

ヘム錯体の基底・励起状態とNMR化学シフト

(都立大院理) 波田雅彦

【序】

ヘム錯体は Fe(II) と Fe(III) 及び高スピンから低スピン状態までの種々の電子状態の変化を伴って生体反応に参与している。NMR スペクトルはこれらの電子状態や分子構造の変化を推測する有用な手段として用いられている。昨年、Fe(III)-bis(cyanide) 錯体において、Fe に配位する CN の ^{13}C 常磁性化学シフトが約 -2500ppm(TMS 基準)の高磁場領域に存在し、cyanide-imidazol(Im) 錯体ではさらに高磁場シフトすることが報告された[1]。これら一連のスペクトルは heme 周辺の僅かな化学的变化を鋭敏に反映するため、heme における生体反応メカニズムを解析する手段として注目される。

本報告は、低スピン状態の Fe(III) 錯体をモデルとして、配位子やポルフィリン環の歪による電子状態の変化と C-13 NMR スペクトルとの関連を理論的に明らかにすることを目的とし、種々の Fe(III)ポルフィリン錯体の基底・励起電子状態及び ^{13}C 化学シフトの計算結果を報告する。本要旨では右図の L = CN⁻, Im、および R = H, Ethyl(Et)基の結果を述べる。

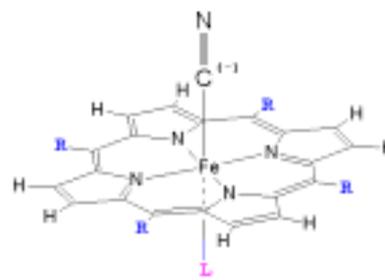


Fig.1 cyanide-porphyrinato Fe(III)

【計算方法】

基底・励起電子状態及びその電子スピン密度の計算は Gaussian03 に組み込まれた SAC/SAC-CI を用いた。スピン密度を計算するため配置選択の閾値は十分小さな値を用いた。基底関数は Fe に (62221/6211/311) + diffuse-sp + f, CN 配位子には (721/41) + diffuse-sp + d, ポルフィリン環の原子には (651/51) + d を用いた。

原子 A の化学シフト δ_A は磁気遮蔽定数 σ_A の差であり、 $\delta_A = \sigma_0 - \sigma_A$ となる。 σ_0 は TMS の磁気遮蔽定数とした。電子スピンの依存しない σ_A は Ramsey の式で求めた。この項に、常磁性分子の電子スピンの由来する Fermi-Contact (FC) 項

$$\sigma_A(\text{FC}) = 4\pi g^2 \beta^2 \langle \Psi | \hat{S} \delta_A | \Psi \rangle / k_B T$$

を加えた。上式は二重項の場合に成立する。本報告では、Spin-Dipolar 項の寄与は小さいものとして無視した。

【結果と議論】

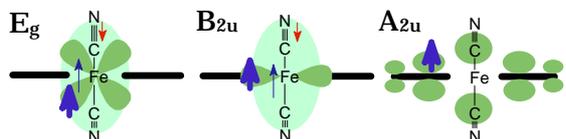
(1) L = CN⁻ と L = Im

表 1 に R = H の計算結果を示す。基底状態はいずれの錯体も $(dxy)^1(dxz, yz)^4$ が主配置であり、実験的示唆と一致する。但し、両錯体ともに $(dxy)^2(dxz, yz)^3$ 配置がごく近傍(0.2 eV 以内)に存在しており、環構造や周辺の変化によって基底状態が入れ替わる可能性を示唆している。 $\sigma^*(\text{CN})$ が open-shell である配置は溶媒効果によって若干不安定化すると予想される。

化学シフトの計算値も表 1 に示してある。シフト値の大部分が FC 項の寄与である。

bis-cyanide 錯体(L=CN⁻)の化学シフト

では、実験値-2516ppm の高磁場シフトを計算値-2789ppm が良く再現している。逆に、²A_{2u}の化学シフトは異常に低磁場シフトしている。このようなシフト傾向の大きな相違は、下図に示すように、CN 配位



子の炭素上の電子スピン密度がスピン分極かスピン非局在化のどちらで生成したかに依存している。cyanide-imidazol 錯体(L=Im)では、(d_{xy})¹(d_{xz,yz})⁴ と (d_{xy})²(d_{xz,yz})³のいずれも観測の傾向を再現する。しかし、基底状態でない (d_{xy})¹(d_{xz,yz})⁴ 配置の化学シフトが観測値と最も良く一致する。この点はさらに理論・実験両者の検討が必要である。

(2) L=CN⁻, R=Et

ポルフィリン環の meso 位水素を Ethyl 基で置換すると環が歪み、D_{4h} 対称性は湾曲した S₄ となる。環の湾曲により d_{xy} 軌道は不安定化し、実験で示唆されているように (d_{xy})¹(d_{xz,yz})⁴ 配置が基底状態となる(表 2)。但し、σ*(CN) が open-shell である配置は溶媒効果によって不安定化が予想されるので基底状態の議論からは除外する。

一方、化学シフトは環が僅かに歪むことによって約 7500ppm(-3502ppm +4039ppm) という異常な変化を示した。図 1 にポルフィリン環の歪みに対するシフト値の変化を示す。B_{2g} と A_{2u} の変化が相補的である理由は、環の歪みによって両電子状態のスピン密度が混合するためである。

【結論】

励起状態と常磁性化学シフトの精密な理論計算は、NMR スペクトルの観測結果を補い、heme 蛋白の電子状態や構造変化を解析する有力な手段となる。本研究は Fe(III)ポルフィリン錯体における ¹³C 常磁性化学シフトに重要な解釈を与えた。

[1] H. Fujii, JACS, 124, 5936, 2002

Table 1. Energies and Chemical Shifts of bis-cyanide and cyanide-imidazol complexes.

Term	Energy(eV)	Main Configuration	Shift(ppm)
bis(cyanide) porphyrinate Fe (L=CN ⁻ , R=H)			
² E _g	0.00	(d _{xy}) ² (d _{xz,yz}) ³	-2789
² A _{2u}	0.09	d ⁶ [σ(CN)-π(Por)] ¹	16557
² B _{2g}	0.57	(d _{xy}) ¹ (d _{xz,yz}) ⁴	-3502
² A _{1u}	0.74	d ⁶ [s(CN)-π(Por)] ¹	-242
¹ A _{1g}	1.2	Fe(II) (closed-shell)	171
cyanide-imidazol porphyrinato Fe (L=Im, R=H)			
² A'	0.00	d ⁶ [σ*(CN)-4p(Fe)] ¹	10870
² A'	0.13	(d _{xy}) ² (d _{xz,yz}) ³	-3312
² A''	0.19	(d _{xy}) ² (d _{xz,yz}) ³	-3003
² A''	0.46	(d _{xy}) ¹ (d _{xz,yz}) ⁴	-4026
² A''	0.49	d ⁶ [p(Por)] ¹	-932

Table 2. Energies and Chemical Shifts (L=CN, R=Et).

Term	Energy(eV)	Main Configuration	Shift(ppm)
² B ₂	0.00	(d _{xy}) ¹ (d _{xz,yz}) ⁴	4039
² E	0.04	(d _{xy}) ² (d _{xz,yz}) ³	-3121
² B ₂	0.37	d ⁶ [s(CN)-p(Por)] ¹	10061
² B ₁	1.0	d ⁶ [p(Por)] ¹	99

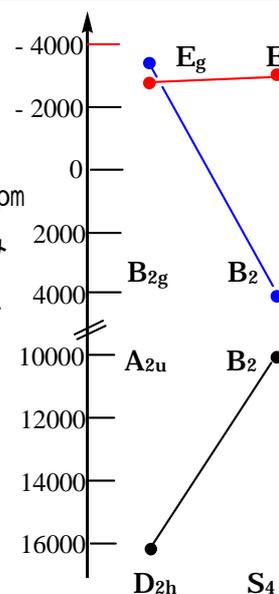


Fig. 1. ¹³C chemical shifts of planar (D_{2h}) and ruffled (S₄) complexes.