

4P001

ヒドロキノン-水錯体の光酸化反応

(東工大 理工) ○赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】ヒドロキノン(HYQ)-ベンゾキノン(BQ)間の酸化還元反応(図1)は生体内反応のモデル反応として知られていることに加えて、キンヒロン電極として応用が可能なこともあり、これまでに数多くの研究がなされてきた[1]。また、中間体セミキノラジカルは特異な構造を持つことから分子科学的に興味深く、様々な分光計測が行われている[2]。こうした酸化還元反応は水素イオン濃度変化の他にも、紫外光照射などで進行することが分かっている。しかし、孤立状態でHYQからセミキノラジカルやBQが生成する光照射による水素原子解離反応などは観測されていない。そこで、本研究では孤立系と水溶液系でのHYQの光反応性の違いを明らかにするために、マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて、HYQおよびHYQ-H₂O錯体の光反応機構を研究した。

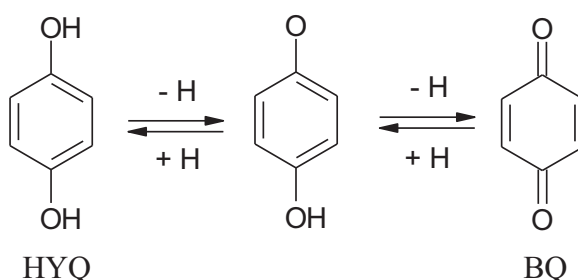


図1. ヒドロキノン-ベンゾキノン酸化還元反応系

【実験方法】吹き付け管内でHYQを約70℃まで加熱して気化させ、任意濃度のH₂O/ネオン混合ガスとともに、約6Kに冷却したCsI基板上にマトリックス単離した。測定には赤外分光光度計(JEOL, SPX200ST)を用いて、分解能0.5 cm⁻¹, 積算100回で行った。光反応の光源にはキセノンランプ(朝日分光, MAX-302uv)を用い、短波長カットフィルターで照射波長を選択した。量子化学計算はGaussian 03プログラムを用いて、密度汎関数理論(DFT)のB3LYP/6-31++G**で構造最適化と振動数計算を行った。また、時間依存(TD)DFTを用いて各錯体構造におけるS₁-S₀垂直遷移エネルギーを求めた。

【結果と考察】H₂O/ネオン混合比を変化させたHYQのマトリックス単離赤外吸収スペクトルを図2に示した。ネオン比でH₂O濃度が1%程度からHYQのIRバンドに変化が現れ、1.5%以上になるとバンド幅が明確に拡大した。これは、それぞれHYQ-H₂Oの1:1錯体および1:n≥2錯体の生成と理解できる。線型の急激な変化はHYQには2つの水酸基の相対的な向きにより、transとcis異性体が存在することに加え[3], H₂Oとの水素結合形成様式が図3のように複数存在するためと考えられる。

マトリックス単離した試料に紫外光を照射したところ、H₂O濃度によってHYQの反応性が異なった。図4に紫外光照射前後の差スペクトルを示した。HYQ単独では

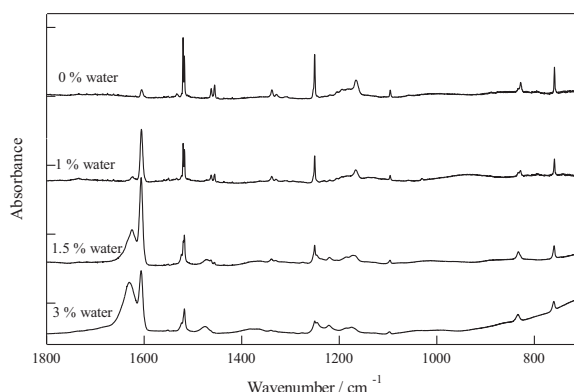


図2. HYQのマトリックス単離IRスペクトル

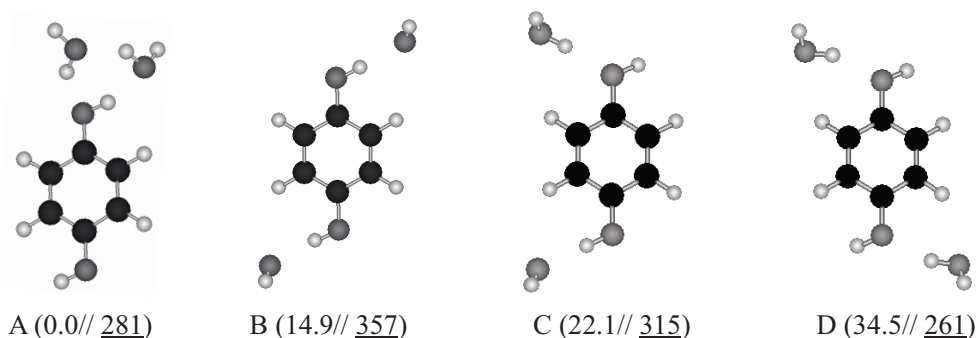


図 3. trans-HYQ – (H₂O)₂ 錯体の安定構造

(相対エネルギー/ kJ mol⁻¹ // S₁-S₀垂直遷移エネルギー/ nm)

350 nm 光を照射しても反応せず、300 nm 光照射で生成物未同定の光分解反応が進行した。一方、HYQ-(H₂O)錯体では、350 nm 光照射で反応が進行し、1660 cm⁻¹ 付近に特徴的な環状カルボニルおよび 1079, 889 cm⁻¹ などに生成物由来のバンドが現れた。過去の実験結果および DFT 振動数計算結果との比較から、ここでの光反応生成物は BQ であると同定した。HYQ 由来のブロードな IR バンドと共に 1600 cm⁻¹ 付近の H₂O 変角振動の IR バンドが減少していることから、減少した成分は HYQ-H₂O 錯体であることがわかる。また、減少する成分のスペクトルと DFT 計算による IR スペクトルを比較することで HYQ-(H₂O)₂ 錯体が反応開始物と予想した。

TDDFT 計算によると trans-HYQ の S₁-S₀ 垂直遷移エネルギーは 265 nm であるのに対して、HYQ が電子受容体として H₂O と水素結合を形成すると遷移エネルギーはレッドシフトする。特に、HYQ と 2 つの電子供与性 H₂O との錯体 (図 3B) の遷移エネルギーは 357 nm まで低下し、実験的に光反応が観測された 350 nm に対応する値となる。cis-HYQ でも同様の計算結果が得られた。すなわち、HYQ から BQ への光励起による水素原子解離反応は H₂O との水素結合形成が重要な役割を果たしており、図 3B を基本構造として始まることが示唆された。

光反応生成物のバンドはアニーリングによって変化しなかった。また、H₂O 濃度によらずセミキノンラジカルや H₃O⁺ などに帰属できるバンドは観測されなかった。こうしたことから、HYQ から BQ への光酸化は 2 つの水素原子が段階的に解離するのではなく、協奏的に解離して水素分子が生成していると考えられる。

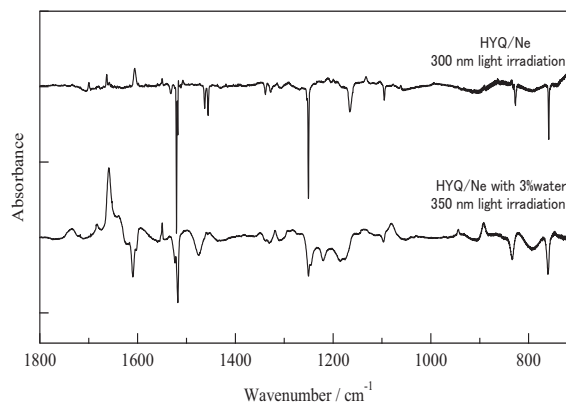


図 4. HYQ の光照射前後の差スペクトル

【引用文献】

- [1] 例えば, G. N. R. Tripathi, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 5134.
- [2] 例えば, S. M. Beck, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4789.
- [3] N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.* **356** (2002) 133.