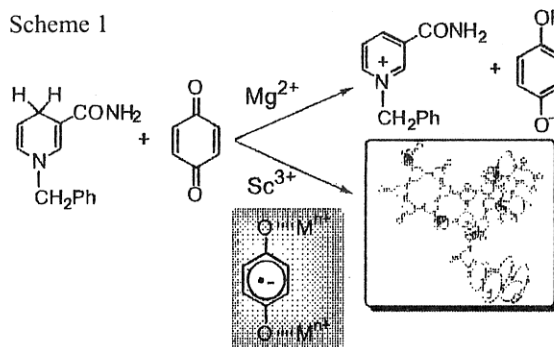


阪大院工・阪市大院理・CREST ○福住俊一・藤井義則・稲田 理・大久保 敬・伊東 忍・末延知義・今堀 博

【序】ジヒドロニコチンアミドアデニンジスクレオチド (NADH) は、生体内の電子伝達を司る重要な補酵素で、その近傍に  $Zn^{2+}$  イオンが存在することがわかっている。これまで NADH 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なされているが、その酸化還元過程に及ぼす金属イオンの役割については不明な点が多い。本研究では、 $Sc^{3+}$  存在下、NADH 類縁体と種々のカルボニル化合物との環化付加反応が進行することを初めて見出した。NADH モデル反応における金属イオンの触媒作用機構について報告する。

【結果と考察】アセトニトリル中、室温、BNAH や 4-アルキル NADH 類縁体の 1-ベンジル-4-*t*-ブチル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (*t*-BuBNAH) のアセトニトリル溶液に *p*-ベンゾキノン (Q) を添加しても反応は全く進行しないが、この溶液にスカンジウムトリフラート [ $Sc(OTf)_3$ ,  $OTf = OSO_2CF_3$ ] を添加すると NADH 類縁体と Q との環化付加生成物が定量的に得られた (Scheme 1)。X 線結晶構造解析により *t*-BuBNAH と Q との付加生成物は、[2+3] 環化付加体であることがわかった。また、スカンジウムイオンの代わりに他の希土類金属塩 ( $M(OTf)_3$ ;  $M = Lu, Y$ ) を用いても *t*-BuBNAH と Q との環化付加反応が進行した。一方、マグネシウムイオン [ $Mg(ClO_4)_2$ ] を用いた場合には、BNAH から Q への電子移動過程を経てヒドリド移動反応が進行することを見出している (Scheme 1)。<sup>1)</sup> このような反応経路の違いは、金属イオンのルイス酸性の違いに由来すると考えられ、NADH 類縁体から Q への電子移動の結果生成するセミキノラジカルアニオン ( $Q^{\cdot-}$ ) と金属イオンとの錯体の求核性の違いによることがわかった。このように電子受容体ラジカルアニオン種と触媒である金属イオンの静電的相互作用の違いを利用して NADH モデルの反応経路の制御が可能となることを初めて見出した。<sup>2)</sup>

Scheme 1



1) "Advances in Electron Transfer Chemistry," ed by P. S. Mariano, JAI Press, Greenwich (1992), Vol. 2, pp. 67-175. 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, in press (2001).

阪大院工・東北大多元研・CREST ○福住俊一・森 久容・大久保 敬・今堀 博・末延知義・伊藤 攻・荒木保幸

【序】フラレーンは、一般に電子受容体であり、電子供与体としては作用しない。それらの電子移動酸化には強力な酸化剤が必要となる。 $C_{60}$  に光照射することで得られる三重項励起状態 ( $^3C_{60}^*$ ) は、基底状態に比べて電子供与性が増すが、それでもなお  $C_{60}$  の電子移動酸化に適用可能な電子受容体は限られる。本研究では比較的弱い電子受容体である *p*-ベンゾキノン類によるフラレーンおよびその誘導体の光電子移動酸化反応が、高い電子移動触媒活性を有するスカンジウムイオン<sup>1)</sup> を触媒として用いることで可能となることを初めて見だし、その触媒作用機構について検討した。

【結果と考察】 $C_{60}$  の脱酸素ベンゾニトリル溶液に *p*-クロラニルを添加し、レーザー光 ( $\lambda = 532$  nm) 照射を行っても光電子移動反応は全く進行しない。この系にスカンジウムトリフラート [ $Sc(OTf)_3$ , ( $OTf = OSO_2CF_3$ )] を添加し、同様にレーザー光照射すると、 $C_{60}$  の T-T 過渡吸収スペクトル ( $\lambda_{max} = 740$  nm) の減衰に伴い  $C_{60}$  ラジカルカチオン特有の吸収帯 ( $\lambda_{max} = 980$  nm) が増加し、 $^3C_{60}^*$  から *p*-クロラニルへの電子移動が起こることがわかった (Figure 1)。 $C_{60}$  のかわりに  $C_{70}$  やフラレーン誘導体を用いた場合も T-T 過渡吸収スペクトルの減衰速度は、*p*-クロラニル濃度に比例して直線的に増大し、この直線の傾きから求めた電子移動反応速度定数 ( $k_{obs}$ ) は、分子軌道計算より求めたフラレーン類の HOMO レベルの上昇に伴って、増大することがわかった。一方、 $C_{60}$  ラジカルカチオンの生成は ESR によっても確認できた。スカンジウムイオン存在下、 $C_{60}$  のベンゾニトリル溶液にクロラニルを添加し、193 K において  $C_{60}$  を光照射するとクロラニルラジカルアニオンとスカンジウムイオンの錯体由来の  $g = 2.0068$  の ESR シグナルと  $g = 2.0024$  の  $C_{60}$  ラジカルカチオン由来の ESR シグナルが同時に観測された。一方、*p*-クロラニルの代わりに *p*-ベンゾキノンを用いた場合も同様に、 $Sc^{3+}$  存在下、 $^3C_{60}^*$  から *p*-ベンゾキノンへの電子移動反応が進行することがわかった。これらの結果から、 $C_{60}$  や  $C_{70}$ 、フラレーン誘導体の三重項励起状態から *p*-ベンゾキノン類への光電子移動反応において  $Sc^{3+}$  が効率的な電子移動触媒として作用することがわかった。<sup>2)</sup>

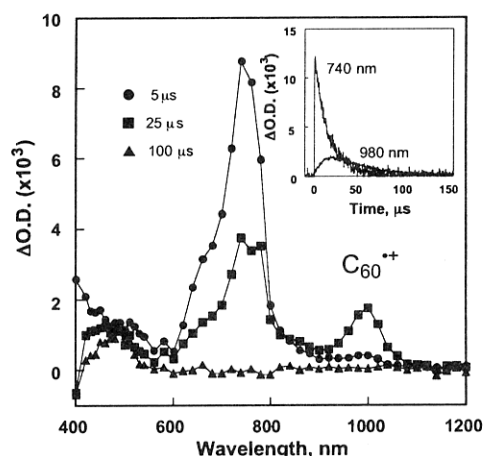


Fig. 1. Transient absorption spectra observed in photoinduced electron transfer from  $C_{60}$  ( $1.1 \times 10^{-4}$  M) to *p*-chloranil ( $4.0 \times 10^{-2}$  M) in the presence of  $Sc^{3+}$  (0.11 M) after laser irradiation at  $\lambda = 532$  nm in deaerated PhCN at 298 K.

1) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7756 (2001). 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, in press (2001).