

## NAD<sup>+</sup>型亜鉛錯体によるアルコールの光酸化ダイナミクスのフェムト秒時間分解計測

(立命館大学<sup>1</sup>・富山大学<sup>2</sup>) ○石川 宙<sup>1</sup>・日名子 一起<sup>1</sup>・山本 哲也<sup>1</sup>・松中 由有<sup>1</sup>・  
 邨井 孝行<sup>1</sup>・柴原 一綺<sup>2</sup>・倉田 遼<sup>2</sup>・大津 英揮<sup>2</sup>・長澤 裕<sup>1</sup>

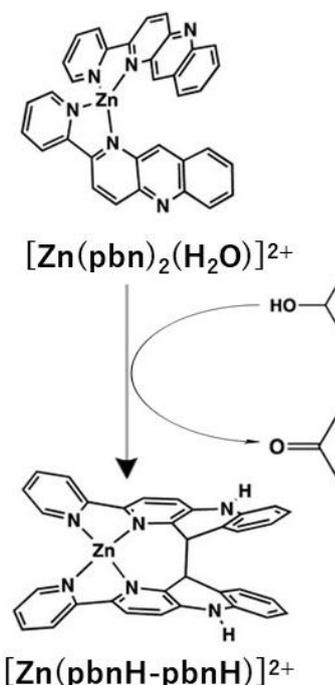
Photo-oxidation dynamics of alcohol by a NAD<sup>+</sup>-type zinc complex studied by femtosecond time-resolved spectroscopy (<sup>1</sup>Ritsumeikan University, <sup>2</sup>University of Toyama) ○ Sora Ishikawa,<sup>1</sup> Kazuki Hinago,<sup>1</sup> Tetsuya Yamamoto,<sup>1</sup> Yu Matsunaka,<sup>1</sup> Takayuki Murai,<sup>1</sup> Kazuki Shibahara,<sup>2</sup> Ryo Kurata,<sup>2</sup> Hideki Ohtsu,<sup>2</sup> Yutaka Nagasawa<sup>1</sup>

A new NAD<sup>+</sup>-type zinc complex, [Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Fig. 1), which shows a similar reaction mechanism as NAD<sup>+</sup>, has been developed. The Zn complex is characterized by a higher excited state reduction potential energy than the Ru complex. The Zn complexes oxidize 2-propanol (2-PrOH), and [Zn(pbnH-pbnH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Fig. 1) is produced as its reduced form. Femtosecond time-resolved transient absorption (TRTA) measurement of the acetonitrile solution of the zinc complex with and without 2-PrOH was performed. TRTA measurements were also performed on the acetonitrile solution of the pure reduced reaction product. As a result, we succeeded in observing the extremely complex photo-oxidation process of 2-PrOH by the zinc complex.

*Keywords* : Time-resolved spectroscopy; ultrafast spectroscopy, excited state dynamics; zinc complex; photooxidation dynamics

生体内で酸化還元反応を起こすNAD<sup>+</sup>と類似した反応機構 ( Fig. 1 ) を示す亜鉛錯体 [Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を新規に開発した[1]。このZn錯体はRu錯体と比べて励起状態における還元電位が高いという特徴を持ち、2-プロパノール(2-PrOH)などのアルコール類を光酸化することができる。このZn錯体を光励起すると、2-PrOHはアセトンとなり、Zn錯体自体はその2電子還元体である[Zn(pbnH-pbnH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>になる ( Fig. 1 )。今回、[Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>のアセトニトリル溶液に2-PrOHを加えた場合と加えていない場合について、フェムト秒時間分解過渡吸収(TRTA)スペクトル測定を行い、比較した。さらに、光酸化生成物である純粋な[Zn(pbnH-pbnH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>のアセトニトリル溶液についてもTRTA測定を行い、比較した。その結果、[Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が2-PrOHを酸化するかわめて複雑な光反応過程の観測に成功したので報告する。

[1] H. Ohtsu, et al., *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 13574.



**Figure 1.** Photo-oxidation process of [Zn(pbnH-pbnH)](ClO<sub>4</sub>).