

「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る。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エネルギーへの変換システムの構築に向けて着実に研究成果が得られている。その研究成果はこれまで88報の論文として発表し、J. Am. Chem. Soc. には2001年だけで16編の報告をすることができた。

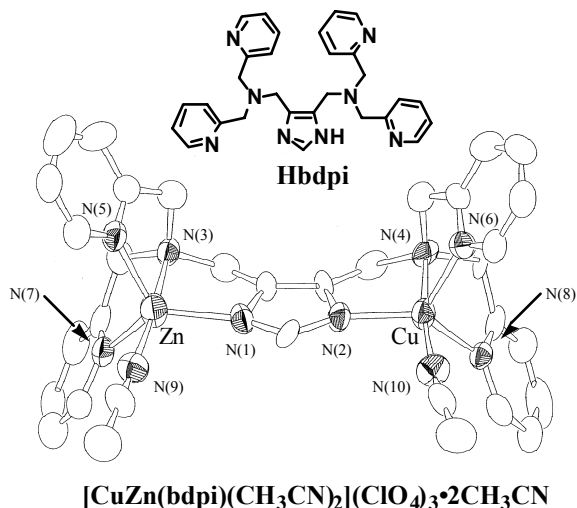
2. 研究実施内容

研究目的

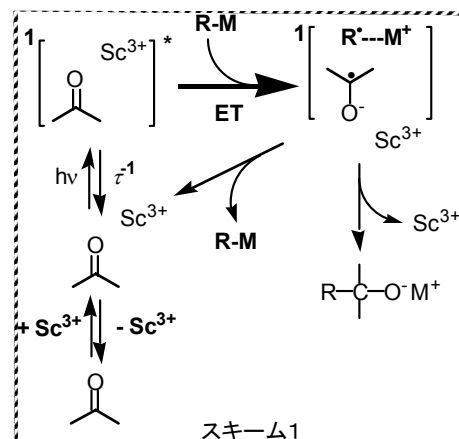
電子移動を経由して反応が起こる場合は、光励起状態も含めて一般に強力な電子供与体および電子受容体の組み合わせに限られる。しかし、触媒を用いてその電子移動活性を向上させることができれば、電子移動を利用する化学反応のスコープを大幅に広げることが可能となる。そこで本研究では有機・無機複合系を用いて、有機分子光励起種と配位不飽和金属錯体と錯形成させることにより、種々の有機化合物との光電子移動触媒反応を精密制御し、高効率かつ高選択性を有する新しい物質変換手法を確立するとともに、高効率光電変換素子として応用することを目的とする。

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法を確立した。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) (CH₃CN)₂](ClO₄)₃·2CH₃CN, (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、その触媒反応機構を詳細に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。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。また、金属イオンの電子移動触媒作用を利用して、生体の重要な電子源であるジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH)モデル化合物を用いた新規な酸化還元反応も見出すことができた。



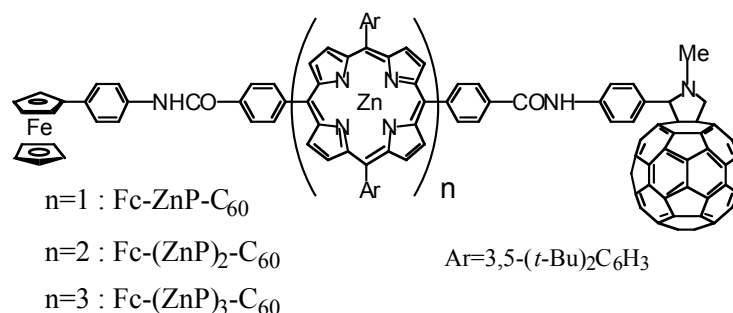
励起状態の電子移動制御 基底状態だけでなく励起状態の電子移動過程も触媒により制御することができる。一般にカルボニル化合物の最低励起状態は三重項で蛍光は出ないが、金属イオンと錯体を形成することにより最低励起状態は一重項に変化し、蛍光を発するようになることを見いだした。そこで励起状態と各種金属イオンおよびその配位不飽和金属錯体の光電子移動反応について、ナノ秒時間分解過渡吸収、ESR(電子スピン共鳴)などにより検討し、その反応機構を解明した。金属イオンの中ではスカンジウムイオンが最も触媒効果が大きいことがわかった。



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-Sc³⁺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つ

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-H₂P-C₆₀) 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。さらに5分子連結系を設計・合成して検討したところ、天然の光合成反応中心の電荷分離寿命を凌ぐ結果が得られた。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。さらに金超微粒子上にポルフィリンを集積させることにより光捕集効率を高めることができた。

現在、所期の研究目的を達成するために着々と研究を発展させている。

3. 研究実施体制

(1) 光電子移動触媒開発グループ

- ・ 研究分担グループ長: 福住 俊一(大阪大学大学院工学研究科・教授)
- ・ 研究項目: 有機・無機複合光電子移動触媒開発を担当

(2) 高速光反応解析グループ

- ・ 研究分担グループ長: 伊藤 攻(東北大学多元物質科学研究所・教授)
- ・ 研究項目: 超高速時間分析過渡吸収スペクトルの測定を担当

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Fukuzumi, Shunichi; Ohkubo, Kei; Chen, Yihui; Pandey, Ravindra K.; Zhan, Riqiang; Shao, Jianguo; Kadish, Karl M. Photophysical and Electrochemical Properties of New Bacteriochlorins and Characterization of Radical Cation and Radical Anion Species. *Journal of Physical Chemistry A* (2002), 106(20), 5105-5113.
- Imahori, Hiroshi; Tamaki, Koichi; Araki, Yasuyuki; Sekiguchi, Yuji; Ito, Osamu; Sakata, Yoshiteru; Fukuzumi, Shunichi. Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Ferrocene-meso,meso-Linked Porphyrin Dimer-Fullerene Triad. *Journal of the American Chemical Society* (2002), 124(18), 5165-5174.
- Fukuzumi, Shunichi; Okamoto, Ken; Imahori, Hiroshi. Thermal intramolecular electron transfer in a ferrocene - naphthoquinone linked dyad promoted by metal ions. *Angewandte Chemie, International Edition* (2002), 41(4), 620-622.
- Fukuzumi, Shunichi; Ohtsu, Hideki; Ohkubo, Kei; Itoh, Shinobu; Imahori, Hiroshi. **Formation of superoxide-metal ion complexes and the electron transfer catalysis.**

Coordination Chemistry Reviews (2002), 226(1-2), 71-80.

- Imahori, Hiroshi; Tamaki, Koichi; Araki, Yasuyuki; Hasobe, Taku; Ito, Osamu; Shimomura, Akihisa; Kundu, Santi; Okada, Tadashi; Sakata, Yoshiteru; Fukuzumi, Shunichi. **Linkage Dependent Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Pyromellitimide-Fullerene Triads.** Journal of Physical Chemistry A (2002), 106(12), 2803-2814.
- Kadish, Karl M.; E, Wenbo; Ou, Zhongping; Shao, Jianguo; Santic, Paul J.; Ohkubo, Kei; Fukuzumi, Shunichi; Crossley, Maxwell J. **Evidence that gold(III) porphyrins are not electrochemically inert: facile generation of gold(II) 5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin.** Chemical Communications (2002), (4), 356-357.
- Nakanishi, Ikuo; Fukuzumi, Shunichi; Konishi, Toshifumi; Ohkubo, Kei; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu; Miyata, Naoki. DNA Cleavage via Superoxide Anion Formed in Photoinduced Electron Transfer from NADH to γ -Cyclodextrin-Bicapped C₆₀ in an Oxygen-Saturated Aqueous Solution. Journal of Physical Chemistry B (2002), 106(9), 2372-2380.
- Fukuzumi, Shunichi; Fujita, Shunsuke; Suenobu, Tomoyoshi; Yamada, Hiroko; Imahori, Hiroshi; Araki, Yasuyuki; Ito, Osamu. Electron transfer properties of singlet oxygen and promoting effects of scandium ion. Journal of Physical Chemistry A (2002), 106(7), 1241-1247.
- Fukuzumi, Shunichi; Fujita, Shunsuke; Suenobu, Tomoyoshi; Imahori, Hiroshi; Araki, Yasuyuki; Ito, Osamu. Dehydrogenation vs. Oxygenation in Photosensitized Oxidation of 9-Substituted 10-Methyl-9,10-dihydroacridine in the Presence of Scandium Ion. Journal of Physical Chemistry A (2002), 106(7), 1465-1472.
- Taki, Masayasu; Itoh, Shinobu; Fukuzumi, Shunichi. Oxo-Transfer Reaction from a Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex to Sulfides. Journal of the American Chemical Society (2002), 124(6), 998-1002.
- Hirayama, Daigo; Takimiya, Kazuo; Aso, Yoshio; Otsubo, Tetsuo; Hasobe, Taku; Yamada, Hiroko; Imahori, Hiroshi; Fukuzumi, Shunichi; Sakata, Yoshiteru. **Large Photocurrent Generation of Gold Electrodes Modified with [60]Fullerene-Linked Oligothiophenes Bearing a Tripodal Rigid Anchor.** Journal of the American Chemical Society (2002), 124(4), 532-533.
- Ohtsu, Hideki; Fukuzumi, Shunichi. **Coordination of semiquinone and superoxide radical anions to the zinc ion in SOD model complexes that act as the key step in disproportionation of the radical anions.** Chemistry--A European Journal (2001), 7(22), 4947-4953.
- Fukuzumi, Shunichi; Mori, Hisahiro; Imahori, Hiroshi; Suenobu, Tomoyoshi; Araki, Yasuyuki;

- Ito, Osamu; Kadish, Karl M. **Scandium Ion-Promoted Photoinduced Electron-Transfer Oxidation of Fullerenes and Derivatives by *p*-Chloranil and *p*-Benzoquinone.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(50), 12458-12465.
- Fukuzumi, Shunichi; Itoh, Shinobu. **Catalytic control of redox reactivities of coenzyme analogs by metal ions.** Antioxidants & Redox Signaling (2001), 3(5), 807-824.
- Nakanishi, Ikuo; Fukuhara, Kiyoshi; Ohkubo, Kei; Shimada, Tomokazu; Kansui, Hisao; Kurihara, Masaaki; Urano, Shiro; Fukuzumi, Shunichi; Miyata, Naoki. **Superoxide anion generation via electron-transfer oxidation of catechin dianion by molecular oxygen in an aprotic medium.** Chemistry Letters (2001), (11), 1152-1153.
- Osako, Takao; Tachi, Yoshimitsu; Taki, Masayasu; Fukuzumi, Shunichi; Itoh, Shinobu. **Modulation of Coordination Chemistry in Copper(I) Complexes Supported by Bis[2-(2-pyridyl)ethyl]amine-Based Tridentate Ligands.** Inorganic Chemistry (2001), 40(26), 6604-6609.
- Fukuzumi, Shunichi; Yasui, Kiyomi; Suenobu, Tomoyoshi; Ohkubo, Kei; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu. **Efficient Catalysis of Rare-Earth Metal Ions in Photoinduced Electron-Transfer Oxidation of Benzyl Alcohols by a Flavin Analogue.** Journal of Physical Chemistry A (2001), 105(46), 10501-10510.
- Fukuzumi, Shunichi; Yoshida, Yutaka; Urano, Tsutomu; Suenobu, Tomoyoshi; Imahori, Hiroshi. **Extremely Slow Long-Range Electron Transfer Reactions Across Zeolite-Solution Interface.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(45), 11331-11332.
- Ohkubo, Kei; Suenobu, Tomoyoshi; Imahori, Hiroshi; Orita, Akihiro; Otera, Junzo; Fukuzumi, Shunichi. **Quantitative evaluation of Lewis acidity of organotin compounds and the catalytic reactivity in electron transfer.** Chemistry Letters (2001), (10), 978-979.
- Itoh, Shinobu; Bando, Hideki; Nakagawa, Motonobu; Nagatomo, Shigenori; Kitagawa, Teizo; Karlin, Kenneth D.; Fukuzumi, Shunichi. **Formation, Characterization, and Reactivity of Bis(μ -oxo) dinickel(III) Complexes Supported by A Series of Bis [2-(2-pyridyl)ethyl] amine Ligands.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(45), 11168-11178.
- Fukuzumi, Shunichi; Ohkubo, Kei; Imahori, Hiroshi; Shao, Jianguo; Ou, Zhongping; Zheng, Gang; Chen, Yihui; Pandey, Ravindra K.; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu; Kadish, Karl M. **Photochemical and Electrochemical Properties of Zinc Chlorin-C₆₀ Dyad as Compared to Corresponding Free-Base Chlorin-C₆₀, Free-Base Porphyrin-C₆₀, and Zinc Porphyrin-C₆₀ Dyads.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(43), 10676-10683.
- Fukuzumi, Shunichi; Fujii, Yoshinori; Suenobu, Tomoyoshi. **Metal Ion-Catalyzed Cycloaddition vs Hydride Transfer Reactions of NADH Analogues with *p*-Benzoquinones.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(42), 10191-10199.

- Vehmanen, Visa; Tkachenko, Nikolai V.; Imahori, Hiroshi; Fukuzumi, Shunichi; Lemmetyinen, Helge. **Charge-transfer emission of compact porphyrin-fullerene dyad analyzed by Marcus theory of electron-transfer.** *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2001), 57A(11), 2229–2244.
- Ohtsu, Hideki; Fukuzumi, Shunichi. Quantitative evaluation of Lewis acidity of zinc ion with tetradentate tripodal ligands in formation of the superoxide complexes. *Chemistry Letters* (2001), (9), 920–921.
- Imahori, Hiroshi; Fukuzumi, Shunichi. Porphyrin monolayer-modified gold clusters as photoactive materials. *Advanced Materials* (2001), 13(15), 1197–1199.
- Imahori, Hiroshi; Hasobe, Taku; Yamada, Hiroko; Kamat, Prashant V.; Barazzouk, Said; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu; Fukuzumi, Shunichi. Spectroscopy and photocurrent generation in nanostructured thin films of porphyrin-fullerene dyad clusters. *Chemistry Letters* (2001), (8), 784–785.
- Fukuzumi, Shunichi; Ohkubo, Kei; Suenobu, Tomoyoshi; Kato, Kouta; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu. Photoalkylation of 10-Alkylacridinium Ion via a Charge-Shift Type of Photoinduced Electron Transfer Controlled by Solvent Polarity. *Journal of the American Chemical Society* (2001), 123(35), 8459–8467.
- Fukuzumi, Shunichi; Imahori, Hiroshi; Okamoto, Ken; Yamada, Hiroko; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu; Guldi, Dirk M. Uphill photooxidation of NADH analogues by hexyl viologen catalyzed by zinc porphyrin-linked fullerenes. *Journal of Physical Chemistry A* (2002), 106(10), 1903–1908.
- Fukuzumi, Shunichi; Satoh, Naoya; Okamoto, Toshihiko; Yasui, Kiyomi; Suenobu, Tomoyoshi; Seko, Yasuyo; Fujitsuka, Mamoru; Ito, Osamu. 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* (2001), 123(32), 7756–7766.
- Imahori, Hiroshi; Hasobe, Taku; Yamada, Hiroko; Nishimura, Yoshinobu; Yamazaki, Iwao; Fukuzumi, Shunichi. Concentration Effects of Porphyrin Monolayers on the Structure and Photoelectrochemical Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers of Porphyrin and Alkanethiol on Gold Electrodes. *Langmuir* (2001), 17(16), 4925–4931.
- Itoh, Shinobu; Kumei, Hideyuki; Taki, Masayasu; Nagatomo, Shigenori; Kitagawa, Teizo; Fukuzumi, Shunichi. 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* (2001), 123(27), 6708–6709.
- Imahori, Hiroshi; Guldi, Dirk M.; Tamaki, Koichi; Yoshida, Yutaka; Luo, Chuping; Sakata,

Yoshiteru; Fukuzumi, Shunichi. **Charge Separation in a Novel Artificial Photosynthetic Reaction Center Lives 380 ms.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(27), 6617–6628.

- Taki, Masayasu; Itoh, Shinobu; Fukuzumi, Shunichi. **C–H Bond Activation of External Substrates with a Bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex.** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(25), 6203–6204.
- Ohtsu, Hideki; Itoh, Shinobu; Nagatomo, Shigenori; Kitagawa, Teizo; Ogo, Seiji; Watanabe, Yoshihito; Fukuzumi, Shunichi. **Characterization of Imidazolate–Bridged Dinuclear and Mononuclear Hydroperoxo Complexes.** Inorganic Chemistry (2001), 40(13), 3200–3207.
- Itoh, Shinobu; Nagagawa, Motonobu; Fukuzumi, Shunichi. **Fine Tuning of the Interaction between the Copper(I) and Disulfide Bond. Formation of a Bis(μ -thiolato)dicopper(II) Complex by Reductive Cleavage of the Disulfide Bond with Copper(I).** Journal of the American Chemical Society (2001), 123(17), 4087–4088.
- Fukuzumi, Shunichi. *Review Commentary* Catalysis in Electron Transfer Reactions: Facts and Mechanistic Insights. Journal of Physical Organic Chemistry (2002), 15, 1–13.

-著作-

- Shunichi Fukuzumi, Francis D'Souza, “Overview on Electrochemistry, ESR and Photoinduced Processes”
• Proceedings–Electrochemical Society; Fullerenes –Volume 11, Fullerenes for the New Millennium,1–3 (2001).
- Shunichi Fukuzumi, Hisahiro Mori, Hiroshi Imahori, Tomoyoshi Suenobu, Karl M. Kadish, Yasuyuki Araki, Osamu Ito, “Scandium Ion–Promoted Photoinduced Electron Transfer Oxidation of Fullerenes by *p*-Benzoquinones”
• Proceedings–Electrochemical Society; Fullerenes –Volume 11, Fullerenes for the New Millennium,27–40 (2001).
- Shunichi Fukuzumi, Hiroshi Imahori, Osamu Ito, Mamoru Fujitsuka, Mohamed E. El-Khouly, “Solvent Dependence of Photoinduced Charge Separation and Charge Recombination Processes in Porphyrin–Fulleren Dyad”
• Proceedings–Electrochemical Society; Fullerenes –Volume 11, Fullerenes for the New Millennium,48–59 (2001).
- Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Hiroshi Imahori, Jianguo Shao, Zhongping Ou, Karl M. Kadish, Gang Zheng, Yihui Chen, Ravindra K. Pandey, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, “Photochemical and Electrochemical Properties of Zinc chlorin–C₆₀ Dyad as Compared to Corresponding Porphyrin–C₆₀ Dyads”
• Proceedings–Electrochemical Society; Fullerenes –Volume 11, Fullerenes for the New Millennium,60–71 (2001).

- Shunichi Fukuzumi, Hiroshi Imahori, Ken Okamoto, Hiroko Yamada, Mohamed E. El-Khouly, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, Dirk M. Guldi, “Uphill Photocatalytic Redox Systems Using Zinc Porphyrin-Linked Fullerenes and Catalytic Effects of Dioxygen on Back Electron Transfer”
 - Proceedings-Electrochemical Society; Fullerenes -Volume 11, Fullerenes for the New Millennium,80-93 (2001).
 - Ikuo Nakanishi, Naoki Miyata, Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Toshifumi Konishi, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, “DNA cleavage via Electron Transfer from NADH to Molecular Oxygen Photosensitized by γ -Cyclodextrin -Bicapped C₆₀”
 - Proceedings-Electrochemical Society; Fullerenes -Volume 11, Fullerenes for the New Millennium,138-151 (2001).
 - 福住 俊一「金属イオンのルイス酸性の定量的評価と電子移動触媒作用」
 - Organometallic News
 - 今堀 博、福住俊一「分子太陽電池の展望」
 - 化学工業 52, 537-541 (2001).
 - 福住俊一「金属イオンの電子移動触媒作用と生体機能関連化学への応用」
 - 日本化学会 生体機能関連化学部会 “NEWS LETTER”
 - 今堀 博、福住俊一「フラーレン誘導体修飾電極上の光電子移動」
 - 電気化学および工業物理化学 70, 274-278 (2002).
- (2) 特許出願
- “H13 年度特許出願件数 4件 (CREST 研究期間累積件数 8件)