3P083

電子吸引基を有するレドックス活性錯体配位子を活用した電気化学的酸化反応

（北大院理[1]・中大理工[2]）○脇坂 聖憲[1,2], 小林 厚志[1], 加藤 昌子[1], 松本 剛[2], 張 浩徹[2]

Electrochemical oxidation reaction utilizing redox active metalloligand with electron withdrawing groups

(Hokkaido Univ.[1], Chuo Univ.[2]) ○Masanori Wakizaka[1,2], Atsushi Kobayashi[1], Masako Kato[1], Takeshi Matsumoto[2], Ho-Chol Chang[2]

[序] 水分解触媒などの金属錯体を用いた多電子移動触媒は貴金属中心のレドックス能を基に研究されてきた。一方近年レドックス活性配位子の電子移動に基づく触媒系が注目されている。[1]我々は非貴金属錯体による多電子移動触媒システムの構築を目指し、レドックス活性配位子を組み込んだ錯体配位子 (**ML**) の集積化を試みている。[2]この様な錯体配位子を基盤とした集積システムは、捕捉金属のレドックス (Case I)、錯体配位子の中心金属のレドックス (Case II)、または錯体配位子の配位子のレドックス (Case III) による多電子移動が期待される。本研究では **ML** を活用した多電子酸化触媒系を構築すべく、電子吸引性の高いパーフルオロ基置換されたレドックス活性配位子を有する Cr(III)錯体 $[Cr^{III}(F_4Cat)_3]^{3-}$ (F_4Cat = perfluorocatecholato, 図 1) に着目した。この錯体は配位子中心の電子移動に基づく多段階レドックス能を示すことが期待される。本発表ではこの錯体による金属捕捉能及びそのレドックス特性並びに基質の電気化学的酸化反応について検討した。

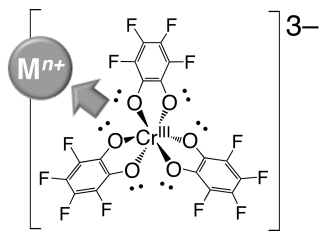

図 1. $[Cr^{III}(F_4Cat)_3]^{3-}$の分子構造

[実験] $Cr^{III}Cl_3 \cdot 6H_2O$ と三当量の F_4CatH_2 を塩基存在下で作用させることにより $(Et_3NH)_3[Cr^{III}(F_4Cat)_3]$ (錯体 **1**) を緑色粉末として得た。錯体 **1** 及び金属塩として $M^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co) を用いて溶液状態の UV-vis-NIR 及び CV 測定を行った。また錯体 **1** をドロップキャストした ITO 電極を作用極として用いて水中における固体状態の CV 測定を行った。

[**結果と考察**] 錯体 **1** と金属の相互作用を明らかにすべく、金属源として $M^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co) を添加し吸収スペクトル測定を行った。吸光度の変化による Job's plot からいずれの金属においても 1:1 の相互作用を示すことから、錯体 **1** が錯体配位子として機能することが示唆された（図 2a)。またこのときの錯体配位子と各金属種の結合定数はそれぞれ 1.5, 2.3, 1.9 ($\times 10^5$ M^{-1}) であり比較的強い相互作用を示した。一方錯体 **1** は CV 測定により酸化側に三段階のレドックス波を示した（図 2b, 上)。電解 UV-vis-NIR 測定によりこれらの電子移動過程は置換基の異なる$[Cr^{III}(X_4semiquinonato)_3]$ (X = Cl, Br) と同様に全て配位子中心である Case III の電子移動であることが確認された。[3] また F 置換によりそれぞれの波に対応する酸化還元電位は Cl 置換体と比べ正側にシフトし ($\Delta E_{1/2}(3-/2-) = 0.49$, $\Delta E_{1/2}(2-/-) = 0.41$, $\Delta E_{1/2}(-/0) = 0.29$ V)、目的とした高い電子受容性を有していることが明らかとなった。更に錯体 **1** に金属を添加することにより特に第一酸化波が大きくポジティブシフトし (ΔE^{pa} = 0.27, 0.30, 0.33 V)、CV 測定からも錯体配位子と金属種との相互作用が示唆された（図 2b)。また ITO にドロップキャストした錯体 **1** を作用極として用いた固体 CV 測定により、Fe^{II} が共存することにより水中で触媒的な酸化電流を示した（図 2c)。当日は金属添加時の電子移動過程及び基質の電気化学的酸化機構について議論する。

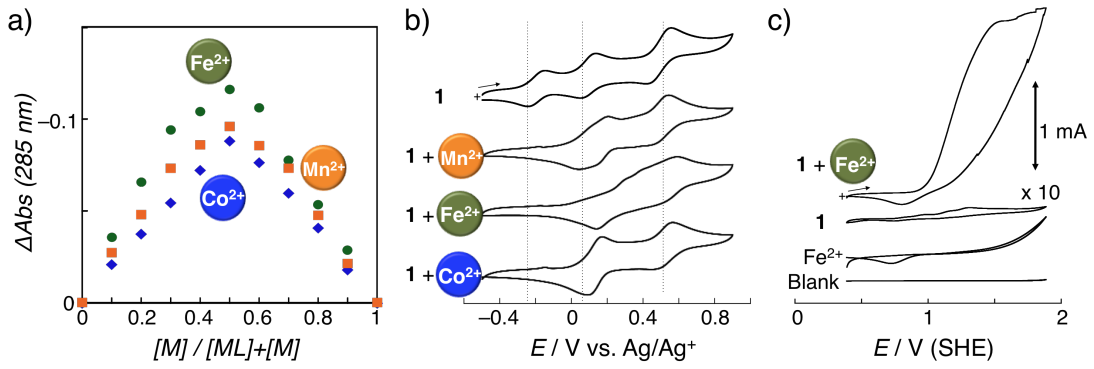

図 2. アセトニトリル中での錯体 **1** と M^{2+} (M = Mn, Fe, Co) の (a) job's plot, (b) レドックス特性 (1 mM, 0.1 M nBu_4NPF_6, Ar, GC, Pt, Ag/Ag^+, 20 mV/s). (c) ITO にドロップキャストした錯体 **1**（固体）及び Fe^{2+}（0.1 M 溶液）, 錯体 **1**, Fe^{2+}, Blank の CV (0.5 M $NaClO_4$ in H_2O, Ar, ITO, Pt, Ag/AgCl, 2 mV/s)

[**参考文献**] 1. T. Matsumoto, H. -C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8646. 2. T. Matsumoto, M. Wakizaka, H. Yano, A. Kobayashi, H. -C. Chang, M. Kato, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8303. 3. (a) H. -C. Chang, T. Ishii, M. Kondo, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2467. (b) H. H. Downs, R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, **1979**, *18*, 1736.