

「分子複合系の構築と機能」
平成11年度採択研究代表者

福住 俊一

(大阪大学大学院工学研究科 教授)

「有機・無機複合光電子移動触媒系の開発」

1. 研究実施の概要

励起状態の反応性を精密制御する有機・無機複合光触媒系を開発し、太陽光エネルギーの有効利用をはかることを目的とし、有機分子光励起種と配位不飽和金属錯体と錯形成させることにより、種々の有機化合物との光電子移動触媒反応の精密制御を目指す。平成11年度は、有機・無機連結系分子複合体の集光機能の改善、有機・無機複合分子系構築のための基本となる熱および光反応によるフラレーンの新しい機能化手法の確立、電荷移動錯体および電子移動反応を経るヒドリド移動反応機構の解明等の研究成果が得られた。

2. 研究実施内容

励起状態の反応性を精密制御する触媒系を開発し、太陽光エネルギーの有効利用をはかることを目的とし、有機・無機複合系を用いて、有機分子光励起種と配位不飽和金属錯体と錯形成させることにより、種々の有機化合物との光電子移動触媒反応を精密制御し、高効率かつ高選択性を有する新しい物質変換手法を確立するとともに、高効率光電変換素子としての応用を目指す。光電子移動反応に対する金属錯体、特に希土類錯体の顕著な触媒作用は我々が最近見いだした新しいタイプの反応制御法であり、光励起種の高い反応性をさらに高めるとともに、配位子を工夫することにより高い立体選択性を発現することも可能となる。光励起状態との金属錯体を利用した有機・無機複合体を触媒として用いて光電子移動反応を精密制御するという考えはこれまでの伝統的化学の方法論とは異なる全く新しいコンセプトであり、新しい物質およびエネルギー変換手法としてブレークスルーとなるものである。平成11年度は、本研究課題の研究成果を原著論文 13報 (内 *J. Am. Chem. Soc.* 5報) 著書 3編に発表した。特に、有機・無機連結系分子複合体の集光機能の改善、有機・無機複合分子系構築のための基本となる熱および光反応によるフラレーンの新しい機能化手法の確立、電荷移動錯体、電子移動を経るヒドリド移動反応機構の解明等を含む以下の様な研究成果が得られた。

有機・無機連結系分子複合光電変換素子の集光機能の改善

既にフェロセン-ポルフィリン- C_{60} 連結分子を用いた自己組織化単分子膜を金電極上に作製し、光電変換特性として量子収率25%という世界最高値を達成している。しかしながら、単分子膜の場合光の吸収効率が低いのが難点である。そこでアンテナ分子を膜に組み込むことにより、集光機能を改善することを目指した。まずそのモデル系としてエネルギーの供与体としてピレン、受容体としてポルフィリンを用いることとした (Figure 1)。ポルフィリンおよびピレンのジスルフィドダイマーを合成し、混合単分子膜を金基板上に作製した。ポルフィリンとピレンの混合比を系統的に変化させた修飾金基板の蛍光寿命を測定したところ、ポルフィリンの混合比の増加と共にピレン、ポルフィリンの蛍光寿命が減少した。このことからピレンの励起1重項からポルフィリンにエネルギー移動が効率よく起こり、さらにポルフィリン間でのエネルギー移動が生じていることが示唆された。以上のことから、自己組織化単分子膜系でエネルギー移動を初めて実現できた。

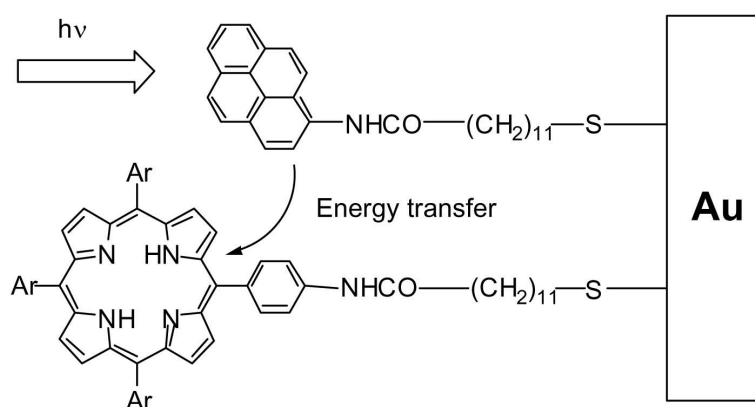


Fig. 1. Schematic representation of photoinduced energy transfer from pyrene to porphyrin on the self-assembled monolayer on the gold surface.

フラレンの熱および光反応による機能化とフラレンラジカルアニオンのESR

C_{60} はそのLUMOが比較的低いため、通常求電子剤として機能し、求核剤にはならない。しかし、 C_{60} を2電子還元して C_{60}^{2-} とすると、ハロゲン化アルキルのような求電子剤と反応してアルキル付加体を得られる。こうして得られたアルキル付加体に、再度この手法を適用することで、更に高次のフラレン誘導体化を図ることができると考えられる。 C_{60} のジベンジル付加体を電気化学的に還元してジアニオンとすると C_{60}^{2-} よりも更に高い電子供与能を有し、臭化ベンジルとの反応でテトラベンジル付加体が生成することを見出した。得られた生成物から、2種類のテトラベンジル付加体を単離し、その構造をX線結晶構造解析により明らかにした (Figure 2)。 C_{60} 、 C_{60} ジベンジル付加体、テトラベン

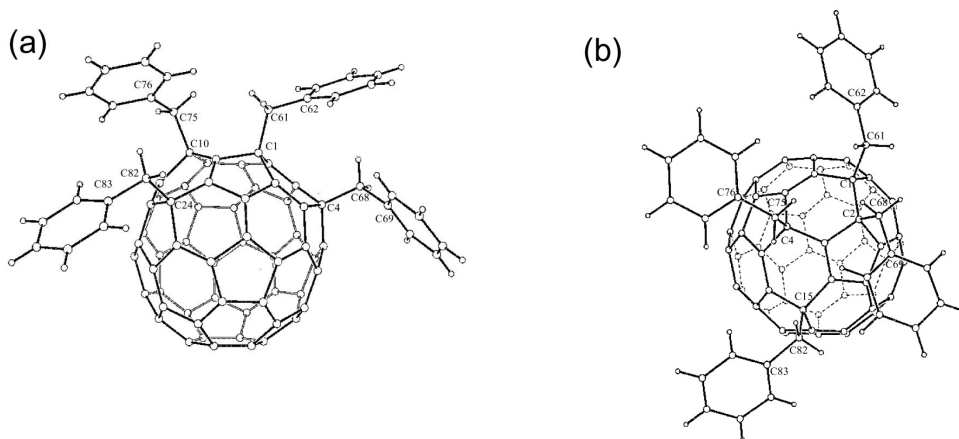


Fig. 2. Crystal structures of (a) 1,4;1,4-isomer and (b) 1,4;1,2- isomer of $(C_6H_5CH_2)_4C_{60}$.

ジル付加体のラジカルアニオンを各々 ESRにより観測すると、ESRシグナルの線幅 (H_{msl}) は、この順に小さくなることがわかった。また、同じ C_{60} ジベンジル付加体でも、1,2-付加体 (C_{2v} 対称) よりも対称性の低い1,4-付加体 (C_s 対称) の方が H_{msl} が小さいことがわかった。テトラベンジル C_{60} ($1,4,10,24-(C_6H_5CH_2)_4C_{60}$) ラジカルアニオンに由来する ESR スペクトルでは、2つの非等価なプロトンに由来する超微細構造が観測された。このように、アルキル基の付加により C_{60} の対称性が低下し、これに伴い ESR スペクトルのシグナルの線幅 (H_{msl}) は小さくなることがわかった。一方、フラレン機能化の基本は炭素-炭素結合形成反応であり、その代表的反応であるディールス・アルダー反応は、多くの場合、協奏的に進行する。 C_{60} の三重項励起状態はその電子受容性が著しく向上し、種々の電子供与体からの光電子移動反応が可能となる。フラレン類とダニシェフスキージエンとの熱的なディールス・アルダー反応が協奏的ではなく逐次的に進行することを初めて見出し、光ディールス・アルダー反応は光電子移動過程を経て進行することを見出した。

電荷移動錯体、電子移動を経るヒドリド移動反応機構

補酵素 NADH は 2 つの電子とヒドリド源として生体内で機能し、このヒドリド移動の反応機構についてはこれまでに活発に研究が行われてきた。この反応機構は単にヒドリド移動で進行するのか、あるいは電子-プロトン-電子 (= ヒドリドイオン) の順に移動して進行するのかといった 2 つの可能性が考えられる。そこで、NADH モデル化合物として 9-アルキル置換-10-メチル-9,10-ジヒドロアクリジン (AcrHR) を用いて、ヒドリド受容体であるパラベンゾキノン類やテトラシアノエチレン (TCNE) とのヒドリド移動反応において、速度論的解析から、NADH モデル化合物のヒドリド移動反応が、電荷移動 (CT) 錯体

の形成を経由し、電子、プロトン、電子の順に多段階で進行することを初めて明らかにした。その場合、NADHモデル化合物からDDQ等のヒドリド受容体へのヒドリド移動反応において、反応速度が温度が低いほど速い、すなわち負の温度効果があることを初めて見出した。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Karl M. Kadish , Xiang Gao , Eric Van Caemelbecke , Tomoyoshi Suenobu, Shunichi Fukuzumi

"Electrosynthesis and Structural Characterization of Two (C₆H₅CH₂)₄C₆₀ Isomers"

• *Journal of the American Chemical Society*, 122 (4), 563-570 (2000)(15 October 1999)

Kei Ohkudo , Shunichi Fukuzumi

"Photoalkylation of C₆₀ by Alkylcobalt (III)Complexes"

• *Inorganic Reaction Mechanism*, in press (2000). (1 November 1999)

Hideki Ohtsu , Yuichi Shimazaki , Akira Odani , Osamu Yamauchi , Wasuke Mori , Shinobu Itoh , Shunichi Fukuzumi

"Synthesis and Characterization of Imidazolate-Bridged Dinuclear Complexes as Active Site Models of Cu,Zn-SOD"

• *Journal of the American Chemical Society*, 122, in press (2000). (5 November 1999)

Ikuo Nakanishi ,Shunichi Fukuzumi ,Jean-Michel Barbe ,Roger Guillard ,Karl M. Kadish

"Base Control of Electron-Transfer Reactions of Manganese (III) Porphyrins"

• *European Journal of Inorganic Chemistry*, in press (2000). (10 November 1999)

Shunichi Fukuzumi , Tomoyoshi Suenobu , Xiang Gao , Karl M. Kadish

"Splitting of Degenerate Orbitals of Dibenzyl and Tetrabenzyl Adducts of C₆₀. ESR of the Radical Anions and the Rotation Barriers of Benzyl Groups"

• *The Journal of Physical Chemistry, A*, 104 (13), 2908-2913 (2000). (10 November 1999)

Shunichi Fukuzumi , Kei Ohkubo , Yoshihiro Tokuda , Tomoyoshi Suenobu

"Hydride Transfer from 9-Substituted 10-Methyl-9,10-dihydroacridines to Hydride Acceptors via Charge-Transfer Complexes and Sequential Electron-Proton-Electron Transfer. A Negative Temperature Dependence of the Rates"

• *Journal of the American Chemical Society*, 122 (18), 4286-4294 (2000). (22 November 1999)

Koichi Mikami , Shoji Matsumoto , Yasutaka Okubo , Mamoru Fujitsuka , Osamu Ito , Tomoyoshi Suenobu , Shunichi Fukuzumi

"Stepwise Bond Formation in Photochemical and Thermal Diels-Alder Reactions of C₆₀ with Danishefsky's Dienes"

• *Journal of the American Chemical Society*, 122 (10), 2236-2243 (2000). (18 December 1999)

Karl M. Kadish ,Xiang Gao ,Olga Gorelik ,Eric Van Caemelbecke ,Tomoyoshi Suenobu , Shunichi Fukuzumi

"Electrogeneration and Characterization of $(C_6H_5CH_2)_2C_{70}$ "

• *The Journal of Physical Chemistry, A*, 104 (13), 2902-2907 (2000). (28 December 1999)

Karl M.Kadish , Xiang Gao , Eric Van Caemelbecke , Tomoyoshi Suenobu , Shunichi Fukuzumi

"The Effect of Addition Pattern on the Electrochemical and Spectroscopic Properties of Neutral and Reduced 1,2-and 1,4- $(C_6H_5CH_2)_2C_{60}$ Isomers

• *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 (17), 3878-3883 (2000). (28 December 1999)

Shinobu Itoh , Masato Taniguchi , Shunichi Fukuzumi

"Catalytic Effect of Monovalent Cations on the Amine-Oxidation by Cofactor TTQ of Quinoprotein Amine Dehydrogenases"

• *Chemical Communications*,(5), 329-330 (2000). (7 January 2000)

Shunichi Fukuzumi

"Electron Transfer Chemistry of Metalloporphyrins and Related Metal Complexes"

• *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (4), 398-400 (2000). (8 January 2000)

Hiroshi Imahori , Yoshinobu Nishimura , Hiroyuki Norieda , Hironori Karita , Iwao Yamazaki , Yoshiteru Sakata , Shunichi Fukuzumi

"Photoinduced Energy Transfer in Mixed Self-Assembled Monolayers of Pyrene and Porphyrin"

• *Chemical Communications*,(8), 661-662 (2000). (15 January 2000)

Hiroshi Imahori , Nikolai V.Tkachenko , Visa Vehmanen , Koichi Tamaki, Helge Lemmetyinen , Yoshiteru Sakata , Shunichi Fukuzumi

"First Observation of Charge-Transfer Absorption and Emission in Porphyrin-Fullerene Dyads"

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted (22 February 2000)