OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	REDOX-PHOTOSENSITIZED REACTIONS OF AN NAD+/NADH MODEL AND RELATED COMPOUNDS BY Ru(II) AND Re(I) 2 ,2'-BIPYRIDINE COMPLEXES
Author(s)	Ishitani, Osamu
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1716
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【21】

氏名・(本籍)	石谷 治
学位の種類	工学博士
学位記番号	第7727号
学位授与の日付	昭和62年3月26日
学位授与の要件	工学研究科プロセス工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Ru(II)およびRe(I)2,2′−ビピリジン錯体によるNAD$^+$/NADHモデル化合物のレドックス光増感反応
論文審査委員	(主査) 教授 高椋 節夫 教授 庄野 利之　教授 艸林 成和　教授 小泉 光恵 教授 城田 靖彦

論文内容の要旨

本論文はRu(II)およびRe(I)ビピリジン錯体を可視光光増感剤として用いた補酵素NAD$^+$/NADHモデル化合物（BNA$^+$/BNAH）の酸化還元反応の研究に関するものであり，緒言，本論7章および総括からなっている。

緒言では，本研究の背景，目的およびその内容の概略について述べている。

第一章では，$Ru(bpy)_3^{2+}$(bpy ＝2,2′−ビピリジン）を光増感剤として用いたNADHモデル化合物（BNAH）とオレフィンとの光増感酸化還元反応の機構を解明し，電子移動反応におけるBNAHの化学的挙動を明らかにしている。

第二章においては，カルボニル化合物とBNAHと$Ru(bpy)_3^{2+}$による光増感反応が1,4−ジヒドロニコチンアミド骨格を有する新規化合物である付加体の簡便な合成法となること，また，本光増感反応は未解決である暗反応の還元機構についての重要な知見を与えることを示している。

第三章では，Mg(II)イオンが第一章において報告した光増感反応を加速するという特異な効果を反応機構論的に明らかにしている。

第四章では，第二章で収率よく得られたBNAHとカルボニル化合物との付加体が，直接光励起および$Ru(bpy)_3^{2+}$による光増感反応により容易に解裂反応を起こすこと，およびその反応機構について言及している。

第五章では，NADHモデル化合物の酸化的二量体が光化学的に異性化することについての詳細を述べている。

第六章では，fac－Re(bpy)$(CO)_3$BrがトリエチルアミンによるBNA^+の一電子光還元反応における効率のよい電子伝達増感剤となることを明らかにしている。また，トリエチルアミンとの光反応によって，この錯体の2，2′－ビピリジン配位子の5位がエチル化されるという新規反応について言及している。

第七章では，Ru$(bpy)_3^{2+}$がトリエチルアミンによる光配位子置換を受け新規錯体を与えること，また，この錯体がBNA^+とメタノールの付加反応を特異的に触媒すること，そしてこの触媒反応によって生成したBNA^+のメタノール付加体を初めて単離，同定したことについて述べている。

総括では，各章で述べた結果と知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，均一系において可視光によって駆動する多電子酸化還元反応系を開発すること，およびその基礎的な知見を得ることを目的とし，遷移金属錯体を可視光増感剤として用いたNAD^+／NADH補酵素モデル化合物の酸化還元反応について行った研究をまとめたものであり，その主要な成果は次のとおりである。

(1) ルテニウム(Ⅱ)トリスビピリジン錯体を可視光増感剤として用いることにより，NADHモデル化合物がオレフィンやカルボニル化合物に2個の電子を伝達しうること，またマグネシウム(Ⅱ)イオンがこの光反応を加速することを見いだし，その反応機構を明らかにしている。この知見を基に，まだ未解決であるNADHの暗反応挙動の機構について重要な推論を試みている。

(2) 上記の光増感反応を利用することにより1，4－ジヒドロニコチンアミド骨格を有する新規化合物の簡便な合成法を開発すると共に，これらの化合物の光化学的挙動についても明らかにしている。

(3) ルテニウム(Ⅱ)およびレニウム(Ⅰ)ビピリジン錯体のトリエチルアミン存在下における光化学的挙動を明確にし，これらの錯体がNAD^+モデル化合物の還元反応や選択的メトキシル化反応の良い触媒となることを示している。

このように本論文は光増感多電子酸化還元反応に関して多くの知見を与えており，光化学の基礎および応用に貢献するところが大きい。よって本論文は，博士論文として価値あるものと認める。