

4. 生体に学ぶ電子移動の制御と応用（電子移動パラダイムと触媒制御）

大阪大学大学院工学研究科・CREST 福住俊一

1. 序論

電子移動パラダイムは光合成、呼吸鎖をはじめとして生命活動の根幹をなすものであり、電子移動過程の設計・制御は学術面のみならず応用面においても非常に重要である。本研究プロジェクトでは、電子移動を触媒を用いて精密制御するという新しい概念の基に、高効率かつ高選択性を有する新しい物質変換法及びエネルギー変換法を確立することを目的としている。ここでは電子移動触媒制御の基本概念と、それに基づく電子移動過程の精密制御とその応用に関するCRESTプロジェクトのこれまでの研究成果をまとめて紹介する。

2. 電子移動触媒制御の基本的概念¹⁾

電子移動を経由して反応が起こる場合は、光励起状態も含めて一般に強力な電子供与体および電子受容体の組み合わせに限られる。しかし、触媒を用いてその電子移動活性を向上させることができれば、電子移動を利用する化学反応の範囲を大幅に広げることが可能となる。実際、基質の一電子酸化還元体と相互作用し得る物質があれば、基質の酸化還元電位自体を制御することができる。例えば、電子供与体 (D) から電子受容体 (A) への電子移動において A⁻ と錯体を形成する金属イオンはその結合エネルギーに対応する分だけ

酸化電位を正側にシフトさせることができる。¹⁾ 従って電子移動の自由エネルギーを正から負へ変化させることも可能となり、それによって活性化自由エネルギーも低下することになる。また、結合した金属イオンが後続の反応ではずれる場合には触媒として機能する。

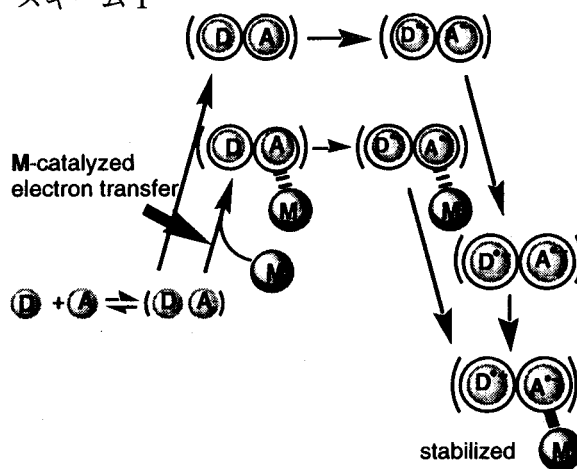
3. 金属イオンのルイス酸性の定量的評価

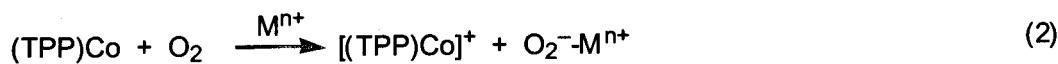
酸素飽和プロピオニトリル溶液にスカンジウムトリフラート (Sc(OTf)₃, OTf = OSO₂CF₃) および 1-ベンジル-1,4-ジヒドロ-4-ジニコチンアミドダイマー [(BNA)₂] を添加し、203 K において光照射を行うと、(BNA)₂ が一電子還元剤として作用し、スーパーオキシドイオン (O₂⁻) と Sc³⁺ の錯体の ESR が観測できる。²⁾ 溶液を 143 K で凍結させると Sc³⁺ の核スピン (I = 7/2) に由来する超微細構造を有する O₂⁻-Sc³⁺ 錯体の異方性 ESR スペクトルが観測される。この g_{zz} 値は 2.0304 と決定でき、g_{zz} 値は金属イオン (Mⁿ⁺) の種類によって顕著に変化する。³⁾ O₂⁻-Mⁿ⁺ 錯体の g_{zz} 値は Mⁿ⁺ の結合によって縮重軌道の分裂幅 (ΔE) が大きくなるほど小さくなる (式 (1))。スピン・軌道結合定数 λ の値はわかっているので、式 (1) を用いて g_{zz} 値から ΔE の値を決定することができる。

$$g_{zz} = g_e + 2 \sqrt{\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta E^2}} \quad (1)$$

一方、MeCN 中、(TPP)Co と酸素は反応しないが、金属イオンを添加すると、(TPP)Co から酸素へ電子移動反応が進行する (式 (2))。³⁾ (TPP)Co の減少は一次の速度式に従い一次反応速度定数

スキーム 1





は酸素濃度および金属イオン濃度に比例して増大する。 $O_2^{\cdot-}$ は、金属イオンと錯体を形成して安定化するために酸素の電子移動還元反応が加速される。得られた二次反応速度定数を金属イオン濃度で割った電子移動触媒反応速度定数の対数 ($\log k_{cat}$) と ΔE は良好な直線関係を示す (Fig. 1)。酸素の代わりに *p*-ベンゾキノン (Q) を用いた場合も (TPP)Co から Q への電子移動が進行し、 $\log k_{cat}$ と ΔE は良好な直線関係を示す (Fig. 1)。その傾きは酸素の場合とほぼ一致する。これらの結果より、金属イオンをルイス触媒とする電子移動反応において、金属イオンの触媒活性の違いは生成する電子受容体ラジカルアニオン種と金属イオンとの結合の強さに由来することが実験的に初めて検証できた。また、 ΔE は金属イオンのルイス酸性度の定量的指標となりうることが示された。³⁾ 金属イオンの中では Sc^{3+} が最も活性なものとなっている。

4. 金属イオンの電子移動触媒作用

上記のように酸素分子の活性化には $O_2^{\cdot-}$ -金属錯体の形成が重要な役割を果たしている。生体内では危険な $O_2^{\cdot-}$ はスーパーオキシド不均一化酵素 (SOD) により消去される。この仕組みを解明するため、Cu,Zn-SOD と同じくイミダゾレート架橋し、かつ配位サイトを有するスーパーオキシド不均一化酵素 (SOD) のモデル錯体 $[CuZn(bdpi)(CH_3CN)_2](ClO_4)_3 \cdot 2CH_3CN$ (Hbdpi = 4,5-bis{di(2-pyridylmethyl)-aminomethyl}imidazole) を合成した。⁴⁾ このモデル錯体はこれまで報告されたものの中で最高の SOD 活性を示した。⁴⁾ SOD 触媒機構では、 $O_2^{\cdot-}$ の酸化と還元をいかに活性化できるかが不明であったが、SOD 触媒サイクル (スキーム 2) において Zn(II) イオンは Cu(II) イオンの還元電位を正側にシフトさせることにより $O_2^{\cdot-}$ の酸化を活性化し、一方 $O_2^{\cdot-}$ と錯体を形成することにより、 $O_2^{\cdot-}$ の還元を活性化することがわかった。^{5, 6)} このように電子移動触媒サイクルにおける Zn(II) イオンの重要な役割を初めて明らかにすることができた。また、セミキノンラジカルアニオンの不均化反応においても、Zn(II) イオンが重要な

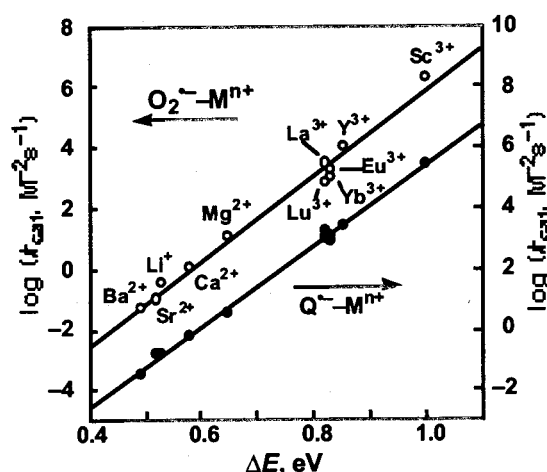
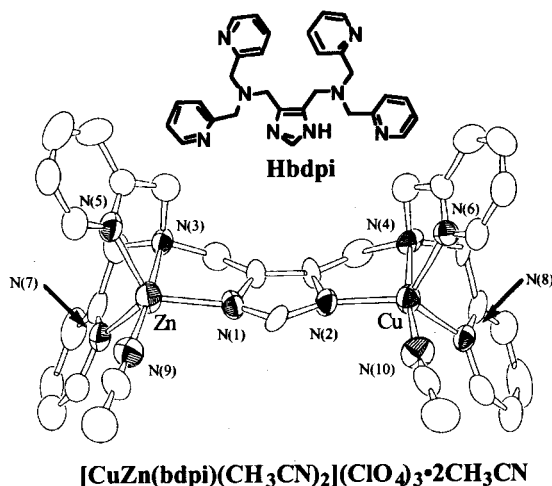
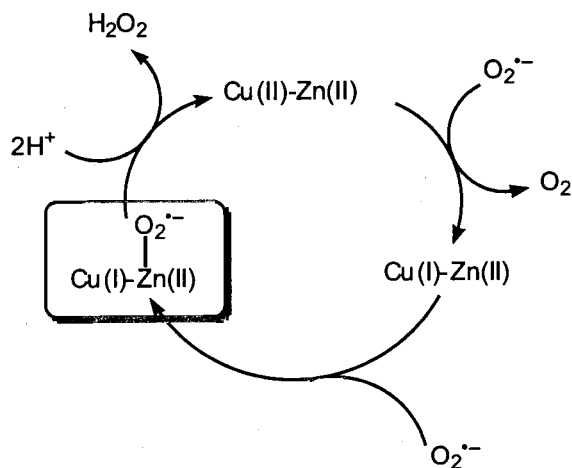


Fig. 1. Plots of $\log k_{cat}$ vs ΔE in M^{n+} -catalyzed electron transfer from (TPP)Co to O_2 (○) and *p*-benzoquinone (●).



スキーム 2



役割を果たすことがわかった。⁵⁾

単核の銅(I)錯体を用いると、銅(I)錯体から酸素への内圏型電子移動によりスーパーオキシド銅(II)錯体が生成し、スーパーオキシドイオンは銅(II)イオンに結合することにより、さらに還元されやすくなるため銅(I)錯体が2分子関与して $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -ペルオキシ二核銅錯体が生成する。配位子が2座配位子の場合はさらに銅(II)から酸素への内圏型電子移動が起こり、ビス μ -オキシ二核銅錯体が生成する。これらの酸素活性種金属錯体を用いた種々の酸化反応機構を明らかにした。⁷⁻¹¹⁾

金属イオンは生体内の酸化還元系補酵素の酸化還元反応の活性化にも重要な役割を果たしている。特にジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH)は、生体内の電子伝達を司る重要な補酵素で、アルコール脱水素酵素では活性中心の近傍に Zn^{2+} イオンが存在することがわかっている。また、NADHモデル化合物からキノン類へのヒドリド移動反応は電子移動、プロトン移動、電子移動を経て進行することがわかっている。^{1,2)} NADHモデル化合物として1-ベンジル-4-*t*-ブチル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(*t*-BuBNAH)を用いると、*p*-ベンゾキノン(Q)との反応は

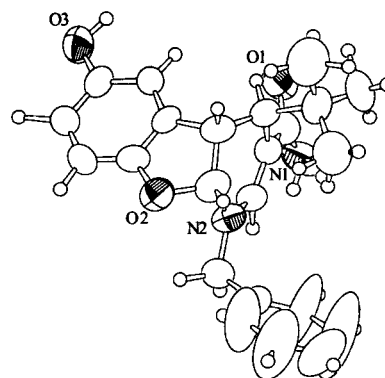
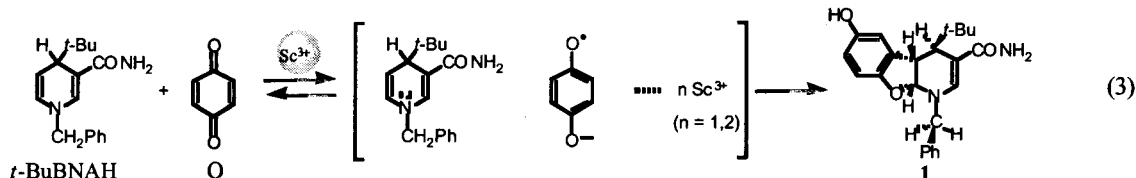


Fig. 2. ORTEP drawing of 1.

全く進行しないが、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加すると*t*-BuBNAHとQとの[2+3]環化付加体(1)が定量的に得られることがわかった(Fig. 2)。¹³⁾ Sc^{3+} 以外の金属イオンを用いた場合の生成物は環化付加体だけではなく BNA^+ および $t\text{BuBNA}^+$ が生成する。Qへの電子移動反応における金属イオンの触媒作用との比較から、本環化付加反応では*t*-BuBNAHからQへの電子移動を経て進行することがわかった(式(3))。¹³⁾ 金属イオンは、生成したセミキノンラジカルアニオンと1:1および1:2錯体を形成して安定化することで、電子移動反応を活性化する。ルイス酸性の強い Sc^{3+} を用いた場合には、これらがラジカルカップリングし、C-O結合を形成することで環化付加反応が進行する(式(3))。



しかし、ルイス酸性の弱い金属イオンを用いた場合には、この錯体の塩基性は強まり、 $t\text{BuBNAH}^+$ から H^+ が移動し、 BNA^+ が生成する反応が同時に進行する。このように金属イオンのルイス酸性の違いにより、電子移動過程の反応性を制御できるだけでなく、後続の反応過程も制御できることがわかった。

また、 Sc^{3+} を用いると比較的弱い電子受容体である*p*-ベンゾキノン類によりフラレーンおよびその誘導体を光電子移動酸化することが可能となることを見出し、種々のフラレーン類のラジカルカチオン種の生成、検出に成功した。¹⁴⁾

一方、補酵素PQQ(ピロロキノリンキノン)のPQQモデル化合物は Ca^{2+} と結合することにより、その還元電位は0.57Vも正側にシフトし、その電子受容力が顕著に向上する。¹⁵⁾ Ca^{2+} が存在すると非酵素系でもPQQモデル化合物を用いてメタノールの酸化反応が効率良く進行する。¹⁶⁾ TTQ(トリプトファントリプトフィルキノン)モデル化合物においても同様に金属イオンが結合することによりその酸化活性が顕著に向上する。¹⁷⁾ また、フェノキシルラジカル種も金属イオンと結

合することによりその酸化活性が向上することがわかった。¹⁸⁾

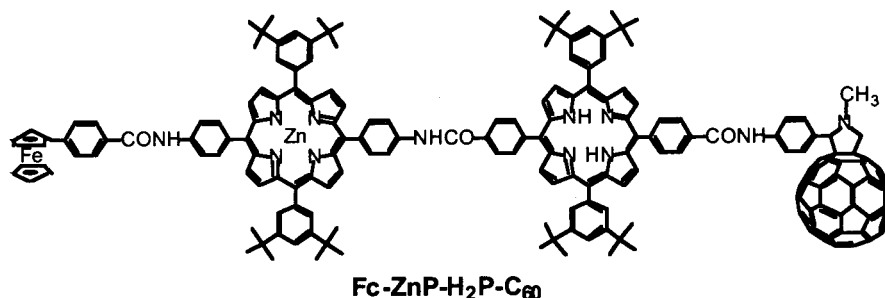
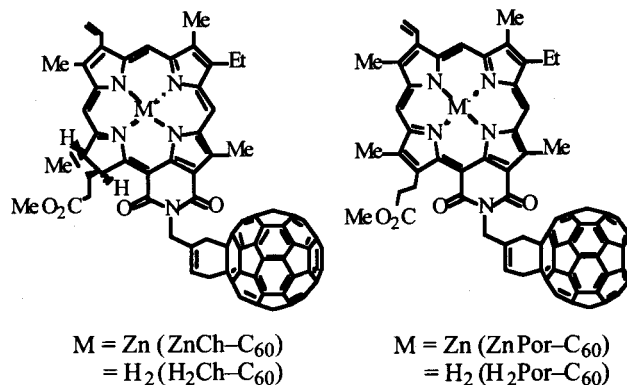
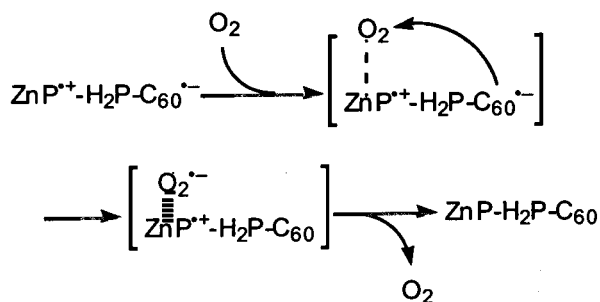
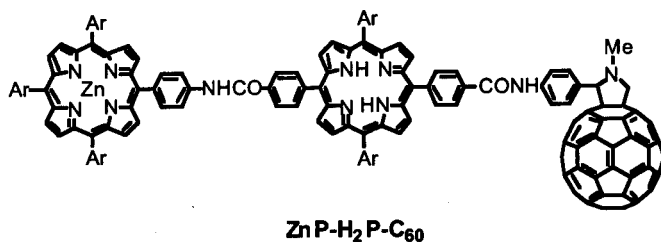
5. 酸素分子の触媒効果と光合成モデル

酸素分子は通常酸化剤として機能し、触媒として機能する例はこれまで知られていない。しかし、最近我々は人工光合成モデルとして亜鉛ポルフィリン-フラーレン連結分子 ($\text{ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$ など)¹⁹⁾ の光電荷分離後の逆電子移動過程において、酸素が触媒として機能することを見いだした。²⁰⁾ フェロセン (Fc) を電子供与体として連結した Fc-ZnP-C_{60} においては、 C_{60}^- から Fc^+ への逆電子移動において酸素分子は全く影響を及ぼさない。従って、 O_2^- と ZnP^{+} とが錯体を形成することにより逆電子移動過程が加速され、酸素が触媒として機能することがわかった (スキーム 3)。²⁰⁾

フラーレンは電子移動に伴う再配向エネルギーが小さいため、光合成類似の光電荷分離系を人工的に構築するのに適した構成分子である。亜鉛クロリン-フラーレン連結分子 (ZnCh-C_{60} , $\text{H}_2\text{Ch-C}_{60}$) および対応する亜鉛ポルフィリン-フラーレン連結分子 (ZnPor-C_{60} , $\text{H}_2\text{Por-C}_{60}$) についてその電荷分離状態の寿命を比較

すると、 ZnCh-C_{60} において $110 \mu\text{s}$ という 2 分子連結系ではこれまで報告されている中で最も長寿命の電荷分離状態が得られた。²¹⁾ さらに 4 分子系 ($\text{Fc-ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$) では、 0.38 秒という光合成反応中心の寿命に匹敵する長寿命の電荷分離状態を達成することに成功した。²²⁾

スキーム 3



このような人工光合成モデル分子はアンテナ分子とともに金電極に自己集合させることにより、太陽電池として機能し、高効率な光電変換システムを構築することができた。^{23, 24)}

6. 光電子移動触媒制御

基底状態だけでなく励起状態の電子移動過程も触媒により制御することができる。励起状態は

一般に寿命が短いため、励起状態が関与する反応をさらに加速する触媒を見出すことは困難であると考えられていた。しかし、上述のように基底状態の電子移動反応については、触媒との相互作用により電子移動の自由エネルギー変化 ΔG^0 自体を正から負へ大幅に変えることができ、その場合には従来不可能であった組み合わせの電子移動反応が可能となる。また、励起状態についても金属イオン触媒との相互作用によりそのスピン状態および電子移動反応性を顕著に変化させることが可能となる。¹⁾

一般にカルボニル化合物の最低励起状態は三重項で蛍光は出ないが、金属イオンと錯体を形成することにより最低励起状態は一重項に変化し、蛍光を発するようになる。²⁵⁾ 例えば、アセトニトリル中、1-あるいは2-ナフトアルデヒドは Mg^{2+} と錯体を形成し、その吸収帯を励起すると、440 nmに発光極大を有する強い蛍光を発する。²⁵⁾ この場合、錯体形成による最低励起状態の三重項から一重項へ完全にスピン変換が起こる。ルイス酸はカルボニル化合物の非結合軌道の孤立電子対と相互作用するため、 n, π^* 励起状態のエネルギーが上がり、 π, π^* 一重項励起状態が最低励起状態になる。²⁵⁾

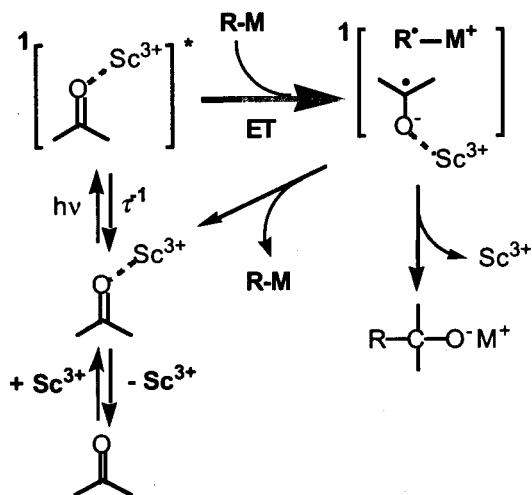
2-ナフトアルデヒドの三重項励起状態の還元電位は0.9Vであり、この励起三重項へ電子移動が可能で有機ケイ素化合物はケテンシリルアセタールのような比較的強い電子供与体であるものに限られる。しかし、励起一重項 Mg^{2+} 錯体の還元電位は1.9Vとなり、その電子受容力は飛躍的に増大する。²⁵⁾ その結果、ベンジルシランのように比較的高い酸化電位(1.38V)を有するものでも光電子移動反応が可能となる。実際、ベンジルシランと2-ナフトアルデヒドとの光反応は全く進行しないが、 Mg^{2+} が存在すると効率良く光電子移動を経由する反応が進行し、ベンジル付加体が得られる。

他のカルボニル化合物においても同様に金属イオンとの錯形成によりその最低励起状態のスピン状態が三重項から一重項に変化し、その電子受容能が大幅に増大する。²⁵⁾ 金属イオンの中では Sc^{3+} が最も触媒効果大きい。一般に有機金属化合物(R-M)は一電子酸化されると金属-炭素結合が開裂して炭素中心ラジカルが生成するので、種々のR-Mからカルボニル化合物- Sc^{3+} 励起一重項錯体への電子移動を経由した炭素-炭素結合生成反応(スキーム4)が可能となる。²⁵⁾ また、溶媒の極性を制御することにより、逆電子移動を抑えて反応の効率および選択性を向上させることができる。²⁶⁾

7. おわりに

以上、金属イオン触媒により補酵素および基質の酸化還元電位を制御することができること、その場合これまで電子移動が不可能であった組み合わせでも電子移動が可能になり、化学反応における電子移動の適用範囲が飛躍的に広がることを示した。また、触媒の活性は金属の種類だけではなく、配位子によっても制御することができる。その場合活性の制御のみならず、立体選択性の制御も可能である。¹⁾ 電子移動反応は通常の極性反応とその反応性が異なり、また選択性も異なる場合があるので、新しい物質変換手法としてこれからの発展が大いに期待される。

スキーム4



文献

- 1) a) S. Fukuzumi, in "Electron Transfer in Chemistry," ed by V. Balzani, Wiley-VCH, Weinheim (2001), Vol. 4, pp. 3-59. b) S. Fukuzumi, S. Itoh, "Advances in Photochemistry," ed by D. C. Neckers et al., Wiley, New York (1998), Vol. 25, pp. 107-172.
- 2) S. Fukuzumi, M. Patz, T. Suenobu, Y. Kuwahara, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1605 (1999).
- 3) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Eur. J.*, **6**, 4532 (2000).
- 4) H. Ohtsu, Y. Shimazaki, A. Odani, O. Yamauchi, W. Mori, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5733 (2000).
- 5) H. Ohtsu, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4537 (2000).
- 6) H. Ohtsu, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **7**, in press (2001).
- 7) S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P. L. Holland, W. B. Tolman, L. Que, Jr., S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 259 (2000).
- 8) S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
- 9) M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6203 (2001).
- 10) S. Itoh, M. Nakagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4087 (2001).
- 11) S. Itoh, H. Bando, M. Nakagawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, K. D. Karlin, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, in press (2001).
- 12) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Y. Tokuda, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4286 (2000).
- 13) S. Fukuzumi, Y. Fujii, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, in press (2001).
- 14) S. Fukuzumi, H. Mori, H. Imahori, T. Suenobu, Y. Araki, O. Ito, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, in press (2001).
- 15) S. Itoh, H. Kawakami, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7271 (1998).
- 16) S. Itoh, H. Kawakami, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 439 (1997).
- 17) S. Itoh, M. Taniguchi, N. Takada, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12087 (2000).
- 18) S. Itoh, H. Kumei, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2165 (2001).
- 19) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607 (2001).
- 20) S. Fukuzumi, H. Imahori, H. Yamada, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2571 (2001).
- 21) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
- 22) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, G. Zheng, Y. Chen, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, in press (2001).
- 23) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 100 (2001).
- 24) H. Imahori, M. Arimura, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 335 (2001).
- 25) S. Fukuzumi, N. Satoh, T. Okamoto, K. Yasui, T. Suenobu, Y. Seko, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7756 (2001).
- 26) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, K. Kato, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8459 (2001).