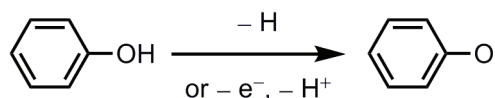


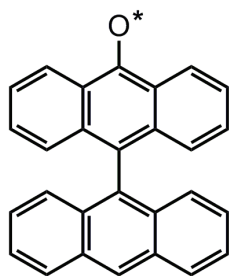
安定有機ラジカルを用いたプロトン共役電子移動系の構築

(阪大院理) ○平尾泰一, 齋藤徹, 小西彬仁, 松本幸三, 蔵田浩之, 久保孝史

【序論】フェノールの酸化還元反応は右図のように電子移動に伴ってプロトン移動が伴うため、水素原子移動反応 (HAT)、またはプロトン共役電子移動



反応 (PCET) が発現する可能性がある。また、このフェノール骨格を有するチロシン残基は生体内における電子伝達反応を担う重要なアミノ酸残基であり、その電子・プロトン授受の反応機構を酵素内部における立体構造に基づき解明することが求められている。例えば、光化学 II (PS II)^[1] やリボヌクレオチド還元酵素 (RNR)^[2] における電子伝達反応では PCET 機構が提唱されている。

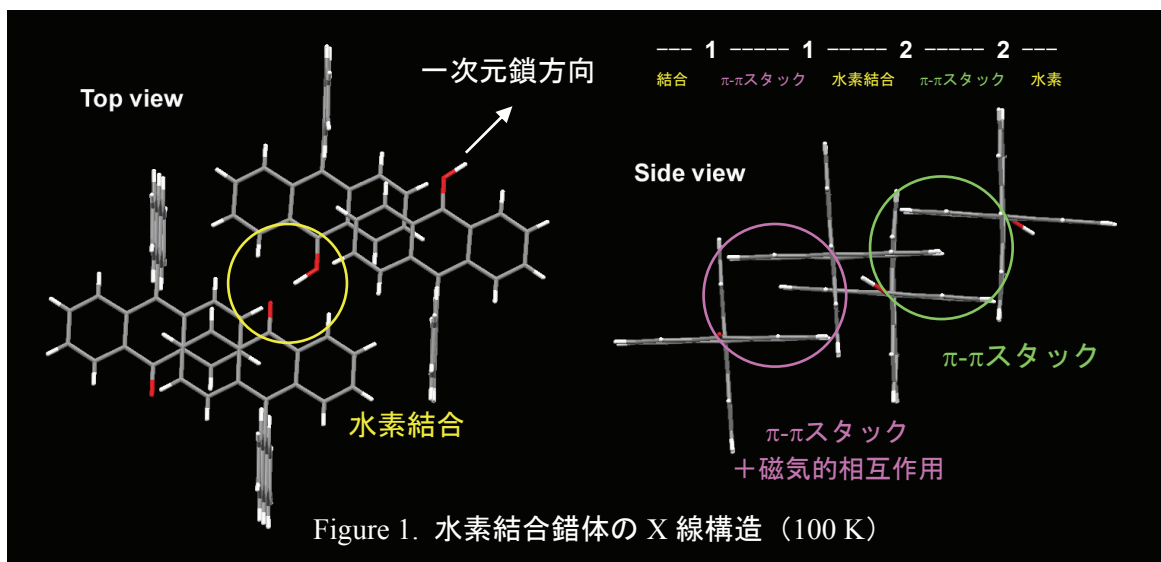


1: * = •, 2: * = H

近年、Mayer らはフェノール・フェノキシラジカル間の電子移動反応について理論的研究から調べている^[3]。反応の遷移状態において両分子の酸素原子同士が近接し、かつ両ベンゼン環がほぼ同一平面上にある場合、反応は PCET の機構が優先することが予測されている。そこで本研究ではフェノール・フェノキシラジカルの系について、その PCET 遷移状態類似体の単離を試みた。さらに、その構造や電子状態を調べることにより、PCET 反応のメカニズムについて検討した。ただしフェノキシラジカルは安定性に欠けるため、最近、当研究室において安定化されたアンスロキシラジカル誘導体 **1** を用いた^[4]。

【結果および考察】アンスロキシラジカル **1** と前駆体のアルコール体 **2** を 1:1 の比でトルエンに溶かし再結晶を行ったところ、茶色板状の混晶を得ることができた。この結晶について、200 K において X 線結晶構造解析を行ったが、ラジカル体とアルコール体がディスオーダーして区別がつかなかった。ただし、酸素原子同士が近接する形で位置するペア構造の存在が確認された。このとき 2 つのアンスロキシル部位はほぼ同一平面上にあり、酸素原子間距離は 2.759 Å であった。以上の構造的特徴と、IR 測定における 3309 cm⁻¹ のブロードなピークから、このペア構造はラジカル体とアルコール体が水素結合したものと予想される。この位置関係は Mayer らによって予測された PCET 反応の遷移状態に類似している。また、アンスロキシル部位は、隣接する別の水素結合ペアのアンスロキシル部位とも面間距離 3.502 Å でπ-πスタックしているため、全体として 1 次元鎖を形成していた。つまり、1 次元鎖内において水素結合ペアがランダムに並んだ状態をとっていることが推測される。

興味深いことに、温度が低下するにつれて 2 倍周期配列の位置に超格子反射がスポットと



して観測された。これは 1 次元鎖内でラジカル体とアルコール体が徐々にオーダーしていることを示唆している。100 K において構造解析を行ったところ、プロトンが片方の酸素原子上に局在しており、C-O 結合長にも明確な違いが見られたことから、両者を区別することができた (Figure 1)。また 1 次元鎖内において、ラジカル体同士 (面間距離 : 3.413 Å)、アルコール体同士 (同 : 3.533 Å) のペアが π - π スタックした状態でオーダーしていた。

粉末サンプルについて SQUID 素子を用いた磁化率測定を 2 - 300 K の温度領域で測定した。室温における χT の値は 1/2 スピンが 2 分子に 1 つの割合で含まれている場合の理論値に近い値であった。また、150 K 以下で χT の値が急激に減少し、20 K 以下で一定の値となった (Figure 2)。この磁化率の挙動に関して、上で述べた 100 K での構造解析の結果から、ラジカル体同士の二量化に伴い、磁気秩序が生じている可能性が示唆される。特にこの秩序化する過程には、水素結合を介した電子移動のみならずプロトン移動を伴う必要があるため、今後詳細に解析する予定である。

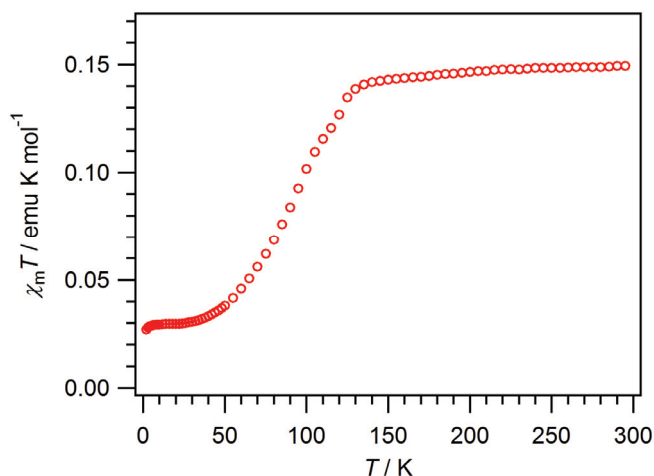


Figure 2. 水素結合錯体の磁化率の挙動

【参考文献】

- [1] Hoganson, C. W.; Babcock, G. T. *Science* **1997**, *277*, 1953.
- [2] Stubbe, J.; Nocera, D. G.; Yee, C. S.; Chang, M. C. Y. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2167.
- [3] Mayer, J. M.; Hrovat, D. A.; Thomas, J. L.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142.
- [4] (a) 日本化学会第 90 春季年会, **2010**, 近畿大学, 2PA-064. (b) 第 21 回基礎有機化学討論会, **2010**, 名古屋大学, B11.