

「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、特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118報の論文として発表し、J. Am. Chem. Soc. には43編の報告をすることができた。

#### 2. 研究実施内容

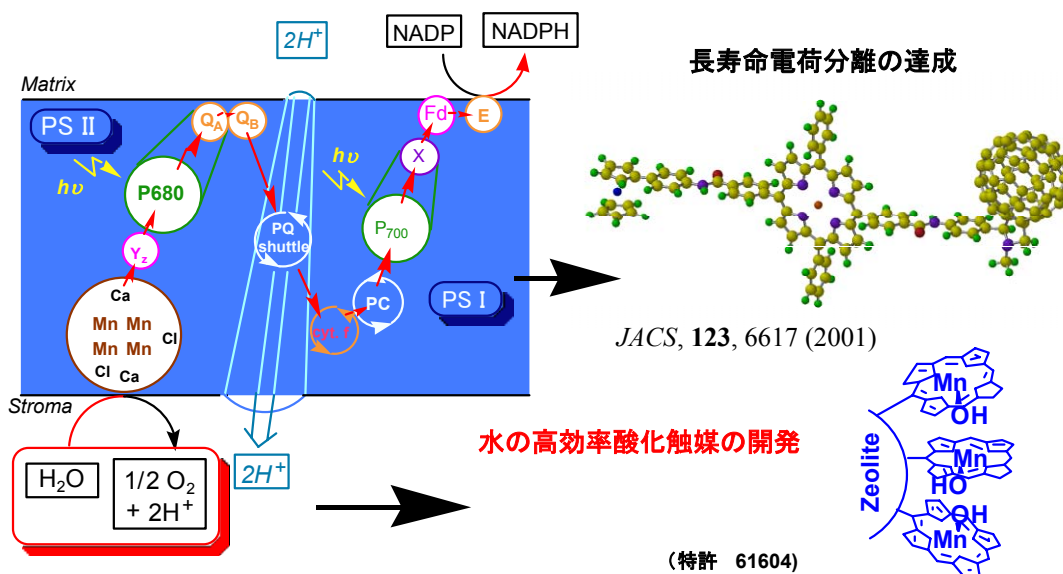
##### 研究目的

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。

超長寿命・高エネルギー光電荷分離触媒の開発： これまでの研究で、光合成反応中心の電荷分離寿命に匹敵する人工光電荷分離ナノ分子の開発に成功した。それを利用した人工光合成型太陽電池では世界最高の量子収率（50%）を実現した。しかし、電荷分離状態の酸化力は水の酸化を行なうにはまだ不十分である。本研究ではこれまでとは全く違う

発想に基づいて、一回の光励起によって水の酸化を行なうのに十分な酸化力を有する人工光電荷分離分子触媒を開発する。問題は電荷分離状態から基底状態に戻る逆電子移動を如何に抑制するかにある。この逆電子移動を抑制するためには電子移動の再配列エネルギーを小さくすればよい。そこで電子移動の再配列エネルギーが小さな電子供与体分子と電子受容体分子を直交させ、直接連結して溶媒の再配列エネルギーも顕著に小さくすることにより電荷分離状態の超長寿命化を達成した。現在電荷分離状態の長寿命世界記録を続々と更新している。この場合、自然界の光合成光分離過程と異なり、多段階電子移動を経ずに一段階で超長寿命かつ水の酸化を行なうのに十分な酸化力を有する高エネルギー光電荷分離状態が得られた（特許申請中）。その他、長寿命電荷分離状態を生成する連結系を光触媒として用いた効率的な酸化還元反応系の構築および三元超分子系の構築とその分子内光電子移動過程の観測にも成功した。

水の高效率酸化還元触媒の開発： 太陽エネルギーを利用した水の酸化による水素の製造プロセスで最も困難な過程は水の酸化過程である。光合成の水酸化による酸素発生中心の構造は未だ不明である。本研究ではマンガンポリフィリン錯体をゼオライトに担持すると、一電子酸化剤による水の4電子酸化による酸素発生の触媒として機能することを見出した。（特許61604）。一方、その逆反応は酸素の4電子還元による水の生成である。生体系ではチトクロームcオキシダーゼを用いて酸素の4電子還元が行われている。このモデル系を構築し、複核のコバルトポリフィリン錯体を用いると、コバルト間が酸素を取り込むのにちょうど適した距離になる場合に効率良く酸素の4電子還元反応が起こることを見出した。一方、水の還元触媒については、白金コロイド触媒がよく知られている。これまでに我々は光アンテナ分子をナノサイズの高クラスター超微粒子の表面に修飾した光触媒ナノ分子系の開発に成功した。現在水素発生触媒能を有する白金クラスター超微粒子についても同様にして種々の電荷分離触媒分子を修飾して、高效率水素発生触媒を開発している。



フェロセン-ナフトキノン連結系での基底状態における分子内電子移動反応の金属イオン添加効果 生体内の電子移動過程で金属イオンが触媒として働いていることが知られている。その中の金属イオンが静電的に負電荷を安定化して電子移動反応を促進する役割に着目し、光励起を伴わない基底状態のみが関与する金属イオン添加によって始まる分子内電子移動反応について検討した。フレキシブルなメチレンスペーサーを有するフェロセン-ナフトキノン連結系 (Fc-NQ) を合成し、その連結系に比較的強いルイス酸性を有する金属イオン ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Y}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ ) を添加すると、Fc部位からNQ部位へと分子内電子移動反応が進行することを各種分光手法により初めて明らかにした。また、電子移動過程を制御するのに重要な因子である再配列エネルギーと電子移動自由エネルギー変化が金属イオン添加によりいかに変化するかについても明らかにした。

フェロセン-キノン連結系の基底状態における分子内電子移動反応の水素結合の効果 生体内電子伝達系における水素結合の役割の重要性については広く認識されているが、基底状態の分子内電子移動過程における水素結合の効果についての定量的な検討はこれまでなされていない。本研究ではアミドプロトン部位をメチル化して水素結合できないフェロセン・メチルキノン連結系との比較により、水素結合できる堅固なアミドスペーサーを有するフェロセン・キノン連結系 (Fc-Q) の金属イオン添加による電子移動反応の水素結合の効果について定量的に検討を行った。サイクリックボルタンメトリーにより決めたFc-Qのキノン部位の一電子還元電位は水素結合により0.24 eV正にシフトし、それに対応して種々の金属イオン添加時の分子内電子移動反応速度の差もFc-Qの方がそれぞれ1万倍程大きくなることがストップフロー測定によって分かった。このように基底状態の電子移動反応に対する水素結合の効果について初めて明らかにすることができた。また、金属イオン添加時の反応速度は金属イオンのルイス酸性度によって決まることが分かった。

フェロセン-キノン連結系での光電子移動反応における水素結合生成のダイナミクス 光合成において、プラストキノンやユビキノンなどのキノン類の電子移動過程においてアミノ酸残基の水素結合は重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、光電子移動により生成したセミキノンラジカルアニオンの水素結合形成過程については知られていない。本研究では、ドナー・アクセプター連結系において初めて分子内光誘起電子移動に伴う水素結合形成過程の観測に成功した。

生体内の重要な電子源であるNADHのラジカルカチオンの検出：補酵素NADHは生体内の電子伝達を司る重要な補酵素であり、これまでに、そのモデル化合物である1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) を用いて数多くの研究が行われている。BNAHのヒドリド移動反応は、電子、プロトン、電子の逐次的移動を経て進行する。NADH<sup>+</sup>類縁体にはケト型とエノール型とが存在することが報告されているが、それらの分光学的検出例はほとんど無い。本研究ではBNAHおよび4-アルキルBNAHの酸化剤による電子移動酸化や光電子移動酸化反応により、これらのラジカルカチオンの分光学的検出や分子内プロトン移動ダイナミクスの観測に初めて成功した。

以上のように生体系の電子移動制御の仕組みを解明するとともに種々の有機・無機複合

電子移動触媒系を開発し、所期の研究目的を達成するために着々と研究を進展させている。

### 3. 研究実施体制

#### 光電子移動触媒開発グループ

- ① 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）
- ② 研究項目：有機・無機複合光電子移動触媒開発を担当

#### 高速光反応解析グループ

- ① 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）
- ② 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. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文（原著論文）発表

- Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Ferrocene-*meso*, *meso*-Linked Porphyrin Dimer-Fullerene Triad, Hiroshi Imahori, Koichi Tamaki, Yasuyuki Araki, Yuji Sekiguchi, Osamu Ito, Yohsiteru Sakata, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (18), 5165-5174 (2002).
- Fine-Tuning of Copper(I)-Dioxygen Reactivity by 2-(2-Pyridyl)ethylamine Bidentate Ligands, Masayasu Taki, Shinichi Teramae, Shigetoshi Nagatomo, Yoshimitsu Tachi, Teizo Kitagawa, Shinobu Itoh, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (22), 6367-6377 (2002).
- Exciplex Intermediates in Photoinduced Electron Transfer of Porphyrin-Fullerene Dyads, Tero J. Kesti, Nikolai Tkachenko, Visa Vehmanene, Hiroko Yamada, Hiroshi Imahori, Shunichi Fukuzumi, and Helge Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (27), 8067-8077 (2002).
- Asymmetric Sulfoxidation and Amine Binding by H64D/V68A and H64D/V68S Mb: Mechanistic Insight into the Chiral Discrimination Step, Shigeru Kato, Hui-Jun Yang, Takafumi Ueno, Shin-ichi Ozaki, George N. Phillips, Shunichi Fukuzumi, and Yoshito Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (29), 8506-8507 (2002).
- Significant Enhancement of Electron Transfer Reduction of NAD<sup>+</sup> Analogues by Complexation with Scandium Ion and the Detection of the Radical Intermediate-Scandium Ion Complex, Shunichi Fukuzumi, Osamu Inada, Naoya Satoh, Tomoyoshi Suenobu, and Hiroshi Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (31), 9181-9188 (2002).
- Fluorescence Maxima of 10- Methylacridone-Metal Ion Salt Complexes: A Convenient and Quantitative Measure of Lewis Acidity of Metal Ion Salts, Shunichi Fukuzumi and Kei Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (35), 10270-10271

(2002).

- A Negative Temperature Dependence of the Electron Self-Exchange Rates of Zinc Porphyrin Radical Cations, Shunichi Fukuzumi, Yoshito Endo, and Hiroshi Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (37), 10974–10975 (2002).
- Scandium Ion-Promoted Reduction of Heterocyclic N:N Double Bond. Hydride Transfer vs Electron Transfer, Shunichi Fukuzumi, Junpei Yuasa, and Tomoyoshi Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (42), 12566–12573 (2002).
- Metal Ion-Catalyzed Diels-Alder and Hydride Transfer Reactions. Catalysis of Metal Ions in the Electron-Transfer Step, Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, and Toshihiko Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (47), 14147–14155 (2002).
- Direct Detection of Radical Cations of NADH Analogues, Shunichi Fukuzumi, Osamu Inada, and Tomoyoshi Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (49), 14538–14539 (2002).
- Effects of Hydrogen Bonding on Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer and Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Dyad with a Rigid Amide Spacer, Shunichi Fukuzumi, Ken Okamoto, Yutaka Yoshida, Hiroshi Imahori, Yasuyuki Araki and Osamu Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (4), 1007–1013 (2003).
- A Key Role for Old Yellow Enzyme in the Metabolism of Drugs by *Trypanosoma cruzi*, Bruno Kilunga Kubata, Zakayi Kabututu, Tomoyoshi Nozaki, Craig J. Munday, Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Michael Lazarus, Toshihiko Maruyama, Samuel K. Martin, Michael Duszenko and Yoshihiro Urade, *J. Exp. Med.*, **196** (9), 1241–1251 (2002).
- Comparison of Reorganization Energies for Intra- and Intermolecular Electron Transfer, Hiroshi Imahori, Hiroko Yamada, Dirk M. Guldi, Yoshito Endo, Akihisa Shimomura, Santi Kundu, Koji Yamada, Tadashi Okada, Yoshiteru Sakata, and Shunichi Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (13), 2344–2347 (2002).
- Driving Force Dependence of Intermolecular Electron Transfer Reactions of Fullerenes, Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Hiroshi Imahori, Dirk M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, **9** (7), 1585–93 (2003).
- Electron Transfer Reduction of a Highly Electron-Deficient Fullerene, C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, Kei Ohkubo, Roger Taylor, Olga V. Boltalina, Seiji Ogo, and Shunichi Fukuzumi, *Chem. Commun.*, (17), 1952–1953 (2002).
- Activation of Electron Transfer Reduction of *p*-Benzoquinone Derivatives by Intermolecular Regioselective Hydrogen Bond Formation, Shunichi Fukuzumi, Hironori Kitaguchi, Tomoyoshi Suenobu, and Seiji Ogo, *Chem. Commun.*, (17), 1984–1985 (2002).

- Enhancement of Light Harvesting and Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified with *meso,meso*-Linked Porphyrin Oligomers, Taku Hasobe, Hiroshi Imahori, Hiroko Yamada, Tomoo Sato, Kei Ohkubo and Shunichi Fukuzumi, *Nano Lett.*, **3** (3), 409–412 (2003).
- Photophysical and Electrochemical Properties of New Bacteriochlorins and Characterization of Radical Cation and Radical Anion Species, Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Yihui Chen, Ravindra K. Pandey, Riqiang Zhan, Jianguo Shao, and Karl M. Kadish, *J. Phys. Chem. A*, **106** (20), 5105–5113 (2002).
- Small Reorganization Energy of Intramolecular Electron Transfer in Fullerene-Based Dyads with Short Linkage, Kei Ohkubo, Hiroshi Imahori, Jianguo Shao, Zhongping Ou, Karl M. Kadish, Yihui Chen, Gang Zheng, Ravindra K. Pandey, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito and Shunichi Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **106** (46), 10991–10998 (2002).
- Effects of Metal Ions Distinguishing between One-Step Hydrogen- and Electron-Transfer Mechanisms for the Radical-Scavenging Reaction of (+)-Catechin. Ikuo Nakanishi, Kentaro Miyazaki, Yomokazu Shimada, Kei Ohkubo, Shiro Urano, Nobuo Ikota, Toshihiko Ozawa, Shunichi Fukuzumi, Kiyoshi Fukuhara, *J. Phys. Chem. A*, **106** (46), 11123–11126 (2002).
- Formation of a Supramolecular Porphyrin-Spacer-Acceptor Ternary Complex and Intracomplex Electron Transfer, Joe Otsuki, Masayuki Takatsuki, Motomu Kaneko, Hironari Miwa, Toshio Takido, Manabu Seno, Ken Okamoto, Hiroshi Imahori, Mamoru Fujitsuka, Yasuyuki Araki, Osamu Ito and Shunichi Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107** (3), 379–385 (2003).
- Structural and Spectroscopic Features of a *cis* (Hydroxo)-Fe<sup>III</sup>-(Carboxyato) Configuration as an Active Site Model for Lipxygenases, Seiji Ogo, Ryo Yamahara, Mark Roach, Tomoyoshi Suenobu, Michihiko Aki, Takashi Ogura, Teizo Kitagawa, Hideki Masuda, Shunichi Fukuzumi, and Yoshihito Watanabe, *Inorg. Chem.*, **41** (21), 5513–5520 (2002).
- New Perspective of Electron Transfer Chemistry, Shunichi Fukuzumi, *Org. Biomol. Chem.*, **1** (4), 609–620 (2003).
- Effects of Magnesium Ion on Kinetic Stability and Spin Distribution of Phenoxyl Radical Derived from a Vitamin E Analogue: Mechanistic Insight into Antioxidative Hydrogen Transfer Reaction of Vitamin E, Ikuo Nakanishi, Kiyoshi Fukuhara, Tomokazu Shimada, Kei Ohkubo, Yuko Iizuka, Keiko Inami, Masataka Mochizuki, Shiro Urano, Shinobu Itoh, Naoki Miyata, and Shunichi Fukuzumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1520–1524 (2002).
- Direct Detection of Superoxide Anion Generated in C<sub>60</sub>-Photosensitized

Oxidation of NADH and an Analogue by Molecular Oxygen, Ikuo Nakanishi, Kei Ohkubo, Shunsuke Fujita, Shunichi Fukuzumi, Toshihumi Konishi, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, and Naoki Miyata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1829–1833 (2002).

- Porphyrin-Fullerene Dyad with a Long Linker: Formation of Charge Transfer Conformer in Langmuir-Blodgett Film, Nikolai V. Tkachenko, Visa Vehmanen, Juha-Pekka Nikkanen, Hiroshi Imahori, Shunichi Fukuzumi, and Helge Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, **366** (3,4), 245–252 (2002).
- Acceleration and Deceleration of Photoinduced Electron Transfer Rates by an Electric Field in Porphyrin-Fullerene Dyads, Nobuhiro Ohta, Satoshi Mikami, Yuji Iwaki, Minoru Tsushima, Hiroshi Imahori, Koichi Tamaki, Yoshiteru Sakata and Shunichi Fukuzumi, *Chem. Phys. Lett.*, **368** (1,2), 230–235 (2003).
- Enhancement of Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified Chemically with Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads, Hiroko Yamada, Hiroshi Imahori, Yoshinobu Nishimura, Iwao Yamazaki, and Shunichi Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **14** (12), 892–895 (2002).
- Photocurrent Generation Using Gold Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers of a Fullerene-Porphyrin Dyad, Hiroko Yamada, Hiroshi Imahori, and Shunichi Fukuzumi, *J. Mater. Chem.*, **12** (7), 2034–2040 (2002).
- Dioxygen Activation by Copper Complexes. Mechanistic Insights into Copper Monooxygenases and Copper Oxidases, Shinobu Itoh and Shunichi Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75** (10), 2081–2095 (2002).
- Electron Transfer in Electron Donor-Acceptor Ensembles Containing Porphyrins and Metalloporphyrins, Dirk M. Guldi and Shunichi Fukuzumi, *J. Porphyrins and Phtalocyanines*, **6** (4), 289–295 (2002).
- A Planar Catechin Analogue as a Promising Antioxidant with Reduced Prooxidant Activity, Kiyoshi Fukuhara, Ikuo Nakanishi, Tomokazu Shimada, Kei Ohkubo, Kentaro Miyazaki, Wataru Hakamata, Shiro Urano, Toshihiko Ozawa, Haruhiro Okuda, Naoki Miyata, Nobuo Ikota and Shunichi Fukuzumi, *Chem. Res. Toxicol.*, **16** (1), 81–86 (2003).
- C<sub>70</sub> vs. C<sub>60</sub> in Zinc Porphyrin-Fullerene Dyads: Prolonged Charge Separation and Ultrafast Energy Transfer from the Second Excited Singlet State of Porphyrin, Tero Kesti, Nikolai Tkachenko, Hiroko Yamada, Hiroshi Imahori, Shunichi Fukuzumi, and Helge Lemmetyinen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2** (3), 251–258 (2003).
- Electron Transfer Properties of Bisphenol Derivatives in Relation with the Developing Properties in Silver Salt Photothermographic Systems, Hiromi

Akahori, Kiyokazu Morita, Ayumu Nishijima, Tsuyoshi Mitsuhashi, Kei Ohkubo,  
and Shunichi Fukuzumi, *J. Imag. Sci. Tech.*, **47** (2), 124-132 (2003).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1件（研究期間累積件数：9件）