



CanApple ニュース (221)

カーボン・エネルギーコントロール社会協議会 (CanApple)

事務局：民秋均

発行責任者：石谷治

編集責任者：八木政行

協奏と狂想

大阪大学 森本祐麻

2021年5月に第一子が生まれた。妻は早々に職場復帰し、保育園への送り迎えは私が担当することとなった。寝間着の状態の息子を登園可能な状態に遷移させるまでには、オムツ替え、検温、離乳食などいくつかの障壁が存在している。また、彼一人で置いておくと機嫌が悪くなるため、できる限り各ステップを共役させて進行させる必要があり、この結果、親の身支度に制約が生じる。このような状況でしみじみと感じるのは、物事がうまく噛み合ったときとそうでないときで、費やされる時間やエネルギーが全く異なるということである。

なめらかで効率的な反応系といえば、酸化還元反応を利用する生体システムであろう。植物は、二酸化炭素を還元して C-H、C-C 結合を形成することで、光エネルギーを化学エネルギーの形で閉じ込める。植物自身、あるいはそれを食べる好気性生物は、有機物に蓄えられた電子を酸素へと捨てる「呼吸」に用いることでエネルギーを取り出し、驚異的な燃費で生命活動を維持している（おかげで、少し運動したくらいではちっとも痩せることができない）。一連の酸化還元過程は、プロトンの移動過程と巧妙に組み合わせられることにより、スムーズに進行している。これはプロトン共役電子移動 (PCET) と呼ばれ、最もシンプルかつ最も深く研究されてきた協奏的な反応過程である。酸化還元反応における反応熱が、反応系中のプロトン濃度に依存して増減するという意味では、Nernst 式 (1889 年)、あるいは Pourbaix 図 (1938 年) の発表まで PCET の研究の起源を遡ることができる。しかし、North Carolina 大 Tomas J. Meyer がその速度論的な側面に光を当て、PCET というタームが生まれるまでには時間がかかった^[1]。PCET は、光合成や呼吸などの生体反応に限らず、電極反応、有機反応、燃焼反応など、幅広い分野で顔を覗かせる現象で

あるため、多くの研究者によって研究が展開された。結果、それぞれの研究者が自身に便利な文脈で PCET というタームを使う悩ましい状況に至った。

筆者の手元にある *Proton-Coupled Electron Transfer – A carrefour of chemical reactivity traditions*^[2] という本の序文にこのような文章がある。“Interestingly, the concept of PCET itself has been the subject of some dispute, with several groups disagreeing on the significance of that designation” 「興味深いことに、PCET とは何かについては論争があり、いくつかのグループの間で定義の食い違いがある」。直後に著者らの定義があり、“A reasonably consensual definition of PCET is the combined transfer of protons and electrons from different site and/or to different sites of the system. Resulting in the overall transfer of an hydrogen atom, in opposition to the conventional hydrogen atom transfer (HAT)” 「十分合理的かつ合意された PCET の定義とは、出どころ/行き先が異なるプロトンと電子が、組み合わせられて移動することである。いわゆる水素移動 (HAT) とは違うが、結果として水素が移動したのと同じことになる」とある。

同文献ではこの序文の後に、PCET についての研究のフロントランナーの一人である、Yale 大 James M. Mayer らによる第一章が続いている。ここでも再び PCET という用語の迷走についての苦言が呈される。“Due to the widespread interest in this topic, the term PCET is being used by many authors in a variety of different contexts and with different connotations. As a result, a very broad definition of PCET has taken hold, encompassing any redox process whose rate or energetics are affected by one or more protons (下線部筆者)” 「このトピックスは広く興味を集めるが故に、PCET というタームは多くの著者に様々な文脈、ニュアンスで用いられてきた。結果として非常に広範な定義が定着してしまった。それは一つあるいはそれ以上のプロトンによって、速度あるいは反応熱が影響を受けている電子移動ならなんでも含まれる」。タームの用法が混乱する中で Mayer は、プロトンが関与している電子移動であれば、

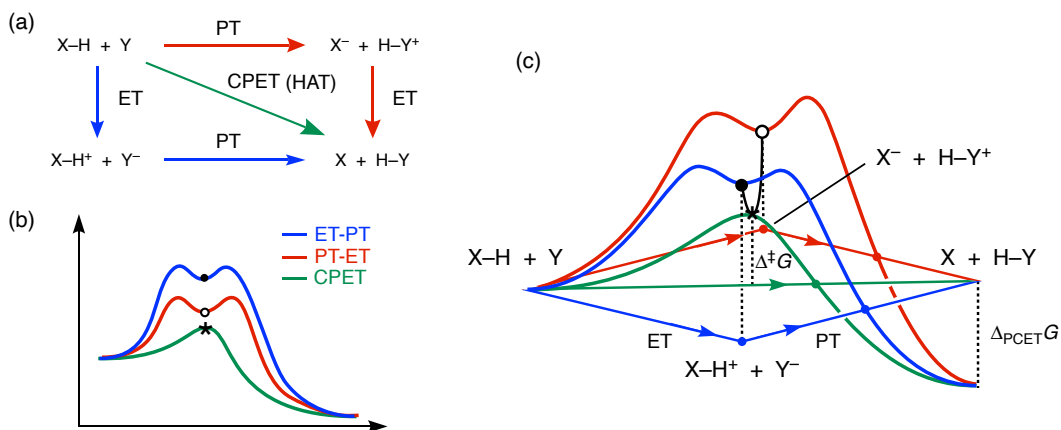


図 1. (a) PCET のボックススキーム, (b) PCET 各過程のポテンシャルエネルギー曲線の例と (c) その 3 次元表記した図. これは CPET が有利な場合の図であり、ET-PT 機構および PT-ET 機構の反応中間体 (●および○) より、CPET の遷移状態 (*) のエネルギーが低い。

何でも PCET 含めるといふ広い定義を採用する一方で、中身を細かく分類してそれぞれに適切な用語を当てることを推奨している。Mayer らの定義が筆者としては一番しっくり来ているので、これを紹介したい^[3]。電子移動のみが進行した中間体を生成した後、プロトン移動が進行するステップワイズな機構は ET-PT 機構 (electron transfer followed by proton transfer) と定義される (図 1 a 青線)。それとは逆に、まずプロトン移動が進行した中間体を形成するものは PT-ET 機構 (proton transfer followed by electron transfer) と定義される (図 1 a 赤線)。これらとは異なり、中間体を形成せず単一の活性化障壁を経て反応が完結ものを、CPET (concerted proton-electron transfer) と呼ぶ (図 1 a 緑線)^[4]。いずれの過程も、電子とプロトンの移動の共役により反応熱が大きくなる点は共通であるが、独立な ET、あるいは PT に対し、反応活性化障壁が低下するといえるのは CPET だけである (図 1 b,c)。CPET では出発系と電荷の異なる中間種の生成を回避できる。これは溶媒の再配向を最小限にする効果など、活性化障壁を大きく引き下げると考えられる。どの過程を経ているかを実験的に決定することは難しいが、反応速度論的な検討を与え、その系の反応活性化ギブズエネルギー ($\Delta^\ddagger G$: 図 1 b アスタリスクの高さに対応) が、電子移動のみが進行した場合の反応ギブズエネルギー ($\Delta_{ET}^\ddagger G$: 図 1 b 黒丸の高さに対応) と、プロトン移動のみが進行した場合の反応ギブズエネルギー ($\Delta_{PT}^\ddagger G$: 図 1 b 白丸の高さに対応) の両方よりも低ければ、その反応系では CPET を経由して反応が進行していると決定できる^[5]。反応系の $\Delta^\ddagger G$ は反応速度の温度依

存性から評価可能であり、 $\Delta_{ET}^\ddagger G$ は水素ドナーとアクセプターの酸化還元電位の差から、 $\Delta_{PT}^\ddagger G$ は、 pK_a と pK_b の差からそれぞれ評価可能である。

この定義の中で HAT は単一のドナーから単一のアクセプターへの協奏的なプロトンと電子の移動であり、CPET の部分集合と位置づけられている。つまり $PCET \supset CPET \supset HAT$ の関係である。CPET の中で HAT に含まれないものは、電子とプロトンの出発地点と到着地点がバラバラな系を指す。ちなみに CPET と HAT の間の線引きは、必ずしも明瞭でない。

ここで、この HAT の定義は序文の定義と少し異なることに気付く (序文の定義では $PCET \cap HAT = \phi$)。一冊の本の中でも定義のぶれがあることに驚きを覚える。

近年では、単一の遷移状態を経る CPET の中でも、電子移動とプロトン移動の”タイミング”が同期的なものを *synchronous*、非同期的なものを *asynchronous* として、どちらのほうがより効率的に遷移状態を引き下げられるのか、というさらに詳細な議論が展開されているが、まだ十分に成熟していないフェーズのものであるので、紹介するのに留めておく^[6,7]。

PCET は普遍的な重要性をもった反応過程であるがゆえに、喧々諤々の議論されてきた。細かい話ではあるが、化学反応の本質に迫るためには避けられない議論だと強調したい。プロトンと電子は、それらの重量差のために、移動を記述する際に用いられる理論までも異なるが、それらがうまく組み合わせられて移動する様は、不思議で興味が尽きない。

我が家の育児も、妻と私でそれぞれ異なる理論体系をベースとして進めているものの、なんとか破綻なく進行している。もっとも育児書をきちんと読み込む妻の寄与が大きく、私の我流育児は摂動に過ぎないという話もある。CPETのように、良い塩梅にお互いの労力が減らせていけばよいのだが。もっとも子育てにおいては、どちらの項の寄与が大きいか、今のはステップワイズだね、などと議論することはやめておいたほうが良いかもしれない。

末筆になるが、本ニュースレターへの寄稿の機会を設けて下さった新潟大学坪ノ内優太先生に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。



著者近影、登園前の息子と

Reference

- [1] Binstead, R. A.; Moyer, B. A.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2897-2899.
- [2] Formosinho, S. J.; Barroso, M., *Proton-coupled Electron Transfer: A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions*. Royal Society of Chemistry: 2012.
- [3] 複数の電子あるいはプロトンが関与するものについてはここでは扱わない。
- [4] Costentin, C.; Evans, D. H.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Singh, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12490-12491. ちなみに Savéant らは本稿における ET-PT を EPT、PT-ET を PET と表記している。
- [5] Rhile, I. J.; Markle, T. F.; Nagao, H.; DiPasquale, A. G.; Lam, O. P.; Lockwood, M. A.; Rotter, K.; Mayer, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6075-6088.
- [6] Bím, D.; Maldonado-Domínguez, M.; Rulišek, L.; Srnec, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115*, E10287-E10294.
- [7] Bernasconi, C. F., The principle of nonperfect synchronization: recent developments. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Richard, J. P., Ed. Academic Press: 2010; Vol. 44, pp 223-324.