

「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

本研究では、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応用することを目的とする。光電子移動反応に対する金属錯体とく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全く新しいコンセプトであり、すでにいくつかの系で基本戦略に沿った形で研究成果が得られている。本研究は、現在最も社会的要請の高い、地球環境保全、省資源、省エネルギープロセスの開発、さらに太陽エネルギーの有効利用および化学的蓄積につながるものである。

### 2. 研究実施内容

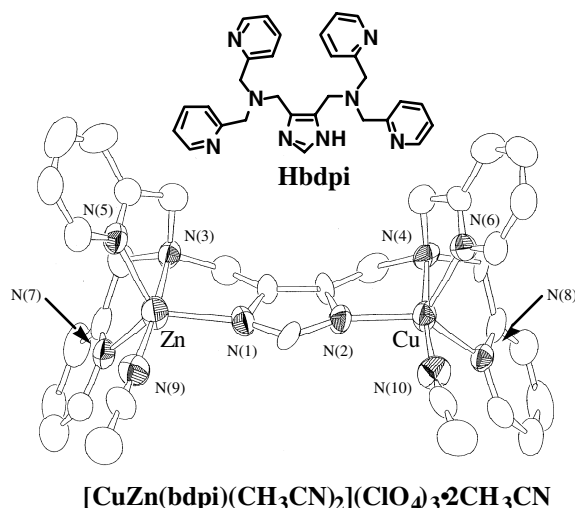
#### 研究目的

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。そこで本研究では有機・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応用することを目的とする。

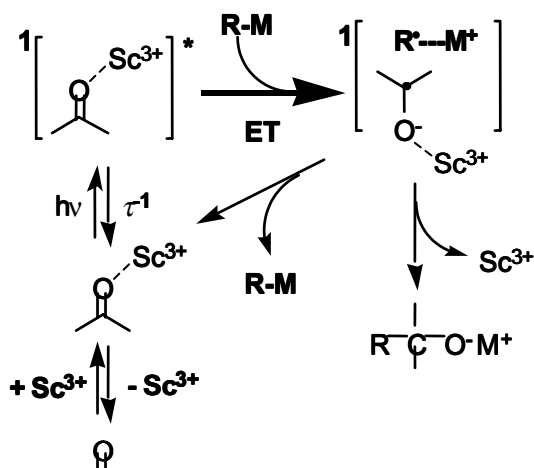
#### 方法、結論

基底状態の電子移動制御 まず種々の金属イオンのルイス酸性について、酸素分子の電子移動還元反応における触媒活性からその定量的評価を行なった。金属イオンによる酸素分子の電子移動制御は生体内でも重要な役割を果たしている。

生体内では危険なスーパーオキシドイオンはスーパーオキシド不均一化酵素 (Cu,Zn-SOD) により消去される。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<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (Hbdpi = 4,5-bis[di(2-pyridylmethyl)aminomethyl]imidazole) を新規に合成した。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。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。種々の酸化還元系補酵素の電子移動反応の金属イオンによる触媒活性制御について系統的研究を行ない、その触媒作用機構を解明した。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を見いだした。

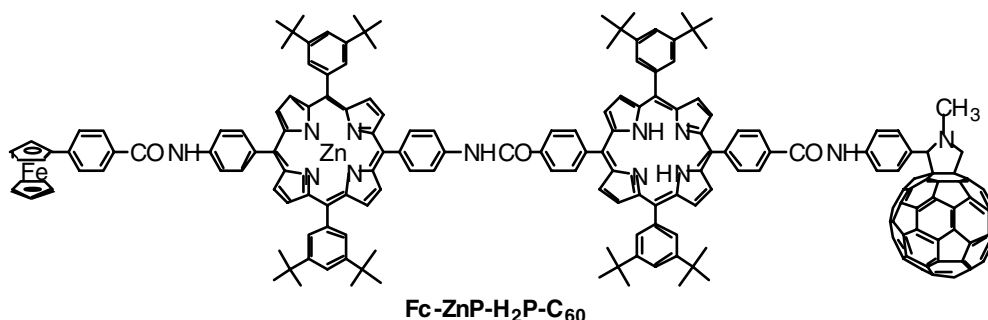


励起状態の電子移動制御 基底状態だけでなく励起状態の電子移動過程も触媒により制御することができる。一般にカルボニル化合物の最低励起状態は三重項で蛍光は出ないが、金属イオンと錯体を形成することにより最低励起状態は一重項に変化し、蛍光を発するようになることを見いだした。そこで励起状態と各種金属イオンおよびその配位不飽和金属錯体の光電子移動反応について、ナノ秒時間分解過渡吸収、ESR (電子スピン共鳴) などにより検討し、その反応機構を解明した。金属イオンの中ではスカンジウムイオンが最も触媒効果が大きいことがわかった。一般に有機金属化合物 (R-M) は一電子酸化されると金属 - 炭素結合が開裂し、炭素中心ラジカルが生成するので、種々のR-Mから励起一重項カルボニル化合物-Sc<sup>3+</sup>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1)が可能となった。このように金属イオン触媒により基底状態および励起状態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がわかった。この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。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。

有機・無機複合光電変換素子への応用 フラーレン、ポルフィリンの電子移動特性について検討した結果、いずれも電子移動の再配列エネルギーが小さく電荷分離に適した系であることがわかった。そこでフラーレン、ポルフィリンを連結した有機・無機複合分子系を設計し、従来にない全く新しいタイプの光電変換素子として応用した。フェロセンを電子供与体とする4分子連結系 (Fc-ZnP-H<sub>2</sub>P-C<sub>60</sub>) ではこれまでで最も電荷分離状態の寿命が長くなり、天然の光合成反応中心に匹敵する寿命を得ることに成功した。また、これらの連結系電荷分離分子にアンテ



ナ系分子を金電極上に自己集積させることにより、これまでで最も高い光電変換特性 (量子収率50%) を達成した。さらに光捕集効率を高める系を設計してその検討を行なっている。

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

S. Fukuzumi, S. Itoh, T. Komori, T. Suenobu, A. Ishida, M. Fujitsuka, O. Ito

“ Photochemical Reactions of Coenzyme PPQ ( Pyrrolo-quinolinequinone ) and  
Analogues with Benzyl Alcohol Derivatives via Photoinduced Electron Transfer ”

• *Journal of the American Chemical Society*, 122( 35 ), 8435-8443 ( 2000 )

( April 11, 2000 )

H. Ohtsu, S. Itoh, S. nagatomo, T. Kitagawa, S. Ogo, Y. Watanabe, S. Fukuzumi

“ Characterization of Imidazolate-bridged Cu( II )-Zn( II ) heterodinuclear and Cu  
( II )-Zn( II ) homodinuclear hydroperoxo complexes as reaction intermediate  
models of Cu,Zn-SOD ”

• *Chemical Communications*, ( 12 ) 1051-1052 ( 2000 )

( March 14, 2000 )

N. V. Tkachenko, C. Guenther, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, H.  
Lemmetyinen

“ Near Infra-Red Emission of Charge-Transfer Complexes of Porphyrin-  
Fullerene Films ”

• *Chemical Physics Letters*, 326 ( 2000 ) 344-350

( April 20, 2000 )

4. K. Ohkubo, S. Fukuzumi

“ Activation Parameters for Cobalt-Carbon Bond Cleavage of Organocobalt  
( III, IV ) Complexes with Dimethylglyoxime and Porphyrin Ligands ”

*Chemistry A European Journal*, submitted

( April 27, 2000 )

H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S.  
Fukuzumi

“ Light-Harvesting and Photocurrent Generation by Gold Electrodes Modified  
with Mixed Self-Assembled Monolayers of Boron-Dipyrrin and Ferrocene-  
Porphyrin-Fullerene Triad ”

• *Journal of the American Chemical Society*, 123( 1 ), 100-110 ( 2001 )

( April 18, 2000 )

S. Itoh, M. Taniguchi, N. Takada, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi

“ Effects of Metal Ions on the Electronic, Redox, and Catalytic Properties of  
Cofactor TTQ of Quinoprotein Amine Dehydrogenases ”

*Journal of the American Chemical Society*, 122( 49 ), 12087-12097 ( 2000 )

( June 1, 2000 )

S. Fukuzumi, H. Imahori, H. Yamada, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M.  
Guldi

“ Catalytic Effects of Dioxygen on Intramolecular Electron Transfer in Radical

Ion Pairs of Zinc Porphyrin-Linked Fullerenes ”

• *Journal of the American Chemical Society*, 123( 11 ) 2571-2575 ( 2001 )  
( June 7, 2000 )

H. Imahori, M. E.El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi

“ Solvent Dependence of Charge Separation and Charge Recombination Rates in Porphyrin-Fullerene Dyad ”

• *Journal of the Physical Chemistry A*, 105( 2 ) 325-332 ( 2001 ) ( June 9, 2000 )

S. Fukuzumi, K. Ohkubo

“ Quantitative Evaluation of Lewis Acidity of Metal Ions Derived from the g-Values of ESR Spectra of Superoxide : Metal Ion Complexes in Relation to the Promoting Effects in Electron Transfer Reactions ”

• *Chemistry A European Journal*, 6( 24 ) 4532-4535 ( 2000 ) ( June 12, 2000 )

S. Fukuzumi, H. Mori, T. Suenobu, H. Imahori, X. Gao, K. M. Kadish,

“ Effects of Lowering Symmetry on the ESR Spectra of Radical Anions of Fullerene Derivatives and the Reduction Potentials ”

• *The Journal of Physical Chemistry A*, 104( 46 ) 10688-10694 ( 2000 )  
( June 21, 2000 )

S. Fukuzumi, M. Fujita, S. Noura, K. Ohkubo, T. Suenobu, Y. Araki, O. Ito

“ Regioreversed Thermal and Photochemical Reduction of 10-Methylacridinium and 1-Methylquinolinium Ions by Organosilanes and Organostannanes ”

• *The Journal of Physical Chemistry A*, 105( 10 ) 1857-1868 ( 2001 )  
( June 22, 2000 )

H. Imahori, M. Arimura, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi

“ Photoactive Three-Dimensional Monolayers: Porphyrin-Alkanethiolate-Stabilized Gold Clusters ”

• *Journal of the American Chemical Society*, 123( 2 ) 335-336 ( 2001 )  
( July 28, 2000 )

S. Itoh, M. Taki, H. Kumei, S. Takayama, S. Nagatomo, T. Kitagawa, N. Sakurada, R. Arakawa, S. Fukuzumi

“ Model Complexes of the Active Form of Galactose Oxidase. Physicochemical Properties of Cu( II ) and Zn( II )-Phenoxy Radical Complexes ”

• *Inorganic Chemistry*, 39( 16 ) 3708-3711 ( 2000 ) ( August 16, 2000 )

S. Fukuzumi, K. Ohkubo, M. Fujitsuka, O. Ito, M. C. Teichmann, E. Maisonhaute, C. Amatore

“ Photochemical Generation of Cyclopentadienyliron Dicarbonyl Anion by a Nicotinamide Adenine Dinucleotide Dimer Analogue ”

• *Inorganic Chemistry*, 40( 6 ) 1213-1219( 2001 ) ( August 17, 2000 )

H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, S. Fukuzumi

“ Remarkable Enhancement of Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified with a Self-Assembled Monolayer of Porphyrin ”

• *Chemical Communications*( 19 ) 1921-1922( 2000 ) ( August 24, 2000 )

S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Otera

“ Comparison between Electron Transfer and Nucleophilic Reactivities of Ketene Silyl Acetals with Cationic Electrophiles ”

• *The Journal of Organic Chemistry*, 66( 4 ) 1450-1454( 2001 )

( August 28, 2000 )

H. Ohtsu, S. Fukuzumi

“ The Essential Role of a Zn Ion in the Disproportionation of Semiquinone Radical Anion by an Imidazolate-Bridged Cu -Zn Model of Superoxide Dismutase ”

• *Angewandte Chemie, International Edition*, 39( 24 ) 4537-4539( 2000 )

( August 17, 2000 )

H. Imahori, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, K. Tamaki, H. Lemmetyinen, Y. Sakata, S. Fukuzumi

“ An Extremely Small Reorganization Energy of Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyad ”

• *The Journal of Physical Chemistry A*, 105( 10 ), 1750-1756( 2001 )

( August 30, 2000 )

K. Ohkubo, S. Fukuzumi

“ 100% Selective Oxygenation of *p*-Xylene to *p*-Tolualdehyde via Photoinduced Electron Transfer ”

• *Organic Letters*, 2( 23 ) 3647-3650( 2000 ) ( September 7, 2000 )

H. Ohtsu, S. Itoh, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Ogo, Y. Watanabe,  
S. Fukuzumi

“ Imidazolate-Bridged Dinuclear and Mononuclear Hydroperoxo Complexes as Reaction Intermediate Models of Cu,Zn-SOD ”

• *Inorganic Chemistry*, in press ( September 7, 2000 )

S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Shao, K. M. Kadish

“ Exohedral Coordination of Fullerene Dianions to Metal Ions and the

Accelerating Effects in Disproportionation of Fullerene Radical Anions and the Electron Transfer Reactions ”

• *Organic Letters*, submitted ( September 18, 2000 )

S. Itoh, H. kumei, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi

“ Effects of Metal Ions on Physicochemical Properties and Redox Reactivity of Phenolates and Phenoxy Radicals : Mechanistic Insight into Hydrogen Atom Abstraction by Phenoxy Radical-Metal Complexes”

• *Journal of the American Chemical Society*, 123( 10 ), 2165-2175 ( 2001 )

( September 27, 2000 )

H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi

“ Charge Separation in a Novel Artificial Photosynthetic Reaction Center Lives 380 Milliseconds ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( October 26, 2000 )

H. Ohtsu, S. Fukuzumi

“ Coordination of Semiquinone and Superoxide Radical Anions to Zinc Ion in SOD Model Complex Acting as the Key Step in Disproportionation of the Radical

• *Chemistry A European Journal*, submitted ( November 27, 2000 )

S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, K. Kato, M. Fujitsuka, O. Ito

“ Photoalkylation of 10-Alkylacridinium Ion via a Charge-Shift Type of Photo-induced Electron Transfer Controlled by Solvent Polarity ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( December 15, 2000 )

H. Imahori, T. Hasobe, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, S. Fukuzumi

“ Concentration Effects of Porphyrin Monolayers on the Structure and Photo-electrochemical Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers of Porphyrin and Alkanethiol on Gold Electrodes ”

• *Langmuir*, in press ( December 30, 2000 )

S. Fukuzumi, N.Satoh, T. Okamoto, K. Yasui, T.Suenobu, Y. Seko, M. Fujitsuka, O. Ito

“ Change in Spin State and Enhancement of Redox Reactivity of Photoexcited States of Aromatic Carbonyl Compounds by Complexation with Metal Ion Salts Acting as Lewis Acids. Lewis Acid-Catalyzed Photoaddition of Benzyltrimethylsilane and Tetramethyltin via Photoinduced Electron Transfer ”

• *Journal of the American Chemical Society*, in press ( January 10, 2001 )

S. Fukuzumi, K. Yasui, T. Suenobu, K. Ohkubo, M. Fujitsuka, O. Ito

“ Efficient Catalysis of Rare-Earth Metal Ions in Photoinduced Electron-Transfer Oxidation of Benzyl Alcohols by a Flavin Analogue ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( January 16, 2001 )

H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi

“ Modulating Charge Separation and Charge Recombination Dynamics in Porphyrin-Fullerene Linked Dyad and Triads; Marcus-Normal versus Inverted Region ”

• *Journal of the American Chemical Society*, 123( 11 ), 2607-2617( 2001 )

( September 4, 2000 )

S. Itoh, H. Bando, M. Nakagawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, K. D. Karlin, S. Fukuzumi

“ Formation, Characterization, and Reactivity of Bis(  $\mu$ -oxo )dinickel( III ) Complexes Supported by A Series of Bis[ 2-( 2-pyridyl )ethyl]amine Ligands ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( February 8, 2001 )

S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagamoto, T. Kitagawa, S. Fukuzumi,

“ Oxygenation of Phenols to Catechols by A (  $\mu$ -  $\eta^2$ :  $\eta^2$ -Peroxo )dicopper( II ) Complex. Mechanistic Insight into the Phenolase Activity of Tyrosinase ”

• *Journal of the American Chemical Society*, in press ( February 8, 2001 )

S. Itoh, M. Nakagawa, S. Fukuzumi

“ Fine Tuning of Interaction between Copper( I ) and Disulfide Bond. Formation of a Bis(  $\mu$ -thiolato )dicopper( II )Complex by Reductive Cleavage of Disulfide Bond with Copper( I ) ”

• *Journal of the American Chemical Society*, in press ( February 24, 2001 )

M. Taki, S. Fukuzumi, S. Itoh

“ C-H Bond Activation of External Substrates with a Bis(  $\mu$ -oxo ) dicopper( III ) Complex ”

• *Journal of the American Chemical Society*, in press ( February 26, 2001 )

S. Fukuzumi, S. Fujita, T. Suenobu, H. Yamada, H. Imahori, Y. Araki, O. Ito

“ Electron Transfer Properties of Singlet Oxygen and Promoting Effects of Scandium Ion ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted( March 2, 2001 )

I. Nakanishi, S. Fukuzumi, T. Konishi, K. Ohkubo, M. Fujitsuka, O. Ito, N. Miyata

“ DNA Cleavage via superoxide Anion Formed in Photoinduced Electron Transfer from NADH to  $\gamma$ -Cyclodextrin-Bicapped  $C_{60}$  in an Oxygen-Saturated



Aqueous Solution ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( March 2, 2001 )

S. Fukuzumi, Y. Yoshida, T. Urano, T. Suenobu, H. Imahori,

“ Extremely Slow Long-Range Electron Transfer Reactions across Zeolite-Solution Interface ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( March 3, 2001 )

S. Fukuzumi, S. Fujita, T. Suenobu, H. Imahori, Y. Araki, O. Ito

“ Dehydrogenation vs Oxygenation in Photosensitized Oxidation of 9-Substituted 10-Methyl-9, 10-dihydroacridine in the Presence of Scandium Ion ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( March 6, 2001 )

S. Fukuzumi, Y. Yoshida, H. Imahori, Y. Araki, O. Ito

“ Hydrogen-Bonding Dynamics in Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Linked Dyad with a Rigid Amide Spacer ”

• *Journal of the American Chemical Society*, submitted ( March 7, 2001 )