

# *p*-ベンゾキノン類とシアノコバルト(II)との 反応によるセミキノニオンの生成

新井 義夫\*

見陣 章彦\*

寺井 孝\*\*

(昭和51年4月6日受理)

## Formation of Semiquinone Ions by the Reactions of *p*-Benzoquinones with Cyanocobaltate (II)

by Yoshio ARAI, Akihiko MIJIN  
and Takashi TERAJ

The absorption spectra of *p*-benzoquinones with cyanocobaltate (II) in an ethanol-water solution under a nitrogen atmosphere were measured at room temperature. In the case of chloranil, two sharp bands appearing at 430 nm and 467 nm are assigned to its radical anion. In the case of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone, a band appearing at 405 nm is assigned to its radical anion.

### 1. 緒 言

シアノコバルト(II)錯体  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  とニトロベンゼンとの反応により主生成物としてアゾキシベンゼンが得られる。筆者ら<sup>1)</sup>はこの反応機構として  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  がニトロベンゼンの酸素原子1個を引き抜くと同時に電子を供与して、ニトロソベンゼンラジカルアニオンが中間体として生成し、このカップリングによりアゾキシベンゼンが生成することを推定した。この反応でニトロソベンゼンラジカルアニオンが生成することは Swanwick ら<sup>2)</sup>が ESR スペクトルにより確認している。*p*-ベンゾキノン(以下 BQ と略記)およびそのハロゲン化合物は電子受容性があり、これらに電子供与性物質を加えると極性溶媒中では容易にセミキノンラジカルとなり、390~460 nm の領域に1個または2個の極大をもつ可視部吸収スペクトルを示す<sup>3)</sup>ことが知られている。したがって BQ と  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  との反応によりセミキノンラジカルの生成することが予想されるが、これを確認したとの報告はまだ見当たらない。Vlček ら<sup>4)</sup>は BQ と  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  とを混合するとすぐに橋かけ錯体  $[(\text{NC})_5\text{Co}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$  が生成したと報

\* 北見工業大学工業化学科

\*\* 合同容器(株)

告している。ここで彼らは混合直後に溶液が深赤色となり、その吸収スペクトルは 435 nm に強い吸収を示したがすぐに消えたと述べているにすぎない。この寿命の短い 435 nm の吸収帯は BQ のラジカルアニオンによるものであり、BQ と  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  との反応では中間体としてセミキノンラジカルを経て橋かけ錯体を生成することが、上記のことから推定される。しかしながらこのように短寿命の吸収スペクトルの測定には高速掃引法<sup>5)</sup>を用いなければ確認することが困難である。

筆者らは  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  と *p*-ベンゾキノン類との反応において、中間体としてセミキノンラジカルが生成するとの推定を確認するために、BQ のほかにクロルアニル (以下 CA と略記) および 2,3-ジクロル-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (以下 DDQ と略記) のエタノール溶液と  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  水溶液とを混合し、掃引速度の遅い普及型の自記分光々度計を用いて可視部吸収スペクトルを測定した。その結果 CA, DDQ とともにそれぞれのラジカルアニオンに帰属しうる吸収帯が生成することを確認した。

## 2. 実験方法

BQ, CA, DDQ はそれぞれ昇華精製した。エタノールは常法により精製した。塩化コバルト (II) 6 水和物およびシアン化カリウムは市販特級品をそのまま使用した。BQ, CA, DDQ の  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l エタノール溶液、塩化コバルト (II) の  $3 \times 10^{-3}$  mol/l 水溶液、シアン化カリウムの  $15 \times 10^{-3}$  mol/l 水溶液をそれぞれ調製する。ゴム製セラムキャップのついた容器 (50 ml) にシアン化カリウム水溶液 5 ml をいれておく。容器内の空気を窒素で置換したのちに、塩化コバルト (II) 水溶液 5 ml をセラムキャップより注射器で添加し、電磁かきまぜをして  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  水溶液を調整する。ゴム管のついた石英セル (10×10×45 mm) 内の空気を窒素で置換したのちにピンチコックでゴム管を締めてから  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  水溶液を注射器でゴム管より注入する。同じようにキノンエタノール溶液を石英セルに注入し、すばやく振とうして両液を混合させたのちに可視部吸収スペクトルを室温で測定した。キノン対  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  のモル比を 1:2 とした。自記分光々度計は島津製作所マルチパーパス MPS-50 (掃引時間 55 秒) を使用した。

## 3. 結果

BQ の場合は、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  水溶液を混合するとすぐに赤色になるが、Vlček らの報告する 345 nm の吸収極大はその寿命がきわめて短いために痕跡程度しか認められなかった。

CA の場合は (Fig. 1 参照),  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  水溶液との混合直後に測定したところ、鋭いピークが 430 nm と 467 nm, なだらかなピークが 550 nm, 合計 3 個の吸収帯があらわれた。このうち 430 nm, 467 nm の 2 個のピークは次第に減少して約 2 時間のちには消滅して、代りに新しい吸収帯が 380 nm にあらわれた。550 nm の吸収帯は混合 5 分後には小さくなるが、そのの

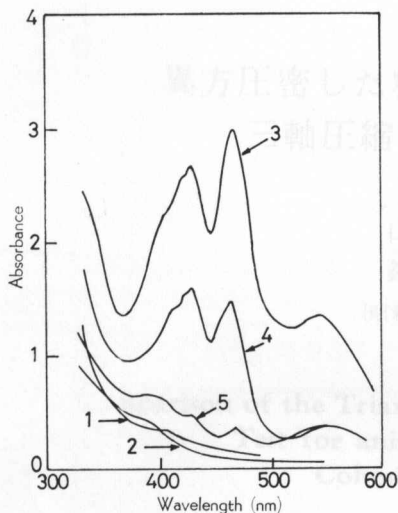


Fig. 1. The absorption spectra of the chloranil- $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  system in ethanol-water.

[chloranil] =  $1.5 \times 10^{-3}$  M.  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  =  $3 \times 10^{-3}$  M. Curves 1 and 2 are the spectra of  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  and chloranil, respectively. Curves 3, 4 and 5 are the spectra measured at 30 sec, 10 min and 2 hr, respectively, after mixing.

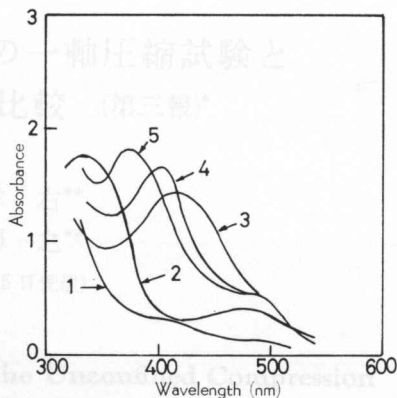


Fig. 2. The absorption spectra of the 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone- $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  system in ethanol-water.

[2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone] =  $1.5 \times 10^{-3}$  M.  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  =  $3 \times 10^{-3}$  M. Curves 1 and 2 are the spectra of  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone, respectively. Curves 3, 4 and 5 are the spectra measured at 30 sec, 30 min and 60 min, respectively, after mixing.

ちは2時間たってもそのまま残っている。430 nm と 467 nm のピークは文献値<sup>3),5)</sup>との比較によりクロルアニルラジカルアニオンの吸収によるものと帰属した。CA エタノール溶液は淡黄色で可視部領域には吸収極大を示さない。これに  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  を加えると徐々に紫色になった。1 昼夜放置すると白い沈殿が少量生成した。

DDQ エタノール溶液は 350 nm と 480 nm に吸収帯を示す。これに  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  を加えると、これらの吸収帯の代りに 405 nm に吸収極大をもち 440 nm 付近に肩を示す吸収帯がすぐにあらわれた (Fig. 2 参照)。405 nm の吸収極大は 10 分後には徐々に大きくなりながら低波長側に移動を始めて、30 分後には 390 nm に、60 分後には 380 nm に移った。DDQ エタノール溶液は橙色であり、これに  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  を加えても著しい色の変化は認められなかった。混合直後にあらわれた 405 nm の吸収極大は文献値<sup>3)</sup> とほぼ一致するので、DDQ ラジカルアニオンの吸収によるものと帰属した。

文 献

- 1) 新井義夫・見陣章彦: 北見工大研報, **2**, 371 (1969).
- 2) M. G. Swanwick, W. A. Waters: *Chem. Commun.*, **1970**, 930.
- 3) R. Foster, T. J. Thomson: *Trns. Faraday Soc.*, **58**, 860 (1962).
- 4) A. A. Vlček, J. Hanzlík: *Inorg. Chem.*, **6**, 2053 (1967).
- 5) T. Yamaoka, S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1780 (1971).