

多電子貯蔵能をもつ Ru キノン錯体の合成とその電気化学特性 Synthesis and electrochemical properties of Ru-quinone complexes as a multielectron reservoir

応用化学専攻 矢野 元気

YANO genki

1. 緒言

芳香族キノン化合物は、2 電子 2 プロトンを伴うプロトン共役電子移動を起こすことから、電子触媒やキャパシター等への応用が期待されている。特に電子触媒においては、電子とプロトンを得た還元型キノンが基質と相互作用を起こし、小分子の活性化を引き起こすことが期待できる。この反応を利用することで、電気エネルギーを化学エネルギーに変換できる反応系の構築が可能である。

本研究では、キノン基による多電子貯蔵能と同時に三座配位子としても働くことが可能な 2,2'-(2,6-ピリジンジイル)ビス(ベンズイミダゾールキノン) (bimQH) および、その N-メチル誘導体 (bimQMe) とそれらを配位子とする Ru 錯体の合成を行い、それらの酸化還元特性を詳しく検討した。

2. 分子設計

三座配位子ビスベンズイミダゾールピリジンのベンゼン環上に、多電子貯蔵能を有するキノン部位を新たに導入した。中心 Ru の Ru(II/III)酸化還元に加え、二つのキノン部位が合計 4 電子 4 プロトンを伴う酸化還元を示すことから多電子プールをもつ電子触媒として期待できる。

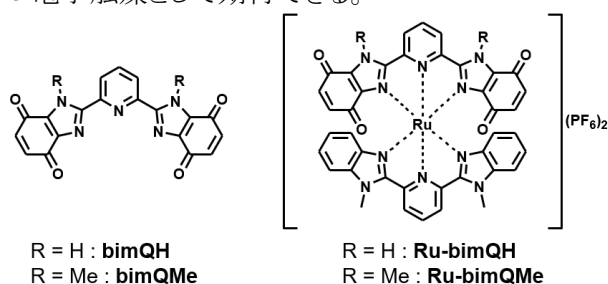


図 1. ベンズイミダゾールキノン配位子及び Ru 錯体の化学構造

3. 実験結果及び考察

3-1. ベンズイミダゾールキノン配位子の電気化学

図 2 に bimQMe 及び bimQH の還元側の CV を示した。2 つの還元ピーク R1, R2 が観測され、bimQMe の場合には、可逆な第一還元波 R1 に続いて準可逆な還元過程 R2 が観測されるが、電流

値は R1 に比べて R2 は 1/2 程度である。一方、bimQH の場合には、第一還元が不可逆過程として観測された。これは、還元で生成するキノンラジカルがイミノ N-H を引き抜き、ヒドロキシ基となるためだと考えられる。

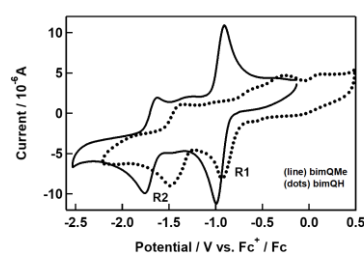


図 2. bimQMe 及び bimQH の CV 図 (DMSO 0.1 M TBAPF₆ 中)

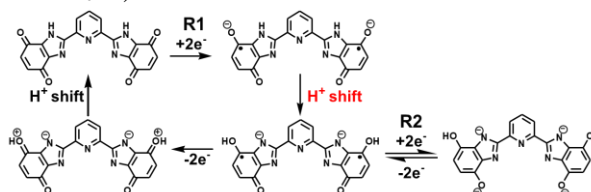


図 3. bimQH の分子内プロトン移動の機構

3-1-1. 水の添加の影響

bimQMe について、CV 測定中に水の添加を行った。第一還元電位はシフトせず、第二還元電位が大きく正電位シフトした。同様なシフトはフリーのベンズキノンの還元でも観測されており、還元により生じたアニオンが水と水素結合を形成し、負電荷が緩和され第二還元が起きやすくなったと考えられる。

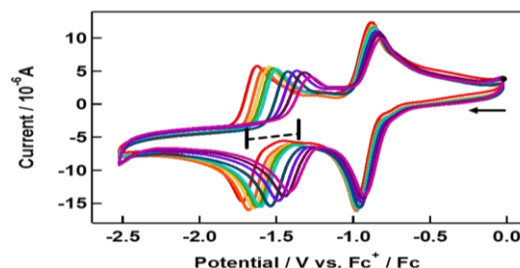


図 4. DMSO 0.1 M TBAPF₆ 中での水の添加による bimQMe のボルタモグラムの変化 (添加した水は 0 M ~ 0.55 M)

3-1-2. 二酸化炭素の添加の影響

bimQMe の還元について、二酸化炭素の添加の効果をCVで測定した。添加すると、第二還元電位 R2 が大きく正電位シフトし、第一還元波 R1 と重なり、大きな電流値をもつ一つのピークとして観測された。これは、キノンだけの還元でも同様な CV 変化が観測されて、生じたアニオンが二酸化炭素と結びつき、カルボニル基の電子求引性によって、第二還元 R2 が正電位側にシフトしたためと考えられる。^[1]

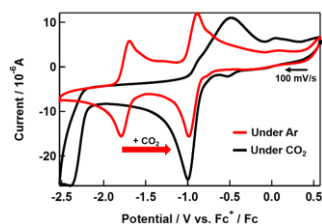


図 5. bimQMe の CV および二酸化炭素を添加した際の CV 変化 (DMSO 0.1 M TBAPF₆ 中, CO₂ 存在下)

3-4. 錯体の電気化学

Ru-bimQMe の CV を図 6 に示す。正電位側では中心 Ru に由来する 1 電子酸化波が、負電位側では bimQMe 配位子のキノン部位に由来する二段階の還元波とそれに続く配位子の還元吸着波が観測された。錯形成によりキノンの還元電位は正電位側にシフトした。また、この還元過程の電子数を推定するために、回転ディスク電極を用いて反応電子数を見積もった。中心 Ru の 1 電子酸化の電流値に対して、還元電流値は 2 倍となることから、第一還元には 2 電子が関与している事が分かった。bimQMe は、錯形成後もその多電子貯蔵能を保持する事が分かった。

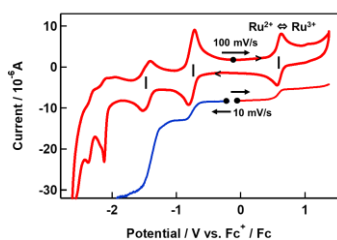


図 6. Ru-bimQMe の CV 図および回転ディスクボルタモグラム (CH₃CN 0.1 M TBAPF₆ 中)

Ru-bimQH の CV は、配位子の場合と同様、第一還元が分子内プロトン移動により不可逆過程として観測された。溶媒により、イミノ N-H とキノンの C=O との分子内水素結合の度合いが還元過程に大きく影響する。第一還元後にプロトンが付加したフェノキシラジカルの反応活性の度合いおよび不均化の度合いが溶媒に大きく依存すると考えてい

る。さらに、Ru-bimQH の CV は、溶媒の pH によって大きく変化する。pH12 では錯体のイミノ N-H は脱プロトン化しているために、Ru-bimQMe と同様、中心 Ru の 1 電子酸化と可逆な還元波が観測され、電流値は酸化に比べて、還元電流値は 2 倍となることから、一段階の還元あたり 2 電子が関与していることが分かった。また、電位は大きく負電位シフトしており、プロトン共役電子移動が起こっていることを示唆している。

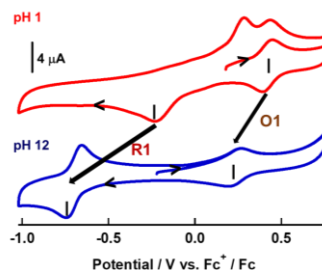


図 7. pH1.3 および 12.7 中での Ru-bimQH のボルタモグラム (CH₃CN : HClO₄-NaClO₄ aq (1 : 1 v/v) 中、作用極: グラッシーカーボン電極, 100 mV/s)

4. 結論

多電子貯蔵能を有する新規キノン配位子及びそれらを配位子にもつ Ru 錯体を合成した。bimQMe は二段階の還元が可逆過程として観測されたが、プロトン解離サイトを有する bimQH は、第一還元波でのセミキノンラジカルでの、イミノ N-H からのプロトン移動により、不可逆過程となる事が分かった。Ru 錯体では、bimQH を用いた場合は、還元によって生じるセミキノンラジカルがより反応活性であり、不均化といった複雑な反応を起こしていると考えられる。水の添加実験から、キノンの還元によって生じたアニオンが水と水素結合を形成している事が分かった。配位子では、二酸化炭素の添加実験から、キノンを利用した二酸化炭素の還元は観測出来なかったが、二酸化炭素と結びつく事が分かり、二酸化炭素の捕集には有効であると分かった。

4. 参考文献

(1) T. Nagaoka, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 383-389

5. 対外発表

- ・日本化学会 第 97 春季年会
2017 年 3 月 16 日 日吉(日本)
- ・第 3 回 NCU ワークショップ
2017 年 9 月 1 日 桃園(台湾)
- ・第 63 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学
討論会 2017 年 11 月 20 日 下関(日本)