

## ジヒドロピリジン/ピリジニウムラジカル酸化還元対を用いた

## 分子内水素原子移動の発現

(阪大院理) ○寺岡満, 平尾泰一, 西内智彦, 久保孝史

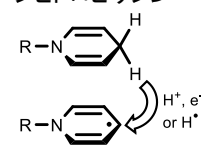
## Expression of Intramolecular Hydrogen Atom Transfer in the Dihydropyridine/Pyridinium Radical Redox Couple

(Osaka Univ.) ○Mitsuru Teraoka, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

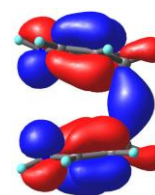
【序論】プロトン共役電子移動 (Proton-Coupled Electron Transfer, PCET) とはプロトン移動と電子移動が連動した反応である<sup>[1]</sup>。この PCET は生体内の酸化還元反応に関与しており、例えば NAD<sup>+</sup>はプロトンと電子を受け取り、NADH へと可逆的に変化することでプロトン・電子メディエーターとして働いている。

本研究では NAD<sup>+</sup>/NADH の系に着想を得て、ジヒドロピリジン/ピリジニウムラジカル間における1プロトン1電子つまり水素原子の自己交換反応を利用した水素原子包接化合物の創出を目指した。量子化学計算からジヒドロピリジン/ピリジニウムラジカル間の自己交換反応の遷移状態は両者が向かい合った構造をとり、プロトンと電子が水素原子として移動することが予想された (Figure 1)。そこで両反応基質を分子内のユニットとして向かい合わせになるように適当なスペーサーで固定し、水素原子をサンドイッチできるような構造を提案した。サンドイッチ構造はプロトンスポンジや混合原子価状態にあるカチオンラジカル $\kappa$ ダイマーなどのようにプロトンの捕獲や不対電子の安定化の際によく用いられる構造であり、近年ではサンドイッチ構造内でのヒドリド移動も報告されている<sup>[2]</sup>。そのため実際の系についても分子内 PCET によって水素原子がサンドイッチ構造内で非局在化あるいはホッピングすることを期待している。以上を踏まえて化合物 **1/1'** を設計した。2つのピリジニウムカチオン骨格をベンゼン環のオルト位に導入することでサンドイッチ構造を構築し、**1** の還元体 **1'** で

ジヒドロピリジン

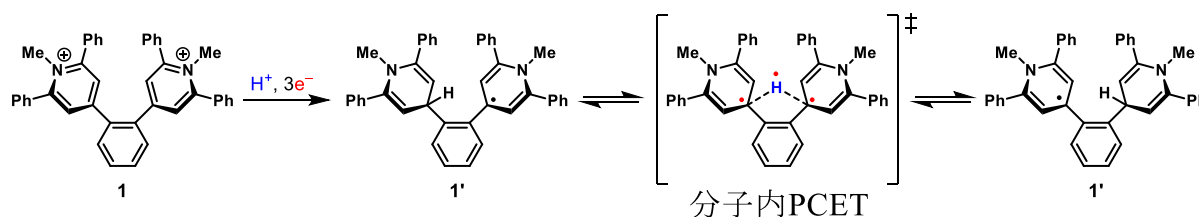


ピリジニウムラジカル



HOMO of T.S.

Figure 1



Scheme 1

は分子内 PCET の発現を期待している (Scheme 1)。また **1'**において水素原子が完全に非局在化、つまり水素原子が向かい合う 2 つのユニットによって共有された場合、水素原子とユニット間の結合は 3 中心 3 電子結合となり、新たな結合様式になると予想しており、その電子状態についても興味を持たれる。

【結果と考察】 **1** を 6 段階、全収率 37% で合成した。アセトニトリル中においてサイクリックボルタンメトリー測定を行い、ハーフユニットに相当する **2** と比較することで **1** の酸化還元挙動を調べた。プロトンが存在しない中性条件下において、**1** は 2 つのピリジニウム骨格がほぼ同時に還元されることでビラジカルへと可逆的に変換され、生じたビラジカルは同様にジアニオンへと還元された。以上の還元挙動から、ジカチオン **1** 及びビラジカルの状態においてユニット間の相互作用はほぼないことが示唆された。一方、プロトン源として TFA を加えた酸性条件下では中性条件下とは異なる挙動を示した (Figure 2)。酸性条件下ではビラジカル種への還元が観測された後、新たに二波に分かれたピークが観測された。この二波に分かれたピークが **2** のカチオンからラジカルへの還元と同じ領域に観測されたことから Scheme 2 に示すような機構で還元されたと考えている。つまり **1** はビラジカルへ還元された後、ユニット間で分子内電子移動が起こると同時に一方のユニットの 2 位または 4 位にプロトンが付加する。この時、2 位にプロトンが付加したものと 4 位に付加したものとでは、対面するもう一方のピリジニウムカチオンユニットに与える影響が異なるはずである。そのためそれぞれの異性体由来で還元過程が二波に分かれて観測されたと考えている。ここで 4 位にプロトンが付加した化学種がさらに還元された **1'**では分子内 PCET を発現している可能性がある。

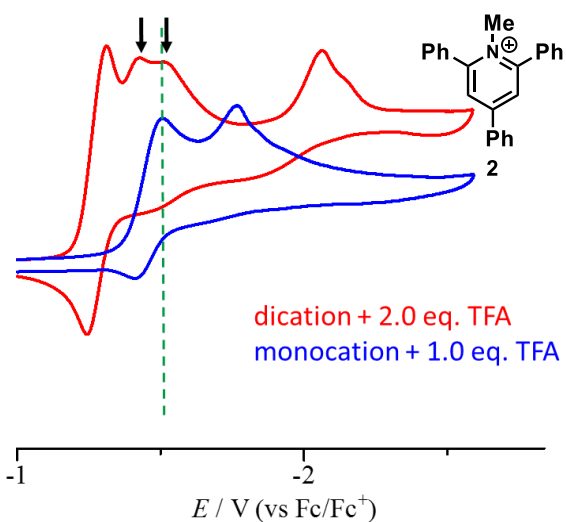
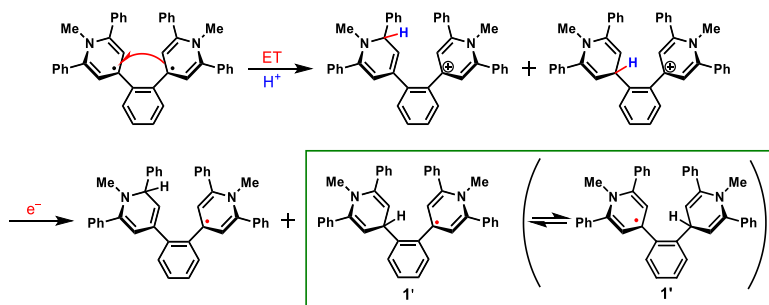


Figure 2 酸性条件下での CV

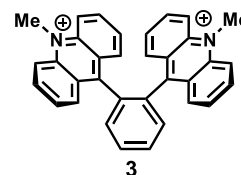
Scheme 2 に示すような機構で還元されたと考えている。つまり **1** はビラジカルへ還元された後、ユニット間で分子内電子移動が起こると同時に一方のユニットの 2 位または 4 位にプロトンが付加する。この時、2 位にプロトンが付加したものと 4 位に付加したものとでは、対面するもう一方のピリジニウムカチオンユニットに与える影響が異なるはずである。そのためそれぞれの異



Scheme 2

性体由来で還元過程が二波に分かれて観測されたと考えている。ここで 4 位にプロトンが付加した化学種がさらに還元された **1'**では分子内 PCET を発現している可能性がある。

また、より穏やかな条件下での還元が可能になることを期待して、酸化還元中心をピリジンからアクリジンに代えた分子 **3** を新たに設計、合成した。本討論会ではそれぞれの化合物の合成と物性について発表する。



#### 【参考文献】

- [1] J. M. Mayer *et. al.*, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6961
- [2] Suzuki *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12172