

鉄(III)ポルフィリン錯体とエンドペルオキシドとの反応に関する理論的研究

(茨城大・理¹, 名古屋市立大院・薬²)○落合 純¹, 野内 哲也¹, 岡村 賢太¹, 鈴木 潤², 樋口 恒彦², 森 聖治¹

【序論】

鉄ポルフィリン錯体は酸素運搬を行うヘモグロビン，酸化反応や異性化反応を触媒するシトクロム P450 など生体内酵素の活性中心に含まれるため，生命にとって重要な役割を担っている。近年の研究で，鉄(III)ポルフィリン錯体とエンドペルオキシドの反応 (図 1) において顕著な軸配位子効果が報告された¹⁾。この反応において，軸配位子の違いによる反応性は，チオラート配位錯体 (SR 錯体) > イミダゾール配位錯体 (SR-Im 錯体) > クロリド配位錯体 (Fe^{III}TPPCl) の順となり，特にクロリド配位錯体では反応性を示さなかった。一方，当研究室では，シトクロム P450 によってエンドペルオキシドが異性化する反応を理論的に検討した^{2), 3)}。そこで本研究では，これらの反応性の違いについて B3LYP 密度汎関数法を用いて検討した。

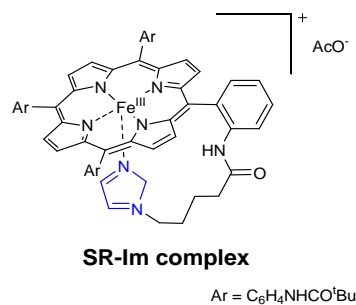
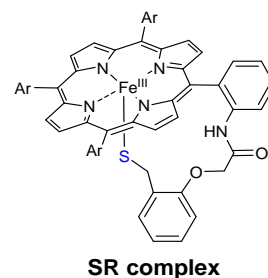
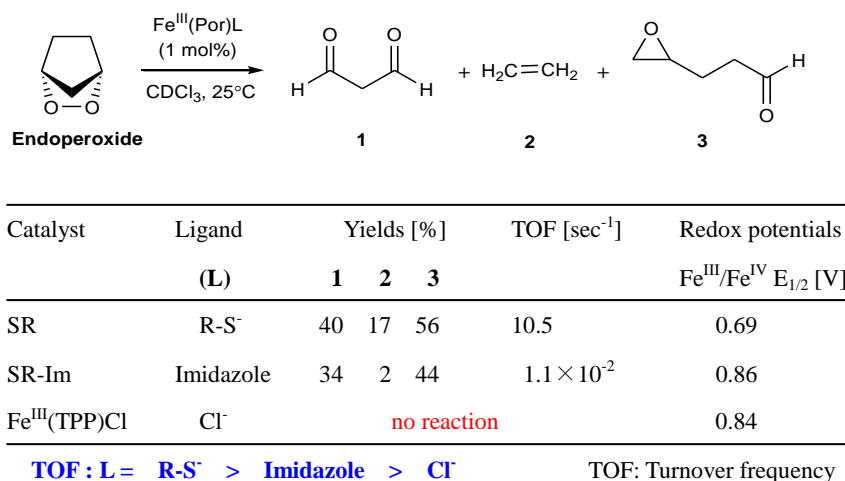


図 1 エンドペルオキシドの反応

【計算方法】

鉄(III)ポルフィリン錯体とエンドペルオキシドの反応では，O-O 結合開裂後の中間体の中心鉄が 3 価の状態と 4 価の状態の二種類の反応経路が考えられる (図 2)^{2), 3)}。これらの前駆体安定構造と O-O 結合開裂の遷移状態の構造を最適化し，反応の活性化エネルギーを比較した。

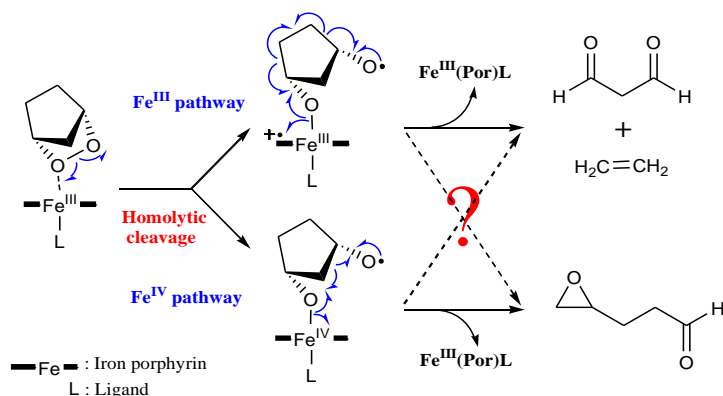


図 2 反応機構

計算プログラムは Gaussian 03 を使用し、計算方法には B3LYP 密度汎関数法を用いた。中心鉄の基底関数には TZVP, その他の原子には 6-31G*を用い、エネルギー一点計算では全ての原子に 6-311+G*を用いた。また、溶液中のエネルギーを検討するため CPCM 分極伝導体計算モデルを用いてエネルギー一点計算を行った。

【結果】

本研究では、モデルとして単純な鉄ポルフィリン錯体にアキシアル配位子 SMe⁻, Imidazole (以下 Im), Cl⁻を用いて計算を行った。図3に SMe 錯体と Cl 錯体の反応のエネルギープロフィールを示す。二重項及び四重項状態の錯体のクロロホルム溶液中の活性化エネルギーを検討したところ、SMe 錯体は $\Delta G^\ddagger = 55.1$ kJ/mol となった。実験ではチオラート配位錯体より反応性が低かった Im 錯体および反応性を示さなかった Cl 錯体では、それぞれ $\Delta G^\ddagger = 66.1$ kJ/mol, $\Delta G^\ddagger = 78.3$ kJ/mol となり、理論計算による活性化エネルギーの傾向は、実験の傾向と一致した (反応性: SMe⁻ > Im > Cl⁻)。SMe 錯体や Im 錯体に比べて、Cl 錯体の反応の活性化エネルギーは 10~20 kJ/mol 以上も高いことから、Cl 錯体は他の配位子より反応しにくいという実験結果を一致する。

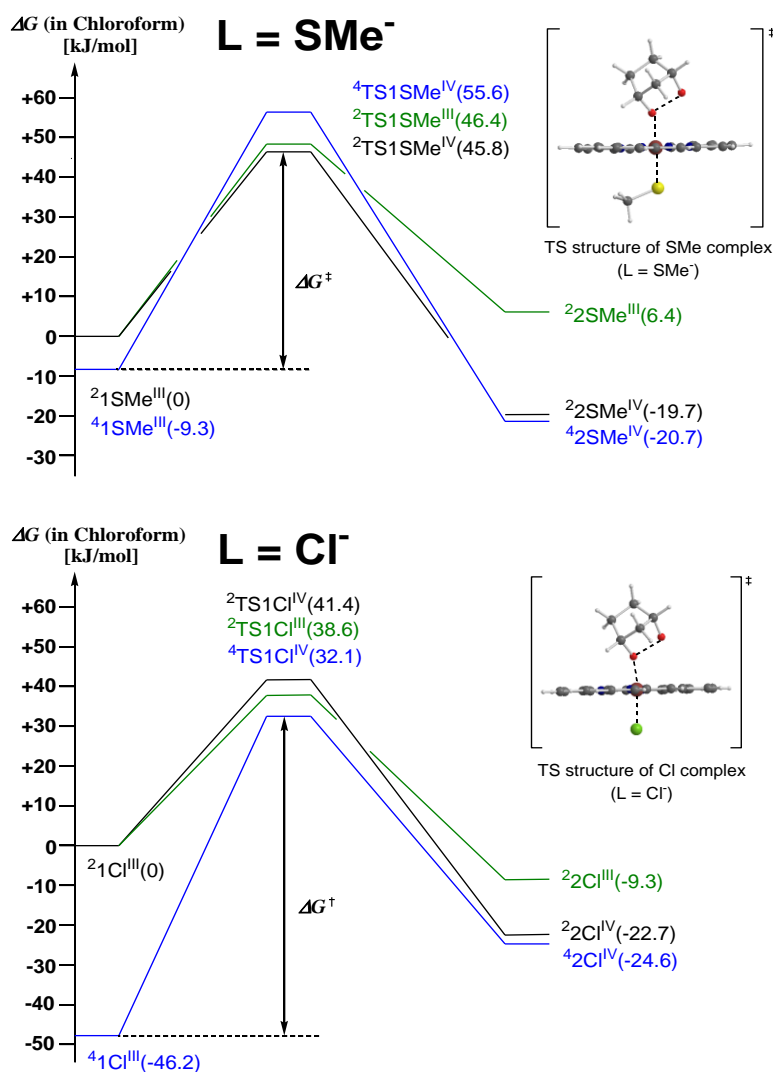


図3 エネルギープロフィール

【参考文献】

- 1) T. Yamane, K. Makino, N. Umezawa, N. Kato, and T. Higuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6438-6440.
- 2) T. K. Yanai, S. Mori, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1900-1911.
- 3) T. K. Yanai, S. Mori, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4464-4473.