

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成7年度採択研究代表者

土田 英俊

(早稲田大学理工学部 教授)

## 「オキシジェニクス (高分子錯体)」

### 1. 研究実施の概要

高分子錯体が構築する極微小特異空間を利用した電子過程制御に関する基礎研究で、一段階多電子移動生起を利用する「錯体部の配位活性制御と革新的化学反応の構築」を研究課題とする。標題の由来は酸素分子 ( $O_2$ ) が関与する展開を出発点としていることに由る。

本第3年次報告は前年度成果を承け、1) 斬新な分子変換法の確立とその具体化 ( $\mu$ -dioxo 錯体の電子過程の特徴と分子活性化、多核錯体系の電子構造と架橋配位子の開裂活性化、スルホニウム基を利用するエネルギー素子)、2) 酸素の配位 dynamics と濃縮輸送 (共集合体: co-assembly) と機能の相関、高分子化集合体の特徴、分子集合が形成する微小空間場における電子過程、固相系での酸素促進輸送) についての成果のまとめを報告する。

### 2. 研究実施内容

#### 2-1 斬新な分子変換法の確立とその具体化

##### a. $\mu$ -dioxo 錯体の電子過程の特徴と分子活性化

$\mu$ -dioxo 錯体形成を契機として生起する酸素開裂を利用する方法が漸く確立できたので、本年度はこれを酸素の4電子還元触媒に応用し、単に溶存種の  $\mu$ -dioxo 錯体形成のみならず、修飾電極の固相界面を利用した配位酸素の開裂過程に踏み込んだ普遍的反応系として、これを具体化した。従来は Schiff 塩基、ポルフィリンなどの大環状配位子に限定した錯体種を対象として来たが、これを広く二座配位子 (アセチルアセトン、ピピリジン、フェナントロリンなど) に拡張、 $\mu$ -dioxo 形成に続く活性化過程の詳細追究から、酸素4電子還元を誘導する反応機構を確定した。

##### b. 多核錯体系の電子構造と架橋配位子の開裂活性化

多核錯体系を採用して初めて多電子移動生起が可能となったので、例えば NO、CO など ( $O_2$  以外の架橋配位子) についても、還元開裂を期待したヘテロ複核錯体での一段階多電子移動による活性化を検討、これを新分子種創製に繋ぐ方法の展開を開始した。

具体的には、ヘテロ二原子分子の架橋配位が期待できる錯体として、 $[(\text{tpp})\text{FeO}(\text{Cr}-(\text{tpp}))]$  を合成し結晶構造を解明、単核モデル錯体との構造比較から  $\mu$ -oxo 複核形成に伴う電子移動過程を解明した。また、3電子以上の一段階多電子移動系の構築を目的として、3核以上の多核錯体 ( $\mu$ -oxo マンガン多核錯体： $[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}]_n$ ,  $[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OAc}]_n$ 、フェロセン3核錯体： $[\{\text{Fc}(\text{dtc})\}_3\text{Ni}^{\text{IV}}][\text{BF}_4]$ 、バナジウム10核錯体： $[(\text{O}=\text{V})_{10}(\mu_2\text{-O})_9(\mu_3\text{-O})_3(\text{acac})_6]$ ) を合成、結晶構造を明らかにした。後者では、5価バナジウム10原子の錯体が有機溶媒に可溶、サイクリックボルタメトリーは可逆的な一段階10電子移動の生起を確認できた事実は特筆すべき成果である。

#### c. スルホニオ基の親電子反応を利用するポリオニウムの展開

スルホニオ基の親電子反応を利用した平面共役型ポリヘテロアセンの合成を実施。先ず長鎖構築を目的として、フェノチアジンスルホニウム塩を合成。プロモベンゼン誘導体とアニリン誘導体のカップリング反応において、BINAP 配位子の利用により、2-メチルスルフィニルジフェニルアミンが得られた。過酸化水素/酢酸を酸化剤に用い、スルフィニル化は定量的進行を認めた。スルホキシド基の環化は80℃トリフルオロメタンスルホン酸中で、メチルヒドロキシスルホニウムの芳香族置換反応が定量的に進行、S-メチルフェノチアジンスルホニウムトリフレートが生成した。本反応を1,3-ジブromo-4,6-ビスメチルチオベンゼンと*m*-フェニレンジアミンの重合に展開、酸化反応を経て側鎖にメチルスルホキシド基を有するポリアニリン (Mw : 6200, Mn : 2100) を収率 93% で得た。スルホキシド基の環化はトリフルオロメタンスルホン酸中 80℃で定量的に進行、イミノ基とスルホニオ基により連結された黒色粉末のポリヘテロアセンが生成した。電子吸収分光において吸収端が 500nm 付近まで拡大しており、スルホニオアセン形成による平面構造は  $\pi$  共役系の拡大からも明らかとなった。

#### d. スルホニウムを利用するエネルギー素子

スルホニオ基の重合反応をポリチオフェニレンスルホン酸 (PTPS) の合成に展開、これとポリオキシエチレン (POE) の複合膜が、高温下でも高いプロトン伝導を保持することを見出した。ポリスルホニウム塩を硫酸中  $\text{SO}_3$  と反応させ、PTPS を合成した。PTPS を POE と複合させた非水膜では、150℃以上でも伝導度低下を認めず高い値 ( $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ ) が保持される。

伝導度の温度依存について重水素化 PTPS 試料 (PTPS-D) との比較測定より、伝導キャリアはプロトンであると想定される。含水膜は従来、水によるスルホン酸基の解離によるヒドロニウムイオンの移動となるのに対し、PTPS/POE 複合膜では POE エーテル酸素によるスルホン酸基解離の促進に基づき、プロトン単独で移動する機構が明らかとなった。

## 2-2 酸素の配位 dynamics と濃縮輸送

### a. 自己集合体 (homo-assembly) と共集合体 (co-assembly) の構造と機能

イミダゾリルアルキル基を共有結合で導入したりピドポルフィリン錯体が、水中で自己組織化して形成する紐状繊維 (幅: 10nm) や、アルブミンに包接されて得られる複合体について、その組織構造と酸素配位特性の相関が明らかにされた。例えばリドポルフィリン繊維の中心は、ポルフィリンの環状構造が連結した中空管 (直径: 2.8nm) から構成されている。中心部は疎水雰囲気であり、酸素の吹込みに伴い速やかに酸素錯体を与える ( $\tau_{1/2}$ : 約 4 hr (25°C))。繊維構造の形成が、酸素錯体の安定度に大きく影響している事実が明らかにされた。また、アルブミン-ヘム複合体 (ヘム 8 分子) の酸素結合速度定数 ( $k_{on}$ ) には結合サイトの違いにより 4 倍の差があり、これは微小な分子環境の相違によると考える。

### b. 高分子化集合体の特徴

分子集合体を架橋した高分子量体の特徴を、物性値と相関させた機能観測から明らかにした。ヒト血清アルブミンのシステイン残基 (Cys34) をビスマレイミドヘキサンの架橋した構造明確なアルブミン二量体を合成、これにはリドヘム 16 分子が包接される。この二量体系はヒト血液の 1.3 倍量の酸素を濃縮、輸送できる。また、ヒトヘモグロビンをグルタルアルデヒドを架橋した多量体、あるいは多糖や POE を表面に結合させた高分子量体について、その分子構造と溶液物性 (粘度、膠質浸透圧)、酸素輸送挙動が明らかにされた。

### c. 分子集合が形成する微小空間場における電子過程

錯体部中心金属の酸化還元は、配位子-金属間の電荷移動吸収 (LMCT) 帯に同調させた光照射により可能となる。リドヘミンの生理塩水溶液を不活性ガス雰囲気下で光照射 (Hg-lamp, 250W, 365nm) すると、中心鉄(III)の還元が生起することが明らかにされた。光還元反応の初期過程は、鉄(III)と配位子間の分子内電子移動が契機となるが、共存する糖質はこの電子移動の欠損を補充して酸化され、逆電子移動を抑制する。光還元により得られた鉄(II)5配位錯体へ酸素を吹き込むと、速やかに酸素錯体を形成し、その結合解離は可逆的であった。

### d. 固相系での酸素濃縮輸送

迅速かつ可逆的に酸素配位できるコバルトポルフィリン錯体を固相膜に配置し、高分子場の利点を活用した効率の高い酸素濃縮輸送系を具体化した。酸素親和度が相違する 3 種の高分子積層膜では、酸素配位平衡が 3 成分錯体の和として表現されるので、巾広い酸素分圧 (0.1-100cmHg) で酸素を色調変化 (大きな吸光度変化) として検出できる。この膜を隔膜として酸素/空素混合ガスの透過測定を実施したところ、高い酸素透過係数 (150 Barrer) を保持しながら、高い (酸素/空素) 選択比 70 を観測できた。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- K. Oyaizu, A. Haryono, H. Yonemaru, “E. Tsuchida, Catalytic Behavior of a  $\mu$ -Oxo Dimanganese(III) Octaethylporphyrin in O<sub>2</sub> Reduction” , *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94. 3393-3399 (1998).
- K. Oyaizu, A. Haryono, K. Yamamoto, J. Natori, E. Tsuchida, “( $\mu$ -Peroxo)bis [pyridine (phthalocyaninato)iron (III) ] as a Convenient Catalyst for the 4-Electron Reduction of Dioxygen” , *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 3737-3742 (1998).
- E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Oyaizu, “Multi-Electron Transfer and Catalytic Mechanisms in Oxidative Polymerization” , *Bioinorganic Catalysis Second Edition, Revised and Expanded*, ed by J. Reedijk and E. Bouwman, Marcel Dekker, New York (1999), pp. 535-562.
- E. Tsuchida, K. Miyatake, “Novel Synthesis of Polyarylenesulfonium Cations through a Multi-electron Transfer Process” , *Chin. J. Polym. Sci.*, 16. 106-116 (1998).
- E. Tsuchida, K. Miyatake, K. Yamamoto, A. S. Hay, “Cyclic Arylene Sulfides: A Novel Synthesis and Ring-Opening Polymerization” , *Macromolecules*, 31, 6469-6475 (1998).
- K. Miyatake, K. Yamamoto, K. Endo, E. Tsuchida, “Superacidified Reaction of Sulfides and Esters for the Direct Synthesis of Sulfonium Derivatives” , *J. Org. Chem.* 63, 7522-7524 (1998).
- Y. Ding, A. R. Hlil, A. S. Hay, E. Tsuchida, K. Miyatake, “Syntheses of Semicrystalline Aromatic Poly (thioether thioether ketone)s (PTTK and PTBTK) and Their Copolymers with Ether Analogues” , *Macromolecules*, 32, 315-321 (1999).
- A. Haryono, K. Miyatake, E. Tsuchida, “Synthesis and Photochemical Reaction of Polyarylenesulfonium Salts” , *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1257-1267 (1999).
- A. Haryono, K. Miyatake, J. Natori, E. Tsuchida, “Syntheses of A Novel Oligo (p-phenylene) Ladder by Sulfide and Sulfonio Groups” , *Macromolecules*, 32, 3146-3149 (1999).
- K. Miyatake, K. Fukushima, S. Takeoka, E. Tsuchida, “Nonaqueous Proton Conduction in Poly (thiophenylenesulfonic acid) / Poly (oxyethylene) Composite” , *Chem. Mater.* 11, 1171-1173 (1999).
- S. Takeoka, T. Hara, M. Fukushima, K. Yamamoto, E. Tsuchida, “Antioxidative

- Dopant for Thermal-Resisting Polypyrrole and its Mechanism” , *Bull. Chem Soc., Jpn.*, 11, 1171-1173 (1999).
- T. Komatsu, T. Yanagimoto, Y. Furubayashi, J. Wu, E. Tsuchida, “Self-Assembled Fibers Made of Lipidporphyrinato-zinc (II) and-iron (II) with an Intramolecular Coordinated Axial Imidazole” , *Langmuir*, 15, 4427-4433 (1999).
- T. Komatsu, K. Hamamatsu, J. Wu, E. Tsuchida, “Physicochemical Properties and O<sub>2</sub> - Coordination Structure of Human Serum Albumin Incorporating Tetrakis (o-pivalamido) phenylporphyrinatoiron (II) Derivatives” , *Bioconjugate Chem.*, 10, 82-86(1999).
- J. Wu, T. Komatsu, E. Tsuchida, “Resonance Raman Studies of Dioxygen Binding to *ortho*-Substituted Tetraphenyl-and Tetranaphthylporphyrinatoiron (II) Derivatives with a Covalently Linked Axial Imidazole” , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2503-2506 (1998).
- J. Wu, K. Hamamatsu, T. Komatsu, E. Tsuchida, “Human Serum Albumin Incorporating Synthetic Hemes: O<sub>2</sub>-Coordination Structure and Properties” , *Porphyrim*, 3,427-432 (1999).
- H. Sakai, A. G. Tsai, R. J. Rohlf, H. Hara, S. Takeoka, E. Tsuchida, M. Intaglietta, “Microvascular responses to hemodilution with Hb-vesicles as red cell substitutes: Influences of O<sub>2</sub> affinity” , *Am. J. Physiol.* 276 (*Heart Circ. Physiol.* 45). H553-H562 (1999).
- H. Sakai, A. G. Tsai, H. Hara, E. Tsuchida, P. C. Johnson, M. Intaglietta, “Non-invasive Observation of Resistance Arteries and Capacitance Vessels during Severe Hemodilution and Resuscitation from Hemorrhagic Shock in Conscious Hamster Model” , *Am. J. Physiol.* 276 (*Heart Circ. Physiol.* 45). H563-571 (1999)
- T. Komatsu, T. Yanagimoto, E. Tsuchida, U. Siggel, J.-H. Fuhrhop, “Monolayer Assemblies Made of Octopusporphyrins with Pyridinium Head Groups: Electron Transfer Reactions in Non-covalent Porphyrin-Quinone Platelets in Aqueous Media” , *J. Phys. Chem. B.* 102. 6759-6765 (1998).
- U. Bindig, C. Endisch, J. -H. Fuhrhop, T. Komatsu, E. Tsuchida, U. Siggel, “Optimized Polyelectrolyte Stabilization Procedures for Polymeric Porphyrin Assemblies in Water Allow the Analysis of Minute Photoreactivities” , *J.*

*Colloid. & Interface Sci.*, 199, 123-130 (1998).

- T. Komatsu, T. Yanagimoto, Y. Furubayashi, J. Wu, E. Tsuchida, "Lipidporphyrin Fiber: Nanostructure and Photoexcited State Properties in Aqueous Media", *Porphyrin*, 3, 283-243 (1999).
- Y. Suzuki, H. Nishide, E. Tsuchida, "Porphyrin Membranes as an Oxygen Sensor: Picketfence Cobaltporphyrins Complexed with Vinylimidazole, 4-, and 2-Vinylpyridine Copolymers", *Porphyrins*, 7, 399-404 (1998).