

プレスリリース



理化学研究所



名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY



2024 年 9 月 17 日資料配布

報道解禁日時：指定なし

資料配布先：岡崎市政記者会、兵庫県政記者クラブ、神戸市政記者クラブ、神戸民間放送記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブ、関西プレスクラブ、名古屋教育記者会、横須賀市政記者クラブ、文部科学省記者会、科学記者会

水溶液中の金属錯体の電子状態と配位構造を解明する新手法を開発 —軟 X 線吸収分光計測による配位子側からの詳細な解析を実現—

【発表のポイント】

- 従来、水溶液中でのポルフィリン金属錯体⁽¹⁾の電子状態解析は困難であったが、軟 X 線吸収分光(XAS)計測⁽²⁾を金属 $L_{2,3}$ 吸収端と窒素 K 吸収端で行うことにより、水溶液中での金属錯体の中心金属と配位子の寄与を分離した電子状態解析に成功した。
- ポルフィリンの金属錯体（鉄錯体である FePPIX、コバルト錯体である CoPPIX）とポルフィリン環のみであるプロトポルフィリン IX (PPIX)の窒素 K 吸収端 XAS スペクトルを解析して、金属錯体の電子密度分布が金属—配位子間で非局在化⁽³⁾することがどの程度中心金属に依存するのかを調べた。
- CoPPIX 水溶液の窒素 K 吸収端 XAS 計測と内殻励起計算⁽⁴⁾により、水溶液中における CoPPIX への水分子の配位はなく、CoPPIX がポルフィリン環の 4 つの窒素原子と 1 つの水酸化物イオンが配位した 5 配位構造を維持することを明らかにした。

【概要】

自然科学研究機構 分子科学研究所／総合研究大学院大学の長坂将成助教、理化学研究所 計算科学研究センターの水流翔太特別研究員、名古屋大学物質科学国際研究センター／大学院理学研究科の山田泰之准教授の研究グループは、水溶液中のポルフィリン金属錯体の軟 X 線吸収分光計測から、その金属—配位子間の非局在化を中心金属と配位子を分離した電子状態解析により明らかにしました。更に、窒素 K 吸収端 XAS 計測と内殻励起計算により、水溶液中の CoPPIX の配位構造を調べて、CoPPIX が水溶液中でも 5 配位を維持することを見出しました。

本研究成果は、国際学術誌『Physical Chemistry Chemical Physics』に、2024 年 9 月 3 日付でオンライン掲載されました。

1.研究の背景

ポルフィリン環が金属を囲うポルフィリン金属錯体は、血液の酸素運搬に重要なヘム鉄や光合成反応⁽⁵⁾に重要なクロロフィルなど、様々な生化学現象に重要な役割を果たす有色

の物質であることから「生命の色素」と呼ばれています。そのため、ポルフィリン金属錯体の構造と物性との関連を求めるために多くの研究が行われてきました。これまでは、金属錯体の構造は主に結晶状態において、単結晶 X 線構造解析⁽⁶⁾により決定されてきました。一方、金属錯体がその機能を発現するのは、結晶状態ではなく溶液中や足場タンパク質⁽⁷⁾の中のため、溶液中の金属錯体の電子状態や配位構造の直接観測が強く求められてきました。研究グループは、水溶液中のポルフィリン金属錯体に対して、その電子状態や溶媒である水分子との配位構造のその場観測を目指し、XAS 計測を行いました。この XAS 計測では、金属 $L_{2,3}$ 吸収端による中心金属と、窒素 K 吸収端による配位子であるポルフィリン環の寄与を分離した金属錯体の電子状態解析を行いました。特に、配位子の窒素 K 吸収端 XAS スペクトルにより、金属錯体の電子密度分布が金属-配位子間で非局在化することが、どの程度中心金属に依存しているのかを直接比較しました。更に、CoPPIX 水溶液の窒素 K 吸収端 XAS 計測と内殻励起計算により、水溶液中の CoPPIX の配位構造の解明に取り組みました。

2.研究の成果

水溶液中のポルフィリン金属錯体の XAS 計測は、自然科学研究機構 分子科学研究所 UVSOR の軟 X 線ビームライン BL3U に、研究グループが開発した溶液 XAS 測定システム⁽⁸⁾を接続することで行いました。図 1(a)に示すように、軟 X 線領域には、Fe, Co $L_{2,3}$ 吸収端と窒素 K 吸収端があるため、金属錯体の中心金属と配位子を分離した電子状態解析が行える特長があります。

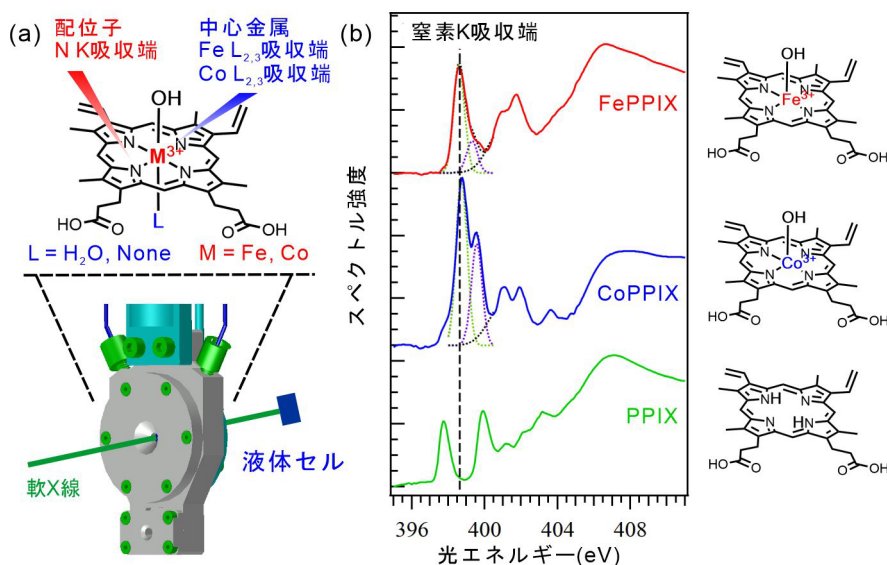


図 1 : (a) 金属錯体水溶液の XAS 計測の模式図。Fe, Co $L_{2,3}$ 吸収端から金属錯体の中心金属が、窒素 K 吸収端からその配位子の電子状態が分かる。金属錯体への水分子の配位構造も調べた。(b) FePPIX, CoPPIX, PPIX の窒素 K 吸収端 XAS スペクトル。配位子の C=N π^* ピークから、金属錯体の配位子の電子状態が分かる。

図 1(b)に水溶液中の FePPIX, CoPPIX, PPIX の窒素 K 吸収端 XAS スペクトルを示します。中心金属のない PPIX には水素原子の有無による 2 種類の窒素原子があり、これに対応する 2 つの C=N π^* ピーク⁽⁹⁾が現れています。FePPIX では配位子の 4 つの窒素原子は等価になりますが、C=N π^* ピークは複数存在することが分かります。これは、窒素原子の 2p 軌道と鉄原子の 3d 軌道が分子軌道をなすことによる金属－配位子間の非局在化を反映したものです。CoPPIX の C=N π^* ピークは、FePPIX と比較して高エネルギー側にシフトすると共に、複数のピーク間のエネルギー差が大きくなっています。FePPIX と CoPPIX の C=N π^* ピークの違いは、金属錯体のスピン状態や電子状態の違いを反映したものであることが分かりました。これまで主に行われてきた中心金属を吸収端とする XAS 計測では、配位子が同じで中心金属が異なる金属錯体の電子状態の直接的な比較は不可能でした。本研究では、金属錯体の配位子の窒素 K 吸収端 XAS 計測により、金属－配位子間の非局在化の中心金属依存性を直接観測することに成功しました。

溶液中のポルフィリン金属錯体は、溶媒分子による錯体構造の変化や、溶媒分子の金属錯体への配位などが知られています。研究グループは、水溶液中での配位構造が分かっている CoPPIX について、窒素 K 吸収端 XAS 計測と複数の配位構造モデルに基づく内殻励起計算を行い、CoPPIX が水溶液中でポルフィリン環の 4 つの窒素原子と 1 つの水酸化物イオンが配位した 5 配位構造を維持することを明らかにしました。

3.今後の展開・この研究の社会的意義

光合成反応などの様々な生化学現象において、溶液中や足場タンパク質中の金属錯体が重要な役割を果たしますが、溶液中の金属錯体の構造は溶媒分子の配位などにより連続的に変化します。本研究で開発した溶液の金属錯体の XAS 計測では、機能を発現した状態での金属錯体の電子状態解析が可能なため、金属錯体に関わる様々な生化学現象のメカニズムの解明が期待されます。特に、窒素 K 吸収端 XAS 計測では、配位子側からの金属－配位子間の非局在化の観測が可能なため、配位子が共通で中心金属の異なる金属錯体の構造変化や物性への影響が直接観測できます。更に、溶液中の金属錯体の配位構造についてもその場観測できますので、光合成反応などの生化学現象のメカニズムの解明と共に、人工光合成系⁽¹⁰⁾などの新たなデバイス開発につながると期待されます。

4.用語解説

(1) ポルフィリン金属錯体

図 1 に示すように、ポルフィリン環の中心に金属が存在する錯体構造となる。本研究で用いたポルフィリン環は、プロトポルフィリン IX である。

(2) 軟 X 線吸収分光(XAS)計測

2 keV 以下の軟 X 線を試料に照射して、その透過量を計測する手法である。軟 X 線照射により、炭素、窒素、酸素などの軽元素の内殻電子が励起されるため、元素選択的に物質

の電子状態を調べることができる。例えば、窒素 1s 電子が励起される光エネルギー領域を窒素 K 吸収端と呼び、窒素原子周辺の電子状態を調べることができる。また、Mn, Fe, Co などの遷移金属の 2p 電子が励起される光エネルギーを L_{2,3} 吸収端と呼び、金属錯体の中心金属の電子状態を調べることができる。測定には高強度の軟 X 線が必要なため、一般的に軟 X 線吸収スペクトルは、加速器が生み出す放射光を用いて測定される。

(3) 金属－配位子間の非局在化

金属錯体において、金属の 3d 軌道と配位子である窒素原子の 2p 軌道が分子軌道をなすことにより、その電子密度分布が非局在化することをいう。金属錯体の配位数や中心金属の種類や酸化数により、金属－配位子間の非局在化の状態は異なる。

(4) 内殻励起計算

XAS スペクトルに対応する内殻励起スペクトルを、目的の分子構造から量子化学計算により求める手法である。モデル構造ごとに内殻励起スペクトルを得られるので、実験で得られた XAS スペクトルと比較することで、溶液中の分子構造を調べることができる。

(5) 光合成反応

植物が太陽光を吸収することにより、水が分解されて酸素が放出される反応をいう。多数の有機分子・金属錯体や光化学系 II タンパク質などのタンパク質が関与する極めて複雑なエネルギー・電子移動により光合成反応は進行する。

(6) 単結晶 X 線構造解析

結晶試料に X 線を照射して、その回折パターンからその三次元構造を決定する手法である。単結晶の試料が測定には必要なため、溶液中の金属錯体の構造解析は不可能である。

(7) 足場タンパク質

複数のタンパク質に同時に結合することにより、タンパク質の間のエネルギー・電子移動の効率を制御するタンパク質をいう。

(8) 溶液 XAS 測定システム

軟 X 線は大気や液体に強く吸収されるため、溶液の XAS 測定を行うには、液体層の厚さを数マイクロメートル以下にする必要があり、測定が非常に困難であった。長坂らは、分子科学研究所 UVSOR において、液体層を 2 枚の窒化シリコン膜(100 nm 厚)で挟んで、その厚さを精密に制御する方法を独自に開発することで、溶液の XAS 測定を実現した。現在、分子研 UVSOR と高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーに、開発した溶液 XAS 測定システムを設置している。

(9) 配位子の C=N π^* ピーク

窒素 K 吸収端 XAS スペクトルで観測される金属錯体の配位子の C=N π^* ピークは、配位子の C=N 基の窒素原子の内殻電子(1s 軌道)が、C=N の π^* 軌道に励起する過程に対応する。配位子の π^* 軌道は中心金属の 3d 軌道と分子軌道をなすので、金属錯体の金属-配位子間の非局在化の影響を調べることができる。

(10) 人工光合成系

酸化チタンなどの光触媒を組み合わせることで、天然の光合成反応のように、太陽光から高効率に化学エネルギーを得る複合的なシステムをいう。

5.論文情報

掲載誌：Physical Chemistry Chemical Physics

論文タイトル：

”Metal-ligand delocalization of iron and cobalt porphyrin complexes in aqueous solutions probed by soft X-ray absorption spectroscopy”

(「軟 X 線吸収分光法による水溶液中のポルフィリン鉄錯体とポルフィリンコバルト錯体の金属-配位子間の非局在化の計測」)

著者：

Masanari Nagasaka, Shota Tsuru, and Yasuyuki Yamada

掲載日：2024 年 9 月 3 日 (オンライン公開)

DOI：https://doi.org/10.1039/D4CP02140A

6.研究グループ

自然科学研究機構 分子科学研究所

理化学研究所 計算科学研究センター

名古屋大学 物質科学国際研究センター／大学院理学研究科

7.研究サポート

本研究は、科研費(基盤研究(B) JP19H02680, 基盤研究(B) JP22H02156)とフンボルト奨学金(JPN1201668)の支援の下で実施されました。実験は自然科学研究機構分子科学研究所共同利用研究(課題番号：19-518, 20-719)により実施しました。計算の一部はデンマーク工科大学の資源を用いて行いました。