ポルフィン-ポリフィナト鉄錯体の酸素化挙動

(1984 年 7 月 25 日 受理)

王 身 国**・西出宏之・土田英俊*

3, 8, 13, 18-тетраметил-2, 12-ジエチルポルフィン-7, 17-二酢酸から対面型ポルフィン-ポリフィナト鉄〔1〕を合成した。この化合物はポルフィンキャップの効果により, 〔1〕のイミダゾール錯体の中心鉄は5配位高スピン型となる。〔1〕は 0°C 以下で酸素錯体を生成するが, その寿命は対応するポリフィナト鉄錯体に比較して長くなった。

1 緒 言

数多くの修飾ポリフィナト鉄(II)錯体が, 酸素化を実現する目的で合成されてきた¹⁻⁴⁾。これらはいずれも第5座の配位子としてのイミダゾールが, ポルフィン平面に結合しておりその *trans* 位(第6座)に, 酸素や一酸化炭素が配位できる枠組み構造をもっているのが特徴である。

最近, ポリフィナト鉄の第6座をポリフィナト銅でおおい保護した対面型ジポリフィナト銅-鉄錯体が合成され, これが室温ベンゼン中でピケットフェンスポルフィン錯体⁴⁾と同じように長寿命の酸素錯体を生成するという例が, 報告されている⁵⁾。対面型ジポリフィナト錯体は *meso* 位水素を有するので, ヘモグロビンと同じ位置で吸収スペクトルをもち, 興味深い修飾ポリフィナト錯体である。このようなジポリフィナト錯体は酸素還元触媒としても作用するので, いくつかの報告がなされている^{6,7)}。しかし酸素結合に関する研究はジポリフィナト銅-鉄錯体^{5,8)}を除いては

ない。

本報ではポリフィナト銅を中心金属のないポルフィンに置き代えた, 対面型ポルフィン-ポリフィナト鉄〔1〕を 3, 8, 13, 18-тетраметил-2, 12-ジエチルポルフィン-7, 17-二酢酸から合成し, この化合物のイミダゾールとの配位平衡およびこの〔1〕-イミダゾール錯体に対する酸素化反応に関するポルフィンキャップの効果を述べる。

2 実 験

2.1 3, 8, 13, 18-тетраметил-2, 12-ジエチルポルフィン-7, 17-二酢酸ジメチルエステル〔2〕の合成

対称位に反応活性基を有する化合物〔2〕を, 従来法⁹⁾を参考にして合成した。すなわちアセチルアセトン, アセト酢酸メチルを出発物として, 3, 5-ジメチル-4-メトキシカルボニルメチル)-2-ピロールカルボン酸と 5-ホルミル-4エチル-3-メチル-2-ピロールカルボン酸を合成し, 両者を結合してポルフィン環を合成した。青紫色結晶。全収率 1.3%。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): -3.77 (s, 2 H, -NH), 1.87 (t, 6 H, 2, 12-ジエチル-CH₃), 3.65 (s, 6 H, 3, 13-ジメチル-CH₃), 3.68 (s, 6 H, 8, 18-ジメチル-CH₃), 3.76 (s, 6 H, 7, 17-二酢酸メチルエステル-CH₃), 4.14 (q, 4 H, 2, 12-ジエチル-CH₂-), 5.04 (s, 4 H, 7, 17-二酢酸メチルエステル-CH₂-), 10.11 (s, 2 H, 5, 15-*meso* 位=CH-), 10.14 (s, 2 H, 10, 20-*meso* 位=CH-) MS (*m/e*): 566 (M⁺)

2.2 ポルフィン-ポリフィナト銀〔6〕の合成

既法⁹⁾と同様に, 〔2〕からポルフィリンジアミン〔3〕を経て合成したジアミノポリフィナト銀〔4〕と, ポルフィリン二酢酸-*p*-ニトロフェニルエステル〔5〕を反応させて得た。全収率 18.5 %。

〔1〕

早稲田大学理工学部, 160 東京都新宿区大久保

** 訪問学者, 中国科学院化学研究所, 中国北京市

- 1) J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265(1977).
- 2) R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139(1979).
- 3) T. G. Traylor, P. S. Traylor, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **11**, 105(1982).
- 4) 土田英俊, 化学, **37**, 549(1982).
- 5) C. K. Chang, B. Ward, C. B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5236(1981).
- 6) J. P. Collman, P. Deniserich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *ibid.*, **102**, 6027(1980).

- 7) J. P. Collman, C. S. Bencosme, R. R. Durand, R. P. Kreh, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2699(1983).
- 8) E. Tsuchida, H. Nishide, H. Yoshioka, M. Takane, S. G. Wang, *J. Inorg. Biochem.*, 投稿中.
- 9) A. R. Battersby, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 117.
- 10) E. Tsuchida, H. Nishide, H. Ohno, *J. Inorg. Biochem.*, **17**, 283(1982).

2.3 ポルフィナト銀-ポルフィナト鉄〔7〕の合成

暗所窒素下, [6] 24.2 mg を, (トルエン/テトラヒドロフラン (THF) (3/1)) 73 ml 溶液とする。2,6-ルチジン 95 mg, 臭化鉄(II)無水物 96 mg ([6] の 20 倍量) を加え, 約 2 時間還流。 $\lambda_{\max}$ 512, 628 nm における極大吸収が消失したことで鉄導入を確認した。溶媒を留去後クロロホルムに溶解, 中性酸化アルミニウムカラムで精製。石油エーテルから再結晶により青紫色の結晶として, [7] 14.5 mg を得た (収率 55.4%)。

TLC (CHCl₃/CH₃OH=20/1) : R_f 0.55 ([6] の R_f 0.77)

UV (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) : 387, 560, 594 (sh)

2.4 ポルフィン-ポルフィナト鉄〔1〕の合成

[7] 15.5 mg を乾燥 THF 25 ml に溶解, テトラヒドロホウ酸ナトリウム 25 mg を添加, 暗所窒素下室温で 10 分間かきまぜ, さらに純水 0.5 ml を添加し 10 分間かきまぜる。反応液は赤色から紅褐色に変わる。酢酸で中和し, [7] から脱離析出する銀を汙別する。汙液をクロロホルム 200 ml で希釈, 水で洗浄後乾燥。石油エーテルから再結晶して, 目的物 [1] の鉄(III)錯体臭化物 13.2 mg を得た。収率 90%。

元素分析値 C 66.8%, H 5.7%, N 12.4%, O 3.0%, Br 7.2%, Fe 4.9%

計算値 C 66.7%, H 5.7%, N 12.6%, O 2.9%, Br 7.1%, Fe 5.0%

UV (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) : 390, 560, 590, 645 (sh)

2.5 [2] の鉄錯体 [8] の合成

[2] 42.5 mg を, 10 ml DMF 溶液として, これに塩化鉄(II)無水物 100 mg を加え, 暗所窒素下 10 分間加熱。溶媒を留去後, クロロホルムに溶解させ, 中性酸化アルミニウムカラムで精製。メタノールから再結晶。[2] の鉄(III)錯体 44 mg を得た (収率 90.0%)。

TLC (CHCl₃/CH₃OH=20/1) : R_f 0.35 [2] の R_f 0.92)

UV (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm) : 396, 574, 600

2.6 鉄(II)錯体の調製

[1] と *N*-メチルイミダゾールの *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)/H₂O (9/1) 溶液に亜ジチオン酸ナトリウム (5 倍量) を添加, 鉄(II)に還元 (均一系)。[1] のベンゼン溶液を亜ジチオン酸ナトリウム水溶液と混合ふりまぜる不均一還元法も適当である。

2.7 スペクトル測定

紫外可視部吸収スペクトルは自記分光光度計 (日立-320, ユニ

オン技研 SM-401), ESR と NMR スペクトルは日本電子 (FE 3 X, JNM-PS 100) を用いて測定した。

3 結果と考察

図式にしたがい, ジアミノポルフィナト銀とポルフィン二酢酸エステルを反応させて得た, 対面型ポルフィン-ポルフィナト銀に鉄イオンを導入, ついでこれから銀イオンを脱離させ, [1] の鉄(III)錯体臭化物を合成した。

[1] 臭化物は, g : 2 および 6 に ESR 吸収をもち, 中心鉄(III)イオンは高スピン状態であった。また, 過剰の *N*-メチルイミダゾールと混合, 単離したのちに得られる [1] 臭化物のイミダゾール錯体は, (*N*-メチルイミダゾール/[1]) 比が (1/1) であり, 中心鉄は同じ高スピンであった。

[1] に *N*-メチルイミダゾール配位子を加え還元すると, 図 1 の鉄(II)-イミダゾール錯体 (a) が得られる。ポルフィリンキャップのないポルフィナト鉄(II) [8] イミダゾール錯体 (b) の

Fig. 1 Visible absorption spectra of the imidazole complex with the porphine-porphinatoiron and the porphinatoiron in DMF at room temperature

[Fe]=0.04 mmol/dm³

(a) the porphine-porphinatoiron [1]

(b) the porphinatoiron [8]

Scheme 1

Fig. 2 UV and visible absorption spectra of the porphine-porphinatoiron [1] complex in DMF at -30°C

$[\text{Fe}] = 0.02 \text{ mmol/dm}^3$

スペクトルと比較して示したが、(b)はダブルピークの520, 552 nmに特性吸収をもち、ポルフィナト鉄の上下からイミダゾールが配位した6配位構造のスペクトルである¹⁰⁾。これに対し、[1]イミダゾール錯体では533に肩をもつ558 nmの吸収で、いわゆるポルフィナト鉄片側からイミダゾール配位子が結合し、第6座には溶媒分子の結合した構造をとっている¹⁰⁾。すなわち、ポルフィリンキャップの効果により、第6座へのイミダゾール配位が抑制されていると考えられる。

[1]イミダゾール錯体の溶液に一酸化炭素を吹き込むと、可逆的に一酸化炭素錯体が生成した。室温で空气中吹き込むと、[1]イミダゾール錯体はただちに不可逆的に酸化された。[1]のDMF溶液を -30°C にたもち、これに酸素を接触すると

Table 1 Life time of the oxygen adduct

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Life time ($t_{1/2}$) (min)	
	[1]-imidazole complex	[8]-imidazole complex
-30	60	<5
-10	5	0
0	1	0
25	0	0

in DMF/ H_2O (9/1), $[\text{Fe}] = 0.02 \text{ mmol/dm}^3$

398, 535, 564 nmに吸収をもつ酸素錯体が得られた(図2)。窒素雰囲気ではもとのデオキシ鉄(II)錯体のスペクトル(412, 533, 558 nm)に戻り、一酸化炭素接触により一酸化炭素錯体(403, 535, 560 nm)を生成した。

酸素錯体のスペクトルは、ゆっくり高酸化状態(鉄(III)錯体)に変化してゆく。表1は吸光度減少のプロット(一次式)から求めた、酸素錯体の寿命($t_{1/2}$)である。[1]-イミダゾール錯体の酸素錯体の寿命は、 -30°C で約1時間、相当する化合物[8]では同条件で5分以下であった。この事実は酸素錯体を安定化するのにポルフィンキャップ効果の存在することを明確にした。

しかし、ジポルフィナト銅-鉄-イミダゾール錯体が生成する酸素錯体は室温で1時間以上の寿命を有することと比較すると、[1]錯体が生成する酸素錯体は不安定であった。この原因としては、ポルフィンキャップのたわみによるポルフィナト鉄環のひずみ、およびポルフィンキャップのピロール-水素と配位酸素の反応が考えられる。酸素錯体とプロトンとの反応は[1]錯体の不可逆酸化の一経路であり、後者の反応が生起していると考えられる。また[1]が安定なイミダゾール錯体を形成するためには大過剰のイミダゾール($[\text{イミダゾール}]/[\text{鉄}] = 5000$ 以上)を必要としたが(対応するジポルフィナト銅-鉄錯体ではモル比約2000で十分な錯形成)、これはポルフィナト鉄環のひずみの影響も無視できないことを示唆している。

Oxygenation Behaviour of the Porphine-Porphinatoiron Complex

Shen-guo WANG, Hiroyuki NISHIDE and Eishun TSUCHIDA*

Department Polymer Chemistry, Waseda University; Shinjuku-ku,
Tokyo 160 Japan

Porphine-porphinatoiron(II) [1] was synthesized from 3, 8, 13, 18-tetramethyl-2, 12-diethylporphine-7, 17-diacetic acid. The complex with imidazole was in a 5-coordinate and high-spin form due to steric effect of the capped porphine. The oxygen adduct of [1] was formed below 0°C , and the life time of the oxygen adduct was longer than that of the corresponding porphinatoiron(II) under the same conditions.