総 説

非共有結合型光誘起電子
移動研究の新展開

須賀 康裕・有村 隆志

工業技術院 物質工学工業技術研究所 COE 特別研究室

(〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1)

New Development of Photo-induced Electron Transfer
Events in Non-covalently Assemblies

Yasuhiro SUGA and Takashi ARIMURA

National Institute of Materials and Chemical Research, COE laboratory

(1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305-8565)

Abstract : Electron-transfer (ET) reactions in metalloproteins play an important role in both photosynthesis and respiratory oxidative phosphorylation. In spite of this importance, the exact nature of specific partner-to-partner in ET processes is still poorly understood. In terms of specifics, a lot of chemists have tested the importance of three different kinds of non-covalent pathway interactions that are proposed to play a critical role in mediating biological ET events, namely : (1) van der Waals associations, (2) Electrostatic contacts, (3) Hydrogen bonds. This review summarizes the recent development of new, non-covalently approaches to ET modeling.

Key words : supramolecular assembly system, electron transfer, non-covalent bond, hydrogen bond, coordination bond, π - π stacking interaction

1 はじめに

生体エネルギー変換膜では、ポルフィリン誘導体の選択的電子伝達システムにより、光を高効率でエネルギーに変換している。このシステムは光子をエネルギー源としており、電荷分離効率がほぼ 100% であるため、現時点で広く利用されている石油エネルギーに代わる次世代のエネルギーシステムとみなすことができる。すなわち、生体エネルギー変換膜の電子移動反応機構を解明することは、電子移動に関して分子レベルでの解釈ができるばかりでなく、光をエネルギー源とする究極の光電変換デバイス作製のための方法論を与えられと考える。

これまで、光合成反応中心で起こる光誘起電子移動反応機構を解明するために、電子ドナー (D)-電子アクセプター (A) 間を共有結合で固定し、距離や配向を精緻に制御したモデル研究が行われてきた¹⁾。なかでも、Fig.

1 に示す分子は、1 つの分子上で天然光合成反応中心と同様な電子移動過程を経て電荷分離する状態を再現した最初の例である²⁾。しかしながら、生体中の電子移動システムのクロモフォア群は共有結合で固定されているわけではなく、共有結合に比較して弱い分子間相互作用(例えば、配位結合、芳香族化合物間で働く π - π スタッキング、水素結合など)によって配置されている。すなわち、生体中では、幾つかのクロモフォアが種々の非共有結合によって互いを認識して自己組織化し、高度に組織制御された超分子構造において電子移動は起こる。この超分子化学については Lehn を先駆者とした多くの化学者によって精力的に研究されてきたが³⁾、超分子システム中での電子移動反応についての研究が注目されるようになったのはここ 10 数年である⁴⁾。最近ますます多くの D-A 超分子システムが研究されていることを考えると、多くの研究者が電子移動反応に対する非共有結合による相互作用の役割の解明に力を注いでいることが伺われる。

本稿では、D-A 間を配位結合 (2.1), π - π スタッキ

連絡者：有村隆志

E-mail : takashi@home.nimc.go.jp

Fig. 1 Schematic Representation of Diporphyrin-Porphyrin-Pyromellitimide Triads.

ング (2.2), 静電相互作用 (2.3), 水素結合 (2.4) を用いて配置した超分子システム中で起こる電子移動反応についての最近の研究例を紹介する。

2 電子移動反応のコントロールを目指すモデルシステム

2.1 配位結合を利用した超分子システム中での電子移動

配位結合は、金属と配位子の非結合電子対との間で形成される結合であり超分子システムを構築する上で有効に利用される。Fig. 2 に示す超分子システムは、亜鉛ポルフィリンと金ポルフィリン間にルテニウム金属錯体を形成させ、D-A 間をルテニウムとテルピリジンとの配位結合によりリンクさせた系である⁹⁾。この系では、過渡吸収スペクトル解析により励起された亜鉛ポルフィリンからルテニウム錯体部位へ、続いて金ポルフィリンへと2段階で電子移動が起こることが分かった。各々の電子移動速度は、それぞれ 50 ps と 1.6 ns と見積もられており、基底状態への逆電子移動速度は 33 ns であった。この結果は、電子移動反応を多段階にすることで電荷分離状態の長寿命化を達成した共有結合系の多段階電子移動システム⁶⁾と同様のものである。さらに、この系では、リンカー部位の金属を任意に選択できること⁷⁾、D および A 部位についても任意に選択可能⁸⁾であることから、

多様な超分子システムを構築することができると考えられる。また、カテナンおよびロタキサンを利用した D-A 超分子システムの電子移動反応についても種々検討されている (Fig. 3)⁹⁾。例えば、Fig. 4 に示すロタキサンを利用した D-A 超分子システムでは、D (亜鉛ポルフィリン)-A (金ポルフィリン) 間のリンカー部位のフェナントロリンは種々の金属との錯形成が可能であり、D-A 間の位置を金属錯体の形成の有無によって制御することができる。例えば、リンカー部位のフェナントロリンが錯形成していない時には D-A 間の距離はおよそ 5~7 Å であるのに対して、錯形成している場合、その距離は 12~19 Å になると見積もられている。さらに興味深いのは、錯形成に使用する金属の種類によって電子移動過程が異なり、リチウムカチオンを用いた場合、D-A 間は一段階の電子移動反応であるが、遷移金属を用いた場合にはその遷移金属の還元を伴った多段階電子移動反応が起こると報告されている。

一方、ピリジンがポルフィリン中心金属へ軸配位することを利用して、ピリジル基を有するフラーレンと亜鉛ポルフィリンからなる超分子システムが検討されている¹⁰⁾。この超分子システムの電子移動反応過程については、その電荷分離種の時間分解 EPR スペクトル解析から Scheme 1 に示すような電子移動反応機構が考えられている。同様なアイデアで Fig. 5 に示すようなナフタ

Fig. 2 Supramolecular Assembly Having Ru Complex at the Central Position of Donor-Acceptor System.

Fig. 3 Donor and Acceptor Linked Mechanically in Catenane (above), Rotaxane (below).

レンジイミドとフリーベースポルフィリンの空間的位置を固定した超分子システムが構築された¹¹⁾。この超分子システムは、2ヶ所で配位結合を形成するため極めて安定な超分子構造を形成する ($K_a = 3 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)。さらに、蛍光スペクトル測定では、ドナーであるフリーベースポルフィリンの蛍光の70%が消光されることから、この超分子システム中で電子移動が起こっていることが確かめられた。また、Sakataらは亜鉛ポルフィリンダイマーと両鎖末端にピリジル基を有するピロメリットイミドによる橋かけ構造を形成するような超分子システムの構築に成功した¹²⁾。この超分子システムにおいても、Fig. 6に示すように2つの配位点で橋かけ構造体を形成

Fig. 4 Changeover of the Rotaxane in the Presence or Absence of Cu Cation.

Scheme 1

Fig. 5 Supramolecular Assembly Connected by Two Coordination Bonds between Pyridyl Group and Zn-porphyrin.

Fig. 6 Structures of Pyromellitimide Bridged Zn-porphyrin Dimer (left) and Its Reference Compound (right).

することから、会合定数は極めて高い値 ($2.6 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) であった。また、この超分子システムの蛍光スペクトル測定では、極めて強い消光が起こることも観測されており、Fig. 6 の橋かけ超分子構造が安定に保持されていることを示している。さらに、過渡吸収スペクトル測定からこの系の電子移動速度はそれぞれ、電子移動速度 (k_{CS}) = $2.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、逆電子移動速度 (k_{CR}) = $1.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と見積もられている。この値は、Fig. 6 の右に示す対照化合物の電子移動速度とほぼ同程度であったことから、彼らは配位結合を利用した超分子構造体の場合には、その超分子構造の違いによる電子移動への影響はほとんどないと結論している。

ここでは、配位結合を用いた超分子システムの電子移動について最近の研究例を紹介し、配位結合が D-A 超分子システムを構築する上で有効な手段であることを示した。さらに、これらの系では錯形成の有無、用いる金属の種類を選択することにより電子移動過程を制御できる可能性も示唆されている。

2.2 ドナー-アクセプター間の π - π スタッキング相互作用を利用した超分子構造の形成とその電子移動

芳香族化合物間の相互作用に見られるような、face-to-face で起こる π - π スタッキングも超分子構造を形成する際の重要なドライビングフォースとなる。

Fig. 7 に示してあるのは、ジベンゾ[34]クラウンエーテルの空孔に *N,N'*-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムを取り込ませたホスト-ゲスト超分子システムである¹³⁾。これらは Scheme 2 に示すように、D-A 間の相互作用による自己会合から始まり、電子移動、電荷分離種の生成、生成した電荷分離種同士の静電反発による D-A の解離と引き続く。その後、分子の拡散に伴う逆電子移動

が起こり基底状態に戻る。この一連の過程は可逆的であり、非常にユニークな D-A 超分子システムである。この系では初期過程の自己会合に関して、溶媒依存性があることも確認されている。また、ナフトクラウンエーテルと芳香族ジイミド体が π - π スタッキングすることを利用して、カテナン構造を有する D-A 超分子システムも構築されている (Fig. 8)¹⁴⁾。この超分子システムの構造に関しては結晶構造解析および ^1H NMR スペクトル解析等により、芳香族イミドとナフトクラウンエーテルが π - π スタッキングしていることが明らかとなった。さらに、吸収および蛍光スペクトル解析からも D-A 間に相互作用があることを支持する結果が得られている。この系で見られる π - π スタッキングは、カテナン合成に関してはテンプレートとして働き、電子移動反応に関しては D-A 間の分子配向の制御をする。

このように、 π - π スタッキングも電子移動反応に関わる超分子システムを構築する上で分子の配向を制御する重要な分子間相互作用の 1 つであると考えられる。

2.3 静電相互作用を利用した電子移動反応

静電的相互作用を利用した超分子システムの例として

Fig. 7 Structure of the CT Complex between Donor and Acceptor.

Fig. 8 Two Types of Catenane Assembly from Neutral Donor-Acceptor Building Blocks.

は、サフィリンとカルボキシレート基を有するポルフィリンの研究がある¹⁵⁾。この系では、サフィリンがカルボキシレートアニオンを認識し、安定な会合体を形成する。他の例としては、水溶性のメタロポルフィリンとオリゴペプチド系における自己会合型電子移動システム¹⁶⁾、メソ位にカチオンまたはアニオン性の置換基を有する亜鉛ポルフィリン同士の静電相互作用を利用した会合体についての光誘起電子移動に関する研究¹⁷⁾などが行われている。

2・4 水素結合を利用した電子移動反応

水素結合1つの強さは約 10 kJ mol^{-1} と比較的弱い、多点で結合することにより極めて強い相互作用力を出す。この多点で水素結合する系では、高い選択性とそれに由来する配向という大きな特徴が発現される。この水素結合の特徴は、超分子構造を形成する場合の重要な因子となる。生体中ではタンパク質およびDNAなどの高次構造 (α -ヘリックス、 β -ターン、二重らせん構造) の形成への重要な因子として認識されている。また、水素結合はプロトン移動などの動的变化を伴うこともあるが、この場合においてもプロトンは水素結合の方向に沿って移動するため、水素結合の特徴を失うことはない。

Fig. 9 に示した2-および7-ナフトール基を4つのメソ位に有するポルフィリンは、種々のキノンを認識しD-A 超分子構造を形成する¹⁸⁾。このキノノン認識能力はキノン分子の構造に大きく依存しており、2,3,5,6,-テ

トラメトキシ-*p*-ベンゾキノンをを用いた場合に会合定数が最大であった。これは、キノン分子を認識する際に、メソ位の4つの水酸基による多点水素結合が大きく寄与し、極めて安定な会合体が形成されるためと結論づけられている。また、これらの超分子システム中で起こる電子移動速度は、2-ナフトール基をメソ位に有するポルフィリンの場合 (面間距離約 $3.5 \text{ \AA}$) $k_{\text{CS}} > 4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{CR}} > 1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ であったが、一方でD-A間の距離が $6.0 \text{ \AA}$ と2倍程度になるメソ位が7-ナフトール基の場合では $k_{\text{CS}} > 4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{CR}} > 6.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、Staab らが報告している共有結合でリンクしたポルフィリン-キノン系¹⁹⁾のものとはほぼ同等であった。この超分子システムではface-to-faceで電子移動が起こるため、電子移動反応に直接的に水素結合は関与していないと考えられる。すなわち、水素結合は分子認識にのみ作用すると結論される。同様な分子認識に水素結合を用いた超分子システムの電子移動の研究としては、4つのメソ位に2-ヒドロキシノニル基を有する系²⁰⁾、およびミオグロビンに亜鉛ポルフィリンを固定した系²¹⁾の電子移動反応がある。このように、水素結合を主に分子認識過程に用いた一連の超分子システムの電子移動反応に関しては、幾つかの総説が報告されているのでそちらを参照されたい²²⁾。

次に、水素結合が直接電子移動反応に関与することにより、電子移動が加速されるという考え方を検証するた

Fig. 9 Schematic Representation of Zn-porphyrin Complex with Quinone.

Fig. 10 Structures of Hydrogen Bonded Assembly.

めに分子設計された超分子システムについて述べる。

Fig. 10 にはクロリン-ナフタレンジイミド系 (a)²³⁾ およびカリックスアレーンに結合したポルフィリン-キノン系 (b)²⁴⁾ の超分子システムの会合定数, 電子移動速度をそれぞれ示す。これらの超分子システムで起こる電子移動は, いずれも水素結合を介していると考えられ, 極めて高速で進行することが示唆されている。しかしながら, このシステムでの逆電子移動反応も速く, 電荷分離種の直接観測までには至っていない。筆者らは, 速い逆電子移動反応を抑制し電荷分離種の長寿命化を目的とした多元系の D-A 超分子システムについても検討している²⁵⁾。

電子移動に対する水素結合の加速効果を直接的に検討するために Therien らは, Fig. 11 に示す超分子システム中での電子移動反応について考察している²⁶⁾。この系は, D-A 間をつなぐ結合として水素結合, σ 結合および π 結合を選択し, D-A 間の空間的な位置, 結合距離およびボンド数をほぼ同じにしてある。そのため, 電子移動速度の差は D-A 間の結合様式の違いに直接反映す

ると考えられ, 電子移動に対する水素結合の効果について直接評価できる。その結果, 電子移動速度 (k_{ET}) は結合様式が水素結合, σ 結合および π 結合の場合にそれぞれ 8.1, 4.3, $8.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と見積もられ, σ 結合に比較して水素結合および π 結合は電子移動を加速する効果がみられた。彼らは, この結合様式の違いが電子移動速度に及ぼす影響について下に示した (1) 式から考察し, 核振動因子 (ν_N) やエネルギー項 (κ_N) ではなく電

$$k_{ET} = \nu_N \kappa_E \kappa_N \quad (1)$$

ν_N ; 核振動因子

κ_E ; D-A 間の電子カップリング (トンネリングバリアの高さ) を記述した項

κ_N ; 反応の自由エネルギー変化に関連する項

$$(\kappa_N = (\exp[-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4 \lambda kT]))$$

子カップリング (κ_E) が効くためと結論した。これは, D-A 間の電子カップリング効果が電子移動に対して極めて重要なため, 水素結合により電子移動反応は加速され则认为られる。

Therien らの結果を受けて, 生体系を意識したアミノ

Fig. 11 Three Types of Donor-Acceptor Ensemble Linked by Hydrogen bond (a); σ -bond (b); π -bond (c).

酸残基を用いたペプチドモデルシステム中での電子移動に関して Fig. 12 の超分子システムが検討されたが²⁷⁾, 水素結合を介した特徴的な電子移動反応過程は観測されていない。

Fig. 13 に示す D-A システムは、水素結合を介することにより電子移動反応の若干の加速効果がみられた興味深い分子である²⁸⁾。この D-A システムは分子内水素結合によって β -ターン構造を形成し、水素結合を介した電子移動可能な分子であり、その電子移動速度は、 β -ターン構造がほとんど形成されないジメチルスルホキシド中では $k_{ET}=3.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であるのに対し、80% 程度の割合で β -ターン構造が形成されているジクロロメタン中では、 $1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と 4 倍程度の加速効果が見られた。

この加速効果は、分子内水素結合を介した電子移動過程によるものと考えられる。同様な加速効果は Tamiaki らによっても報告されている²⁹⁾。

亜鉛ポルフィリンとナフタレンジイミドを水素結合および共有結合で結合させた二つの D-A システムを Fig. 14 に示す³⁰⁾。ベンゼン中における水素結合を介した電子移動速度は $k_{CS}=4.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $k_{CR}=3.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、これに対して共有結合型の値は、 $k_{CS}=9.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $k_{CR}=6.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であった。この二つの系ではその電子移動速度はほぼ同程度であり、水素結合を介することによる電子移動速度の有意な差異は発現されなかった。しかしながら、この系では $k_H/k_D=1.4$ および 1.5 と同位体効果が見られたことから、プロトン移動

Fig. 12 Possible Structures of Donor-Acceptor Assembly Linked by Hydrogen Bond.

Supramolecular assembly

Fig. 14 Structures of Hydrogen Bonded Assembly (above) and Its Reference Compound (below).

Fig. 13 Structure of Porphyrin-quinone Compound Having β -form Structure.

が関与した電子移動が起こっていると考えられ、プロトン移動をも含めた電子移動過程を考慮する必要がある。

プロトン移動を伴う電子移動は、生体内でのエネルギー生産に関わる多くのタンパク質や酵素において見られる電子移動過程で、光誘起電子移動反応に伴いプロトンが輸送されて光エネルギーから化学エネルギーへの変換が行われる。このように、プロトン移動を伴う電子移動過程はエネルギー変換機構との関係で、極めて重要な電子移動過程の1つとして認識されている。このプロトン移動を伴う電子移動に関しては、Noceraらにより電子移動と共にプロトン移動可能なインターフェイスを有するD-A超分子システムを用いて検討されている³¹⁾。彼らは、プロトン移動を伴う電子移動では、プロトン移動によりD-A間の電荷の再配置が起こり、それに伴う溶媒和の変化に伴う活性化エネルギーの障壁が電子移動速度を低下させると結論している。さらに、彼らはFig. 15に示すようなD-A間のインターフェイスを交換したような超分子システムを詳細に検討し、同様な結論を導いている³²⁾。最近では、プロトン移動と電子移動との相関について理論的な解釈³³⁾もされているが、ここで

Fig. 15 Supramolecular Assemblies Juxtaposed by Salt Bridge.

は割愛させていただく。

2・5 複数の分子間相互作用によって形成される超分子システム

Fig. 16 は、ポルフィリン中心金属へのピリジンの軸配位性と、アミドプロトン-キノン分子間に生じる水素結合による相互作用を巧みに利用し、極めて複雑に設計された3成分からなるD-A超分子システムを示している³⁴⁾。この超分子システムでは、ホスト分子へのキノンの取り込みに対する会合定数はクロロホルム中で $3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 程度、ピリジル基の中心金属への結合定数は塩化メチレン中で $3.2 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と見積もられた。また、蛍光スペクトル測定では、キノン分子によるポルフィリンの蛍光消光も観測された (Fig. 16)。

3 おわりに

生体中のクロモフォアが形成する超分子構造は複数の分子間相互作用によって組織化されていることを考えると、今後は2・5に示したような複数の異なった非共有結合を用いて構築された超分子システム中の電子移動についての詳しい検討が必要になる。現状では水素結合の効果については幾らかの予測ができる程度にまでは至っているが、まだまだ議論の余地を残しており、完全に統一的な解釈ができたとは言えない。今後は、電子移動反応に対する非共有結合の果たす役割をより詳細に検討するために、精密な分子設計のもと、高度な有機合成的手法を用いて分子配向が精緻に制御された超分子の「ものづくり」が望まれる。

(受付：2000年6月27日，受理：2000年7月12日)

Fig. 16 Ternary Assembly Consisting of Hydrogen Bond and Coordination Bond.

文 献

- 1) 坂田祥光, 有機合成化学協会誌, **39**, 909 (1981); H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **34**, 849 (1995).
- 2) A. Osuka, S. Nakajima, T. Okada, S. Taniguchi, K. Nozaki, T. Ohno, I. Yamazaki, Y. Nishimura, N. Mataga, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **35**, 92 (1996).
- 3) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **27**, 90 (1988); D. Philip, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **35**, 1154 (1996).
- 4) 有村隆志, 有機合成化学協会誌, **55**, 557 (1997); M.D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 365 (1997).
- 5) A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9461 (1995); J.-P. Collin, P. Gavina, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1**, 1998; J.-C. Chambron, J.-P. Collin, J.-O. Dalbavie, C.O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, F. Odobel, N. Solladie, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1299 (1998).
- 6) M. Ohkohchi, A. Takahashi, N. Mataga, T. Okada, A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12137 (1993); K. Maruyama, A. Osuka, N. Mataga, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 867 (1994); D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D.K. Luttrull, A.A. Rehms, J.M. Degraziano, X.C. Ma, F. Gao, R.E. Belford, T.T. Trier, *Science*, **248**, 199 (1990).
- 7) L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, J.-P. Collin, I.M. Dixon, J.-P. Sauvage, J.A.G. Williams, *Coord. Chem. Rev.*, **190-192**, 671 (1999); L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, B. Ventura, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, J.A.G. Williams, *Inorg. Chem.*, **38**, 661 (1999).
- 8) N. Armaroli, F. Diederich, C.O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. -Eur. J.*, **4**, 406 (1998); L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, J.A.G. Williams, *Chem. -Eur. J.*, **4**, 1744 (1998); J.-C. Chambron, J.-P. Collin, J.-O. Dalbavie, C.O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, F.

- Odobel, N. Solladie, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1299 (1998).
- 9) D.B. Amabilino, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, 2441, 1996 ; M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11329 (1997) ; M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, V. Semetey, *Chem. Commun.*, 2469, 1998 ; D.B. Amabilino, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **22**, 395 (1998) ; J.-C. Chambron, J.P. Sauvage, *Chem.-Eur. J.*, **4**, 1362 (1998) ; M.-J. Blanco, M.C. Jimenez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 293 (1999).
- 10) T.D. Ros, M. Prato, D. Guldi, E. Alessio, M. Ruzzi, L. Pasimeni, *Chem. Commun.*, 635, 1999.
- 11) C.A. Hunter, R.K. Hyde, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1936 (1996).
- 12) H. Imahori, E. Yoshizawa, K. Yamada, K. Hagiwara, T. Okada, Y. Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1133, 1995 ; H. Imahori, K. Yamada, E. Yoshizawa, K. Hagiwara, T. Okada, Y. Sakata, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 55 (1997) ; K. Yamada, H. Imahori, E. Yoshizawa, D. Gosztola, M.R. Wasielewski, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, 235, 1999.
- 13) A.C. Benniston, A. Harriman, D.S. Yufit, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2356 (1997).
- 14) D.G. Hamilton, J.K.M. Sanders, J.E. Davies, W. Clegg, S.J. Teat, *Chem. Commun.*, 897, 1997 ; A.C. Try, M.M. Harding, D.G. Hamilton, J.K.M. Sanders, *Chem. Commun.*, 723, 1998 ; D.G. Hamilton, J.E. Davies, L. Prodi, J.K.M. Sanders, *Chem. - Eur. J.*, **4**, 608 (1998) ; Q. Zhang, D.G. Hamilton, N. Feeder, S.J. Teat, J.M. Goodman, J.K.M. Sanders, *New J. Chem.*, **23**, 897 (1999).
- 15) S.L. Springs, D. Gosztola, M.R. Wasielewski, V. Kral, A. Andrievsky, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2281 (1999).
- 16) M. Aoudia, M.A.J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12859 (1997).
- 17) D.J. Fermin, H.D. Duong, Z. Ding, P.-F. Brevet, H.H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10203 (1999).
- 18) T. Hayashi, T. Miyahara, N. Hashizumi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2049 (1993) ; T. Hayashi, T. Miyahara, Y. Aoyama, M. Noguchi, H. Ogoshi, *Chem. Lett.*, 1749, 1994 ; T. Hayashi, T. Miyahara, S. Kumazaki, H. Ogoshi, K. Yoshihara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1964 (1996).
- 19) H. Heitele, F. Pöllinger, T. Häberle, M.E. Michel-Beyerle, H.A. Staab, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7402 (1994).
- 20) T. Hayashi, T. Asai, F. M. Borgmeier, H. Hakazono, H. Ogoshi, *Chem.-Eur. J.*, **4**, 1266 (1998).
- 21) T. Hayashi, A. Tomokuni, T. Mizutani, Y. Hisaeda, H. Ogoshi, *Chem. Lett.*, 1229, 1998 ; T. Hayashi, Y. Hitomi, T. Ando, T. Mizutani, Y. Hisaeda, S. Kitagawa, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7747 (1999) ; Y.-Z. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, I. Hamachi, *Chem. Lett.*, 517, 1999.
- 22) T. Hayashi, H. Ogoshi, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 355 (1997) ; 林 高史, 有機合成化学会誌, **56**, 745 (1998).
- 23) J.L. Sessler, C.T. Brown, D. O'Connor, S.L. Springs, R. Wang, M. Sathiosatham, T. Hirose, *J. Org. Chem.*, **63**, 7370 (1998).
- 24) T. Arimura, S. Ide, H. Sugihara, S. Murata, J.L. Sessler, *New J. Chem.*, **23**, 977 (1999).
- 25) T. Arimura, S. Ide, T. Nishioka, H. Sugihara, S. Murata, T. Yamato, *J. Chem. Res.*, 印刷中 ; T. Arimura, Y. Suga, K. Jacob, H. Sugihara, S. Murata, H. Tsuzuki, *Synthesis*, 印刷中.
- 26) P.J.F. de Rege, S.A. Williams, M.J. Therien, *Science*, **269**, 1409 (1995).
- 27) S. Aich, H.B. Kraatz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **301**, 1999.
- 28) D.A. Williamson, B.E. Bowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10902 (1998).
- 29) H. Tamiaki, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, 1499, 1993.
- 30) A. Osuka, R. Yoneshima, H. Shiratori, T. Okada, S. Taniguchi, N. Mataga, *Chem. Commun.*, 1567, 1998.
- 31) J.A. Roberts, J.P. Kirby, D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8051 (1995) ; J.P. Kirby, N.A. van Dantzig, C.K. Chang, D.G. Nocera, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3477 (1995).
- 32) J.P. Kirby, J.A. Roberts, D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9230 (1997) ; Y. Deng, J.A. Rberts, S.-M. Peng, C.K. Chang, D.G. Nocera, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2124 (1997).
- 33) R.I. Cukier, D.G. Nocera, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, pp.337-369 (1998) ; A. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10598 (1999).
- 34) C.A. Hunter, R. Shannon, *Chem. Commun.*, 1361, 1996.

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

[総説] 非共有結合型光誘起電子移動研究の新展開

須賀 康裕・有村 隆志

工業技術院 物質工学工業技術研究所 COE 特別研究室

(〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1)

生体系での高効率な光誘起電子移動反応を解明するために、電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)とを共有結合で固定したモデル研究が行われてきた。しかしながら、生体中の電子移動システムは、複数の比較的弱い分子間相互作用により配置されたクロモフォア群から構成されている。このことを考慮して、最近では電子移動反応に対する分子間相互作用の役割の重要性が指摘されており、超分子システム中での電子移動反応の研究が盛んに行われている。本稿では、配位結合、 π - π スタッキング、静電相互作用、水素結合を用いて、D-A間の距離や分子配向を精緻に制御した超分子システム中で起こる電子移動反応についての最近の研究例を紹介し、今後の展開について考察する。

(連絡者：有村隆志) Vol.49, No.9, 893 (2000)

[総説] 炎症誘発因子としての血小板活性化因子

唐 沢 健

帝京大学薬学部薬品物理化学教室

(〒199-0195 神奈川県津久井郡相模湖町寸沢嵐 1091)

血小板活性化因子(Platelet-activating Factor; PAF)は細胞膜リン脂質を前駆体として生成する内因性のリン脂質である。PAFは抗原感作したウサギ好塩基球より放出され血小板を凝集させる液性因子として、1972年にBenvenisteによって発見された。1979年にPAFの構造が1-O-アルキル-2-アセチル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリンと同定されて以来、PAFは血小板活性化作用以外にも血管透化性亢進、白血球活性化、平滑筋収縮などの炎症反応に関与する生理活性を持つことが明らかとされてきた。一方、天然物や合成PAFアナログから抗PAF薬の探索が行われ、数多くのPAFの受容体に作用するアンタゴニストが報告された。PAFアンタゴニストの存在はPAFが標的器官上のレセプターを介して作用することを示しており、1991年に至って、ShimizuらによりPAF受容体の遺伝子が初めて単離された。一方、PAFの分解・不活化酵素であるPAF-アセチルヒドロラーゼの遺伝的欠損がMiwa(3)らによって1988年に報告された事を契機として、この酵素の気管支喘息を代表とするアレルギー性疾患への関与について急速に関心が高まり、細胞内型酵素の遺伝子クローニングが1994年に(4)、また、血漿型酵素については1995年に報告がなされた(5)。PAF受容体およびPAFアセチルヒドロラーゼの遺伝子が単離された事により、炎症反応におけるPAFの作用メカニズムおよび病態における役割に関する研究において飛躍的な進展が見られ、本稿では、主としてこれらについて記述した。

(連絡者：唐沢 健) Vol.49, No.9, 905 (2000)