

—総説—

## 有機 $\pi$ 電子系ダイアニオンの分子認識に基づく 分子化合物生成に関する研究

奥村典子

**要約：**有機化合物の $\pi$ 電子系ダイアニオンは、中性分子の LUMO への二電子添加により生成し、母体化合物とは著しく異なる物理化学的性質に起因する特異的な分子認識が期待される。本研究では、電気化学的および分光学的手法を用いて有機 $\pi$ ダイアニオンの分子認識に伴う  $n$ - $\sigma$ 型および $\pi$ - $\pi$ 型電荷移動錯体生成能を評価し、その特徴を分子軌道理論を基に明らかにした。そして、 $\pi$ 電子系ダイアニオンの特異的な分子認識は、錯体生成に対するフロンティア軌道の変化に起因するものであり、同時にこれらの分子認識能は電気化学的に制御可能であることが示された。

**索引用語：**有機 $\pi$ 電子系ダイアニオン、電荷移動錯体、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、サイクリックボルタモグラム、分光電気化学、分子軌道計算

## Molecular Recognition and Charge-transfer Complex Formation of Electrogenenerated Organic $\pi$ -Dianions

Noriko OKUMURA

**Abstract:** Charge-transfer (CT) complex formation based on molecular recognition of organic  $\pi$ -dianions has been investigated by electrochemistry and spectroelectrochemistry combined with *ab initio* MO calculations. The *p*-quinone dianions ( $PQ^{2-}$ ) form the 1:2 hydrogen-bonded complexes with MeOH at low concentrations of MeOH, and the 1:4 complexes at high concentrations. The hydrogen bonding of  $PQ^{2-}$  with MeOH is characterized by the geometrical and spectral properties. It was demonstrated that this situation is due to the strong  $n$ - $\sigma$  CT interaction in the hydrogen bonds. The results suggest that the differing functions and properties of biological quinones are conferred by the  $n$ - $\sigma$  CT interaction through hydrogen bonding of the dianions with their protein environment. On the other hand, it has been demonstrated that  $\pi$ -dianions of redox-active organic molecules, such as chloranil (CL) and tetracyanoethylene (TCNE), form the  $\pi$ - $\pi$  type CT complexes with  $4n\pi$  biphenylene (BP), caused by the favorable intermolecular HOMO-LUMO interaction. Spectroelectrochemistry evidently gave the intermolecular CT spectra in the  $CL^{2-}$ -BP and  $TCNE^{2-}$ -BP systems. These systems involving the bistable CT complex formation, modulated by redox reactions of CL and TCNE, are characterized by the geometrical properties and the trichromic change.

**Keyphrases:** organic  $\pi$ -dianions, charge-transfer complex, hydrogen bond,  $\pi$ - $\pi$  interaction, cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry, molecular orbital calculation

### 1. 緒 言

有機化合物の $\pi$ 電子系ダイアニオンは、非水溶媒中でアルカリ金属を用いる還元、あるいは電気化学的還元により

生成する超活性種である。この還元過程は、中性分子の LUMO (通常 $\pi$ -軌道) への二電子添加に対応し、生成する $\pi$ -ダイアニオン分子は、母体中性化合物とは全く異なる物理化学的性質を示すと考えられる。そして、その新し

い物理化学的性質に起因する特異的な分子認識に基づいた、新規な機能性分子の創製が期待されている。これまでに、 $\pi$ -ダイアニオン分子の芳香族性、スピン多重度、構造やスペクトル特性などが注目され、様々な角度から研究がされてきた<sup>1-18)</sup>。

一方、有機化合物の酸化還元状態とそれが示す特異的な相互作用は、生体内電子伝達系の理解や、機能性分子構築の観点からも重要である<sup>19-21)</sup>。有機化合物の非共有結合的な分子間相互作用は、自然界を精密にコントロールし、生命を生み出している。その生命体の中では無数の酸化還元反応が起こっており、有機化合物の酸化還元反応における分子間相互作用の変化を知ることは非常に重要である。また、合成化学領域においてもこれらの相互作用をコントロールすることによって、新規の物質、分子エレクトロニクスも開発されるだろう<sup>22,23)</sup>。これら有機化合物間に働く相互作用の中で水素結合と $\pi$ スタッキングは重要で、これらを利用した分子認識系が開発されている<sup>21,24)</sup>。しかし、これらの分子認識は中性とアニオンラジカルにおける相互作用の違いに基づくもので、ダイアニオン分子の相互作用に関する報告はほとんどない<sup>17,18)</sup>。先に紹介したように、 $\pi$ ダイアニオン分子は興味ある物理化学的性質を備えた分子であり、それに基づく新たな機能が期待される。そして、ダイアニオン分子を利用した機能性分子の構築あるいは生体内電子伝達系の理解と模倣への応用のためには、 $\pi$ ダイアニオン分子の特殊なキャラクターに起因する、特異的な相互作用能を分子レベルで理解することが重要である。

$\pi$ ダイアニオン分子の関与する水素結合は、生物系における分子内、分子間相互作用を幅広くコントロールしており、なかでも生体内電子伝達系のキノンシステムにおいて酸化還元電位を決定する大きな要因であることが知られている<sup>25-27)</sup>。キノン類はユビキノンで知られるように呼吸鎖や光合成の電子輸送系における重要な補酵素であり、そのキノン-ハイドロキノン対は、有機二電子酸化還元対の典型であり、これらの電子移動及びプロトン移動反応の速度論、平衡論を含めた電気化学的挙動は、分子構造及び分子環境に関した多くの情報を与えると考えられる<sup>28,29)</sup>。また最近、キノンの二電子還元体が光合成反応中心Ⅱにおいて電荷分離に重要な役割を果たしていることが明らかとなった<sup>30)</sup>。そして、これら光合成反応中心Ⅱで Qa, Qb と呼ばれる二つのキノンは、キノンとタンパク質環境との相互作用（アミノ酸残基との特殊な水素結合）により機能や特性が付与されていることが示唆された。つまり、水素結合は、キノン二電子酸化還元システムの様々な反応過程及びポテンシャルを規制している重要な要素であると考えられている<sup>31)</sup>。したがって、キノン類ダイアニオンの水素結合能と生成した錯体の電子状態を知ることは、生体内電子伝達系そのものを理解する上でも重要である。

また、共役系分子間に働く $\pi$ - $\pi$ 型分子間相互作用は、DNA の二重らせん構造やタンパク質の三次元構造の構築など、その分子もしくは分子集合体の三次元的構造や物性を決定する大きな要因となっている。そして、有機化合物の酸化還元状態の $\pi$ - $\pi$ 型分子間相互作用は、超伝導物質など機能性分子構築においても広く研究されている。 $\pi$ - $\pi$ 型相互作用は水素結合に比べるとその結合力は小さく、分子平面の配置をコントロールする $\pi$ スタッキング効果として認識されてきた<sup>32-35)</sup>。しかし、これまでに有機分子の還元体に対する電荷移動を伴うような $\pi$ - $\pi$ 型相互作用に関して報告および観測した例はない。一般に縮重軌道を持たない有機分子のダイアニオンは閉殻系電子構造をとるため、電子受容体への $\pi$ 電子供与性が期待される。そして、 $\pi$ - $\pi$ 電荷移動相互作用は $\pi$ 軌道の位相に支配されるため、分子を構成する各原子上での多点の相互作用である。したがって、酸化還元反応が仲介する分子認識系を構成する一つの要素となり得ると思われる。これらを明らかにすることは、酸化還元分子認識に基づく機能性分子の構築に基礎的知見を与えることになる。

著者らは、有機化合物 $\pi$ 電子系ダイアニオン分子の代表的な相互作用系として、 $n$ - $\sigma$ 型電荷移動(CT)相互作用に基づく水素結合錯体生成能、及び $\pi$ - $\pi$ 型 CT 相互作用に基づく分子化合物生成能を電気化学的及び分光学的手法を用いて評価し、その特徴を分子軌道理論を基に明らかにした<sup>36-41)</sup>。本総説では、この研究に関して述べる。水素結合錯体のモデル系には  $p$ -キノン類ダイアニオン( $PQ^{2-}$ )とメタノール(MeOH)、 $\pi$ - $\pi$ 型分子化合物のモデル系には $\pi$ 電子受容体ダイアニオンと炭化水素類が形成する CT 錯体をそれぞれ用いた。

## 2. $n$ - $\sigma$ 型電荷移動相互作用に基づく水素結合錯体生成

$p$ -キノン類還元体とメタノールとの相互作用<sup>37)</sup>：アセトニトリル(MeCN)中で PQ のサイクリックボルタモグラム(CV)を測定すると、 $PQ^-$ 、 $PQ^{2-}$ の生成に対応する二つの可逆な酸化還元波が得られる。Fig. 1 に、脱水した MeCN 中におけるベンゾキノン(BQ)の CV に対する MeOH 濃度依存性を測定した結果を示した。MeOH 添加により、 $PQ^{2-}$ の生成に対応する 2 波目が正の方向に動きだした。そして MeOH 濃度増加に伴い、2 波目はさらに大きくポジティブシフトし、 $PQ^-$ の生成に対応する 1 波目も同様にポジティブシフトした。この CV がポジティブシフトする現象は、MeOH との相互作用により電解生成物 ( $BQ^-$ ,  $BQ^{2-}$ ) が安定化されていることを示している。そして、そのシフトの大きさから、 $BQ^-$ と比べて、 $BQ^{2-}$ の方が MeOH と大きな相互作用をしていることがわかる。

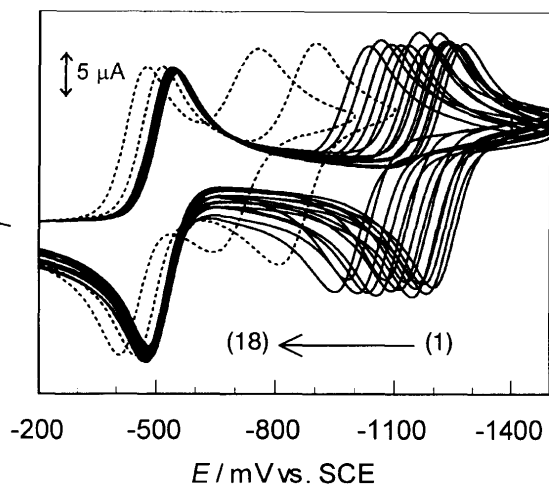


Fig. 1

Cyclic voltammograms of  $5.04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  BQ in the absence and the presence of MeOH in MeCN containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  TPAP, recorded with a GC electrode at a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $[\text{MeOH}]$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ): (1) 0.00 (18)  $6.78 \times 10^{-1}$ .

Fig. 2 に、PQ 類の MeOH 共存下での酸化還元平衡系を示した。これまで、PQ と MeOH は 1:2 の水素結合錯体を生成すると考えられてきたが、MeOH 中の BQ が溶媒である MeOH と 1:4 錯体を生成するという最近の報告を考慮して、 $\text{PQ}^{2-}$  に対し 1:2 水素結合錯体と 1:4 錯体生成を考慮した<sup>42,43</sup>。Fig. 3 に BQ-MeOH 実験系の解析結果を示した。

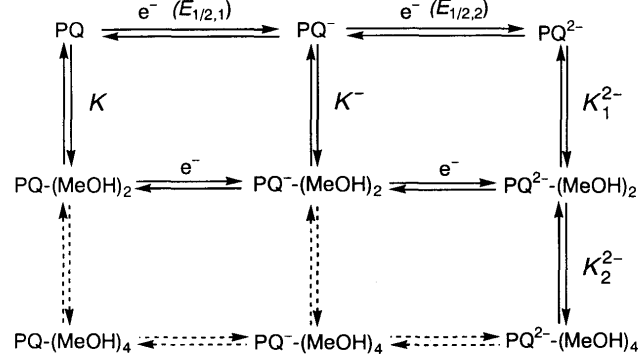


Fig. 2

Equilibria involving two-step one-electron transfer and formation of the 1:2 and 1:4 hydrogen-bonded complexes.

図中に示す実線は、1:2 および 1:4 水素結合錯体の生成を考慮して非線形回帰を行った結果であり、実測値と非常に高い相関が得られた。また、図中の破線は 1:2 錯体のみの生成、点線は 1:4 錯体のみの生成を仮定した非線形回帰曲線である。これらの結果より、 $\text{BQ}^{2-}$  は低 MeOH 濃度領域では 1:2 錯体を、高 MeOH 濃度領域では 1:4 錯体を形成することが明らかとなった。Table 1 に得られた錯体生成定数を示した。ダイアニオンと MeOH との 1:2 および 1:4 水素結合錯体生成定数は、中性やアニオンラジカルに比べ著しく大きな値が得られた。また、クロラニル(CL)やブ

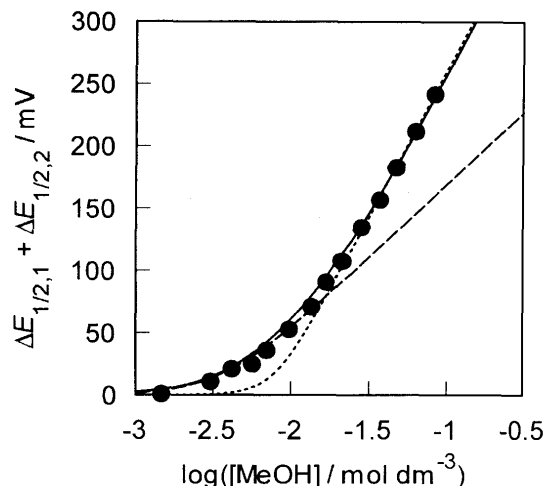


Fig. 3

Dependence of the  $(\Delta E_{1/2,1} + \Delta E_{1/2,2})$  values of BQ on concentrations of MeOH with the regression curves.

Table 1 Thermodynamic Data of the Hydrogen-Bonded Complexes of PQ and Their Reduced Species with MeOH in MeCN

PQ <sup>n-</sup>		Formation	$\Delta H^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
		Constants /		
		dm <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup>		
298.0 K				
BQ	<i>K</i>	7.50 × 10 <sup>-1</sup>	-19.9	-69.0
BQ <sup>-</sup>	<i>K</i> <sup>-</sup>	2.5 × 10 <sup><i>a</i></sup>	-42 <sup><i>a</i></sup>	-110 <sup><i>a</i></sup>
BQ <sup>2-</sup>	<i>K</i> <sub>1</sub> <sup>2-</sup>	3.10 × 10 <sup>4</sup>	-76.6	-171
	<i>K</i> <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4.61 × 10 <sup>2</sup>	-42.3	-90.8
NQ	<i>K</i>	1.72	-19.7	-61.5
NQ <sup>-</sup>	<i>K</i> <sup>-</sup>	2.9 × 10 <sup><i>a</i></sup>	-39 <sup><i>a</i></sup>	-100 <sup><i>a</i></sup>
NQ <sup>2-</sup>	<i>K</i> <sub>1</sub> <sup>2-</sup>	3.92 × 10 <sup>4</sup>	-70.3	-147
	<i>K</i> <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.02 × 10 <sup>2</sup>	-36.2	-69.9
AQ	<i>K</i>	1.31	-19.3	-62.8
AQ <sup>-</sup>	<i>K</i> <sup>-</sup>	2.1 × 10 <sup><i>a</i></sup>	-37 <sup><i>a</i></sup>	-100 <sup><i>a</i></sup>
AQ <sup>2-</sup>	<i>K</i> <sub>1</sub> <sup>2-</sup>	5.17 × 10 <sup>4</sup>	-56.9	-101
	<i>K</i> <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	2.78 × 10 <sup>2</sup>	-34.8	-70.3
CL	<i>K</i>	5.80 × 10 <sup>-1</sup>	-16.5	-59.8
CL <sup>-</sup>	<i>K</i> <sup>-</sup>	— <sup><i>b</i></sup>	— <sup><i>b</i></sup>	— <sup><i>b</i></sup>
CL <sup>2-</sup>	<i>K</i> <sub>1</sub> <sup>2-</sup>	3.79 × 10 <sup>3</sup>	-52.8	-112
	<i>K</i> <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.79 × 10	-33.8	-89.7
BR	<i>K</i>	5.80 × 10 <sup>-1</sup>		
BR <sup>-</sup>	<i>K</i> <sup>-</sup>	— <sup><i>b</i></sup>	— <sup><i>b</i></sup>	— <sup><i>b</i></sup>
BR <sup>2-</sup>	<i>K</i> <sub>1</sub> <sup>2-</sup>	3.79 × 10 <sup>3</sup>		
	<i>K</i> <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.79 × 10		

<sup>a</sup> Small values of  $\Delta E_{1/2,1}$  and overlapping of the first and second waves in high  $[\text{MeOH}]$  region cause somewhat low precision in estimation of  $K$ . <sup>b</sup> Values are not estimated by the present method because of quite small values of  $\Delta E_{1/2,1}$ .

ロマニル(BR)では、BQ、ナフトキノン(NQ)、アントラキノン(AQ)に比べやや小さい値が得られた。また、これらダイアニオンの水素結合錯体生成定数の温度依存性により得られた生成エンタルピーは、弱い共有結合性を示唆した。

***p*-キノン類還元体およびその水素結合錯体の電解分光測定とその帰属<sup>36,37)</sup>**：キノンドיאニオンと MeOH との水素結合錯体の電子状態を明らかにするため、MeCN 中で電解スペクトルを測定した<sup>23)</sup>。Fig. 4 は、種々の濃度の MeOH 共存下での  $BQ^{2-}$  のスペクトルを示したものである。破線(1)は、 $BQ^{2-}$  自身のスペクトルであり、MeOH 濃度増加に伴い、矢印のようにスペクトルは変化した。点線(3)のスペクトルは  $BQ^{2-} : BQ^{2-}-(MeOH)_2 : BQ^{2-}-(MeOH)_4 = 30:69:1$  の混合物に対応し、実線(5)で示すスペクトルは  $BQ^{2-}$  の 1:4 水素結合錯体自身に対応している。 $BQ^{2-}$  のスペクトルは、1:4 水素結合錯体生成により、大きくブルーシフトしていることが分かる。また、CL についても同様のブルーシフトが観測されたが、そのシフト幅は BQ に比べ狭く、 $BQ^{2-}$  の方が MeOH との相互作用が大きいことが示唆された。この結果は、先に得られた水素結合エネルギーの大きさからも支持されるものであった。また、CNDO/S-CI 計算より、これら  $PQ^{2-}$  の吸収帯は主に HOMO-LUMO 遷移による、ベンゼンの  ${}^1L_b$  帯に対応していることが明らかとなり、 $PQ^{2-}$  はキノイド構造ではなくベンゼンノイド構造をとっていることが示唆された。

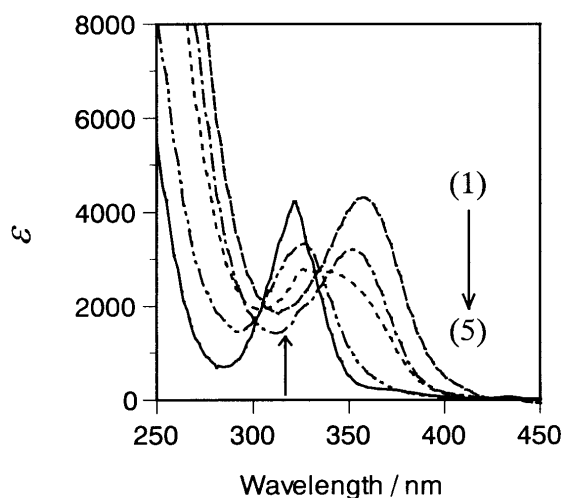


Fig. 4

Electronic spectra of free and hydrogen-bonded  $BQ^{2-}$  and their mixtures. Arrows show direction of the spectral changes with increasing [MeOH]. [MeOH] ( $\text{mol dm}^{-3}$ ): (1) 0, (3)  $6.80 \times 10^{-3}$ , (5) 1.23.

そこで、観測されたダイアニオンスペクトルのブルーシフトと水素結合の関係を考察した。Fig. 5 に  $BQ^{2-}$  の水素結合錯体生成に伴う分子軌道エネルギーの変化を示した。 $BQ^{2-}$  の生成によって非常に活性化されたカルボニル部位の  $n$ -軌道は、MeOH と 1:2 水素結合錯体さらに 1:4 水素結合錯体の生成により著しく安定化することが理解できる。これは、後で述べる  $BQ^{2-}$  から MeOH への  $n$ - $\sigma$ 型電荷移動によるもので、 $\pi$ 軌道であるダイアニオンの HOMO の安定化に起因する。この現象は、 $BQ^{2-}$  から MeOH への電荷移動は  $n$ - $\sigma$ 型であるが、電荷移動に伴ってカルボニル部位

の電子間反発が緩和され、 $\pi$ 軌道の安定化、とりわけ  $b_{3g}$ -HOMO が著しく安定化することを意味している。そして、1:4 水素結合錯体では、ハイドロキノン( $BQH_2$ )に近いベンゼノイド構造をとることが分かった。以上の結果から、 $BQ^{2-}$  の水素結合錯体生成によるスペクトルのブルーシフトは、水素結合を介した  $n$ - $\sigma$ 型分子間電荷移動によって  $b_{3g}$ -HOMO が著しく安定化することに起因することが明らかとなった。また、BQ と同じ軌道の対称性を持つ CL についても、同様に解釈することが出来た。しかし、 $BQ^{2-}$  の方がブルーシフトの幅が大きいのは、 $BQ^{2-}$  水素結合錯体の方が  $CL^{2-}$  錯体に比べ、より  $b_{3g}$ -HOMO が安定化されているためと解釈された。つまり、 $BQ^{2-}$  水素結合錯体では  $CL^{2-}$  錯体に比べ  $n$ - $\sigma$ 型電荷移動力が大きいことが明らかとなった。これらの計算結果は、先に得られた  $BQ^{2-}$  の MeOH 結合錯体の生成定数、及び生成エネルギーの実測値が  $CL^{2-}$  錯体に比べ非常に大きいことを合理的に説明している。

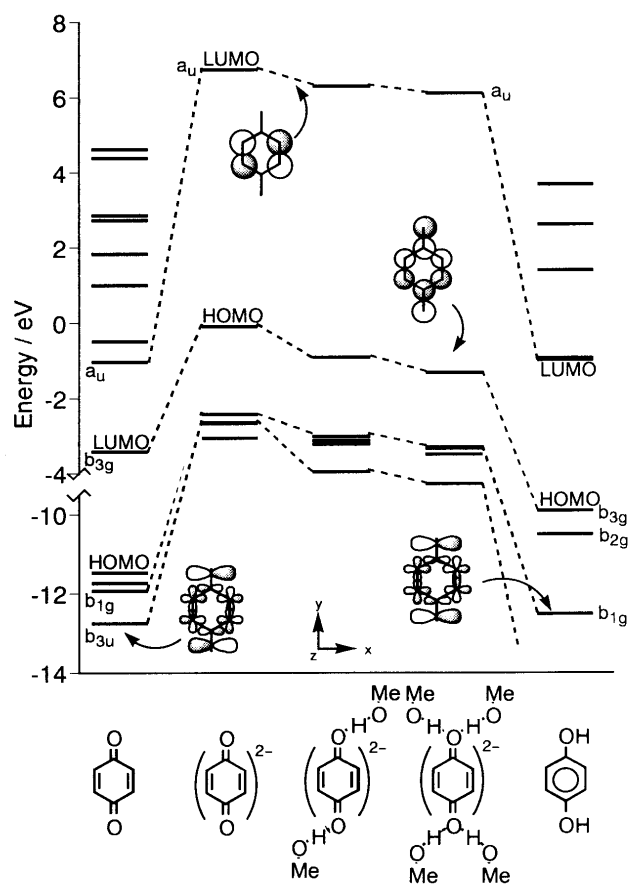


Fig. 5

CNDO/S-CI SCFMO energy levels and the MO illustrations relevant to the longest wavelength band of BQ,  $BQ^{2-}$  and the hydrogen-bonded complex with MeOH, and  $BQH_2$ . The axes used for the MO calculations are shown for  $D_{2h}$  symmetry.

***p*-キノン類還元体およびその水素結合錯体の構造特性と電子状態<sup>37)</sup>**：非経験分子軌道計算により  $PQ$ ,  $PQ^-$ ,  $PQ^{2-}$  およびこれらの水素結合錯体の構造を最適化し、水素結合

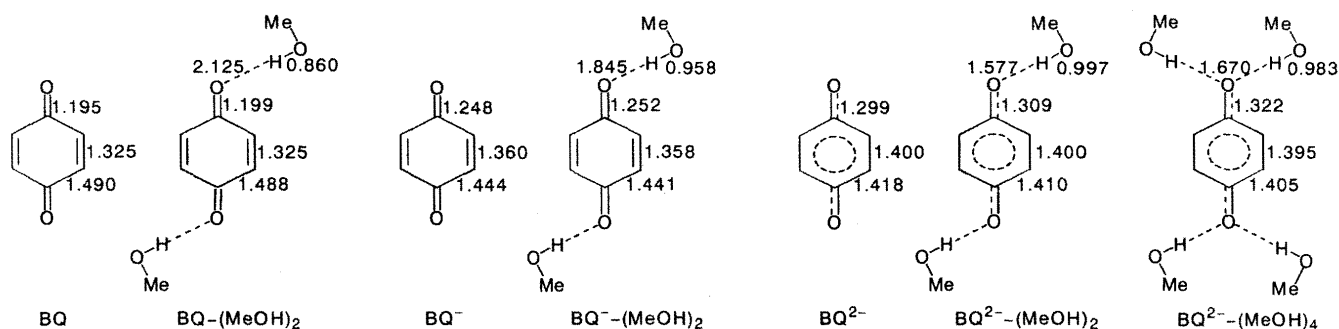


Fig. 6

Optimized geometries of BQ, BQ<sup>-</sup>, BQ<sup>2-</sup> and their hydrogen-bonded complexes with MeOH calculated by the RHF/6-31+G(d,p) or UHF/6-31+G(d,p) energy gradient method.

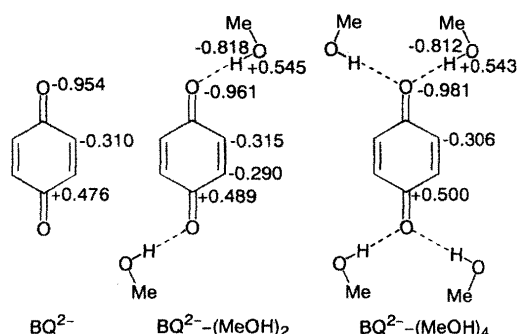


Fig. 7

Atomic gross charge of BQ<sup>2-</sup> and the 1:2 and 1:4 hydrogen-bonded complexes with MeOH calculated by the RHF/6-31G(d) method.

錯体の生成エネルギーと、PQ 類から MeOH への電荷の移動を評価した<sup>44,45)</sup>。Fig. 6 に示すように、PQ<sup>2-</sup>では、カルボニル部位の二重結合性は依然保たれているもののかな

り低下しており、環部位では芳香族性が強まりベンゼンに近い構造をとっていることが分かった。この結果は、先に示した PQ<sup>2-</sup>のスペクトルが <sup>1</sup>L<sub>b</sub> 帯に対応することと一致している。また、水素結合距離は、PQ<sup>2-</sup>の場合、中性やアニオンラジカルに比べ著しく短くなり、カルボニル部位の二重結合性も影響されていることが分かった。また、中性の PQ の水素結合よりも、PQ<sup>2-</sup>のつくる水素結合の方が、はるかに大きな電荷移動を伴っており、活性な PQ<sup>2-</sup>分子への水素結合は強い n-σ型電荷移動力に支えられていることが明らかとなった<sup>46)</sup>。

そこで、PQ<sup>2-</sup>の n-σ型電荷移動を含む水素結合がπ電子系に及ぼす効果を検討した。Fig. 7 に BQ<sup>2-</sup>、BQ<sup>2-</sup>-(MeOH)<sub>2</sub> 錯体、BQ<sup>2-</sup>-(MeOH)<sub>4</sub> 錯体における原子上の電荷分布を図示し、BQ<sup>2-</sup>自身と水素結合錯体生成時での電荷分布の変化を比較した。BQ<sup>2-</sup>に MeOH 2 分子が相互作用すると、キノイド環上のπ系電荷が酸素上に集まり、さらに MeOH 4 分子が相互作用することによりさらに酸素上の電荷分

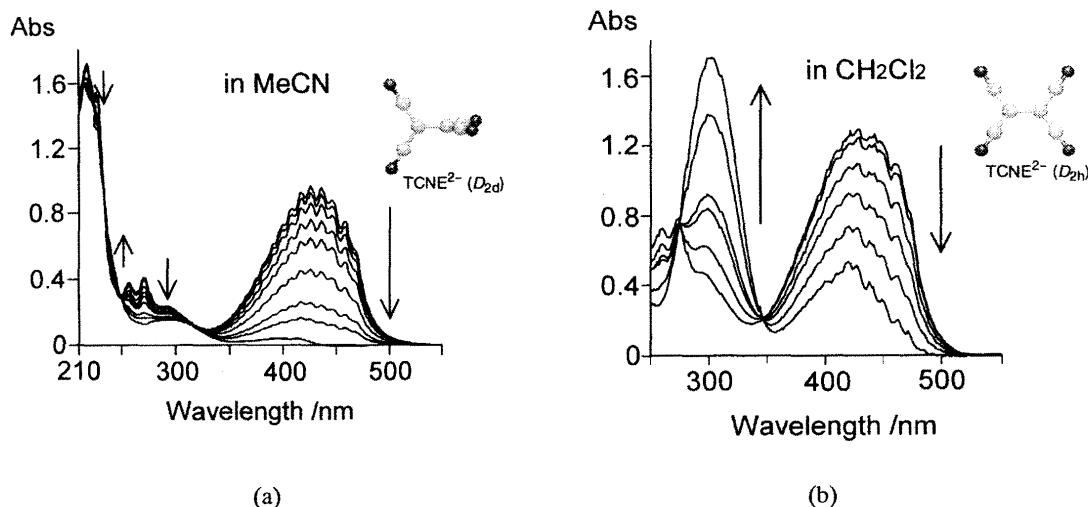


Fig. 8

Spectral changes of  $2.76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  TCNE in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  TBAP (a) and  $1.45 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  TCNE in MeCN containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  TBAP (b), corresponding to the TCNE<sup>2-</sup> generation from TCNE<sup>-</sup> with electrolysis.

布が大きくなっていることが分かる。つまり、 $BQ^{2-}$ は $\pi$ 電子系のダイアニオンであり、過剰な電子は $\pi$ 軌道に非局在化しているが、そこへ MeOH が水素原子ドナーとして酸素原子を攻撃して、大きな  $n-\sigma$  型電荷移動を伴う水素結合錯体を形成する。そして、 $n-\sigma$  型電荷移動によって環上の $\pi$ 系の電荷は再分配され、酸素原子上にさらに局在化することが分かった。この結果は、水素結合を通じた  $n-\sigma$  型電荷移動が  $PQ^{2-}$  の $\pi$ 電子系に重大な変化を与えることを示しており、 $PQ^{2-}$  の $\pi$ 電子系によって発現される機能が水素結合によって制御されることを表している。

### 3. $\pi-\pi$ 型電荷移動相互作用に基づく分子化合物生成<sup>38-41)</sup>

#### 有機 $\pi$ ダイアニオンの溶液中における構造特性<sup>38,39)</sup>：

$\pi-\pi$  型電荷移動錯体生成には、強いドナーおよびアクセプター分子を選択することはもちろんであるが、分子の平面性が重要な因子となる。先に示した PQ 類のダイアニオンは平面構造をとることが広く知られているが、ここでは、テトラシアノエチレンジアニオン( $TCNE^{2-}$ )の溶液中における構造を検討した。はじめに、MeCN および  $CH_2Cl_2$

中で  $TCNE$  の電解スペクトル測定を行った。その結果、アニオンラジカルのスペクトルは両溶媒中ではほぼ一致したものが観測されたが、Fig. 8 に示すように、 $TCNE^{2-}$  のス  $TCNE$  ダイアニオンの 300nm の吸収帯は、 $\pi$  共役によるのペクトルは全く異なるものが得られた。 $CH_2Cl_2$  中でのものと考えられるのに対し、MeCN 中では共役系に起因する吸収帯を持たず  $CH_2Cl_2$  中とは全く異なった構造を取ることが示唆された。詳細は省略するが、CND0/S-CI および CIS/6-31G(d) 計算によりこれらのスペクトルを帰属した結果、 $TCNE^{2-}$  は  $CH_2Cl_2$  中では  $D_{2h}$  平面構造、一方 MeCN 中では  $C(CN)_2$  面が  $90^\circ$  よじれた  $D_{2d}$  構造をとっていることが明らかとなった。

そこで、非経験分子軌道計算によりこれら実験結果を考察した。 $TCNE^{2-}$  の構造最適化計算により  $D_{2d}$  構造が最も安定で、 $D_{2h}$  平面構造は  $C=C$  結合回転の遷移状態であることが分かった。そして、その回転障壁は、 $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  と非常に小さいものであった。これは中性の LUMO への二電子添加によって、 $C=C$  結合が著しく一重結合性になっていることに起因していると考えられる。Fig. 9 に各  $C=C$  結合回転角における核間反発(上段)と電子エネルギー(下段)を示した。それぞれ四角が  $TCNE$ 、丸が  $TCNE^-$ 、 $TCNE^{2-}$  は三角で示したが、核反発エネルギーについては、ほとんど変化が見られなかったため、 $TCNE^{2-}$  についてのみ示した。核反発エネルギーはいずれの分子においても  $D_{2d}$  構造で最も小さく、電子エネルギーはいずれの場合も  $D_{2h}$  構造で最も安定となることから、 $TCNE$  と  $TCNE^-$  分子の平面構造は、 $D_{2h}$  構造における低い電子エネルギーに起因していると考えられる。しかし、 $TCNE^{2-}$  では、核反発と電子エネルギーの和はどの構造においてもほぼ等しく自由回転性を示した。従って、 $CH_2Cl_2$  のようなアクセプター性の溶媒中では、 $TCNE^{2-}$  からの電荷移動によって、ラジカルに近い電子エネルギーをとり、 $D_{2h}$  平面構造が安定となるものと考えられる。

炭化水素類共存下における $\pi$ 電子受容体の電気化学と電解分光<sup>40,41)</sup>：代表的な $\pi$ 電子受容体である  $TCNE$  および CL は、 $CH_2Cl_2$  中で炭化水素類であるヘキサメチルベンゼン(HMB)、アントラセン(AN)およびビフェニレン(BP)と 1:1 の $\pi-\pi$  型 CT 錯体を形成することが知られている<sup>47,48)</sup>。ここでは、 $CH_2Cl_2$  中で HMB、BP、AN 共存下での CL および  $TCNE$  の CV 測定を行い、それぞれのラジカルおよびダイアニオンと炭化水素類との相互作用を観測した。

HMB および AN 共存下での CL の CV は、非共存下での CV に対し全く変化が見られなかった。一方、Fig. 10 に示すように、BP 共存下での CL の CV (破線) は、BP 非共存下の CV (実線) に対して 2 波目のみ大きくポジティブシフトした。HMB および AN 存在下では CV 波に変化が見られなかったことから、この電位のシフトは炭化水

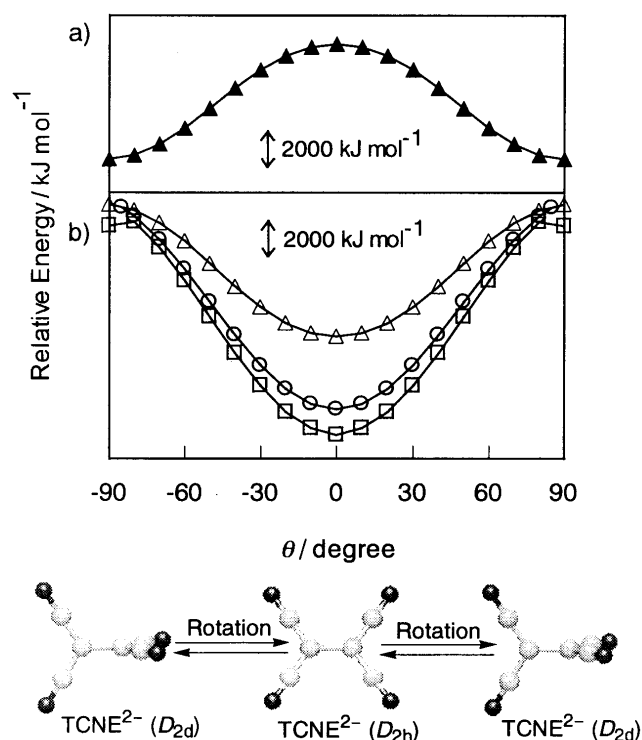


Fig.9

Change in nuclear repulsion (a) and electronic energies (b) of  $TCNE$  and the reduced species upon the dihedral angle ( $\theta$ ) of the two  $C(CN)_2$  planes. The nuclear repulsion was calculated for the optimized HF/6-31G(d) geometries of  $TCNE^{2-}$ . The electronic energies were calculated by the HF/6-31G(d) and UHF/6-31G(d) methods. Plots of  $\square$ ,  $\circ$  and  $\triangle$  donate the energies for  $TCNE$ ,  $TCNE^-$  and  $TCNE^{2-}$ , respectively.

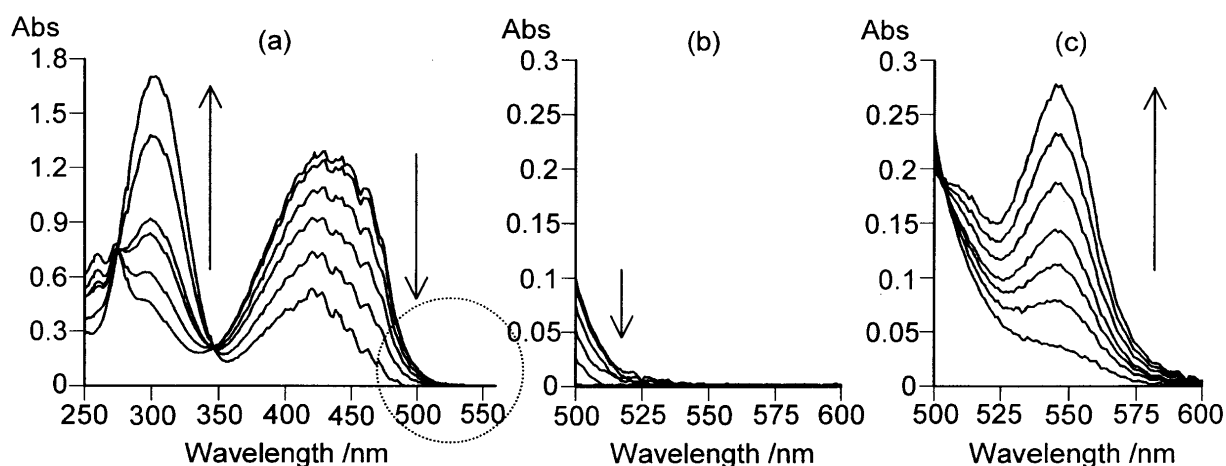


Fig. 11

Spectral changes of  $2.76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  TCNE in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  TBAP with electrolysis, corresponding to the  $\text{TCNE}^{2-}$  generation from TCNE in the absence (a and b) and the presence of  $7.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  BP (c).

素共存による溶液組成の変化によるものではないことは明白であり、 $\text{CL}^{2-}$ はBPとの相互作用により安定化されていることが示唆された。また、TCNEについても同様のCV測定を行ったが、同様にBP存在下においてのみ特異的に2波目が正側にシフトした。

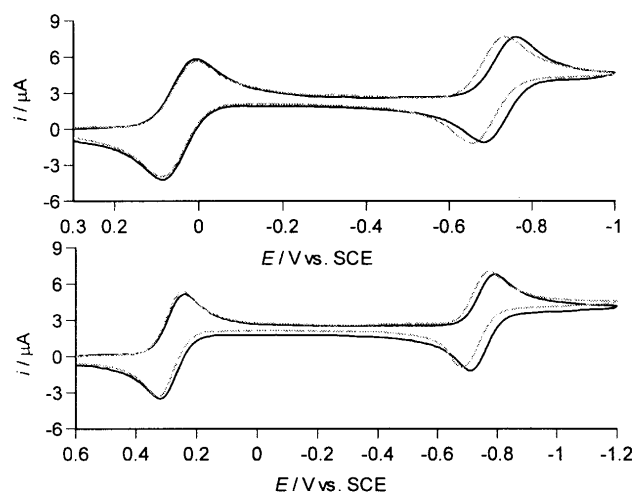


Fig. 10

Cyclic voltammograms of CL (a) and TCNE (b) in the absence (—) and the presence (----) of BP in the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  TBAP.

BP共存下でのみに見られた電気化学的挙動を明らかにするため、電解スペクトル測定を行った。Fig. 11は $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中のBPが存在している場合と非存在下における、 $\text{TCNE}^-$ から $\text{TCNE}^{2-}$ 生成に対応するスペクトル変化を示したものである。左の図(a)はBPが共存していない場合のスペクトル変化を示し、(b)は(a)の円で囲んだ500nm以上の波長領域を拡大して示したものである。BPが存在しない場合には、 $\text{TCNE}^-$ の吸収の減少のみを観測し、黄色の $\text{TCNE}^-$ の

溶液は無色に変化した。しかし、BP共存下では図(c)に示すように、分子間CT相互作用を示す成分分子に無い新たな吸収帯が観測され、電解溶液は赤紫色を呈した。つまり、先に示したTCNEのCVの2波目がBPの存在によりポジティブシフトしたのは、ダイアニオンとBPがCT錯体を形成しているためであると解釈できる。同様に、CLの場合にもBPが共存するときのみ、ダイアニオンのスペクトル上に新たな分子間CTバンドを与え、電解溶液はラジカルの呈する黄だいたい色から赤色に変化した。

**$\pi$ - $\pi$ 型電荷移動錯体の熱力学的データ<sup>41)</sup>:**CLおよびTCNEダイアニオンとBPの作る $\pi$ - $\pi$ 型CT錯体の生成定数を、測定される半波電位のBP濃度依存性により算出した。Fig. 12は、TCNEおよびCLの電位シフトのBP濃度依存性を示した。これらの曲線は、PQの水素結合錯体の生成定数を求めた場合と同様の方法により、実験値を非線形回帰して得られた回帰曲線である。BPの共存による電位シフトは、よく理論式でフィッティングされ、1:1錯体生成によることが理解された。また、CL、TCNE共に、ダイアニオン錯体では通常の $\pi$ - $\pi$ 相互作用に比べ比較的大きな生成エンタルピーが得られ、同時に結合エントロピーも中性の場合に比べ大きな値が得られた。Table 2に、得られたダイアニオン錯体の生成定数と生成エンタルピー等の熱力学的データを、分光学的に求めた中性錯体の生成定数と共に示した。

ここで、 $\text{CL}^-$ および $\text{TCNE}^-$ とBPが $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中で $\pi$ - $\pi$ 型CT錯体を生成するか検討した。まず、BP存在下および非存在下におけるTCNEのESRスペクトルを測定した。 $\text{TCNE}^-$ は等価な4つの窒素原子により9本のスペクトルを示し、その超微細結合定数はこれまでの報告と一致した<sup>49)</sup>。同じくBP存在下でも、全く同じスペクトルが得られ

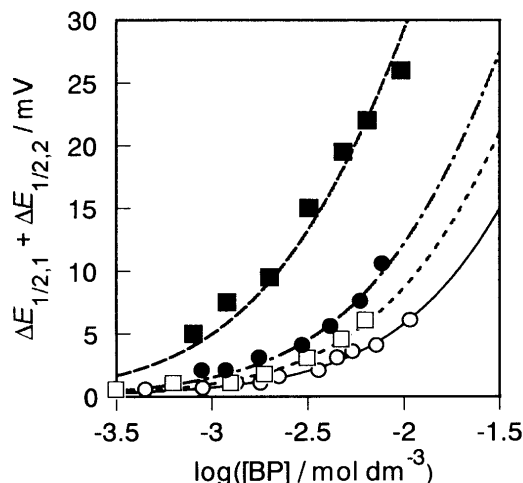


Fig. 12

Dependence of  $(\Delta E_{1/2,1} + \Delta E_{1/2,2})$  values of CL and TCNE upon the concentrations of BP: (○) TCNE ([TBAP] = 0.5 mol dm<sup>-3</sup>); (●) TCNE ([TBAP] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup>); (□) CL ([TBAP] = 0.5 mol dm<sup>-3</sup>); (■) CL ([TBAP] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup>).

た。また、TCNE、CL 共に、第一還元電位の BP 濃度依存性を解析した結果、アニオンラジカルの錯体生成定数がほぼ 0 となったこと、および電解スペクトル測定において、BP の存在はそれぞれのラジカルのスペクトルに影響しなかったことから、CL および TCNE アニオンラジカルと BP は少なくとも電荷移動相互作用をしないことが明らかとなった。

**Table 2** Thermodynamic Data of the  $\pi$ - $\pi$  CT Complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Containing 0.5 mol dm<sup>-3</sup> TBAP.

Complex	Formation constants / dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	298.0 K <sup>a</sup>		
CL-BP	$7.97 \times 10^{-1}$	$1.23 \times 10$	$4.32 \times 10$
CL-BP	$9.95 \times 10^{-1}$ (1.08)		
CL-BP	$6.56 \times 10^{-1}$ (1.19)	9.50	$3.54 \times 10$
CL <sup>2-</sup> -BP	$3.39 \times 10$ ( $2.14 \times 10^2$ )	$3.16 \times 10$	$7.74 \times 10$
TCNE-HMB	3.35 (8.79)	$1.80 \times 10$	$5.06 \times 10$
TCNE-AN	— <sup>b</sup>		
TCNE-BP	$4.14 \times 10^{-1}$ ( $7.56 \times 10^{-1}$ )	9.08	$3.76 \times 10$
TCNE <sup>2-</sup> -BP	$2.03 \times 10$ ( $5.82 \times 10$ )	$3.98 \times 10$	$1.03 \times 10^2$

<sup>a</sup> Values in parentheses are observed in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> TBAP. <sup>b</sup> Values were not obtained because of formation of an inner complex.

$\pi$ - $\pi$ 型電荷移動錯体の構造とその生成理論<sup>41)</sup>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中で CL、CL<sup>2-</sup>、TCNE、TCNE<sup>2-</sup>、BP は全て  $D_{2h}$  対称の平面分子であることから、CL-BP、CL<sup>2-</sup>-BP、TCNE-BP、TCNE<sup>2-</sup>-BP 錯体は、 $D_{2h}$  対称  $C_2$  軸中心に重ね合った構造

をしていると考えられる。そこで Fig. 13 に示すように、CL と TCNE が BP と  $C_2$  軸中心に平面的に  $\ell$  の距離を保ちながら  $\theta$  のずれをもって重なる、 $\pi$ - $\pi$ 型錯体モデルを作成した。そして、これらの  $\pi$ - $\pi$ 型 CT 錯体の最適化構造を得るために、まず Fig. 13 の中の  $\theta$  を 0° から 10° おきに固定し、スタック距離  $\ell$  のみ RHF/6-31G(d) 法による構造最適化計算を行った<sup>44,45)</sup>。ただし、CL、CL<sup>2-</sup>、TCNE、TCNE<sup>2-</sup>、BP は、それぞれ単独で RHF/6-31G(d) 法により構造最適化したときのジオメトリーを用いた。計算により得られたそれぞれの錯体の全エネルギーをスタック角度  $\theta$  に対しプロットした図を Fig. 13 に示した。中性の CL-BP 錯体はスタック角度  $\theta = 0^\circ$  の時に最も安定であることが分かった。一方、ダイアニオンである CA<sup>2-</sup>-BP 錯体では  $\theta = 90^\circ$  の時に最もエネルギーが安定となった。また、 $0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$  ( $120^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ) の範囲ではスタック距離  $\ell$  が約 11 Å となり、CT 相互作用は起こらないことが示唆された。また、TCNE についても同様の結果が得られ、CL および TCNE と BP が

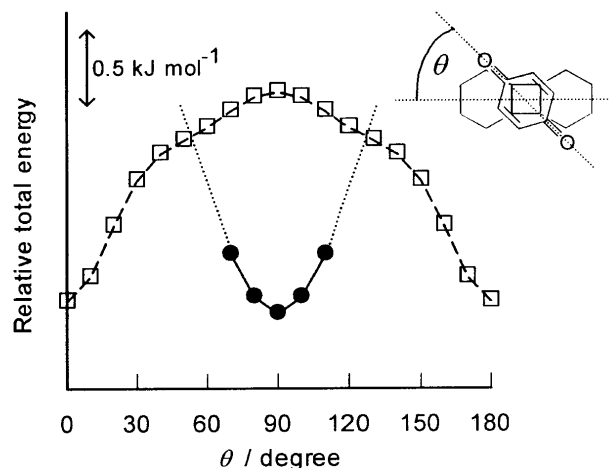


Fig. 13

Dependence of the relative HF/6-31G(d) total energies of the CL<sup>n</sup>-BP complexes ( $n = 0, 2$ ) upon : (●)  $n = 2$ ; (□)  $n = 0$ . The definition of  $\theta$  is shown in the figures.

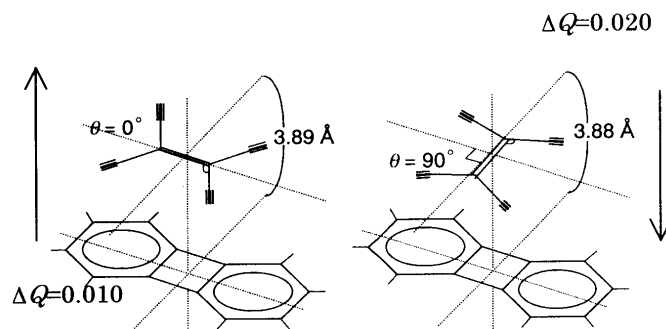


Fig. 14

Optimized geometries of the TCNE (a), TCNE<sup>2-</sup> (b) complexes with BP and charge migration of those, obtained by HF/6-31G(d) calculations.



作る $\pi$ - $\pi$ 型錯体では中性の場合とダイアニオンの場合とで構造が全く異なることが明らかとなった。そこで、スタック角度のみ固定して、中性およびダイアニオン錯体の構造最適化計算を行った。Fig. 14 は、中性の TCNE および TCNE ダイアニオンと BP 錯体の最適化構造と電荷の移動を示したものである。その結果、中性錯体とダイアニオン錯体では成分分子のスタッキング角が 90 度異なる構造をとり、同時にドナーとアクセプターが入れ替わることが明らかとなった。

そこで、BP に対してのみ観測される錯体生成現象を軌道相互作用の観点から考察した。Mulliken 理論より、 $\pi$ - $\pi$ 型電荷移動錯体生成のためには、電荷を与える軌道（通常 HOMO）と電荷を受ける軌道（通常 LUMO）が結合的に重なる必要がある。そして、HOMO と LUMO のエネルギー差が少ないほどその結合エネルギーは大きくなる。そこで、はじめに錯体を構成する成分分子の軌道間の結合性（十分条件）について考察した。HMB と AN は共に $(4n+2)\pi$ 電子系の芳香族化合物であり、同じ軌道対称性の HOMO および LUMO をもっている。それに対し、BP は $4n\pi$ 電子系の化合物であり、 $(4n+2)\pi$ 系の HMB や AN のような炭化水素とは異なる対称性の HOMO と LUMO を有している。

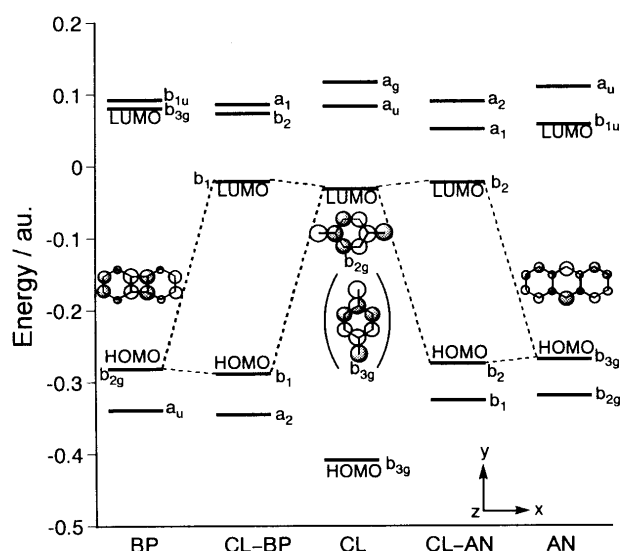


Fig. 15  
RHF/6-31G(d) MO energy levels and the MO illustrations concerning the CT complex formation of CL with the hydrocarbons.

Fig. 15, 16 に CT 相互作用に伴う MO エネルギーの変化を示した。Fig. 15 に、錯体生成にアクティブな軌道のキャラクターである BP、AN の HOMO と CL の LUMO を図示し、相互作用する軌道を点線で結んだ。まず、CL の  $b_{2g}$ -LUMO は、BP の  $b_{2g}$ -HOMO とスタック角度  $\theta = 0^\circ$  で結合的に重なり合うことが分かる。また、AN の  $b_{3g}$ -HOMO と CL の  $b_{2g}$ -LUMO は  $\theta = 90^\circ$  で結合的に重なり合うこと

が可能である。そして、これら軌道の結合的重なりにより、CL-BP、CL-AN 錯体は共に生成可能である。

Fig. 16 は、左から BP、 $CL^{2-}$ -BP、 $CL^{2-}$ 、AN の MO エネルギーの変化を示したものである。強力なドナーとして働く  $CL^{2-}$  の HOMO と、アクセプターとして働く BP、AN の LUMO のキャラクターを図に示し、相互作用する軌道同士を点線で結んだ。ドナーである  $CL^{2-}$  ( $b_{3g}$ -HOMO) は BP の  $b_{3g}$ -LUMO と  $\theta = 90^\circ$  で MO の相は最も結合的に重なり合うことが分かる。しかし、AN の  $b_{1u}$ -LUMO とは、 $\theta$  がいかなる値をとろうとも結合的に重なることは不可能

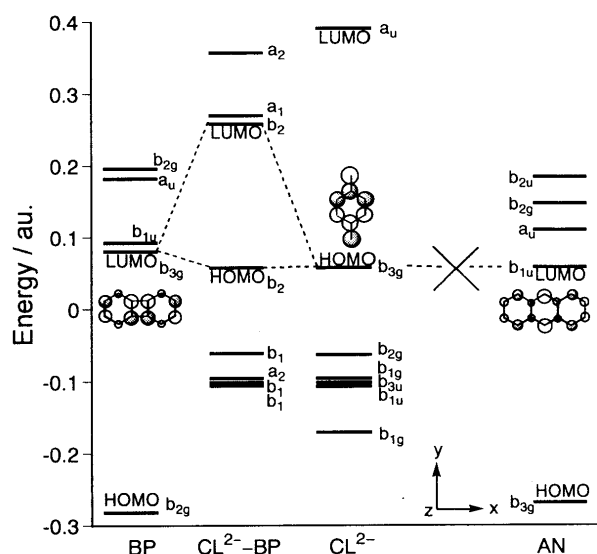


Fig. 16  
RHF/6-31G(d) MO energy levels and the MO illustrations concerning the CT complex formation of  $CL^{2-}$  with the hydrocarbons.

である。実際、BP と AN の LUMO のエネルギーを比較すると、それぞれの第一還元電位が  $-2.27$  V と  $-1.99$  V (vs. SCE) であることから、BP よりも AN の方が錯体生成には好都合である。しかし、実験結果も  $CL^{2-}$  と AN は CT 錯体を生成しない。これらの結果は、 $CL^{2-}$  が分子軌道レベルで  $4n\pi$  分子を認識し、CT 錯体を生成することを示している。つまり、BP のような  $4n\pi$  分子の軌道特性が  $CL^{2-}$  の分子認識の必要条件であることを表している。そして、これらの結果は、CL と同じ対称性を持つ TCNE についても同様であった。

**酸化還元反応が仲介する二種の錯体生成における分子認識<sup>41)</sup>**：CL および TCNE と BP の間に見られる一連の現象は、酸化還元反応が仲介する色と構造の変化を伴った分子スイッチ現象として捉えることが出来る。Fig. 17 は CL、Fig. 18 は TCNE について示したものである。CL が中性の時、CL-BP 錯体は  $CH_2Cl_2$  中で青色を呈色する。そして、CL が生成すると BP との相互作用はなくなり、CL 自身の

黄橙色を呈する。さらに  $\text{CL}^{2-}$  が生成すると、中性の CL-BP 錯体とは異なる配置で BP と錯体を形成し、溶液は赤色に変化する。また、TCNE の場合も同様に、中性の時、錯体は青緑色を、ラジカルが生成するとそれ自身の蛍光黄色を呈し、ダイアニオンが生成すると、中性の錯体とは異なる構造の錯体を形成し、赤紫色を呈する。この現象は、BP が持つ  $4n\pi$  電子系特有の HOMO、LUMO キャラクターによるものであり、 $(4n+2)\pi$  電子系の炭化水素類では観測さ

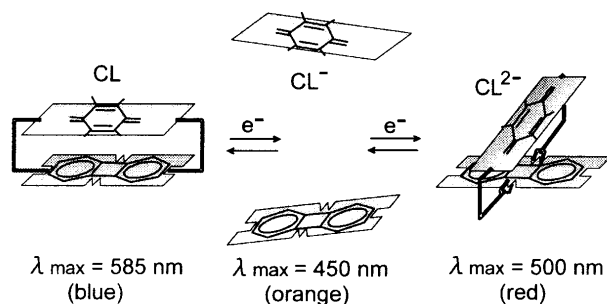


Fig. 17

Redox-mediated bistable complex formation with the geometrical alteration and the trichromic change in the CL-BP system.

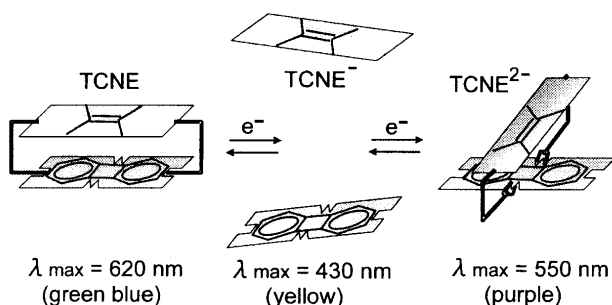


Fig. 18

Redox-mediated bistable complex formation with the geometrical alteration and the trichromic change in the TCNE-BP system.

れない。つまり、CL、TCNE のダイアニオンはドナー分子として  $4n\pi$  電子系の BP 分子を分子軌道レベルで認識することによって錯体生成している。また、その分子認識は酸化還元状態の変化によって起こるので、電位制御下でコントロールすることが可能であるといえる。この結果、構造と色の異なる $\pi$ - $\pi$ 型錯体を可逆的に電気化学的に制御する分子認識系が確立された。

#### 4. 結 論

PQ の $\pi$ ダイアニオン分子における、強い  $n$ - $\sigma$  型電荷移動を含む水素結合は、 $\pi$  電子系に大きな影響を与えるため、

$\pi$  フロンティア軌道によって引き起こされる PQ ダイアニオンの機能は水素結合を介して、電気化学的に制御可能であることが示唆された。また、TCNE およびクロラニルの $\pi$ ダイアニオンは  $4n\pi$  電子系の BP とのみ $\pi$ - $\pi$  型 CT 相互作用することを初めて実験的に証明し、この錯体生成は $\pi$ ダイアニオン分子が  $4n\pi$  分子を分子軌道レベルで認識した多点の相互作用であることが明らかとなった。この結果、電位制御による分子スイッチ構築への応用が示唆された。以上、有機 $\pi$ ダイアニオンの分子認識に伴う  $n$ - $\sigma$  および $\pi$ - $\pi$  型 CT 錯体生成能とその電気化学的制御を明らかにした。これは錯体生成におけるフロンティア軌道の制御に対応し、酸化還元仲介型の分子化合物を用いる機能性分子構築に基礎的な知見を与えるものと考えられる。

#### 5. 謝 辞

本総説に記述した研究は岐阜薬科大学薬品分析化学研究室で行われたものであり、遂行にあたり、終始御懇篤なる御指導御鞭撻を賜りました当研究室の先生方に心より御礼申し上げます。また、本研究の遂行に当たり、ご協力を頂きました同研究室の諸氏に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、分子科学研究所電子計算機センターの NEC HSP コンピューターを使用し、Gaussian98 公開 program により計算した。これらの使用に感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) Bauld, N. L.; Banks, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 128.
- 2) Waack, R.; Doran, M. A.; West, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5508.
- 3) Cox, R. H.; Terry, H. W.; Harrison, L. W., *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4815.
- 4) Günter, H.; Puttkamer, H. V.; Finneiser, K.; Benken, R.; Edlund, U.; Eliasson, B., *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 69, 955.
- 5) Bausch, J. W.; Gregory, P. S.; Olah, G. A.; Prakach, G. K. S.; Schleyer, P. v. R.; Segal, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3633.
- 6) Stevenson, C. D.; Fico, R. M. Jr. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5452.
- 7) Rajca, A.; Safronov, A.; Rajca, S.; Ross, C. R.; Stezowski, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7272.
- 8) Minskey, A.; Meyer, A. Y.; Poupko, R.; Rabinovitz, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2164.
- 9) Sekiguchi, A.; Ebata, K.; Kabuto, C.; Sakurai, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1464.
- 10) Sekiguchi, A.; Matsuo, T.; Ebata, K.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **1996**, 1133.
- 11) Ebata, K.; Setaka, W.; Inoue, T.; Kabuto, C.; Kira, M.;

- Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1335.
- 12) Iyoda, M.; Sasaki, S.; Sultana, F.; Yoshida, M.; Kuwatani, Y.; Nagase, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7987.
  - 13) (a) Dixon, D. A.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3656. (b) James, R.; Foxman, B. M.; Guarrera, D.; Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Reis, A. H. Jr. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1627.
  - 14) Sekiguchi, A.; Ichinohe, M.; Nakanishi, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 3515.
  - 15) Wolf, M. O.; Fox, H. H.; Fox, M. A., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 287.
  - 16) Gano, J. E.; Facob, E. J.; Sekher, P.; Subramaniam, G., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 6739.
  - 17) Gupta, N.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6384.
  - 18) Uno, B.; Kawabata, A.; Kano, K. *Chem. Lett.* **1992**, 1017.
  - 19) (a) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, 1995. (b) Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.
  - 20) Kaifer, E. A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 62, and references cited therein.
  - 21) (a) Niemcz, A.; Rotello, V. M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 44, and references cited therein. (b) Ge, Y.; Lilienthal, R. R.; Smith, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3976.
  - 22) (a) Zahn, S.; Canary, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 305. (b) Beer, P. D.; Szemes, F.; Balzani, V.; Sala, C. M.; Drew, M. G. B.; Dent, S. W.; Maestri, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11864. (c) Zelikovich, L.; Libman, J.; Shanzer, A. *Nature* **1995**, *374*, 790. (d) Wytko, J. A.; Boudon, C.; Weiss, J.; Gross, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4469. (e) Livoreil, A.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399. (f) Kawai, S. H.; Gilet, S. L.; Ponsiner, R.; Lehn, J. M. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285.
  - 23) (a) Chen, Z.; Pilgrim, A. J.; Beer, P. D. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 209. (b) Nielson, R. M.; Lyon, L. A.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 970.
  - 24) (a) Francis, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 923. (b) Hayashi, T.; Miyahara, T.; Hashizume, N.; Ogoshi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2049. (c) Caffrey, M. S.; Daldal, F.; Holden, H. M.; Cusanovich, M. A. *Biochemistry* **1991**, *30*, 4119. (d) Goodin, D. B.; McRee, D. E. *Biochemistry* **1993**, *32*, 3313. (e) Huang, J.; Ostrander, R. L.; Rheingold, A. L.; Walters, M. A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1090.
  - 25) Swallow, A. J. In *Function of Quinones in Energy Conserving Systems*; Trumpower, B. L., Ed; Academic Press: New York, 1982; Chapter 3.
  - 26) Chambers, J. Q. In *The Chemistry of the Quinoid Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1988; Vol. II; 1974, Vol I.
  - 27) (a) Peover, M. E. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Dekker: New York, 1967; pp 1-51. (b) Peover, M. E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540. (c) Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. *Polarography*, 2nd ed.; Interscience: New York, 1952; Vol I and II.
  - 28) Okamura, M. Y.; Feher, G. *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 881.
  - 29) Klinman, J. P.; David, M. *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 299.
  - 30) Ding, H.; Moser, C. C.; Robertson, D. E.; Tokito, M. K.; Daldal, F.; Dutton, P. L. *Biochemistry* **1995**, *34*, 11606.
  - 31) Zhao, X.; Ogura, T.; Okamura, M.; Kitagawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5263.
  - 32) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
  - 33) Zhang, J.; Moore, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9701.
  - 34) Jorgensen, W. L.; Severance, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.
  - 35) Cozzi, F.; Cinquini, M.; Annuziata, R.; Siegel, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330.
  - 36) Okumura, N.; Uno, B., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1213-1217 (1999).
  - 37) Uno, B.; Okumura, N.; Goto, M.; Kano, K., *J. Org. Chem.*, **65**, 1448-1455 (2000).
  - 38) Uno, B.; Okumura, N., *Chem. Lett.*, **1999**, 1167-1168.
  - 39) Okumura, N.; Goto, M.; Uno, B., *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 537-541 (2000).
  - 40) Uno, B.; Okumura, N., *Chem. Lett.*, **1999**, 983-984.
  - 41) Uno, B.; Okumura, N.; SETO, K., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3064-3072 (2000).
  - 42) O'Malley, P. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9813.
  - 43) O'Malley, P. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6334.
  - 44) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, Jr., R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Pittsburgh, 1998.
  - 45) Foresman, J. B.; Frisch, A. E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1993.
  - 46) Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
  - 47) Mulliken, R. S.; Person, W. B. *Molecular Complexes*; Wiley Interscience: New York, 1969.
  - 48) Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra*; Marcel Dekker: New York, 1970.

- 49) Rieger, P. H.; Bernal, I.; Reinmuth, W. H.; Fraenkel, G. K.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 683.

\* 本総説は岐阜薬科大学博士論文（乙第 248 号）の内容を中心まとめたものである。