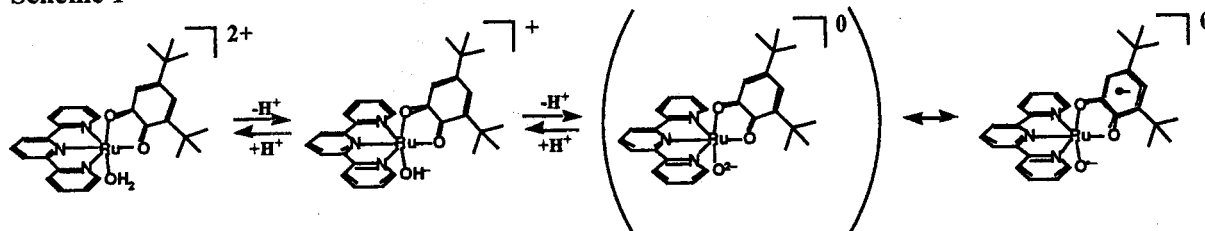


o-キノンを配位子として持つ金属錯体は *o*-キノンが酸化還元活性 (キノン(Q)-セミキノン(SQ)-カテコール(Cat)) であるため、金属イオン-キノン間で電荷分散が起こるといふ大変興味深い挙動を示すことが知られている。しかしながら、この電荷分散を制御するまでには至っていない。我々は *o*-キノン含有金属錯体にアクア配位子を導入し、アクア配位子のプロトン解離(アクア(H₂O)-ヒドロキソ(OH)-オキソ(O²⁻))を利用して金属イオン-キノン間の電荷分散を制御できるのではないかと考え、中心金属としてルテニウムを用い、*o*-キノンおよび水分子を有する金属錯体 ([Ru^{II}(trpy)(35dbQ)(OH₂)](ClO₄)₂ (trpy = 2,2':6',2''-terpyridine, 35dbQ = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone))を合成し、アクア配位子のプロトン解離における挙動について検討を行った。

ジクロロメタン溶液中において塩基(*t*-BuOK)を加え、その変化を電子スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリーにより追跡した。その結果、塩基を1等量加えることにより、ルテニウムからキノンへの電荷移動吸収帯が600 nmから576 nmへとシフトした。このことから、アクア配位子のプロトンが解離しヒドロキソ配位子へと変化していることが明らかとなった。また、この溶液にさらに1等量以上の塩基を加えたところ、576 nmの吸収帯が消失し、新たにルテニウムからセミキノンへの電荷移動吸収帯と帰属される870 nmの吸収帯の増大が観測された。また、サイクリックボルタンメトリーの測定からも平衡電位($V_{\text{res}} = -0.17$ V)がQ/SQの酸化還元電位($E_{1/2} = 0.07$ V)よりも負側にシフトするという結果が得られ、キノンがセミキノンへと還元されていることが判明した。以上のことから、これらの変化は Scheme 1 に示すようにアクア配位子から2プロトン解離してオキソ配位子となった際、オキソ配位子からキノン配位子へと電子が移動し、ルテニウム(II)セミキノンオキシルラジカル錯体が生成しているものと考えられる。このオキシルラジカル錯体はスピントラップ法を用いることによって確認することができた。

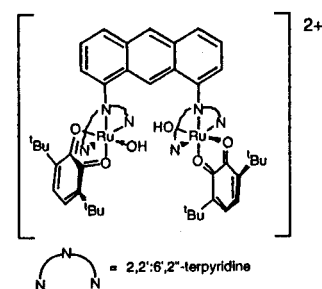
以上のことから、*o*-キノンを配位子として持つルテニウムアクア錯体は、アクア配位子のプロトン解離によりルテニウム-キノン間の電荷分散を制御することに成功したものであり、新しい酸化還元触媒の開発にも大きく貢献すると期待される。

Scheme 1



次世代のエネルギー源として期待されている有機化合物を燃料とする燃料電池の実現には、その半反応である有機化合物の酸化反応を低電位で行うことが必要である。酸化触媒として遷移金属-オキソ錯体が考えられるが、オキソ錯体の酸素源として酸素分子を用いると有機化合物の酸化反応であるにも関わらず反応系全体は還元反応となるため燃料電池の半反応になり得ない。それに対し、遷移金属上に配位した水分子からのプロトン解離によって生成する遷移金属-オキソ錯体による酸化反応は、全体として酸化となるため半反応として好ましい。我々は、キノン配位子を有するルテニウム-アクア錯体のプロトン解離により生成したオキソ-セミキノン錯体のオキソ配位子上に不対電子が誘起されることを明らかにした。本研究では、このようなプロトン解離によって生じた、向かい合わせの構造を有する二核ルテニウム-オキソ錯体(図 1.)の酸化還元挙動と酸化反応に対する触媒活性について検討を行った。

二核ルテニウム-ヒドロキソ錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ ($[1]^{2+}$, $3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Q} = 3,6\text{-di-}^t\text{Bu}_2\text{-1,2-benzoquinone}$, $\text{btpyan} = 1,8\text{-bis}(2,2':6',2''\text{-terpyridyl})\text{anthracene}$)は単核錯体と同様にプロトン解離することにより、オキソ-セミキノン錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})_2(\text{btpyan})]^0$ ($3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ} = 3,6\text{-di-}^t\text{Bu}_2\text{-1,2-benzosemiquinone}$)へ変換された。メタノール溶液中での CV 測定及び電子吸収スペクトルの測定から、二核オキソ錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})_2(\text{btpyan})]^0$ は +0.40 V (vs Ag/AgCl) でセミキノン/キノンの可逆な酸化により $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ 、+1.2 V で Ru^{II}/Ru^{III}の酸化により $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{4+}$ を生じることを明らかにした。オキソ錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})_2(\text{btpyan})]^0$ を Ag⁺により化学的に二電子酸化して生成した $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ は芳香族水素化物(シクロヘキサジエン、1,2-ジヒドロナフタレン)を脱水素化し、対応する芳香族を生成した。さらに、 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})_2(\text{btpyan})]^0$ を電気化学的に四電子酸化した $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{4+}$ は有機化合物の酸化よりも、むしろ水の四電子酸化反応による酸素発生を効率よく触媒した。

図 1. 二核ルテニウム-ヒドロキソ錯体[1]²⁺の構造