

阪大院工・CREST ○福住俊一・大久保敬・大津英揮

【序】金属イオンはルイス酸として、電子受容体のラジカルアニオンに結合することにより、電子受容体への電子移動を活性化することがわかっているが、これまで種々の金属イオンの電子移動触媒作用について定量的に評価する方法は確立されていない。本研究では、活性酸素種のスーパーオキシド( $O_2^{\cdot-}$ )が、各種金属イオンと錯形成し、その結合の強さは $O_2^{\cdot-}$ 金属錯体のESRのg因子( $g_{zz}$ 成分)から簡単かつ定量的に評価できることを見いだした。また、イミダゾレート架橋し、かつ配位サイトを有するスーパーオキシド不均一化酵素(SOD)のモデル錯体を初めて合成することに成功し、世界最高のSOD活性を実現することができた。このSOD触媒サイクルにおけるZn(II)イオンの役割についても報告する。

【 $O_2^{\cdot-}$ 金属錯体と電子移動触媒作用】酸素飽和アセトニトリル(MeCN)溶液にSc(OTf)<sub>3</sub>および(BNA)<sub>2</sub>を添加し、243 Kで光照射を行い、光照射を続けながら溶液を143 Kで凍結させるとSc<sup>3+</sup>の核スピン( $I=7/2$ )に由来する超微細構造を有する $O_2^{\cdot-}$ -Sc<sup>3+</sup>錯体の異方性のESRスペクトルが観測された。<sup>1)</sup> この $g_{zz}$ 値は金属イオンの種類によって顕著に変化した。 $O_2^{\cdot-}$ -M<sup>n+</sup>錯体の $g_{zz}$ 値からスーパーオキシドと金属イオンの結合の強さ( $\Delta E$ )を決定した。一方、MeCN中、(TPP)Coと酸素は反応しないが、金属イオンを添加すると、(TPP)Coから酸素へ電子移動反応が進行した。得られた二次反応速度定数を金属イオン濃度で割った電子移動触媒反応速度定数の対数( $\log k_{cat}$ )と $\Delta E$ は良好な直線関係を示した(図1)。<sup>2)</sup> 酸素の代わりに

-ベンゾキノン(p-Q)を用いた場合も同様な結果が得られた。これらの結果より、 $\Delta E$ は金属イオンのルイス酸性度の定量的指標となりうることを示された。

【SODモデル錯体】 $O_2^{\cdot-}$ の不均化反応については、イミダゾレート架橋し、かつ配位サイトを有するスーパーオキシド不均一化酵素(SOD)のモデル錯体を初めて合成することに成功し、このモデル錯体は世界最高のSOD活性を示した。<sup>3)</sup> SOD触媒機構では、 $O_2^{\cdot-}$ の酸化と還元をいかに活性化できるかが不明であったが、SOD触媒サイクルにおいてZn(II)イオンはCu(II)イオンの還元電位を正側にシフトさせることにより $O_2^{\cdot-}$ の酸化を活性化し、一方 $O_2^{\cdot-}$ と錯体を形成することにより、 $O_2^{\cdot-}$ の還元を活性化することがわかった。このように電子移動触媒サイクルにおけるZn(II)イオンの重要な役割を初めて明らかにすることができた。また、反応中間体であるCu(II)ヒドロペルオキシ錯体の検出にも成功した。<sup>4)</sup> さらにセミキノラジカルアニオン(Q<sup>-</sup>)の不均化反応においても、Zn(II)イオンが重要な役割を果たすことを明らかにした。<sup>5)</sup>

1) *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1605 (1999). 2) *Chem. Eur. J.*, **6**, in press (2000). 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5733 (2000). 4) *Chem. Commun.*, 1051 (2000). 5) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, in press (2000).

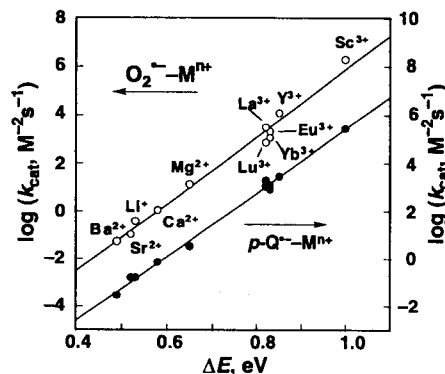


Figure 1. Plots of  $\log k_{cat}$  vs  $\Delta E$  in M<sup>n+</sup>-catalyzed electron transfer from (TPP)Co to O<sub>2</sub> (○) and p-benzoquinone (●).

阪大院工・CREST ○福住俊一・大久保敬・末延知義

【序】*p*-キシレンの酸化は通常強力な酸化剤を用いなければならず、さらに片側のメチル基だけを選択的に酸化して

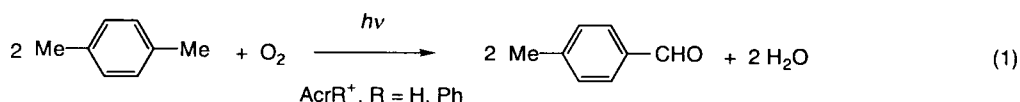
-トルアルデヒドを得ることは工業的にも非常に有用であるが、完全に選択的な酸化法はまだ見いだされていない。本研究では、非極性溶媒中における光電子移動反応を利用して、10-メチル-9-フェニルアクリジニウムイオン(AcrPh<sup>+</sup>)を光触媒とする

-キシレンの

-トルアルデヒドへの選択的酸化について検討を行った。<sup>1)</sup>

【結果と考察】*p*-キシレン(30 mM)の酸素飽和重アセトニトリル溶液に10-メチルアクリジニウムイオン(AcrH<sup>+</sup>: 10 mM)を添加し、キセノンランプを用いて298 Kで光照射( $\lambda > 300$  nm)を行うと、24時間光照射後には

-トルアルデヒドのみが得られ、反応率は37%であった(式(1))。本反応ではまず光照射により1重項励起状態のAcrH<sup>+</sup>( ${}^1E_{red}^{0*} = 2.32$  V vs SCE)が生成し、*p*-キシレン( $E_{ox}^0 = 1.93$  V vs



SCE)は電子移動酸化され、後続の脱プロトン化を経て

-キシリルラジカルが生成する。<sup>2)</sup> このラジカルは酸素とのカップリングを経て生成物である

-トルアルデヒドが得られる。溶媒を重クロロホルムに変え同様の実験を行うと選択性は100%と変わらず、反応率は66%へと上昇した。次に、AcrH<sup>+</sup>と

-キシリルラジカルのカップリングとAcrH<sup>+</sup>の二量体を抑えるため、AcrH<sup>+</sup>の9位の水素をフェニル基に置換したAcrPh<sup>+</sup>を用いた。その結果、反応率はさらに上昇し、アセトニトリル中で73%、クロロホルム中ではほぼ100%となった。また一方、*p*-キシレンのかわりに

-トルアルデヒドを用いて同様の実験を行った場合、光反応は全く進行しなかった。これは、*p*-トルアルデヒドは

-キシレンに比べて酸化電位が高く ${}^1\text{AcrPh}^{+*}$ により電子移動酸化されないためであると考えられる。以上の結果から適切な酸化力を有する光増感剤を利用することで

-キシレンから

-トルアルデヒドの完全に選択的な生成が可能となることわかった。非極性溶媒中における光電子移動反応を利用する利点について他の反応例とともに報告する。

1) *Org. Lett.*, **2**, in press (2000). 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8566 (1996).