

高スピン Fe(IV)ポルフィリン錯体によるオレフィンのエポキシ化反応： CASPT2 の理論研究

○宇梶かすみ^{1,2}、阿部穰里^{1,2}、波田雅彦^{1,2}

¹ 首都大学東京大学院 理工学研究科(〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

² JST-CREST(〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

【緒言】 高原子価ヘムオキシ錯体は、様々な酸化反応に関わる金属酵素の活性種として作用する。特に、鉄(IV)オキソポルフィリン π カチオンラジカル錯体は薬物代謝に関わるシトクロム P450 の活性反応中間体として知られている。この錯体によるオレフィンのエポキシ化反応では、全系の電子状態が 4 重項から 6 重項へ変化することが報告されている¹⁾。過去の理論研究では、主として DFT 計算が適用されてきたが、高スピン系であるゆえに方法的に問題があった。そこで本研究では、高精度な多配置電子相関理論 CASSCF/CASPT2 を適用して、図 1 に示す鉄(IV)オキソポルフィリン π カチオンラジカル錯体を触媒としたエポキシ化反応過程におけるスピントスオーバー現象を量子化学的に解析することを目的とする。

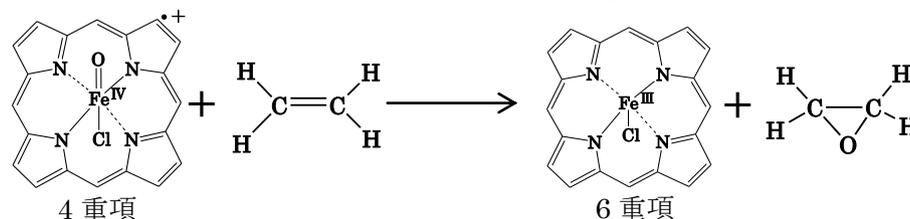


図 1 鉄(IV)オキソポルフィリン錯体によるエポキシ化反応

【鉄ポルフィリン錯体の電子配置】 図 2ab にそれぞれ実験的に示唆される鉄ポルフィリン錯体の電子配置を示す。Reactant の電子配置ではポルフィリン π 軌道のスピンの 3d(Fe)のスピンの強磁性的に結合しており、Product の電子配置ではポルフィリン π 軌道は閉殻状態であると示唆されている。

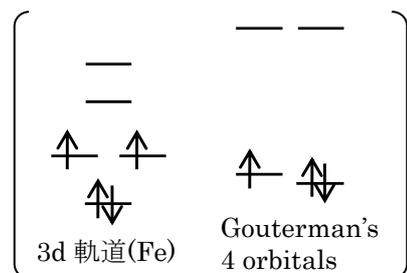


図 2a Reactant の電子配置

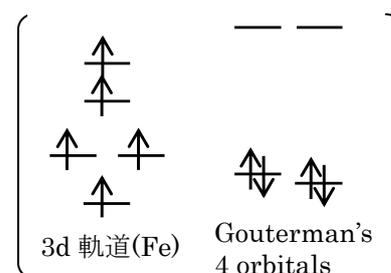


図 2b Product の電子配置

【計算方法】 計算対象分子を、図 1 に示す。まず、DFT 法 (LC-BLYP)を用いて分子構造の最適化を行った。その後、図 2 に示した軌道を活性空間として、Reactant では 7 電子 9 軌道 CASSCF (7,9)/CASPT2、Product では 9 電子 9 軌道 CASSCF(9,9)/CASPT2 の計算を順次実施した。基底関数は、全ての計算において cc-pVTZ (Fe,N,Cl,O)、cc-pVDZ(C,H)を用いた。

【結果】 CASSCF/CASPT2 計算では、Reactant は 4 重項、Product は 6 重項が基底状態として得られ、実験の示唆と一致した。Reactant の基底状態である 4 重項の電子配置は、既存の DFT 計算とは異なる配置が得られた。また、Reactant の 4 重項と 6 重項のエネルギー差が約 0.65kcal/mol と僅かな値となった。その他の手法として、SAC-CI 計算も実施した。SAC-CI 計算結果については、当日発表する。

【参考文献】

1) A.Takahashi, D.Yamaki, K.Ikemura, T.Kurahashi, T.Ogura, M.Hada, H.Fujii, *Inorg. Chem.* **51**, 7296-7305 (2012)