



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Theoretical Studies on the Electronic Structures of d- $\pi$ Conjugated Systems : Molecule-based Magnets and Non-heme Oxygen Transport Proteins |
| Author(s)    | 鷹野, 優   |
| Citation     | 大阪大学, 2002, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/1084">https://hdl.handle.net/11094/1084</a>   |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |  |
|---------------|--|
| 氏 名           | 鷹 野 優  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (理 学)  |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 6 7 5 6 号  |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 14 年 3 月 25 日   |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>理学研究科化学専攻  |
| 学 位 論 文 名     | Theoretical Studies on the Electronic Structures of d- $\pi$ Conjugated Systems: Molecule-based Magnets and Non-heme Oxygen Transport Proteins<br>(分子磁性体および非ヘム酸素運搬タンパク質に見られる d- $\pi$ 共役系の電子構造に関する理論的研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 山 口 兆<br><br>(副査)<br>教 授 松 尾 隆 祐    教 授 中 村 春 木  |

## 論 文 内 容 の 要 旨

$\pi$  型有機分子が配位した遷移金属錯体は d- $\pi$  共役型化合物とよばれ、遷移金属の d 電子と配位している有機分子の p 電子による多様な d-p 相互作用を示すことから、物質科学、化学、生物のような分野で重要な役割を果たす。そのため新規物質の設計や触媒反応、酵素反応の機構解明にはその電子状態を詳細に調べる必要がある。本論文では、特に分子磁性体や非ヘム酸素運搬タンパク質で見られる d- $\pi$  共役型化合物に注目し、その電子構造を量子化学的手法に基づいた理論計算によって取り扱った。以下にその内容を示す。

### 1. d- $\pi$ -p および d- $\pi$ -d 共役型分子磁性体の磁気的相互作用

分子磁性の分野において、d- $\pi$  共役系は遷移金属の d 電子の多様性や大きなスピン状態を利用することができ、新しい磁性物質の可能性を秘めている。しかし d- $\pi$  共役系における磁気的相互作用に対する理論側からのアプローチは非常に少なく、その磁性発現機構やスピン整列則などは明らかにされていない。そこで d- $\pi$  共役系としてスピン源として遷移金属とカルベンを持つ  $M(II)(\text{hfac})_2(4\text{pyridylcarbene})_2$  ( $M=\text{Mn}, \text{Cu}$ ) [d- $\pi$ -p 共役型分子磁性体] や遷移金属のみをスピン源とする  $M(II)_2(\text{pyrimidine})$  [d- $\pi$ -d 共役型分子磁性体] に注目し、量子化学計算を用いて磁気的相互作用の機構を調べた。その結果スピン非局在化効果 (超交換相互作用) とスピン分極効果のバランスによりスピン整列が決定されることを明らかにした。

### 2. 非ヘム酸素運搬タンパク質における酸素結合過程

好気性生物にとって酸素は生命活動エネルギーを得るために不可欠な物質である。生命活動を行うためにまず生物は酸素を取り入れ、適当な細胞に運搬する。ヘモシアニン (Hc) やヘムエリスリン (Hr) は無セキツイ動物に見られる酸素運搬タンパク質である。これらのタンパク質の活性部位は、Hc では銅二核、Hr では鉄二核の金属を含んでいる。実験の分野では分光法やモデルの合成等、多くの研究が行われているが、理論的な研究に関しては実在の生体系に対する理論計算はほとんど行われておらず、その酸素結合過程の機構解明は未だなされていない。そこで Hc のモデルとして  $L_3\text{Cu}(\mu-\eta^2:\eta^2\text{O}_2)\text{CuL}_3$  ( $L=\text{NH}_3$ , methylimidazole, histidine) を、Hr のモデルとして  $L_1L_2\text{Fe}(\mu-\text{O})(\mu-L_2)_2\text{Fe}(\text{OOH})L_1L_2$  ( $L_1=\text{NH}_3$ , methylimidazole;  $L_2=\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ) を考え、それらに対して密度汎関数 (DFT) 計算などの量子化学計算を行い、酸素結合過程の機構を調べた。その結果を Mulliken charge transfer model を用いて解析したところ、Hc および Hr の酸素結合過程においてイミダゾール基が必要であり、酸素は stepwise で活性中心に結合することが判明した。

## 論文審査の結果の要旨

d- $\pi$  共役系は  $\pi$  共役型有機分子が配位した遷移金属錯体であり、遷移金属の d 電子と配位している  $\pi$  共役型有機分子の p 電子による多様な d- $\pi$  相互作用を示し、特異的な電子構造を与える。このような電子構造は磁氣的・光学的・電氣的に非常に興味深い物性を与えるため、物質科学、化学、生物のような幅広い分野で重要な役割を果たす。鷹野君は d- $\pi$  共役系として特に、新しい分子磁性体として注目されている d- $\pi$  共役型分子磁性体および非ヘム酸素運搬タンパク質の酸素運搬過程に着目し、その磁性中心および活性中心の電子構造を量子化学的手法に基づいた理論計算によって取り扱った。その結果、これまで明らかにされなかった d- $\pi$  共役型分子磁性体の磁性発現機構および非ヘム酸素運搬タンパク質の酸素運搬過程の機構を明らかにしただけでなく d- $\pi$  共役系の電子構造に多くの知見を与えた。このような知見は新規物質の設計や触媒反応、酵素反応の機構解明において重要な貢献をするものである。以上のように本論文は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。