

へム鉄 (II) の酸化と酸素化の機構* —超伝導機構解明への期待—

山本 康夫**

化学は電子の力学である。私は電子を波動として捉え、原子や分子に存在している電子は定常波であり、他の原子や分子に移る時には進行波として移動すると考えた。題記の「酸化」も「酸素化」も広い意味では酸化であるから、この酸化還元概念を電子移動・電荷移動・電荷分離に分類した。

- (A) 電子移動とは電子のネットチャージが移動する事 (不可逆)
- (B) 電荷移動は電子のパーシャルチャージが移る事 (可逆)
- (C) 電荷分離は分子内の電子移動、原子の相対位置は変わらない (不可逆)

と定義する事を提案したい。そして題記の酸化は電子移動が起こる事で Fe^{3+} と O_2^- となる。へム鉄が3価になると酸素吸脱着の能力は無くなる。酸素化では電荷移動はあるが、電子移動は起こらず

$\text{Fe(II)}^{\delta+}-\text{O}_2^{\delta-}$ となっている。しかしへム鉄は本質的に2価であって吸脱着の能力は失われない。この機構はアスコルビン酸から金属錯体への電子移動機構の研究の結果から帰納された次の仮説によって説明できる。

電子移動反応において

- (1) 電子供与軌道、受容軌道の何れも

節面を持つ軌道でなければならない。

- (2) ローブの形はこの節面に関し面対称でなければならない。

- (3) 両節面が共面である。

以上の3条件が全部満たされた時のみ電子移動が起こる。

ミオグロビン (Mb) の酸素化物 (MbO_2) においては、 O_2 の電子受容軌道が E7His の水素結合の為、条件 (2) が満たされず、電子移動は起こらない。Mb の代表的なモデル錯体として、ピケットフェンスポルフィリン (PF) があるが、逆にこれの酸素化物 (PFO_2) では O_2 の電子受容軌道と鉄の電子供与軌道の節面は共面から約45度ずれていて、上記の条件 (3) を満たさないで電子移動は起こらず安定である。これらは実験的に証明されただけでなく、この実験は更に当時の「酸素化が安定である為には疎水の雰囲気が必要である」と云う定説をも覆した。(次頁注記)

この酸素化機構は曖昧なままでブームは薄れ、ポルフィリン化学者達の関心は別な方に移ってしまった。現在ブームになっている研究の一つは超伝導物質の開発であるが、最近非伝導物質である筈の金属酸化物が高温超伝導物として報告さ

* 第49回京化クラブ例会 [1994.07.02] 講演

** 島根大学元教授、本誌編集委員

れている。この事実も前記仮説で説明出来る。酸素と金属の結合は共有性が強いので金属原子の回転を止める事が出来る。更に化合物中での金属原子の振動を止めて金属原子の軌道、特に d 軌道の節面が連続して共面になるように設計された化合物では電子移動が容易になる。原子の回転を止めるのには非常に低い温度が必要であるが、振動を止めるにはそれより高温でもよい。NMR測定に見られる様に、ベンゼンの六個の炭素原子の各 π 電子の節面がしっかりと共面になっている場合は、室温でも、磁場の中で渦電流が生じる事を思い出して頂きたい。この様に上記仮説は超伝導機構解明にも適用

できると期待される。それでこの要旨には、この事を副題として書き加えた。

(註) このペーパーは当時の定説に抵触し、非常識と受け取られたので受理されなかったが、電子移動経路仮説は A. E. Martell & D. T. Sawyer 編 "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", p. 329, 1988 Plenum Press, New York. に次のように掲載されている。すなわち、「電子移動過程に対する Y. Yamamoto の仮説に従うと、鉄 (II) ポルフィリンの酸化と酸素化の機構ははっきり区別されることになる。」

本財団は、近畿化学協会と共催して、「キンカ京都化学者クラブ」の活動を進めています。この京都サロンは毎月第1土曜日（正月に限って第2土曜日）、京都大学楽友会館にて、11:00～13:30に催します。どなたでも、下記にご連絡の上、ご参加下さい。会費は1,200円（昼食費）です。

連絡先：〒543 大阪市天王寺区舟橋町3-1

(財) 海洋化学研究所 大阪分室 TEL: 06-762-5317

FAX: 06-764-7040

尚、卓話の題目と演者は、ご希望によりはがきにて予めお知らせすることができます（年間通信費1,000円）。卓話の要旨は〔月例卓話〕として順次本誌に掲載します。

生命起原物質の非生物学的合成に関する研究において、最近、硫化水素の関与とその化学的役割が興味深く議論されました。ここに下記2件の論文を全文複写して掲載し、本財団研究協力員皆様の閲覧に供します。論文の著者並びにエルセビア出版社からの再録許可に対して、謝意を表します。

(海洋化学研究誌 編集部)

Two articles cited below were initially printed in Marine Chemistry by ELSEVIER SCIENCE B. V., the Netherlands, and are here reproduced under the permission by both authors and publisher. We are quite appreciative for the permission, hoping the members of the RIOC would enjoy the stimulative discussions on the participation and the chemical role of hydrogen sulfide in the non-biotic production of amino acids in anoxic aqueous environment.

- RIOC Editorial Board -

"Non - biotic Synthesis of Organic Polymers on H₂S - rich Sea - floor: A Possible Reaction in the Origin of Life", by T. Kimoto and T. Fujinaga, Marine Chemistry, 30, 179-192 (1990).

"Can Amino Acids Be Synthesized by H₂S in Anoxic Lakes?", by W. J. Cole, M. Kaschke, J. A. Sherringham, G. B. Curry, D. Turner and M. J. Russell, Marine Chemistry, 45, 243, - 256 (1994).
