

効率的電子伝達システムの構築を目指して



研究ノート

平尾俊一*

Construction of Efficient Electron-Transfer Systems

Key Words : Redox, Radical, Oxygenation, Mediator, Synthetic Metal Catalyst

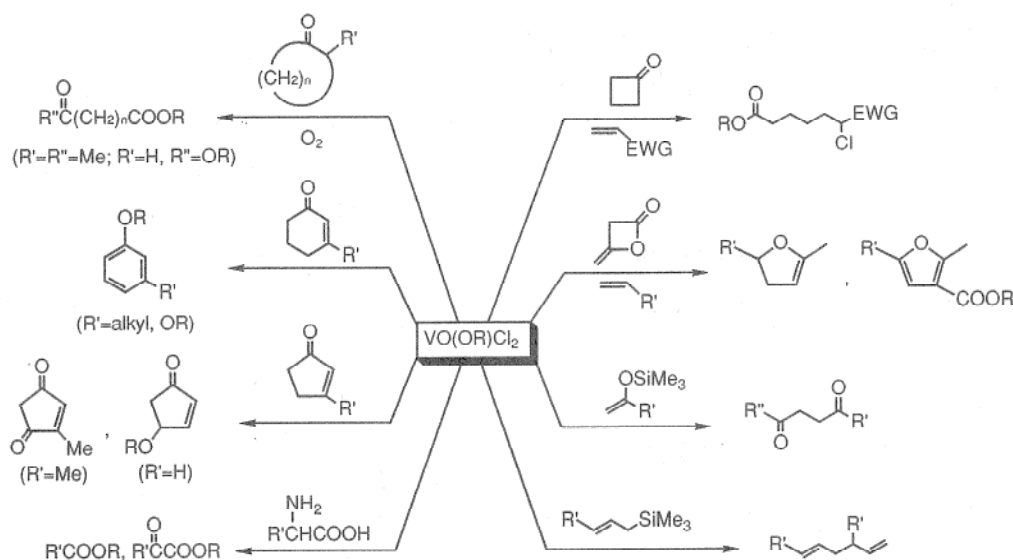
1. はじめに

生体系に見られるようなレドックスに基づく円滑な電子伝達系は、機能分子材料の設計、有機化学における有用な合成手法の開発においても必須である。有機金属錯体が介在する酸化還元触媒反応では、一般に二電子移動が関与し、一電子移動過程はラジカル反応において重要である。このノートでは、合成化学における電子

伝達の効率化に関して、従来にない方法論に基づいた基礎的知見が得られたので、その概要について述べる。

2. 一電子レドックス系

ラジカルが関与する反応において高選択性を発現できるようになり、その生成法にバリエーションが望まれている。遷移金属錯体の一電子レドックス過程も有効だが、系に制約がある場



合が多かった。

前周期遷移金属であるバナジウムは人体に見られる生体必須元素で、ホヤ血球細胞での濃縮、酵素(ニトロゲナーゼ、ハロペルオキシダーゼ)などにおけるレドックスにも関与している。また、抗腫瘍剤、糖尿病治療薬、高血圧との関連でも注目を浴びている。形式的に+5価から

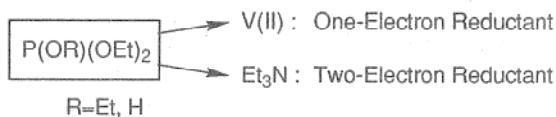


*Toshikazu HIRAO
1949年9月21日生
昭和53年京都大学大学院工学研究
科合成化学専攻博士課程修了
現在、大阪大学工学部応用精密化学
学科、助教授、工学博士、有機合
成化学
TEL 06-877-5111(内線 4342)

一3価の酸化状態で存在する。一電子レドックスが容易で、酸化還元反応において特性が与えられると考えられる。しかし、反応は無機バナジウム化合物を用い、水溶液中で行なわれるのが一般的で、合成化学的価値は高くないとされてきた。五価のオキソバナジウムVO(OR)Cl₂は有機溶媒中において、一電子酸化能力を有するルイス酸として機能することが判明した。

カルボニル化合物の酸化的官能基変換法（触媒的環開裂酸素化、脱水素芳香族化、アリル位酸素官能基導入、アミノ酸の脱炭酸酸化など）とともに、高歪カルボニル化合物の一電子酸化環開裂では、フロンティア電子理論に基づく相互作用より予想される選択的炭素-炭素結合形成法を見出した。酸化的脱ケイ素化法も明らかにし、酸化還元電位の微妙な違いによる基質選択的なラジカル生成を可能にした。いずれの反応でも酸化に伴って溶液の色が変化するので、容易に結果が推察できる。

還元システムに関しては、低酸化状態のバナジウムとホスファイトとの特異的相互作用により一電子還元能力が発現できた。立体選択的な脱ハロゲン化反応が誘起され、バナジウムに関して触媒的レドックスサイクルも構築される。ホスファイト-アミン複合系による二電子還元反応と相補的である。

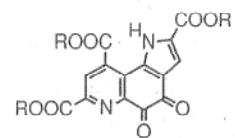
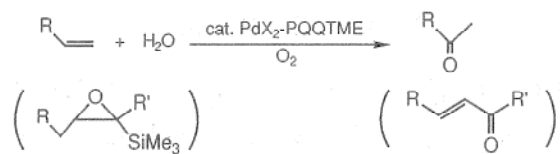
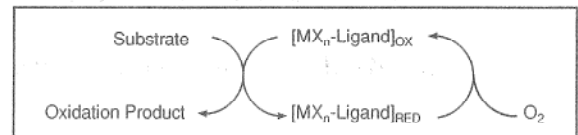


3. 二電子レドックス触媒系

遷移金属錯体による酸化反応において、分子状酸素によるレドックス系だけでは触媒サイクルを形成するには必ずしも充分でなく、助触媒の導入が必要であることも多い。

オルトキノン骨格を有する酸化脱水素酵素の補酵素PQQの可逆的レドックス過程に着目するとともに、配位機能を考慮することで、従来にない効率的な電子伝達系を構築できることが判明した。パラジウム塩とPQQのトリメチルエステル誘導体(PQQTME)の複合系触媒は、

酸素雰囲気下、Wacker反応や α, β -エポキシシランの立体選択的な酸化的環開裂反応に有効であった。PQQTMEが単に電子伝達メディエーターとして作用するのではなく、配位子として中心金属のレドックスに関与した新規なシステムと考えられる。同様な機能を有する配位性キノン類縁体の設計に基づく研究が展開できる。

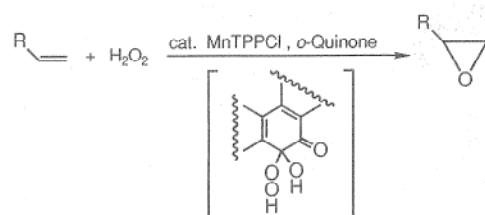
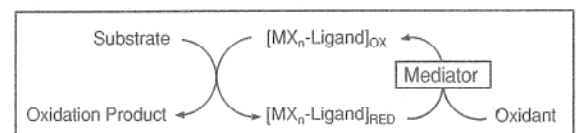


R=H: PQQ (coenzyme)
R=Me: PQQTME

4. オキシゲナーゼ系

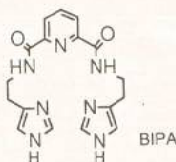
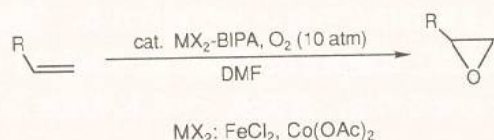
モノオキシゲナーゼであるシトクロムP-450による酸素化反応は生体内酸化および代謝として興味深く、機構解明のためモデル系で詳細な検討がなされている。

Mn(III) ポルフィリン錯体-過酸化水素系によるオレフィンのエポキシ化反応では、オルトキノンが効率的なレドックスメディエーターとして作用することが明らかとなった。PQQTMEも有効であり、キノンの過酸化水素付加体が関与していると推測される。

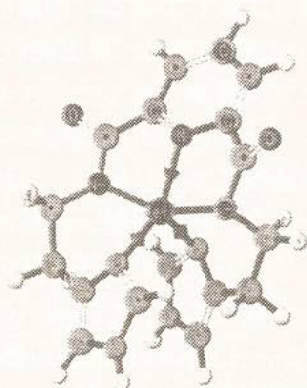


PQQTME還元体の分子状酸素による再酸化過程においても、この付加体が介在するので、生化学的に興味を持たれる。酸素雰囲気下、還元系を共存させれば、このプロセスで生成する付加体または過酸化水素を酸化サイクルに導入し、新たなシステムを構築できるのではないかと思われる。

ポルフィリン環は必ずしも合成化学的に適した配位子ではないため、非ヘム系による酸素化反応も検討されている。配位子と中心金属の有効な相互作用に基づき、如何に効率的な触媒システムを組み立てるかが問題である。Podand型複素環系多座配位子BIPAと鉄(II)から構成される複合系触媒では、還元剤を用いることなく分子状酸素によるオレフィンの触媒的エポキシ化反応が進行することを見出した。電子伝達系より二電子供与を必要とするモノオキシゲナーゼとは異なる反応機構が推察される。



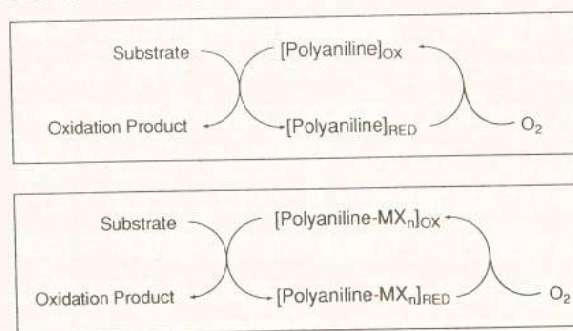
錯体の単離同定には至っていないが、BIPAの四つの窒素が鉄を含むほぼ平面に位置し、もう一つのイミダゾールが酸素化に必要である軸配位子として分子内で機能する構造が分子軌道計算より示唆される。自由度の高い非環状配位子で多座配位により、酸素化に適した触媒が形成できたと考えられる。



5. 合成金属触媒

共役系高分子は導電性機能材料として重要であるが、一電子移動に基づくレドックスが可能であるため、酸化触媒システムに応用できると考えられる。実際、以下に示すような合成金属触媒という概念が創出された。

ポリアニリンは酸素雰囲気下、可逆的なレドックスサイクルに基づいたアミンやアミノ酸の脱水素酸化反応を触媒した。塩化銅や塩化鉄でドーピングすれば、アルコールの酸化にも適用される。共役主鎖に遷移金属塩が配位したクラスター型複合系触媒が酸化機能発現に重要な役割を果たしていると示唆される。



6. おわりに

以上、酸化還元反応のためのシステム構築に関し最近の結果を述べた。電子伝達系効率化の合目的因子として、ルイス酸性を有する一電子酸化剤、複合系一電子還元剤、レドックス機能を有する配位子、レドックスメディエーター、非環状複素環系多座配位子、合成金属触媒を導入した。従来にない概念に基づく、より効率的な電子伝達系が、今後さらに機能材料の分野を含め開発されるものと期待される。

文 献

- 1) T. Hirao, T. Fujii, S. -i. Miyata, and Y. Ohshiro, *J. Org. Chem.*, **56**, 2264 (1991) and references cited therein.
- 2) T. Hirao and Y. Ohshiro, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **50**, 997 (1992).
- 3) T. Hirao, M. Higuchi, I. Ikeda, Y. Ohshiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.