

サイクリックボルタンメトリー法による アセトニトリル中での芳香族化合物 およびスチルベン類の 酸化電位の測定

－光電子移動反応の自由エネルギー変化量の見積り－

保田昌秀* ・諫見俊洋** ・久佛由佳***
塩盛弘一郎**** ・志摩健介*****

Measurement of the Oxidation Potentials of Arenes and Stilbenes in Acetonitrile by Cyclic Voltammetry

－ Estimation on Free Energy Change for
Photochemical Electron Transfer －

Masahide YASUDA, Toshihiro ISAMI, Yuka KUBUTSU,
Koichiro SHIOMORI and Kensuke SHIMA

Abstract

The measurement of oxidation potentials of arenes and stilbenes in acetonitrile has been studied by cyclic voltammetry using one-pot electrolytic cell containing three electrode of working electrode, counter electrode, and reference electrode without a bridge. One-pot electrolytic cell has been found to possess several advantages over a usual two-pot electrolytic cell with bridge. The half-peak potential obtained was confirmed to show a good agreement with the reported value using *p*-dimethoxybenzene as standard sample.

Key words:

Arenes, One-pot electrolytic cell, Oxidation potentials, Photochemical electron transfer, Stilbenes.

1. はじめに

光電子移動反応は簡便なイオンラジカルの発生方法

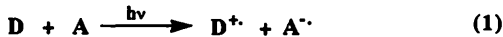
- ・ 工業化学科助教授
- .. 工業化学専攻院生
- ... 工業化学科学生
- 工業化学科助手
- 工業化学科教授

として、今までに多くの新しい反応を提供してきている。工業有機化学第一研究室でも今までに光電子移動反応を利用した環開裂反応¹⁾、酸素酸化反応²⁾およびアミノ化反応³⁾などについて報告している。電子供与体(D)と電子受容体(A)を含む系を光照射して起こる光電子移動反応(式1)は、発生するイオンラジカルのスペクトル的な観測によって確認することもできるが、

多くの場合次の条件を満たすことによって光電子移動反応の起こる可能性を簡単に予想することができる。

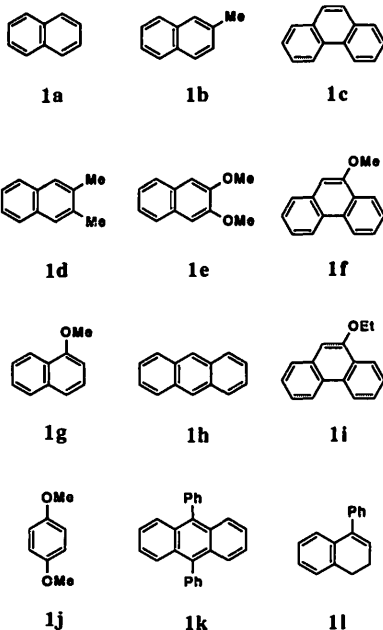
① 励起された電子供与体または電子受容体の蛍光を電子受容体または電子供与体が拡散律速に近い速度で消光すること。

② 電子供与体の酸化電位(E^{ox})と電子受容体の還元電位(E^{red})および励起エネルギー(E_{0-0})を用いる Rehm-Weller の式⁴⁾(式2)によって計算した電子移動の自由エネルギー変化量(ΔG)が負の値をもつこと。



$$\Delta G = 23.06 [E_{1/2}^{ox}(D) - E_{1/2}^{red}(A)] - E_{0-0} - e^2/\epsilon a \quad (2)$$

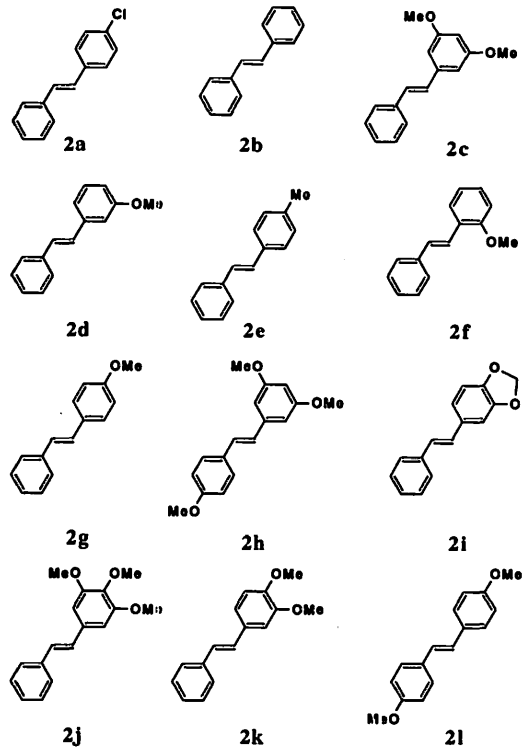
このように、光電子移動反応の研究では、酸化電位の測定が重要となる。そこで本論文では、芳香族化合物(1a~1)およびスチルベン類(2a~1)の酸化電位の測定をサイクリックボルタンメトリーによって行い、簡便な測定方法およびデータの信頼性などについて検討を行ったので報告する。



2. 実験

2-1 試料

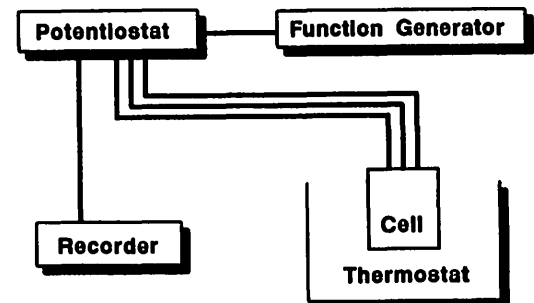
アセトニトリルは市販の特級アセトニトリルを P_2O_5 から蒸留し、さらに CaH_2 から蒸留し脱水精製した。支持電解質であるテトラフルオロほう酸テトラ



エチルアンモニウム(Et_4NBF_4)は市販品を70°Cで減圧下で乾燥して用いた。1f⁵⁾, 1i⁵⁾, 1l⁶⁾ および2a⁷⁾, 2c~1⁷⁾ は文献の方法に従い合成をした。1a~e, 1g~h, 1j, 1k, 2bは市販品をシリカゲルを充填剤とするカラムクロマトグラフィーによって精製して測定に用いた。

2-2 測定装置

ポテンショスタットとしてHA-501G(北斗電工), 任意関数発生装置としてHB-105(北斗電工)からなる自動分極装置を, X-YレコーダーとしてF-35(理



Scheme 1

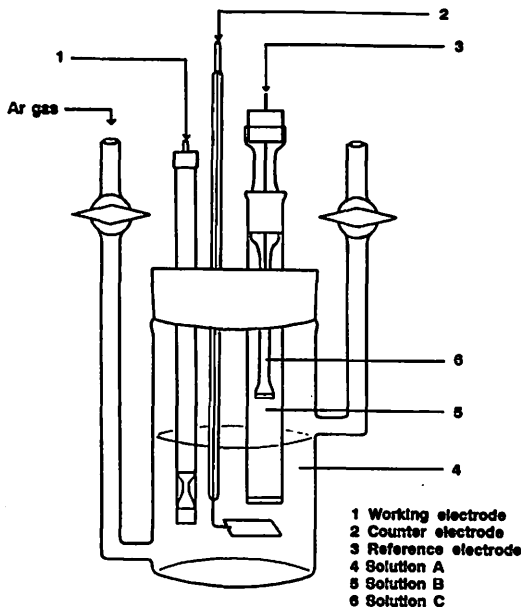
研電子)を用いてサイクリックボルタンメトリー法によって酸化電位を測定した。恒温槽には RET-210 (NESLAB Instruments, Inc.)を用いた(スキーム1)。

2-3 測定方法

まず、ポテンショスタット、任意関数発生装置の電源を入れ、あらかじめウォーミングアップをして安定化させ、また恒温槽の水温を23°Cに設定しておく。

支持電解質としてテトラフルオロほう酸テトラエチルアンモニウム 2.1706g (10mmol) を100mlメスフラスコに入れ、これに精製アセトニトリルを加え、0.1Mの濃度とした。(これをB溶液とする。) 測定試料 5.0×10^{-2} mmol を50mlメスフラスコに入れ、これにB溶液を加え 1.0×10^{-3} Mの濃度の試料溶液を調製した。(これをA溶液とする。) 硝酸銀 424.7mg (2.5 mmol) をアルミ箔をまいた25mlメスフラスコに入れ、これに精製アセトニトリルを加え、0.1Mの濃度の硝酸銀溶液を調製した。(これをC溶液とする。)

底にガラスフィルターをついた細いガラス管にC溶液を入れ、銀棒を差し込んだゴム栓で栓をする。これを、B溶液が入った底にガラスフィルターをついた15 mm φのガラス管に差し込み、これを参照電極(RE)とした。作用電極(WE)にカーボン電極、対極(CE)に白金電極を用いて、A溶液を25ml入れた電解セルに、



Scheme 2. An Electrolytic Cell for the Measurement of Oxidation Potentials.

これら3つの電極を差し込んだゴム栓を固定し密閉する(スキーム2)。

この電解セルを恒温槽に固定し、アルゴンを通気した後、あらかじめウォーミングアップさせておいたポテンショスタットにつなぐ。次に任意関数発生装置で対応するポテンシャルとスローブを設定し測定を行った。ポテンショスタットの操作法は付録に示す。測定結果は表1と表2に示し、2a~lのサイクリックボルタモグラムを図1に示す。

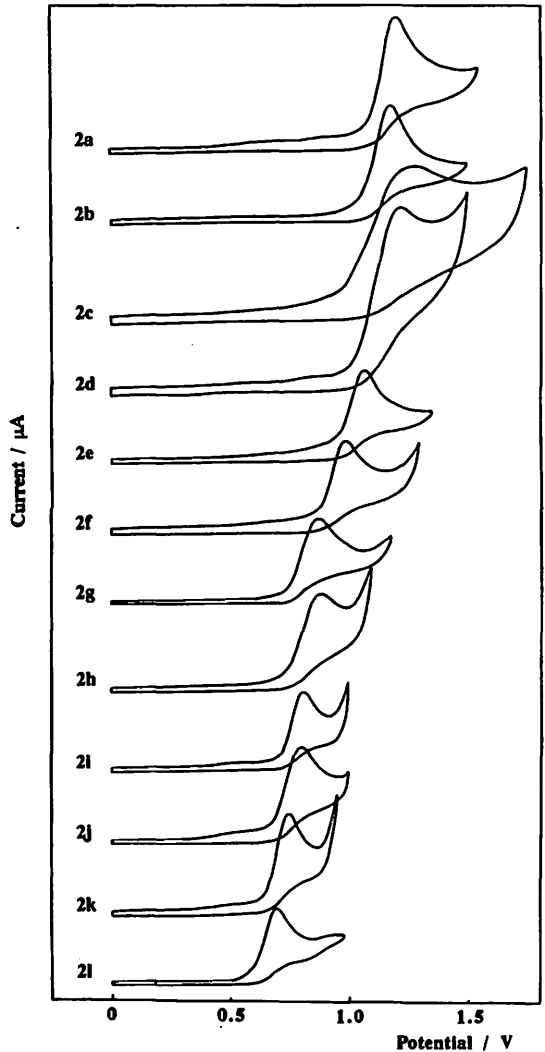


Figure 1. Cyclic Voltammogram of 2a-l

3. 結果と考察

3-1 芳香族炭化水素(1)のサイクリックボルタムトリー

サイクリックボルタモグラム. 酸化電位の標準サンプルとして我々は

-ジメトキシベンゼン(1j)を用いている。このサイクリックボルタモグラム(電流電位曲線)を図2に示す。通常、有機化合物の酸化電位として半波電位が採用される。それは図2に示されるようにピークの高さの半分の高さを通る水平線(直線a)と曲線の交点より求められ、1jの半波電位は0.90Vとなる。この値は報告値(0.90V)⁹⁾と一致している。有機化合物のサイクリックボルタムトグラムは通常不可逆波として観測され、負方向の掃引時にはピークを示さないことが多い。これは酸化過程で生成したカチオンラジカル種の寿命が短く他の化合物に分解するためだと考えられる。1jの場合にはキノン構造によりカチオンラジカルが安定化され他の化学反応が起こりにくいために可逆的となると考えられる(スキーム3)。1jで酸化還元プロセス以外の反応が少ないことは、2回

目の掃引時にも電流の強度がほとんど変化していないことからわかる。このような可逆波は

-位にフェ

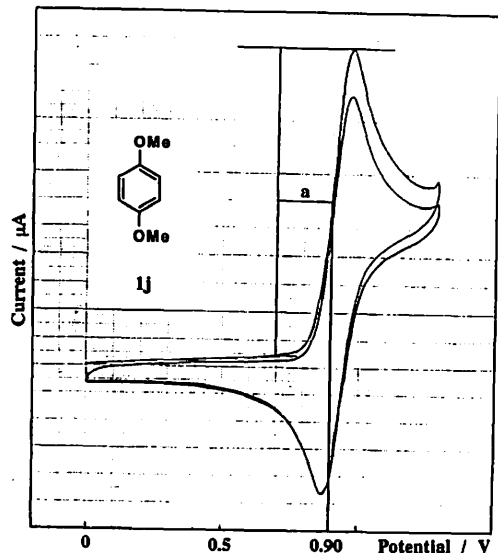


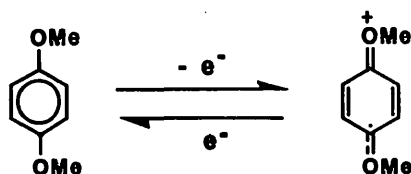
Figure 2. Cyclic Voltammogram of *p*-dimethoxybenzene (1j)

Table 1. Oxidation Potentials of Arenes (1a~l)

Substrate	$E_{1/2}^{ox}/V^a)$	$E_p/V^b)$	$E_{0-0}^c)$	$\Delta G^d)$	$E_{1/2}^{ox}/V^e)$	
1a	1.40	1.56	92.0	-17.0	1.22 <i>f)</i>	(1.62) <i>g)</i>
1b	1.29	1.41	89.5	-17.0	1.20 <i>f)</i>	(1.50) <i>g)</i>
1c	1.24	1.39	82.4	-11.1	1.17 <i>f)</i>	(1.58) <i>g)</i>
1d	1.20	1.29	89.3	-19.1	0.99 <i>f)</i>	(1.39) <i>g)</i>
1e	1.07	1.01	—	—	—	—
1f	0.97	1.04	87.5	-22.4	—	—
1g	0.93	1.00	89.3	-25.1	1.01 <i>f)</i>	—
1h	0.93	1.01	89.7	-25.5	0.75 <i>h)</i>	(1.16) <i>g)</i>
1i	0.93	1.01	86.9	-22.7	—	—
1j	0.90	0.97	—	—	0.90 <i>h)</i>	(1.34) <i>f)</i>
1k	0.83	0.90	84.4	-22.5	—	(1.28) <i>i)</i>
1l	1.11	1.20	—	—	1.13 <i>j)</i>	—

a) Half peak oxidation potential vs Ag/AgNO₃. b) Peak potentials. c) Excitation energy (kcal/mol) determined by fluorescence spectra. d) Free energy changes (kcal/mol) for the electron transfer from the excited singlet state of substrate to *p*-DCNB. e) The reported values of half peak oxidation potential vs Ag/AgNO₃. The values in parenthesis are reported values vs SCE. *f)* Ref.12. *g)* Ret.10. *h)* Ref.8. *i)* Ret.13. *j)* Ref.14.

ニル基をもつ9,10-ジフェニルアントラセン(1k)の場合にも観測された。



Scheme 3

電解セル. 電解セルには通常, 作用電極と対極の入ったセルと参照電極の入ったセルを塩橋でつないだものが用いられる⁹⁾. ところがこの型のセルは, 2つのセルの液面の高さを調節する必要があることや, 塩橋が壊れやすいことなどから扱いにくい。我々が使用した3極が一体となったセル(スキーム2)は, このような欠点を解消している。しかし, 従来の方法とは電極界面の抵抗などが異なるので, 酸化電位が変化することが心配されたが, 従来の報告値とほぼ同一の値を示しておりそのような恐れはないと思われる。

参照電極. 本研究の酸化電位は, Ag / AgNO₃の酸化還元電位を参照電極として測定している。代表的な参照電極である飽和カロメル電極(SCE)に対してAg / AgNO₃参照電極は+0.23Vのポテンシャルを持っている。そこでAg / AgNO₃参照電極に対して

測定した酸化電位をSCE基準に変換するためには0.23Vを加えればよいことになる。表1は芳香族炭化水素の測定値と今までに文献に報告された値を示しているが, このようにして換算を行えば, SCE基準で測定した報告値と本研究の値は一部の値を除いて比較的よい一致を示していることがわかる。

掃引幅と掃引速度. 支持電解質として用いたEt₄NBF₄のサイクリックボルタモグラムは2.0Vまでピークを示さないが, 2.0V以上になると酸化ピークが表れる。そのために, これ以上高い酸化電位をもつ基質の測定はできない。またピーク電位より大きく正に掃引するとさらに酸化が進行し, よいサイクリックボルタモグラムが得られない。そこで, 我々の測定ではピーク電位より0.3V程度正のところまで掃引することとしている。掃引速度は0.2V/sとして測定しているが, アミン類や亜化合物のように酸化されるとすぐに化学反応を起こす化合物では, もっと速い掃引速度を必要とし0.5V/s程度が適当である。

3-2 スチルベン類の酸化電位

スチルベン類(2a~1)のサイクリックボルタモグラムを図1に示す。表1にはサイクリックボルタモグラムから求めた半波電位(E_{1/2}^{ox})およびピーク電位(E_p)を示す。スチルベンのp-位に電子供与基が置換すると酸化電位が低下し, 特にメトキシ基で置換され

Table 2. Oxidation Potentials of Stilbene Derivatives (2a~1).

Substrate	E _{1/2} ^{ox} /V ^{a)}	E _p /V ^{b)}	E ₀₋₀ ^{c)}	ΔG ^{d)}
2a	1.13	1.21	80.8	-12.0
2b	1.10	1.18	80.6	-12.5
2c	1.09	1.28	72.6	- 4.7
2d	1.06	1.21	79.4	-12.2
2e	0.99	1.06	80.6	-15.5
2f	0.91	0.98	75.3	-11.6
2g	0.80	0.87	77.3	-16.3
2h	0.79	0.87	74.5	-13.5
2i	0.75	0.81	74.7	-14.7
2j	0.72	0.80	73.3	-14.0
2k	0.68	0.74	73.7	-15.3
2l	0.64	0.70	76.3	-18.8

a) Half peak oxidation potential vs Ag/AgNO₃. b) Peak potentials. c) Excitation energy (kcal/mol) determined by fluorescence spectra. d) Free energy changes (kcal/mol) for the electron transfer from the excited singlet state of substrate to p-DCNB.

たものは酸化電位がより低下している。*m*-位にメトキシ基が置換しても酸化電位は無置換スチルベン(2b)の場合とほとんど同程度の値を示している。これらのことは、一電子酸化されて発生するカチオンラジカル種の正電荷を共鳴によって安定化できるものほど低い電位で酸化が起こることを示している。

3-3 光電子移動反応の自由エネルギー変化量

表1および表2の酸化電位の値を用いて、励起一重項状態の1または2から*p*-ジシアノベンゼン(DC-NB)への電子移動反応の自由エネルギー変化量(ΔG)を式2を用いて計算した。 E_{0-0} の値は蛍光スペクトルから求めた。表1および表2に示すように ΔG 値は負の値となり、電子移動過程は発熱的であることがわかる。また、1a~iおよび2a~i, k, lはアンモニアやアミンなどの求核試剤存在下、DCNBとの間で光電子移動反応を行い、生成したカチオンラジカル種をこれらの求核試剤で捕捉することに成功している^{34, 35})。このように酸化電位を用いて予想した光電子移動がアミノ化反応によって確認することができた。

4. まとめ

酸化電位は光電子移動反応の研究にとって重要なパラメーターである。酸化電位を簡単に測定できるシステムを作ることはこの分野の発展に重要である。今後は得られた信号をコンピューターに取り込みサイクリックボルタモグラムを外部記憶装置に記憶したり波形解析をコンピューター上で行うことが必要となるであろう。

この研究の一部は文部省科学研究費補助金一般研究C(課題番号02640400)によって行なわれた。

この研究に用いた自動分極装置は本学工学研究科大学院特別設備費で昭和63年度に購入したものである。また電解セルの製作に協力して戴いた大阪大学産業科研究所高椋研究室の皆様へ感謝する。

5. 参考文献

- 1) K. Nakabayashi, J. Kojima, K. Tanabe, M. Yasuda, and K. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 96 (1989).
K. Nakabayashi, S. Fujimura, M. Yasuda, and K. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2733 (1989).
- 2) T. Yamashita, T. Tsurusako, M. Yasuda, and K. Shima, *Chem. Lett.*, **1991**, 1487.
- 3) a) M. Yasuda, T. Yamashita, T. Matsumoto, K. Shima, and C. Pac, *J. Org. Chem.*, **50**, 3667 (1985).
b) M. Yasuda, T. Yamashita, K. Shima, and C. Pac, *J. Org. Chem.*, **52**, 753 (1987).
c) M. Yasuda, Y. Matsuzaki, K. Shima, and C. Pac, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1988**, 745.
d) T. Yamashita, K. Shiomori, M. Yasuda, and K. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 366 (1991).
e) M. Yasuda, J. Kubo, and K. Shima, *Heterocycles*, **31**, 1007 (1990).
f) M. Yasuda, K. Shiomori, S. Hamasuna, K. Shima, and T. Yamashita, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 305.
g) M. Yasuda, T. Isami, J. Kubo, M. Mizutani, T. Yamashita, and K. Shima, *J. Org. Chem.*, **57**, 1351 (1992).
h) M. Yasuda, S. Hamasuna, K. Yamano, and K. Shima, *Heterocycles*, **33**, 965 (1992).
- 4) D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- 5) R. G. Bacon and S. C. Rennison, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 312.
- 6) R. Weiss, *Org. Synth.*, Coll. Vol 3, 729 (1955).
- 7) J. W. A. Findlay and A. B. Turner, *Org. Synth. Coll. Vol 5*, 428 (1973).
- 8) T. Majima, C. Pac, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5265 (1980).
- 9) 藤嶋、相沢、井上 "電気化学測定法上" 技報堂出版(1984).
- 10) S. L. Mattes and S. Farid, "Organic Photochemistry" ed by A. Padwa, Chap.4, p.233 (1983).
- 11) M. Yasuda, C. Pac, and H. Sakurai, *J. Org. Chem.*, **46**, 788 (1981).
- 12) A. Zweig, W. G. Hodgson, and W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4124 (1964).
- 13) J. F. Evans and H. N. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4191 (1978).
- 14) K. Mizuno, I. Nakanishi, N. Ichinose, and Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1989**, 1095.

6. 付録

ポテンショスタット HA-501G

1. POWER ON
2. CLEARを押す。
3. CHECKを押す。
4. F.S.SETを押す。(INT.SETの表示が2.000になる)
5. F.S.SETを押す。
6. INT.SETの表示を1.000Vにする。
7. INT.SETを押す。(表示が1.000, 1000, 100になる。)
8. P.STATを押す。
9. INT.SETを押す。(INT.SETのランプを消す。)
10. EXT-1を押す。
11. AUTO/MANUALを押してAUTOのランプを消す。
12. CURRENTのスケールを設定する。*
13. POTENTIALのスケールをV(ボルト)に設定する。
 - * 通常1mAに設定する。

任意関数発生装置 HB-105

1. POWER ON
 2. OPE/PROを押してPROGRAMモードにする。
 3. FUNを押して1-5の数字を1つ選ぶ。
 4. STEP,0>POT,0>SLOP,2>EXP,2**>INCを押す。
 5. STEP,1***>POT,(最適値を打ち込む)****>SLOP,2>EXP,2>INCを押す。
 6. STEP,2***>POT,0>SLOP,2>EXP,2を押す。
 7. ENDを押す。
 8. CYCを押し測定回数の2の数字を打ち込む。
 9. OPE/PROを押してOPERATIONモードにする。
- 以上でプログラムに間違いがあるとERRORが点灯する。
- 2からやり直し。
- ** 2または3を打ち込む。通常は2でよい。
 - *** 押さなくてもよい。(自動的にセットされる。)
 - **** 例えば1.5Vまで測定するときは1,5,0,0を打ち込む。

RUN.HOLDを押して測定開始。STOPを押すと測定中止。CURRENTのスケールが小さいとCURRENTの表示が点灯する。

