

電子移動パラダイム



福住 俊一*

Electron Transfer Paradigm

Key Words : Electron Transfer, Catalysis

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. 我々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に関する研究を行なっている. 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これまでの研究成果の一部を紹介する.

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スコープ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

ギーを正から負へ変化させることも可能となり, それに従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有効に機能する.

3. 金属イオンのルイス酸性の定量的評価

スーパーオキシドイオン(O₂⁻)は種々の金属イオン(Mⁿ⁺)と錯体を形成し, その錯体のESRが観測できる.²⁾このO₂⁻-Mⁿ⁺錯体のg_{zz}値から錯体の結合エネルギー(ΔE)を評価することができる. O₂⁻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. その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).³⁾酸素の代わりにp-ベンゾキノン(Q)を用いた場合もlog k_{cat}とΔEは良好な直線関係を示す(Fig. 1).³⁾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酸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

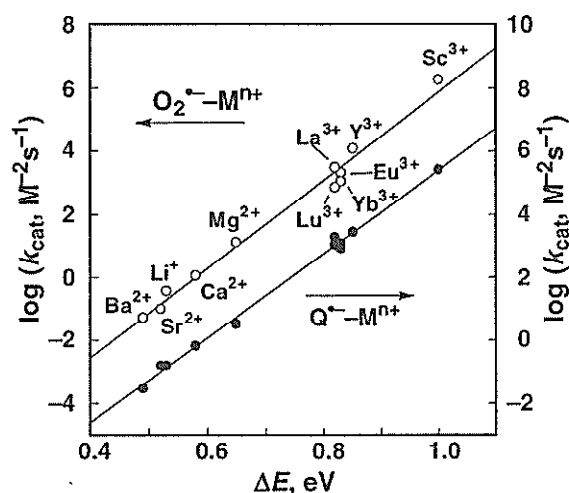


Fig. 1 Plots of $\log k_{\text{cat}}$ vs ΔE in M^{n+} -catalyzed electron transfer from (TPP) Co to O_2 (○) and *p*-benzoquinone (●).



* Shunichi FUKUZUMI
1950年1月生
1978年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了
現在, 大阪大学大学院・工学研究科・物質・生命工学専攻, 教授, 工学博士, 電子移動化学
TEL 06-6879-7368
FAX 06-6879-7370
E-Mail fukuzumi@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

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^- 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^- 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^- の酸化と還元の両方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^- の酸化を活性化し、一方 O_2^- と錯体を形成することにより、 O_2^- の還元を活性化すること

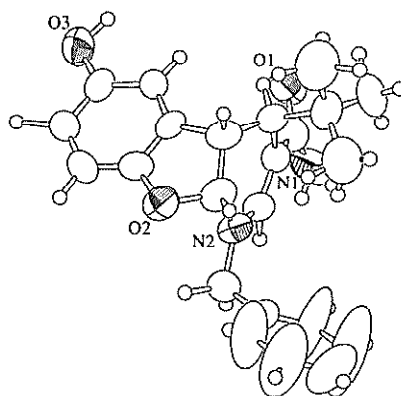
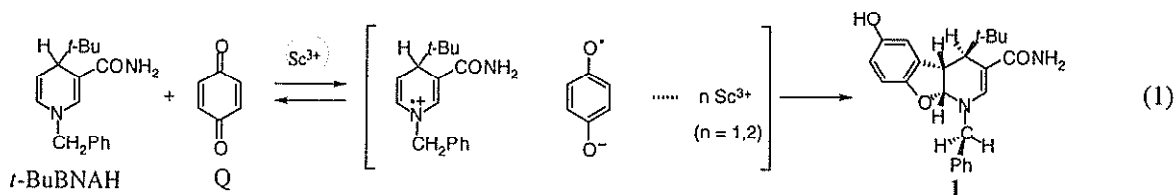
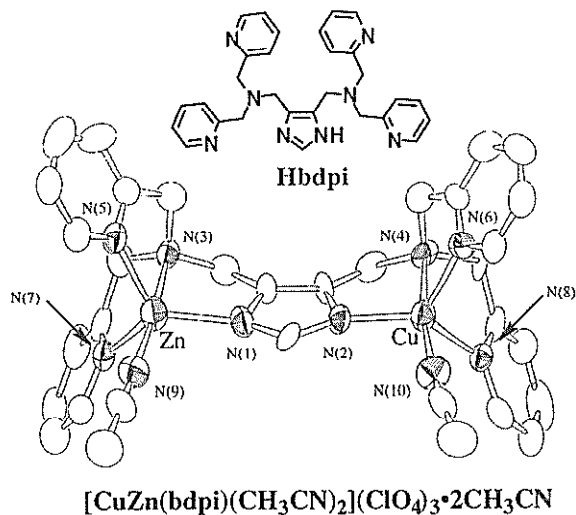


Fig. 2 ORTEP drawing of 1.

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。

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。⁷⁾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)との反応は全く進行しないが、 $Sc(OTf)_3$ 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)。⁸⁾ 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*-BuBNAH⁺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(1))。⁸⁾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。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、種々のフラレン類のラジカルカチオン種の生成、検出に成功した。⁹⁾

5. 光電子移動触媒制御

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_{et}^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。^{10, 11)}

6. おわりに

以上、金属イオン触媒により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。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。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。また、現在光合成反応中心モデル^{12, 13)}と組み合わせることにより新しいエネルギー変換手法の開発も行なっている。

文 献

- 1) a) S. Fukuzumi, in "Electron Transfer in Chemistry," ed by V. Balzani, Wiley-VCH, Weinheim(2001), Vol.4, pp.3-67.
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, 4947 (2001).
- 7) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Y. Tokuda, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4286 (2000).
- 8) S. Fukuzumi, Y. Fujii, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 10191(2001).
- 9) S. Fukuzumi, H. Mori, H. Imahori, T. Suenobu, Y. Araki, O. Ito, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12458(2001).
- 10) S. Fukuzumi, N. Satoh, T. Okamoto, K. Yasui, T. Suenobu, Y. Seko, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7756(2001).
- 11) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, K. Kato, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8459(2001).
- 12) S. Fukuzumi, H. Imahori, H. Yamada, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2571 (2001).
- 13) 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, 10676(2001).