移動し、36度回転していると仮定すると、実測値とよい一致がみられた(Fig. 3-4-2)。

Table 3-4-1. Experimental and Calculated  $\Delta\delta$  Values of  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  in  $\text{CDCl}_3^a$

proton <sup>b</sup>	$\Delta\delta$ exp. <sup>c</sup>	$\Delta\delta$ cald. <sup>d</sup>
1	0.09	0.08
2	0.09	0.12
3	-0.19	-0.14
4	-0.26	-0.15
5	-1.23	-1.14
6	-1.33	-1.45
7	-0.75	-0.74
8	-0.53	-0.45

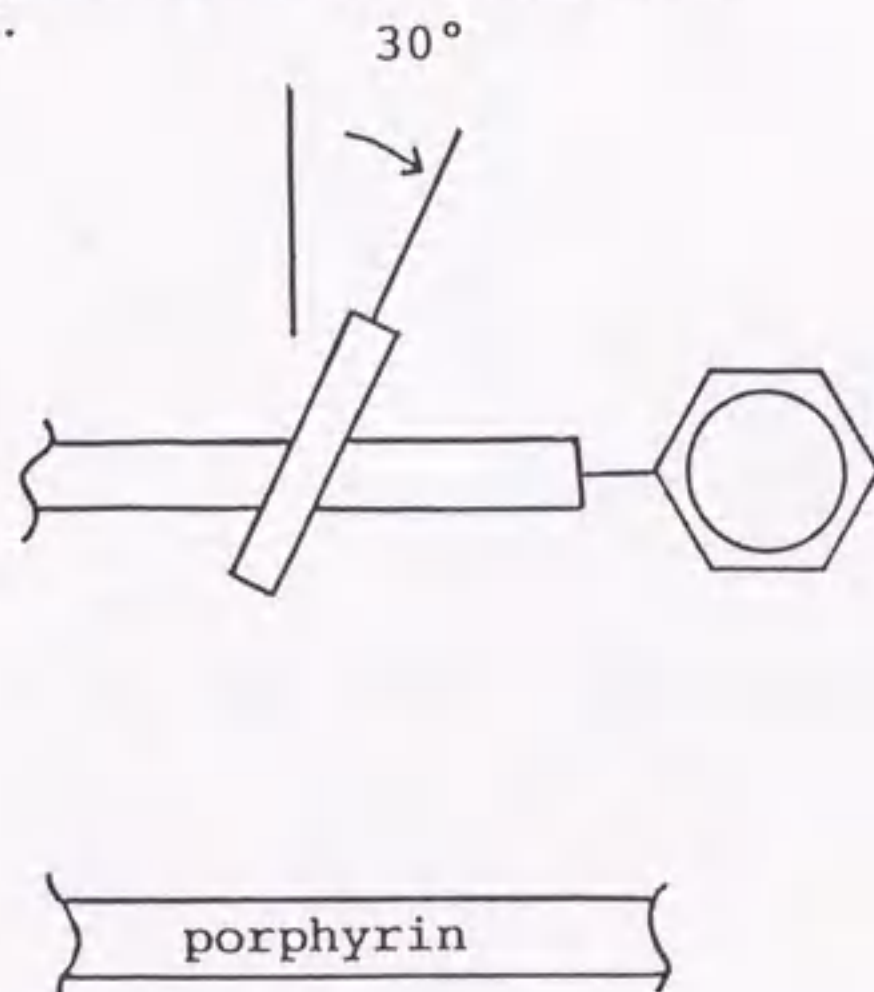
<sup>a</sup> Displacement coordinates, 2.8, -0.8, 5.4 Å, rotated 36°.

<sup>b</sup> For numbering system, see Fig. 3-4-2.

<sup>c</sup>  $\Delta\delta$  exp. =  $\delta$  (proton in  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ ) -  $\delta$  (proton in  $\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)$ ).

<sup>d</sup> The root mean square error is 0.07 ppm.

さらに、5.97 ppmに現れたC 7 鎖で架橋されたフェニル基の6位のプロトンのシグナルに対してはフェニル基がポルフィリン面に垂直だと仮定すれば、シフト値は -3.62ppmとなり実測値 (5.97-8.27 = -2.3 ppm)とずれる。そこで、フェニル基をメソ位の炭素との結合を軸に 30度 右回転していると仮定して計算すると、このシフト値は -2.13 ppm となり実測値に





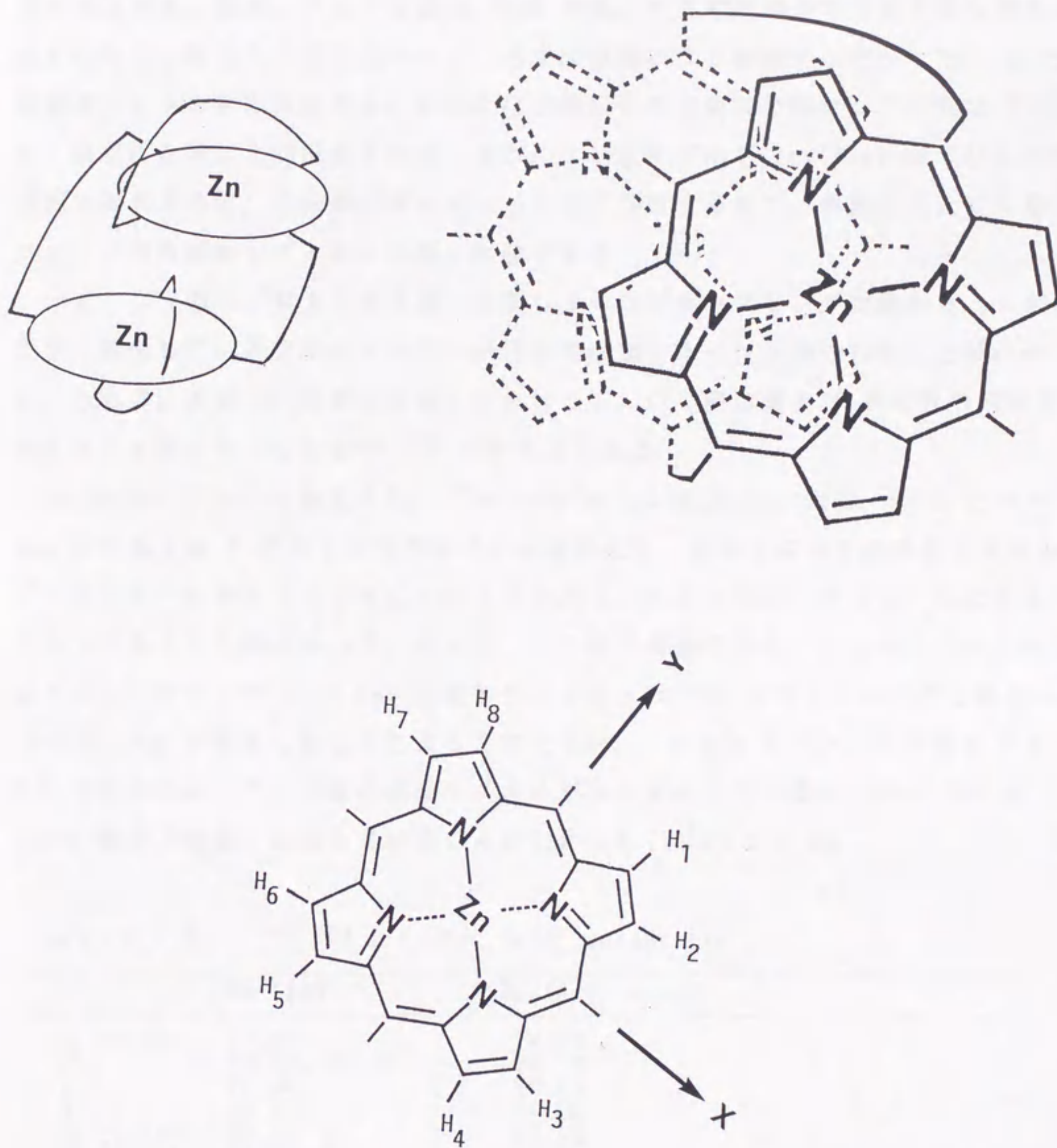


Figure 3-4-2. Twisted conformation for  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  and the labelling for pyrrole protons.



近い値となる。なお、フェニル基は 30度 回転しても環電流シフトに及ぼす効果は垂直の場合とほとんど変化ないので、再度環電流シフトを補正しなかった。以上、環電流シフトの計算結果から、 $H_2AzG$  は亜鉛錯体の形成にともなって特異な「ねじれ」構造になることが推定される。また、C P Kモデルで  $Zn_2(AzG)$  の「ねじれ」構造を再現すると、C 3 鎖はポルフィリン面に接近するので、観測されたC 3 鎖のプロトンの高磁場シフトを合理的に説明できる。

一方、C 7 鎖のプロトンが2組に分裂したのはデカップリング実験から、1 個の炭素に結合している2 個のプロトンが等価ではなくなったためであることがわかった。これは、亜鉛(II)錯体の生成にともなって、C 7 鎖の動きが NMR の時間間隔に比べて遅くなったため<sup>69), 70)</sup>だと考えられる。

$Zn_2(AzG)$  に  $D_2O$  を加えると、ピロールプロトンは 8.83, 8.80, 8.55 と 8.0 ppm にそれぞれ 4 プロトン分のシグナルを与えた。前の2本および後の2本のシグナルは互いにカップリングしていることから、それぞれ同一のピロールにあるプロトンであることがわかった。さらに、C 7 鎖で架橋されたフェニル基の6位のプロトンのシグナルが 6.10 ppm に現れた。これら<sup>1</sup>H NMR スペクトルの変化は $Zn_2(AzG)$ に  $D_2O$  が配位したことによると考えられ、<sup>13</sup>C NMR スペクトルの測定より、 $D_2O$  の添加によってC 3 鎖の炭素シグナルが主に変化していることから  $D_2O$  は fence 側から亜鉛に配位していることがわかった(Table 3-4-2)。

Table 3-4-2. <sup>13</sup>C NMR Data for Zn(II)porphyrins<sup>a</sup>

	$Zn_2(AzG)$	$Zn_2(AzG) + D_2O$
C3 chain <sup>b</sup>	17.87	18.20
β	24.23, 24.23	24.29
γ	26.40	26.40
δ	26.87	26.90
C3 chain <sup>b</sup>	29.32	29.02
C3 chain <sup>b</sup>	34.33	34.96
α	36.72, 36.61	36.65
amide <sup>c</sup>	168.53	168.77
	170.03	170.25
	170.28	
	171.48	171.83

<sup>a</sup>Chemical shifts(δ) in  $CDCl_3$  at 24° C. For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Carbons in  $-(CH_2)_3-$ . <sup>c</sup>Carbons in  $-NHCO-$ .



これらのピロールプロトンシグナルの環電流シフトを先に述べた方法で算出して、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{D}_2\text{O})_2$  の2つのポルフィリン環のコンホメーションを推定した。結果は Table 3-4-3 に示すように、2つのポルフィリン面が互いに(3.1, 4.8, 6.5 Å)移動し、34度回転していると仮定すると、実測値とよい一致がみられた。さらに、6.10 ppmに現れたC 7 鎖で架橋されたフェニル基の6位のプロトンのシグナルに対してはフェニル基をメソ位の炭素との結合を軸に40度左回転していると仮定して計算すると、シフト値は -2.17 ppm となり実測値(6.10-8.27 = -2.17 ppm)と一致した。これらより、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  は「ねじれ」構造であり、 $\text{D}_2\text{O}$  の配位にともなって新たな「ねじれ」構造を形成すると推論した。

Table 3-4-3. Experimental and Calculated  $\Delta\delta$  Values of  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{D}_2\text{O})_2$  in  $\text{CDCl}_3$ <sup>a</sup>

proton <sup>b</sup>	$\Delta\delta$ exp. <sup>c</sup>	$\Delta\delta$ calcd. <sup>d</sup>
1	-0.08	-0.02
2	-0.11	-0.03
3	-0.36	-0.35
4	-0.91	-0.86
5	-0.91	-0.84
6	-0.36	-0.37
7	-0.11	0.05
8	-0.08	0.03

<sup>a</sup> Displacement coordinates, 3.1, 4.8, 6.5 Å, rotated 34°.

<sup>b</sup> For numbering system, see Fig. 3-4-2.

<sup>c</sup>  $\Delta\delta$  exp. =  $\delta$  (proton in  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{D}_2\text{O})_2$ ) -  $\delta$  (proton in  $\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)$ ).

<sup>d</sup> The root mean square error is 0.08 ppm.

次に、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  がなぜ「ねじれ」構造をとるのかについて考察する。なお、 $\text{CDCl}_3$  中では -40~+60 °C, トルエン- $d_8$  中では +24~+80 °C の温度範囲で  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  の<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定したところ、ピロールプロトンシグナルは4組現れたので、これらの温度範囲で  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  は「ねじれ」構造をとっていることが認められた。UV-vis スペクトルデータの比較より、それぞれのバンドの波長は他の亜鉛(II)錯体に比べて長波長側にシフトしていることが示された。これは、C 3 鎖のアミド基が亜鉛と相互作用している可能性も考えられるが<sup>52), 71)</sup>,  $\text{D}_2\text{O}$  が配位しても「ねじれ」構造を形成することから、ポルフィリンが会合<sup>72)-75)</sup>し



たことによると考えられる。 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ と同じ架橋鎖で2量体化され、C7鎖の代わりに2本のピバロイル基を持つ $\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$ の $^1\text{H}$  NMR スペクトルデータは Table 3-2-5 に示したように $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ のスペクトルデータと類似している、ところで $\text{H}_4\alpha^2\text{pivG}$ のスペクトルは $\text{H}_4\text{AzG}$ のスペクトルと同様であり $\text{H}_4\alpha^2\text{pivG}$ は「ねじれ」構造をとっていないことが確認された。 $\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$ に $\text{D}_2\text{O}$ を添加するとフェニル基の6位のプロトンのシグナルは5.94ppmから6.06ppmにシフトし、ピロールプロトンは8.84, 8.81, 8.51 および7.98ppm に現れた。これらのシグナルは実験誤差の範囲内で $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{D}_2\text{O})_2$ の各々のシグナルと同じケミカルシフト値であるので、 $\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})(\text{D}_2\text{O})_2$ は $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{D}_2\text{O})_2$ と同じ「ねじれ」構造を形成することが明らかになった。それゆえ、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ が「ねじれ」構造をとるのはC7鎖が存在したためではないと結論される。これらより $\text{H}_4\text{AzG}$ や $\text{H}_4\alpha^2\text{pivG}$ では会合しないのに $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ と $\text{Zn}_2(\alpha^2\text{pivG})$ では会合し、「ねじれ」構造を形成することが明らかになった。さて、ポルフィリン間の $\pi-\pi$ 相互作用は一般に金属錯体の形成にともなって増大することが知られており<sup>76)</sup>、これが $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ が「ねじれ」構造をとる因子である可能性がある。Sanders と Hunter<sup>76)</sup>は2個のポルフィリン間の相互作用について計算を行い、Fig. 3-4-3 に示すコンホメーション((4, 4, 3.4 Å)のずれ)がエネルギー的に安定であることを示している。

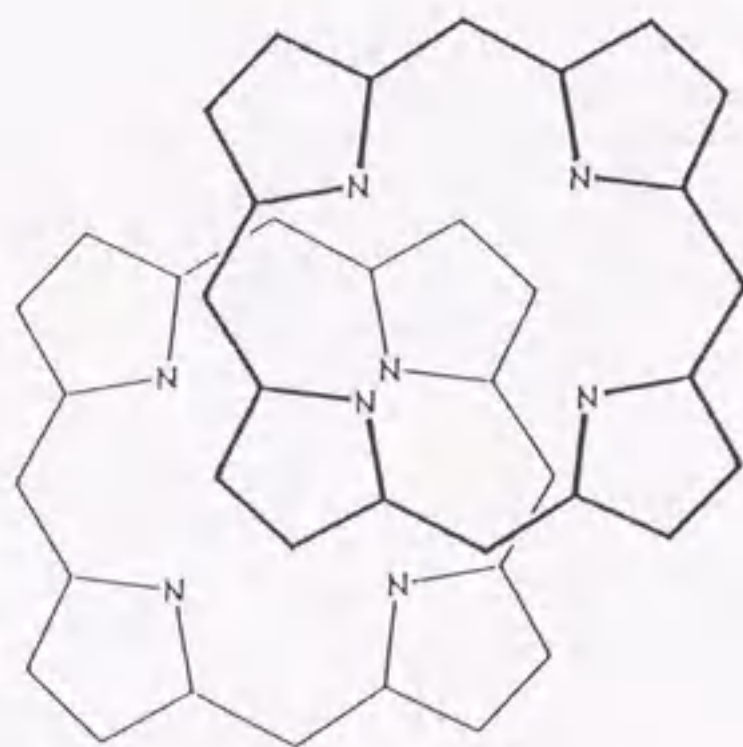


Figure 3-4-3. The optimum geometry for the  $\text{Zn}(\text{II})\text{porphyrin} - \text{Zn}(\text{II})\text{porphyrin}$  interaction.



この考えを、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ に適用すると、ポルフィリン面間の距離を  $3.4 \text{ \AA}$  に接近させるには、架橋基の  $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CONH}-$  が「ねじれ」ざるを得なかったのではないか、またこの「ねじれ」現象の結果、2個のポルフィリンは安定化のため  $36^\circ$  回転したと考えることができる。なお、 $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$ では「ねじれ」構造を示さなかったのは、架橋基の  $-\text{NHCO}(\text{phenyl})\text{CONH}-$  が  $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CONH}-$  に比べて構造的に柔軟性に欠けていたためだと考えられる。

以上述べたことから、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  は  $\text{CDCl}_3$ 、ベンゼン- $\text{d}_6$  およびトルエン- $\text{d}_8$  中で特異なコンホメーションである「ねじれ」構造をとっていることを明らかにした。さらに、その「ねじれ」構造の原因は、亜鉛(II)錯体の生成によってポルフィリン間の  $\pi-\pi$  相互作用が増大したことによると推論した。



## 第4章



## 第4章 軸方向への含窒素化合物の配位

金属ポルフィリン錯体へ塩基が配位する過程は、チトクローム類に代表される含ヘム酵素に基質が配位する過程のモデルと見なすことができる。また、生成した5配位塩基付加錯体はHb, Mbにおける deoxy の状態に対応するので、これらの5配位塩基付加錯体についての化学を研究することは、これらの錯体の  $O_2$ , CO 付加反応を検討する上でも重要な意味を持つ。それゆえ、金属ポルフィリン錯体に含窒素化合物が配位する周辺の構造(super structure)が5配位塩基付加錯体の生成にどのような影響を与えるのかについて検討し、基質が結合する部位周辺の構造が基質と中心金属との結合に及ぼす効果について考察した。

### 第1節 5配位塩基付加錯体の生成定数の測定

#### 第1項 5配位塩基付加錯体の生成定数の測定方法

コバルト(II)ポルフィリン錯体のトルエン溶液を、Fig. 4-1-1 に示すセルに入れ UV-vis スペクトル(460~600 nm)を測り、これを4配位錯体のスペクトルとした。次に、窒素ガスを通気しながら、トルエンで希釈した塩基の溶液をマイクロシリンジ(Hamilton 社製)で一定量加え、10分間窒素を通気したのち、UV-vis スペクトルを測定した。この操作を塩基溶液を加えても、もはやスペクトル変化が無くなるまで続けた(Fig. 4-1-2)。溶媒はトルエン、 $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用した。トルエンは濃硫酸と攪はんした後、 $H_2O$ , 5%-NaOH,  $H_2O$  で順次洗った。その後、 $CaCl_2$  で乾燥した後、蒸留した。DMF は分子ふるい(type 4A)で乾燥した後、減圧蒸留した。 $CHCl_3$  は安定化剤としてアミレンを含む高速液体クロマトグラフィー用試薬を使用した。 $CH_2Cl_2$  は高速液体クロマトグラフィー用試薬を使用した。セルの温度は恒温槽(Neslab 社製, RTE-8 型恒温槽)からの循環水をセルの周囲に循環させ  $\pm 0.1^\circ C$  に制御した。UV-vis スペクトルの測定は HITACHI 340 型分光光度計を使用した。

亜鉛(II)錯体についても、これと同じ方法で測定した。

塩基はピリジン(py), イソキノリン(iquin), ピペリジン(pip), 1-メチルイミダゾール(1-MeIm), 1,2-ジメチルイミダゾール(diMeIm), 2-メチルイミダゾール



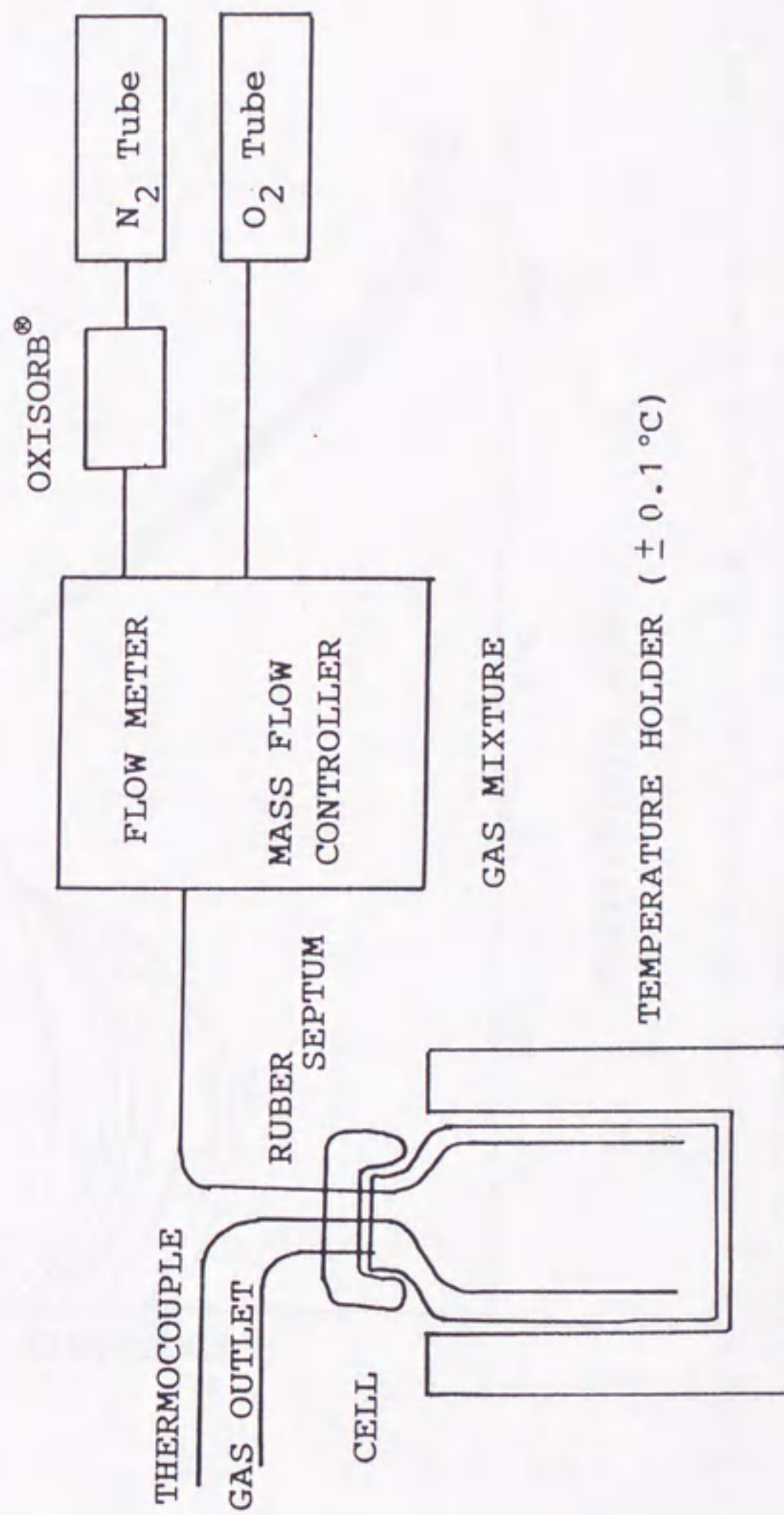


Figure 4-1-1. An apparatus for measurements.



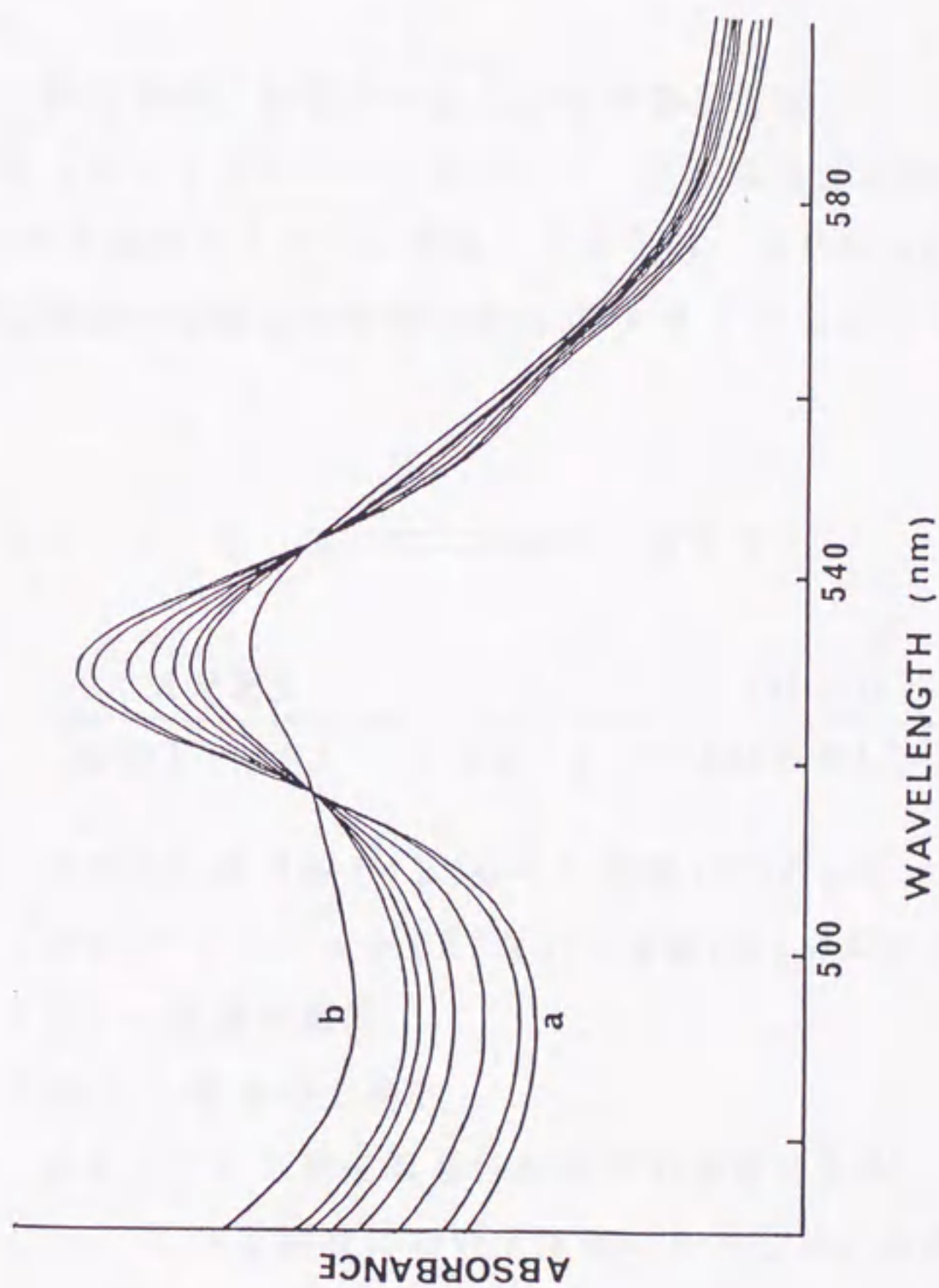


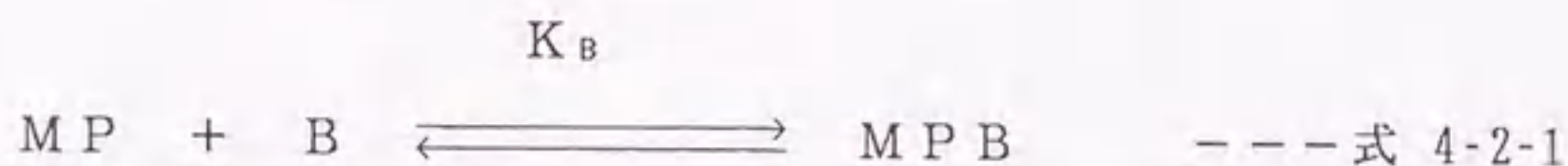
Figure 4-1-2. Spectral changes occurring upon titration of ca.  $6 \times 10^{-5}$  M toluene solution of  $\text{Co}(\text{Azval}\alpha\beta)$  with 1-methylimidazole (1-MeIm) in toluene at  $25^\circ\text{C}$ : (a)  $[\text{1-MeIm}] = 0$  M; (b)  $[\text{1-MeIm}] = 8.2 \times 10^{-3}$  M. The following intermediate concentrations of 1-MeIm were used:  $0.8 \times 10^{-5}$ ,  $2.4 \times 10^{-5}$ ,  $3.9 \times 10^{-5}$ ,  $5.3 \times 10^{-5}$ ,  $7.0 \times 10^{-5}$ , and  $8.5 \times 10^{-5}$  M.



ル(2-MeIm), 2-エチルイミダゾール(2-EtIm), 1,5-ジシクロヘキシルイミダゾール(diCIm), ベンツイミダゾール(bzIm), 4,4'-ビピリジン(bpy), 1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpyEt), 1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpyPr)を使用した。これらの塩基は、液体の場合は KOH で処理した後、減圧蒸留して精製した、また固体の場合は再結晶して使用した。また、1,5-ジシクロヘキシルイミダゾール(diCIm)は文献<sup>77)</sup>にしたがって合成した。

## 第2項 5配位塩基付加錯体の生成定数の算出方法

前項で得られたスペクトルを基にして、5配位塩基付加錯体の生成定数を算出した。MPを金属ポルフィリン錯体、Bを塩基、MPBを5配位塩基付加錯体とすると5配位塩基付加錯体の生成定数は式 4-2-1 で与えられ



$$K_B = \frac{[\text{MPB}]}{[\text{MP}] \times [\text{B}]} = \frac{[\text{MPB}]}{([\text{MP}_T] - [\text{MPB}]) \times ([\text{B}_T] - [\text{MPB}])}$$

なお、[MP] : コバルト(II)ないし亜鉛(II)ポルフィリン錯体の濃度

[MP<sub>T</sub>] : コバルト(II)ないし亜鉛(II)ポルフィリン錯体の全濃度

[B] : 塩基の濃度

[B<sub>T</sub>] : 塩基の全濃度

[MPB] : 5配位塩基付加錯体の濃度である。

さらに A<sub>0</sub> : ある波長において塩基の存在しない時の吸光度

A<sub>x</sub> : ある波長において塩基の濃度がB<sub>x</sub>の時の吸光度

A<sub>∞</sub> : ある波長においてもはや塩基を加えても吸光度が変化しなかった時の吸光度、5配位塩基付加錯体の吸光度

であるので。

$$\alpha = \frac{[\text{MPB}]}{[\text{MP}_T]} = \frac{A_x - A_0}{A_\infty - A_0} \quad \text{としたとき}$$



$$K_B = \frac{[MP_T] \times \alpha}{([MP_T] - [MP_T] \times \alpha) \times ([B_T] - [MP_T] \times \alpha)}$$

$$= \frac{\alpha}{(1 - \alpha) \times ([B_T] - [MP_T] \times \alpha)}$$

となり、吸光度変化および MP の濃度、加えた塩基の濃度から  $K_B$  が算出できる。この様にして得られた各波長についての  $K_B$  の値の平均値から  $K_B$  を求め、また誤差は標準偏差をとった。熱力学的パラメーターはこの測定を最低4点以上の温度（温度範囲は25 °C以上）で  $K_B$  を算出し van't Hoffプロットより得た。また、誤差は標準偏差をとった。



## 第2節 5配位塩基付加錯体の生成定数の測定結果

金属ポルフィリン錯体において、含窒素化合物が配位する周囲の構造(fence)が5配位塩基付加錯体の生成定数にどのような影響を与えるのかについて検討を加えるため、'jellyfish'型コバルト(II)ポルフィリン錯体について、25 °C のトルエン中で、塩基としてピリジン(py)および 1-メチルイミダゾール(1-MeIm)を使用して5配位塩基付加錯体の生成定数を求めた結果をTable 4-2-1 に示す。

Table 4-2-1. Base Binding Constants( $K_B$ ,  $M^{-1}$ ) for Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	base=py	base=1-MeIm
Co(AzP)	$1.7 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$
Co(Azval $\alpha \alpha$ )	$4.4 \times 10^3$	$3.2 \times 10^4$
Co(Azval $\alpha \beta$ )	$8.6 \times 10^3$	$6.9 \times 10^4$
Co(Azval $\beta \beta$ )	$10 \times 10^3$	$6.9 \times 10^4$
Co(Azpiv $\alpha \alpha$ )	$3.5 \times 10^3$	$2.9 \times 10^4$
Co(Azpiv $\alpha \beta$ )	$8.5 \times 10^3$	$6.8 \times 10^4$
Co(Azpiv $\beta \beta$ )	$15 \times 10^3$	$14 \times 10^4$
Co(Az2)	<10	100
Co(Deval $\beta \beta$ )	n.d.	$5.5 \times 10^4$
Co(Depiv $\beta \beta$ )	n.d.	$16 \times 10^4$
Co(De2)	n.d.	$3.4 \times 10^4$

<sup>a</sup>At 25 °C in toluene and n.d. means 'not determined'. Error limits < 20% in  $K_B$ .



次に, cavity の化学組成が同じで fence の構造が異なる Co(AzP), Co(Azval- $\beta\beta$ )および Co(Azpiv $\beta\beta$ ) の 3 錯体について, 塩基の構造上の相違が 5 配位塩基付加錯体の生成定数に及ぼす効果について検討するために, 種々の塩基を使用して 5 配位塩基付加錯体の生成定数を求めた結果を Table 4-2-2 に示す。

Table 4-2-2. Base Binding Constants( $K_B$ ,  $M^{-1}$ ) for Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	py	iquin	1-MeIm	diMeIm	diClIm	pip
Co(AzP)	$1.7 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$	$5.7 \times 10^3$	$7.0 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$
Co(Azval $\beta\beta$ )	$1.4 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	$6.9 \times 10^4$	$5.6 \times 10^4$	$8.2 \times 10^3$	$7.6 \times 10^3$
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	$1.5 \times 10^4$	$5.1 \times 10^4$	$1.4 \times 10^5$	$6.8 \times 10^4$	$1.3 \times 10^4$	$2.0 \times 10^3$
Co{(p-OCH <sub>3</sub> )PP} <sup>b</sup>	$4.9 \times 10^2$	$6.4 \times 10^2$	$2.4 \times 10^3$	$6.2 \times 10^2$	-	$2.4 \times 10^3$

<sup>a</sup>At 25 °C in CHCl<sub>3</sub> and n.d. means 'not determined'. Error limits < 20%.

<sup>b</sup>Reference 78.

Co(AzP)(1-MeIm), Co(Azval  $\beta\beta$ )(1-MeIm)および Co(Azpiv  $\beta\beta$ )(1-MeIm)の生成定数をトルエン中およびクロロホルム中で測定し, 熱力学的パラメーターを算出した(Table 4-2-3)。

Table 4-2-3. Thermodynamic Values for 1-Methylimidazole Binding to Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

In toluene			
	$K_B^a$ , $M^{-1}$	$\Delta H^\circ$ , kcal/mol	$\Delta S^\circ$ , cal/mol/K
Co(AzP)	$9.3 \times 10^3$	$-13 \pm 1.0$	$-25 \pm 3.2$
Co(Azval $\beta\beta$ )	$6.1 \times 10^4$	$-12 \pm 0.5$	$-17 \pm 1.7$
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	$1.2 \times 10^5$	$-16 \pm 0.7$	$-29 \pm 2.0$
Co{(p-OCH <sub>3</sub> )PP} <sup>b</sup>	$2.4 \times 10^3$	-11.4	-23
Co(C <sub>2</sub> Cap) <sup>c</sup>	$2.1 \times 10^2$	$-8.8 \pm 1$	$-19 \pm 2$
Co(C <sub>3</sub> Cap) <sup>c</sup>	$1.9 \times 10^2$	$-8.2 \pm 1$	$-17.2 \pm 2$

In CHCl <sub>3</sub>			
	$K_B^a$ , $M^{-1}$	$\Delta H^\circ$ , kcal/mol	$\Delta S^\circ$ , cal/mol/K
Co(AzP)	$4.8 \times 10^2$	$-6.6 \pm 0.4$	$-10 \pm 1.5$
Co(Azval $\beta\beta$ )	$1.8 \times 10^3$	$-7.6 \pm 0.4$	$-11 \pm 1.5$
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	$4.6 \times 10^3$	$-9.0 \pm 0.4$	$-14 \pm 1.6$

<sup>a</sup>At 25 °C. <sup>b</sup>Reference 78. <sup>c</sup>Reference 79.



2量体化コバルト(II)ポルフィリン錯体はトルエンに溶け難くいため、測定溶媒として N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用して生成定数を測定した(Table 4-2-4)。溶媒のDMFはコバルト(II)ポルフィリン錯体に弱く配位する<sup>80)</sup>が、塩基の添加によって配位していた DMF は塩基と置換する。そのため得られる生成定数の値はその分誤差を含むが、錯体種間の生成定数を定性的に比較することは可能である<sup>45)</sup>。なお、2量体化コバルト(II)ポルフィリン錯体の生成定数の算出に際して、i) pyと5配位錯体を生成する場合は [MP] を1つのポルフィリン単位の濃度とし、ii) 2座配位子と5配位錯体を生成する場合は1分子の2座配位子が2座で2量体化コバルト(II)ポルフィリン錯体に配位すると仮定して、式4-2-1に従って生成定数を算出した。

Table 4-2-4. Base Binding Constants( $K_B$ ,  $M^{-1}$ ) for Dimeric Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	base=py	base=bpy	base=bpyEt
Co <sub>2</sub> (PFD-1)	1.4 x10 <sup>3</sup>	6.9 x10 <sup>3</sup>	0.071x10 <sup>4</sup>
Co <sub>2</sub> (PFD-3)	1.2 x10 <sup>3</sup>	2.5 x10 <sup>5</sup>	3.5 x10 <sup>4</sup>
Co <sub>2</sub> (PFD-5)	1.3 x10 <sup>3</sup>	2.3 x10 <sup>5</sup>	27 x10 <sup>4</sup>
Co <sub>2</sub> (PFD-7)	1.4 x10 <sup>3</sup>	1.5 x10 <sup>5</sup>	33 x10 <sup>4</sup>
Co( $\alpha^3$ -TpivPP)	1.2 x10 <sup>3</sup>	2.0 x10 <sup>3</sup>	0.3 x10 <sup>4</sup>
Co <sub>2</sub> ( $\alpha^2$ pivG)	1.4 x10 <sup>3</sup>	1.0 x10 <sup>5</sup>	0.48 x10 <sup>4</sup>
Co( $\alpha^2$ -trans-TpivP)	0.77x10 <sup>3</sup>	2.1 x10 <sup>3</sup>	2.5 x10 <sup>4</sup>
Co <sub>2</sub> (AzG)	1.4 x10 <sup>3</sup>	2.3 x10 <sup>4</sup>	9.2 x10 <sup>4</sup>
Co(Azval $\beta\beta$ )	1.0 x10 <sup>3</sup>	1.4 x10 <sup>3</sup>	1.2 x10 <sup>3</sup>

<sup>a</sup>At -15 °C in DMF. Error limits < 20%.

'jellyfish' 型コバルト(II)ポルフィリン錯体における、fence の存在と5配位塩基付加錯体の生成反応との間の関係をより詳細に検討するために Zn(AzP), Zn-(Azval  $\beta\beta$ )および Zn(Azpiv  $\beta\beta$ )と種々の塩基とで形成する5配位塩基付加錯体の生成定数を 25 °Cのクロロホルム中で求め(Table 4-2-5), さらに熱力学的パラメーターの算出をおこなった(Table 4-2-6)。



Table 4-2-5. Base Binding Constants ( $K_B$ ,  $M^{-1}$ ) for Zn(II)porphyrins<sup>a</sup>

	py	iquin	1-Melm	bzlm	diMelm	diClm	pip
Zn(AzP)	$8.9 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	$5.8 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$7.8 \times 10^4$	$7.7 \times 10^4$	$1.5 \times 10^5$
Zn(Azval $\beta \beta$ )	$1.4 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$	$1.0 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$3.3 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$
Zn(Azpiv $\beta \beta$ )	$3.7 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$	$1.6 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$2.2 \times 10^4$
Zn(Az2)	34	n.d.	570	n.d.	23	n.d.	n.d.

<sup>a</sup>At 25 °C in  $CHCl_3$  and n.d. means 'not determined'. Error limits < 20%.

Table 4-2-6. Thermodynamic Values for Base Binding to Zn(II)porphyrins in  $CHCl_3$ <sup>a</sup>

base=pyridine			
	$K_B^a$ , $M^{-1}$	$\Delta H^\circ$ , kcal/mol	$\Delta S^\circ$ , cal/mol/K
Zn(AzP)	$0.89 \times 10^4$	$-10 \pm 0.2$	$-16 \pm 0.8$
Zn(Azval $\beta \beta$ )	$1.4 \times 10^4$	$-10 \pm 0.1$	$-16 \pm 0.3$
Zn(Azpiv $\beta \beta$ )	$3.7 \times 10^4$	$-12 \pm 0.3$	$-18 \pm 0.9$
Zn(TPP) <sup>b</sup>	$6.1 \times 10^2$	$-4.0 \pm 0.4$	$0 \pm 3$

base= 1-methylimidazole			
	$K_B^a$ , $M^{-1}$	$\Delta H^\circ$ , kcal/mol	$\Delta S^\circ$ , cal/mol/K
Zn(AzP)	$5.8 \times 10^4$	$-11 \pm 0.4$	$-14 \pm 1.3$
Zn(Azval $\beta \beta$ )	$10 \times 10^4$	$-9.5 \pm 0.5$	$-9 \pm 1.7$
Zn(Azpiv $\beta \beta$ )	$22 \times 10^4$	$-10 \pm 0.7$	$-10 \pm 2.4$

<sup>a</sup>At 25 °C. <sup>b</sup>Reference 81.



### 第3節 5配位塩基付加錯体のESRおよび<sup>1</sup>H NMR スペクトル

#### 第1項 5配位コバルト(II)ポルフィリン錯体の ESR スペクトルの測定と結果

**測定方法** コバルト(II)ポルフィリン錯体を試料管に入れ、トルエンを加え、溶解または懸濁させた。この液に、窒素ガスを通気し、脱酸素した。次に塩基を加え、窒素ガスを通気しながら、パラフィルムで ESR 試料管を封じた。コバルト(II)ポルフィリン錯体の濃度は約 2 mM, 塩基の濃度は bpy および bpyEtでは 約4 mM, 1-MeIm および py では約 0.3 Mとした。ESR スペクトルは 77K で、JEOL-FE2XG X バンドスペクトロメーターを使用した。磁場は NMR ガウスメーター(JEOL ES-FC4)で更正した。

測定結果は Table 4-3-1 と Table 4-3-2 に示す。

Table 4-3-1. ESR Parameters for Co(II)porphyrin Dimer-Base Adducts<sup>a</sup>

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel co}$	$A_N$
Co <sub>2</sub> (PFD-1)(bpy)	2.307	2.023	84.7	14
Co <sub>2</sub> (PFD-3)(bpy)	b	b	41.4	c
Co <sub>2</sub> (PFD-5)(bpy)	2.288	2.025	84.2	14
Co <sub>2</sub> (PFD-7)(bpy)	2.29	2.021	83	13
Co <sub>2</sub> (PFD-3)(py)	2.309	2.026	84.6	15
Co <sub>2</sub> (PFD-3)(bpyEt)	2.311	2.038	79	c
Co <sub>2</sub> (PFD-5)(bpyEt)	2.311	2.025	82	17
Co <sub>2</sub> (PFD-7)(bpyEt)	2.311	2.025	79	c

<sup>a</sup>In toluene at 77 °K, concentration of Co(II)porphyrins= ca. 2 mM,  $A_{\parallel}$  and  $A_N$  in gauss. <sup>b</sup>Complicate. <sup>c</sup>Unresolved.

Table 4-3-2. ESR Parameters for Co(II)porphyrin-Base Adducts<sup>a</sup>

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel co}$	$A_N$
Co(AzP)(1-MeIm)	2.291	2.012	86.1	17
Co(Azval $\beta\beta$ )(1-MeIm)	2.309	2.021	78.9	17
Co(Azpiv $\beta\beta$ )(1-MeIm)	2.311	2.018	82.7	17
Co(AzCl4)(1-MeIm)	2.287	2.013	76.7	18
Co(TpivPP)(1-MeIm) <sup>b</sup>	2.31	2.04	78	-
Co((p-OCH <sub>3</sub> )PP) <sup>c</sup>	2.31	2.03	75.9	-

<sup>a</sup>In toluene at 77 °K, concentration of Co(II)porphyrins= ca. 2 mM,  $A_{\parallel}$  and  $A_N$  in gauss. <sup>b</sup>Reference 82. <sup>c</sup>Reference 83.



## 第2項 5配位亜鉛(II)ポルフィリン錯体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルの測定と結果

**測定方法** 亜鉛(II)ポルフィリン錯体を試料管に入れ、溶媒を加えて溶解または懸濁させた。この液に、塩基を加えた。亜鉛(II)ポルフィリン錯体の濃度は約3 mM、塩基の濃度は約0.05 Mとした。<sup>1</sup>H NMRスペクトルは、JEOL-GSX-400 スペクトロメーターを使用した。温度可変<sup>1</sup>H NMRスペクトルは、JEOL 恒温制御装置を使用し JEOL-GSX-400 スペクトロメーターで測定した。各サンプルは測定する前、15分間スペクトロメーター内に保ち、恒温とした後、測定した。測定溶媒は、トルエン-d<sub>8</sub>とクロロホルム-d<sub>1</sub>を使用した。

<sup>1</sup>H NMR スペクトルの一例を Fig. 4-3-1 に示し、測定結果をTable 4-3-3~Table 4-3-5 にまとめた。

Table 4-3-3. <sup>1</sup>H NMR Data for Zn(AzP) and Its Base Adducts<sup>a</sup>

	none	1-MeIm	bzIm	diMeIm	diClIm	pip
δ	-2.65	-2.60	-2.60	-2.63	-2.57	-2.71
γ	-0.50	-0.53	-0.52	-0.53	-0.51	-0.57
β	-1.36	-1.27	-1.25	-1.29	-1.25	-1.35
α	+1.17	+1.12	+1.15	+1.11	+1.12	+1.10
amide	6.05	6.04	6.09	6.06	6.07	5.99
3	8.43	8.41	8.40	8.39	8.41	8.42
4	7.66	7.59	b	7.58	7.59	7.62
5	7.84	7.79	b	7.79	7.79	7.81
6	8.37	8.40	8.37	8.39	8.39	8.39
2'	8.12	8.06	b	8.06	8.04	8.09
3'	7.8	7.69	b	7.68	7.76	7.77
4'	7.75	7.76	b	7.74	7.70	7.73
5'	7.8	7.69	b	7.68	7.76	7.77
6'	8.25	8.25	8.25	8.23	8.27	8.22
pyrrole	9.00	8.85	8.88	8.85	8.85	8.89
	8.91	8.74	8.77	8.73	8.73	8.77

<sup>a</sup>Chemical shifts(δ) in CDCl<sub>3</sub> at 24° C. For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Signals were not assigned.



Table 4-3-4.  $^1\text{H}$  NMR Data for  $\text{Zn}(\text{Azval } \beta \beta)$  and Its Base Adducts<sup>a</sup>

	none	1-MeIm	bzIm	diMeIm	diClIm	pip
$\delta$	-2.62	-2.68	-2.57	-2.64	-2.73	-2.97
$\gamma$	-0.53	-0.56	-0.51	-0.54	-0.57	-0.66
$\beta$	-1.36	-1.32	-1.24	-1.29	-1.38	-1.55
$\alpha$	+1.10	+1.13	+1.17	+1.14	+1.15	+1.13
amide <sup>b</sup>	5.94	6.01	6.05	6.01	6.03	5.92
	6.51	6.60	6.20	6.51	6.68	7.3
3	8.37	8.39	8.37	8.38	8.41	8.37
4	7.66	7.61	c	7.61	7.62	7.63
5	7.84	7.79	c	7.83	7.79	7.83
6	8.27	8.38	8.35	8.38	8.34	8.37
2'	8.04	8.02	8.1	8.05	7.98	7.75
3'	7.55	7.51	c	7.52	7.51	7.45
4'	7.82	7.81	c	7.82	7.83	7.8
5'	8.52	8.66	8.5	8.65	8.69	8.7
pyrrole	8.91	8.76	8.8	8.77	8.79	8.82
				8.78	8.77	8.79
fence	0.07	0.29	-0.25	0.36	0.40	0.58
	0.43	0.42	?	0.50	0.58	0.89
	0.62	0.62	+0.9	0.66	0.73	1.25
	1.10	0.87		0.79	0.89	1.41

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) in  $\text{CDCl}_3$  at  $24^\circ \text{C}$ . For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Upper and lower column are for the amide proton signals in cavity and fence structure, respectively. <sup>c</sup>Signals were not assigned.



Table 4-3-5.  $^1\text{H}$  NMR Data for  $\text{Zn}(\text{Azpiv } \beta \beta)$  and Its Base Adducts<sup>a</sup>

	none	1-MeIm	bzIm	diMeIm	diCIm	pip
$\delta$	-2.70	-2.82	-2.76	-2.75	-2.93	-3.17
$\gamma$	-0.53	-0.60	-0.56	-0.58	-0.65	-0.76
$\beta$	-1.38	-1.44	-1.38	-1.37	-1.53	-1.71
$\alpha$	+1.18	+1.15	+1.19	+1.15	+1.15	+1.11
amide <sup>b</sup>	5.97	6.03	6.09	6.03	6.06	5.94
	7.20	7.39	7.14	7.35	7.65	8.22
3	8.40	8.40	8.41	8.4	8.42	8.38
4	7.68	7.63	7.64	7.62	7.63	7.62
5	7.87	7.78	7.84	7.8	7.78	7.83
6	8.35	8.38	8.39	8.33	8.31	8.33
2'	8.00	7.90	7.91	7.91	7.83	7.50
3'	7.56	7.47	7.47	7.47	7.47	7.38
4'	7.85	7.84	7.75	7.83	7.84	7.79
5'	8.77	8.73	8.63	8.73	8.75	8.85
pyrrole	8.99	8.81	8.79	8.80	8.81	8.85
	8.94	8.70	8.77	8.77	8.75	8.76
fence	+0.19	-0.03	-0.56	-0.08	+0.06	+0.64

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) in  $\text{CDCl}_3$  at  $24^\circ\text{C}$ . For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Upper and lower column are for the amide proton signals in cavity and fence structure, respectively. <sup>c</sup>Signals were not assigned.



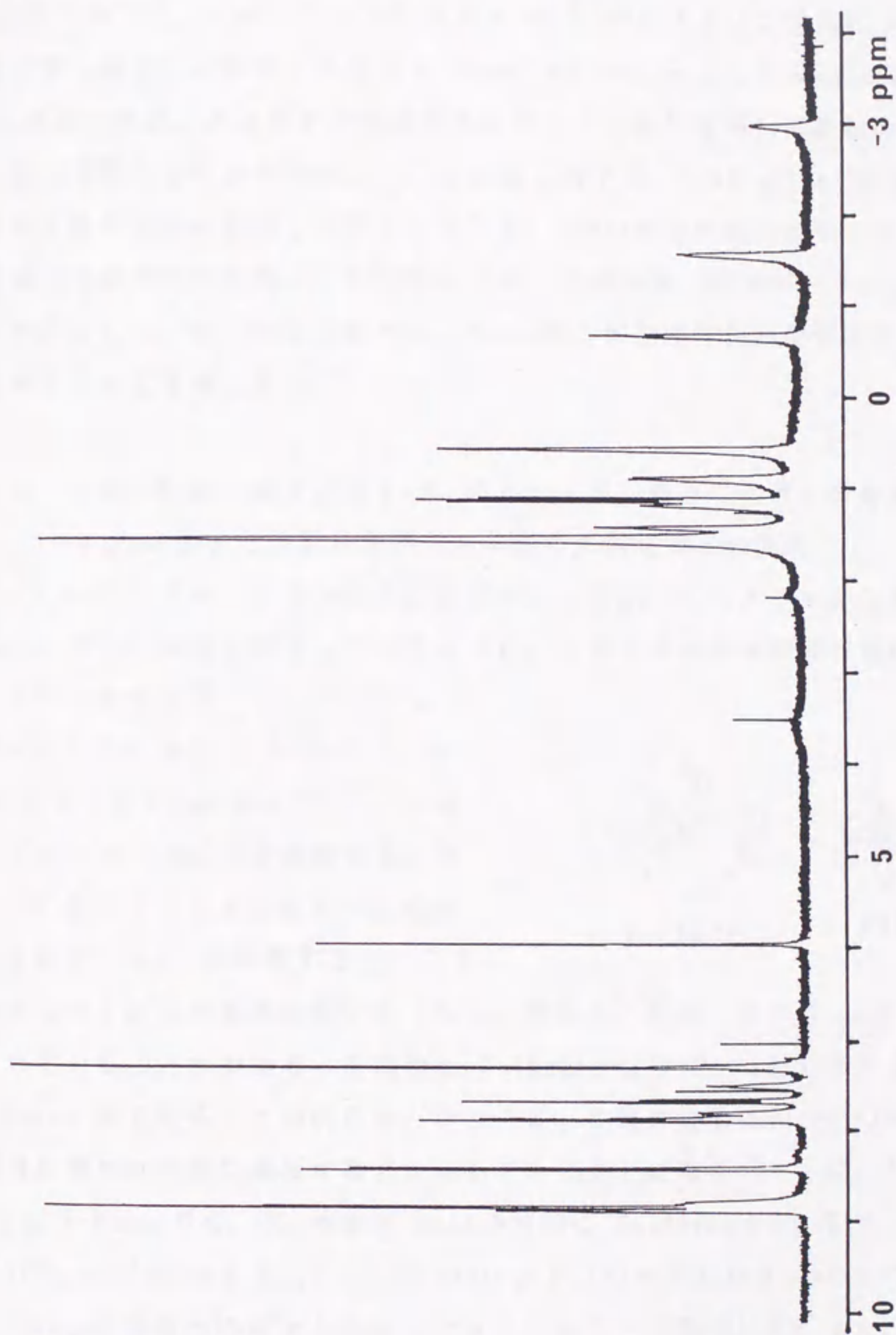


Figure 4-3-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)$ , ca. 3.4 mM in  $\text{CDCl}_3$  containing piperidine(0.05 M) at 24 °C.



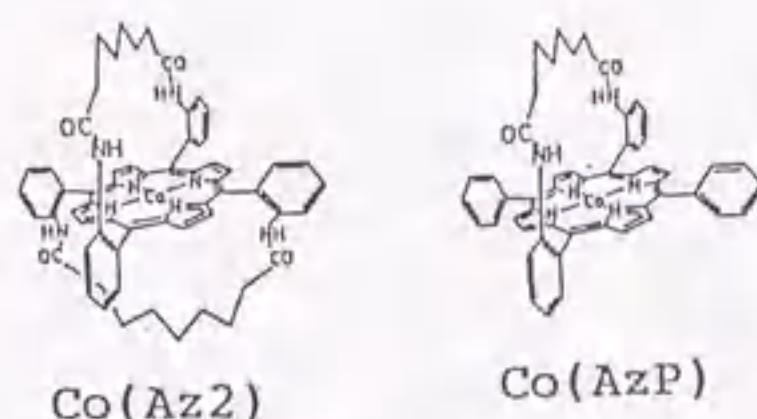
#### 第4節 錯体の super structure と5配位塩基付加錯体の生成定数との関係

本節第1項では, 'jellyfish' 型コバルト(II)ポルフィリン錯体について, 含窒素化合物(塩基)が配位する周辺に super structure として fence が存在する場合, fence 構造の相違, およびその数の変化に伴って5配位塩基付加錯体の生成定数がどの様に変動するのかを考察した。また第2項では, 'jellyfish' 型ポルフィリンの中心金属を亜鉛に置換した錯体について, fence 構造の相違に伴う5配位塩基付加錯体の生成定数の変動がどの様な因子によるのかを NMR スペクトルデータに基づいて検討した。さらに第3項では, fence が5配位塩基付加錯体の溶媒和に及ぼす効果について考察した。

##### 第1項 'jellyfish' 型コバルト(II)ポルフィリン錯体における錯体の super structure と5配位塩基付加錯体の生成定数との関係

コバルト(II)ポルフィリン錯体に塩基を加えた際のスペクトル変化は等吸収点を示し, 以前の研究者が報告しているように, 5配位塩基付加錯体が選択的に生成することがわかった<sup>78), 79), 82), 84)</sup>。

Table 4-2-1 に示した Co(Az2)と Co-(AzP)にピリジン(py)および 1-メチルイミダゾール(1-MeIm)が配位することによって生成する5配位塩基付加錯体の生成定数 ( $K_B$ ) を比較すると, C7

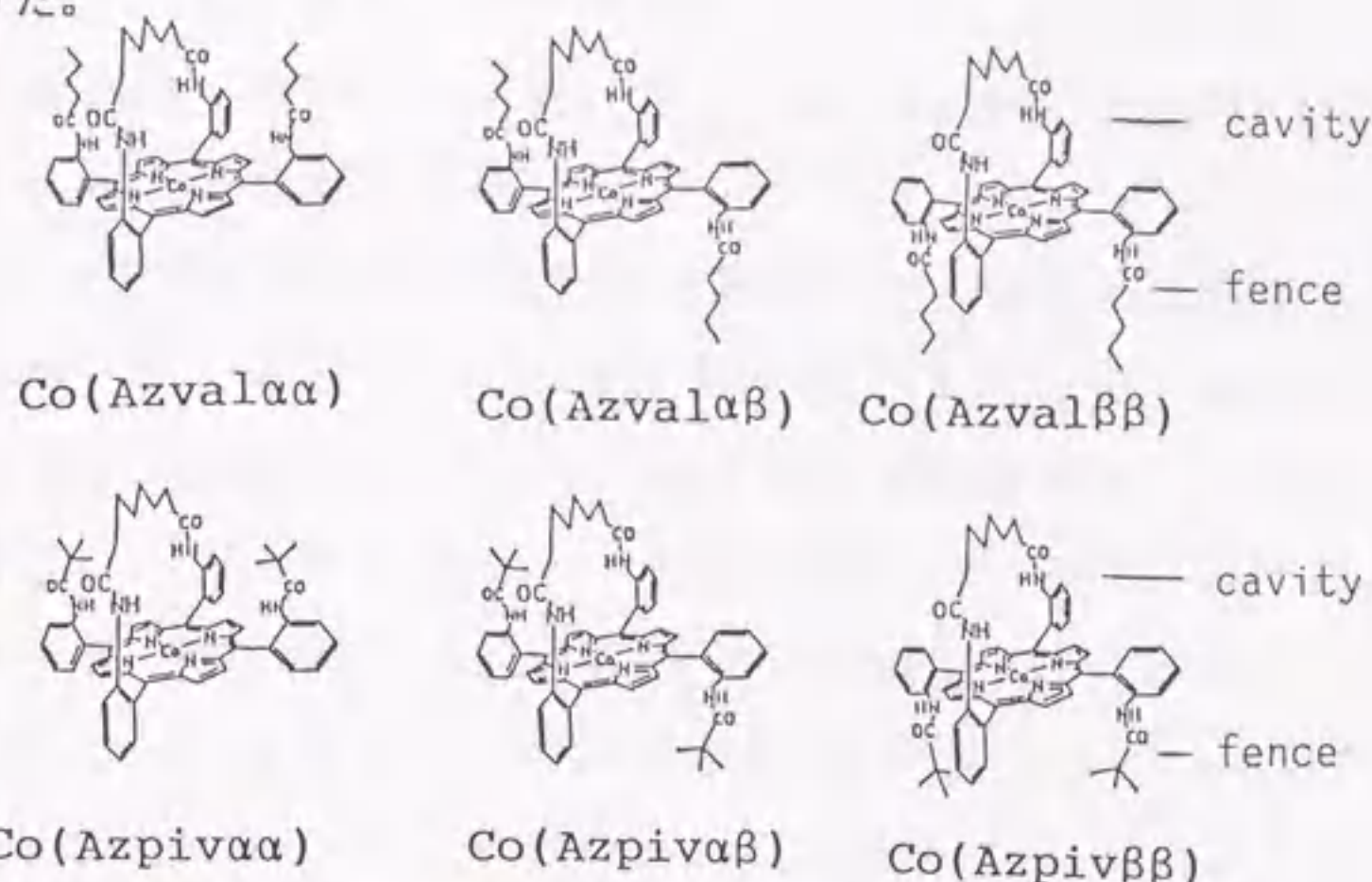


鎖側からのこれらの塩基の配位は, fence 側からの配位に比べ約 1/100 程度に抑制されていることがわかる。それゆえ Co(Az2)と Co(De2)を除いて, 塩基の配位は主に fence 側であることが明らかとなり,  $K_B$  の値の変動は fence の存在が5配位塩基付加錯体の生成に及ぼす寄与を示していることになる。さらに, 塩基(B)が py でも 1-MeIm でも,  $K_B$  の値が  $\text{Co(AzP)(B)} < \text{Co(Azval } \beta \beta \text{)(B)} < \text{Co(Azpiv-} \beta \beta \text{)(B)}$ ,  $\text{Co(Deval } \beta \beta \text{)(B)} < \text{Co(Depiv } \beta \beta \text{)(B)}$  の順となり cavity の構造に関係なく, fence の嵩高さの増大とともに大きくなることが判明した。また, Co(Azval)と Co(Azpiv)のそれぞれ3つの異性体 ( $\alpha \alpha$ ,  $\alpha \beta$ ,  $\beta \beta$ )について fence の数の増加とともに, これらの錯体についての5配位塩基付加錯体の生成定数 ( $K_B$ )



が大きくなることがわかった。

これらの実験結果を考察するにあたり，同じ塩基が配位した錯体に対する5配位塩基付加錯体の生成定数の変化について議論する。従って，塩基の  $pK_a$  の違いが  $K_B$  に与える影響<sup>78), 88), 85)</sup>は考慮しなくてよい。



まず， $\text{Co(AzP)}$ ， $\text{Co(Azval}\beta\beta\text{)}$ および $\text{Co(Azpiv}\beta\beta\text{)}$ の3錯体について，クロホルム中で，塩基の違いに伴う5配位塩基付加錯体の生成定数の変化を検討した (Table 4-2-2)。塩基は py，イソキノリン(iquin)，ピペリジン(pip)，1-MeIm，1,2-ジメチルイミダゾール(diMeIm)，1,5-ジシクロヘキシルイミダゾール(diCIm)，を使用した (Fig. 4-4-1)。

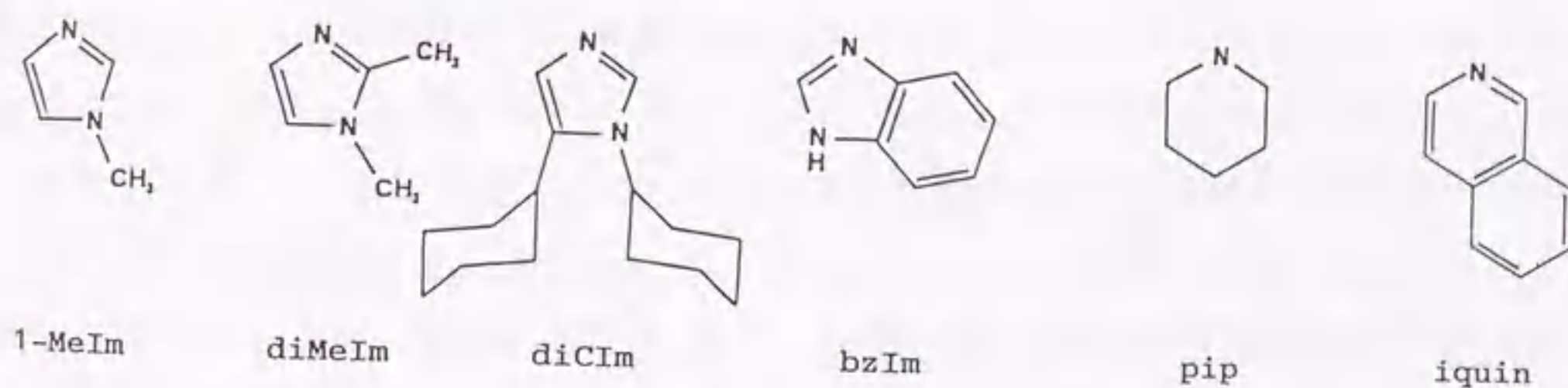


Figure 4-4-1. Bases used and abbreviations.

pipを塩基とした場合を除き，残りの全ての塩基について  $K_B$  の値が  $\text{Co(AzP)}(B) < \text{Co(Azval}\beta\beta\text{)}(B) < \text{Co(Azpiv}\beta\beta\text{)}(B)$  の順に大きくなることがわかった。pipを塩基とした場合の  $K_B$  の値は  $\text{Co(AzP)}(\text{pip}) > \text{Co(Azval}\beta\beta\text{)}(\text{pip}) > \text{Co(Azpiv}\beta\beta\text{)}(\text{pip})$  の順に小さくなり，他の塩基を使用した場合とは逆の傾向を示した。CPK分子モデルによる考察から，fenceの嵩高さが増すと，pipとfenceとの間の立体反発が大きくなることが予想され，この立体反発によって5配位塩基付加錯体の生



成が抑制されると仮定すると, pip を塩基とした場合の  $K_B$  の値の変化を合理的に説明できる。なお, この説明の妥当性については, 次項で述べる亜鉛(II)錯体についての研究からも支持する証拠が得られている。

塩基が pip 以外の 5 配位塩基付加錯体の生成定数を制御しているものは何かを知るために, 熱力学的パラメーターに基づいて考察を試みた。Co(AzP)(1-MeIm), Co(Azval $\beta\beta$ )(1-MeIm) および Co(Azpiv $\beta\beta$ )(1-MeIm) の生成定数をトルエン中およびクロロホルム中で測定し, 熱力学的パラメーターを算出した(Table 4-2-3)。その結果, クロロホルム中では Co(AzP)(1-MeIm) に比べ Co(Azval $\beta\beta$ )(1-MeIm) および Co(Azpiv $\beta\beta$ )(1-MeIm) の  $K_B$  が増加したのはおもに  $\Delta H^\circ$  による寄与である事がわかった。一方, トルエン中では Co(AzP)(1-MeIm) に比べ Co(Azval $\beta\beta$ )(1-MeIm) の  $K_B$  の増加はおもに  $\Delta S^\circ$  による寄与であり, また Co(Azpiv $\beta\beta$ )(1-MeIm) の  $K_B$  の増加は  $\Delta H^\circ$  の寄与が  $\Delta S^\circ$  による負の寄与にまされたためであることがわかった。しかしながら, 溶媒の違いによる熱力学的パラメーターの変動のため, これら 3 錯体の 5 配位塩基付加錯体の生成を制御しているものを, 熱力学的パラメーターだけを使用して一般化することは不可能であることがわかった。

また, ポルフィリンのメソ位に電子吸引性の大きな置換基があると  $K_B$  が増大することは知られており<sup>86)</sup>, 実際 Co(Azval $\alpha\alpha$ )(B) の  $K_B$  が Co(Azpiv $\alpha\alpha$ )(B) の  $K_B$  より大きいのはピバロイル基がバレリル基より電子吸引性が大きいこと<sup>87)</sup> から説明できる。しかしながら, Co(Azpiv $\beta\beta$ )(B) の  $K_B$  は Co(Azval $\beta\beta$ )(B) の  $K_B$  より大きい実験結果, さらに, Co(Azval) と Co(Azpiv) のそれぞれについての 3 異性体についての  $K_B$  の違いに関しては置換基の電子吸引性の議論から説明することはできない。この点については次の第 2 項で議論する。

以上より, コバルト(II)ポルフィリン錯体に関して塩基が配位する周囲の super structure が 5 配位塩基付加錯体の生成に及ぼす効果として次の諸点を明らかにした。

- 1) C 7 鎖の存在によって塩基の配位は 1/100 に抑制される,
- 2) fence の数が 1 本より 2 本の方が 5 配位塩基付加錯体を生成しやすくさせる,
- 3) fence が嵩高いと 5 配位塩基付加錯体を生成しやすくさせる,
- 4) 嵩高い塩基の配位は fence との立体反発によって抑制される。

なお, 2) および 3) の詳細については第 2 項で説明する。



第2項 'jellyfish' 型亜鉛(II)ポルフィリン錯体における錯体の super structure と5配位塩基付加錯体の生成定数との関係

'jellyfish' 型コバルト(II)ポルフィリン錯体における, fence の存在と5配位塩基付加錯体の生成反応との間の関係をより詳細に検討するために  $\text{Zn}(\text{AzP})$ ,  $\text{Zn}(\text{Azval } \beta \beta)$  および  $\text{Zn}(\text{Azpiv } \beta \beta)$  と種々の塩基とで形成される5配位塩基付加錯体について生成の熱力学的パラメーターおよび  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから, 塩基が配位する周囲の super structure が5配位塩基付加錯体の生成にどのような影響を与えるのかについて検討した。

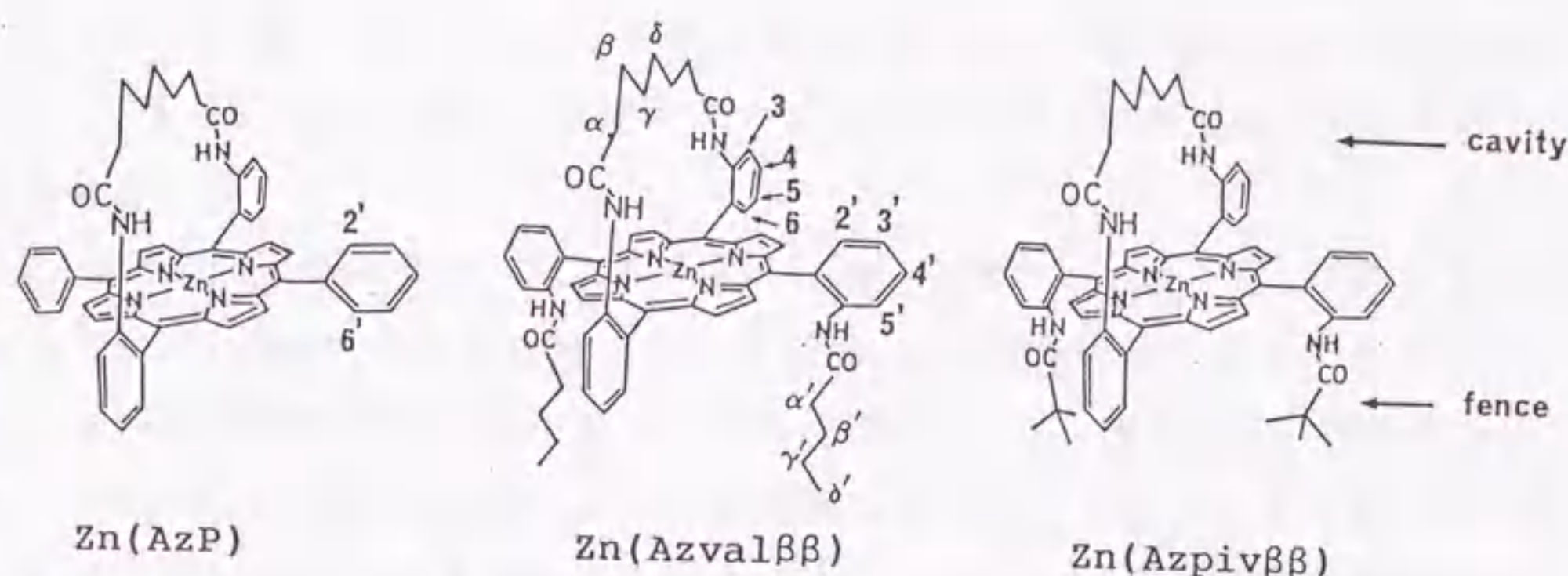
ここで, 亜鉛(II)ポルフィリン錯体を使用した理由は3点ある: (1) 5配位塩基付加錯体の生成に関して, 亜鉛(II)ポルフィリン錯体はコバルト(II)ポルフィリン錯体と同じ傾向を示すこと。すなわち, 塩基の  $\text{pK}_a$  の増大にともなって5配位塩基付加錯体の生成定数も大きくなること<sup>81), 88)-90)</sup>, テトラフェニルポルフィリン錯体についてフェニル基の置換基の種類と生成定数との間にはハメット則が成り立つこと<sup>91), 92)</sup>, 6配位錯体の生成定数は5配位塩基付加錯体の生成定数に比べて無視し得ること<sup>88)</sup>, である。(2) 亜鉛(II)ポルフィリン錯体の5配位塩基付加錯体の構造<sup>93)</sup>は対応するコバルト(II)ポルフィリン錯体の5配位塩基付加錯体の構造<sup>94)</sup>に類似していること, (3) 亜鉛(II)ポルフィリン錯体は反磁性であるためその $^1\text{H}$  NMRスペクトルの解析が容易であること。

亜鉛(II)ポルフィリン錯体に塩基を加えた際のスペクトル変化は等吸収点を示し, 5配位塩基付加錯体が選択的に生成すること<sup>88)</sup>がわかった。塩基としてピリジン(py), イソキノリン(iquin), ピペリジン(pip), 1-メチルイミダゾール(1-MeIm), 1,2-ジメチルイミダゾール(diMeIm), 1,5-ジシクロヘキシルイミダゾール(diCIm), ベンツイミダゾール(bzIm)を使用した場合の亜鉛(II)ポルフィリン錯体の5配位塩基付加錯体の生成定数( $K_B$ )は, diCIm を使用した場合を除き, コバルト(II)ポルフィリン錯体と同じ傾向を示した(Table 4-2-5)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定結果(Table 4-3-3 ~ Table 4-3-5)から,  $\text{Zn}(\text{AzP})$  の5配位塩基付加錯体形成に際して, ポルフィリン部分のシグナルはこの実験で使用了全ての塩基(pip, 1-MeIm, diMeIm, diCIm, bzIm)に関して4配位錯体のシグナルと比較して 0.1 ppm より大きなシフトは観測されなかった。これに対して,  $\text{Zn}(\text{Azval } \beta \beta)$  と  $\text{Zn}(\text{Azpiv } \beta \beta)$  の5配位塩基付加錯体では, fence のプロトン,



特に fence のアミドプロトンが塩基の配位に伴ってシフトし、これらの塩基が fence 側から配位していることが確認できた。さらに、塩基が 1-MeIm, diMeIm および bzIm の場合には、亜鉛(II)ポルフィリンのフェニルおよびC7鎖のプロトン等がこれらの塩基の配位によってほとんどシフトを示さなかった。それゆえ、この種の塩基の配位によって亜鉛(II)ポルフィリン錯体の cavity 構造は変化しないことがわかった。



塩基(B)が Fig. 4-4-1 に示した diCIm や pip の様に嵩高くなると、 $K_B$  の値は  $\text{Zn(AzP)(B)} < \text{Zn(Azval}\beta\beta\text{)(B)} < \text{Zn(Azpi}\beta\beta\text{)(B)}$  という傾向からずれてくる。塩基として diCIm を使用すると、 $\text{Zn(Azval}\beta\beta\text{)(diCIm)}$  の  $K_B$  は  $\text{Zn(AzP)(diCIm)}$  より小さくなるが、 $\text{Zn(Azpi}\beta\beta\text{)(diCIm)}$  の  $K_B$  は  $\text{Zn(AzP)(diCIm)}$  の約 1.6 倍である。この  $K_B$  の変化の原因は、diCIm の 2 つのシクロヘキシル基と  $\text{Zn(Azval}\beta\beta\text{)}$  のバレリル基の先端部のメチレン基との間に立体反発が生じたことによると考えられる。CPK 分子モデルを使用したシミュレーション実験もこの考えを支持した。塩基として pip を使用した場合の  $K_B$  の値は  $\text{Zn(AzP)(pip)} > \text{Zn(Azval}\beta\beta\text{)(pip)} > \text{Zn(Azpi}\beta\beta\text{)(pip)}$  の順に小さくなることから、この順に pip と fence との間の立体反発が大きくなったことが予想される。実際、 $\text{Zn(Azval}\beta\beta\text{)(pip)}$  の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルデータは、pip の配位によって fence のプロトンは低磁場シフトし、fence がついているフェニル基の 2', 3' プロトンは高磁場シフトし、5' プロトンは低磁場シフトしていることを示している (Table 4-3-4)。さらに  $\text{Zn(Azpi}\beta\beta\text{)(pip)}$  では、fence がついているフェニル基のプロトンシフ



トは、もっと明らかになる (Table 4-3-5)。これらのシフトは Fig. 4-4-2 に示すように、pip と fence との立体反発のためにポルフィリン環が変形すると仮定した場合、各プロトンがポルフィリンの環電流によって受けると予想される環電流シフトと一致する。以上から、 $\text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)$  と  $\text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)$  に pip が配位すると fence との間に立体反発が生じ、ポルフィリン環の歪をもたらすと推定した。さらに  $\text{Zn}(\text{AzP})(\text{pip}) > \text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)(\text{pip}) > \text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)(\text{pip})$  の順に  $K_B$  が小さくなった理由は、塩基と fence との間の立体反発の強さに関係すると結論した。現在までのところ、長さの短いメチレン鎖の架橋でポルフィリン環に歪が生じた例はあるが<sup>95)</sup>、第5配位子との相互作用によってポルフィリン環が歪んだ例はこれが初めてである。

5配位 bzIm 付加錯体の  $K_B$  は  $\text{Zn}(\text{AzP})(\text{bzIm}) < \text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)(\text{bzIm}) < \text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)(\text{bzIm})$  の順になることより、5配位 pip 付加錯体で見られたような fence と塩基との間の立体反発がないことを示す。また5配位 bzIm 付加錯体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定結果から、bzIm の配位によってポルフィリン環の歪を示すような変化はスペクトル上観測されなかった。それゆえ、bzIm の配位様式は Fig. 4-4-3 に示すように3通りが考えられるが、このうち fence と bzIm との立体反発が生じにくい (A) ないし (B) の配位様式を  $\text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)(\text{bzIm})$  と  $\text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)(\text{bzIm})$  ではとっているであろう。

塩基と fence を持つ錯体、 $\text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)$  と  $\text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)$ 、とで形成する5配位塩基付加錯体の生成定数は fence のない錯体、 $\text{Zn}(\text{AzP})$  に比較して大きくなる。この因子を明らかにするため  $\text{Zn}(\text{AzP})$  に対する生成定数 ( $K_{B-P}$ ) と  $\text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)$  ないし  $\text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)$  に対する生成定数 ( $K_{B-\text{val}}$ ,  $K_{B-\text{piv}}$ ) との比を求めた (Table 4-4-1)。

Table 4-4-1. Ratios of Equilibrium Constants<sup>a</sup>

	py	iquin	1-MeIm	bzIm	diMeIm	diClIm	pip
$\text{Zn}(\text{Azval} \beta \beta)$	1.6	2.3	1.7	6	1.5	0.43	0.23
$\text{Zn}(\text{Azpiv} \beta \beta)$	4.2	7.5	3.8	8	1.7	1.6	0.15

<sup>a</sup>Ratios of equilibrium constants to those of  $\text{Zn}(\text{AzP})$  at 25 °C in  $\text{CHCl}_3$ .



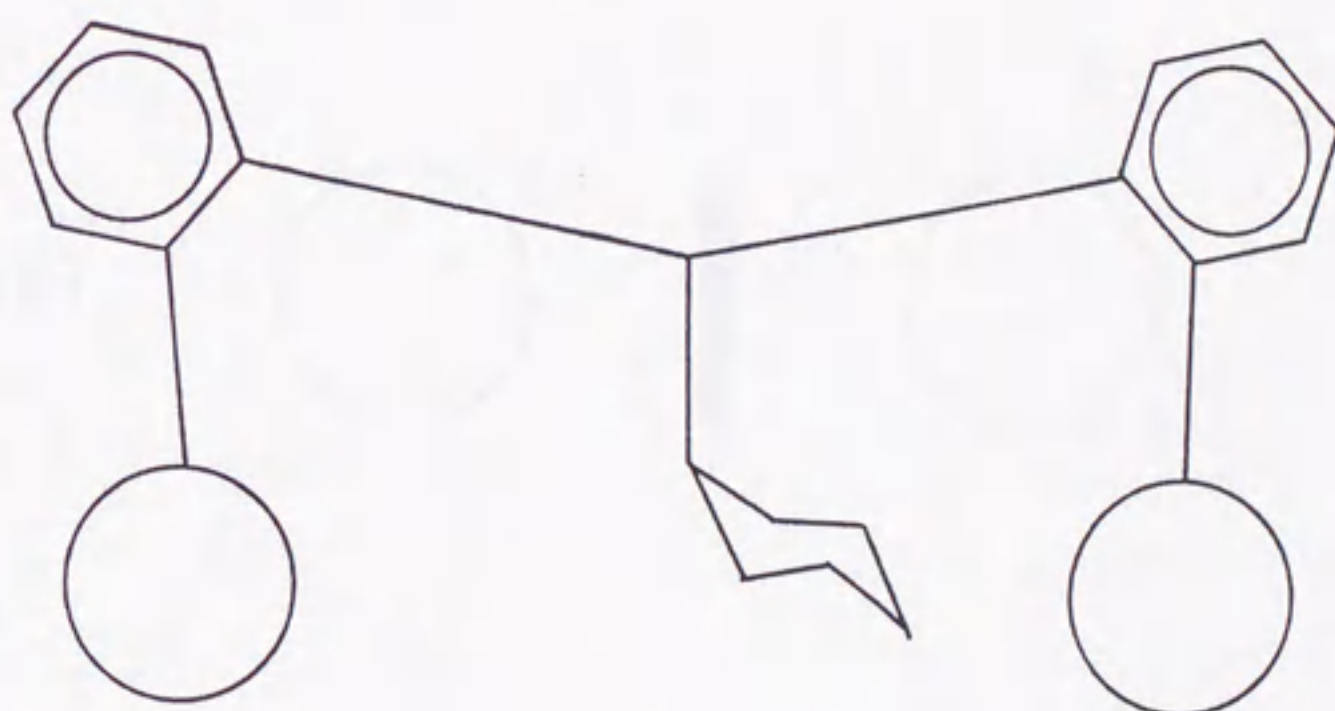


Figure 4-4-2. Steric interaction between bound piperidine and fences.



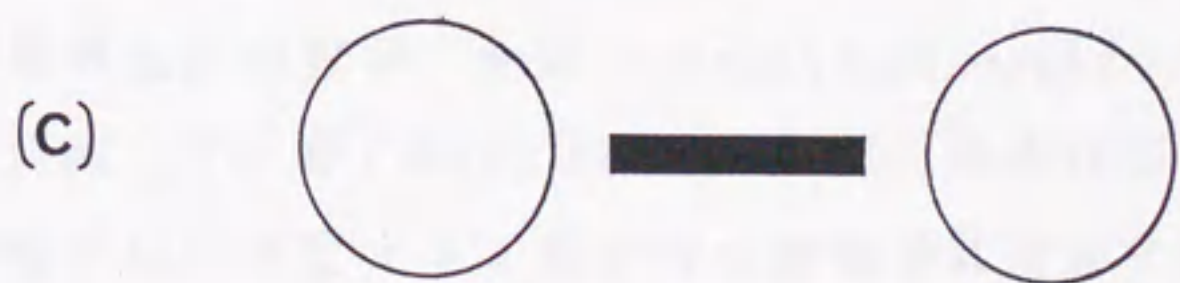


Figure 4-4-3. Schematic representation of the orientation of base planes. The circles indicate fences, and a solid rectangle indicates the base.



Table 4-4-1 より, bzImが塩基の場合の  $K_{B-val}/K_{B-P}$  および  $K_{B-piv}/K_{B-P}$  の値は他の塩基の場合に比べ大きいことがわかる。これは bzIm の構造が共役した2個の芳香環を持つことと関係があると考えた。低分子化合物のコンホメーションが、芳香環とメチレン鎖との疎水的相互作用<sup>96)~98)</sup>や芳香環スタッキング<sup>99)</sup>で制御される例は多く、特に生体分子では芳香環スタッキング<sup>100)</sup>、芳香環とアミノ基との相互作用<sup>101), 102)</sup>がコンホメーションを制御している例が報告されている。

Levitt と Perutz<sup>103)</sup>はアミノ基およびメチレン基とベンゼンとの相互作用を水素結合に由来するとして、それぞれ約 3 kcal/mol および 1 kcal/molと見積っている。このため、現時点ではメチレン鎖と芳香環との相互作用が疎水的相互作用であるのか、それとも水素結合であるのかは断定できない。しかしながら、fence のメチレン鎖と塩基の芳香環との間になんらかの相互作用が存在するとすれば、2つの芳香環を持つ bzIm と iquin では、1個の芳香環を持つ塩基(py, 1-MeIm および diMeIm)に比べてより強い相互作用が fence との間に存在することが期待される。実際、<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定結果から、5配位bzIm 付加錯体におけるピバロイル基のメチルのプロトンシグナルは py や 1-MeIm 付加錯体の場合に比べ大きく高磁場シフトしており、fence のピバロイル基のメチル基は塩基の芳香環の環電流による影響を、py や 1-MeIm の場合に比べてより強く受けていることを示している。また、iquin を塩基として使用した場合も、これと同様な実験結果が今井と久野によって報告されている<sup>104)</sup>。それゆえ、塩基が bzIm と iquin の場合の  $K_{B-val}/K_{B-P}$  および  $K_{B-piv}/K_{B-P}$  の値が、他の塩基の場合に比較して大きくなった理由は fence のメチレン鎖と塩基の芳香環との相互作用の増強によるものと推定した。

Lexa ら<sup>105)</sup>は 'basket handle'型ポルフィリンのFe(II)錯体についての5配位 diMeIm付加錯体の生成定数が、meso-tetraphenylporphyrinのFe(II)錯体についての生成定数と比較して、鉄(II)に diMeIm が配位する周辺にエーテル基を持つ錯体の生成定数は減少し、逆にアミド基を持つ錯体では増加することを報告している。その理由として、アミド基の双極子と、塩基から鉄(II)およびポルフィリン環への電子供与によって生じる双極子との相互作用による安定化が推測されている<sup>105)</sup>。この推測の妥当性をここで議論することはできないが、この実験結果は本研究での実験結果と一致する。それゆえ、5配位塩基付加錯体の生成定数が、fence を持た



ない錯体に比べてfenceを持つ錯体の場合、増加する因子のひとつは fence のアミド基と塩基との相互作用であると推定した(Fig. 4-4-4)。

またコバルト(II)'jellyfish'型ポルフィリン錯体の5配位塩基付加錯体の生成定数についても各々の値の比を求めると(Table 4-4-2), 対応する亜鉛(II)錯体と同じ傾向を示した。それゆえ、コバルト(II)'jellyfish'型ポルフィリン錯体についても塩基と fence との相互作用が5配位塩基付加錯体の生成定数に影響を与えることが明らかになった。

Table 4-4-2. Ratios of Equilibrium Constants<sup>a</sup>

	py	iquin	1-MeIm	diMeIm	diCIm	pip
Co(Azval $\beta\beta$ )	8.2	9.1	5.8	9.8	1.2	0.76
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	8.8	22	12	12	1.9	0.20

<sup>a</sup>Ratios of equilibrium constants to those of Co(AzP) at 25 °C in CHCl<sub>3</sub>.

Table 4-2-6 に, 'jellyfish'型亜鉛(II)ポルフィリン錯体とpy および 1-MeIm とで形成する5配位塩基付加錯体の生成反応についての熱力学的パラメーターを示す。Zn(Azpiv  $\beta\beta$ )(py)の  $K_B$  がZn(AzP)(py)の値に比べて大きいのは $\Delta H^\circ$ による寄与のためであり, fence と塩基との相互作用が $\Delta H^\circ$ に影響を及ぼしたと考えられる。一方, 塩基が 1-MeIm の場合,  $\Delta H^\circ$ および $\Delta S^\circ$ に誤差が比較的大きく, またfence と1位のメチル基との相互作用も考えられるので, fence と塩基との相互作用を熱力学的パラメーターだけを使用しては充分説明できない。

以上から, 'jellyfish'型ポルフィリンの金属錯体において塩基の配位する周辺に fence が存在する場合, その5配位塩基付加錯体の生成定数は, 次の因子に依存することを明らかにした。

- 1)fenceのアミド基と塩基との相互作用によって生成定数は増大する,
- 2)fence のメチレン鎖と塩基の芳香環との相互作用によって生成定数は増大する,
- 3)嵩高い塩基の配位に伴う fence との立体反発によって生成定数は減少するとともに, その立体反発によってポルフィリン骨格の歪をもたらす。



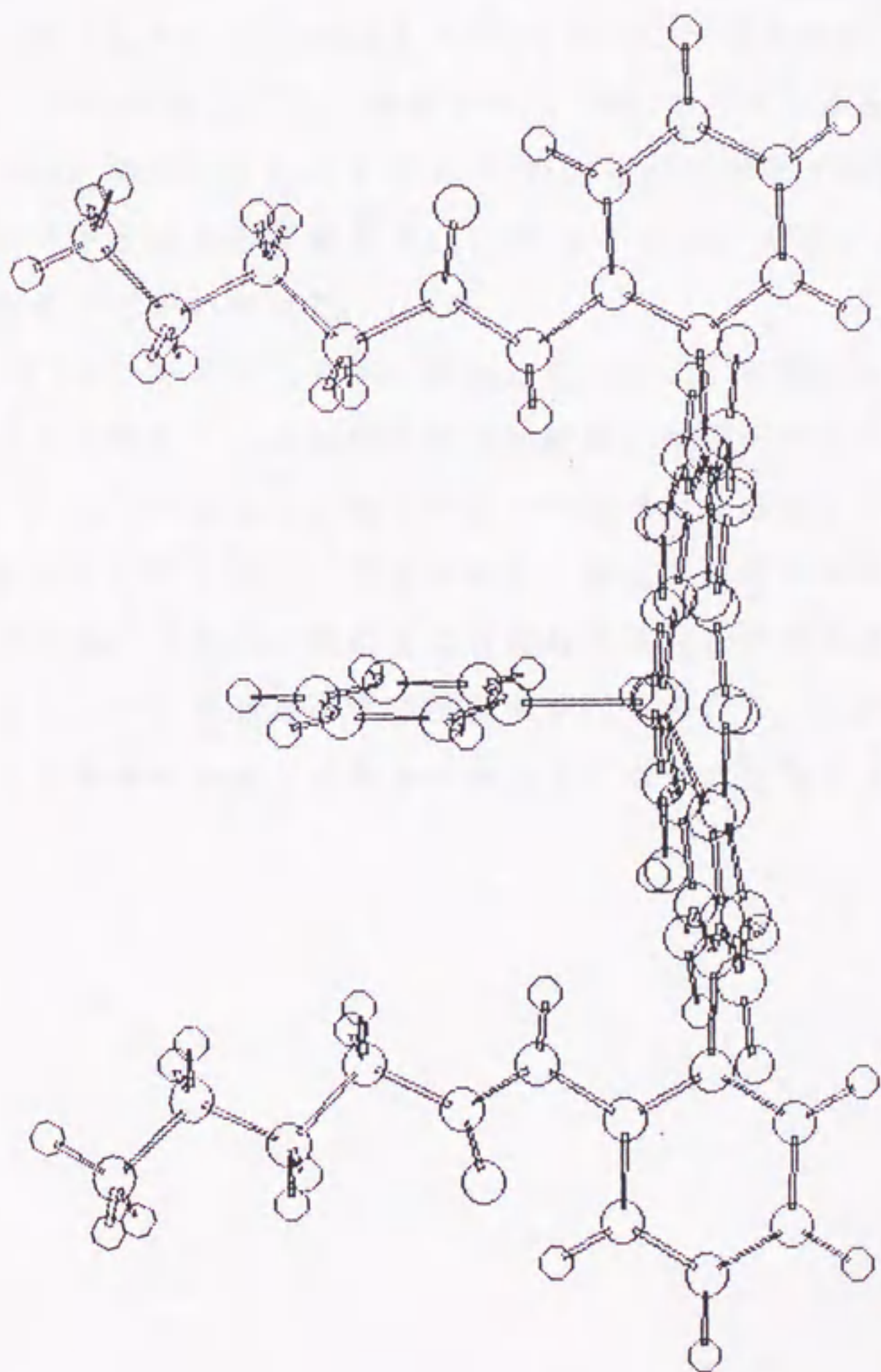


Figure 4-4-4. Schematic representation for the binding site of pyridine to Zn(Azvalßß). Cavity structure was not shown.



### 第3項 亜鉛(II)ポルフィリン錯体に配位した塩基と溶媒との相互作用について

$\text{Zn}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$ ,  $\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)(\text{diMeIm})$  および  $\text{Zn}(\text{Azpiv}\beta\beta)(\text{diMeIm})$  についての  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性をトルエン- $d_8$  ( $-20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ ) とクロロホルム- $d_1$  ( $-20^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ ) で測定した。その結果、トルエン- $d_8$  中  $-20^\circ\text{C}$  では、アミド付近のプロトンがクロロホルム中に比べて低磁場シフトしており、温度の上昇と共にこの低磁場シフトの度合は減少し、クロロホルム- $d_1$  中での値に近づくことが観測された (Fig. 4-4-5 ~ Fig. 4-4-7)。一方、クロロホルム- $d_1$  中では3錯体の各プロトンシグナルのケミカルシフト値は温度による変化をほとんど示さなかった (一例として、 $\text{Zn}(\text{Azpiv}\beta\beta)(\text{diMeIm})$  についてのデータを Fig. 4-4-8 に示す)。またポルフィリン配位子の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを室温で測定したところ、トルエン- $d_8$  中ではクロロホルム- $d_1$  中に比べてアミド付近のプロトンシグナルが低磁場シフトすることが観測され (Table 4-4-3)、ポルフィリン配位子の溶媒和に違いがあることがわかった。

亜鉛(II)ポルフィリン錯体に添加した  $\text{diMeIm}$  の量はクロロホルム- $d_1$  とトルエン- $d_8$  中とも等しく、5配位塩基付加錯体を生成するには充分過剰な量である。それゆえ、これらの温度によるスペクトル変化は4配位と5配位塩基付加錯体の平衡に由来するものではなく、測定溶媒と5配位塩基付加錯体との相互作用によるものと考えられる。つまり、低温では5配位塩基付加錯体のアミド付近に磁気異方性のあるトルエン分子がある秩序で溶媒和を行っており、これが温度の上昇に伴う熱振動によって溶媒和が徐々に解かれた状態になったと考えた。



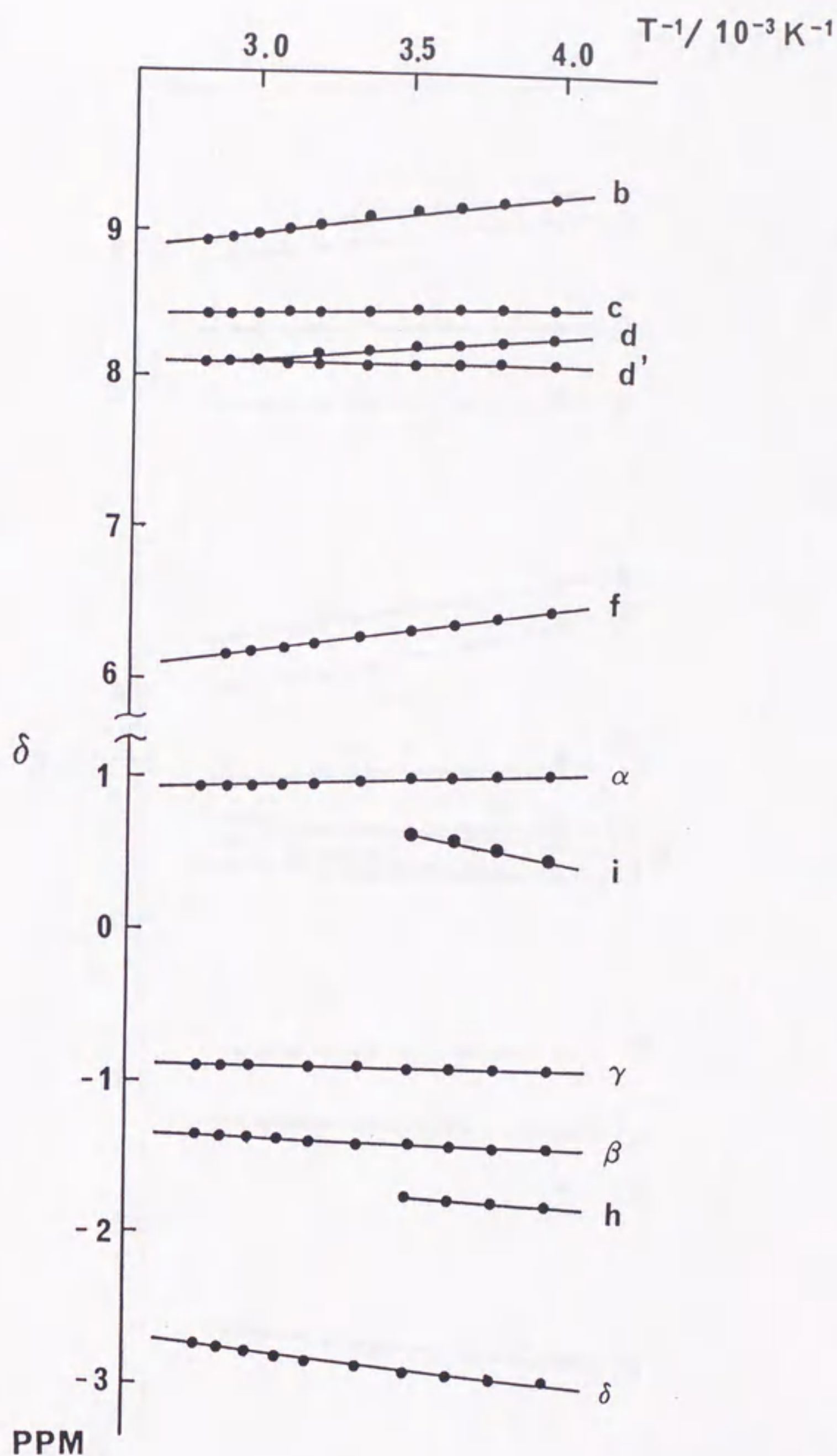


Figure 4-4-5.  $\delta$  vs.  $1/T$  plots of the selected signals for the 1,2-dimethylimidazole(diMeIm) adduct of Zn(AzP) in toluene- $d_8$ . For labelling system, see Fig. 3-2-1: b=3H, c=6-H, d=2'-H, d'=6'-H, f=amide-H in a cavity, h=2-Me in bound diMeIm, i=1-Me in bound diMeIm.



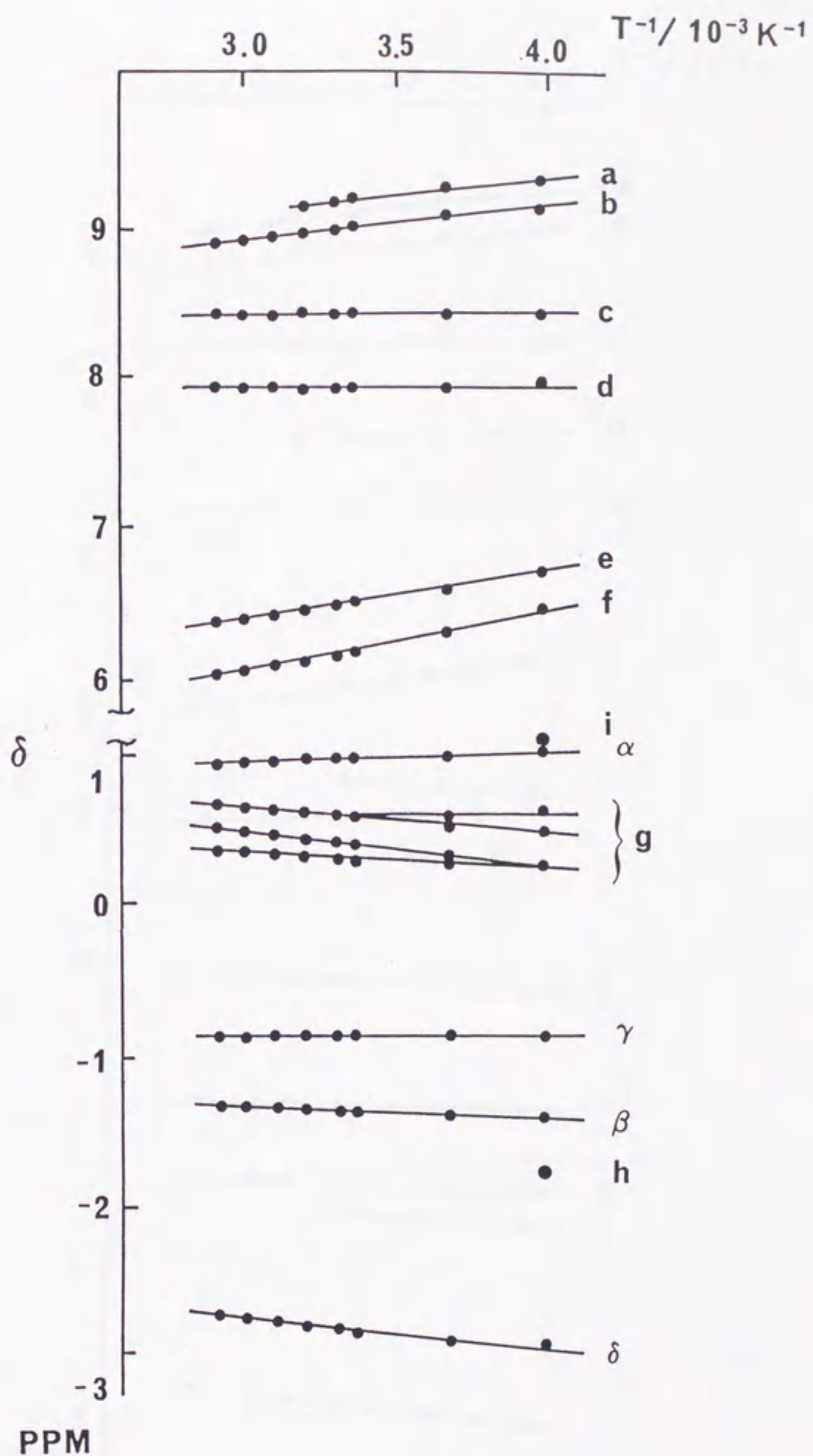


Figure 4-4-6.  $\delta$  vs.  $1/T$  plots of the selected signals for the 1,2-dimethylimidazole adduct of  $\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)$  in toluene- $d_8$ . a=5'-H, e=amide-H in fences, g=fence-H, and the other refer letters refer to the protons as in Fig. 4-4-5.



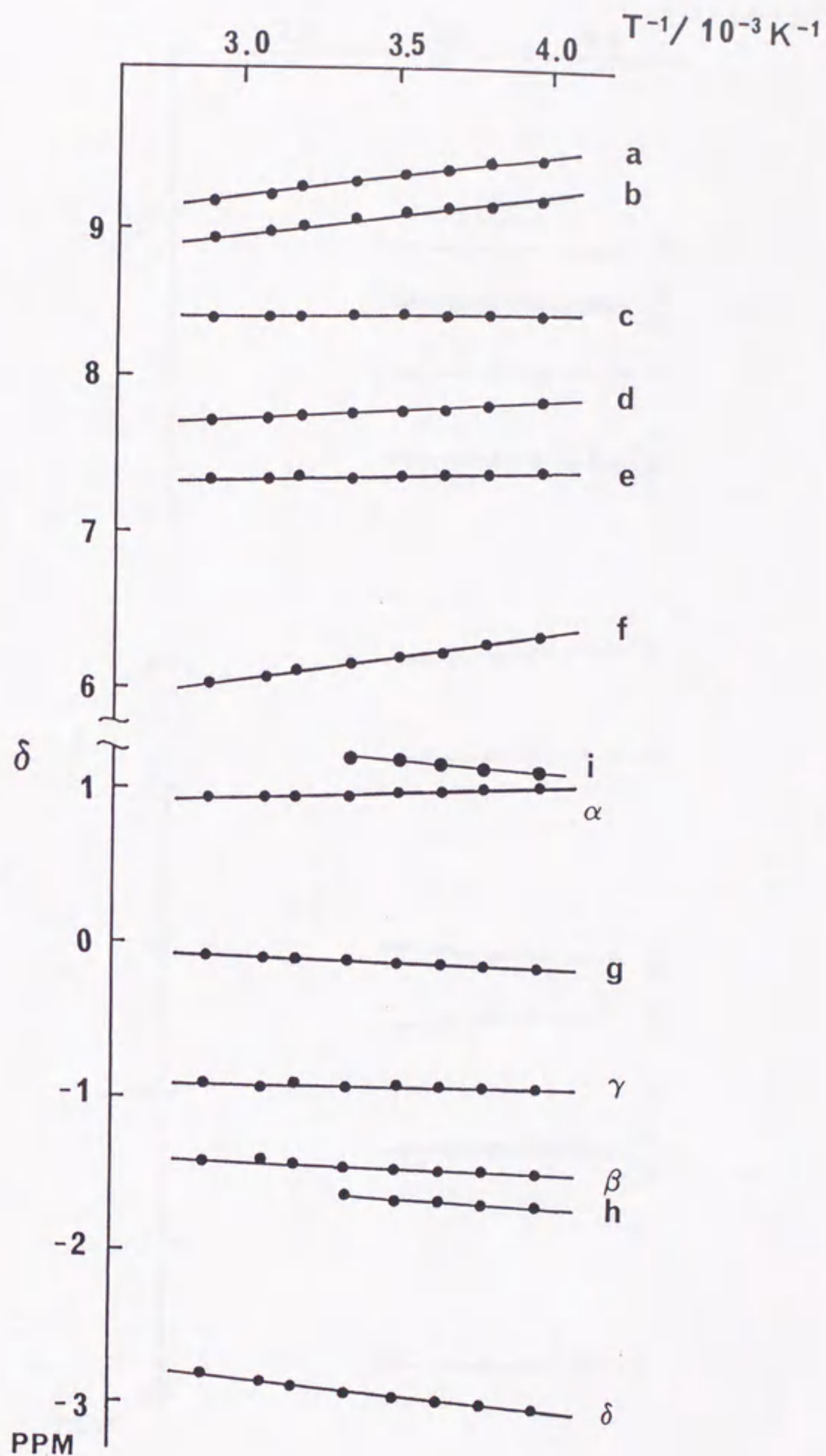


Figure 4-4-7.  $\delta$  vs.  $1/T$  plots of the selected signals for the 1,2-dimethylimidazole adduct of  $Zn(Azpiv\beta\beta)$  in toluene- $d_8$ . The letters refer to the protons as in Fig. 4-4-5.



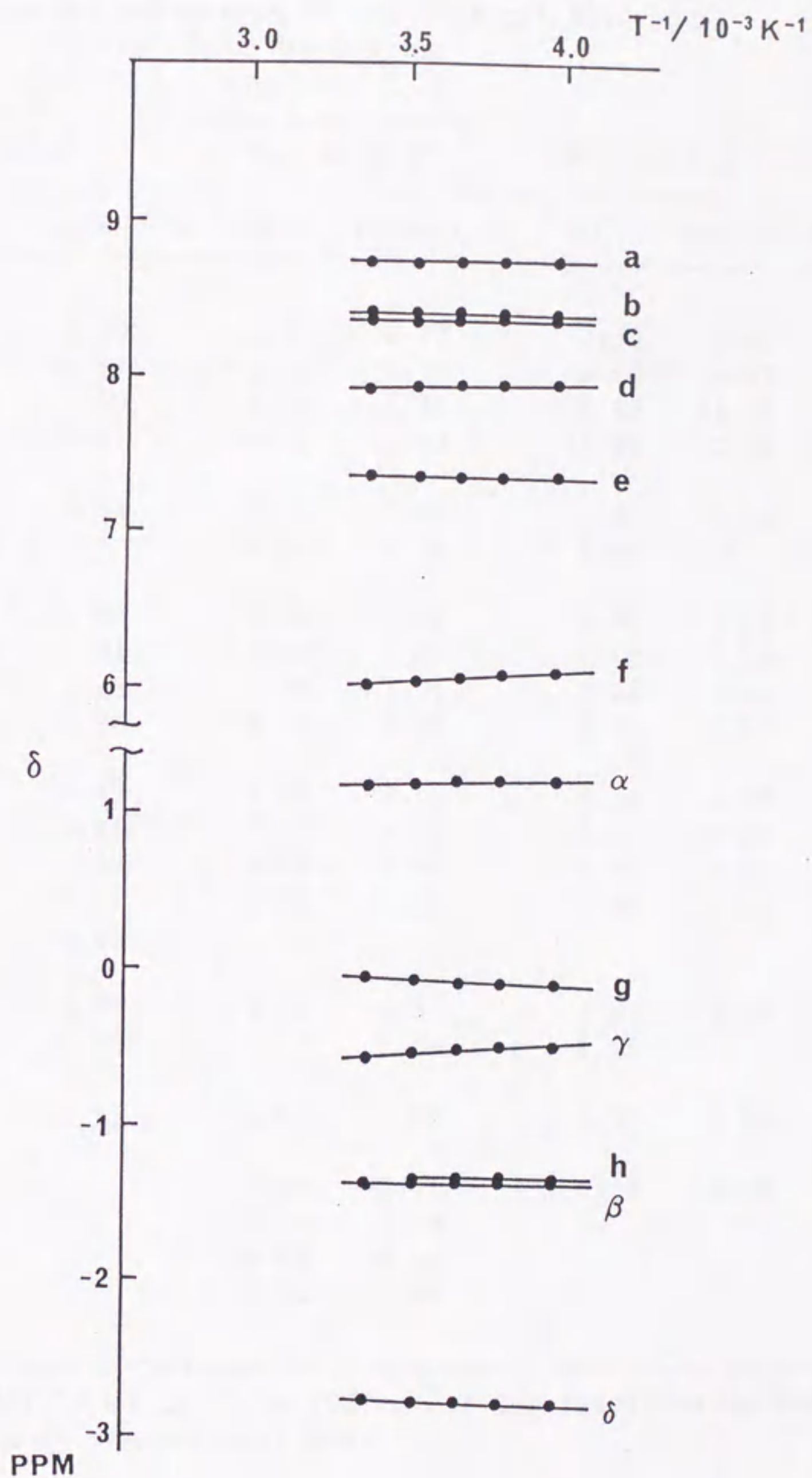


Figure 4-4-8.  $\delta$  vs.  $1/T$  plots of the selected signals for the 1,2-dimethylimidazole adduct of  $\text{Zn}(\text{Azpiv}\beta\beta)$  in  $\text{CDCl}_3$ . The letters refer to the protons as in Fig. 4-4-5.



Table 4-4-3. Solvent Dependence of the Chemical Shifts( $\delta$ ) in 'Jellyfish' Type Porphyrins<sup>a</sup>

	H <sub>2</sub> AzP		H <sub>2</sub> Azval $\beta$ $\beta$		H <sub>2</sub> Azpiv $\beta$ $\beta$	
	CDCl <sub>3</sub>	toluene-d <sub>8</sub>	CDCl <sub>3</sub>	toluene-d <sub>8</sub>	CDCl <sub>3</sub>	toluene-d <sub>8</sub>
$\delta$	-2.50	-2.80	-2.51	-2.77	-2.52	-2.82
$\gamma$	-0.50	-0.91	-0.52	-0.92	-0.54	-0.95
$\beta$	-1.22	-1.40	-1.25	-1.41	-1.25	-1.46
$\alpha$	+1.16	+0.91	+1.20	+0.89	+1.18	+0.90
amide	6.00	6.04	5.95	5.91	5.93	5.92
	-	-	6.52	6.34	7.01	<sup>b</sup>
3	8.46	8.92	8.42	9.09	8.42	9.15
4	7.66	7.64	7.68	7.59	7.68	7.59
5	7.84	7.38	7.85	7.24	7.85	7.22
6	8.35	8.26	8.33	7.84	8.34	7.76
2'	8.06	7.93	8.07	8.19	8.07	8.13
3'	7.81	7.41	7.57	7.34	7.57	7.35
4'	7.75	7.49	7.87	7.61	7.87	7.61
5'	7.81	7.47	8.68	8.84	8.66	8.84
6'	8.28	8.05	-	-	-	-
pyrrole	8.88	8.77	8.85	8.71	8.87	8.70
	8.81	8.75		8.69	8.83	
N-H	-2.65	-2.35	-2.61	-2.23	-2.56	-2.22
fence			1.29	0.71	0.14	0.00
			0.78	0.58		
			0.53	0.25		
			0.15	0.02		

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) at 24 °C in CDCl<sub>3</sub>. For the labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>b</sup>Signal was not assigned.

溶媒和による影響が最もよく現れたのは、配位した diMelm のプロトンシグナルである。低温での <sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定から、配位した diMelm のプロトンシ



ゲナルのケミカルシフト値は、Table 4-4-4 に示すようにクロロホルム- $d_1$  中では 3 錯体ともほとんど同じ値であるのに対して、トルエン- $d_8$  中では 1 位のメチルプロトンのシグナルが  $Zn(AzP)(diMeIm)$  の場合、他の 2 錯体に比べて高磁場側に現れている。この違いは明らかに溶媒和の違いによるものであろう。すなわち、 $Zn(AzP)(diMeIm)$  において、トルエン分子は配位した  $diMeIm$  の 1 位のメチル基に対し接近し得るので、トルエン分子の磁気異方性により  $diMeIm$  の 1 位のメチルプロトンは高磁場側にシフトすると予想される。一方、 $Zn(Azval\beta\beta)(diMeIm)$  および  $Zn(Azpiv\beta\beta)(diMeIm)$  では、fence が存在するので Fig. 4-4-9 に示すようにトルエン分子は配位した  $diMeIm$  の 1 位のメチル基に接近できなくなり、その結果  $diMeIm$  の 1 位のメチルプロトンは  $Zn(AzP)(diMeIm)$  の場合に比べて高磁場シフトは示さなかったと説明できる。それゆえ、分子内に導入された fence は配位した  $diMeIm$  を溶媒のトルエン分子から遮蔽する機能を持つと結論した。

Table 4-4-4. The Chemical Shifts( $\delta$ ) for the Protons of 1,2-Dimethylimidazole( $diMeIm$ ) Bound to the  $Zn(II)$ porphyrins at  $-20^\circ C$

	1-methyl protons	2-methyl protons	solvents
$Zn(AzP)(diMeIm)$	0.47	-1.79	toluene- $d_8$
	2.20	-1.36	$CDCl_3$
$Zn(Azval\beta\beta)(diMeIm)$	1.0	-1.73	toluene- $d_8$
	2.21	-1.33	$CDCl_3$
$Zn(Azpiv\beta\beta)(diMeIm)$	1.11	-1.72	toluene- $d_8$
	2.21	-1.38	$CDCl_3$

以上から、1) 亜鉛(II)ポルフィリンの 5 配位塩基付加錯体のアミド部分がトルエン分子と選択的に溶媒和すること、2) fence は配位した  $diMeIm$  を溶媒のトルエン分子からの溶媒和を妨げていること、が判明した。



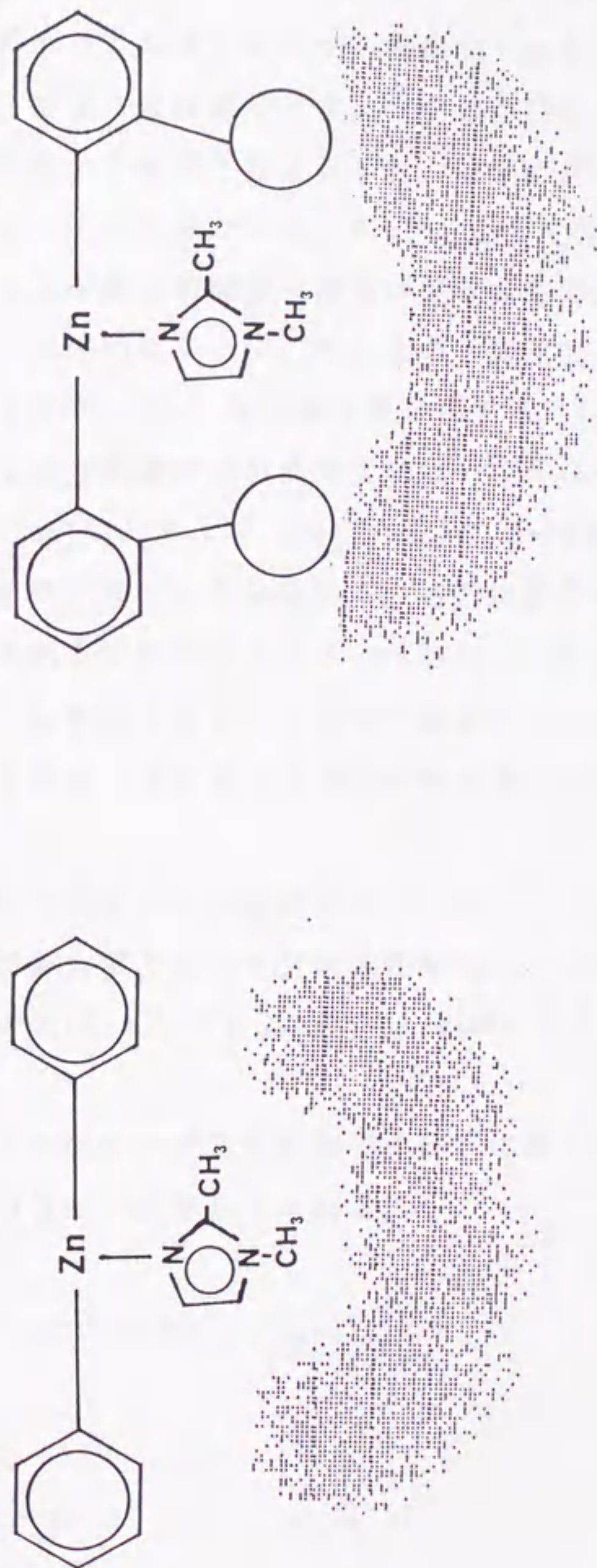


Figure 4-4-9. Effect of fences on the solvation of five coordinated Zn(II)porphyrins.



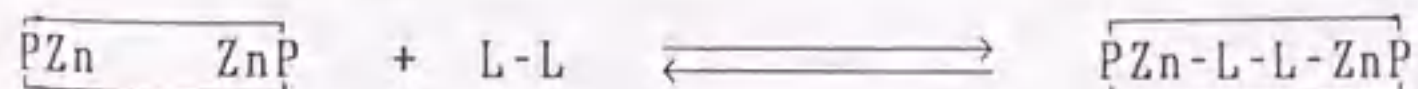
第5節 2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体への2座配位子の配位について――  
―― 多点認識機能についての一考察 ――

酵素がある基質と選択的に結合することは知られており、これは酵素が基質と相互作用(認識)する部位が2箇所以上あるために生じる機能である。本節で述べる、2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体に2座配位子が配位する過程は、錯体を2点認識能をもつ酵素、そして2座配位子を基質と考ええると、基質に対して酵素が行っている多点認識に関して適当なモデルと見なせる。Fig. 4-5-1 に示した、同じcavityをもち2個のポルフィリンを結ぶ架橋鎖の構造が違ふ2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体、 $Zn_2(AzG)$ と $Zn_2(Azpht)$ について、それらの2座配位子との反応を検討し、多点認識の機構について考察した。第1項と第2項では、 $Zn_2(AzG)$ および $Zn_2(Azpht)$ についての5配位塩基付加錯体の生成定数についてそれぞれ述べる。第3項と第4項では、それぞれ $Zn_2(AzG)$ および $Zn_2(Azpht)$ の5配位塩基付加錯体の構造を $^1H$  NMR スペクトルの結果に基づいて議論する。さらに第5項では、5配位塩基付加錯体の生成についての熱力学的パラメーターを算出して対応する単量体の値と比較検討し、2個の活性中心を持つ分子(2量体化錯体)へ2個の結合部位を持つ分子(2座配位子)が結合することに対して熱力学的立場から考察を与える。

第1項  $Zn_2(AzG)$ の5配位塩基付加錯体の生成定数について

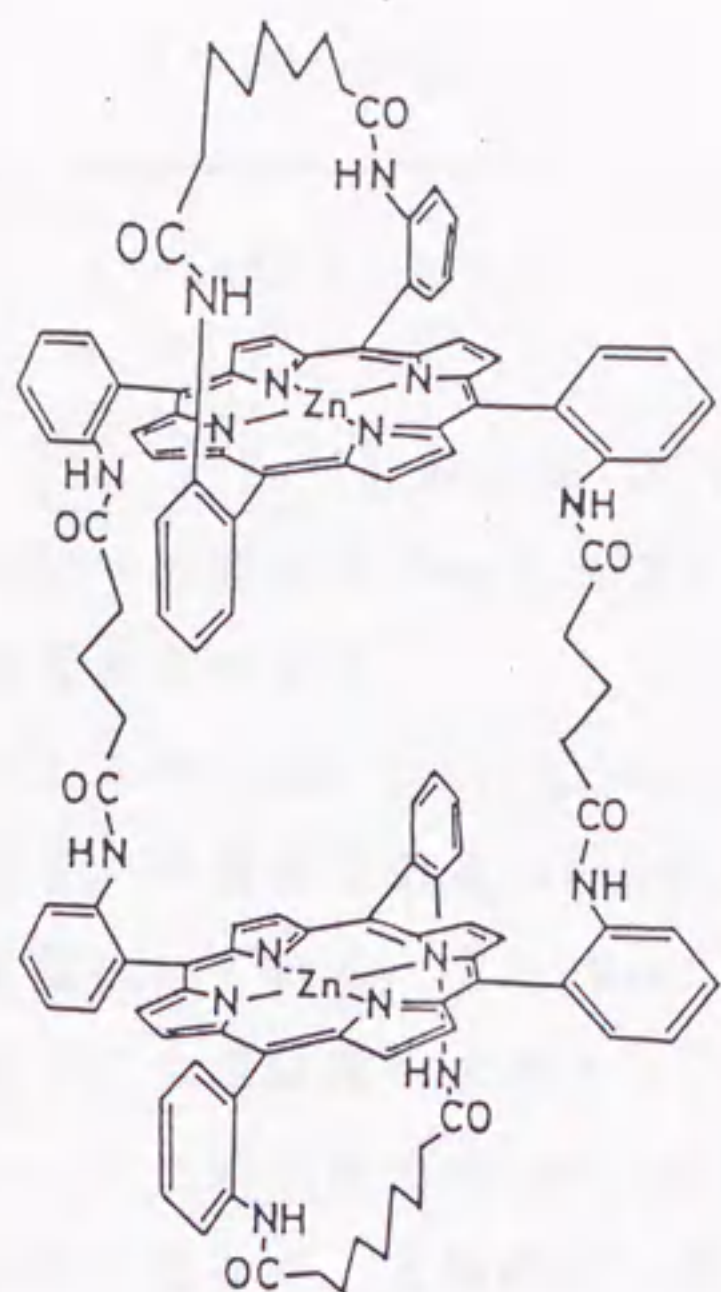
生成定数の測定は本章第1節第1項で述べた方法を使用した。2座配位子として4,4'-ビピリジン(bpy), 1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpyEt), 1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpyPr)を用いた。

2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体への2座配位子の配位に関して、その5配位塩基付加錯体の生成定数は次の2つの式で与えられる。

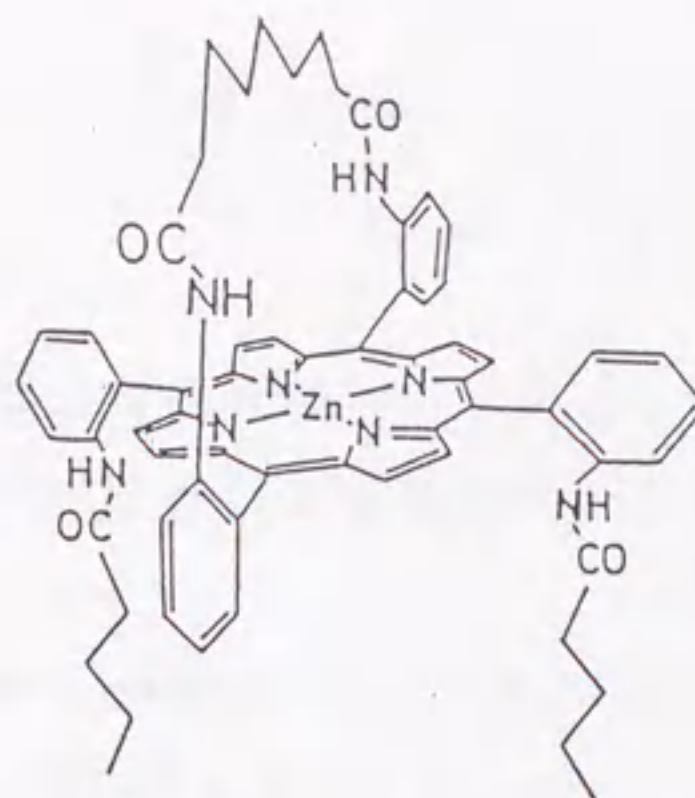


$$K = \frac{[\boxed{PZn-L-L-ZnP}]}{[\boxed{PZn} \quad ZnP] \times [L-L]} \quad \text{----- 式 4-5-1}$$

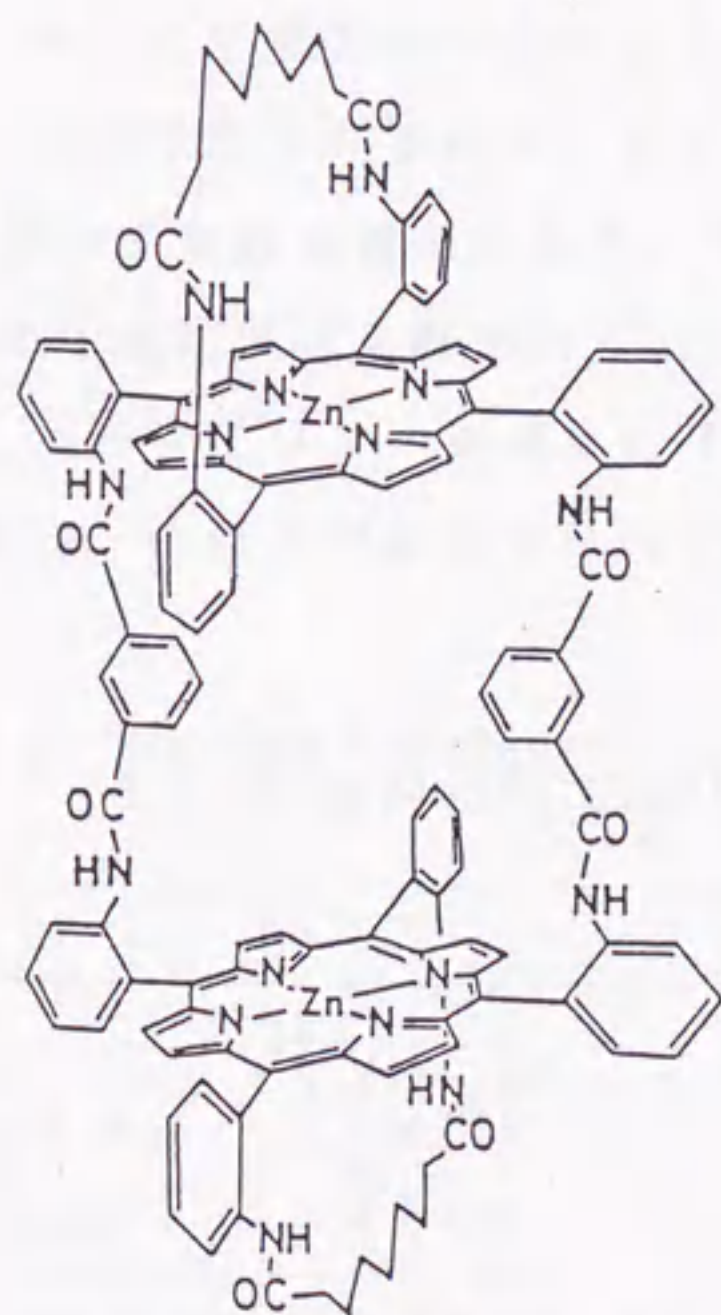




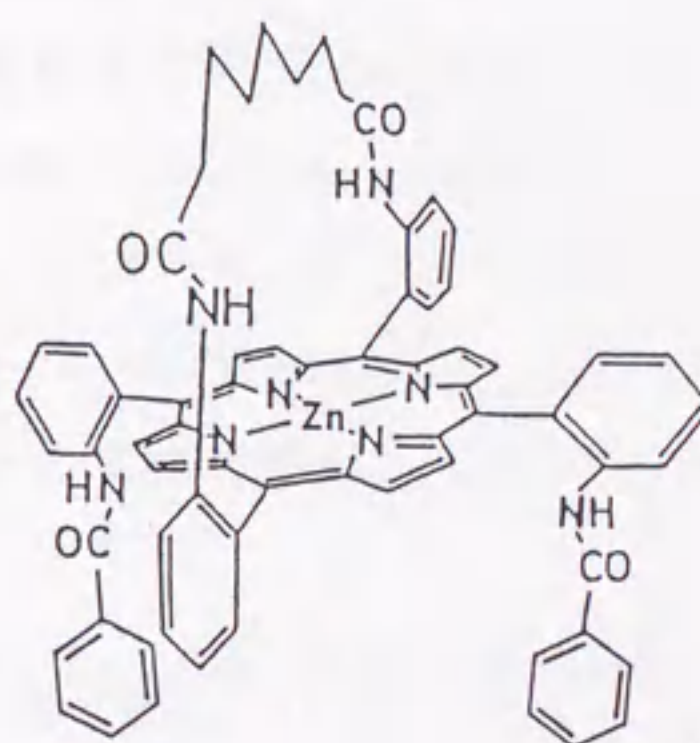
$\text{Zn}_2(\text{AzG})$



$\text{Zn}(\text{Azval}\beta\beta)$



$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$



$\text{Zn}(\text{Azph}\beta\beta)$

Figure 4-5-1. Dimeric Zn(II)porphyrins and reference Zn(II)porphyrins.



$$K = \frac{[\sim \text{PZn-L-L}]}{[\sim \text{ZnP}] \times [\text{L-L}]} \quad \text{----- 式 4-5-2}$$

ここで,  $[\text{PZn} \quad \text{ZnP}]$  および  $[\text{L-L}]$  は 2 量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体の濃度, 2 座配位子の濃度をそれぞれ表し,  $[\sim \text{ZnP}]$  は 2 量体錯体の中の 1 つのポルフィリンの濃度を意味する。

クロロホルム中,  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  に bpy を添加した際の UV-vis スペクトル変化は等吸収点を持ち, 単量体である  $\text{Zn}(\text{AzP})$  や  $\text{Zn}(\text{Azval } \beta \beta)$  に bpy を加えた際のスペクトル変化に類似している。また Hill plot すると勾配が 1 の直線を得たので, 式 4-5-1 に従って生成定数を求めたところ  $1.1 \times 10^4 (\text{M}^{-1})$  になった。この値は,  $\text{Zn}(\text{Az2})(\text{bpy})$  の生成定数の約 600 倍であり, したがって bpy は C 7 鎖側から単座で配位するのではなく, 2 個のポルフィリン環の間に 2 座で配位することが示唆される。次に bpyEt と bpyPr を  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  にそれぞれ添加した際の Hill plot は傾きが約 1 になったが, 2 座配位子の添加量に比べ 5 配位塩基付加錯体の生成率は低く, またこれら 2 座配位子の分子も長いため, 2 つのポルフィリン間への配位が困難であることが予想されるので, 単に C 7 鎖からの配位だけが起きると仮定して式 4-5-2 に従って生成定数を求めた。その結果,  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})_2$  と  $\text{Zn}_2(\text{AzG})-(\text{bpyPr})_2$  の生成定数はそれぞれ  $1.1 \times 10^2$ ,  $23 (\text{M}^{-1})$  となった (Table 4-5-1)。これらの値は, ポルフィリンの両面に C 7 鎖をもつ  $\text{Zn}(\text{Az2})(\text{bpyEt})$  の生成定数に匹敵することから, これらの配位子は C 7 鎖側から単座で配位していると考えられる。

Table 4-5-1. Binding Constants ( $K_B$ ,  $\text{M}^{-1}$ ) for the Base Adducts of Zn(II)porphyrin Complexes in  $\text{CHCl}_3$  at 25 °C<sup>a</sup>

	py	bpy	bpyEt
$\text{Zn}(\text{Az2})$	34	18	73
$\text{Zn}(\text{AzP})$	$0.89 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	n.d.
$\text{Zn}(\text{Azval } \beta \beta)$	$1.4 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	n.d.
$\text{Zn}_2(\text{AzG})$	b	$1.1 \times 10^4$ <sup>c</sup>	$1.1 \times 10^2$ <sup>d</sup>
Yap's dimer <sup>e</sup>	$1.4 \times 10^3$	$3 \times 10^7$	n.d.

<sup>a</sup>Calculated according to eq. 4-2-1 and n.d. means "not determined".

<sup>b</sup>Cooperative, see text. <sup>c</sup>Calculated according to eq. 4-5-1. <sup>d</sup>Calculated according to eq. 4-5-2. <sup>e</sup>In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 25 °C. Reference 106, Fig. 4-5-7.



$\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{py})_2$  の生成定数は式 4-5-1 と式 4-5-2 を用いては算出できなかった。これは、Fig. 4-5-2 に示すように 3 種の 5 配位塩基付加錯体が可能であるからであらう。

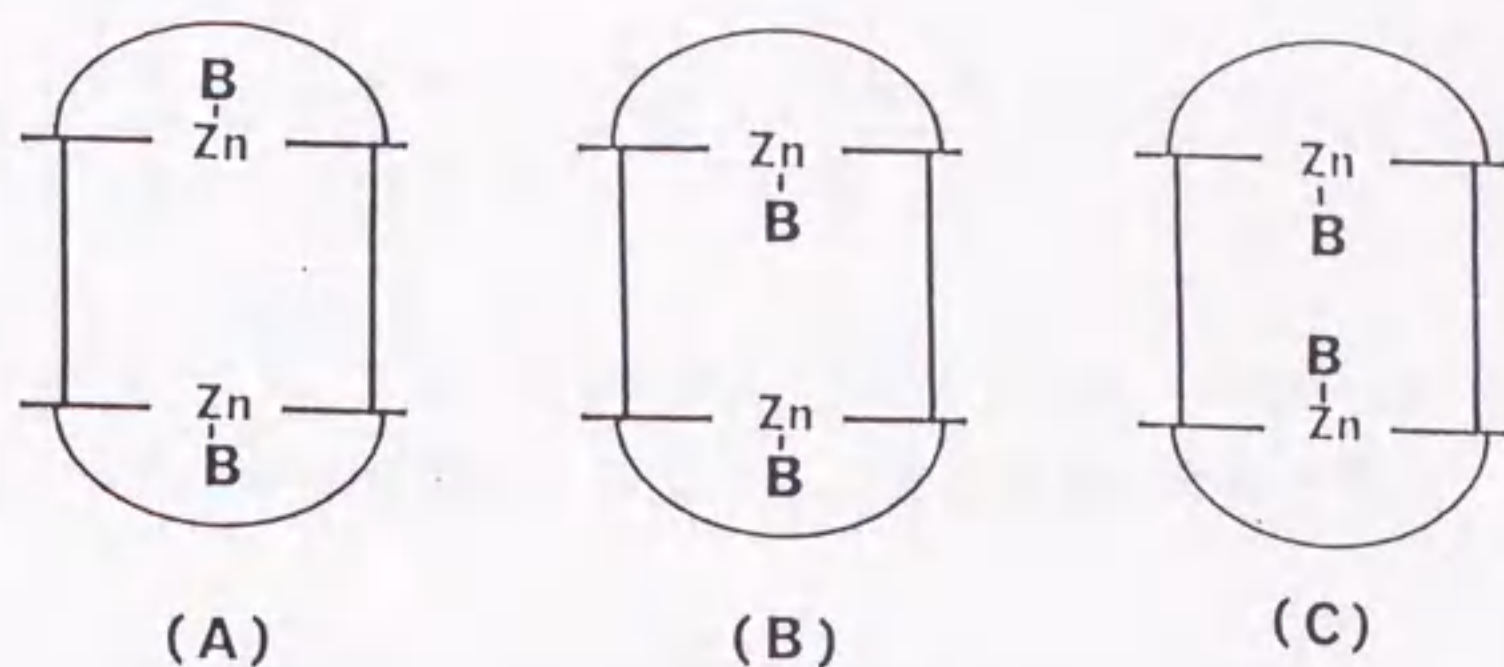
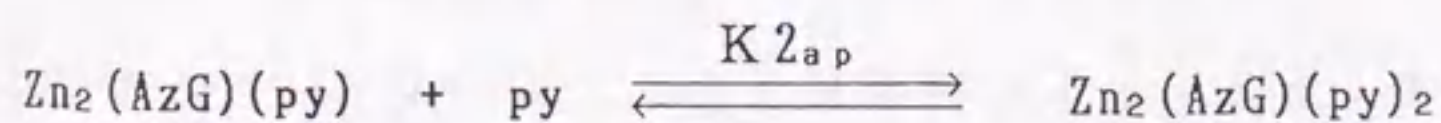
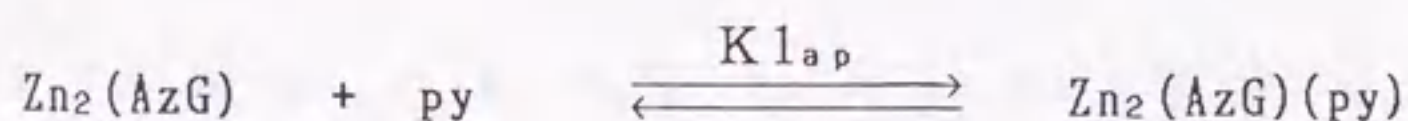


Figure 4-5-2. Binding mode of bases(B) to  $\text{Zn}(\text{II})$ porphyrin dimers.

そこで、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  に  $\text{py}$  を添加した際のスペクトル変化が、下を示す式 4-5-3 で表せるとして、コンピューターでシミュレーションを行い、1 個目の  $\text{py}$  の配位で生成する 5 配位塩基付加錯体の見かけの生成定数  $K_{1ap}$ 、および 2 個目の  $\text{py}$  の配位で生成する 5 配位塩基付加錯体の見かけの生成定数  $K_{2ap}$  を求めた。



$$K_{1ap} = \frac{[\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{py})]}{[\text{Zn}_2(\text{AzG})] \times [\text{py}]}$$

$$K_{2ap} = \frac{[\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{py})_2]}{[\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{py})] \times [\text{py}]}$$

さて、 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  に  $\text{py}$  を添加した時の、ある波長での吸光度の変化は

$\Delta A$  :  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  に  $\text{py}$  を添加した際のある波長での吸光度の変化

$A_1$  : ある波長での  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  と  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{py})$  とのモル吸光係数の差



A2: ある波長での  $Zn_2(AzG)$  と  $Zn_2(AzG)(py)_2$  とのモル吸光係数の差とすると,

$\Delta A = [Zn_2(AzG)(py)] \times A1 + [Zn_2(AzG)(py)_2] \times A2$  であるので

$$\Delta A = \frac{K1_{ap} \times [py] \times A1 + K1_{ap} \times K2_{ap} \times [py] \times A2}{1 + K1_{ap} \times [py] + K1_{ap} \times K2_{ap} \times [py]} \quad \text{--- 式 4-5-3}$$

となる。

その結果,  $K1_{ap} = 7$ ,  $K2_{ap} = 2 \times 10 (M^{-1})$  となり,  $Zn_2(AzG)$  への  $py$  の配位は  $bpy$  の配位に比べて, かなり抑制されていることが明らかになった。

## 第2項 $Zn_2(Azpht)$ の5配位塩基付加錯体の生成定数について

クロロホルム中,  $Zn_2(Azpht)$  に  $bpy$  を添加した際の UV-vis スペクトル変化は等吸収点を持っており, 式 4-5-1 に従って生成定数を求めた (Table 4-5-2)。その値は, 対応する単量体である  $Zn(Azph\beta\beta)(bpy)$  の生成定数の約 850 倍であり,  $bpy$  が  $Zn_2(AzG)(bpy)$  の場合と同様に  $Zn_2(Azpht)$  の2個のポルフィリン環の間に2座で配位していることが示唆される。ところで  $Zn_2(Azpht)$  に  $bpyEt$  および  $bpyPr$  を添加した際の UV-vis スペクトル変化も等吸収点を示し, 式 4-5-1 に従って生成定数を求めたところ,  $Zn(Azph\beta\beta)(bpyEt \text{ or } bpyPr)$  の生成定数より大きく, さらに  $Zn_2(AzG)(bpy)$  の生成定数よりも大きいことがわかった (Table 4-5-2)。それゆえ,  $bpyEt$  および  $bpyPr$  は  $Zn_2(Azpht)$  の2個のポルフィリン環の間に2座で配位していることが示唆される。一方, クロロホルム中,  $Zn_2(Azpht)$  に  $py$  を添加した際の UV-vis スペクトル変化は等吸収点を示さず, それゆえ5配位塩基付加錯体の生成定数は算出できなかった。

Table 4-5-2. Binding Constants ( $K_B, M^{-1}$ ) for the Base Adducts of  $Zn(II)$  porphyrin Complexes in  $CHCl_3$  at 25 °C<sup>a</sup>

	py	bpy	bpyEt	bpyPr
$Zn(Az2)$	34	18	73	
$Zn(Azpht\beta\beta)$	$3.8 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$3.2 \times 10^4$	$4.3 \times 10^4$
$Zn_2(Azpht)$	<sup>b</sup>	$2.8 \times 10^7 \cdot c$	$9.3 \times 10^6 \cdot c$	$3.5 \times 10^5 \cdot c$

<sup>a</sup>Calculated according to eq. 4-2-1 and n.d. means "not determined".

<sup>b</sup>Can not determined, because of the complicated spectral changes, see text. <sup>c</sup>Calculated according to eq. 4-5-1.



### 第3項 $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ の五配位塩基付加錯体の構造について

$\text{Zn}_2(\text{AzG})$  に約 1.5倍モルの bpy を加えて  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、第3章第4節で述べた「ねじれ」構造に起因するピロールプロトンの分裂は観測されず (Fig. 4-5-3), したがって  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  は「ねじれ」構造を有しないことがわかった。また, bpy の配位にともなうフェンスのアミドプロトンシグナルは高磁場側へシフトし, 配位した bpy のプロトンシグナルは 2.17 と 4.84 ppm に2本のみ現れるので, bpy の2個のピリジン部分は互いに等価であることになる。そこで, 第3章第4節で  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  の溶液内での構造を推定したのと同じ方法で, 配位した bpy に対してポルフィリンの環電流による影響を算出したところ, Fig. 4-5-4 に示すように bpy は2つのポルフィリン環の間に2座で配位しているとすると実測値と計算値の間によい一致が得られた (Table 4-5-3)。

Table 4-5-3. Experimental and Calculated  $\Delta\delta$  Values for the Protons of 4,4'-Bipyridine in  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})^a$

proton <sup>b</sup>	$\Delta\delta$ calcd. <sup>b</sup>				$\Delta\delta$ exp. <sup>c</sup>
	porphyrin(A)	porphyrin(B)	total	rotationally averaged	
2, 6	-6.29	-0.45	-6.74	-6.16	-6.59
2', 6'	-5.11	-0.46	-5.57		
3, 5	-1.72	-0.93	-2.65	-2.73	-2.71
3', 5'	-1.76	-0.94	-2.80		

<sup>a</sup>Coordination geometry is the same with the case of  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ . The bond length of Zn-N(bpy) and the displacement of Zn from porphyrin plane are assumed to be 2.2 and 0.3 Å, respectively.<sup>187)</sup> From CPK model analysis, the distance between two porphyrins is assumed to be 12 Å.

<sup>b</sup>The calculated contributions are for the bpy in the xz plane (upper set), and rotated by 45° (lower set). Porphyrin(A) means the contribution of porphyrin(A) to which the pyridine moiety is binding and porphyrin(B) means the contribution of porphyrin(B) to which the pyridine moiety is not binding.

<sup>c</sup> $\Delta\delta$  exp. =  $\delta$  (proton in  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$ ) -  $\delta$  (proton in bpy).



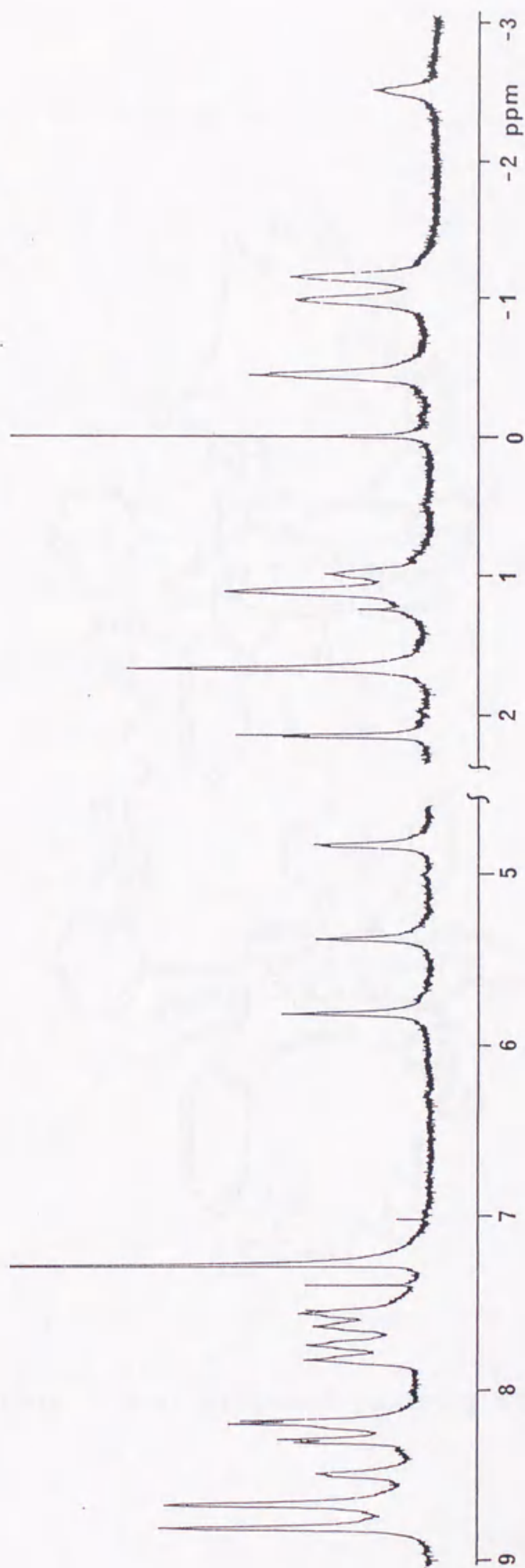


Figure 4-5-3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  in  $\text{CDCl}_3$  at  $-20^\circ\text{C}$ .



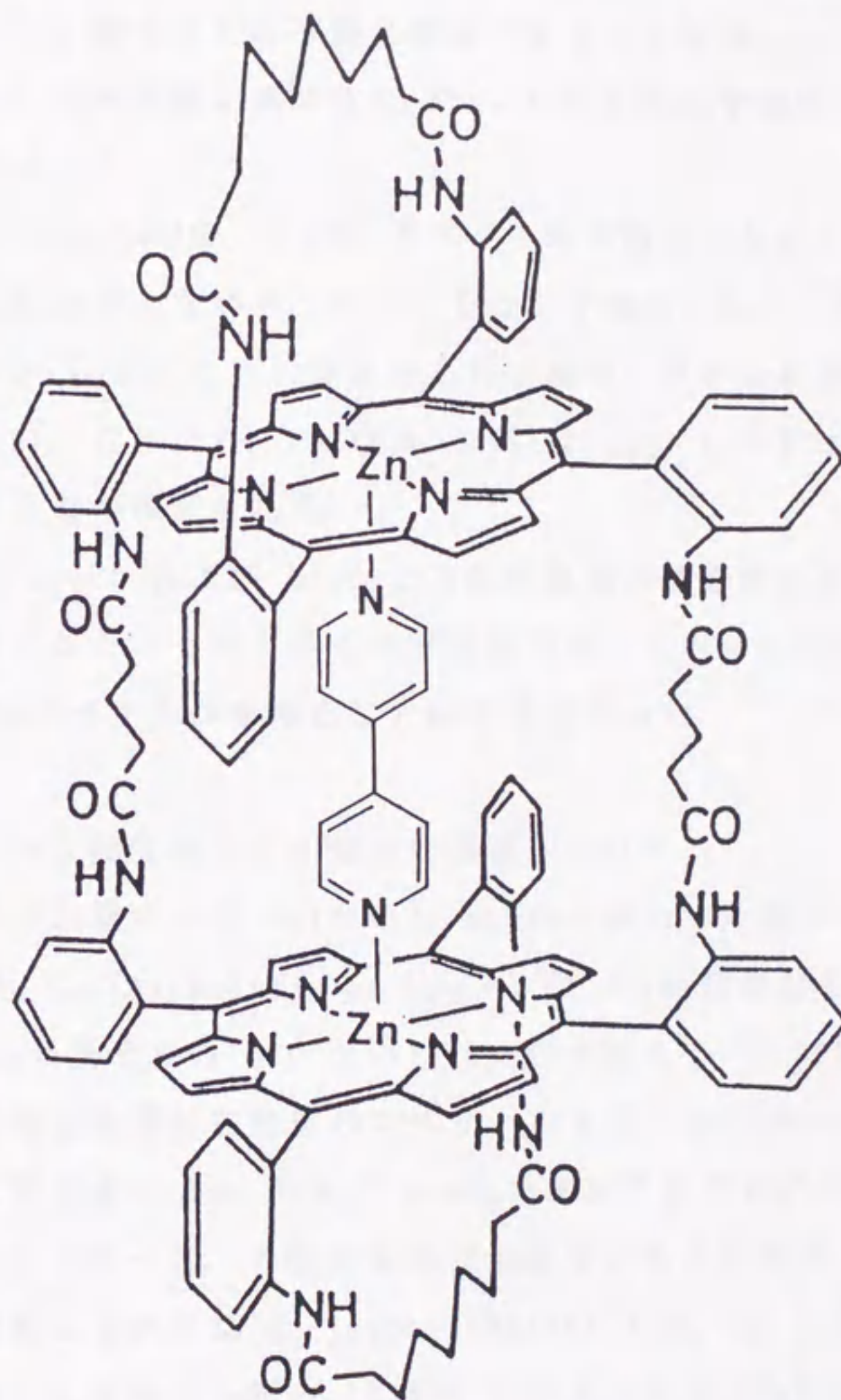


Figure 4-5-4. Proposed geometry for  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$ .



$\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  の $^1\text{H}$  NMR スペクトルは,  $\text{bpy}$  をさらに 50倍モル加えてもほとんど変化を示さないで,  $\text{bpy}$  の濃度にかかわらず生成する 5 配位  $\text{bpy}$  錯体は 1 種であることは明かである。さらに第 3 章第 4 節で述べたように  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  では C 7 鎖の動きが制限を受けていたが,  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  の C 7 鎖のプロトンシグナルは 1 種現れることより, C 7 鎖のコンホメーションは  $\text{bpy}$  の配位に伴って比較的 flexible になり, 2 つの cavity はそれぞれ等価な構造であることが判った。以上から,  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  は  $\text{bpy}$  の添加量に無関係に Fig. 4-5-4 に示す配位子架橋構造をとっていると結論した。

一方,  $\text{py-d}_5$  中で  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  の $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ, 室温ではブロードなシグナルしか与えないが,  $80^\circ\text{C}$  では C 7 鎖のプロトンシグナルは 1 種現れるのに対し,  $-40^\circ\text{C}$  ではこれに加えさらに 2 種のシグナルが新たに高磁場側に現れた (Fig. 4-5-5)。これより,  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{py})_2$  は Fig. 4-5-2 に示した 5 配位錯体の混合体であることが推測される。

一方,  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  が  $\text{bpyEt}$  および  $\text{bpyPr}$  と 5 配位塩基付加錯体を生成するためには多量の塩基が必要となり, そのためこの実験系では, これら 5 配位塩基付加錯体の信頼できる $^1\text{H}$  NMR スペクトルを得ることはできなかった。

#### 第 4 項 $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$ の 5 配位塩基付加錯体の構造について

$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  に約 0.5 当量モルの  $\text{bpy}$  ないし  $\text{bpyEt}$  を添加した際の $^1\text{H}$  NMR スペクトルは  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  と  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpy or bpyEt})$  の 2 つの種が存在することを示した。 $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  に当量モルの  $\text{bpy}$  ないし  $\text{bpyEt}$  を加えて $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ, 5 配位塩基付加錯体のスペクトルを示した (Table 4-5-4)。これらの試料に, さらに数当量の  $\text{bpy}$  および  $\text{bpyEt}$  を加えてもそれらの $^1\text{H}$  NMR スペクトルに変化はみられなかった。5 配位塩基付加錯体の生成定数が  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})-(\text{bpy or bpyEt})$  に比較して小さな  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyPr})$  では, 約 0.5 当量モルの  $\text{bpyPr}$  を  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  に添加した際の $^1\text{H}$  NMR スペクトルは  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  と  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyPr})$  の 2 つの種の平均のスペクトルを示し, 当量モルの  $\text{bpyPr}$  の添加に伴って C 7 鎖の  $\delta$  プロトンシグナルは  $-2.74\text{ppm}$  から  $-2.61\text{ppm}$  にシフトするが,  $\text{bpyPr}$  をさらに添加してもそのシグナルはもはやシフトしなかった。以上から,  $\text{bpy}$ ,  $\text{bpyEt}$  および  $\text{bpyPr}$  は  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  の 2 個のポルフィリン環の間に 2 座で配位



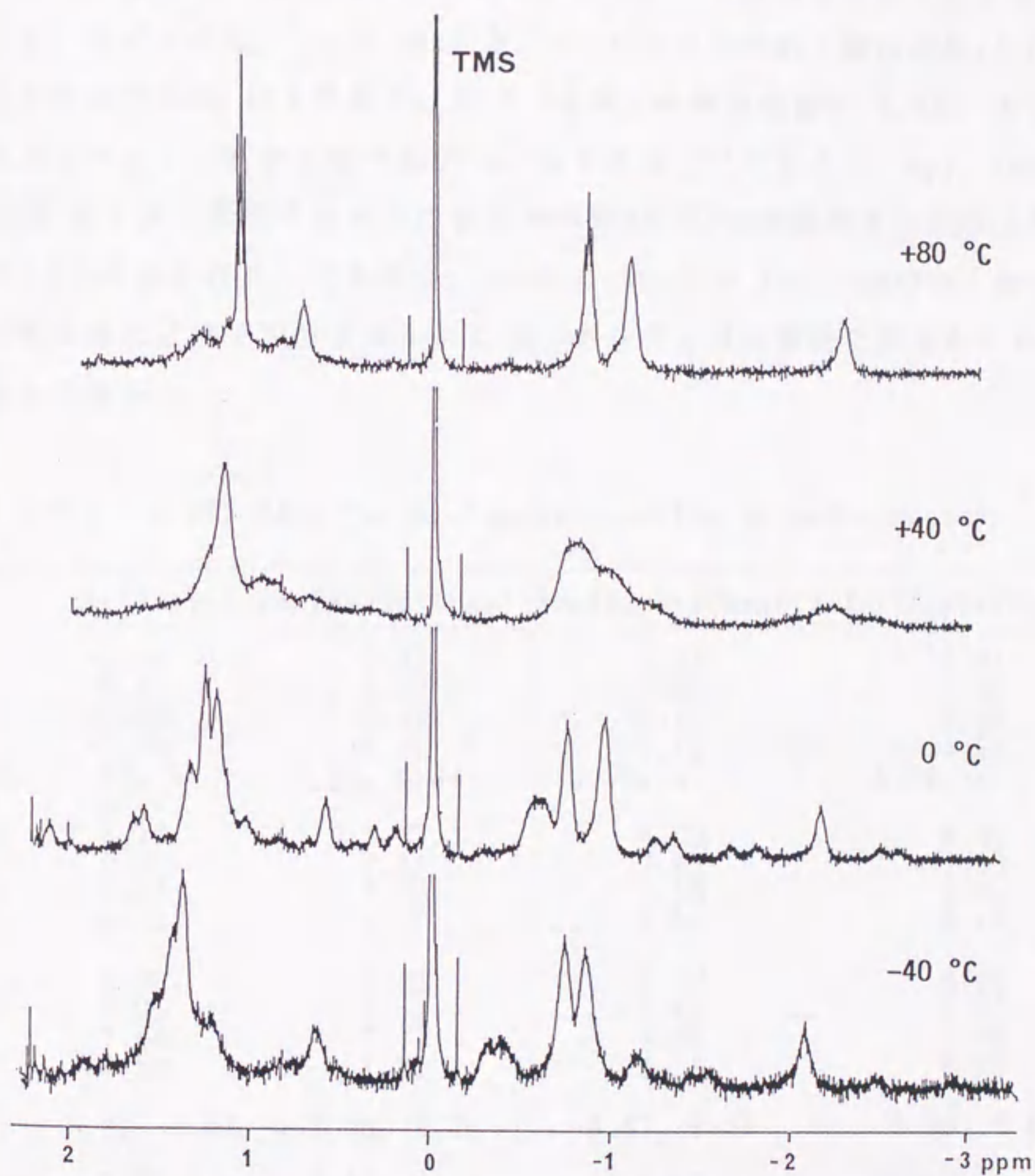


Figure 4-5-5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$  in  $\text{pyridine-d}_5$  at various temperatures.



していると結論した。

$\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyEt or bpyPr})$ の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを  $-20^\circ\text{C}$ で測定したところ、C7鎖の $\beta$ プロトンシグナルの分裂が観測された(Fig. 4-5-6)。一方、そのような分裂は  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpy})$  および  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$ ではみられなかった。これは、 $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyEt or bpyPr})$ ではポルフィリン骨格に歪みが生じたことを示すものである。なぜならば、 $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$ と  $\text{Zn}_2(\text{AzG})$ における2個の亜鉛(II)の距離がCPKモデルでは約  $12\text{\AA}$ であり、 $\text{Zn-N}$ (塩基)の結合距離が  $2.2\text{\AA}$ 、そして亜鉛(II)のポルフィリン面からのずれが  $0.3\text{\AA}$ である<sup>187)</sup>とすると、bpy, bpyEt および bpyPr が2座で配位するためには2個の亜鉛(II)の距離がそれぞれ 12, 14 および  $14.2\text{\AA}$ 必要となる。それゆえ、bpyEtと bpyPrが  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$ の2個のポルフィリン環の間に2座で配位するためには、ポルフィリン骨格に歪をもたらしはすであるからである。

Table 5-4-4.  $^1\text{H}$  NMR Data for  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})$  and Its Ligand adducts<sup>a</sup>

	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})$	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpy})$	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyEt})$	$\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyPr})$
$\delta$	-2.74	-2.53	-2.64	-2.61
$\gamma$	-0.61	-0.53	-0.58	-0.55
$\beta$	-1.45	-1.22	-1.25	-1.25
$\alpha$	+1.09	+1.12	+1.10	+1.14
amide	5.82, b	5.84, 6.94	5.76, b	5.88, b
3	8.28	8.27	8.38	8.41
4	7.80	7.81	7.85	7.83
5	7.37	7.58	7.53	7.62
6	8.06	8.11	8.06	8.13
2'	8.08	8.23	8.29	8.25
3'	7.95	7.53	7.49	7.62
4'	7.68	7.77	7.90	7.85
5'	8.59	8.31	8.53	8.56
pyrrole	8.91, 8.82	8.78, 8.75	8.87, 8.82	8.90, 8.82
linking <sup>c</sup>	5.7, b	4.47, 8.19	5.9, b	5.2, b
ligand <sup>d</sup>	-	1.82, 3.83	1.55, 3.15, 0.88	2.04, 3.88 0.10, 0.18

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) in  $\text{CDCl}_3$ . <sup>b</sup>Signals were not assigned.

<sup>c</sup>Protons in the linking groups between two porphyrins. <sup>d</sup>Protons in the bound bidentate ligands.



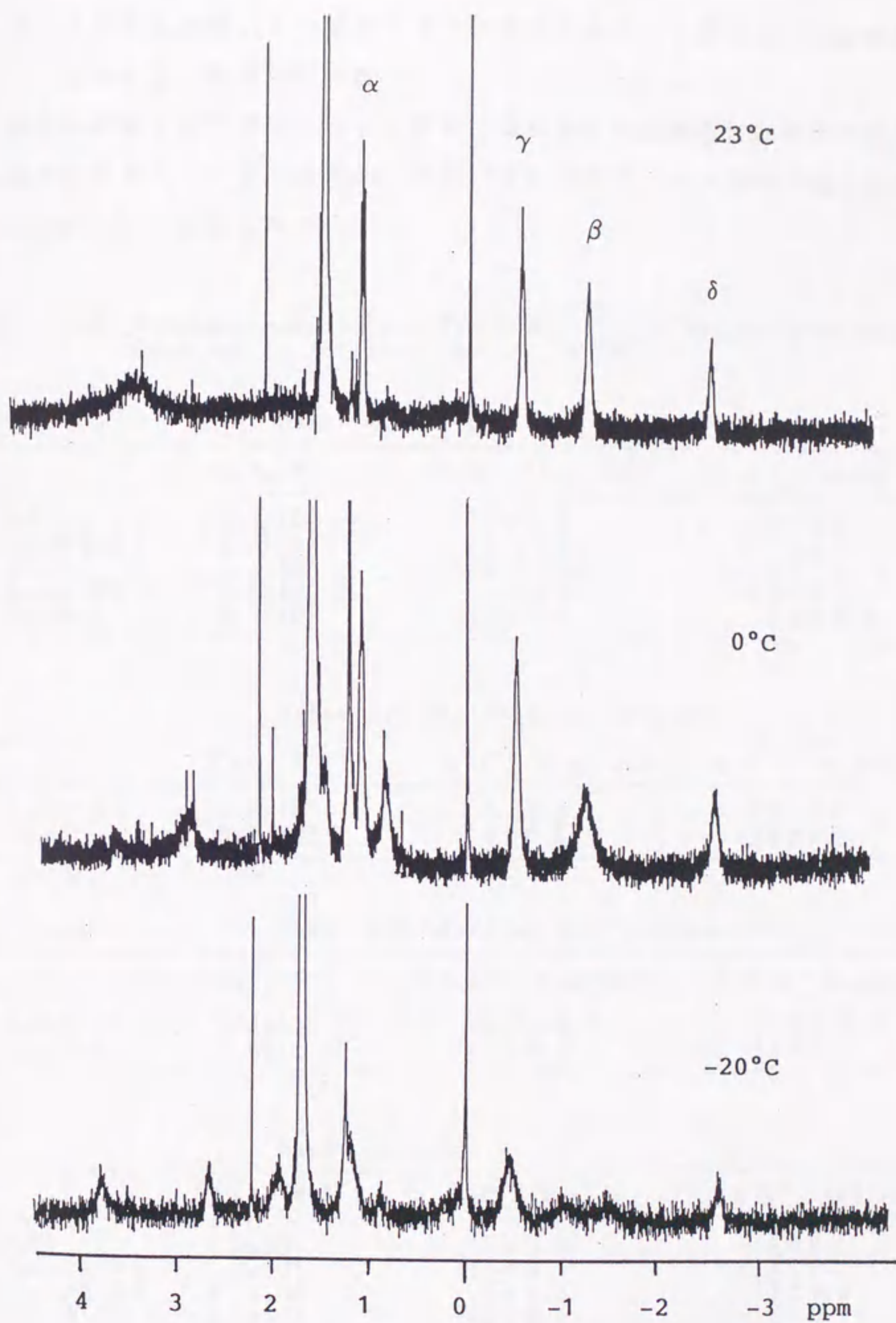


Figure 4-5-6.  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyPr})$  at various temperatures.



第5項 2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体における5配位塩基付加錯体の生成  
についての熱力学的考察

2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体における5配位塩基付加錯体の生成についての熱力学的パラメーターを求め、亜鉛(II)ポルフィリン錯体の値と比較したものをTable 4-5-5に示した。

Table 4-5-5. Thermodynamic Values for Bidentate or Monodentate Base Bindings to Zn(II)porphyrins in  $\text{CHCl}_3$ <sup>a</sup>

base= 4,4'-bipyridine			
	$K_B^a, \text{M}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{kcal/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{cal/mol/K}$
Zn(AzP)	$1.1 \times 10^4$	$-10 \pm 0.2$	$-16 \pm 0.8$
Zn(Azval $\beta \beta$ )	$8.2 \times 10^3$	$-9.4 \pm 0.4$	$-14 \pm 0.1$
Zn <sub>2</sub> (AzG)	$1.1 \times 10^4$	$-8.6 \pm 0.6$	$-10 \pm 1.9$
Zn(Azph $\beta \beta$ )	$3.3 \times 10^4$	$-9.9 \pm 0.1$	$-13 \pm 0.1$
Zn <sub>2</sub> (Azpht)	$2.8 \times 10^7$	$-10 \pm 0.9$	$-0.4 \pm 0.2$

base= 1,2-bis(4-pyridyl)ethane			
	$K_B^a, \text{M}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{kcal/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{cal/mol/K}$
Zn(Azph $\beta \beta$ )	$3.2 \times 10^4$	$-9.6 \pm 0.1$	$-12 \pm 0.1$
Zn <sub>2</sub> (Azpht)	$9.3 \times 10^6$	$-14 \pm 0.8$	$-15 \pm 0.2$

base= 1,3-bis(4-pyridyl)propane			
	$K_B^a, \text{M}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{kcal/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{cal/mol/K}$
Zn(Azph $\beta \beta$ )	$4.3 \times 10^4$	$-9.7 \pm 0.7$	$-12 \pm 0.1$
Zn <sub>2</sub> (Azpht)	$3.5 \times 10^5$	$-11 \pm 0.4$	$-12 \pm 0.1$

base= pyridine			
	$K_B^a, \text{M}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{kcal/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{cal/mol/K}$
Zn(AzP)	$8.9 \times 10^3$	$-10 \pm 0.2$	$-16 \pm 0.8$
Zn(Azval $\beta \beta$ )	$1.4 \times 10^4$	$-10 \pm 0.1$	$-15 \pm 0.3$
Zn(Azpiv $\beta \beta$ )	$3.7 \times 10^4$	$-12 \pm 0.3$	$-17 \pm 0.9$
Zn(Azph $\beta \beta$ )	$3.8 \times 10^4$	$-10 \pm 0.1$	$-13 \pm 0.1$

<sup>a</sup>At 25 °C.



ところで、 $Zn_2(AzG)$ と比較する単量体は次の理由から  $Zn(AzP)$ ではなく  $Zn(Azval\beta\beta)$ にする必要がある。なぜならば、 $Zn_2(AzG)$ にbpyが2座で配位する際にはC3鎖との立体的相互作用が問題となるからである。塩基がpyであれば  $Zn(AzP)(py)$ に比べて  $Zn(Azval\beta\beta)(py)$ の方が  $K_B$ の値は大きくなったが、 $Zn(Azval\beta\beta)$ へのbpyの配位は  $Zn(AzP)$ への配位に比べて抑制されていることが、前述の各々の  $K_B$ の値の比較から明かであり、Table 4-5-5に示した熱力学的パラメーターの比較からも  $\Delta H^\circ$ にその影響が現れていることがわかる。このことから、 $Zn(Azval\beta\beta)$ のfenceと配位していないピリジン部分との立体反発のためbpyの配位が抑制されていることが明かとなった。また、これと同じ理由で  $Zn_2(Azpht)$ と比較する単量体は  $Zn(AzP)$ ではなく  $Zn(Azph\beta\beta)$ にする必要がある。すなわち、 $Zn_2(Azpht)$ にbpyが2座で配位する際にはphenylとの相互作用が問題となるからである。 $Zn(Azph\beta\beta)$ へのbpyの配位は  $Zn(AzP)$ への配位に比べて増大していることが、各々の  $K_B$ の値の比較から明かであり、 $Zn(Azph\beta\beta)$ のfenceと配位していないピリジン部分との相互作用のためbpyの配位が増大することが明かとなった。このように、塩基の配位する周辺の立体構造が5配位塩基付加錯体の生成定数に及ぼす影響は本章4節でも述べたように極めて重要であるにもかかわらず、この点を今まで言及した報告はない<sup>106), 108)-110)</sup>。本研究では  $Zn_2(AzG)$  および  $Zn_2(Az-pht)$ と比較する単量体を、それぞれ  $Zn(Azval\beta\beta)$ と  $Zn(Azph\beta\beta)$ にすることによって、より正当に2量体と単量体とに対する5配位塩基付加錯体の生成についての熱力学的パラメーターを比較検討したことになる。

2量体化ポルフィリン錯体と2座配位子とで形成する5配位塩基付加錯体の生成に関して、現在まで熱力学的パラメーターを算出した例はSandersら<sup>108)</sup>の報告があるのみである。彼らは2量体化ポルフィリン錯体への2座配位子の配位に伴う自由エネルギー変化、 $\Delta G(\text{dimer binding})$ は単純に単量体への2座配位子の配位に伴う自由エネルギー変化、 $\Delta G(\text{monomer binding})$ の2倍にはならず、式4-5-4で表されと言う。

$$\Delta G(\text{dimer binding}) = \Delta G(\text{intrinsic}) + \Delta \Delta G \quad \text{式 4-5-4.}$$

$$\text{ここで } \Delta G(\text{intrinsic}) = 2 \times \Delta G(\text{monomer binding}) + \Delta G(\text{ligand cooperativity})$$



$$\Delta \Delta G = \Delta G(\text{chelete effect}) + \Delta G(\text{conformational changes}) \\ + \Delta G(\text{new interactions}) \text{ であり,}$$

さらに、彼らによると

$$\Delta \Delta G = \Delta G(\text{chelete effect}) + \Delta \Delta H - T \Delta \Delta S,$$

$$\Delta \Delta H = \Delta H(\text{dimer binding}) - 2 \times \Delta H(\text{monomer binding}) + RT \ln(\alpha)$$

$$\Delta \Delta S = \Delta S(\text{dimer binding}) - \Delta S(\text{monomer binding}) \text{ となる。}$$

なお、 $\alpha$  は協同効果のパラメーターであり、Hill 係数であるので  $0 < \alpha < 2$  である。

$\Delta G(\text{ligand cooperativity})$ : 2 座配位子のひとつの配位部位が配位した時 2 番目の配位部位の塩基度が低下することによる自由エネルギー変化

$\Delta G(\text{chelete effect})$ : 1 個の 2 座配位子の配位と 2 個の単座配位子の配位とのエントロピーに対する寄与の違いによる自由エネルギー変化

$\Delta G(\text{conformational changes})$ : 2 量体化錯体に配位子が配位したことによって誘導されるコンホメーションの変化にともなう自由エネルギー変化

$\Delta G(\text{new interactions})$ : 2 量体化錯体に配位子が配位したことによって誘導されるコンホメーション変化以外の新しい相互作用による自由エネルギー変化である。

それゆえ、 $\Delta \Delta H$  と  $\Delta \Delta S$  の項には、もはや chelete effect は含まれず conformational changes と new interactions になるため、2 量体と単量体とに対する 5 配位塩基付加錯体の生成についての熱力学的パラメーターを比較するのに役立つと彼らは報告している。この手法にしたがって本研究で得られた 5 配位塩基付加錯体の生成定数から  $\Delta \Delta H$  と  $\Delta \Delta S$  を算出した。ただし、 $\Delta \Delta H$  の算出にあたり  $\alpha$  の値がわからないが、 $\alpha$  の値が 0.5 と 2 では  $RT \ln(\alpha)$  による誤差は  $\pm 0.4 \text{ kcal/mol}$  となることを考慮し、またこの実験では  $\Delta H^\circ$  にはそれ以上の誤差が伴うため  $\alpha = 1$  として  $RT \ln(\alpha)$  による寄与を見積った。Table 4-5-6 には  $\text{Zn}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  の系について、Table 4-5-7 には  $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpy}, \text{bpyEt or bpiPr})$  の系についての  $\Delta \Delta G$ 、 $\Delta \Delta H$  および  $\Delta \Delta S$  の値をそれぞれ示した。



Table 4-5-6. Values of  $\Delta\Delta G$ ,  $\Delta\Delta H$  and  $\Delta\Delta S$  for 4,4'-Bipyridine Binding to  $Zn_2(AzG)$  in  $CHCl_3$ <sup>a</sup>

monomer referenced	$\Delta\Delta G^b$ , kcal/mol	$\Delta\Delta H$ , kcal/mol	$\Delta\Delta S$ , cal/mol/K
Zn(AzP)	5.5	12	6
Zn(Azval $\beta\beta$ )	5.2	10	3.6

<sup>a</sup>At 25 °C. <sup>b</sup> $\Delta\Delta G = \Delta G(\text{dimer binding}) - 2\Delta G(\text{monomer binding})$ .

Table 4-5-7. Values of  $\Delta\Delta G$ ,  $\Delta\Delta H$  and  $\Delta\Delta S$  for Bidentate Base Bindings to  $Zn_2(Azpht)$  in  $CHCl_3$ <sup>a</sup>

base= 4,4'-bipyridine

monomer referenced	$\Delta\Delta G^b$ , kcal/mol	$\Delta\Delta H$ , kcal/mol	$\Delta\Delta S$ , cal/mol/K
Zn(AzP)	0.9	10	16
Zn(Azph $\beta\beta$ )	2.2	10	13

base= 1,2-bis(4-pyridyl)ethane

monomer referenced	$\Delta\Delta G^b$ , kcal/mol	$\Delta\Delta H$ , kcal/mol	$\Delta\Delta S$ , cal/mol/K
Zn(Azph $\beta\beta$ )	2.8	5	-2

base= 1,3-bis(4-pyridyl)propane

monomer referenced	$\Delta\Delta G^b$ , kcal/mol	$\Delta\Delta H$ , kcal/mol	$\Delta\Delta S$ , cal/mol/K
Zn(Azph $\beta\beta$ )	5.2	10	3.6

<sup>a</sup>At 25 °C. <sup>b</sup> $\Delta\Delta G = \Delta G(\text{dimer binding}) - 2\Delta G(\text{monomer binding})$ .

$Zn_2(AzG)(bpy)$ の系について、単量体として  $Zn(AzP)$  を選択した場合と比較すると、 $Zn(Azval\beta\beta)$  を単量体とした場合の方が  $\Delta\Delta G$ ,  $\Delta\Delta H$  および  $\Delta\Delta S$  の変化量は小さくなる傾向が見られる。 $\Delta\Delta H$  および  $\Delta\Delta S$  は conformational changes と new interactions の和であるので、比較に用いた単量体の違いによる



$\Delta\Delta H$ および $\Delta\Delta S$ の差は、したがっておもに  $Zn(Azval\beta\beta)(bpy)$  におけるフェンスと  $bpy$  との間の new interactionsによる寄与のためであろう。と同時に、フェンスと  $bpy$  との間の new interactions は  $bpy$ の  $Zn_2(AzG)$ への配位にとっては好ましくない負の寄与であることが明らかとなった。しかしながらフェンスと  $bpy$ との間の new interactions による寄与のため $\Delta\Delta G$ が正の値になった訳ではないことは、Table 4-5-6 の $\Delta\Delta H$  および $\Delta\Delta S$ の値から明かである。

$Zn_2(Azpht)$ へ2座配位子が配位する系についても、 $Zn_2(AzG)(bpy)$ の値に比べて $\Delta\Delta G$ は小さくなっているが正の値であり、2個の結合部位を持つ分子に2個の単座配位子が配位することは、1個の結合部位を持つ分子に単座配位子が配位することに比べて容易ではないことが明らかになった。ところで、 $Zn_2(Azpht)(bpy)$ の系が $Zn_2(AzG)(bpy)$ の系に比べて $\Delta\Delta G$ が小さくなったのは、 $\Delta\Delta S$ の寄与によることがTable 4-5-7から理解できる。

Sandersら<sup>108)</sup>の2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体についても $\Delta\Delta G$ は正であり、2量体化によって2座配位子との生成定数が単量体への生成定数の2乗と比較して大きくなっていない。一方、最近Yapら<sup>106)</sup>はFig. 4-5-7に示す2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体の5配位  $bpy$  付加錯体の生成定数が  $3 \times 10^7 M^{-1}$  であり、 $py$ 付加錯体の生成定数 ( $1.4 \times 10^3 M^{-1}$ )の2乗より大きくなることから、単座配位子に比較して2座配位子の方が5配位塩基付加錯体の生成が容易になったと報告している。しかしながら、これは本研究でも認められたことであり、いま議論している、”2個の結合部位を持つ分子に2個の単座配位子が配位することは、1個の結合部位を持つ分子に単座配位子が配位することに比べて容易か否かの問題”についての知見を彼らの報告から得ることはできない、なぜならば彼らの報文には単量体錯体についてのデータがないからである。

Yapらの2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体の2個のポルフィリン面間の距離は  $10.8 \text{ \AA} \sim 12.7 \text{ \AA}$  であり、 $Zn_2(AzG)$  および  $Zn_2(Azpht)$ の2個のポルフィリン面間の距離とほぼ同じである。さらに $Zn_2(AzG)(bpy)$ と $Zn_2(Azpht)(bpy)$ において  $bpy$ は亜鉛(II)ポルフィリン骨格に何等の負荷もかけていないことを本節第3項と第4項でそれぞれ確認している。それゆえ、 $Zn_2(AzG)(bpy)$ の生成定数が、Yapらの2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体の5配位  $bpy$ 錯体の生成定数および  $Zn_2(Azpht)-(bpy)$ の値に比べて小さな値になったのは注目すべき点であり、結局  $Zn_2(AzG)$ が



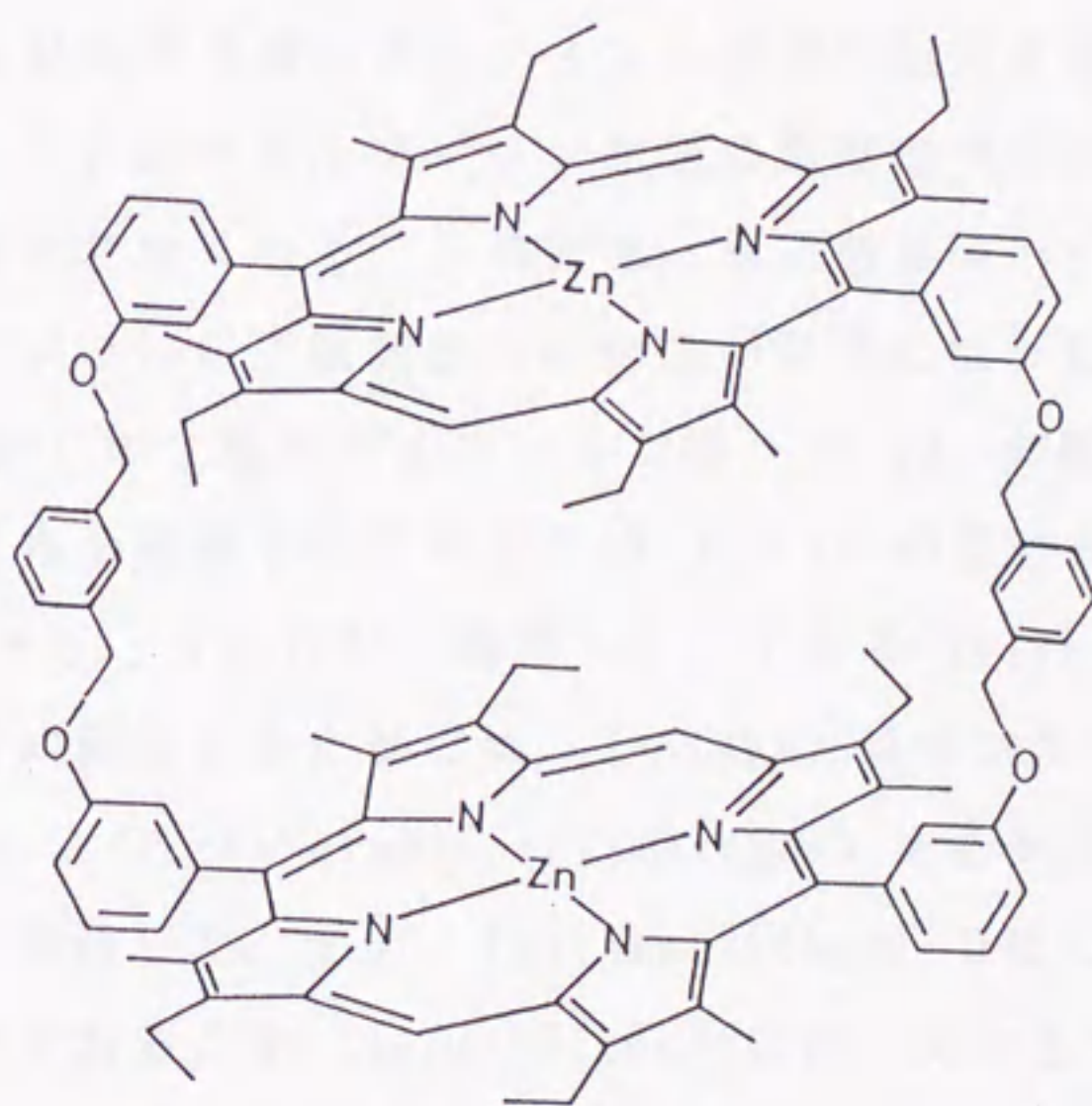


Figure 4-5-7. Yap's dimer.



第3章第4節で述べた様に「ねじれ」構造であることとの関連を示唆している。この点について、 $Zn_2(AzG)$ への  $py$ の配位に関しての検討から明らかにする。

$Zn_2(AzG)$  への  $py$ の配位に関して、その生成定数、 $K_{1ap}$  と  $K_{2ap}$  が共に小さな値であり、C7鎖側からの配位に匹敵する値であるので、 $Zn_2(AzG)$  への1個目の  $py$  の配位は非常に抑制されていることがわかる。その理由として  $Zn_2(AzG)$  が「ねじれ」構造であるため、2個のポルフィリン面間の距離(5.4 Å)は  $py$  が配位するには短く、そのため2個のポルフィリン面間への  $py$  の配位は抑制されていると推測できる。また、C7鎖側から  $py$  が配位するためにはC7鎖は Fig. 4-5-8 に示す 'open form' になる必要がある<sup>34)</sup>が、 $Zn_2(AzG)$  が「ねじれ」構造であるためC7鎖のコンホメーションは 'rigid' でありC7鎖は 'open form' になりにくいいため、C7鎖側からの  $py$  の配位も抑制されていると推測することができる。また  $K_{2ap}$  が  $K_{1ap}$  に比べて大きな値であるので、1個目の  $py$ が  $Zn_2(AzG)$  に配位するのに比較して2個目の  $py$  の配位が容易になることを示唆する。 $Zn_2(AzG)$ への1個目の  $py$  の配位は2個のポルフィリン面間に配位するのであろう、そしてこの  $py$  の配位のため2個のポルフィリン面間の距離は長くなり  $Zn_2(AzG)(py)$ では「ねじれ」構造をとれなくなる。このため、第2個目の  $py$  の、2個のポルフィリン面間への配位、ないしC7鎖側からの配位が容易になったのであろうと推論した。それゆえ、 $Zn_2(AzG)$  の2個のポルフィリン間への  $bpy$  の配位も  $Zn_2(AzG)$ が「ねじれ」構造であるため抑制されているため  $\Delta\Delta G$  が正になったと考えるのは合理的であろう。つまり、「ねじれ」構造をとっている  $Zn_2(AzG)$  では  $bpy$ が2個のポルフィリン面間に配位するためには、 $Zn_2(AzG)$  はコンホメーションの変化が要求され、このため  $\Delta G$  (conformational changes) を必要とし、 $bpy$  の配位がその結果抑制されると推論した。一方、 $Zn_2(Azpht)(bpy)$  ではこの様なコンホメーションの変化はわずかであるため  $Zn_2(AzG)(bpy)$  に比べて大きな生成定数となったと推定した。

以上から、 $Zn_2(AzG)(bpy)$  の構造自体に歪はなくても、 $Zn_2(AzG)$  へ  $bpy$  が配位するためには、 $Zn_2(AzG)$  のコンホメーションが変化するためには、単量体と比較して5配位  $bpy$ 錯体の生成に有利とはならず ( $\Delta\Delta G$ が正)、一方、コンホメーションの変化がわずかな  $Zn_2(Azpht)(bpy)$ では  $Zn_2(AzG)(bpy)$ にくらべて生成定数が大きくなるものと結論される。



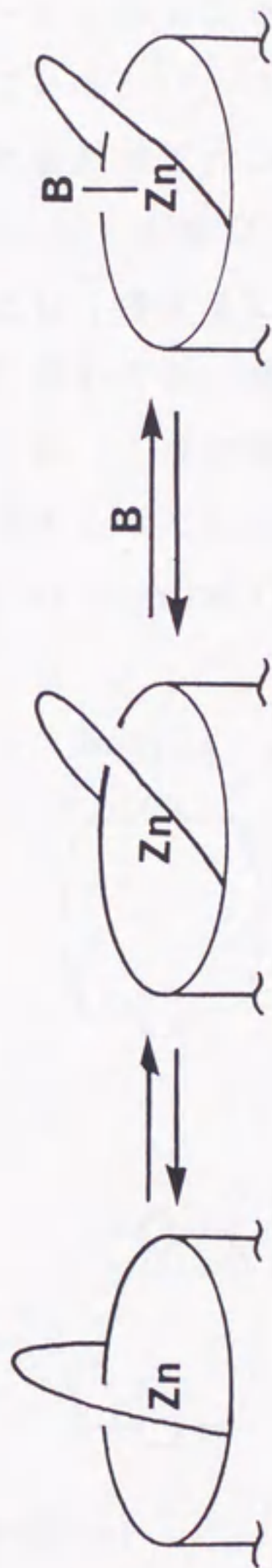


Figure 4-5-8. A proposed mechanism for base binding to cavity side.



以上を酵素反応に適用すれば、酵素と基質の形状を、いわゆる'鍵と穴'の関係に例えると、酵素の活性部位が基質の結合に適した硬いコンホメーションを最初から持っている（硬い鍵穴）場合、最も酵素と基質との結合に都合がよいことになる。一方、基質に合わせて酵素の活性部位のコンホメーションの変化が起きる場合がある（軟らかい鍵と穴の関係）、例えば酵母のヘキソキナーゼAは基質のグルコースとの結合によって、ヘキソキナーゼAのコンホメーションを変化させていることがX線結晶解析から明らかになっている<sup>111)</sup>。そこで、 $\text{Zn}_2(\text{AzG}) \rightarrow \text{bpy}$  が配位する過程は、酵素の活性部位が基質に合わせてコンホメーション変化を起こす酵素系のモデルとして、また  $\text{Zn}_2(\text{Azpht}) \rightarrow \text{bpy}$  が配位する過程は、そのコンホメーション変化がわずかな酵素系のモデルとして考えることができる。さらに、Fig. 4-5-9に示した基質酵素複合体の生成に関しても、互いに2点の結合部位を持つ基質と酵素が1:1のモル比で結合することは、1点の結合部位を持つ基質が2点の結合部位を持つ酵素と2:1のモル比で結合することに比べて有利とはならない場合があることを例示したと言える ( $\Delta G(\text{dimer binding}) > 2 \times \Delta G(\text{monomer binding})$ )。

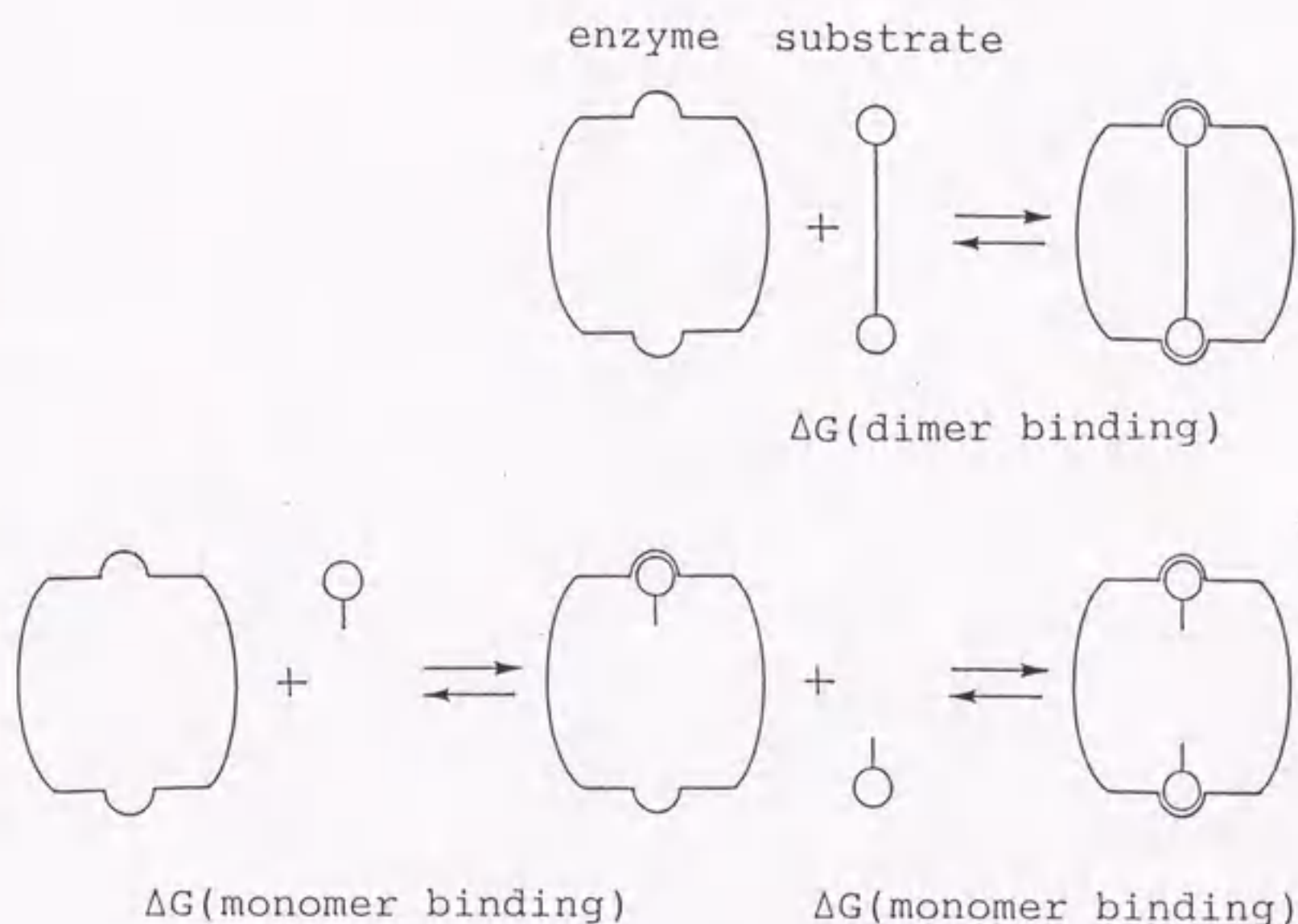


Figure 4-5-9. Schematic representation for the formation of complexes between substrates and enzymes.







## 第5章 5配位塩基付加ポルフィリン錯体の $O_2$ および $CO$ 結合能

この章では、塩基の結合部位の周辺に super structure として fence を持つ  $Co(II)$ 、 $Fe(II)$ ポルフィリン錯体における  $O_2$  および  $CO$  結合能と fence の構造との関係、 $O_2$  および  $CO$  結合部位の周辺の super structure である cavity の構造と  $O_2$  および  $CO$  結合能との関係を、第6節では  $O_2$  結合能、第7節では  $CO$  結合能について、それぞれ議論する。そして二量体化ポルフィリンの  $Co(II)$  錯体における  $O_2$  結合能について第6節で議論する。このため、第1節から第3節では、5配位塩基付加ポルフィリン錯体の  $O_2$  および  $CO$  結合能を求めるための測定方法、算出方法およびその結果を述べる。第4節と5節では、金属- $O_2$  および 金属- $CO$  結合の構造についてそれぞれ考察する。

### 第1節 $O_2$ および $CO$ 錯体の生成定数を算出するための測定方法

**実験の部** 実験装置は第4章第1節で述べた5配位塩基付加錯体の生成定数の測定に際して使用した装置を使用した。 $Co(II)$ ポルフィリン錯体を含む溶液を分光光度計のセル(Fig. 4-1-1)に入れ、温度を一定に保ちながら窒素ガスを通気した。次に、塩基の溶液をこのセルにマイクロシリンジで加えると、 $Co(II)$ ポルフィリン錯体は5配位塩基付加錯体を生成するので、deoxy の状態としてスペクトル(460~600nm)を記録した(Fig. 5-1-1)。この溶液にガス混合装置(kofloc GM-3A)から一定の混合比の $O_2-N_2$  ガスを通気して、スペクトルが一定になった後、スペクトルを記録した。この操作を、種々の  $O_2$  分圧のもとで繰り返した。また、 $O_2$  付加反応が可逆的であることを確認するために、全測定終了後の溶液に、再度窒素ガスを通気して、deoxy のスペクトルに戻るかどうかを確認した。 $Co(II)$ ポルフィリン錯体および塩基の濃度は各々、約  $60 \mu M$  と  $0.07 M$  であった。塩基はピリジン(py)、イソキノリン(iquin)、ピペリジン(pip)、1-メチルイミダゾール(1-MeIm)、1,2-ジメチルイミダゾール(diMeIm)、2-メチルイミダゾール(2-MeIm)、2-エチルイミダゾール(2-EtIm)、1,5-ジシクロヘキシルイミダゾール(diCIm)、ベンツイミダゾール(bzIm)、4,4'-ジピリジン(bpy)、1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpyEt)、1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpyPr)を使用した。



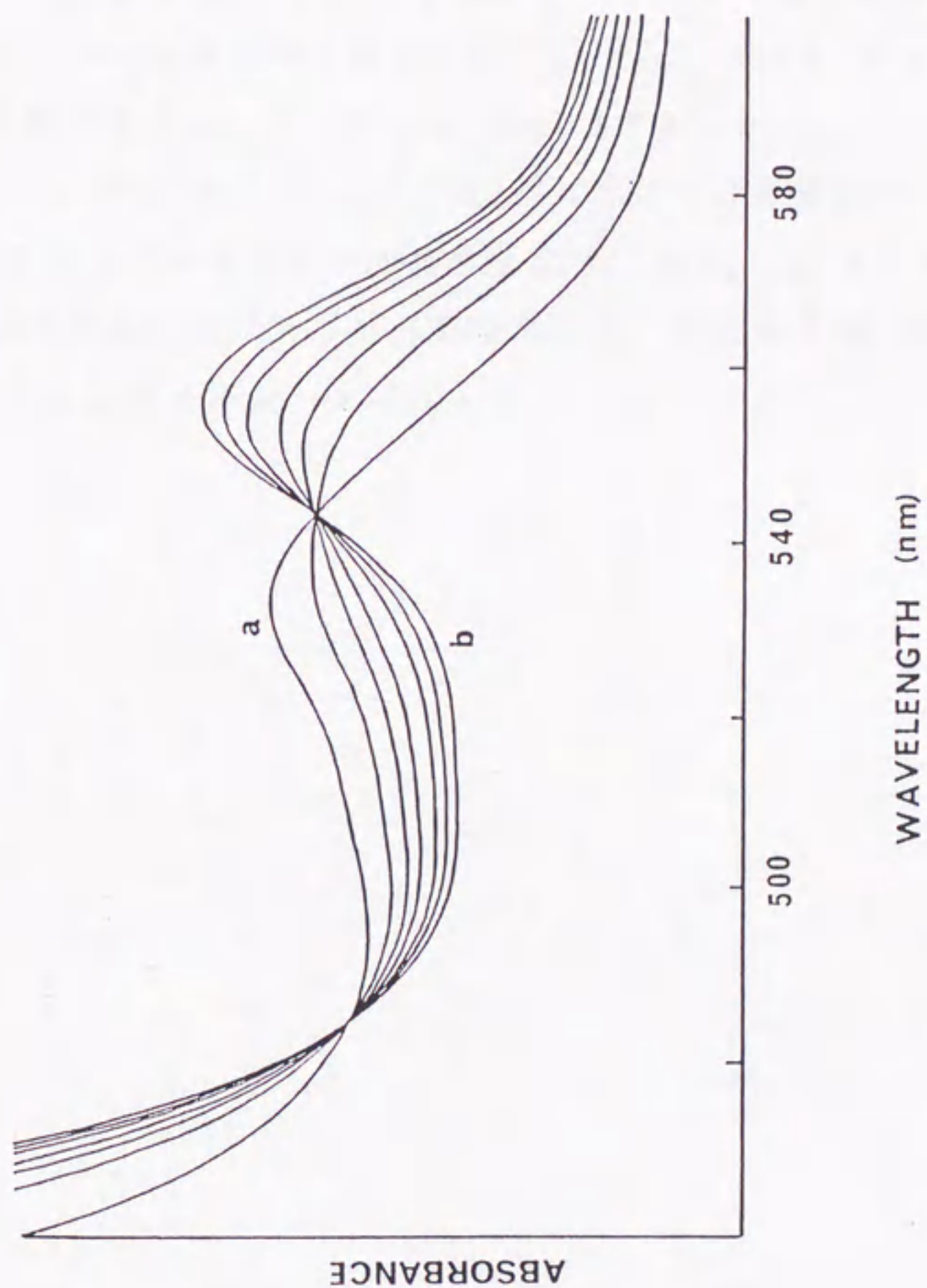


Figure 5-1-1. Spectroscopic determination of  $P_{1/2}(O_2)$  values for  $Co(Azval\alpha\beta)(1\text{-methylimidazole})$  in toluene at  $25\text{ }^{\circ}C$ : (a) under  $N_2$ ; (b) under  $755\text{ Torr}$  of  $O_2$ . The following partial pressures of  $O_2$  were used:  $76, 151, 227, 378, \text{ and } 529\text{ Torr}$ .



Fe(II)錯体: Fe(III)ポルフィリン錯体のトルエン溶液をアルゴンガスで脱酸素し, これに脱酸素した 0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液を加え, 混合し, Fe(II)ポルフィリン錯体に還元した<sup>41)</sup>。Fe(II)ポルフィリン錯体を含むトルエン溶液は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で脱水したのち, 予め脱酸素した 1,2-ジメチルイミダゾール(diMeIm)が入っている分光光度計のセルに移した。全ての操作は嫌気下で行い, 溶液の移動はステンレス管で行った。 $\text{O}_2$  およびCO分圧を変えてのスペクトルの記録(380~500nm)はCo(II)ポルフィリン錯体の時と同じ方法で行った。Fe(II)ポルフィリン錯体およびdiMeImの濃度は各々, 約 10  $\mu\text{M}$ , 0.07 Mであった。

Fig. 5-1-2 と Fig. 5-1-3 に Fe(II)ポルフィリン錯体について, その  $\text{O}_2$  およびCO結合に際してのスペクトル変化を示す。なお,  $\text{O}_2$  ガスは 100% および 8.97% ( $\text{N}_2$ ガスで希釈) ガスボンベを使用した, COガスは 100% および 995ppm ( $\text{N}_2$ ガスで希釈) ガスボンベを使用した。



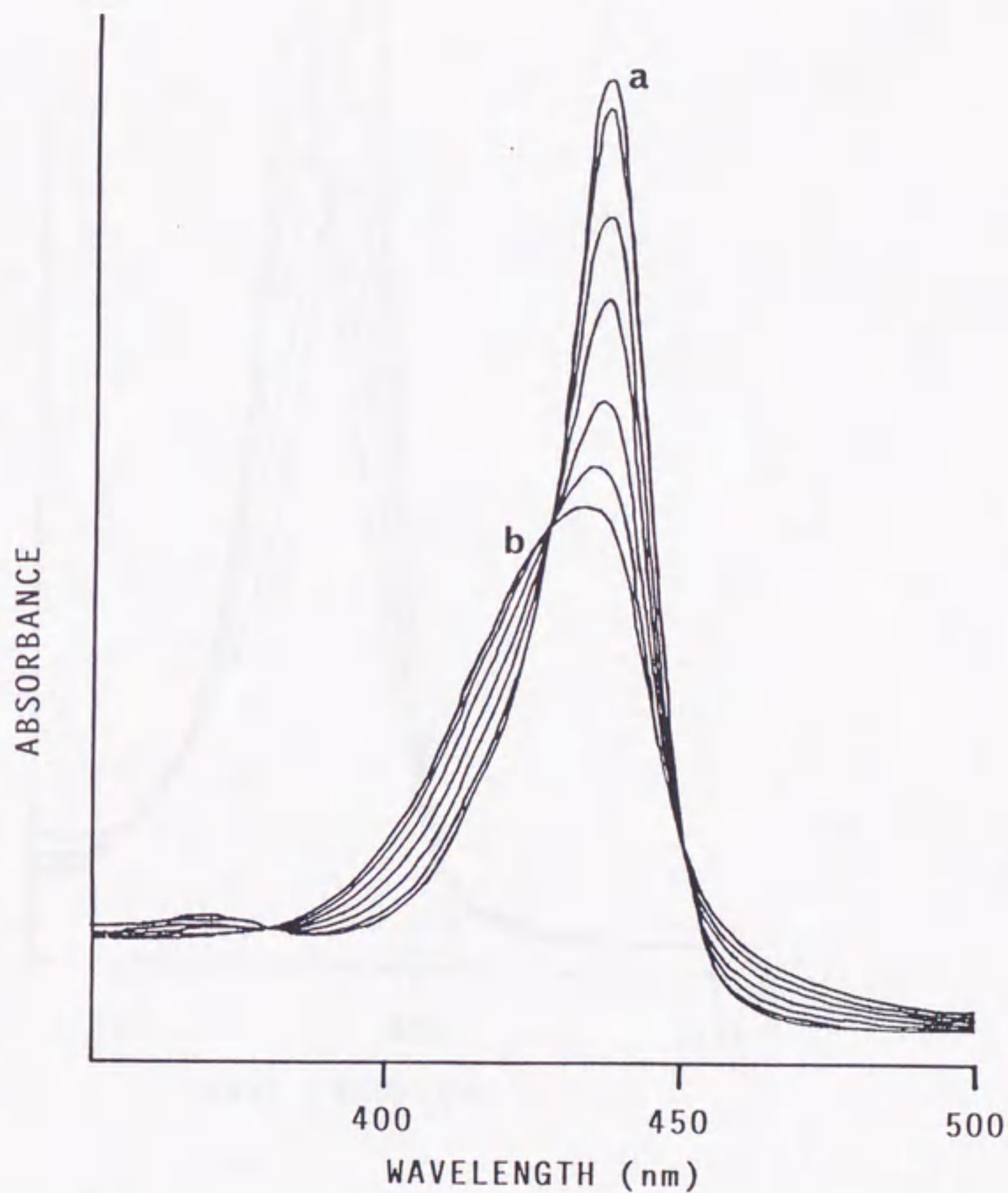


Figure 5-1-2. Spectral changes upon addition of  $O_2$  to  $Fe(Azpiv\beta\beta)$ , ca.  $1 \times 10^{-5}$  M in toluene containing 1,2-dimethylimidazole, 0.07 M at 25 °C: (a) under  $N_2$ ; (b) under 760 Torr of  $O_2$ . The following partial pressures of  $O_2$  were used: 14.9, 75.9, 152, 304, and 506 Torr.



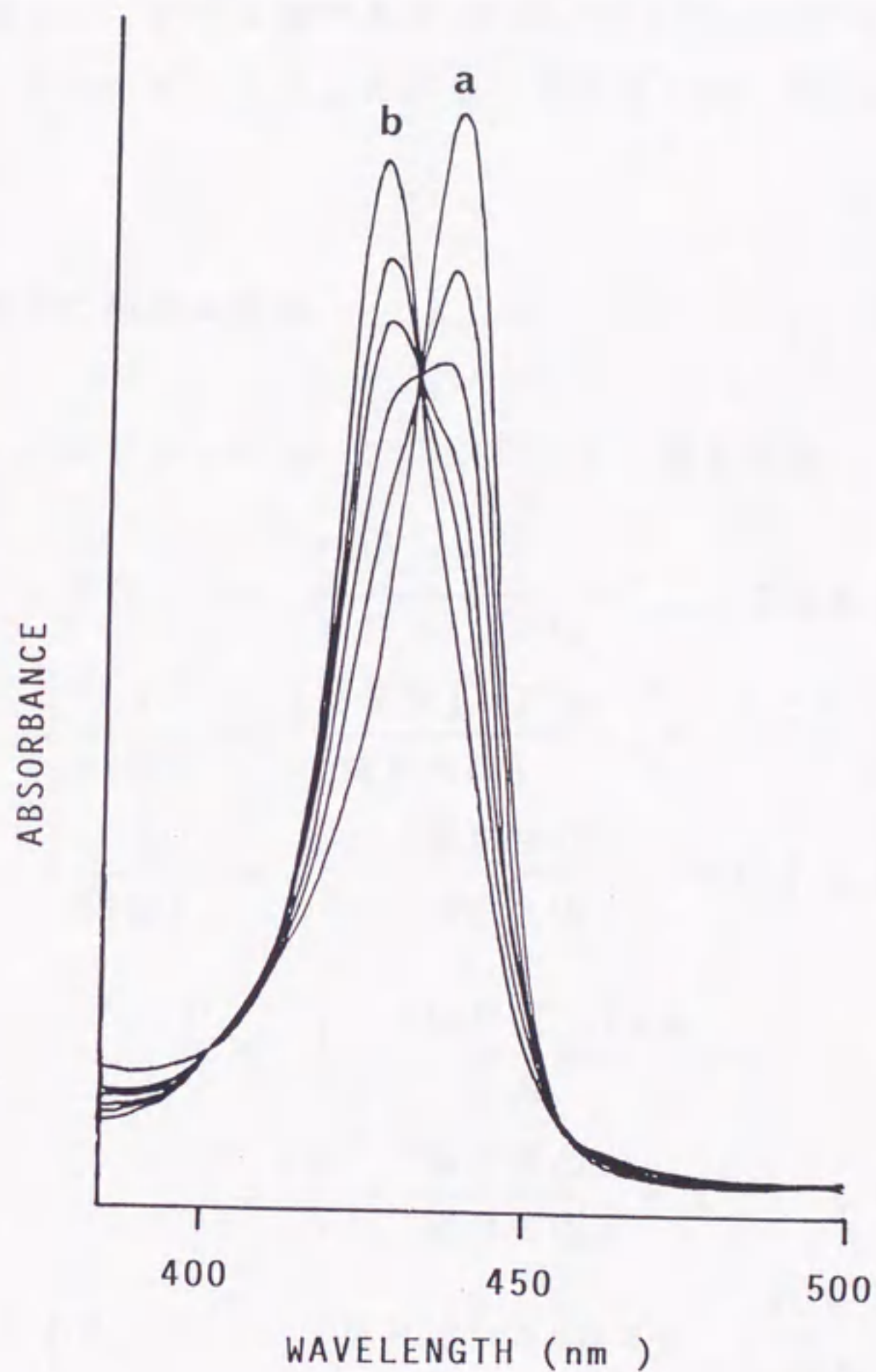


Figure 5-1-3. Spectral changes upon addition of CO to Fe(Azpiv $\beta\beta$ ), ca.  $1 \times 10^{-5}$  M in toluene containing 1,2-dimethylimidazole, 0.07 M at 25°C: (a) under N<sub>2</sub>; (b) under 0.746 Torr of CO. The following partial pressures of CO were used: 0.076, 0.156, 0.26, and 0.386 Torr.



## 第2節 $O_2$ およびCO錯体の生成定数の算出方法

第5章第1節で得られたスペクトル変化をもとに、 $O_2$  および CO錯体の生成定数を算出し、その逆数である  $P_{1/2}(O_2)$  および  $P_{1/2}(CO)$  を求めた。算出に使用した式は、Drago ら<sup>112)</sup> による式を一部変更した、Collman ら<sup>82)</sup> の式 5-2-1 を使用した。

酸素錯体の生成定数は

$$\begin{aligned}
 & \text{MPB} + O_2 \xrightleftharpoons{K(O_2)} \text{MPBO}_2 \\
 & K(O_2) = \frac{[\text{MPBO}_2]}{[\text{MPB}] \times P_{O_2}} \quad \text{で与えられ、これを変形すると} \\
 & \frac{1}{K(O_2)} = \frac{[\text{MPB}] \times P_{O_2}}{[\text{MPBO}_2]} = \frac{([\text{MPB}_T] - [\text{MPBO}_2]) \times P_{O_2}}{[\text{MPBO}_2]} \\
 & \frac{1}{K(O_2)} = \left( \frac{[\text{MPB}_T]}{[\text{MPBO}_2]} - 1 \right) \times P_{O_2} \\
 & = \left( \frac{[\text{MP}_T] \times b \times \Delta \epsilon}{\Delta A} - 1 \right) \times P_{O_2} \\
 & = \left( \frac{[\text{MPB}_T]}{[\text{MPBO}_2]} - 1 \right) \times P_{O_2} \\
 & P_{O_2} = [\text{MP}_T] \times b \times \Delta \epsilon \times \left( \frac{P_{O_2}}{\Delta A} \right) - \frac{1}{K(O_2)}
 \end{aligned}$$

..... 式 5-2-1 となる。

ここで、 $[\text{MPB}]$  : Co(II)ないしFe(II)ポルフィリン錯体の5配位塩基付加錯体の濃度

$[\text{MPBO}_2]$  : Co(II)ないしFe(II)ポルフィリン錯体の酸素錯体の濃度

$P_{O_2}$  : 酸素分圧

$[\text{MP}_T]$  : 全ポルフィリン濃度

$b$  : セルの光路長



$\Delta \epsilon$  : ある波長において5配位塩基付加錯体と酸素錯体とのモル吸光係数の差

$\Delta A$  : ある波長において酸素がない場合と酸素分圧が  $P_{O_2}$  の時の溶液の吸光度の差である。

酸素分圧を吸光度変化で割った値 ( $P_{O_2} / \Delta A$ ) を横軸に、縦軸を酸素分圧にしてプロットすると、縦軸との切片は  $-1 / K(O_2)$  となり、その酸素分圧を  $P_{\frac{1}{2}}(O_2)$  とする (Fig. 5-2-1)。ここで  $P_{\frac{1}{2}}(O_2)$  は酸素錯体の生成定数の逆数であり、また50 % の5配位錯体が酸素錯体に変化するのに要する酸素分圧であるので、本研究では  $P_{\frac{1}{2}}(O_2)$  を酸素親和力の指標として使用した。

この様にして得られた各波長についての  $P_{\frac{1}{2}}(O_2)$  の値の平均値から  $P_{\frac{1}{2}}(O_2)$  を、誤差は標準偏差をとった。熱力学的パラメーターはこの測定を4点以上の温度 (温度範囲は25℃以上) で  $P_{\frac{1}{2}}(O_2)$  を算出し、van't Hoff プロットより得た。また、誤差は標準偏差をとった。CO錯体についても、上に述べた酸素錯体と同様の方法で  $P_{\frac{1}{2}}(CO)$  を算出した。



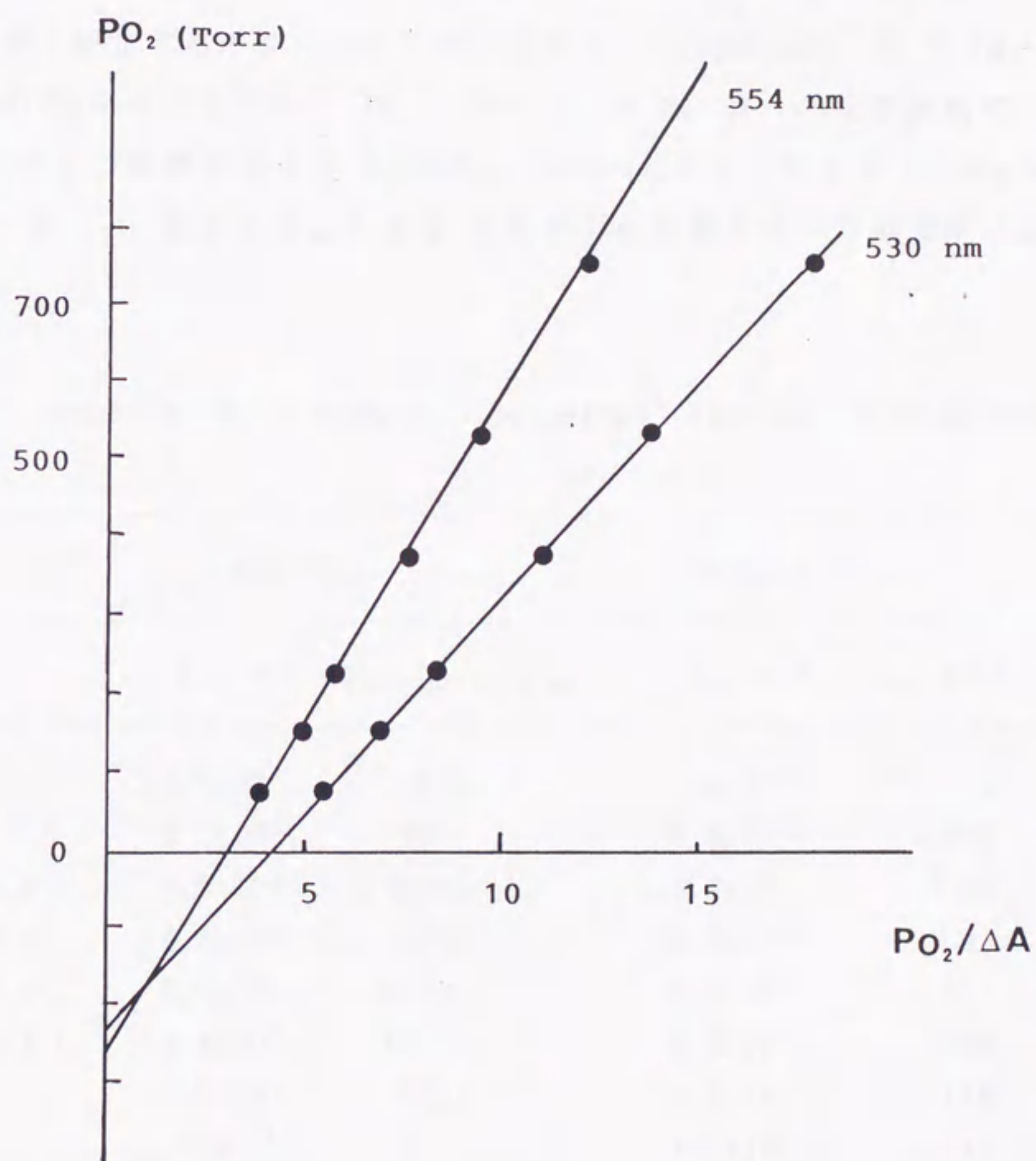


Figure 5-2-1. Plots of  $PO_2$  vs.  $PO_2/\Delta A$  for determination of  $P_{1/2}(O_2)$  value of  $Co(Azval\alpha\beta)(1-MeIm)$  in toluene at  $25^\circ C$ .



### 第3節 O<sub>2</sub> およびCO錯体の生成定数の測定結果

本研究で得られた全ての Co(II)および Fe(II)ポルフィリン錯体は、塩基が存在すると、O<sub>2</sub> および COと可逆的付加反応を行うことが UV-vis スペクトルより確かめられた。

塩基の配位部位の周囲に super structure として fence が存在すると O<sub>2</sub>親和力が、どの様に変化するのかについて知るために、'Jellyfish' 型 Co(II)ポルフィリン錯体の O<sub>2</sub>親和力を求めた(Table 5-3-1)。また、同一の化学組成の cavity を持ち、fence の形状が異なる Co(AzP), Co(Azval  $\beta\beta$ ) および Co(Azpiv  $\beta\beta$ ) の3錯体について、塩基の相違による O<sub>2</sub>親和力の変動を調べた結果を Table 5-3-2 に示す。

Table 5-3-1. Base and O<sub>2</sub> Binding to 'Jellyfish' Type Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

complexes	base=py		base=1-MeIm	
	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr
Co(Azpiv $\alpha\alpha$ )	3.5x10 <sup>3</sup>	80	2.9x10 <sup>4</sup>	9
Co(Azpiv $\alpha\beta$ )	8.5x10 <sup>3</sup>	452	6.8x10 <sup>4</sup>	104
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	1.5x10 <sup>4</sup>	12000 <sup>b</sup>	1.4x10 <sup>5</sup>	1460
Co(Azval $\alpha\alpha$ )	4.4x10 <sup>3</sup>	404	3.2x10 <sup>4</sup>	93
Co(Azval $\alpha\beta$ )	8.6x10 <sup>3</sup>	1000	6.9x10 <sup>4</sup>	230
Co(Azval $\beta\beta$ )	1.4x10 <sup>4</sup>	3200	6.9x10 <sup>4</sup>	396
Co(AzP)	1.7x10 <sup>3</sup>	671	1.2x10 <sup>4</sup>	146
Co(Az2)	<10	n.d.	1.1x10 <sup>2</sup>	382
Co(Depiv $\beta\beta$ )	n.d.	n.d.	1.6x10 <sup>5</sup>	8000 <sup>b</sup>
Co(Deval $\beta\beta$ )	n.d.	n.d.	5.5x10 <sup>4</sup>	2200 <sup>b</sup>
Co(De2)	n.d.	n.d.	3.4x10 <sup>4</sup>	3000 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>At 25 °C in toluene and n.d. means 'not determined'. Error limits <10% in P<sub>1/2</sub>(O<sub>2</sub>) and <20% in K<sub>B</sub>. <sup>b</sup>Extrapolated from van't Hoff plots.



Table 5-3-2. Effects of Bases on the Base and O<sub>2</sub> Binding to 'Jellyfish'  
Type Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

base=1-MeIm			base=diMeIm	
complexes	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr
Co(AzP)	1.2x10 <sup>4</sup>	13	5.7x10 <sup>3</sup>	44
Co(Azval β β)	6.9x10 <sup>4</sup>	51	5.6x10 <sup>4</sup>	115
Co(Azpiv β β)	1.4x10 <sup>5</sup>	268	6.8x10 <sup>4</sup>	2200

base=2-MeIm			base=2-EtIm	
complexes	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr
Co(AzP)	4.6x10 <sup>3</sup>	13	1.3x10 <sup>3</sup>	13
Co(Azval β β)	5.1x10 <sup>4</sup>	49	1.7x10 <sup>4</sup>	68
Co(Azpiv β β)	8.6x10 <sup>4</sup>	566	3.1x10 <sup>4</sup>	1090

base=diCIm			base=bzIm	
complexes	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), <sup>b</sup> Torr
Co(AzP)	7.0x10 <sup>3</sup>	7	n.d.	10
Co(Azval β β)	8.2x10 <sup>3</sup>	69	n.d.	86
Co(Azpiv β β)	1.3x10 <sup>4</sup>	468	n.d.	1100

base=py			base=iquin	
complexes	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), <sup>b</sup> Torr	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), <sup>b</sup> Torr
Co(AzP)	1.7x10 <sup>3</sup>	23	2.3x10 <sup>3</sup>	24
Co(Azval β β)	1.4x10 <sup>4</sup>	133	2.1x10 <sup>4</sup>	160
Co(Azpiv β β)	1.5x10 <sup>4</sup>	900	5.1x10 <sup>4</sup>	930

base=pip			
complexes	K <sub>B</sub> , M <sup>-1</sup>	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), <sup>b</sup> Torr	
Co(AzP)	1.0x10 <sup>4</sup>	13	
Co(Azval β β)	7.6x10 <sup>3</sup>	110	
Co(Azpiv β β)	2.0x10 <sup>3</sup>	1500	

<sup>a</sup>K<sub>B</sub> at 25 °C in toluene; P<sub>1/2</sub>(O<sub>2</sub>) at 0 °C in toluene. Error limits <10% in P<sub>1/2</sub>(O<sub>2</sub>) and <20% in K<sub>B</sub> and n.d. means 'not determined'. <sup>b</sup>At -15 °C in toluene.



Table 5-3-3 には  $O_2$  錯体の生成に対する熱力学的パラメーターを示した。

Table 5-3-3. Equilibrium and Thermodynamic Values for  $O_2$  Binding to Co(II)porphyrins in Toluene<sup>a</sup>

	$P_{1/2}(O_2)$ , Torr <sup>b</sup>	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$ <sup>b</sup>
Co(AzP)	146	$-14 \pm 0.2$	$-44 \pm 1$
Co(Azval $\beta \beta$ )	396	$-13 \pm 0.2$	$-44 \pm 1$
Co(Azpiv $\beta \beta$ )	1460	$-12 \pm 0.4$	$-44 \pm 2$
Co(T(p- $OCH_3$ )PP) <sup>c</sup>	15500	-8.9	-36
Co(TpivPP) <sup>d</sup>	140	$-12.2 \pm 0.3$	$-38 \pm 1$

<sup>a</sup>Base = 1-methylimidazole; error limits for  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are standard deviations from van't Hoff plots. <sup>b</sup>At 25 °C and the standard state is 1 atm  $O_2$ . <sup>c</sup>Reference 84. <sup>d</sup>Reference 82.

2量体化に伴う  $O_2$  親和力の変化を、単座および2座配位の塩基を使用して測定した結果を Table 5-3-4 に示す。なお、Co( $\alpha^3$ -TpivPP)は  $Co_2$ (PFD-1,3,5 or 7) に対する単量体として、Co( $\alpha^2$ -trans-TpivP)は $Co_2$ ( $\alpha^2$ pivG), Co(Azval  $\beta \beta$ )は $Co_2$ (AzG) に対する単量体として、それらのデーターを示した。

Table 5-3-4.  $O_2$  Binding to Dimeric Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	base=py	base=bpy	base=bpyEt
	$P_{1/2}(O_2)$ , Torr	$P_{1/2}(O_2)$ , Torr	$P_{1/2}(O_2)$ , Torr
$Co_2$ (PFD-1)	1000	520	680
$Co_2$ (PFD-3)	1600	280	290
$Co_2$ (PFD-5)	980	400	230
$Co_2$ (PFD-7)	1200	460	270
Co( $\alpha^3$ -TpivPP)	600	830	460
$Co_2$ ( $\alpha^2$ pivG)	8000 <sup>b</sup>	490	7000 <sup>b</sup>
Co( $\alpha^2$ -trans-TpivP)	2600	2500	2400
$Co_2$ (AzG)	320	450	49
Co(Azval $\beta \beta$ )	620	810	890

<sup>a</sup>At -15 °C in DMF; Error limits < 20%. <sup>b</sup>Error limits <30%.



Co(AzP), Co(Azval  $\beta\beta$ )および Co(Azpiv  $\beta\beta$ )の3錯体について, 中心金属をCo(II) からFe(II) に変えたことによって, Co(II)錯体で観測された fence の形状の相違とO<sub>2</sub> 親和力の関係が, Fe(II)錯体でも保存されるかについて調べた結果を Table 5-3-5 に示した。また, fence の形状の相違と CO親和力との関係を知るために, これら3錯体のCO親和力を測定した結果を Table 5-3-6 に示した。

Table 5-3-5. O<sub>2</sub> Binding to Fe(II)- and Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr		P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr	
Fe(AzP)	27	Co(AzP)	380
Fe(Azval $\beta\beta$ )	12	Co(Azval $\beta\beta$ )	1013
Fe(Azpiv $\beta\beta$ )	269	Co(Azpiv $\beta\beta$ )	13000 <sup>b</sup>
Fe(C <sub>2</sub> Cap) <sup>c</sup>	23	Co(C <sub>2</sub> Cap) <sup>d</sup>	140000
Fe(C <sub>3</sub> Cap) <sup>e</sup>	120-180	Co(C <sub>3</sub> Cap) <sup>f</sup>	> 5000

<sup>a</sup>In toluene containing 0.07 M 1,2-dimethylimidazole at 25 °C and estimated error <15%. Concentrations of Co(II)- and Fe(II)porphyrins were ca. 5x10<sup>-5</sup> M and ca. 1x10<sup>-5</sup> M, respectively. <sup>b</sup>Extrapolated from the van't Hoff plots and estimated error <30%. <sup>c</sup>In toluene containing 0.1 M 1-methylimidazole(1-MeIm) at 25 °C(reference 113). <sup>d</sup>In toluene containing 0.1 M 1-MeIm at 25 °C(reference 114). <sup>e</sup>In toluene containing 0.1 M 1-MeIm at 0 °C(reference 114). <sup>f</sup>In toluene containing 0.1 M 1-MeIm at -78 °C(reference 114).

Table 5-3-6. O<sub>2</sub> and CO Binding to Fe(II)porphyrins<sup>a</sup>

complexes	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ), Torr	P <sub>1/2</sub> (CO), Torr	M <sup>b</sup>
Fe(AzP)	27	0.083	330
Fe(Azval $\beta\beta$ )	12	0.029	410
Fe(Azpiv $\beta\beta$ )	269	0.27	1000
Fe(TpivPP) <sup>c</sup>	38	0.0089	4300

<sup>a</sup>At 25 °C in toluene, 0.07 M in 1,2-dimethylimidazole(diMeIm).

<sup>b</sup>M = { P<sub>1/2</sub>(O<sub>2</sub>) } / { P<sub>1/2</sub>(CO) }. <sup>c</sup>Reference 17 and 115.



O<sub>2</sub> およびCOが Fe(II)に結合する周辺の super structure である cavity の構造変化と O<sub>2</sub> およびCO親和力との相関について, Fe(AzC14 $\alpha$ )とFe(AzC18 $\alpha$ )を用いて測定した結果を Table 5-3-7 に示した。

Table 5-3-7. O<sub>2</sub> and CO Binding to Fe(II)porphyrins

complexes	P <sub>1/2</sub> (O <sub>2</sub> ),Torr	P <sub>1/2</sub> (CO),Torr	M <sup>a</sup>	conditions	references
Fe(AzP)	18	0.05	360	b	this work
Fe(AzC14 $\alpha$ )	2150	62	35	b	this work
Fe(AzC14 $\alpha$ )	18	0.31	58	c	this work
Fe(AzC18 $\alpha$ )	15	0.09	170	b	this work
Fe(TpivPP)	38	0.008	4280	d	17, 115
Fe(PocPiv)	12.6	0.067	216	d	26
Fe(MedPoc)	12.4	0.026	480	d	26
Fe(piv2C8)	0.1	0.011	7	e	28
Fe(piv2C9)	0.033	0.00028	89	e	28
5,5-pyridine cyclophaneheme	540	37	14	f	32
Mb	1	0.025	40	g	27

<sup>a</sup>M= { P<sub>1/2</sub>(O<sub>2</sub>) }/ { P<sub>1/2</sub>(CO) }. <sup>b</sup>At 20 °C in toluene, 0.07 M in 1,2-dimethylimidazole(diMeIm). <sup>c</sup>At 20 °C in toluene, 0.07 M in 1,5-dicyclohexylimidazole(diCIm). <sup>d</sup>At 25 °C in toluene, 0.1 M in diMeIm. <sup>e</sup>At 20 °C in toluene, 0.01 M in 1-methylimidazole. <sup>f</sup>At 20 °C in toluene, 0.7 M in diCIm. <sup>g</sup>Aqueous, pH 7.4, 20 °C.



#### 第4節 $O_2$ 錯体における金属- $O_2$ 結合の構造についての考察

##### 第1項 $Co(II)$ ポルフィリンの $O_2$ 錯体についてのESRスペクトルの測定と結果

**実験方法** コバルト(II)ポルフィリン錯体を ESR 試料管に入れ, トルエンを加え, 溶解または懸濁させた。この液に, 窒素ガスを通気し, 脱酸素した。次に塩基を加え, 窒素ガスを数分間通気した後, 酸素ガスを数分間通気した。ESR 試料管はパラフィルムで封じた。コバルト(II)ポルフィリン錯体の濃度は約 2 mM, 塩基の濃度は bpy および bpyEt では約 4 mM, 1-MeIm および py では約 0.3 Mとした。ESR スペクトルは 77K で, JEOL-FE2XG X バンドスペクトロメーターを使用して測定した。磁場は NMR ガウスメーター(JEOL ES-FC4)で更正した。

測定結果は Table 5-4-1と Table 5-4-2 に示す。

Table 5-4-1. ESR Parameters for  $Co(II)$ porphyrin Dimers<sup>a</sup>

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
$Co_2(PFD-1)(bpy)(O_2)$	2.07	2.0	17	n.r.
$Co_2(PFD-3)(bpy)(O_2)$	2.07	1.97	17	n.r.
$Co_2(PFD-5)(bpy)(O_2)$	2.07	2.01	17	n.r.
$Co_2(PFD-7)(bpy)(O_2)$	2.07	2.01	17	n.r.
$Co_2(PFD-3)(py)(O_2)$	2.079	2.0	16.7	n.r.
$Co_2(PFD-3)(bpyEt)(O_2)$	2.074	2.0	17	10
$Co_2(PFD-5)(bpyEt)(O_2)$	2.074	2.0	17	10
$Co_2(PFD-7)(bpyEt)(O_2)$	2.07	2.0	17	10

<sup>a</sup>In toluene at 77 K; concentrations of  $Co(II)$ porphyrins = ca.  $10^{-3}$  M;  $A_{\parallel}$  and  $A_{\perp}$  in gauss and n.r. means 'not resolved'.

Table 5-4-2. ESR Parameters for  $Co(II)$ porphyrins<sup>a</sup>

	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$Co(AzP)(1-MeIm)(O_2)$	2.084	1.998	1.993	20	11.9	11.9
$Co(Azval\beta\beta)(1-MeIm)(O_2)$	2.084	2.000	1.996	18.6	11.7	11.7
$Co(Azpiv\beta\beta)(1-MeIm)(O_2)$	2.085	1.998	1.992	19.3	11.9	12.1
$Co(AzCl4)(1-MeIm)(O_2)$	2.095	1.997		19.6	12.6	
$Co(TpivPP)(1-MeIm)(O_2)^b$	2.09	2.01		20		

<sup>a</sup>In toluene at 77 K; concentration of  $Co(II)$ porphyrins = ca.  $10^{-3}$  M; A in gauss. <sup>b</sup>Reference 82.



## 第2項 6配位鉄(III)ポルフィリン錯体のESRスペクトルの測定と結果

Fe(AzP)Br, Fe(Azval $\beta\beta$ )Br およびFe(Azpiv $\beta\beta$ )Br の3錯体についてクロロホルム-d<sub>1</sub> 中で1-メチルイミダゾール(1-MeIm)を加えると生成する6配位鉄(III)ポルフィリン錯体のESRスペクトルを測定し、鉄と塩基との結合についての知見を得ようとした。

測定方法は、鉄(III)ポルフィリン錯体をESR試料管に入れ、クロロホルム-d<sub>1</sub>を加え、溶解または懸濁させた。この液に、予めクロロホルム-d<sub>1</sub>で希釈した1-MeImの溶液を加えた。ESR試料管はパラフィルムで封じた。鉄(III)ポルフィリン錯体の濃度は約50 mMとした。ESRスペクトルは77Kで、JEOL-FE2XG Xバンドスペクトロメーターを使用し測定した。磁場はNMRガウスメーター(JEOL ES-FC4)で更正した。測定結果はTable 5-4-3とFig. 5-4-1に示す。

Table 5-4-3. ESR Parameters for Bis-axial Base Adducts of Fe(III) Porphyrins<sup>a</sup>

	g <sub>1</sub>	g <sub>2</sub>	g <sub>3</sub>	V/ $\lambda$	$\Delta/\lambda$	V/ $\Delta$	remarks
Fe(AzP)(1-MeIm) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.65,	2.27,	2.89	2.30,	3.57,	0.64	species I
	1.52,	2.29,	2.89	1.95,	3.08,	0.63	species II
Fe(Azval $\beta\beta$ )(1-MeIm) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.54,	2.29,	2.89	1.99,	3.15,	0.63	species I
	1.44,	2.24,	3.01	1.70,	3.19,	0.53	species II
Fe(Azpiv $\beta\beta$ )(1-MeIm) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.64,	2.28,	2.83	2.24,	3.62,	0.62	species I
	1.51,	2.28,	2.92	1.91,	3.13,	0.61	species II
Fe(TPP)(1-MeIm) <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>b</sup>	1.55,	2.29,	2.88	2.02,	3.18,	0.64	
Fe(TPP)(ImH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>c</sup>	1.59,	2.32,	2.84	2.16,	3.12,	0.69	$\phi = 6^\circ$
	1.47,	2.2,	3.00	1.72,	3.53,	0.49	$\phi = 41^\circ$

<sup>a</sup>  $V/\lambda = g_1/(g_2+g_3)+g_2/(g_3-g_1)$ ;  $\Delta/\lambda = g_1/(g_2+g_3)+g_3/(g_2-g_1)-V/(2\lambda)$  (reference 116). <sup>b</sup> Reference 117. <sup>c</sup> Reference 118.

## 第3項 コバルト(II)ポルフィリンのO<sub>2</sub>錯体の合成とIRスペクトルの測定

実験 Co(AzP)(1-MeIm)(O<sub>2</sub>)の合成: 窒素雰囲気下, トルエン(30 mL)に20 mgのCo(AzP)を溶解し, これに約0.04 mLの1-メチルイミダゾール(1-MeIm)を加えた。この溶液にヘキサンを加え, 密栓して冷蔵庫に一晩放置すると, Co(AzP)(1-MeIm)が結晶として析出した。結晶は空気中で濾取し, 50°Cで約1時間真空乾燥した。次に, 乾燥した結晶を酸素雰囲気のもとで一晩冷蔵庫に放置することによって, 目的の酸素錯体を得た。収量は, ほぼ定量的であった。元素分析の結果: C, 70.73 (70.84); H, 5.00 (4.77); N, 11.58 % (11.13 %), 括弧内は計算値である。KBr錠



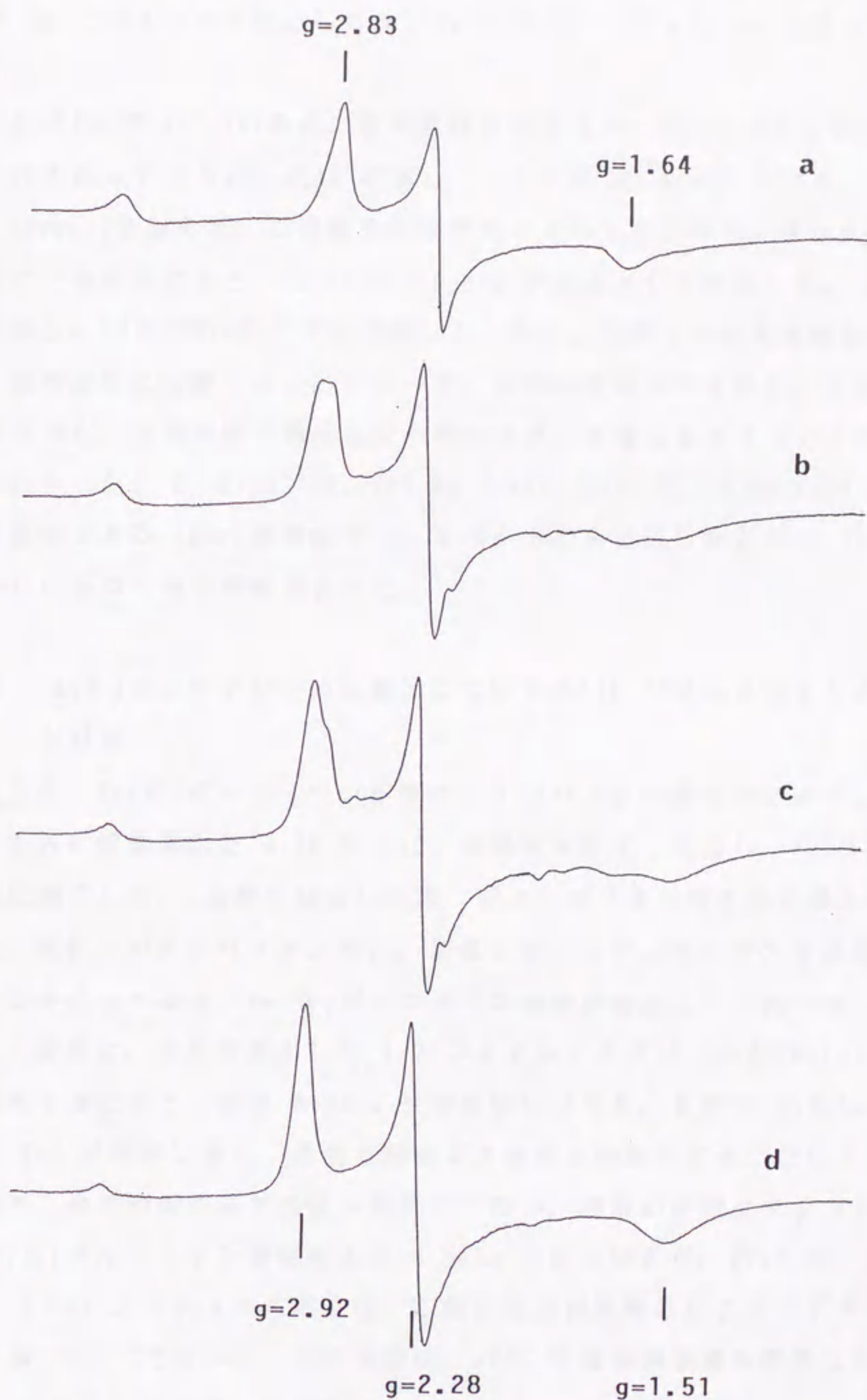


Figure 5-4-1. ESR spectra at 77K of  $ca. 5 \times 10^{-5}$  M  $Fe(Azpiv\beta\beta)$  in  $CDCl_3$  in the presence of various concentrations of 1-methylimidazole: (a)  $ca. 1 \times 10^{-4}$  M; (b)  $5 \times 10^{-4}$  M; (c)  $1 \times 10^{-3}$  M; (d)  $1.1 \times 10^{-2}$  M.



剤法で IR スペクトルを測定したところ  $1145\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{o-o})$  に基づく吸収が観測された。

$\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})(\text{O}_2)$  の合成：窒素雰囲気のもとで、40 mg の  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  を N,N'-ジメチルホルムアミド(30 mL)に溶解し、これに約 20 mg の 1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpyEt)を加えた。この溶液にジクロロメタンとヘキサンを加え、密栓して冷蔵庫に一晩放置すると、 $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})$  が結晶として析出した。結晶を空气中で濾取し、 $50^\circ\text{C}$  で約 5 時間真空乾燥した。次に、乾燥した結晶を酸素雰囲気のもとで一晩冷蔵庫に放置することによって、目的の酸素錯体を得た。収量は、ほぼ定量的であった。元素分析の結果はジクロロメタンが錯体あたり 1 分子付着していることがわかった：C, 67.57(67.07); H, 4.84(4.95); N, 10.99 % (10.96 %), 括弧内は計算値である。KBr 錠剤法で IR スペクトルを測定したところ  $1148\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{o-o})$  に基づく吸収が観測された。

#### 第4項 Fe(II)ポルフィリンの $\text{O}_2$ 錯体についての $^1\text{H}$ NMR スペクトルの測定と結果

測定方法 Fe(III)ポルフィリン錯体のジクロロメタン溶液をアルゴンガスで脱酸素し、これに脱酸素した 0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液を加え、混合し、Fe(II)ポルフィリン錯体に還元した。水層を除去した後、ジクロロメタン層を脱酸素した水で2度洗った。次に、ジクロロメタン層に、加温しながらアルゴンガスを通気してジクロロメタンを除去すると、Fe(II)ポルフィリン錯体が粉末として残った。Fe(II)ポルフィリン錯体に、予め脱酸素した 1,2-ジメチルイミダゾール(diMeIm)を含むトルエン溶液を加えると5配位 diMeIm 付加錯体になった。5配位 diMeIm 付加錯体の溶液を NMR 試料管に移し、室温で酸素ガスを数分間通気することによって酸素錯体とした。全ての操作はアルゴン気流下で行い、溶液の移動はステンレス管で行った。Fe(II)ポルフィリン錯体および diMeIm の濃度は各々、約 10 mM, 0.07 M であった。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定は、5配位塩基付加錯体によるシグナルの影響を除くため  $-20^\circ\text{C}$  で行った。測定装置は、JEOL 恒温制御装置を附属した JEOL-GSX-400 スペクトロメーターを使用した。

測定結果を Table 5-4-4 に示し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの一例を Fig. 5-4-2 に示す。



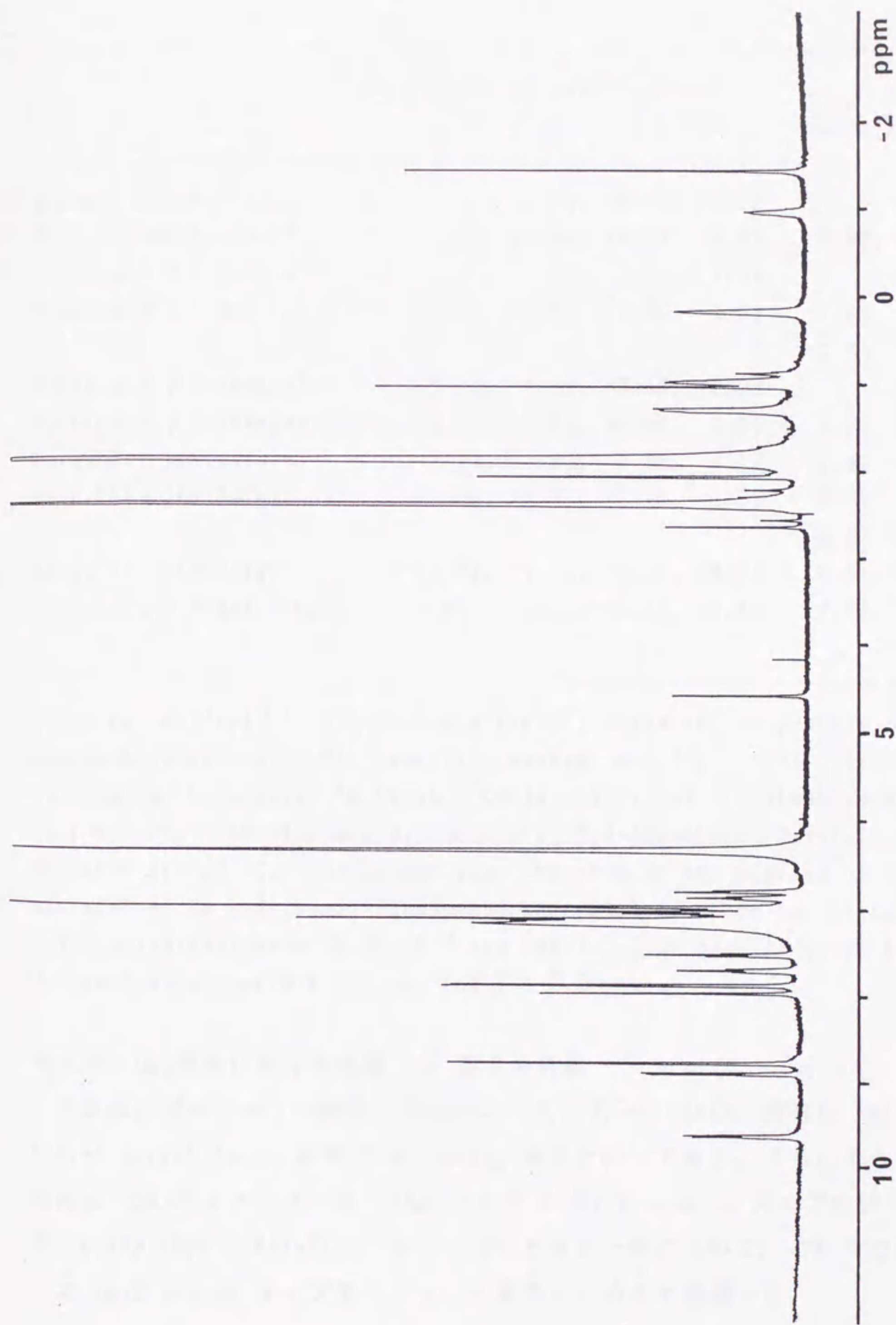


Figure 5-4-2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum for the  $\text{O}_2$  adduct of ca. 2.7 mM  $\text{Fe}(\text{AzP})$  in toluene- $\text{d}_8$  containing 1,2-dimethylimidazole(0.07 M) at  $-20^\circ\text{C}$ .



Table 5-4-4.  $^1\text{H}$  NMR Data for the  $\text{O}_2$  Adducts of  $\text{Fe(II)porphyrins}^a$ 

	the protons of the C7-chain <sup>b</sup>				amide protons <sup>c</sup>
	$\alpha$ ,	$\beta$ ,	$\gamma$ ,	$\delta$	
$\text{Zn(AzP)(diMeIm)}^d$	+1.11,	-1.29,	-0.55,	-2.63	6.06
$\text{Fe(AzP)(diMeIm)(O}_2)^e$	+1.28,	+0.95,	+0.17,	-0.98	7.96, 4.56
$\text{Zn(Azval } \beta \beta)(\text{diMeIm})^d$	+1.14,	-1.29,	-0.54,	-2.64	6.01
$\text{Fe(Azval } \beta \beta)(\text{diMeIm)(O}_2)^e$	+1.26,	+0.93,	+0.15,	-1.01	7.88, 7.77 5.35, 4.76
$\text{Zn(Azpiv } \beta \beta)(\text{diMeIm})^d$	+1.15,	-1.37,	-0.58,	-2.75	6.03
$\text{Fe(Azpiv } \beta \beta)(\text{diMeIm)(O}_2)^e$	+1.33,	+0.57,	+0.09,	-1.02	7.73, 4.65
$\text{Zn(AzCl4 } \alpha)(\text{diMeIm})^d$	+1.21,	-1.87,	-1.39,	-4.12	6.75, 6.46
$\text{Fe(AzCl4 } \alpha)(\text{diMeIm)(O}_2)^e$	+1.09,	-0.67,	-0.16,	-1.39	8.25, 5.67 4.59
$\text{Zn(AzCl8 } \alpha)(\text{diMeIm})^d$	+1.21,	-1.72,	-1.17,	-3.54	7.01, 6.37
$\text{Fe(AzCl8 } \alpha)(\text{diMeIm)(O}_2)^e$	f,	f,	+0.39,	-0.42	7.73, 4.62, g

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ). <sup>b</sup>The letters ( $\alpha$ - $\delta$ ) refer to the protons in the heptamethylene chain. For labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>c</sup>Amide proton signals in the cavity. <sup>d</sup>Solvent =  $\text{CDCl}_3$  containing 1,2-dimethylimidazole (0.1 M). <sup>e</sup>Solvent = toluene- $d_8$  containing 1,2-dimethylimidazole(0.1 M) and measured at  $-20^\circ\text{C}$ . <sup>f</sup>Resonances were obscured by the signals of the Cl8-chain(+0.82 to 1.61 ppm). <sup>g</sup>Resonance was obscured either the signals of 1,2-dimethylimidazole (6.25- 6.4 ppm and 7.1-7.25 ppm) or those of undeuterated toluene(6.9-7.1 ppm and 7.1-7.2 ppm).

#### 第5項 $\text{O}_2$ 錯体における金属- $\text{O}_2$ 結合の構造

2量体化ポルフィリン錯体,  $\text{Co}_2(\text{PFD-1,3,5,7})$  の cavity 構造は Collmanらの tailed picket fence 錯体<sup>42)</sup> の cavity 構造と同一であり, さらにそれらの酸素錯体の ESR パラメーターは, Fig. 5-4-3 に示した end-on タイプの結合を持つ錯体,  $\text{Co(TpivPP)(1-MeIm)(O}_2)$  のデーターとほぼ一致するので, これらの錯体において  $\text{O}_2$  は end-on タイプでコバルトに結合していると結論した。



次に、C 7 鎖の cavity をもつ錯体については、Table 5-4-2 に示した ESR データに加えて、IR スペクトルの測定より、 $\text{Co}(\text{AzP})(1\text{-MeIm})(\text{O}_2)$  と  $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})(\text{O}_2)$  の  $\nu(\text{o-o})$  はそれぞれ  $1145\text{ cm}^{-1}$  と  $1148\text{ cm}^{-1}$  に吸収を示し、 $\text{KO}_2$  の  $(\nu \text{o-o})$  の値<sup>119)</sup>、 $1145\text{ cm}^{-1}$  および  $\text{Co}(\text{TpivPP})(1\text{-MeIm})(\text{O}_2)$  の  $\nu(\text{o-o})$  の値<sup>25)</sup>、 $1150\text{ cm}^{-1}$  に類似していることから、 $\text{O}_2$  は  $\text{O}_2^-$  として end-on タイプでコバルトに結合していると結論した。

$\text{Fe}(\text{II})$  ポルフィリン錯体の  $\text{O}_2$  錯体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは対応するポルフィリン配位子と同様のスペクトルを示すので、 $\text{O}_2$  の結合に伴って  $\text{Fe}(\text{II})$  ポルフィリン錯体は反磁性になることが確認された。Fig 5-4-2 に示した  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから、C 7 鎖のアミドプロトンが  $4.56$  と  $7.96\text{ ppm}$  に現れていることがわかる。これは、アミドプロトンと  $\text{Fe-O-O}$  unit の末端の酸素原子との間に水素結合を形成したためである<sup>120)</sup>。同様のことが  $\text{Fe}(\text{Azval}\beta\beta)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$ 、 $\text{Fe}(\text{Azpiv}\beta\beta)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$ 、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$ 、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の各錯体に見られたので (Table 5-4-4 参照)，これらの錯体では  $\text{O}_2$  は cavity 側から鉄(II)に end-on タイプで結合していると結論した。

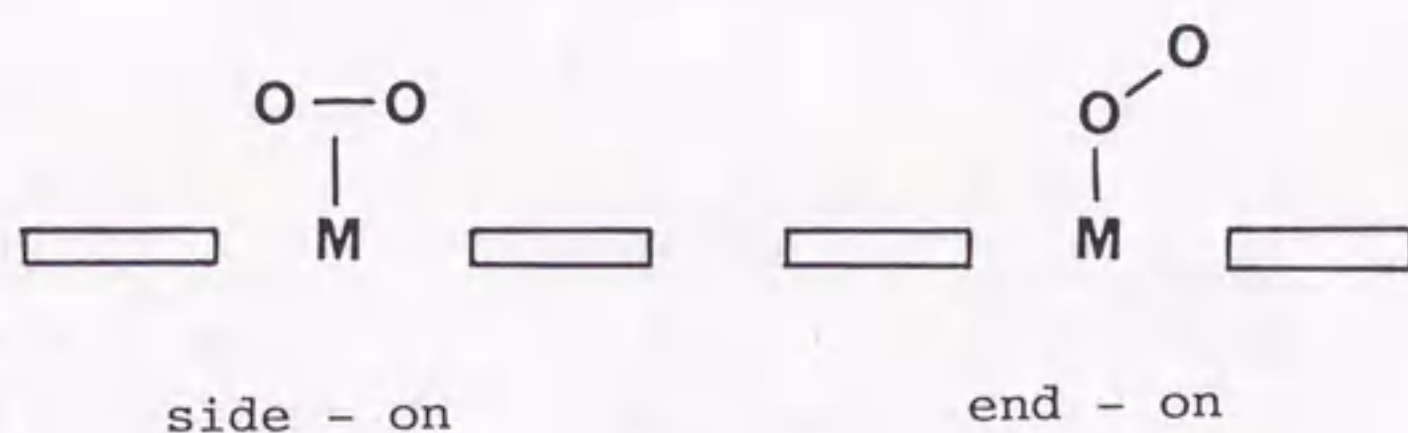


Figure 5-4-3. Geometry of metal- $\text{O}_2$  bond.



## 第5節 CO錯体における金属-CO結合の構造についての考察

### 第1項 Fe(II)ポルフィリンのCO錯体についての<sup>1</sup>H NMRスペクトルの測定と結果

**測定方法** CO錯体の試料の調製は、第5章3節で述べた方法で調製した5配位塩基付加錯体の溶液をNMR試料管に移し、室温でCOガスを数分間通気することによってCO錯体とした。Fe(II)ポルフィリン錯体およびdiMeImの濃度はそれぞれ、約10mM, 0.07 Mであった。<sup>1</sup>H NMRスペクトルの測定は、5配位塩基付加錯体によるシグナルの影響は室温でもほとんど見られなかったので24 °Cで行った。測定装置は、JEOL恒温制御装置を附属したJEOL-GSX-400スペクトロメーターを使用した。

測定結果はTable 5-5-1に示し、<sup>1</sup>H NMRスペクトルの一例をFig. 5-5-1に示す。

Table 5-5-1. <sup>1</sup>H NMR Data for the CO Adducts of Fe(II)porphyrins<sup>a</sup>

	the protons of the C7-chain <sup>b</sup>				amide protons <sup>c</sup>
	α,	β,	γ,	δ	
Zn(AzP)(diMeIm) <sup>d</sup>	+1.11,	-1.29,	-0.55,	-2.63	6.06
Fe(AzP)(diMeIm)(CO) <sup>e</sup>	+0.57,	+0.57,	+0.11,	-1.02	5.83
Zn(Azval β β)(diMeIm) <sup>d</sup>	+1.14,	-1.29,	-0.54,	-2.64	6.01
Fe(Azval β β)(diMeIm)(CO) <sup>e</sup>	+0.55,	+0.55,	+0.10,	-1.05	5.69
Zn(Azpiv β β)(diMeIm) <sup>d</sup>	+1.15,	-1.37,	-0.58,	-2.75	6.03
Fe(Azpiv β β)(diMeIm)(CO) <sup>e</sup>	+0.76,	+0.16,	+0.07,	-1.02	5.67
Zn(AzCl4 α)(diMeIm) <sup>d</sup>	+1.21,	-1.87,	-1.39,	-4.12	6.75, 6.46
Fe(AzCl4 α)(diMeIm)(CO) <sup>e</sup>	+1.20,	-0.44,	-0.02,	-1.38	6.90, 6.29
Zn(AzCl8 α)(diMeIm) <sup>d</sup>	+1.21,	-1.72,	-1.17,	-3.54	7.01, 6.37
Fe(AzCl8 α)(diMeIm)(CO) <sup>e</sup>	+0.86,	+0.58,	+0.34,	-0.50	7.01, 5.84

<sup>a</sup>Chemical shifts(δ). <sup>b</sup>The letters (α-δ) refer to the protons in the heptamethylene chain. For labelling system, see Fig. 3-2-1. <sup>c</sup>Amide proton signals in the cavity. <sup>d</sup>Solvent = CDCl<sub>3</sub> containing 1,2-dimethylimidazole (0.1 M). <sup>e</sup>Solvent = toluene-d<sub>8</sub> containing 1,2-dimethylimidazole(0.1 M).



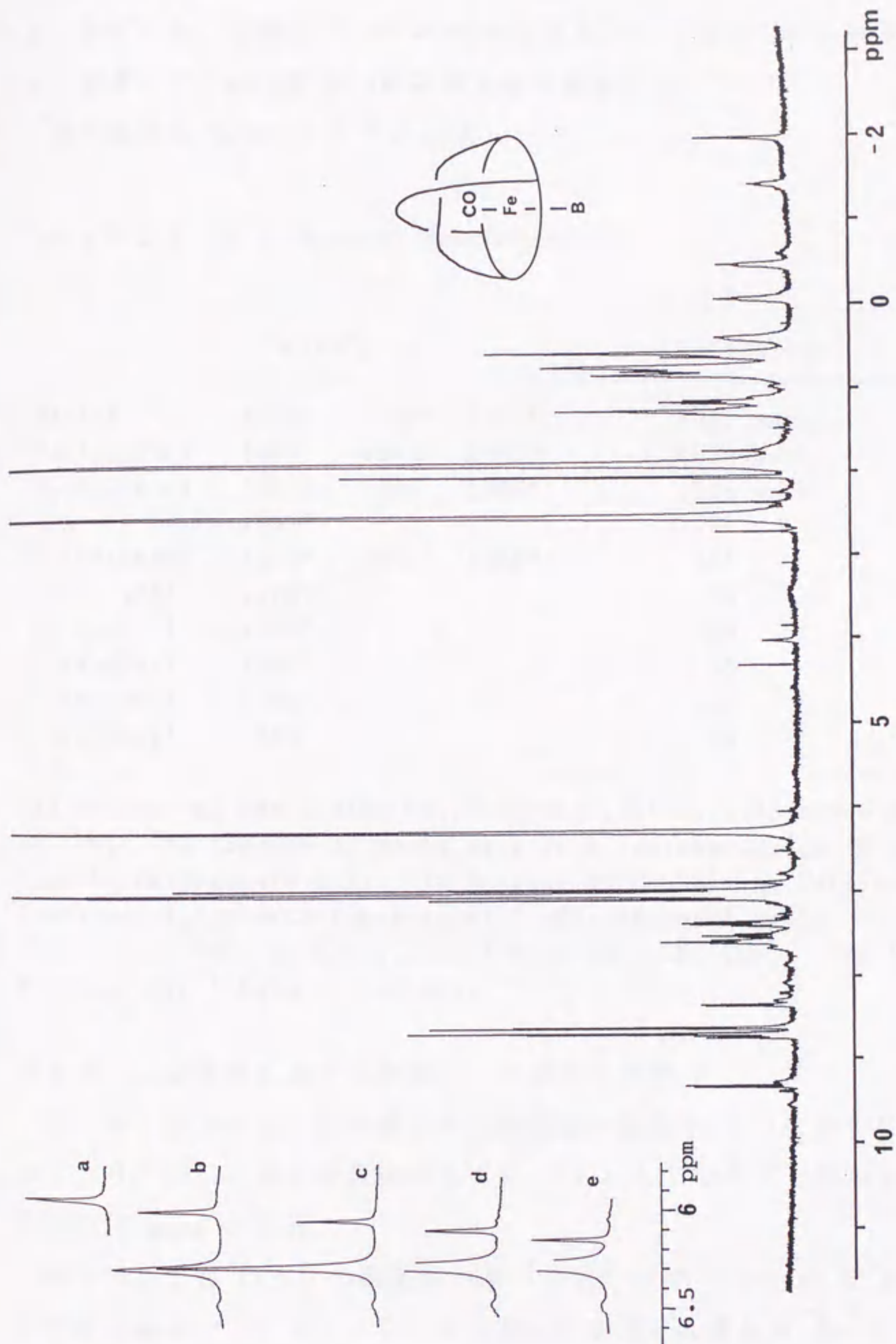


Figure 5-5-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum for the CO adduct of  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)$  in  $\text{toluene-d}_8$  containing 1,2-dimethylimidazole( $\text{diMeIm}$ ), 0.1 M at  $24^\circ\text{C}$ . Insert: The shifts of the amide proton signals upon addition of  $\text{diMeIm}$ ;  $[\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)] = 4.5 \text{ mM}$ . Concentrations of  $\text{diMeIm}$  were (a), 9 mM; (b), 26 mM; (c), 43 mM; (d), 61 mM; (e), 78 mM. The peak at 6.3 ppm is due to excess  $\text{diMeIm}$ .



## 第2項 Fe(II)ポルフィリンのCO錯体についてのIRスペクトルの測定と結果

**測定方法** CO錯体の試料の調製は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定試料と同一の方法で調製した。溶媒はベンゼン- $d_6$ を使用した。溶液の IR スペクトルは、CsI セルを使用して、JASCO DS-701G 分光器で測定した。

測定結果は Table 5-5-2 に示す。

Table 5-5-2. CO Stretching Frequencies

	$\nu(\text{co}), \text{cm}^{-1}$			references
Fe(AzP)	1960 <sup>a</sup>	1953 <sup>b</sup>	1955 <sup>c</sup>	this work
Fe(AzC14 $\alpha$ )	1948 <sup>a</sup>	1947 <sup>b</sup>	1945 <sup>c</sup>	this work
Fe(AzC18 $\alpha$ )	1951 <sup>a</sup>	1948 <sup>b</sup>	1948 <sup>c</sup>	this work
HbA	1951 <sup>d</sup>			121
Fe(PPIXDMe)	1980 <sup>e</sup>	1969 <sup>f</sup>	1959 <sup>g</sup>	121
Fe(TpivPP)	1969 <sup>h</sup>			25
Fe(PocPiv)	1964 <sup>h</sup>			26
Fe(MedPoc)	1954 <sup>h</sup>			26
Fe(piv2C8)	1948 <sup>i</sup>			28
Fe(piv2C9)	1948 <sup>i</sup>			28

<sup>a</sup>In benzene- $d_6$  containing Fe(II)porphyrins(ca. 5mM) and 1-methylimidazole (0.1 M). <sup>b</sup>In benzene- $d_6$  containing Fe(II)porphyrins(ca. 5 mM) and 1,2-dimethylimidazole(0.2 M). <sup>c</sup>In benzene- $d_6$  containing Fe(II)porphyrins(ca. 5 mM) and 1,2-dimethylimidazole(10 mM). <sup>d</sup>Aqueous media. <sup>e</sup>In 1-MeIm in  $\text{CCl}_4$ . <sup>f</sup>In 1-MeIm in  $\text{CHCl}_3$ . <sup>g</sup>In 1-MeIm in  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ . <sup>h</sup>In 1-MeIm in benzene. <sup>i</sup>In 1-MeIm in toluene.

## 第3項 CO錯体における金属-CO結合の構造

Hb は cavity 部分のアミノ酸残基の影響で CO に対する結合力は弱められており、Fe-CO 結合が直線からずれ、tilt していることが示されている (Table 5-5-3, Figure 5-5-2)。

同じ Mb でも Fe-CO の構造がちがうのは CO の disorder による分解能の低下が原因である。IR スペクトルデータに基づく計算から Moore ら<sup>130)</sup>は、Mb の Fe-CO の構造が tilted and bent 構造だと推定している。これに対してモデ



ル錯体では cavity 構造がない場合 Fe-CO の構造が常に linear になること<sup>127)</sup> が知られており, Fe(TpivPP)(1-MeIm)(CO)<sup>128)</sup> でも Fe-CO の構造は linear である。CO 親和力が立体的ないし電子的因子で低下した錯体モデルに関して, 今のところ, 結晶解析が明らかになっているのは Fe( $\beta$ -PocPivP)(diMeIm)(CO)<sup>129)</sup> のみであり, それでも  $\phi$  は  $172.5^\circ$  と linear に近い。

Table 5-5-3. Structures of Heme-CO Adducts

	resolution, Å	FeCO geometry	references
human Hb	2.7	tilted $\theta = 13^\circ$	122
Hb Zurich	2.8	tilted	123
Sydney		tilted	123
horse Hb	2.8	tilted	124
sperm whale Mb	1.8	tilted $\theta = 24^\circ$	125
	1.8	bent $\phi = 135^\circ$	126
	1.5	bent $\phi = 140^\circ, 120^\circ$	4
Fe(TPP)(py)(CO)		linear	127
Fe( $\beta$ -PocPivP)(diMeIm)(CO)		bent $\phi = 172.5^\circ$	128
Fe(TpivPP)(1-MeIm)(CO)		linear	129

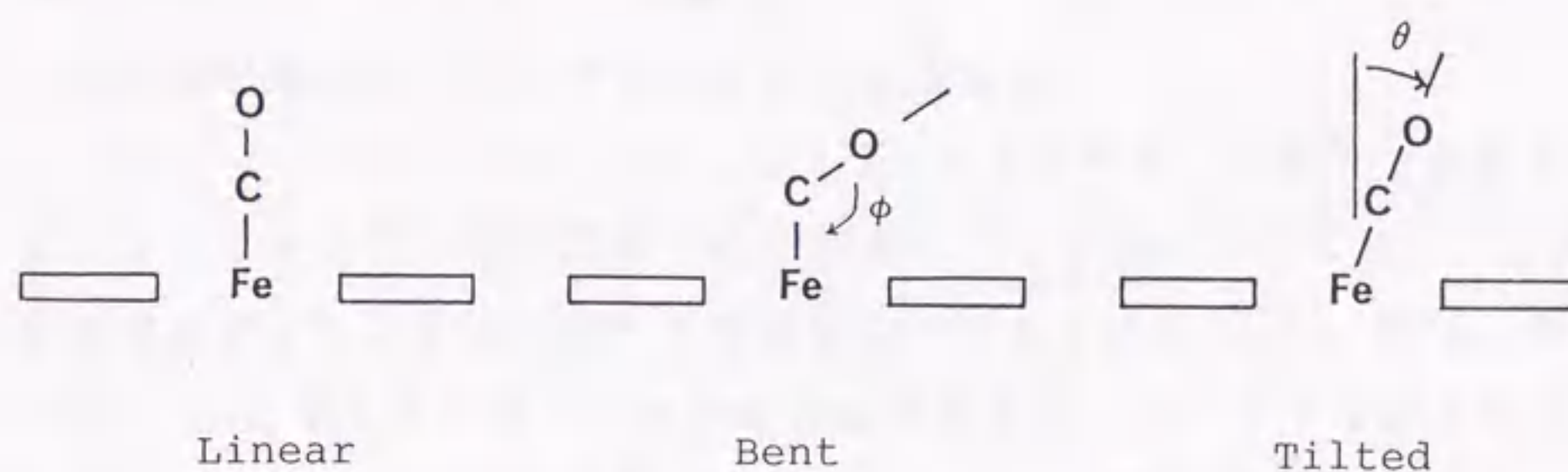


Figure 5-5-2. Geometry of Fe-CO bond.

さて本研究で新たに合成した Fe(II)ポルフィリンの CO 錯体の IR スペクトルの測定結果は Table 5-5-2 に示したように,  $\nu(\text{co})$  は  $1960 \sim 1945 \text{ cm}^{-1}$  に吸収を示し Fe-CO 結合の存在を示すことがわかった。Fe(AzP)(diMeIm)(CO) に比べ Fe(AzC-14 $\alpha$ )(diMeIm)(CO) や Fe(AzC18 $\alpha$ )(diMeIm)(CO) では  $\nu(\text{co})$  が小さな値である。



Lexaら<sup>131)</sup>に従ってアミド基は primary solvation shell を形成すると考えると、 $\nu(\text{CO})$  は測定溶媒の極性の増大につれて減少すること<sup>132)</sup>が知られているので、この  $\nu(\text{CO})$  の値の変動は、cavity のアミド基の数の相違によるものであると推論した。すなわち、cavity 内のアミド基で形成された primary solvation shell は極性を有するので、 $\nu(\text{CO})$  は測定溶媒の極性の増大につれて減少することより、cavity 内のアミド基の数が増せば cavity 内の極性が増大し  $\nu(\text{CO})$  は減少すると考えられるからである。つまり、cavity 内のアミド基の数が4個の  $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  と  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  では、アミド基の数が2個の  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})(\text{CO})$  に比べ  $\nu(\text{CO})$  は減少したと推論した。また、 $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})(\text{CO})$  の  $\nu(\text{CO})$  が diMeIm を過剰に加えると  $2\text{cm}^{-1}$  減少するのは、diMeIm を加えたことによる溶媒の極性の増加によると考えてよい。それゆえ、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  では diMeIm の添加によって  $\nu(\text{CO})$  が変化しなかったことは Fe-CO 結合が溶媒の影響から遮蔽されている構造を持つことを示す<sup>27)</sup>。一方、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  では diMeIm の添加によってわずかながら  $\nu(\text{CO})$  が増大したことは、第2章3節第3項で述べたように C7 鎖が C14 鎖との立体反発で押しつぶされていることと関係があると思われる。すなわち、C7 鎖のアミドプロトンはつぶれによって cavity の外側に向いているので溶媒の diMeIm との相互作用が生じ、Fe-CO へのアミド基の極性基としての効果が減少したと推論した。

<sup>1</sup>H NMR スペクトルデータ (Table 5-5-1) の比較から、本研究で合成した鉄(II)ポルフィリンの CO 錯体では CO が結合している側のアミドプロトンは、対応する亜鉛ポルフィリン錯体に比べて高磁場シフトしているが、O<sub>2</sub> 錯体の場合に見られた様な O<sub>2</sub> とアミドプロトンとの間の水素結合を示すシグナルの分裂は見られない。また cavity のアミドプロトンと  $\alpha$  プロトンは高磁場へ、一方  $\beta \sim \delta$  プロトンは低磁場へのシフトが認められる。これは cavity 側に結合した CO の磁気異方性によって  $\alpha$  プロトンとアミドプロトンは高磁場シフトし、 $\beta \sim \delta$  プロトンは CO の磁気異方性による低磁場へのシフトと、ポルフィリンの環電流による影響を CO が遮蔽したことによる低磁場へのシフトとの和として現れたのであろう。

以上から、鉄に対して CO は C7 鎖側のポルフィリン面から鉄に炭素原子で配位していると結論した。しかしその結合様式が linear なのか、それとも bent あるいは tilt しているのか、詳細は結晶解析の結果を待たなければ明らかにできない。



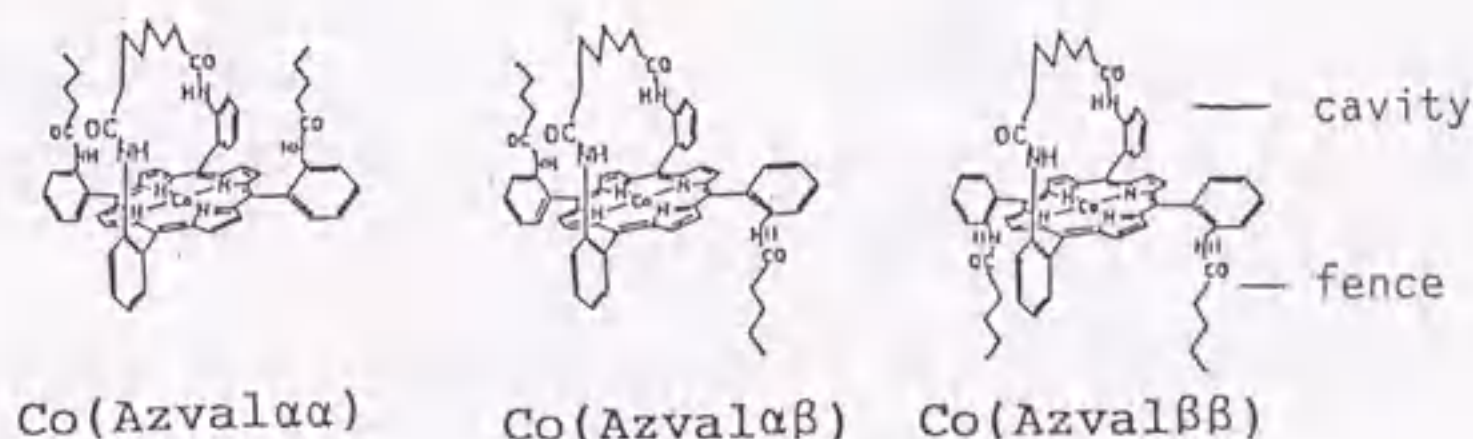
## 第6節 金属ポルフィリン錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関

### 第1項 'Jellyfish' 型ポルフィリンのコバルト(II)錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関

Hbの活性中心の鉄(II)をコバルト(II)に置換したヘモグロビンも  $O_2$  分子と可逆的に結合し、しかも協同効果を示す<sup>133)-135)</sup>。そのため、HbおよびMbのモデル化合物としてコバルト(II)ポルフィリン錯体を選択し、それらの  $O_2$  付加反応についての研究がなされている。しかしながらコバルト(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力は鉄(II)ポルフィリン錯体より低いため、低温で実験を行うか、常温では cavity 構造をもった錯体でないと  $O_2$  親和力を測定することが難しいため、その研究例は鉄(II)ポルフィリン錯体に比べて少ない。現在までのところ、結果として 1) 結合した  $O_2$  と cavity 内のプロトンとの水素結合が  $O_2$  親和力を高めると考えられる<sup>136), 137)</sup>, 2) cavity が小さいと  $O_2$  が結合するために cavity のコンホメーションの再編成が必要になり、そのため  $O_2$  親和力が低下すると考えられる<sup>138)</sup>, 3) 塩基の塩基度の増大につれて  $O_2$  親和力が高まる<sup>80), 85), 139)-140)</sup>, 5) 塩基はイミダゾール類の方がピリジン類より  $O_2$  親和力を高める<sup>80), 140)</sup>, 6) イミダゾール類の2位に置換基を導入すると  $O_2$  親和力が低下する<sup>79), 115)</sup>, 7) テトラフェニルポルフィリンのフェニル基のパラ位に電子吸引基が導入されると  $O_2$  親和力が低下する<sup>86)</sup>, ことなどが報告されている。この項では、コバルト(II)ポルフィリン錯体について、塩基が配位する周辺に super structure として fence が存在した場合、その  $O_2$  親和力にどのような影響が現れるのかについて考察する。

Table 5-3-1 に示した Co(Azval) の3つの異性体, Co(Azval $\alpha\alpha$ ), Co(Azval $\alpha\beta$ ) および Co(Azval $\beta\beta$ ) の  $O_2$  親和力を比較すると、塩基が py ないし 1-MeIm の場合、 $\alpha\alpha$  体の  $P_2(O_2)$  の値は Co(AzP) に比較して幾分小さな値であり、 $O_2$  親和力は高くなっている。

第5章第4節で述べたように、これらの錯体において  $O_2$  は  $-NHCO(CH_2)_7CONH-(C7\text{鎖})$  で構成される cavity 側からコバ





ルト(II)に結合するので、 $\alpha\alpha$ 体の  $O_2$ 親和力が高くなったのは、おもにC 7鎖に加えバレル基が2個 cavity側に存在することによって cavityの  $O_2$ 親和力が高まると考えてよい。ところが $\alpha\beta$ 体はC 7鎖に加え、バレル基が1個 cavity側に存在するにもかかわらず、その  $O_2$ 親和力は  $Co(AzP)$  よりも低下する。これは、cavity側にバレル基が1個存在することによる  $O_2$ 親和力へのcavityとしての寄与よりも、fence側にバレル基が1個存在することによる寄与がまさったことになる。この傾向は $\beta\beta$ 体ではさらに明らかになる。すなわち  $Co(Azval\beta\beta)$  の cavityの構造は  $Co(AzP)$  と同じにもかかわらず、その  $P_2(O_2)$ の値は  $p_y$  および 1-MeIm を塩基とした際、 $Co(AzP)$ に比べてそれぞれ約 5 倍、2.8 倍大きくなる。同じ傾向が、 $Co(Azpiv)$  の3つの異性体についても観測される。次に、 $Co(Azval\beta\beta)$  と  $Co(Azpiv\beta\beta)$  の  $O_2$ 親和力を比較すると、fenceとしてピバロイル基をもつ  $Co(Azpiv\beta\beta)$  の  $O_2$ 親和力の方が低くなっていることがわかる。また、 $-NHCO-(CH_2)_{10}CONH-$  (C 10鎖) で構成される cavityを持つ  $Co(Deval\beta\beta)$  と  $Co(Depiv\beta\beta)$  についても fenceとしてピバロイル基をもつ  $Co(Depiv\beta\beta)$  の  $O_2$ 親和力の方が低くなっていることから、fenceの形状の相違に伴う  $O_2$ 親和力の変化は、cavityのメチレン鎖の長さには関係しないことがわかった。なお、Table 5-3-1の  $Co(Azval\beta\beta)$  と  $Co(Azpiv\beta\beta)$  の  $O_2$ 親和力を  $Co(Deval\beta\beta)$  と  $Co(Depiv\beta\beta)$  のそれらと比較すると、cavityをC 7鎖からC 10鎖にすると  $O_2$ 親和力は、同一の fenceをもちC 7鎖を cavityとした錯体と比較して低下することがわかる。それゆえ、cavityとしてはC 7鎖の方がC 10鎖よりも有効に機能することが明らかになった。

ポルフィリンのフェニル基に電子吸引基が存在すると  $O_2$ 親和力が減少することは知られているが<sup>86)</sup>、バレル基はピバロイル基より電子吸引性が大きい<sup>87)</sup>ことを考慮すれば、fenceの電子吸引性から  $Co(Azval\beta\beta)$  と  $Co(Azpiv\beta\beta)$  の  $O_2$ 親和力の相違を説明することはできないことがわかる。さて、 $Co(AzP)$ 、 $Co(Azval\beta\beta)$  および  $Co(Azpiv\beta\beta)$  の3錯体の cavityの化学組成は等しいが、そのコンホメーションについての詳細な知見を得るために  $^1H$  NMR スペクトルを測定した (Table 5-6-1)。トルエン- $d_8$  中では、これら3錯体のC 7鎖のプロトンシグナルのケミカルシフト値は互いに僅かではあるが異なっており、クロロホルム- $d_1$  中では  $Co(Azpiv\beta\beta)$  のC 7鎖のプロトンシグナルだけが、他の2者のシグナルのケ



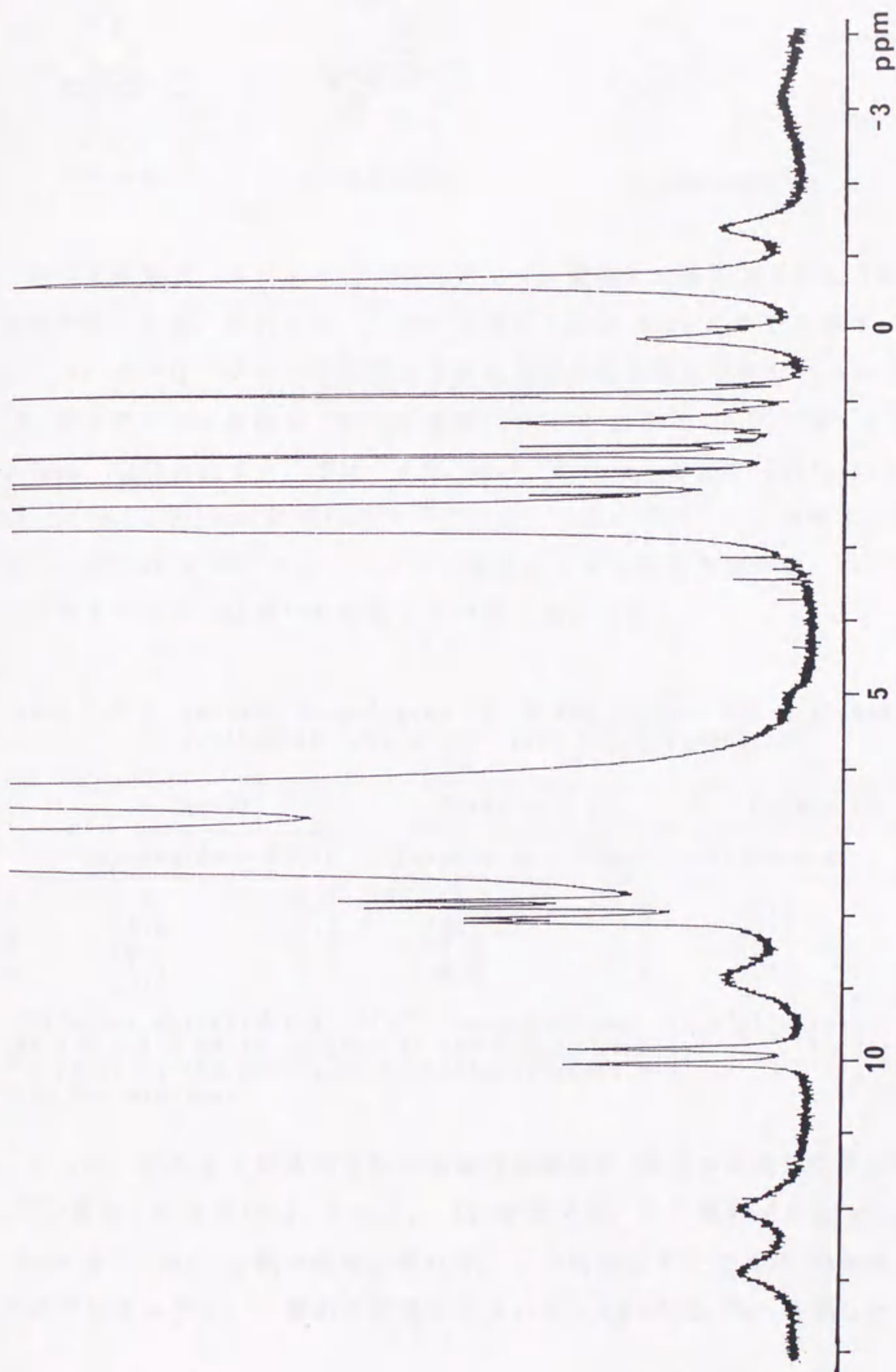
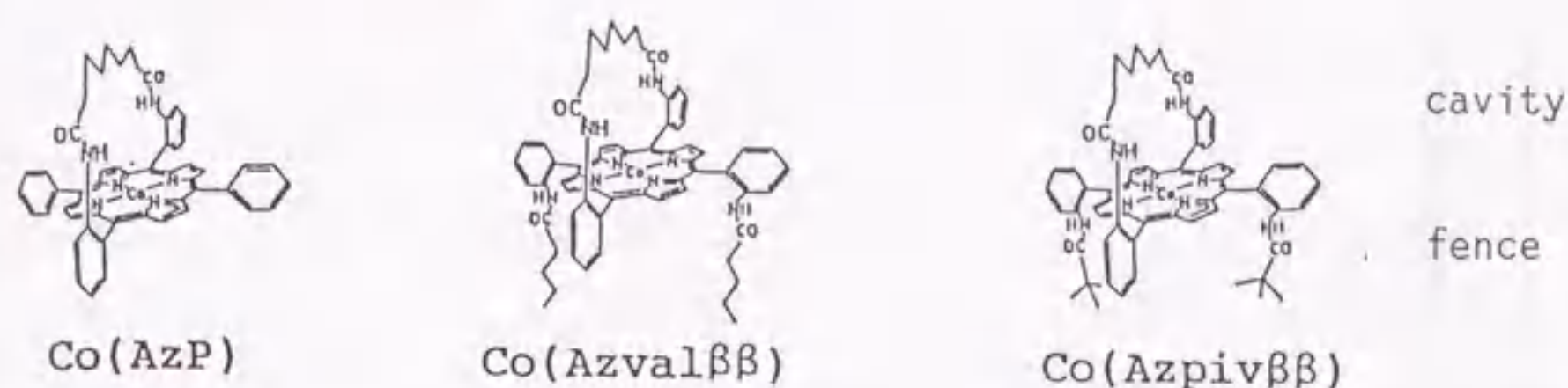


Figure 5-6-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum for  $\text{Co}(\text{AzpiV}\beta\beta)$ , ca. 1.6 mM in toluene- $\text{d}_8$  containing 1-methylimidazole (0.1 M) at 24  $^\circ\text{C}$  under  $\text{N}_2$ .



ミカルシフト値とは異なっていることが明らかになった。



窒素雰囲気下，コバルト(II)ポルフィリン錯体に塩基を加えると5配位塩基付加錯体を得られる，それらの $^1\text{H}$  NMR スペクトルは Fig. 5-6-1 に示すように，トルエン- $d_8$  中ではシグナルが複雑になるため完全な同定はできなかったが，コバルト(II)ポルフィリン錯体の $^1\text{H}$  NMR 研究<sup>141)~144)</sup>から  $\text{Co(AzP)}$ では -3.0, -1.3, 0.1ppm,  $\text{Co(Azval}\beta\beta)$  では -3.0, -1.4, 0.0ppm, そして  $\text{Co(Azpiv}\beta\beta)$  では -3.1, -1.5, 0.1ppm に現れたシグナルはC 7 鎖のプロトンに由来すると考えられる。これらの $^1\text{H}$  NMR データーから3錯体の5配位塩基付加錯体についてC 7 鎖のコンホメーションは互いに類似していると思われる。

Table 5-6-1. Solvent Dependences of  $^1\text{H}$  NMR Signals for Heptamethylene Protons in 'Jellyfish' Type Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	Co(AzP)		Co(Azval $\beta\beta$ )		Co(Azpiv $\beta\beta$ )	
	toluene- $d_8$	$\text{CDCl}_3$	toluene- $d_8$	$\text{CDCl}_3$	toluene- $d_8$	$\text{CDCl}_3$
$\delta$	b	-25.0	b	-25.0	-38.1	-30.2
$\gamma$	-14.3	-12.2	-16.1	-12.3	-17.4	-14.2
$\beta$	-10.1	-9.2	-12.2	-9.4	-13.3	-11.2
$\alpha$	-5.7	-5.7	-6.6	-5.4	-7.2	-6.0

<sup>a</sup>Chemical shifts( $\delta$ ) at 24°C. Concentrations of Co(II)porphyrins were ca. 0.2 and 2 mM in toluene- $d_8$  and  $\text{CDCl}_3$ , respectively. The letters( $\alpha \sim \delta$ ) refer to the positions in heptamethylene(see Fig. 3-2-1). <sup>b</sup>Signals were not assigned.

さらに，これら3錯体の5配位塩基付加錯体に  $\text{O}_2$  ガスを通気すると酸素錯体( $\text{O}_2$ -錯体)になる(Fig. 5-6-2)。  $\text{O}_2$ -錯体では，C 7 鎖のプロトンシグナルは -1ppm から 1ppm と狭い領域に現れる。この現象はすでに ESR の研究<sup>145)</sup>で議論されているように，1個の不对電子がコバルト(II)から  $\text{O}_2$  へ移動したことによる



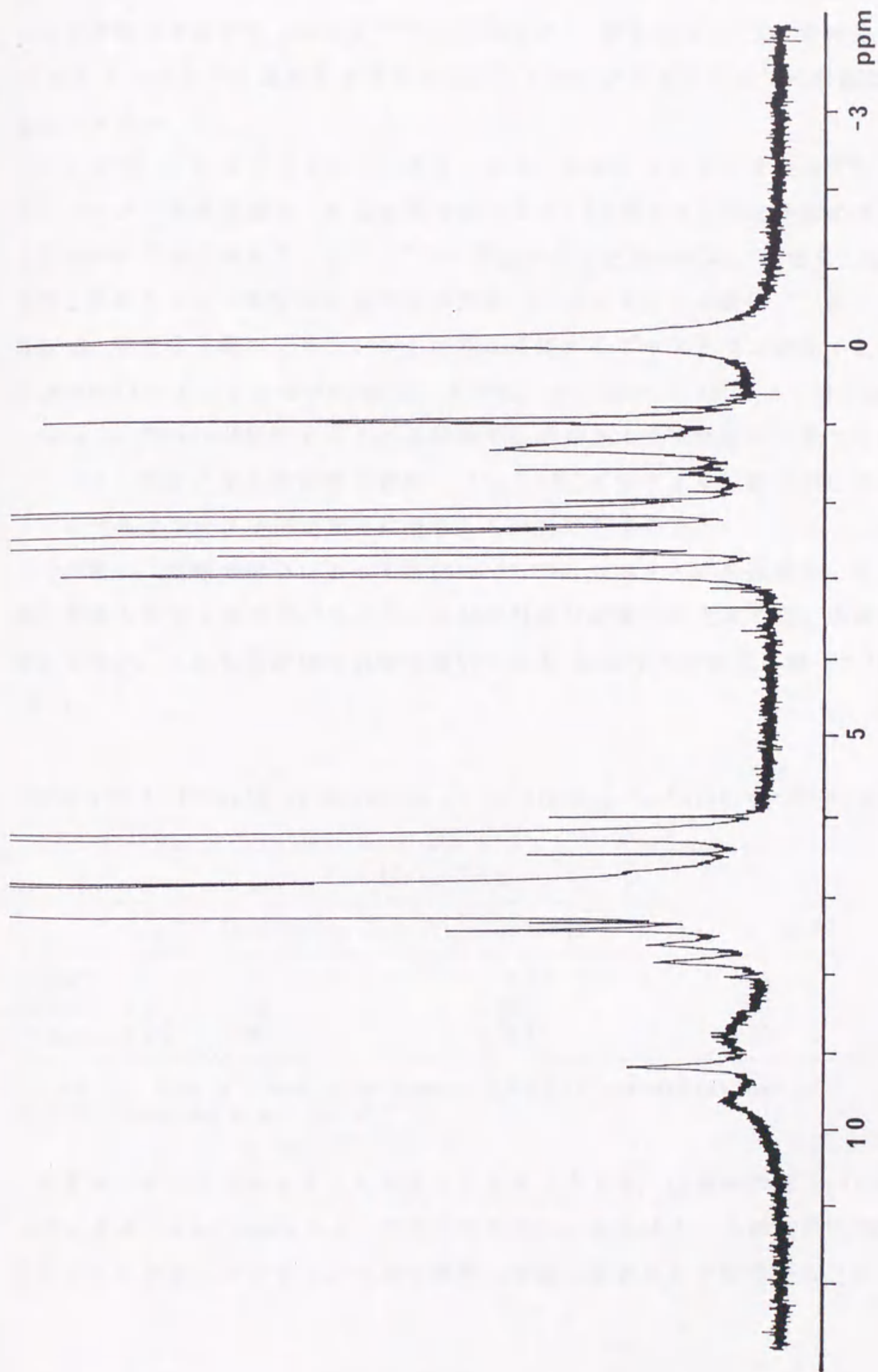


Figure 5-6-2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the  $\text{O}_2$  adduct of  $\text{Co}(\text{AzpiV}\beta\beta)$ , ca. 1.6 mM in toluene- $d_8$  containing 1-methylimidazole (0.1 M) at  $-20^\circ\text{C}$ .



のであろう。この結果は cobalt-hybrid ヘモグロビンの  $O_2$  付加体において常磁性シフトが観測されなかったこと<sup>146)</sup>と一致する。残念ながら、 $O_2$ -錯体についての  $^1H$  NMR スペクトルは複雑であるため cavity のコンホメーションの詳細について議論できない。

ところで、これらコバルト(II)ポルフィリン錯体におけるC7鎖のプロトンのケミカルシフト値の相違は、結晶状態でコバルト(II)ポルフィリン錯体のポルフィリン骨格が平面から歪んでいること<sup>68)</sup>と関係があると思われる。なぜならば、結晶状態でポルフィリン骨格が平面である亜鉛(II)ポルフィリン錯体<sup>147)</sup>は、クロロホルム- $d_1$  中でC7鎖のプロトンシグナルは対応するポルフィリン配位子とほとんど差がない(Table 3-2-3)からである。さらに、コバルト(II)ポルフィリン錯体は 1-MeIm や diMeIm が配位すると結晶状態ではポルフィリン骨格が平面になる<sup>148)</sup>、<sup>149)</sup> ので、溶液内で5配位塩基付加コバルト(II)ポルフィリン錯体のC7鎖のプロトンのケミカルシフト値が互いに類似していたのであろう。

この様に、溶媒の違いによって錯体の  $^1H$  NMR スペクトルが変動をしめすこと、第4章第4節第1項で述べたように5配位塩基付加錯体の生成の際にも溶媒効果が現れるので、これら3錯体の溶媒の違いによる  $O_2$  親和力の変化を調べた(Table 5-6-2)。

Table 5-6-2. Effects of Solvents on  $O_2$  Binding to Co(II)porphyrins<sup>a</sup>

	$P_{1/2}(O_2)$ , Torr		
	in toluene	in $CHCl_3$	in $CH_2Cl_2$
Co(AzP)	41	54	58
Co(Azval $\beta\beta$ )	130	280	260
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	560	780	830

<sup>a</sup>At 10 °C; base = 1-methylimidazole(0.04 M); concentrations of Co(II)porphyrins = ca. 10 mM.

結果は、クロロホルム中でもジクロロメタン中でも、 $O_2$  親和力は  $Co(AzP) > Co(Azval\beta\beta) > Co(Azpiv\beta\beta)$  の順に低下した。それゆえ、3錯体の  $O_2$  親和力の相違はトルエンとポルフィリンとの溶媒和の相違によるものではないことがわかった。



同じ化学組成の cavity をもつ Co(AzP), Co(Azval $\beta\beta$ )および Co(Azpiv $\beta\beta$ ) について、塩基の種類と O<sub>2</sub>親和力との相関について検討する (Table 5-3-2)。塩基が 1-MeIm, 2-MeIm および 2-EtIm では Co(AzP) の O<sub>2</sub>親和力には変化はなく、また Co(Azval $\beta\beta$ ) に関しても O<sub>2</sub>親和力はほぼ同じである。しかしながら、Co(Azpiv $\beta\beta$ ) の O<sub>2</sub>親和力は 1-MeIm > 2-MeIm > 2-EtIm の順に低下する。これは、fence のピバロイル基とイミダゾールの 2 位のメチルおよびエチル基との何等かの相互作用による変化と考えられ、イミダゾールの 2 位に嵩高い置換基が存在すると、Co(Azpiv $\beta\beta$ ) の O<sub>2</sub>親和力は低下することがわかった。

fence をもつ亜鉛(II)ポルフィリン錯体の cavity の構造は、pip と diCIm の配位によって変形することを第 4 章 4 節第 2 項で示した。これと同様に、fence を持つコバルト(II)ポルフィリン錯体の cavity もこれらの塩基の配位によって歪むことが 5 配位塩基付加錯体の生成定数から推測される。ここで、Table 5-3-2 のデータをもとに、Co(Azval $\beta\beta$ ) と Co(Azpiv $\beta\beta$ ) に対する O<sub>2</sub>親和力と Co(AzP) の O<sub>2</sub>親和力との比を Table 5-6-3 に示す。

Table 5-6-3. Effects of Bases on Ratios of  $P_{1/2}(O_2)$  Values<sup>a</sup>

	py <sup>b</sup>	iquin <sup>b</sup>	1-MeIm	2-MeIm	2-EtIm	bzIm <sup>b</sup>	diMeIm	diCIm	pip <sup>b</sup>
Co(Azval $\beta\beta$ )	5.8	6.7	3.9	3.8	5.2	8.6	2.6	9.9	8.5
Co(Azpiv $\beta\beta$ )	39	39	21	44	84	110	50	66	120

<sup>a</sup>Ratios of  $P_{1/2}(O_2)$  values to those of Co(AzP) at 0 °C in toluene.

<sup>b</sup>Ratios of  $P_{1/2}(O_2)$  values to those of Co(AzP) at -15 °C in toluene.

表より、Co(Azval $\beta\beta$ ) と Co(Azpiv $\beta\beta$ ) について、塩基が pip と diCIm の場合の O<sub>2</sub>親和力が他の塩基を使用した場合に比べ、大きく低下していることがわかる。それゆえ、fence と塩基との立体反発による cavity の変形は O<sub>2</sub>親和力の低下をもたらすことが判明した。

これら 3 錯体の 5 配位 1-MeIm 付加錯体の O<sub>2</sub>付加反応についての熱力学的パラメーターの比較より (Table 5-3-3), これら 3 錯体の O<sub>2</sub>親和力の差は  $\Delta H^\circ$  の相違



に基づくことがわかった。

さて、fence が存在すると5配位塩基付加錯体の生成に影響を及ぼすことを第4章で明らかにしたが、これが  $O_2$  親和力にも影響を与える可能性がある。すなわち、fence との相互作用によって塩基が fence に引き付けられると  $O_2$  が配位する際のコバルト(II)のポルフィリン面内への移動が妨げられるので、 $O_2$  親和力が低下すること<sup>79), 115)</sup>が考えられる(Fig. 1-3)。そこでまず、fence のメチレン鎖と塩基の芳香環との相互作用が  $O_2$  親和力にどのように影響を与えるのかについて考察する。Table 5-6-3 において5配位 bzIm 付加錯体の  $O_2$  親和力を他の5配位塩基付加錯体の  $O_2$  親和力と比較すると、 $Co(Azpiv\beta\beta)(bzIm)$  の  $O_2$  親和力が他の錯体に比べて大きく低下していることがわかる。このことは、fence と塩基との相互作用が  $O_2$  親和力を低下させる効果がある可能性を示唆する。一方、 $Zn(Azval\beta\beta)(bzIm)$  の生成定数も  $Zn(Azpiv\beta\beta)(bzIm)$  の値に匹敵するほど大きく、fence と塩基との相互作用もまた強いことが示唆される。しかしながら、 $Co(Azval\beta\beta)(bzIm)$  の  $O_2$  親和力は  $Co(AzP)(bzIm)$  の  $O_2$  親和力と比較して、実際さほど大きな変化は現れていない。また5配位 py 付加錯体と比較して、その5配位塩基付加錯体の生成定数が増加した5配位 iquin 付加錯体の  $O_2$  親和力は、対応する5配位 py 付加錯体の  $O_2$  親和力と比較しても、ほとんど差がみられない。それゆえ、fence のメチレン鎖と塩基の芳香環との相互作用が  $O_2$  親和力に及ぼす効果はわずかであることがわかった。

次に、fence のアミド基の存在が  $O_2$  親和力にどのように影響を与えるかについて考察する。 $Co(Azval\beta\beta)$  の5配位塩基付加錯体の生成定数は  $Co(AzP)$  に比べて約10倍大きく、また  $Co(Azpiv\beta\beta)$  の5配位塩基付加錯体の生成定数は  $Co(Azval\beta\beta)$  に比べて約2倍大きくなる。一方、 $Co(Azval\beta\beta)$  の  $O_2$  親和力は  $Co(AzP)$  のそれに比べ約1/10に低下するが、 $Co(Azpiv\beta\beta)$  の  $O_2$  親和力は  $Co(Azval\beta\beta)$  に比べて約1/10に低下する。それゆえ、互いに fence を持つ  $Co(Azpiv\beta\beta)$  と  $Co(Azval\beta\beta)$  の  $O_2$  親和力の相違を fence のアミド基と塩基との相互作用のみから説明することはできないが、fence のアミド基と塩基との相互作用が  $O_2$  親和力を低下させている可能性を示唆する。

以上より、次の諸点を結論した。

1)  $Co(Azval)$  と  $Co(Azpiv)$  のそれぞれにおける3つの異性体について、 $\alpha\alpha$ 体、



- $\alpha\beta$ 体,  $\beta\beta$ 体の順に fence の数が増加するに従って  $O_2$ 親和力は低下する,
- 2)塩基の種類によらず  $Co(AzP) > Co(Azval\beta\beta) > Co(Azpiv\beta\beta)$ の順に  $O_2$ 親和力は低下する,
- 3)cavity としてはC7鎖の方がC10鎖よりも有効に機能する, すなわち  $O_2$ 親和力は高くなる,
- 4)イミダゾールの2位に嵩高い置換基が存在すると,  $Co(Azpiv\beta\beta)$ の  $O_2$ 親和力は低下する。

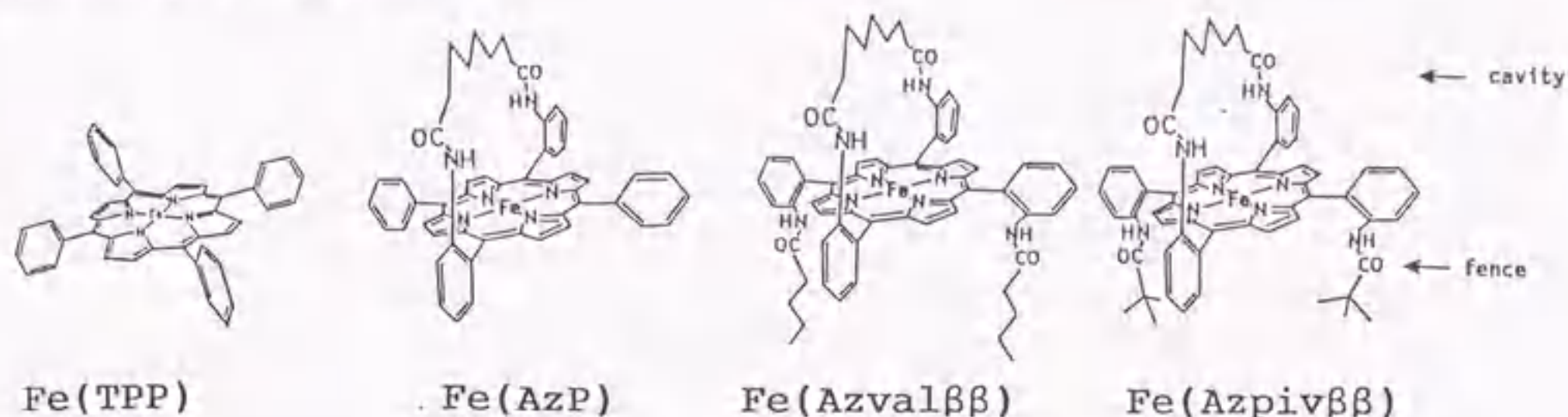
また, fence と塩基との立体反発による cavity の変形は  $O_2$ 親和力の低下の原因となることは明らかにできたが, しかしながら, なぜ fence の数および形状が  $O_2$ 親和力に影響を及ぼすのかについて, その理由を明確にすることはできなかった。

## 第2項 'Jellyfish' 型ポルフィリンの鉄(II)錯体における $O_2$ 親和力 と構造との相関

Hbの構造と機能に関して, 中心金属の鉄(II)をコバルト(II)に置き換えたHbを用いた研究が, 以前より行われている。その理由はHbのコバルト(II)置換の方が酸化を受けにくく, 取扱が容易であることに加え, 天然のHbと類似の  $O_2$ 付加反応を行い, また協同効果も示す点が挙げられる。ところでこの研究が行われるまで, 一連のポルフィリンについて鉄(II)錯体とコバルト(II)錯体の両者について  $O_2$ 親和力を測定した例は, Basolo ら<sup>79), 113)</sup>による 'cap' 型ポルフィリンがあるのみであり, 両錯体についての  $O_2$ 親和力についての機能と構造との相関の問題についての議論はほとんどなされていない。さて, 鉄(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$ 親和力と構造との相関について現在までのところ, 1)結合した  $O_2$ と cavity 内のプロトンとの水素結合が  $O_2$ 親和力を高める<sup>120), 150)</sup>, 2)イミダゾール類の2位に置換基を導入すると  $O_2$ 親和力が低下する<sup>77), 114), 115)</sup>, 3)塩基はイミダゾール類の方がピリジン類より  $O_2$ 親和力を高める<sup>9), 120), 151)</sup>, 4)測定溶媒の極性が増大すると  $O_2$ 親和力が高まる<sup>17), 29), 33), 113), 152)</sup>, また 5)cavity の存在によつて5配位塩基付加錯体と  $O_2$ 付加体の溶媒和の差がなくなるため,  $O_2$ 親和力が高まる, と考えられている<sup>26)</sup>。なお cavity の容積が小さいと  $O_2$ が結合するためにcavityのコンホメーションの再編成が必要となるので,  $O_2$ 親和力が低下すると考えられること<sup>153)</sup>が報告されている。



この項では、鉄(II)ポルフィリン錯体について、塩基が配位する周囲に super structure が存在した場合、その  $O_2$  親和力にどのような影響が現れるのか、加えて鉄(II)ポルフィリン錯体とコバルト(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力についての相関関係について考察する。



本研究で新たに得られた鉄(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  付加反応は、コバルト(II)ポルフィリン錯体と同様に可逆的であり、それゆえ、第5章第4節で述べたように  $O_2$  の結合部位は cavity 側であることが確かめられた。なぜならば、もし  $O_2$  の結合部位が fence 側と仮定すれば、 $Fe(AzP)$  において  $O_2$  の結合部位は  $Fe(TPP)$  と同一になる筈であり、 $Fe(TPP)$  はこの実験条件下では  $O_2$  と可逆的付加反応を示さない<sup>154)</sup> からである。さらに  $Fe(Azval\beta\beta)$  と  $Fe(Azpiv\beta\beta)$  では fence の存在によって、fence 側からの塩基の配位能力をさらに増大させることがコバルト(II)および亜鉛(II)ポルフィリン錯体の5配位錯体の生成定数の測定結果から明かである、それゆえ、ここで示す鉄(II)ポルフィリン錯体についても、塩基はfence側に配位し、そして  $O_2$  は cavity 側に結合していると結論できる。

Table 5-3-5 に示した 'jellyfish' 型鉄(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力の強さは、 $Fe(Azval\beta\beta) > Fe(AzP) > Fe(Azpiv\beta\beta)$  の順となる。一方、コバルト(II)ポルフィリン錯体では、 $Co(AzP) > Co(Azval\beta\beta) > Co(Azpiv\beta\beta)$  の順に  $O_2$  親和力は低下したので、結局 鉄(II)およびコバルト(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力には完全な相関関係がないことが明らかになった。これは鉄(II)およびコバルト(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力が同じ因子で制御されているとしても、その因子の鉄(II)およびコバルト(II)ポルフィリン錯体に及ぼす効果の大きさの相違があることを示唆するものである。この結果は、Hb, MbそしてチトクロームP450などの鉄(II)ポルフィリンをコバルト(II)ポルフィリンに置換して研究を行う際にこれらの諸点を考慮して考察すべきであることを明かにした。



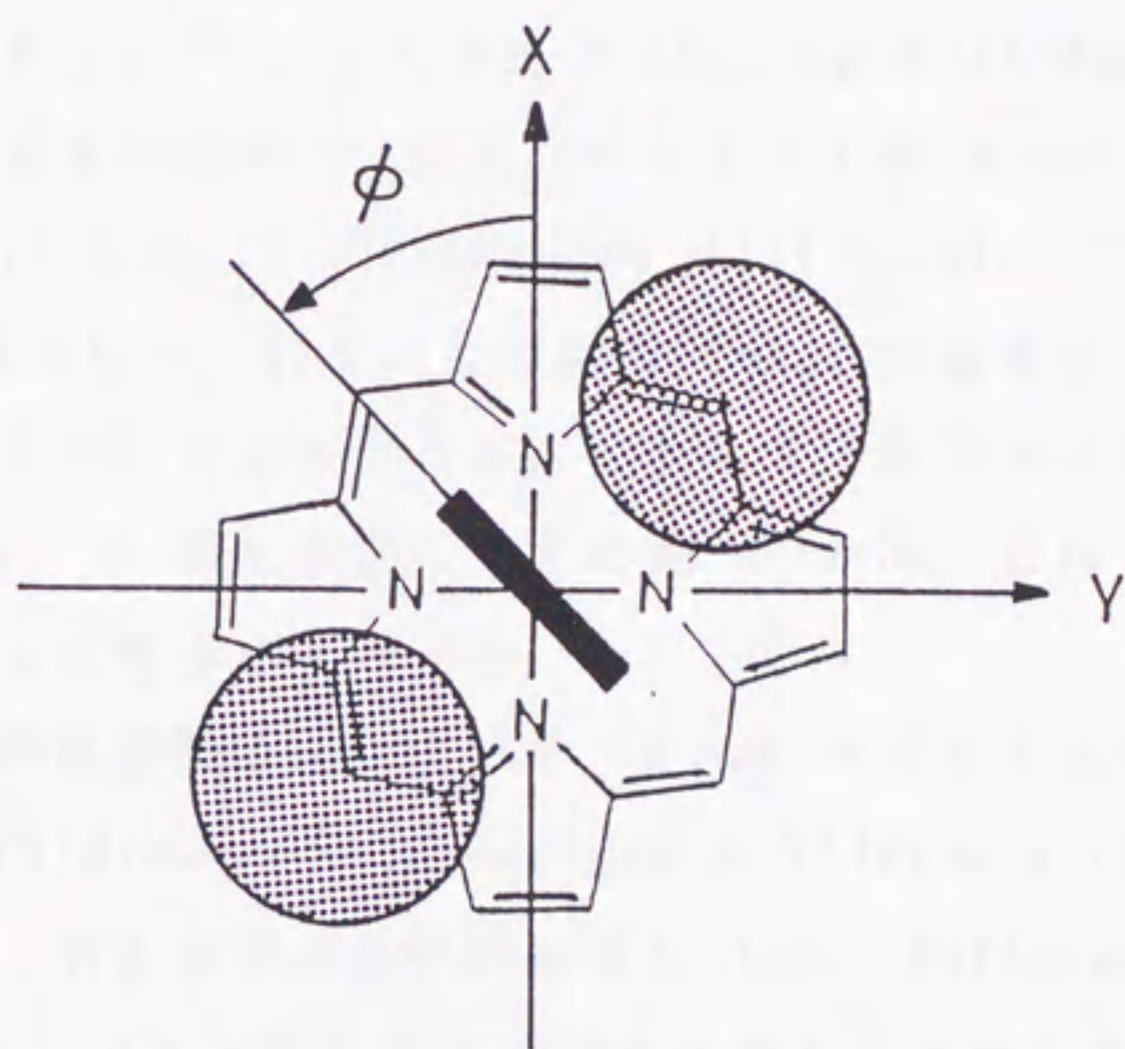


Figure 5-6-3. Schematic representation of the dihedral angle( $\phi$ ).

The dotted circles indicate pival groups, and a solid rectangle indicates the base.



5 配位塩基付加錯体での塩基の配向についての知見を得るために, 'jellyfish' 型鉄(III)ポルフィリンの 6 配位塩基付加錯体についての ESR スペクトルを測定した(Table 5-4-3)。単結晶の低スピン鉄(III)ポルフィリンの 6 配位塩基付加錯体についての Quinn らの研究<sup>48)</sup>によれば, Fig. 5-6-3 に示す塩基の配向角 ( $\phi$ ) が大きくなれば結晶場のパラメーター,  $V/\Delta$  が小さくなることが示されている。'jellyfish' 型鉄(III)ポルフィリンに塩基を添加すると 2 組のシグナルが現れたが, 鉄(III)ポルフィリンに塩基は 2 分子配位するので, species I, II はそれぞれ, 塩基が 1 および 2 分子配位した錯体のシグナルであると考えてよい。cavity 側に配位した塩基の配向角は 3 錯体で等しいと考え, fence 側に配位した塩基の配向角が fence によって制限を受ける<sup>49)</sup>と考えると  $\text{Fe}(\text{Azpiv}\beta\beta)(1\text{-MeIm})_2^+$  では  $V/\Delta$  の値が最小になると予測されるが, Table 5-4-3 に示した species II についての  $V/\Delta$  の値は  $\text{Fe}(\text{AzP})(1\text{-MeIm})_2^+ > \text{Fe}(\text{Azpiv}\beta\beta)(1\text{-MeIm})_2^+ > \text{Fe}(\text{Azval}\beta\beta)(1\text{-MeIm})_2^+$  の順に小さくなっており, この結果 fence の嵩高さによって塩基の配向角が制限を受けていないことがわかった。それゆえ, 塩基の面の配向角の変化に伴う鉄(II)-塩基の  $\pi-\pi$  相互作用の強さの差<sup>155)</sup>から, これら 3 錯体の  $\text{O}_2$  親和力を説明できないことが明らかになった。

鉄(II)ポルフィリンの酸素錯体についての  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ (Table 5-4-4),  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  と  $\text{Fe}(\text{Azval}\beta\beta)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の cavity のプロトンシグナルのケミカルシフト値はほぼ等しいが,  $\text{Fe}(\text{Azval}\beta\beta)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  では 2 組のアミドプロトンのシグナルが存在することがわかった。これは, 第 5 章 3 節で述べたように, 2 通りの水素結合が鉄に結合した酸素分子と cavity のアミドプロトンとの間に存在すること意味する。このような水素結合は  $\text{O}_2$  親和力を高めるので<sup>128), 158)</sup>,  $\text{Fe}(\text{AzP})$  よりも  $\text{Fe}(\text{Azval}\beta\beta)$  の方が  $\text{O}_2$  親和力が高い事実はこの 2 組のアミドプロトンのシグナルの存在と関係があるとおもわれる。

次に,  $\text{Fe}(\text{Azpiv}\beta\beta)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  における cavity の  $\alpha$  および  $\beta$  プロトンシグナルのケミカルシフト値は他の 2 錯体に比較して各々低磁場および高磁場シフトしているので,  $\text{Fe}(\text{Azpiv}\beta\beta)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の cavity のコンホメーションが他の 2 錯体とは同じではないことがわかる。鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  に対して  $\beta$  プロトンの位置は, Basolo ら<sup>113)</sup>の分類に従えば, peripheral steric effect を持つと考えられ, 鉄(II)に bent して結合する  $\text{O}_2$  との立体反発によって  $\text{O}_2$  親和力を低下させ



ることが推測される (Fig. 5-6-4)。そして、このような cavity の  $\beta$  プロトンシグナルの高磁場シフトは、fence を持つ亜鉛 (II) ポルフィリンに pip が配位することによって cavity が変形した時のスペクトル変化と同様である。さらに fence を持つコバルト (II) ポルフィリンの 5 配位 pip 付加錯体の  $O_2$  親和力が fence を持たない錯体の  $O_2$  親和力と比べて低下してするので、これらを総合すると  $Fe(Az-piv \beta \beta)(diMeIm)(O_2)$  の  $O_2$  親和力が他の 2 錯体よりも低下したのは、cavity の peripheral steric effect が他の 2 錯体の cavity よりも大きいことによるものと考えられる。

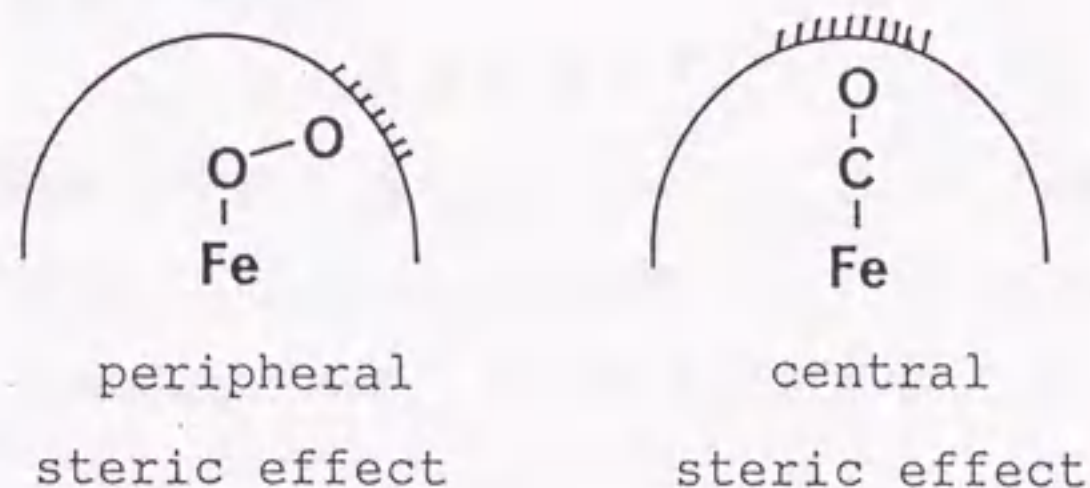


Figure 5-6-4. Schematic representation of central and peripheral steric effects.

以上より次の諸点を結論した。

- 1) 鉄 (II) およびコバルト (II) ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力には完全な相関関係がない,
- 2)  $Fe(Azval \beta \beta)(diMeIm)$  では 2 通りの水素結合が鉄に結合した  $O_2$  と cavity のアミドプロトンとの間に存在することによって酸素錯体を安定化しているため、 $Fe(AzP)(diMeIm)$  よりも  $O_2$  親和力が高くなる,
- 3) cavity の peripheral steric effect によって  $Fe(Azpiv \beta \beta)(diMeIm)$  の  $O_2$  親和力が低下する。



### 第3項 2量体化ポルフィリンのコバルト(II)錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関

Table 5-3-4 に示すように,  $Co_2(PFD-1,3,5,7)$  の一連の錯体では2座配位子である bpy を塩基として使用した場合は

$Co_2(PFD-3)(bpy)$  の  $O_2$  親和力が, また bpyEt を塩基とした場合は  $Co_2(PFD-5)(bpyEt)$  の  $O_2$  親和力がそれぞれ高くなる。一方, 5配位塩基付加錯体の生成定数も第4章3節で示したように, bpy を塩基とした場合は  $Co_2(PFD-3)-(bpy)$  が, また bpyEt を塩基とした場合は  $Co_2(PFD-5)(bpyEt)$  がそれぞれ他の錯体に比べて大きな生成定数を与える

る。2個のポルフィリン面間の距離から考えると, Fig. 5-6-5 から sandwich 型の5配位塩基付加錯体を形成するには, bpy を塩基として使用した場合は  $Co_2(PFD-3)$  が, また bpyEt を塩基とした場合は  $Co_2(PFD-5)$  がそれぞれ最も構造的に歪がなく安定な錯体を形成することが予想される: 例えば bpy を塩基として使用

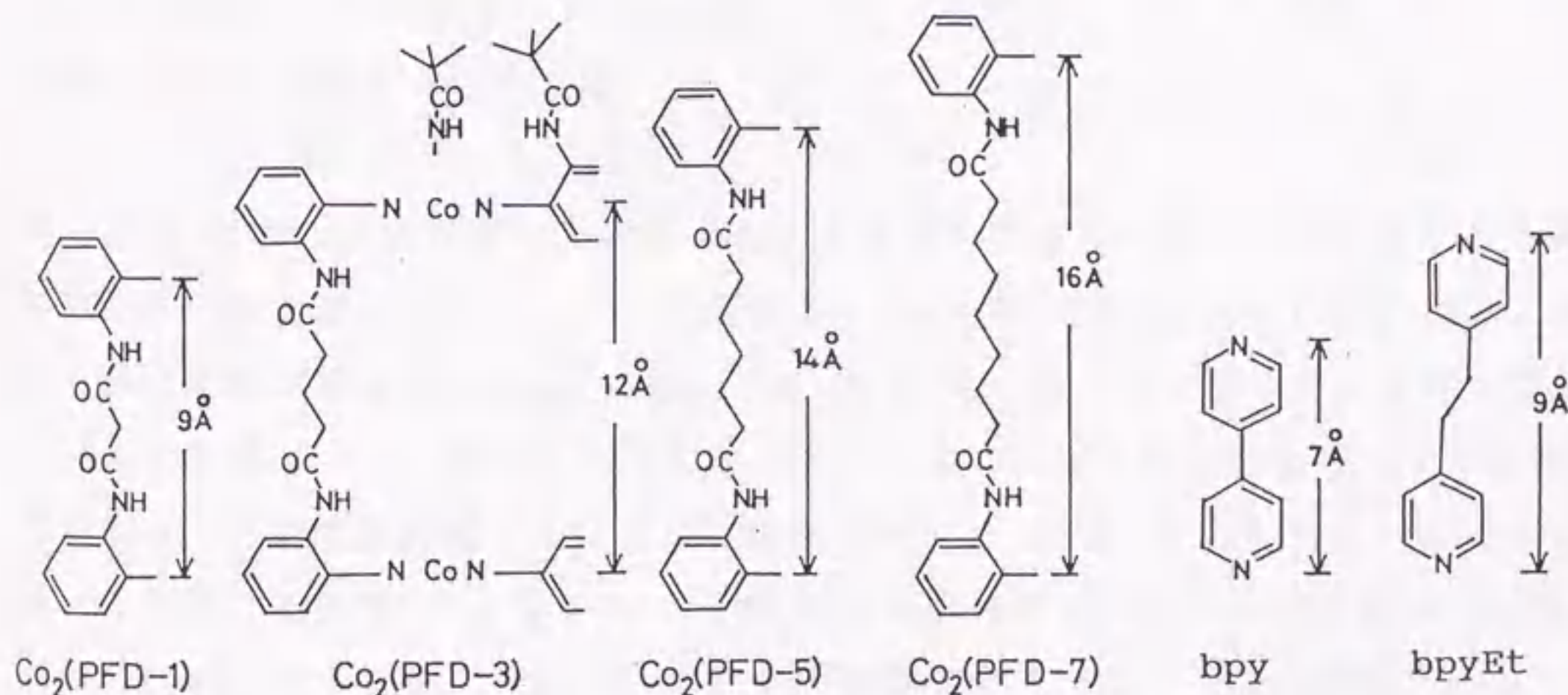
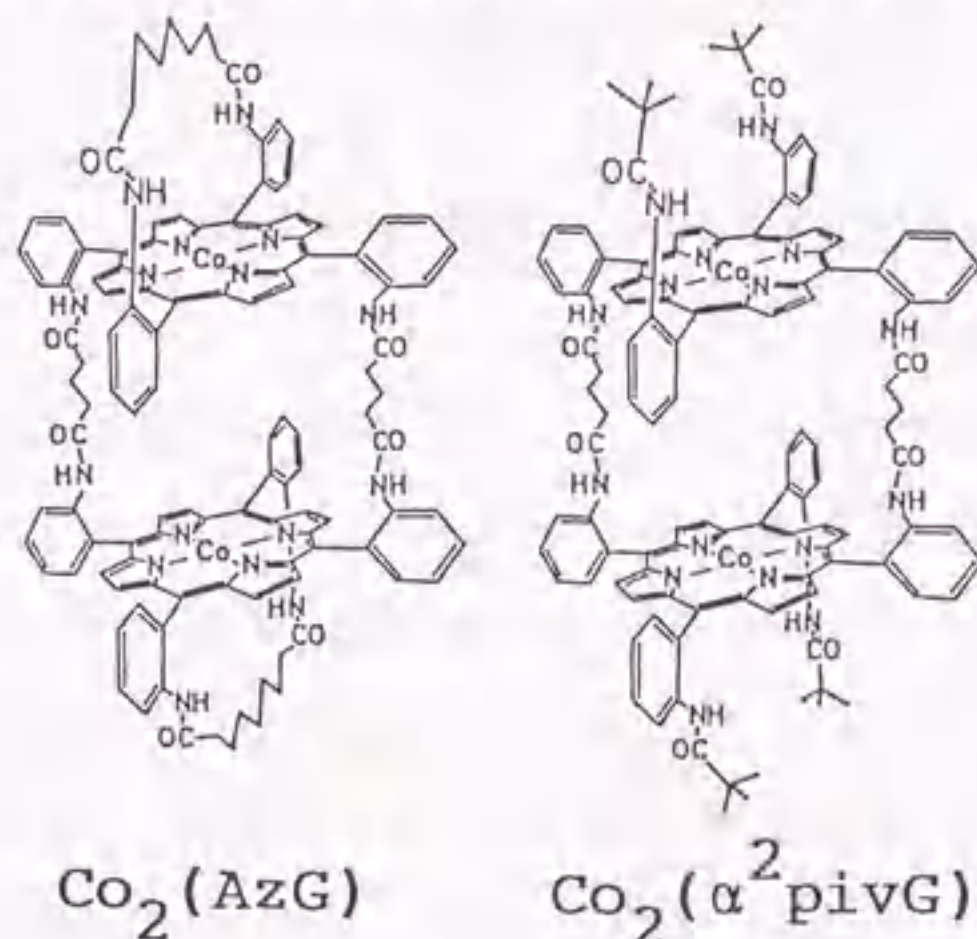


Figure 5-6-5. Schematic representation of dimeric porphyrins and bidentate bases.



した場合, sandwich 型の 5 配位塩基付加錯体を形成するのに有効なポルフィリン面間の距離は, bpy の 2 個の窒素間の距離 (7 Å) に bpy との結合距離 (2.5 Å)<sup>156)</sup> の 2 倍を加えた距離 (12 Å) となり, ポルフィリン面間の距離が 12 Å の  $\text{Co}_2(\text{PFD-3})$  が最も安定な錯体を形成することが予想されるからである。さらに Table 4-3-1 に示した塩基付加錯体の ESR パラメーターより,  $\text{Co}_2(\text{PFD-3})(\text{bpy})$  では等価な 2 個の  $\text{Co}(\text{II})$  のスピン間の相互作用の存在を示す 15 本のシグナルが観測されているので sandwich 型の 5 配位塩基付加錯体を形成すること<sup>157)</sup> が確かめられている。以上より,  $\text{Co}_2(\text{PFD-1,3,5,7})$  は塩基が 2 座配位子の場合, sandwich 型の塩基付加錯体を形成する錯体の  $\text{O}_2$  親和力は高くなることがわかった。

次に, 2 点架橋を持つ 2 量体である,  $\text{Co}_2(\alpha^2\text{pivG})$  および  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  の架橋鎖は  $\text{Co}_2(\text{PFD-3})$  と同じであるため bpy と最も安定な 5 配位塩基付加錯体を生成することが予想される。Table 4-2-4 に示した結果はこの予測と一致している。さらに,  $\text{Co}_2(\alpha^2\text{pivG})(\text{bpy})$  と  $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  の  $\text{O}_2$  親和力が, 対応する単量体である  $\text{Co}(\alpha^2\text{-trans-TpivPP})(\text{bpy})$  および  $\text{Co}(\text{Azval}\beta\beta)(\text{bpy})$  の  $\text{O}_2$  親和力に比べ高くなったのは,  $\text{Co}_2(\text{PFD-1,3,5,7})$  で示したように



sandwich 型の 5 配位塩基付加錯体の生成が構造的に最も歪が少なく安定化したためではないかと思われる。一方, 塩基が py と bpyEt の場合,  $\text{Co}_2(\alpha^2\text{pivG})$  の  $\text{O}_2$  親和力が対応する単量体  $\text{Co}(\alpha^2\text{-trans-TpivPP})$  に比べ低くなっている。なぜならば, これらの塩基は Fig. 4-5-2 に示したように 3 通りの塩基付加錯体を生成する可能性があり, それぞれの錯体の生成が統計的であれば  $A:B:C = 1/4:1/2:1/4$  の生成比となる筈であるが, A ないし B の塩基付加錯体では cavity は 2 個の  $-\text{NHCO}-$  ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>  $\text{CONH}-$  からなり, この cavity を持つ錯体は picket fence 錯体に比較して  $\text{O}_2$  親和力が低くなること<sup>45)</sup> が既に知られているからである。

次に  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  の  $\text{O}_2$  親和力の塩基依存性を検討する。  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  は cavity が C 7 鎖であるため cavity 側からの塩基の配位は立体的に困難であり無視できる。



また、対応する単量体  $\text{Co}(\text{Azval}\beta\beta)$  の  $\text{O}_2$  親和力は塩基の種類に関係なくほぼ同じである。一方  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  では塩基として2座配位子を使用した場合の  $\text{O}_2$  親和力は、 $\text{py}$  を塩基とした場合に比べ高くなっている。さらに興味深いのは、 $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})$  の  $\text{O}_2$  親和力が  $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$  の  $\text{O}_2$  親和力よりさらに高く、しかも Hill plot の傾きが  $n=1.3$  となりそれゆえ協同効果を示したことになる。

ここでまず溶媒効果に言及しなければならない。この実験では DMF を測定溶媒として使用したが、この溶媒が協同効果の発現に直接関与してはいないことは次の実験結果から明らかである。1)  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  および  $\text{Co}(\text{Azval}\beta\beta)$  の DMF 中での  $\text{P}_2(\text{O}_2)$  は、塩基が存在しないとき 2000 Torr より大きい。2)  $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpy})$ ,  $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyPr})$  の  $\text{O}_2$  付加反応は共に協同効果を示さなかった。また、2座配位子を経由した2個のコバルト間の電子的な相互作用も以下の実験結果から協同効果の発現に関与していないと思われる。なぜならば  $\text{bpy}$  を塩基とした方が  $\text{bpyEt}$  より電子的な相互作用は強い<sup>158)</sup>はずであるが、 $\text{bpy}$  錯体は協同効果を示さなかったからである。

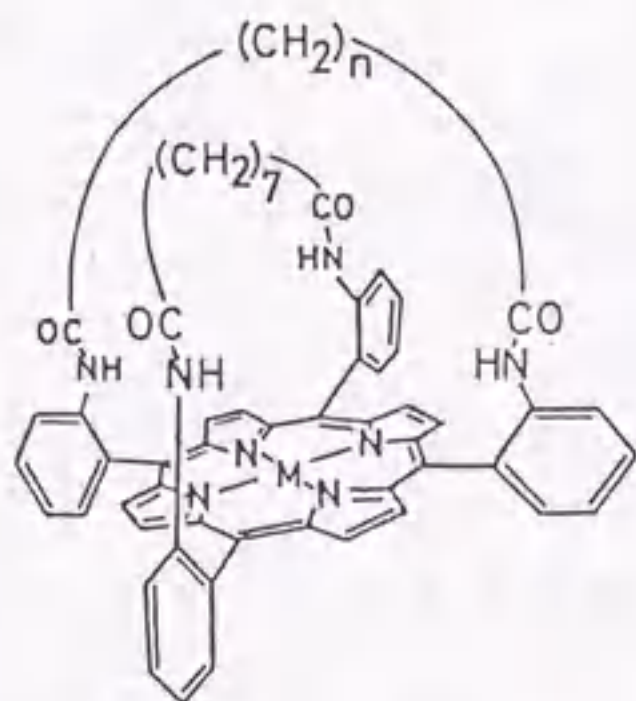
$\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})$  の協同効果を持つ  $\text{O}_2$  付加反応の機構について、錯体の構造論の立場から推測すると以下のように考えられる： $\text{bpyEt}$  の2つの窒素原子間の距離は  $9\text{\AA}$  であるので、コバルトと  $\text{bpyEt}$  との結合距離を  $2.4\text{\AA}$  とすれば、 $\text{bpyEt}$  が  $\text{Co}_2(\text{AzG})$  の2つのポルフィリン面間に2座で配位するにはポルフィリン面間の距離は  $13.8\text{\AA}$  必要となるが、 $\text{Co}_2(\text{AzG})$  の2つのポルフィリン面間距離は約  $12\text{\AA}$  である。ところで、第4章第5節第4項で述べたように、 $\text{H}_4\text{AzG}$  と同じポルフィリン面間距離をもつ  $\text{H}_4\text{Azpht}$  について、 $\text{Zn}_2(\text{Azpht})(\text{bpyEt})$  ではポルフィリン骨格に歪が生じることを明らかにしている。それゆえ、 $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})$  において、ポルフィリン配位子および  $\text{bpyEt}$  は共に構造的制約を受けていると推測することは妥当である。そこで、 $\text{Co}_2(\text{AzG})(\text{bpyEt})$  の協同効果を持つ  $\text{O}_2$  付加反応の機構は、1個目の  $\text{O}_2$  付加に伴ってコバルト原子がポルフィリン面内に移動する際に、ポルフィリン配位子と  $\text{bpyEt}$  にかかっていた構造的制約が一部解け、もう一つの活性中心への  $\text{O}_2$  付加反応がより容易になったと推測した。すなわち、ポルフィリン骨格が比較的 flexible であり、その cavity 構造が他の構造上の変化によって容易に変動することを示すものである。さらにヘモグロビン ( $\text{Hb}$ ) の協同効果の説明として有名な Perutz の引き金説<sup>5)</sup> は構造変化に基づくものであることから、この



実験結果はこの説を支持するものと言えよう。

#### 第4項 クロストラップ型ポルフィリン鉄(II)錯体における $O_2$ 親和力と構造との相関

Table 5-3-7 に示したように,  $Fe(AzC18\alpha)(diMeIm)$  の  $O_2$  親和力は  $Fe(AzP)(diMeIm)$  に比較して, わずかながら高くなっている。一方,  $Fe(AzC14\alpha)(diMeIm)$  の  $O_2$  親和力は  $Fe(AzC18\alpha)(diMeIm)$  の  $O_2$  親和力に比較して約 1/140 に低下している。また,  $Fe(AzC14\alpha)(diMeIm)$  の  $O_2$  親和力を  $0^\circ C$  で溶媒をメシチレン, トルエン, o-ジクロロベンゼンと変えて測定したところ,  $P_2(O_2)$  がそれぞれ 260, 283, 362 Torr になり, 測定溶媒の極性の増大と共に  $O_2$  親和力はむしろ低下する傾向が現れた。これは,  $O_2$  親和力と測定溶媒の極性との関係を求めた実験に使用された鉄(II)ポルフィリン錯体<sup>33), 113), 152)</sup>では cavity 構造を持たず, 溶媒が鉄(II)- $O_2$  の結合と鉄(II)-塩基の結合の両方に溶媒和による影響を与えたと理解される。また  $Fe(AzC14\alpha)(diMeIm)$  では cavity が溶媒から鉄(II)- $O_2$  の結合を遮蔽しているため, 溶媒は鉄(II)-塩基の結合にのみ影響を与えたと考えることができる。

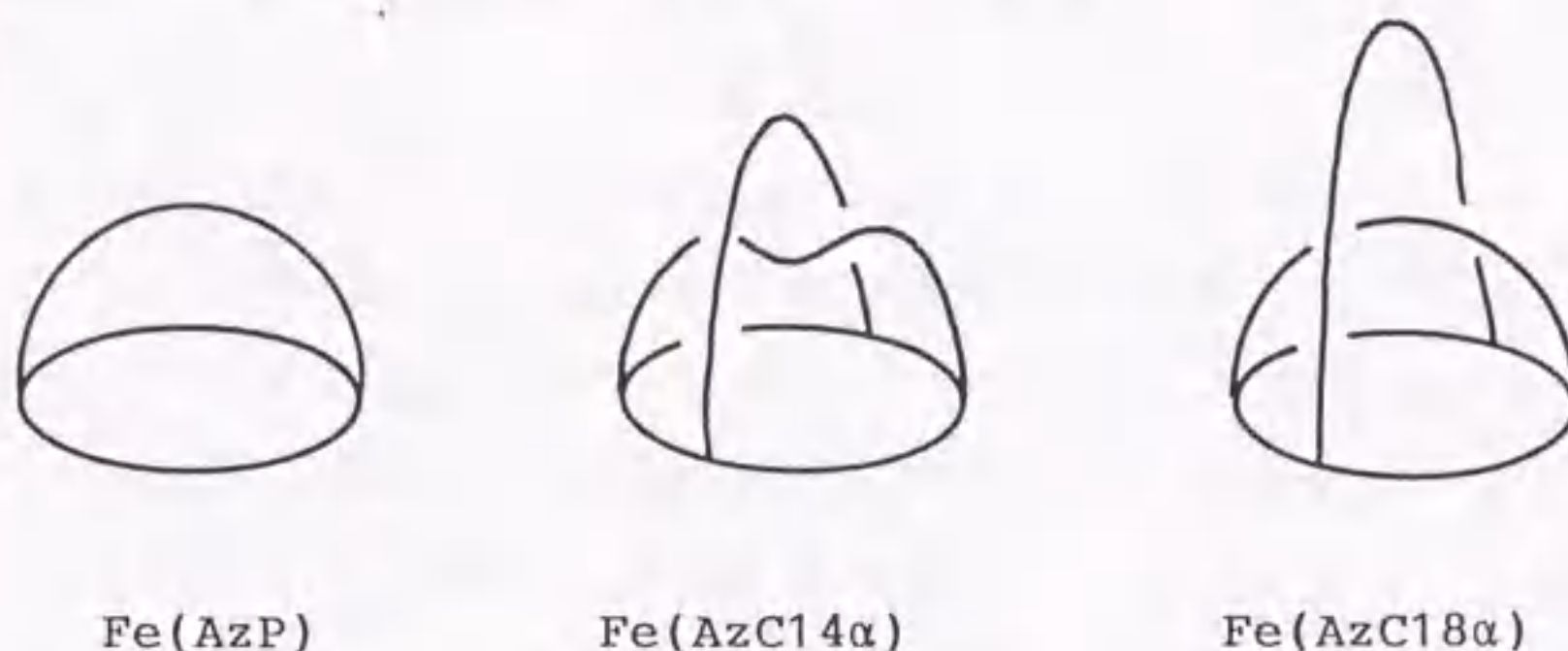


$n=14$ ,  $M=Fe$ :  $Fe(AzC14\alpha)$   
 $M=Zn$ :  $Zn(AzC14\alpha)$   
 $n=18$ ,  $M=Fe$ :  $Fe(AzC18\alpha)$   
 $M=Zn$ :  $Zn(AzC18\alpha)$

次に, 3 錯体の  $O_2$  付加体の構造に関して  $^1H$  NMR スペクトルを測定したところ cavity の C 7 鎖のプロトンのケミカルシフト値は三者三様であった (Table 5-4-4)。第5章第4節第5項で,  $Fe(AzP)(diMeIm)(O_2)$  の C 7 鎖のアミドプロトンシグナルは鉄(II)に結合した  $O_2$  分子との水素結合のために 7.96 と 4.56 ppm に分裂して現れることを示した。 $Fe(AzC14\alpha)(diMeIm)(O_2)$  のアミドプロトンシグナルは 8.25, 5.67 および 4.59 ppm に強度比が 1:2:1 で現れた。これらのシグナルの内, 8.25 と 4.59 ppm のシグナルはアミドプロトンと鉄(II)に結合した  $O_2$  分子との水素結合



によるものであろう。一方,  $\text{Fe}(\text{AzC18}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  のアミドプロトンシグナルは 7.73 と 4.65ppm に現れ, 他のアミドプロトンシグナルは diMeIm ないし非重水素置換のトルエンのシグナルに隠され明かではない。本章第 7 節第 2 項で述べるように,  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  と  $\text{Fe}(\text{AzC18}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  では, C 14 鎖と C 18 鎖のアミドプロトンシグナルは, ほぼ同じケミカルシフト値を示すことから,  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  での 5.67ppm のシグナルは C 7 鎖のアミドプロトンのシグナルと考えて良い。もしこれが C 14 鎖のアミドプロトンシグナルであれば, C 18 鎖のアミドプロトンシグナルも 5.67ppm 付近に現れるはずであるからである。実験結果は,  $\text{Fe}(\text{AzC18}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルには 5.7ppm 付近にシグナルは観測されない。よって,  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  での 8.25 と 4.59ppm のシグナルは C 14 鎖のアミドプロトンシグナルに, そして 5.67ppm のシグナルは C 7 鎖のアミドプロトンシグナルにそれぞれ帰属し,  $\text{Fe}(\text{AzC18}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の 7.73 と 4.65ppm のシグナルは C 7 鎖のアミドプロトンシグナルに帰属した。



以上から,  $\text{O}_2$  親和力に大きな影響を及ぼすと考えられている鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  分子との水素結合に関与しているアミド基は  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  と  $\text{Fe}(\text{AzC18}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  では C 7 鎖のアミド基, また  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  では C 14 鎖のアミド基であると結論した。  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  において C 7 鎖のアミドプロトンが鉄に結合した  $\text{O}_2$  分子と水素結合できなかったのは, C 14 鎖との立体反発で C 7 鎖がつぶれたためであろう。また, 鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  分子と水素結合しているのが C 14 鎖のアミドプロトンであるので,  $\text{Fe}(\text{AzC14}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力は他の 2 錯体に比べて低くなったとも考えられるが, C 8 鎖を C 10 鎖に置換すると  $\text{O}_2$  親和力はむしろ高くなる<sup>120)</sup>ことが示されているので,



これが  $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力の低下の原因ではないことは明かである。

$\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  と  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の C 7 鎖のコンホメーションを両錯体の  $^1\text{H}$  NMR データーから推測することは困難である。なぜならば、 $\text{O}_2$  錯体において C 7 鎖のプロトンはポルフィリンの環電流の影響に加えて、鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  分子による影響とを共に考慮しなくてはならないからである。それゆえ、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  と  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  の C 7 鎖のコンホメーションを、対応する亜鉛(II)ポルフィリンの 5 配位  $\text{diMeIm}$  付加錯体についての C 7 鎖のプロトンのケミカルシフト値の比較検討から推測した。 $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  と  $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の C 7 鎖のプロトンのケミカルシフト値は  $\text{Zn}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  の値に比べて高磁場シフトしている。これは、対応するポルフィリン配位子についても観測されたことであり、Fig. 4-5-8 に示した C 7 鎖の動きが C 1 8 鎖によって抑制されているためであると既に結論している(第 2 章第 3 節第 3 項)。さらに亜鉛(II)ポルフィリン錯体でもこれと同様に、 $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  において C 7 鎖の運動が C 1 8 鎖によって抑制されており、 $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  では C 7 鎖の運動の抑制に加え、C 1 4 鎖との立体反発で C 7 鎖がつぶれていると推定した。この C 7 鎖のつぶれは、上に述べた  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの解釈から  $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  における C 7 鎖のアミド基のコンホメーション変化からも明かである。さらに、 $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の C 7 鎖の  $\gamma$  と  $\delta$  プロトンのケミカルシフト値が  $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の値に比べて高磁場シフトしているので、 $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  において、これらのプロトンは  $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  のプロトンに比べて、よりポルフィリン面に接近したコンホメーションをとっていると推定した。 $5\alpha, 15\alpha, 10\beta, 20\beta$ -tetra(2-aminophenyl)porphyrin の対向する 2 つのアミノ基を  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$  で架橋したポルフィリンの X 線結晶解析の結果<sup>44)</sup>からの類推では、C 7 鎖の  $\delta$  プロトンは C 1 4 鎖の影響がない場合、ポルフィリン面の中心上に約  $4.5\text{\AA}$  離れて位置していると考えられる。ポルフィリンの環電流による影響を式 3-4-1 を使用して計算したところ、 $\delta$  プロトンはポルフィリン中心上に約  $3.5\text{\AA}$  から  $5\text{\AA}$  の範囲に位置している場合、 $0.5\text{\AA}$  ポルフィリン面にプロトンが接近するとそのケミカルシフト値は約  $0.5\text{ ppm}$  高磁場側にシフトすることがわかった。従って、 $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の C 7 鎖の  $\delta$  プロトンのケミカルシフト値が  $-4.12\text{ ppm}$  であり  $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の値( $-3.54\text{ ppm}$ )に比べて約  $0.6\text{ ppm}$



高磁場シフトしているので、 $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の C 7 鎖の  $\delta$  プロトンは  $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\delta$  プロトンより約  $0.6\text{\AA}$  だけポルフィリン面に接近していることになり、それだけ cavity が小さいことになる。それゆえ、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  と比較して  $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力が約  $1/140$  に低下したのは、後者の cavity が前者の cavity に比較して小さく、鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  と cavity との間の立体反発, central steric effect, はその分だけ大きくなるためだと推論した。

$\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力も、上で述べた central steric effect によって  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  に比べて低下することが期待される。しかしながら、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力は  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  に比較して僅かながら高い。これは  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の cavity 内のアミド基の数は4個であり、cavity 内の極性が増加したため  $\text{O}_2$  親和力が高まった<sup>33)</sup>のであろう。 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力が  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  に比べて僅かながら高いのは、cavity 内の極性の増加による  $\text{O}_2$  親和力への(+)の寄与が cavity の central steric effect による  $\text{O}_2$  親和力への(-)の寄与にまされたためであろう。

以上より次の諸点を結論した。

- 1)  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  に比較して  $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力が約  $1/140$  に低下したのは、鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  と cavity との立体反発, central steric effect,<sup>115)</sup> の寄与による,
- 2) cavity 内の極性の増加によって、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力は  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  に比較して高くなる。



## 第7節 ポルフィリン鉄(II)錯体におけるCO親和力と構造との相関

第1項では、塩基が配位する周辺に super structure として fence が存在した場合、鉄(II)ポルフィリン錯体の CO 親和力にどのような影響を与えるのか、そして第2項では CO が配位する周辺の super structure である cavity の構造変化と CO 親和力についての関係について考察する。さらに第3項では鉄(II)ポルフィリン錯体における、 $O_2/CO$  識別能について考察を与える。

### 第1項 'Jellyfish' 型ポルフィリンの鉄(II)錯体におけるCO親和力と構造との相関

鉄(II)ポルフィリン錯体の CO 親和力に関して現在までのところ、1) cavity 内の極性基は CO 親和力にほとんど影響を与えない<sup>120)</sup>、2)塩基が 2-置換イミダゾール類では CO 親和力が低下する<sup>17), 77), 114), 115), 159)</sup>、3)塩基はイミダゾール類の方がピリジン類より CO 親和力を高める<sup>9), 11), 29), 151)</sup>、4)測定溶媒の極性が増大すると cavity を持たない鉄(II)ポルフィリン錯体では CO 親和力は低下する<sup>29), 33)</sup>が、cavity を持つ鉄(II)ポルフィリン錯体では CO 親和力が高まる<sup>17), 27), 113)</sup>、5)cavity の容積が小さいと CO が結合するために cavity のコンホメーションの再編成が必要となりそのため CO 親和力が低下すると考えられる<sup>151)</sup>、および 6) cavity との立体反発で CO 親和力は低下すると考えられる<sup>27), 28), 160)</sup>などの事実が報告されている。

Table 5-3-6 に示した  $P_2(CO)$  のデータより、CO が鉄(II)に結合する周囲の構造である cavity の化学組成が等しいにも関わらず、 $Fe(Azval\beta\beta) > Fe(AzP) > Fe(Azpiv\beta\beta)$  の順に CO 親和力は低下することが明らかになった。この順序は 'jellyfish' 型ポルフィリンの鉄(II)錯体についての  $O_2$  親和力に関する順序とも同じである。

Table 5-5-1 に示した  $^1H$  NMR スペクトルの結果から、 $Fe(Azpiv\beta\beta)(diMeIm)(CO)$  の cavity の C7 鎖の  $\alpha$  と  $\beta$  プロトンシグナルのケミカルシフト値は他の 2 錯体の値と比較して、低磁場と高磁場に各々シフトしている。これと同様のシフトが  $Fe(Azpiv\beta\beta)(diMeIm)(O_2)$  でも観測されている。これは、 $Fe(Azpiv\beta\beta)(diMeIm)(CO)$  において、鉄(II)に結合した CO は他の 2 錯体とは違った配位環境にあ



ることを意味している。鉄(II)に結合した CO と cavity との立体反発は鉄(II)ポルフィリンの CO 親和力を低下させる因子の一つである<sup>27), 28), 168)</sup>ことから、Fe(Azpiv $\beta\beta$ )(diMeIm)(CO)の CO 親和力が減少した因子の一つは cavity のコンホメーションの違いによるものと考えた。さらに、 $\alpha$ と $\beta$ プロトンのコンホメーション変化は、それらの分子内の位置から考えて、peripheral steric effect<sup>113)</sup>を持つと考えられるので、鉄(II)に直線状に結合する CO に比べて、鉄(II)に bent して結合する O<sub>2</sub> により強く影響を与え、その結果 O<sub>2</sub> 親和力をより低下させることが推測される。Fe(Azpiv $\beta\beta$ )(diMeIm)の O<sub>2</sub> および CO 親和力は Fe(AzP)(diMeIm)と比較して、それぞれ約 1/10 と 1/3 に低下しており、O<sub>2</sub> 親和力の方に大きな影響が現れていることは、上の推測を支持するものである。一方、Fe(AzP)(diMeIm)(CO)と Fe(Azval $\beta\beta$ )(diMeIm)(CO)の cavity 内のプロトンシグナルのケミカルシフト値はほぼ等しく、それゆえこれら 2 錯体における CO 親和力の差を単に cavity のコンホメーションの違いから説明することはできない。

以上を要約すれば、鉄(II)に結合する CO と cavity との peripheral steric effect によって、Fe(Azpiv $\beta\beta$ )(diMeIm)の CO 親和力が Fe(AzP)(diMeIm)と比較して低下することが明らかとなった。

## 第2項 クロスストラップ型ポルフィリンの鉄(II)錯体におけるCO親和力と構造との相関

Table 5-3-7 に示したデータより、CO 親和力は CO が鉄(II)に結合する周囲に super structure として cavity が存在した場合、cavity の構造変化にともなって変化することが明かとなった。

まず、Fe(AzCl4 $\alpha$ )(diMeIm)の CO 親和力が Fe(AzCl8 $\alpha$ )(diMeIm)の CO 親和力の約 1/690 に低下したことについて考察する。Table 5-5-1 に示した <sup>1</sup>H NMR スペクトルの結果より、Fe(AzCl8 $\alpha$ )(diMeIm)(CO)のアミドプロトンと $\alpha$ プロトンは対応する Zn(AzCl8 $\alpha$ )(diMeIm)と比較して高磁場シフトし、 $\beta \sim \delta$ プロトンは低磁場へシフトする。同様の変化が前項で述べたように 'Jellyfish' 型鉄(II)錯体でも見られた。これに対して、Fe(AzCl4 $\alpha$ )(diMeIm)(CO)では、アミドプロトンは対応する Zn(AzCl4 $\alpha$ )(diMeIm)と比較して高磁場シフトし、 $\beta \sim \delta$ プロトンは低磁場へシフトするが、 $\alpha$ プロトンはほとんどシフトしていない。これは Fe(AzCl4-



$\alpha$ )(diMeIm)(CO) の C 7 鎖の  $\alpha$  プロトンは、結合した CO による磁気異方性の影響を受けにくい位置にあることを示唆するものである。本章第 5 節第 4 項で述べたように、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{O}_2)$  において、鉄に結合した  $\text{O}_2$  分子と水素結合しているのは C 1 4 鎖のアミドプロトンであり C 7 鎖は変形しているので、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  の C 7 鎖の  $\alpha$  プロトンは、結合した CO による磁気異方性の影響を受けにくい位置にあると推論できる。さらに、C 7 鎖が変形していると考えると  $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  の C 7 鎖のアミドプロトンシグナルだけが、diMeIm の濃度を高めると 5.95ppm から 6.25ppm にシフトするとの実験事実(Fig. 5-5-1)に対しての説明となる。同様に、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  でも、C 7 鎖は C 1 4 鎖との立体反発によって変形していると結論した。

さらに、前節第 4 項で述べた様に  $\text{Zn}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の C 7 鎖の  $\delta$  プロトンは  $\text{Zn}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  と比較して約  $0.6\text{\AA}$  だけポルフィリン面に接近していることが推測され、この C 7 鎖の変形のため鉄(II)に結合した  $\text{O}_2$  と cavity との間の立体反発、central steric effect が増大することによって、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力が  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力に比べ約 1/140 に低下すると推論した。この推論に従えば、この C 7 鎖の変形に伴う cavity の central steric effect は、鉄(II)に bent して結合する  $\text{O}_2$  と比較して、鉄(II)に直線状に結合する CO により大きく影響するはずである。それゆえ、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力が  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力に比べ約 1/690 に低下したのは、鉄(II)に結合した CO と cavity との間に生じる central steric effect によると考えると、両錯体の  $\text{O}_2$  親和力の変化量(1/140)に比べて CO 親和力により大きな変化(1/690)が起こることに対して合理的な説明となる。

次に、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力は  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  の約 1/2 に低下する(Table 5-3-7)、これは両者の  $\text{O}_2$  親和力の変化とは逆である。 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の  $\text{O}_2$  親和力は  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  と比較してわずかながら高くなる。いま、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  と  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  との CO 親和力の相違を、鉄(II)に結合した CO と cavity との間の central steric effect によって説明したが、同様にこれが  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  と  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  との CO 親和力の相違に対する説明にもなる。すなわち、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  では C 1 8 鎖によって C 7 鎖の動きが抑制されるため、 $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  の C 7 鎖と比較して、鉄(II)に結合



した CO と cavity との間の central steric effect が増大することが予想される。CO 錯体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})(\text{CO})$  の C 7 鎖のプロトンシグナルは  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})(\text{CO})$  のシグナルに比較して明らかに変化している。鉄(II)に結合した CO と cavity との間の central steric effect が増大していることを示す。それゆえ、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力が cavity の central steric effect のため  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  に比べて低下したと推論した。一方、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の cavity 内のアミド基の数が  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  より多いことによって CO 親和力が受ける影響を考察する。cavity 内の極性基が CO 親和力に与える影響は、CO 親和力にほとんど影響を与えないという報告<sup>120)</sup>と、逆に測定溶媒の極性の増大と共に CO 親和力が低くなるが、その CO 親和力の低下の割合は、測定溶媒の極性の増大と共に  $\text{O}_2$  親和力が高まる割合の約 2/3 であるとする報告<sup>27)</sup>とがある。それゆえ、cavity 内の極性基は結局 CO 親和力を高めないと考えてよく、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力は cavity の central steric effect による低下に加え、極性基が cavity 内にあるため CO 親和力が低下し、 $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力は  $\text{Fe}(\text{AzP})(\text{diMeIm})$  の約 1/2 に低下したと考えれば合理的であろう。

以上より、鉄(II)に結合した CO と cavity との間の central steric effect によって、 $\text{Fe}(\text{AzCl4}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力が  $\text{Fe}(\text{AzCl8}\alpha)(\text{diMeIm})$  の CO 親和力に比べて低下したと推定した。

### 第3項 鉄(II)ポルフィリン錯体における $\text{O}_2/\text{CO}$ 識別能と構造との相関

一酸化炭素は配位子として  $\text{O}_2$  より鉄(II)ポルフィリン錯体への配位能は高いにも関わらず、Hb および Mb への CO の配位は、モデル錯体に比べて著しく低下している。このように、 $\text{O}_2$  親和力に比べ CO 親和力が低下していることは ( $\text{O}_2/\text{CO}$  識別能) 生体内外からの CO に対する生体の防御機構と考えられる。 $\text{O}_2/\text{CO}$  識別能を評価するのに、CO 付加体の生成定数を  $\text{O}_2$  付加体の生成定数で割った値 (M 値) が用いられており、Mb の M 値は  $10^1$  のオーダーであるが<sup>16)</sup>、'picket fence' 型鉄(II)ポルフィリン錯体では  $10^3$  のオーダーである<sup>17)</sup>。この M 値の差は Hb, Mb におけるグロビン部分の  $\text{O}_2/\text{CO}$  識別能に及ぼす効果を、'picket fence' 型鉄(II)ポルフィリン錯体の super structure では再現していな



いためである。現在まで、M値が 1000 以下で、 $O_2/CO$  識別能をもつ鉄(II)ポルフィリン錯体は、Collman らの pocket ポルフィリン錯体<sup>27)</sup>、Momenteau らの hybrid ポルフィリン錯体<sup>28)</sup>、そして Traylor らの 5,5-pyridine cyclophane heme<sup>33)</sup> がある (Fig. 5-7-1)。

Figure 5-7-1 に示した pocket ポルフィリン錯体では、Fe(MedPoc)と比較して Fe(PocPiv)のポルフィリンの  $O_2$  親和力はほとんど変化がなにもかわらず、CO 親和力は約 1/3 に低下するため、M値は 480 から 216になる。Collman らはこの M値の減少は、おもに cavity の立体的な寄与によって  $O_2$  親和力に比べ CO 親和力が低下したためだと考えている<sup>27)</sup>。Fe( $\beta$ -PocPivP)(diMeIm)(CO)の結晶解析の結果<sup>128)</sup>も、鉄(II)-CO結合が僅かではあるが linear からずれており、彼らの考えを支持するものである。一方、5,5-pyridine cyclophaneheme では 6,6-anthracene cyclophane heme と比較して、cavity 内の極性基(py 基)によって  $O_2$  親和力を高めるため M値が小さくなったと Traylor らは考えている<sup>33)</sup>。しかしながら、最近になって分子力学法の計算から、cavity の py 基のコンホメーションは cavity の極性を増加させてはいないことが示されており、cavity 内の極性基によって  $O_2$  親和力が高まったのではない可能性が示された<sup>161)</sup>。次に、hybrid ポルフィリン錯体では、Fe(Piv<sub>2</sub>C<sub>8</sub>)はFe(Piv<sub>2</sub>C<sub>9</sub>)と比較して  $O_2$  親和力は 1/3 に、CO 親和力は 1/40 にそれぞれ低下するのは、cavity の立体的な寄与によると Momenteau らは考えている<sup>28)</sup>。

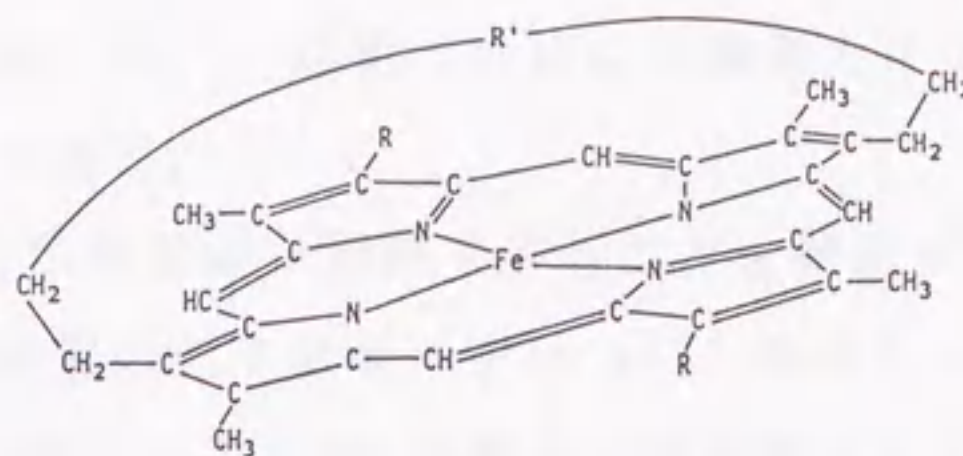
Fe(AzP)のM値が picket fence 錯体と比較して小さいのは、Fe(AzP)のcavityのC7鎖は hybrid ポルフィリン錯体の Fe(Piv<sub>2</sub>C<sub>9</sub>)<sup>28)</sup>と同じであるので、cavity の立体的寄与と、鉄(II)に結合する  $O_2$  との水素結合によって  $O_2$  親和力を高めているためであろうと推測される。

本研究では、'jellyfish'型およびクロスストラップ型ポルフィリンの鉄(II)錯体における  $O_2$  および CO 親和力を比較した結果に基づいて、鉄(II)ポルフィリン錯体での  $O_2/CO$  識別能に関して、次の諸点を明らかにした。

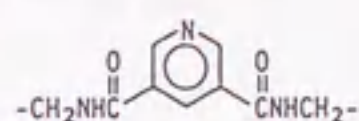
- 1) Fe(AzCl<sub>8</sub> $\alpha$ )(diMeIm)と Fe(AzP)(diMeIm)の  $O_2$  および CO 親和力の比較から、cavity 内の極性の増加によって  $O_2$  親和力は高くなる、
- 2) Fe(AzCl<sub>4</sub> $\alpha$ )(diMeIm)と Fe(AzCl<sub>8</sub> $\alpha$ )(diMeIm)の  $O_2$  および CO 親和力の比較から、cavity の central steric effect によって、CO 親和力は  $O_2$  親和力に比



'Cyclophane heme'

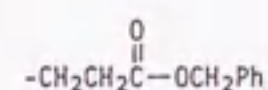


5,5-Pyridine cyclophane heme

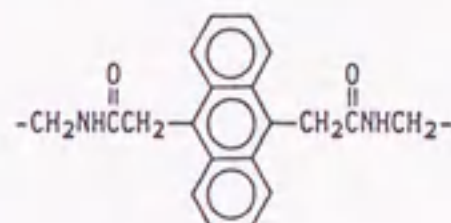


$n$

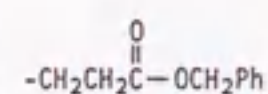
5



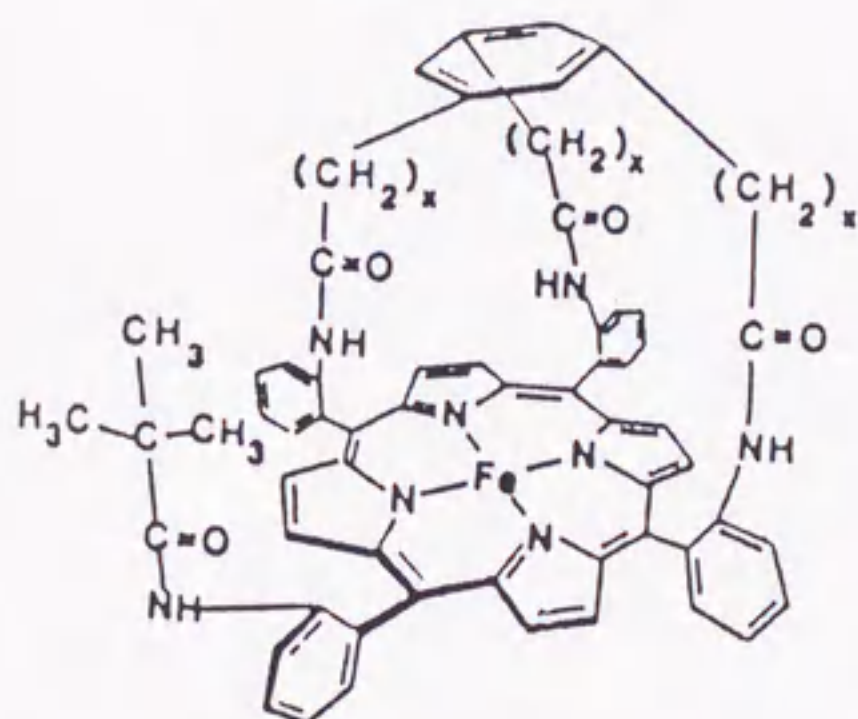
6,6-Anthracene cyclophane heme



6

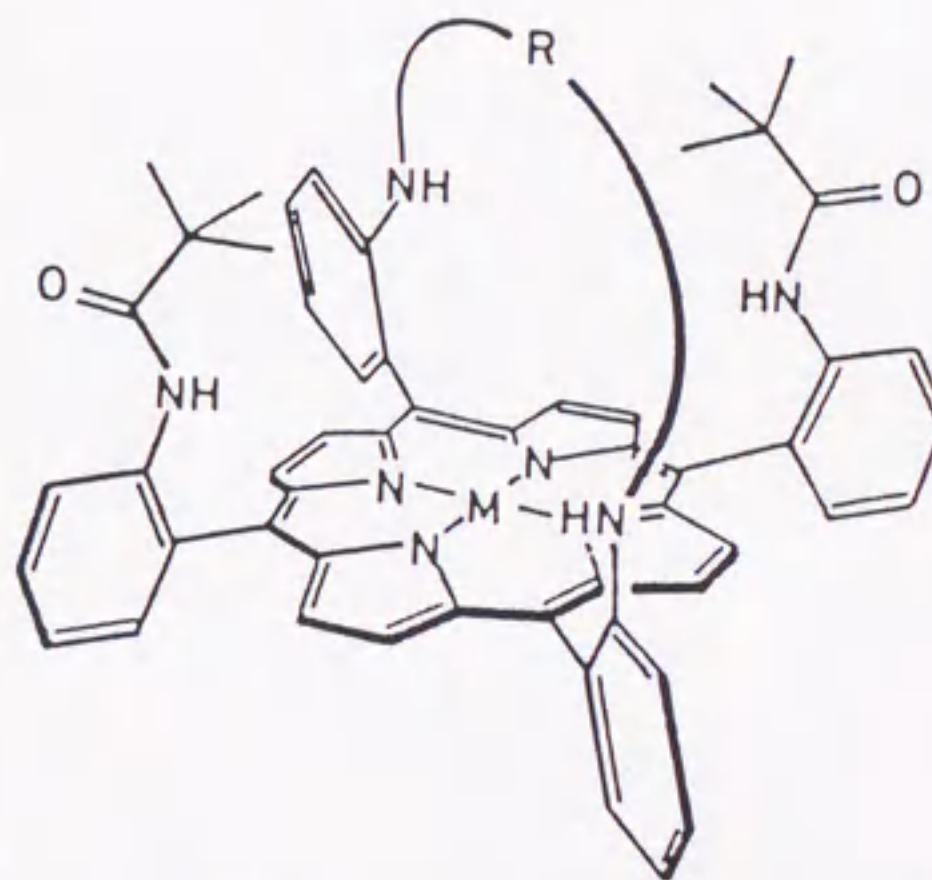


'Pocket' porphyrins



$x = 1$ , Fe(PocPiv);  $x = 2$ , Fe(MedPoc)

'Hybrid' porphyrins



$R = \text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}$ , Fe(piv2C8)

$R = \text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}$ , Fe(piv2C9)

Figure 5-7-1. Model porphyrins.



べて低下するため、 $O_2/C O$  識別能が向上する、

3)  $Fe(AzP)(diMeIm)$  と  $Fe(Azpiv\beta\beta)(diMeIm)$  の  $O_2$  および  $C O$  親和力の比較から、cavity の peripheral steric effect によって、 $O_2$  親和力は  $C O$  親和力に比べて低下するため、 $O_2/C O$  識別能が低下する、

4) cavity の立体的な寄与によって  $O_2/C O$  識別能が制御できることを確認することができたが、立体的な寄与だけでは  $M$  値の低下はせいぜい  $1/10$  程度しか望めず、それゆえ水素結合による電子的な寄与によって  $O_2$  親和力を高めないと  $Hb$ ,  $Mb$  の  $M$  値に近似することは不可能である。



## 第 6 章



## 第6章 総括

ポルフィリンの金属錯体において、塩基の配位する周囲に super structure として fence が存在する場合、fence の嵩高さの増大と共にコバルト(II)ポルフィリン錯体では  $O_2$  親和力が減少したが、対応する鉄(II)ポルフィリン錯体ではその  $O_2$  親和力の減少の順序に相違がみられることを明らかにした。またCO親和力も fence が存在することによって変化することがわかった。これは、ヘムタンパクでは近位ヒスチジンの周囲のグロビンとの相互作用で  $O_2$  およびCO親和力が変化することを示唆するものである。さらに、鉄(II)およびコバルト(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  親和力には完全な相関関係がなかったことは、ヘムタンパクの鉄(II)をコバルト(II)に置換して研究を行う際に、注意すべき点があることを示すものである。

塩基の配位する周囲に fence が存在する場合、fence と塩基との相互作用によって、5配位塩基付加錯体の生成定数は変化し、嵩高い塩基が配位する際には fence との立体反発のために生成定数は減少すると共に、ポルフィリン骨格に歪をもたらすことが判明した。

2量体化亜鉛(II)ポルフィリン錯体と2座配位子とで形成する5配位塩基付加錯体の生成について研究したところ、”2点の結合部位を持つ錯体に1個の2座配位子が配位するために錯体のコンホメーションに変化が必要な場合、その付加錯体の生成は、2点の結合部位を持つ錯体に単座配位子が配位し付加錯体を生成することに比べて有利とはならない”ことが判明した。それゆえ、基質酵素複合体の生成に関しても、互いに2点の結合部位を持つ基質と酵素が1:1のモル比で結合することは、1点の結合部位を持つ基質が2点の結合部位を持つ酵素と2:1のモル比で結合することに比べて有利とはならない場合があることを例示したと言える (Fig. 4-5-9 参照)。

2量体化コバルト(II)ポルフィリン錯体の  $O_2$  付加反応を検討したところ、ある錯体に2座配位子が2座で配位したものの  $O_2$  付加反応が協同効果を示すことを見いだした。さらに、この錯体の5配位塩基付加錯体は構造的に歪があり、そのため協同効果を示したと推論した。すなわち、これはポルフィリン骨格が比較的 flexible であり、その cavity 構造 ( $O_2$  ないしCOが配位する周囲の super structure) が他の構造上の変化によって容易に変動することを示すものである。さ



らにヘモグロビン (Hb) の協同効果の説明として有名な Perutzの引き金説<sup>5)</sup>はヘムの周囲の構造変化に基づくものであることから、ここでの研究結果はこの説を支持するものと言えよう。

O<sub>2</sub>ないしCOが配位する周囲に super structure として cavity が存在する鉄(II)ポルフィリン錯体において、O<sub>2</sub>およびCO親和力と cavity の構造との相関を研究したところ、cavity の立体的な寄与によって O<sub>2</sub>/CO識別能が制御できることを確認することができた。しかしながら、立体的な寄与だけではこの識別能は10倍程度しか向上せず、それゆえ水素結合による電子的効果によって O<sub>2</sub>親和力を高めないとHb、ミオグロビン (Mb) の識別能に近似することは不可能であることが判明した。またそれゆえ、HbとMbにおいて遠位ヒスチジンは水素結合による電子的効果によって O<sub>2</sub>親和力を高める一方、立体的な寄与でCO親和力を低下させることによって、O<sub>2</sub>/CO識別能を高めていると認識できた。



## 参考文献

- 1) Kendrew, J. C.; Watson, H. C.; Strandberg, B. E.; Dickerson, R. E.; Phillips, D. C.; Shore, V. C. *Nature*, 196, 663(1961).
- 2) Takano, T. *J. Mol. Biol.*, 110, 569(1977).
- 3) Phillips S. E. V. *J. Mol. Biol.*, 142, 531(1980).
- 4) Kuriyan, J.; Wilz, S.; Karplus, M.; Petsko, G. A. *J. Mol. Biol.*, 192, 133(1986).
- 5) Perutz, M. F.; Fermi, G.; Luisi, B.; Shaanan, B.; Liddington, R. C. *Acc. Chem. Res.*, 20, 309(1987).
- 6) Wang, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3168(1958).
- 7) Collman, J. P.; Gagne, R. R.; Halbert, T. R.; Marchon, J. C.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7868(1973).
- 8) Collman, J. P.; Halbert, T. R.; Suslick, K. S. *Metal ions in biology*, edited by Spiro, T. G. John Willy & Sons, Inc. 1980, vol 2, p. 1.
- 9) Traylor, T. G. *Acc. Chem. Res.*, 14, 102(1981).
- 10) David, D.; Dolphin, D.; James, B. R. *Frontiers in Bioinorganic Chemistry*, edited by Xavier. A. V. VCH, Weinheim. 1986. p. 163.
- 11) Momenteau, M. *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1493(1986).
- 12) Smith, T. D.; Pilbrow, J. R. *Coord. Chem. Rev.*, 39, 295(1981).
- 13) Jameson, G. B.; Ibers, J. A. *Comments Inorg. Chem.*, 2, 97(1983).
- 14) Shaanan, B. *J. Mol. Biol.*, 171, 31(1983).
- 15) Yonetani, T.; Yamamoto, H.; Woodrow, G. V. III *J. Biol. Chem.*, 249, 682(1974).
- 16) Henry, E. R.; Sommer, J. H.; Hofrichter, J.; Eaton, W. A. *J. Mol. Biol.*, 166, 443(1983).
- 17) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Doxsee, K. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76, 6035(1979).
- 18) Giacometti, G. M.; Di Iorio, E. E.; Antonini, E.; Brunori, M.; Winterhalter, K. H. *Eur. J. Biochem.*, 75, 267(1977).



- 19) Giacometti, G. M.; Brunori, M.; Antonini, E.; Di Iorio, E. E.; Winterhalter, K. H. *J. Biol. Chem.*, 255, 6160(1980).
- 20) Szabo, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 75, 2108(1978).
- 21) Moffat, K.; Deatherage, J. F.; Seybert, D. W. *Science*, 206, 1035(1979).
- 22) Doster, W.; Beece, D.; Bowne, S. F.; Dilorio, E. E.; Eisenstein, L.; Frauenfelder, H.; Reinisch, L.; Shyamsunder, E.; Whinterhalter, K. H.; Yue, K. T. *Biochemistry*, 21, 4831(1982).
- 23) Mims, M. P.; Porras, A. G.; Olson, J. S.; Noble, R. W.; Peterson, J. A. *J. Biol. Chem.*, 258, 14219(1983).
- 24) Springer, B. A.; Egeberg, K. D.; Sligar, S. G.; Rohlf, R. J.; Mathews, A. J.; Olson, J. S. *J. Biol. Chem.*, 264, 3057(1989).
- 25) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Halbert, T. R.; Suslick, K. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 73, 3333(1976).
- 26) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Collins, T. J.; Iverson, B. L.; Lang, G.; Pettman, R. B.; Sessler, J. L.; Walters, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3038(1983).
- 27) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Iverson, B. L.; Sessler, J. L.; Morris, R. M.; Gibson, Q. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3052(1983).
- 28) Momenteau, M.; Loock, B.; Tetreau, C.; Lavalette, D.; Croisy, A.; Schaeffer, C.; Huel, C.; Lhoste, J.-M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, 249.
- 29) Suslick, K. S.; Fox, M. M.; Reinert, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4522(1984).
- 30) Traylor, T. G.; Berzinis, A. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77, 3171(1980).
- 31) Traylor, T. G.; Mitchell, M. J.; Tsuchiya, S.; Campbell, D. H.; Styne, D. V.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5234(1981).
- 32) Traylor, T. G.; Koga, N.; Deardurff, L. A.; Swenson, P. N.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5132(1984).



- 33) Traylor, T. G.; Koga, N.; Deardurff, L. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6504(1985).
- 34) Traylor, T. G.; Taube, D. J.; Jongeward, K. A.; Magde, D. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6875(1990).
- 35) Poulos, T. L.; Finzel, B. C.; Howard, A. J. *J. Mol. Biol.*, 195, 687(1987).
- 36) Haurand, M.; Ullrich, V. *J. Biol. Chem.*, 260, 15059(1985).
- 37) Battersby, A. R.; Buckley, D. G.; Hartley, S. G.; Turnbull, M. D. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, 879.
- 38) Collman, J. P.; Gagne, R. R.; Reed, C. A.; Halbert, T. R.; Lang, G.; Robinson, W. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1427(1974).
- 39) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Doxsee, K. M.; Halbert, T. R.; Bunnenberg, E.; Linder, R. E.; LaMar, G. N.; Gaudio, J. D.; Lang, G.; Spartalian, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4182(1980).
- 40) Walker, F. A.; Buehler, J.; West, J. T.; Hinds, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6923(1983).
- 41) Momenteau, M.; Mispelter, J.; Loock, B.; Bisagni, E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1983, 189.
- 42) Collman, J. P.; Elliott, C. M.; Halbert, T. R.; Tovrog, B. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 74, 18(1977).
- 43) Chang, C. K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, 800.
- 44) Momenteau, M.; Scheidt, W. R.; Eigenbrot, C. W.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1207(1988).
- 45) Imai, H.; Nakata, K.; Nakastubo, A.; Nakagawa, S.; Uemori, Y.; Kyuno, E. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13, 761(1983).
- 46) Wayland, B. B.; Minkiewicz, J. V.; Abd-Elmageed, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2795(1978).
- 47) Rillema, D. P.; Wicker, C. M. Jr.; Morgan, R. D.; Barringer, L. F.; Scism, L. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1276(1982).



- 48) Quinn, R.; Nappa, M.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2588(1982).
- 49) Walker, F. A.; Lo, M. W.; Ree, M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5552 (1976).
- 50) Perlmutter, P.; Rose, M.; Shehan, P. *Tetrahedron Lett.*, 29, 1427 (1988).
- 51) Boitrel, B.; Camilleri, E.; Fleche, Y.; Lecas, A.; Rose, E. *Tetrahedron Lett.*, 30, 2923(1989).
- 52) Nappa, M.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5075(1978).
- 53) Gottwald, L. K.; Ullman, E. F. *Tetrahedron Lett.*, 36, 3071(1969).
- 54) Walker, F. A.; Avery, G. L. *Tetrahedron Lett.*, 52, 4949(1971).
- 55) Eaton, S. S.; Eaton, G. R.; Holm, R. H. *J. Organometal. Chem.*, 39, 179(1972).
- 56) Eaton, S. S.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3660(1975).
- 57) Eaton, S. S.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6594(1977).
- 58) Dirks, J. W.; Underwood, G.; Matheson, J. C.; Gust, D. *J. Org. Chem.*, 44, 2551(1979).
- 59) Freitag, R. A.; Mercer-Smith, J. A.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1226(1981).
- 60) Hatano, K.; Anzai, K.; Kubo, T.; Tamai, S. *Bull. Che. Soc. Jpn.*, 54, 3518(1981).
- 61) Freitag, R. A.; Whitten, D. G. *J. Phys. Chem.*, 87, 3918(1983).
- 62) Crossley, M. J.; Field, L. D.; Forster, A. J.; Harding, M. M.; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 341(1987).
- 63) Barber, D. C.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6842(1987).
- 64) Kurland, R. J.; Rubin, M. B.; Wise, M. B. *J. Chem. Phys.*, 40, 2426 (1964).
- 65) Abraham, R. J.; Fell, S. C. M.; Smith, K. M. *Org. Magn. Reson.*, 9, 367(1977).



- 66) Abraham, R. J.; Bedford, G. R.; MacNeillie, D.; Wright, B. *Org. Magn. Reson.*, 14, 418(1980).
- 67) Scheidt, W. R.; Kastner, M. E.; Hatano, K.; *Inorg. Chem.*, 17, 706(1978).
- 68) Madura, P.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.*, 15, 3182(1976).
- 69) Ganesh, K. N.; Sanders, J. K. M.; Waterton, J. C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1982, 1617.
- 70) Hamilton, A.; Lehn, J.-M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5158(1986).
- 71) Anzai, K.; Hosokawa, T.; Hatano, K. *Chem. Pharm. Bull.*, 34, 1865(1986).
- 72) Cole, S. J.; Curthoys, G. C.; Magnusson, E. A. *Aust. J. Chem.*, 24, 1967(1971).
- 73) Fuhrhop, J. H.; Wasser, P.; Reisner, D.; Mauzerall, D. *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7996(1972).
- 74) Song, H.; Reed, C. A.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 6867 (1989).
- 75) Song, H.; Rath, N. P.; Reed, C. A.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.*, 28, 1839(1989).
- 76) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5525(1990).
- 77) Traylor, T. G.; Tsuchiya, S.; Campbell, D.; Mitchell, M.; Styne, D.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 604(1985).
- 78) Walker, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1150(1973).
- 79) Ellis, P. E. Jr.; Linard, J. E.; Szymanski, T.; Jones, R. D.; Budge, J. R.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1889(1980).
- 80) Styne, D. V.; Styne, H. C.; James, B. R.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1796(1973).
- 81) Cole, S. J.; Curthoys, G. C.; Magnusson, E. A.; Phillips, J. N. *Inorg. Chem.*, 11, 1024(1972).



- 82) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Doxsee, K. M.; Halbert, T. R.;  
Hayes, S. E.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2761(1978).
- 83) Walker, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4235(1970).
- 84) Walker, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1154(1973).
- 85) Drago, R. S.; Beugelsdijk, T.; Breese, J. A.; Cannady, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5374(1978).
- 86) Walker, F. A.; Beroiz, D.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3484(1976).
- 87) Jaffe', H. H. *Chem. Rev.* 53, 191(1953).
- 88) Kirksey, C. H.; Hambright, P.; Storm, C. B. *Inorg. Chem.*, 8, 2141(1969).
- 89) Vogel, G. C.; Stahlbush, J. R. *Inorg. Chem.*, 16, 950(1977).
- 90) Vogel, G. C.; Searby, L. A. *Inorg. Chem.*, 12, 936(1973).
- 91) Voegel, G. C.; Beckmann, B. A. *Inorg. Chem.*, 15, 483(1976).
- 92) Mcdermott, G. A.; Walker, F. A. *Inorg. Chim. Acta*, 91, 95(1984).
- 93) Brennan, T. D.; Scheidt, W. R. *Acta Cryst.*, C44, 478(1988).
- 94) Little, R. G.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4452(1974).
- 95) Simonis, U.; Walker, F. A.; Lee, P. L.; Hanquet, B. J.; Meyerhoff, D. J.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2659(1987).
- 96) Fisher, B. E.; Sigel, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2998(1980).
- 97) Uzawa, J.; Zushi, S.; Fukuda, Y.; Nishihata, K.; Umemura, K.;  
Nishino, M.; Hirota, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3623(1980).
- 98) Liang, G.; Tribolet, R.; Sigel, H. *Inorg. Chem.*, 27, 2877(1988).
- 99) Yamauchi, O.; Odani, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5938(1985).
- 100) Burley, S. K.; Petsko, G. A. *Science*(Washington, D.C.), 229, 23(1985).
- 101) Singh, J.; Thornton, J. M. *FEBS Letters*, 191, 1(1985).
- 102) Perutz, M. F.; Fermi, G.; Abraham, D. J.; Royart, C.; Bursaux, E.  
*J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1064(1986).
- 103) Levitt, M.; Perutz, M. F. *J. Mol. Biol.*, 201, 751(1988).



- 104) Imai, H.; Kyuno, E. *Inorg. Chem.*, 29, 2416(1990).
- 105) Lexa, D.; Momenteau, M.; Save'ant, J. M.; Xu, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6937(1986).
- 106) Danks, I. P.; Sutherland, I. O.; Yap, C. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, 1990, 421.
- 107) Barkigia, K. M.; Fajer, J.; Spaulding, L. D.; Williams, G. J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 176(1981).
- 108) Anderson, H. L.; Hunter, C. A.; Meah, M. N.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5780(1990).
- 109) Tabushi, I.; Kugimiya, S.; Kinnaird, M. G.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4192(1985).
- 110) Hunter, C. A.; Meah, M. N.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5773(1990).
- 111) Bennett, W. S.; Steitz, T. A. *J. Mol. Biol.*, 140, 211(1980).
- 112) Beugelsdijk, T. J.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6466(1975).
- 113) Hashimoto, T.; Dyer, R. L.; Crossley, M. J.; Baldwin, J. E.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2101(1982).
- 114) Linard, J. E.; Ellis, P. E. Jr.; Budge, J. R.; Jones, R. D.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1896(1980).
- 115) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Doxsee, K. M.; Halbert, T.R.; Suslick, K. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 75, 564(1978).
- 116) Taylor, C. P. S. *Biochim. Biophys. Acta*, 491, 137(1977).
- 117) Walker F. A.; Reis, D.; Balke, V. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6888(1984).
- 118) Quinn, R.; Valentine, J. S.; Bryn, M. P.; Strouse, C. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3301(1987).
- 119) Creighton, J. A.; Lippencott, E. R. *J. Chem. Phys.*, 40, 1779(1964).
- 120) Lavalette, D.; Tetreau, C.; Mispelter, J.; Momenteau, M.; Lhoste, J. M. *Eur. J. Biochem.*, 145, 555(1984).



- 121) Hamor, M. J.; Hamor, T. A.; Hoard, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1938(1964).
- 122) Baldwin, J. M. *J. Mol. Biol.*, 136, 103(1980).
- 123) Tucker, P. W.; Phillips, S. E. V.; Perutz, M. F.; Houtchens, R.; Caughey, W. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 75, 1076(1978).
- 124) Heidher, E. J.; Lander, R. C.; Perutz, M. F. *J. Mol. Biol.*, 104, 707 (1976).
- 125) Baldwin, J.; Chothia, C. *J. Mol. Biol.*, 129, 175(1979).
- 126) Norvell, J. C.; Nunes, A. C.; Schoenborn, B. P. *Science*(Washington, D.C.), 190, 568(1975).
- 127) Peng, S.-M.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 8032(1976).
- 128) Kim, K.; Fettingner, J.; Sessler, J. L.; Cry, M.; Hugdahl, J.; Collman, J. P.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 403(1989).
- 129) Hoard, J. L. in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Ed. Smith, K. M. American Elsevier, p.317-380(1975).
- 130) Moore, J. N.; Hansen, P. A.; Hochstrasser, R. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 85, 5062(1988).
- 131) Lexa, D.; Maillard, P.; Momenteau, M.; Save'ant, J. M. *J. Phys. Chem.*, 91, 1951(1983).
- 132) Maxwell, J. C.; Caughey, W. S. *Biochemistry*, 15, 388(1976).
- 133) Hsu, G. C.; Spilburg, C. A.; Hoffman, B. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 69, 2122(1972).
- 134) Yamamoto, H.; Kayne, F. J.; Yonetani, T. *J. Biol. Chem.*, 249, 691(1974).
- 135) Ikeda-Saito, M.; Yamamoto, H.; Imai, K.; Kayne, F. J.; Yonetani, T. *J. Biol. Chem.*, 252, 620(1977).
- 136) Walker, F. A.; Bowen, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7632(1985).
- 137) Odo, J.; Imai, H.; kyuno, E.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 742(1988).



- 138) Sparapany, J. W.; Crossley, M. J.; Baldwin, J. E.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4559(1988).
- 139) Stynes, D. V.; Stynes, H. C.; Ibers, J. A.; James, B. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1142(1973).
- 140) Basolo, F.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *Acc. Chem. Res.*, 8, 384(1975).
- 141) Barry, C. D.; Hill, H. A. O.; Mann, B. E.; Sadler, P. J.; Williams, R. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4545(1973).
- 142) LaMar, G. N.; Walker, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1790(1973).
- 143) Shirazi, A.; Goff, H. M. *Inorg. Chem.*, 21, 3420(1982).
- 144) Clayden, N. J.; Moore, G. R.; Williams, R. J. P.; Baldwin, J. E.; Crossley, M. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1983, 1863.
- 145) Smith, T. D.; Pilbrow, J. R. *Coord. Chem. Rev.*, 39, 295(1981).
- 146) Ikeda-Saito, M.; Inubushi, T.; McDonald, G. G.; Yonetani, T. *J. Biol. Chem.*, 253, 7134(1978).
- 147) Scheidt, W. R.; Mondal, J. U.; Eigenbort, C. W.; Adler, A.; Radonovich, L. J. *Inorg. Chem.*, 25, 795(1986).
- 148) Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 90(1974).
- 149) Dwyer, P. N.; Madura, P.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4815(1974).
- 150) Mispelter, J.; Momenteau, M.; Lavalette, D.; Lhoste, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5165(1983).
- 151) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Doxsee, K. M.; Sessler, J. L.; Morris, R. M.; Gibson, Q. H. *Inorg. Chem.*, 22, 1427(1983).
- 152) Suslick, K. S.; Fox, M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3507(1983).
- 153) Sabat, M.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3715(1982).
- 154) Anderson, D. L.; Waschler, C. J.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5599(1974).
- 155) Scheidt, W. R.; Chipman, D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1163(1986).
- 156) Little, R. G.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4440(1974).



- 157) Chang, C. K.; Liu, H. Y.; Abdalmuhdi, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2725(1984).
- 158) Sutton, J. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.*, 20, 3125(1981).
- 159) Shimizu, M.; Basolo, F.; Vallejo, M. N.; Baldwin J. E. *Inorg. Chim. Acta*, 91, 247(1984).
- 160) Busch, D. H.; Zimmer, L. L.; Grzybowski, J. J.; Olszanski, D. J.; Jackels, S. C.; Callahan, R. C.; Christoph, G. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 78, 5919(1981).
- 161) Hancock, R. D.; Weaving, J. S.; Marques, H. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1176.



## 謝 辞

本研究を行うにあたり、長年にわたって終始御指導、御鞭撻を賜りました北陸大学久野栄進学長に謹んで感謝の意を表します。

本稿作成にあたり、懇篤なる御助言と御高見を賜りました、名古屋大学理学部山内脩教授に深甚なる謝意を表します。また、名古屋大学理学部藤田純之佑教授ならびに舟橋重信教授には貴重な時間をさいて本稿を校閲していただき、有益な御意見と御助言を賜りましたことを心から感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、種々御助言を賜った北陸大学薬学部 中川重雄講師、今井弘康助手、中坪明子助手の各氏に厚く感謝いたします。

最後に深い愛情で著者を育てくれた両親、そして著者の家族に感謝します。

1992年2月

上 森 良 男



## 副論文および参考論文



## 副論文目録

- 1 Preparation of  $\text{Ca}[\text{CrNCS}(\text{edta})]$  by the Use of Solid-Phase Thermal Reaction of  $[\text{CrNCS}(\text{NH}_3)_5][\text{Ca}(\text{edta})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Tsuchiya, R.; Uemori, Y.; Uehara, A.; Kyuno E.  
*Chem. Lett.*, 1265-1268(1978).
- 2 The Cooperative Effect Revealed for a New Hemoglobin Model Complex  
Uemori, Y.; Nakatsubo, A.; Imai, H.; Nakagawa, S.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 108, L17-18(1985).
- 3 Syntheses and Characterization of Cobalt(II) Complexes of Dimeric 'Picket Fence' Porphyrins  
Uemori, Y.; Munakata, H.; Shimizu, K.; Nakatsubo, A.; Imai, H.; Nakagawa, S.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 113, 31-36(1986).
- 4 Cooperative Dioxygen Binding to the Bi-bridged Dimeric Porphyrinato-cobalt(II) Complexes  
Uemori, Y.; Nakatsubo, A.; Imai, H.; Nakagawa, S.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 124, 153-160(1986).
- 5 'Jellyfish' Type Cobalt(II)porphyrins as a Hemoglobin Model and their Regulated Dioxygen Affinities by Steric Restrictions on Axial ligands  
Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 125, L45-46(1986).
- 6  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}$  Binding to a New Type of Iron(II) Porphyrins  
Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 138, 9-10(1987).



- 7 Regulated Dioxygen Affinities by Steric Restrictions on Axial Bases  
in "Jellyfish" Type Cobalt(II) Porphyrins  
Uemori, Y.; Miyakawa, H.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chem.*, 27, 377-382(1988).
- 8 O<sub>2</sub> and CO Binding to "Jellyfish" Type Iron(II) Porphyrins  
Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chem.*, 28, 1690-1694(1989).
- 9 Discrimination Reaction of O<sub>2</sub> and CO to 'Cross-strapped' Type  
Iron(II) Porphyrins  
Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 165, 115-122(1989).
- 10 Proton NMR Study of Cobalt(II) and Zinc(II) 'Jellyfish' Type  
Porphyrins  
Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Inorg. Chim. Acta*, 174, 109-117(1990).



参考論文目録

- 1 Synthesis and Effectively Reversible Oxygenation of Some "Picket-Fence" Type Porphyrinatocobalt(II) Complexes  
Imai, H.; Nakata, K.; Nakatsubo, A.; Nakagawa, S.; Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13, 761-780(1983).
- 2 Phase Transition and Electrical Properties of Mono-, Di-, Tri- and Tetraalkyl(or Aryl)ammonium Tetrahalogenocuprates(II)  
Uehara, A.; Iimura, A.; Shimizu, K.; Morita, S.; Yoshifuji, A.; Tsuchiya, R.; Imai, H.; Uemori, Y.; Nakagawa, S.; Kyuno, E.  
*Thermochimica Acta*, 77, 299-309(1984).
- 3 Synthesis of Some Protic Picket Fence Porphyrinatocobalt(II) Complexes and their Reactions with Dioxygen as Hydrogen-Bond Models in Oxy Hemoproteins  
Imai, H.; Nakatsubo, A.; Nakagawa, S.; Uemori, Y.; Kyuno, E.  
*Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15, 265-286(1985).
- 4 Resonance Raman Spectroscopic Detection of Steric-Induced Distortions of Axial Ligand Binding for Dioxygen Adducts of Super-structured Cobalt-Porphyrin Complexes  
Proniewicz, L. M.; Bruha, A.; Nakamoto, K.; Uemori, Y.; Kyuno, E.; Kincaid, J. R.  
*J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9100-9104(1991).



