電位逆転に基づく 1 段階多電子移動反応有機分子

西海 豊彦

**One-step Multi-electron Transfer Reaction of Organic Molecules
Based on Potential Inversion Process**

Toyohiko Nishiumi

Received August 21, 2010

In rare case, molecules which have more than two redox-active sites with moderate interaction may show a single reversible redox couple which includes the one-step successive two-electron transfer reaction based on the potential inversion process. The determination of the number of electrons transferred, n , their voltammograms, potential inversion process, and the chemical structures for one-step multi-electron transfer reaction are reviewed.

はじめに

フェロセンの様な可逆で安定な 1 電子酸化還元反応を示す化合物をアセトニトリル中で適切な濃度、支持塩を用いてサイクリックボルタンメトリーを行うと、その酸化還元電位付近で得られるピーク電流値 I_p と、酸化波と還元波のピーク電位差 $\Delta E_p (= E_{pa} - E_{pc})$ はそれぞれ^{1,2)}、

$$I_p = 0.446 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} c^* \nu^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta E_p \cong 2.3 \frac{RT}{nF} \quad [= 59/n \text{ (mV, 25 } ^\circ\text{C)}] \quad (2)$$

福井大学大学院工学研究科ファイバーア
メニティ工学専攻 (〒910-8507 福井市文
京 3-9-1) Fiber Amenity Engineering Course,
Graduate School of Engineering, University
of Fukui, Bunkyo 3-9-1, Fukui 910-8507,
Japan

の $n = 1$ の条件に従う。ただし単位は、 I_p (A)、 A (cm²)、 D (cm² s⁻¹)、 ν (V s⁻¹)、 c^* (mol cm⁻³)である。ここで n は無次元の電子移動数であり、 $n = 1$ は、濃度(c^*)や掃引速度(ν)と同様に既知として取り扱われることが多い。複数の酸化還元サイトを有する分子の酸化還元反応を取り扱うとき、すなわち $n \neq 1$ とは限らない場合について、例えば、 $n = 2$ について、仮に、式(1)と(2)を適用すると、ピーク電流値とピーク電位差は $n = 1$ のときに対してそれぞれ、2.83(= 2^{3/2})倍と、1/2 倍(= 29 mV)になる。これを満たすための理論的な電位などの条件は、電気化学測定の数値シミュレーションソフト(例えば BAS の DigiSim)や、青木幸一先生の作製された理論ボルタモグラムの数値解ソフト³⁾を

Fig. 1 2 電子移動反応のサイクリックボルタモグラムシミュレーション(a) 2 段階 2 電子移動 (b) 1 段階 2 電子移動 [条件] 濃度 0.1 mM 電極直径 1.6 mm 分子直径 1.3 nm 溶媒 アセトニトリル

用いて、電子移動数を変更することで確認出来る。Fig. 1 にソフトを用いて得た 2 電子過程のシミュレーション結果を示す。実験論文で電子移動数 n が議論されるとき、式(2)の ΔE_p が 59 mV より小さくなることをもって 2 電子移動反応であることを示唆することはあるものの、式(1)の $n = 2$ の場合つまり $2.83 (=2^{3/2})$ 倍のピーク電流が観測されたことをもって電子移動数を論じた例は見当たらない。そこで、本稿では、式(1)で $n = 2$ が成り立つ条件と、候補となる様な電気化学反応化合物について調査する。

不均化反応

複数電子移動反応を観測するための 1 つの方法として、複数酸化還元サイトを配置した分子や錯体を用意するべきである。このときのボルタンメトリーと電位の関係については、文献^{4,5)}や教科書^{1,2)}にある。ここでは、2 電子が関与する酸化還元サイト間に相互作用があるときの 2 つの電位の関係について要約したい。均一系に於いて、電極との電子移動が十分高速な 2 レドックスサイトがそれぞれ結合した物質を仮定し、その E・E (E は、ここでは単純な 1 電子移動反応過程を示

す) 過程が十分に高速な C(化学)過程(構造変化)で連結されている場合について考える。化合物 A が電位 E_1° (V) で 1 電子還元して、化合物 B となり、さらに、化合物 B が電位 E_2° (V) で 1 電子還元して化合物 C になるとき、

ここで、A から C に 2 電子還元反応を経て変化するとき、必ず B を経由する条件が重要である。式(3)は同時にネルンスト式を満たすので、

$$\left. \begin{array}{l} E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A]}{[B]} \\ E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[B]}{[C]} \end{array} \right\} (4)$$

が成り立ち、平衡状態で不均化反応が生じ、 $E_1 = E_2$ なので、

$$2[B] \rightleftharpoons [A] + [C] \quad (5)$$

$$K_{\text{disp}} = \frac{[A][C]}{[B]^2} = \exp \frac{F\Delta E}{RT} \quad (6)$$

となる。ここで、 K_{disp} は、不均化定数で、 $K_{\text{disp}} > 1/4$ のとき、すなわち、 $\Delta E > -0.036$ V の条件で、B は不安定となり、式(5)の不均化反応が進行し、サイクリックボルタモグラム酸化還元波のピークが鋭くなり始める。 $\Delta E > 0.180$ V では、B はもはや現実上存在できなくなり、見かけ上 1 段階で 2 電子移動反応が進行し、 $n = 2$ における式(1)(2)が成り立つ²⁾。

1 段階 2 電子移動反応を示す化合物

複数電子移動反応の報告は、例えば 2

電子移動反応の古い例では、D. Earl Fenton らの銅錯体 **1**⁶⁾や、3 電子移動反応では、D. W. Pipes, T. J. Meyer らのオスミウム錯体 **2**⁷⁾のサイクリックボルタモグラムで $\Delta E_p = 20$ mV として示された例がある。有機化合物で最もシンプルな例の 1 つは、9,10-dinitroanthracene **2** と 3,6-dinitrodurene **3**^{8,9)}だろう。Kraiya, D. H. Evans らによって ΔE はそれぞれ 107, 280 mV と報告された⁹⁾。半径約 10 μm のつり下げ微小水銀滴電極(HDME)を用いて電極表面の吸着反応を排し、DigiSim を用いてサイクリックボルタモグラムの波形から ΔE を見積もっている。電位逆転機構に、**3**と**3**²⁻の間の構造変化が化学過程として存在し、その変換速度が遅いためそれぞれ ΔE_p は、30 mV よりも大きな値となっている。

3²⁻の構造は、D. H. Evans 先生のレビュー^{10,11)}に示されているが、ベンゼン環が船型に変形することは直感的には信じがたい。こうした構造変化は、電子機能と立体障害によると説明される。**3**と**3**²⁻の分子構造は、単結晶 X 線構造解析で得ることが可能であるが、式(5)の B に相当する **3**¹⁻の分子構造を得ることは不均化反応により不可能である。実験で得られない構造は、量子化学計算で推定する。しばしば、**3**、**3**¹⁻、**3**²⁻の構造を計算して、**3**と**3**²⁻の構造が単結晶 X 線構造解析で得

Fig. 2 Cyclic voltammograms of PDI (0.2 mM, dotted line), **4d** (0.2 mM, solid line) and **5d** (0.2 mM, dashed line) in acetonitrile solution containing 1.0 M trifluoroacetic acid and 0.2 M TBABF₄. Scan rate: 100 mV/s. GC ($\phi = 3$ mm) disk electrode.

られた結果と一致することをもって、**3**¹⁻の構造を推定する¹²⁾。Anthracene 構造 **4**とdurene 構造 **5**の Z 部位の置換基を **a~d**に変更することで、**3**から**3**²⁻への類似の構造変化過程を伴って 1 段階 2 電子移動反応を示す報告がなされている。しかし、**a**¹²⁻¹⁴⁾ **b**^{15), 16)} **c**^{17), 18)}においては、不均化反応における構造変化が遅く **4b**, **5b** では、 ΔE_p が 200 mV 以上である。ここでは、我々の用いた例¹⁹⁾ **4d**, **5d** で説明したい。ルイス酸存在下、1 段階 2 電子移動を示し、ポリアニリン誘導体高分子のモデル物質である。 **4d**, **5d** の ΔE_p はそれぞれ 30 mV、34 mV で 1 段階 2 電子移動反応していることが示唆された。Fig. 2 にそのサイクリックボルタモグラムを示した。PDI の 2 段階の 1 電子酸化還元波に対して、鋭いピークが確認出来る。酸性度によって、 ΔE_p と I_p が変化した。トリフルオロ酢酸(TFA)と Eu(OTf)₃ によるネルンストプロットを Fig. 3 に示した。酸性度が充分高く、ルイス酸と **5d** の配位が飽和したところで酸化還元電位が一定となり ΔE_p が約 30 mV で一定になることが分かる。**5d** はルイス酸と配位することで電気化学活性となるので、**5d** に水素イオ

Fig. 3 Cyclic voltammograms of 2.0 mM **5d** in acetonitrile containing 0.2 M TBABF₄, recorded with a GC disk ($\phi = 3$ mm) electrode at a scan rate of 100 mV/s. (a) In the presence of TFA. The concentration is from 4×10^{-4} to 1.0 M. (b) In the presence of Eu(OTf)₃. The concentration is from 2×10^{-4} to 7.0×10^{-3} M. Also (c) relative Nernst plots of (●) AQI with TFA and (◆) AQI with Eu(OTf)₃ (left scale). The relative ΔE of AQI with TFA and AQI with Eu(OTf)₃ are shown as (°) and (◇) (right scale), respectively.

ンが2配位した分子を **6** とする。その1電子還元、2電子還元した分子をそれぞれ **6⁻**、**6²⁻**とし、単結晶 X 線結晶構造解析の結果を Fig. 4 に示した。溶液から **6⁻** の単結晶を得ることは不均化反応の中間体のため難しい。こうした分子構造は、分子軌道計算によって推定される。このとき、初期構造を酸化体の **6** または還元体の **6²⁻** どちらを初期構造とするかで、ローカルミニマムで安定な2種類の構造が得られる。構造エネルギーが近いことから、溶液中では、この2つの構造がスイッチしていることが予想される。分子構造のスイッチは、分子軌道と立体障害

Fig. 4 ORTEP diagrams of (a) **6** (as the perchlorate salt) and (b) its 2-electron reduced state **6²⁻**.

Fig. 5 $\pm$ sign of molecular orbital of **6**.

によって説明できる。 π 共役分子なので、分子構造は Huckel 法で予測出来る。**6** の HOMO と LUMO の分子軌道の符号を Fig. 5 に示した。 π 共役分子なのですべて sp^2 で、結合角は 120° である。正負の符号がそろっている結合は2重結合でねじれることができない。一方正負の符号が異なっている結合は単結合で自由にねじれることができる。以上の条件より分子模型を組み立てると、**3²⁻** の船型構造や Fig. 4 (a) の構造が妥当であることがわかる。**6** の LUMO 軌道は2電子還元された **6²⁻** の HOMO 軌道に対応する。Fig. 4 (b) に示されるとおり Ph-NH-Ph の N 原子の周りの結合は自由に回転し、中央の芳香環は共役して平面構造を取る。Fig. 2 の

PDI は、立体障害が無く常に平面構造を取るため、1 電子還元後の分子構造変化がほとんど無く、クーロン反発を抑制できないので、2 段階の 1 電子移動反応を示す。

ΔE_p が約 30 mV と小さい 1 段階 2 電子移動反応系として、tetrathiafulvalene 誘導体、tetraphenylethene 誘導体がある。7a、7b の 2 電子移動反応の ΔE_p はアセトニトリル中でそれぞれ、31、30 mV で、ジクロロメタン中では、34、35 mV を示した²⁰⁾。R の位置に電子吸引基を導入することで、電位逆転を増加できることが期待される。ドナー数が小さい溶媒で ΔE_p が大きくなるのは、1 価のカチオンよりも 2 価のジカチオンの不安定性が過剰に増大し、結果的に K_{disp} が小さくなるためである。**8a** は^{21~23)}ジクロロメタン中で電位逆転に基づく 1 段階 2 電子移動の酸化還元波と、高電位側に 2 段階の 1 電子移動の酸化還元波を示し、2 電子移動の時の ΔE_p は 34 mV と報告された。一方 **8b** は²⁴⁾アミノ基とメトキシ基の電子効果の違いから、2 段階の 1 電子移動の酸化還元波を示すのみである。ethene 骨格に違いがないことから、電子機能によって 1 段階 2 電子移動反応が起こるか起こらないかが制御される点が興味深い。

$n = 3$ 以上の化合物の候補

フェニル環をコアとして酸化還元サイトを 6 個導入する方法で、3 電子以上の 1 段階多電子移動反応が実現する可能性が期待される。しかし、酸化還元サイトを直接導入する方法では、電荷反発の相互作用が強いため段階的^{25,26)}に 6 電子移動を示す例はあっても、1 段階では、多くても 2 電子移動反応が生起するだけである。コアのサイズを大きくする考え方で、フ

ェニル環にアルキルピリジニウム基を 6 個導入した化合物 **9**²⁷⁾が Fc/Fc^+ 基準で DMF 中 -1.2V 付近で 6 電子移動を示し、そのうちの $9^{2+} \rightleftharpoons 9^{6+}$ がサイクリックボルタモグラムの 1 段階 4 電子移動を示唆する鋭いピークを示し、 ΔE_p は、46 mV であった。また、**9** と 9^{6+} は単離され、**9** の単結晶 X 線結晶構造解析による分子構造が示され、量子化学計算結果により得られた結果と一致した。 π 共役で酸化還元サイト間の距離を大きくすることが出来れば、クーロン反発を和らげ電位差を小さくできる²⁸⁾ので、1 段階 6 電子移動反応の実現が期待できる。例えば、ピリジニウム基を *p*-ジメチルアミノフェニル基や、*p*-ニトロフェニル基に置換するなどが考えられる。

電子移動数 n の決定法

1 段階 2 電子移動反応分子は、分子の極性の変化が大きいため高濃度では電極表面に析出する可能性が高い。式(1)によって I_p と $\sqrt{v}$ が正比例することを確認し、電極表面の吸着ではないことを保証する必要がある。直径 0.1 mm 以下の Pt ディスク電極は、5 mV/s 以下の遅い電位掃引で定常電流が得られる³⁾。この電流値 I_s ²⁹⁾ は、

$$I_s = 4nF\Gamma^*Da \quad (7)$$

(a :半径)で与えられる。定常電流が得られれば、Nernst の式の変形としての log plot を利用して、 E vs $\log[(I_{\text{lim}} - I)/I]$ から、 n を求めることができる⁹⁾。また、コットレ

ルプロットにより D に依存しないで n を決定することができる³⁰⁾。以上より、1段階多電子移動分子の電子移動数、電位逆転の大きさの決定は、複数の n 、 D 決定法と、式(1)(7)を用いた電流値によって行うことができる。

文 献

- 1) A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods SECOND EDITION, JOHN WILEY & SONS, INC (2000).
- 2) 大塚利行、加納健司、桑畑進、ベーシック電子化学、化学同人 (2000).
- 3) K. Aoki, Concepts and Problems of Electrode Reaction Rates, Review of Polarography, **54**, 11–19, (2008). Software URL: http://asura.apphy.u-fukui.ac.jp/~aoki/flare_jp.html
- 4) D. S. Polcyn and I. Shain, Multistep Charge Transfers in Stationary Electrode Polarography, *Anal. Chem.*, **38**, 370–375 (1966).
- 5) D. E. Richardson and H. Taube, Determination of $E_2^0-E_1^0$ in multistep charge transfer by stationary-electrode pulse and cyclic voltammetry: application to binuclear ruthenium ammines, *Inorg. Chem.*, **20**, 1278–1285 (1981).
- 6) D. E. Fenton, R. R. Schroeder and R. L. Lintvedt, A unique two-electron, reversible reduction of a binuclear copper(II) complex. Observation of the electrochemical behavior predicted by Polcyn and Shain for the sequential transfer of two electrons at the same potential, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1931–1932 (1978).
- 7) D. W. Pipes and T. J. Meyer, Reversible three-electron redox couple based on osmium(VI)/osmium(III), *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7653–7654 (1984).
- 8) T. Kitagawa and A. Ichimura, Polarographic behavior of 9-nitroanthracene and 9,10-dinitroanthracene in dimethylformamide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3792–3795 (1973).
- 9) C. Kraiya and D. H. Evans, Investigation of potential inversion in the reduction of 9,10-dinitroanthracene and 3,6-dinitrodurene, *J. Electroanal. Chem.*, **565**, 29–35 (2004).
- 10) D. H. Evans, One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions, *Chem. Rev.*, **108**, 2113–2144 (2008).
- 11) D. H. Evans, and M. W. Lehmann, Two-electron reactions in organic and organometallic electrochemistry, *Acta Chem. Scand.*, **53**, 765–774 (1999).
- 12) N. A. Macías-Ruvalcaba and D. H. Evans, Studies of Potential Inversion in the Electrochemical Reduction of 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-anthraquinodimethane and 2,3,5,6-Tetramethyl-7,7,8,8-tetracyano-1,4-benzoquinodimethane, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5155–5160 (2006).
- 13) A. Kini, M. Mays and D. Cowan, Tetramethyltetracyanoquinodimethane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 286–287 (1985).
- 14) M. R. Bryce, S. R. Davies, A. M. Grainger, M. B. Hursthouse, M. Mazid, R. Bachmann, F. Gerson and J. Hellberg, New electron acceptors: synthesis, electrochemistry, and radical anions of N,7,7-tricyano-quinomethanimines and x-ray crystal structures of the trimethyl and tetramethyl derivatives, *J. Org. Chem.*, **57**, 1690–1696 (1992).
- 15) N. E. Gruhn, N. A. Macías-Ruvalcaba, and D. H. Evans, studies of the Inner Reorganization Energies of the Cation Radicals of 1,4-Bis(dimethylamino)benzene, 9,10-Bis(dimethyl-

- amino)anthracene, and 3,6-Bis(dimethylamino)durene by Photoelectron Spectroscopy and Reinterpretation of the Mechanism of the Electrochemical Oxidation of the Parent Diamines, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5650–5655 (2006).
- 16) M. C. Miras, J. J. Silber and L. Sereno, Two-electron oxidation of *N,N,N',N'*-tetramethyl naphthidine in acetonitrile The reactivity of its dication to aromatic nucleophilic substitution by pyridine, *J. Electroanal. Chem.*, **201** 367–386 (1986).
 - 17) I. Pérez, S.-G.Liu, N. Martín, and L. J. Echegoyen, Synthesis and Properties of Conjugated Hybrid Tetrathiafulvalene Dimers, *Org. Chem.*, **65**, 3796–3803 (2000).
 - 18) N. E. Gruhn, N. A. Macías-Ruvalcaba and D. H. Evans, Studies of Potential Inversion in an Extended Tetrathiafulvalene, *Langmuir*, **22**, 10683–10688 (2006).
 - 19) T. Nishiumi, Y. Chimoto, Y. Hagiwara, M. Higuchi, and K. Yamamoto, First Redox Polymer Bearing One-Step Successive Two-Electron-Transfer Process Based on Redox Potential Inversion, *Macromolecules*, **37**, 2661–2664 (2004).
 - 20) N. Bellec, K. Boubekour, R. Carlier, P. Hapiot, D. Lorcy, and A. Tallec, Controlling the Conformation Changes Associated to Electron Transfer Steps through Chemical Substitution: Intriguing Redox Behavior of Substituted Vinylogous TTF, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9750–9759 (2000).
 - 21) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge and G. Gescheidt, Violen/Cyanine Hybrids: A General Structure for Electrochromic Systems, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1969–1973 (1999).
 - 22) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, F. Barbosa, G. Gescheidt, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge and K. Peters, Violen/Cyanine Hybrids as Electrochromics Part 2: Tetrakis (4-dimethylaminophenyl)ethene and Its Derivatives, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2618–2632 (2000).
 - 23) J. Kuntz, R. Schneider, A. Walcariusb and Yves Forta, New tetrakis(4-aminophenyl)ethenes: synthesis and electrochemical investigations, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8793–8797 (2005).
 - 24) N. S. Mills, M. A. Benish, and C. Ybarra, Dications of Fluorenylidenes. Relationship between Electrochemical Oxidation Potentials and Antiaromaticity in Diphenyl-Substituted Fluorenyl Cations, *J. Org. Chem.*, **67**, 2003–2012 (2002).
 - 25) B. Speiser, M. Würde and M. G. Quintanilla, Electrochemistry of polyaminobenzenes Part 2.1 Oxidation of hexakis(dimethylamino)benzene at high potentials, *Electrochem. Commun.*, **2**, 65–68 (2000).
 - 26) B. Fabre, P. Hapiot and J. Simonet, Electron Transfer-Induced Conformational Changes of Highly Hindered Aromatic Compounds. The Case of Hexakis(alkylsulfonyl)benzenes, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5422–5428 (2002).
 - 27) Z. Han, T. P. Vaid, and A. L. Rheingold, Hexakis(4-(*N*-butylpyridylum))benzene: A Six-Electron Organic Redox System, *J. Org. Chem.*, **73**, 445–450 (2008).
 - 28) P. Hapiot, L. D. Kispert, V. V. Konovalov, and J.-M. Savéant, Single Two-Electron Transfers vs Successive One-Electron Transfers in Polyconjugated Systems Illustrated by the Electrochemical Oxidation and Reduction of Carotenoids, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6669–6677 (2001).

- 29) 青木幸一、森田正夫、堀内勉、丹羽修、微小電極を用いる電気化学測定法、(社)電子情報通信学会 (1998).
- 30) M. A. Motin, T. Nishiumi, and K. Aoki, Asymmetric redox reactions of C₃-symmetric starburst compound with six arylamines, *J. Electroanal. Chem.*, **601**, 139–147 (2007).