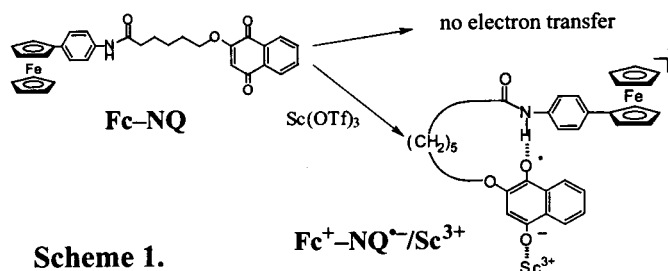


1105 フェロセン-キノン類の連結系の基底状態における分子内電子移動反応の金属イオン添加効果

阪大院工・東北大多元研・CREST O 福住俊一、岡本 健、吉田 裕、荒木保幸、伊藤 攻、今堀 博

【序】 これまでに分子内光電子移動反応について数多く報告されているが、光励起を伴わない基底状態のみが関与する電子移動反応についての報告例はない。一方、

我々はカルボニル化合物の還元反応において、ルイス酸である金属イオンが電子移動触媒として働くことを分子間反応において報告している¹⁾。本研究では自由度のあるメチレンスパーサーを持つフェロセン-ナフトキノン連結系 (Fc-NQ) および堅固なアミドスパーサーを持つフェロセン-キノン連結系 (Fc-Q) を新規に合成し、基底状態における分子内電子移動が可能となる金属イオンの添加



Scheme 1.

効果および光電子移動における水素結合生成のダイナミクスについて検討を行った (Scheme 1)。

【結果と考察】 Fc-NQ および Fc-Q は Fc 部位から NQ 部位および Q 部位への電子移動の自由エネルギー変化はそれぞれ ($\Delta G^{\circ} = 0.55$ eV, 1.19 eV) と正になるため、室温で Fc 部位から Q 部位へ電子移動は起こらない。しかし、Fc-NQ の MeCN 溶液に $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加するとフェロセニウムイオンに由来する 860nm 付近及びセミキノラジカルアニオンに由来する 420nm 付近が同時に上昇した。従って、分子内電子移動が金属イオン添加により進行することがわかった。この時、セミキノラジカルアニオンは、 Sc^{3+} と錯体を生成していると考えられる。 $\text{Fc}^+-\text{NQ}^-/\text{Sc}^{3+}$ 錯体の生成は ESR スペクトル測定によって確認をした。速度論的解析、他の金属イオン添加の効果および水素結合の効果についても Fc-Q の結果と合わせて詳細に報告する。

1) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4532-4535.