

新制
理
725
京大附図

学 位 申 請 論 文

小 山 宗 孝

学位申請論文

フロー電解-分光測定法による電極反応過程で生成する活性種の
解析法に関する研究

小山宗孝

目 次

序論	1
第1部 パルス電解ストップフロー分光法による有機電解活性種の反応解析	9
第1章 パルス電解ストップフロー分光法	9
1 緒言	9
2. 原理	10
3. 装置	13
4. 基本特性	16
4-1. 吸収スペクトルの電位による変化の測定	16
4-2. 電解後の光学セル内での応答	17
4-3. 電解効率	19
a) 定電位カラム電解法における電解効率	20
b) 定電流パルス電解法における電解効率	21
5. 反応解析法 — 微分法による反応次数解析 —	22
6. 参考文献	25
第2章 トリフェニルアミン電解酸化過程で生成する短寿命カチオン ラジカルの分光化学的解析	26
1 緒言	26
2. 実験	27
2-1. 装置と方法	27
2-2. 試薬	27

3. 結果と考察	27
3-1. TPA 酸化反応過程におけるサイクリックボルタンメトリーと 電位による吸収スペクトルの変化	27
3-2. 後続反応の妨害を受けない状態での短寿命 TPA [•] の 吸収スペクトル測定	31
3-3. TPA [•] の吸光係数の決定	32
3-4. TPA [•] の二量化反応過程での時間分解吸収スペクトルの測定	33
3-5. TPA [•] の二量化反応速度定数の決定	35
3-6. 反応機構に及ぼす TPA の影響	36
4. 参考文献	38
第3章 9-置換-10-フェニルアントラセンカチオンラジカルと 水,メタノールとの反応に及ぼす置換基の影響	39
1. 緒言	39
2. 実験	42
2-1. 装置と方法	42
2-2. 試薬	43
3. 結果と考察	44
3-1. XPA [•] の電気化学的および分光化学的性質	44
3-2. 反応過程における時間分解吸収スペクトルの測定	47
3-3. XPA [•] と水,メタノールとの反応機構	49
a) 微分速度式	49
b). 反応機構	50
3-4. 反応速度に及ぼす置換基の影響	53
4. 結論	56

5. 参考文献	57
第2部 カラム電解連続フロー法による電解活性種の共鳴ラマンスペクトル測定	59
第4章 チアントレンカチオンラジカルの共鳴ラマンスペクトル測定	59
1. 緒言	59
2. 実験	61
2-1. 装置および実験方法	61
2-2. 試薬	63
3. 結果と考察	64
3-1. TH ^{•+} の共鳴ラマンスペクトル測定	64
3-2. TH ^{•+} 濃度の制御	66
3-3. TH ^{•+} の共鳴ラマンシフトと TH のラマンシフトの比較	68
4. 結論	70
5. 参考文献	71
第5章 ジメチルジフェニルベンジジンの電極酸化反応過程で生成する カチオンラジカルとダイカチオンの共鳴ラマンスペクトルおよび 吸収スペクトルの選択的測定	72
1 緒言	72
2. 実験	73
2-1 装置と方法	73
2-2. 試薬	77
3. 結果と考察	77

3-1. 定電位フロー電解法における電解効率	77
3-2. MPB の定電位フロー電解	78
3-3. MPB 電解酸化溶液の吸収スペクトル測定	81
3-4. $\text{MPB}^{\cdot+}$ と MPB^{2+} の共鳴ラマンスペクトルの選択的測定	82
3-5. MPB^{2+} の共鳴ラマンバンドと溶媒のラマンバンドの識別	84
3-6. ラマンシフトの帰属	86
3-7 時間分解共鳴ラマンスペクトルの測定	89
4. 参考文献	90
第6章 電解生成短寿命 9,10-ジハロゲノアントラセンカチオンラジカルの 共鳴ラマンスペクトルの測定	91
1. 緒言	91
2. 実験	92
3. 結果と考察	93
4. 参考文献	100
結語	101
謝辞	107

序論

有機化合物の電極反応の研究は、ボルタンメトリーなどの電気分析化学的基礎研究のみならず、多くの有機電解プロセスを理解し、制御していくうえでも重要である。特に近年、有機電解法はいわば電子を試薬とするクリーンな合成法として利用でき、かつ活性種の極性変換が容易に行えるなどの大きな特徴を持つことから、有機電解合成に代表される *electro-organic chemistry* という新しい研究分野として注目されてきている。また、写真化学の分野や、光エネルギー変換への利用、生体系や膜系での電子移動を伴う酸化還元反応過程の解析法としてなど、多岐にわたる科学および科学技術分野において大きく寄与してきている。

しかし、電極反応過程では、電子授受が電極／溶液界面での極めて薄い酸化的不いしは還元的雰囲気内で起こり、さらに後続化学反応や後続電子移動反応の影響を受ける結果、その過程は複雑となる場合が多い。それゆえ、電極反応過程を統一的に理解して行くためには、生成する電解活性種の反応性や構造などに関する多面的な情報の獲得と解析が不可欠であり、そのための測定法や解析法の開発は重要な課題であると考える。

申請者は、このような観点から、有機電極反応過程の解明を目的として、電解生成する活性種の反応速度や反応機構並びに溶液中での構造を解明するための電気化学一分光測定法の方法論に関する検討を行ってきた。

電解活性種の分光化学的測定は、1964年に Kuwana らによって光透過性電極 [1] が開発されて以来脚光を浴び、分光電気化学という研究分野が確立されるに至った。今までに、光透過性電極や網状電極を用いる透過光の検出による電極近傍の吸収スペクトルの測定法や、光透過性薄層電極法、内部反射法、鏡面反射法などの多くの方法が開発されて、電子移動過程で生成する活性種の検出や反応解析が行われてきた [2,3]。しかし、電極反応の特性上、対象とする活性種は電極近傍の溶液層内にのみ存在するので光路長は通常の分光測定に比べて極めて短く、また、固液界面で濃度勾配を生じる不均一反応であるために反応解析にはシミュレーションを用いなければならず、複雑な反応の解析は非常に困難であった。

一方、このような in-situ での分光測定法に対し、対象となる電解生成種が非常に安定であればバッチ法電解により活性種を生成して吸光測定を行うことも可能である。さらに、外部電解法としてフロー電解法 [4] を利用すると電解生成直後に吸光測定が行えるので短寿命種への応用が可能になる。

カラム電極電解法 [5,6] は、微量金属イオンの絶対定量法として本研究室で創始されたフロー電解法であるが、作用電極としてグラッシーカーボン粒や炭素繊維を用いることにより試料溶液に対して極めて広い表面積を有するために、電解活性種を迅速かつ定量的に生成することができる。この方法を外部電解法としてフロー系を用いて分光測定に適用すると、短寿命種への適用が期待できるだけでなく、均一溶液中で測定を行えるために、電極界面現象（電位、吸着、表面状態など）の影響を受けずに電解活性種自身の溶存状態やそれが関与する化学反応に関する情報を得ることができ

る。すでに本研究室ではカラム電極を用いた定量的電解 ESR 法が開発され [7,8]、複雑な有機イオンラジカルの反応機構の解明に利用されている [8]。

申請者は、このカラム電極電解法を高速反応過程の解析へ応用するために、連続フロー法やストップフロー法を利用した高速フロー電解法やパルス電解法へ発展させることを考え、詳細な基礎検討を行って、迅速かつ定量的なフロー電解法として確立した。さらにこの高速フロー電解法を分光測定法に応用して、有機電解活性種の反応性および構造を解明するための多機能電気化学-分光測定システムを構築するとともに、種々の有機電解酸化反応系に適用してその解析を行った。

第1部では、複雑な有機電解活性種の反応を均一溶液内反応として解析する目的でパルス電解ストップフロー法を開発した。これはカラム電極によるパルス電解法とストップフロー分光法を一体化させることによって短寿命電解活性種の反応解析を可能にしたものである。

この方法では、基質を含んだ溶液を定電流ないしは定電位パルス電解で迅速かつ定量的に電解した後、電解液をピストン駆動により高速で光学セルに送り、光学セル内で吸光度の変化や吸収スペクトルを測定する。そのため、光路長を充分長くとれるので、通常の分光電気化学法では測定困難な 0.1 mM 以下の低濃度の溶液に対しても高感度で測定できる。また、定電位電解法により電解電位を段階的に変化させながら吸収スペクトルを測定することにより、サイクリックボルタモグラムと対応づけて電解活性種の分光化学的性質を考察することが可能である。さらに、電解セルと光学セル

の間にミキサーを設置して電解溶液と反応試薬を混合すると、電解活性種の化学反応過程の解析ができる。本法を短寿命種の解析に適用する場合には電解時間をできるだけ短縮することが重要となるが、定電流パルス電解法の導入により 50 ms の短時間で定量的電解が可能となり、短寿命活性種の吸収スペクトルの測定やモル吸光係数の決定、さらに反応解析が可能となった。

電解活性種の反応解析へのストップフロー法の応用については、Evans ら [9] により、バッチ法電解で生成した非常に安定な活性種を密閉系を通して装置の溶液だめへ送り反応解析された例はある。これに対し本法は、従来不可能とさえ考えられていた短寿命活性種の単独溶液を 50 ms という短時間のパルス電解により電解調製できる点に大きな特色があり、さらに短寿命活性種の時間分解吸収スペクトルや吸収スペクトルの電位による変化をオンラインストップフロー分光法により測定し、生成種の検出や同定および反応解析を可能にするという全く新しい解析法であるといえる。

一方、従来分光電気化学の分野では、測定法として主に可視吸収測定が用いらているが、ラマン分光法は電解生成種の振動構造を反映した情報を与えるために、強力な測定手段となり得ると考える。すなわち、電解溶液のラマンスペクトルの測定により、中性分子と酸化還元状態との間での構造変化や活性種の溶液内での存在状態などについての知見をラマンピークのシフトから得ることができる。通常溶液のラマン測定には 0.1 M 程度以上の高濃度の溶液を対象とするので電気化学測定結果との直接的な対応づけが困難な場合が生じるが、物質が吸収を持つ波長で励起した場合に期待できる

共鳴ラマン効果によるラマン強度の増大を利用することにより、有機電気化学で対象とするような mM 程度溶液でも測定が可能となる。

1976 年に Jeanmaire ら [10] によって電解生成テトラシアノエチレンアニオンラジカルの共鳴ラマンスペクトルが報告されて以来、電極酸化還元反応過程で生成する中間体や反応生成物の検出および構造的知見を得る目的で、電解生成種の共鳴ラマン測定法に関する研究が行われてきた [11-13]。しかし従来の測定法は、電極表面での観測あるいはバッチ法電解による測定であるために、活性種の濃度を自由に制御できないので、共鳴ラマンスペクトル測定に不可欠である測定濃度条件の最適化が難しく、また短寿命種の測定には適用できないなどの欠点があり、あまり普及していない。

第 2 部では、電極反応過程で生成する短寿命活性種の溶液中での共鳴ラマンスペクトル測定を目的として、カラム電解連続フロー法を用いた多機能電気化学-分光測定システムを開発した。フロー電解法を共鳴ラマン法に用いると、均一溶液内での測定が行えることに加え、電解条件や流速を制御するだけで生成種の濃度を容易に最適化できる、さらにレーザー光による試料の分解や熱吸収の影響を避けることができるなどの利点がある。

本測定システムでは、一定速度で流れる溶液をカラム電解法で迅速かつ定量的電解した後、光学セルに送り、そこにレーザー光を照射してラマン散乱光を励起する。検出にはイメージインテンシファイアー増感マルチチャンネルフォトダイオードアレイ検出器を用いているので極めて短い時間での共鳴ラマンスペクトルを測定が可能である。また、光ファイバーをつなぎ換えるだけで同一条件下での電解溶液に対する吸収

スペクトルも容易に測定できる。このように同一溶液の吸収スペクトル測定が可能なことは、試料が吸収を持つ領域で励起するという共鳴ラマン分光の性格上、非常に有効である。

本システムの開発により、カラム電極に流れる電解電流の電位変化や吸収スペクトルの電位変化を測定することにより、異なる電荷を持つ活性種の共鳴ラマンスペクトルの選択的測定を可能にした。また、流速を加速することで、半減期が1秒程度の活性種についても共鳴ラマンスペクトルの測定が25ミリ秒の時間分解能で行えることを明らかにした。

第1部、第2部では、異なった方法論について検討しているが、電解セルは規格化した同一のセルを用いているので、光学セルやミキサーなど構成をわずかに変更するだけでどちらの測定にも使用できる。また、吸光測定には光ファイバーをライトガイドとして用いているために、セル部は完全に独立した構成になっている。したがって、ストップフロー法と連続フロー法、吸光測定とラマン分光測定など、本研究で開発した手法は装置の構成を換えるだけで目的に応じて自在に利用できる。そのため、これらの方法を駆使して電極反応過程に関する電気化学的および分光化学的な多面的な解析を可能にすることができた。

本論文では、申請者が開発したフロー電解一分光測定法の装置や基本特性について詳細に検討した結果を述べるとともに、種々の有機電解酸化反応系への適用および解

析結果について述べる。

参考文献

1. T.Kuwana, R.K.Darlington, D.W.Leedy, *Anal.Chem.*, 36 (1964) 2023.
2. T.Kuwana, N.Winograd, in A.J.Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*,
Vol.7, Marcel Dekker, New York, 1974, p.1
3. H.N.Blount, F.M.Hawkridge, W.R.Heineman, in A.J.Bard (Ed.),
Electroanalytical Chemistry, Vol.13, Marcel Dekker, New York, 1984, p.1
4. R.E. Sioda in A.J.Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol.12,
Marcel Dekker, New York, 1982, p.1
5. S.Okazaki, *Rev.Polarogr* , 15 (1968) 154.
6. T.Fujinaga, T.Yamada, S.Okazaki, *Chem.Lett.*, (1972) 863.
7. T.Nagaoka, S.Okazaki, T.Itoh, T.Fujinaga, *J.Electroanal.Chem.*,
127 (1981) 298.
8. K.Nozaki, A.Naito, T.Ho, H.Hatano, S.Okazaki, *J.Phys.Chem.*,
93 (1989) 8304.
9. J.F.Evans, H.N.Blount, *J.Org.Chem.* 41 (1976) 516; *J.Phys.Chem.*
80 (1976) 1011; *J.Am.Chem.Soc.*, 100 (1978) 4149.
10. D.L.Jeanmaire, M.R.Suchanski, R.P Van Duyne, *J.Am.Chem.Soc.* 97 (1975)

11. S. D. Schwab, R. L. McCreery, F. T. Gamble, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2486.
12. R. T. Packard, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2631.
13. D. Masleder, K. P. J. Williams, *J. Raman Spectrosc.* 18 (1987) 387

第1部 パルス電解ストップフロー分光法による有機電解活性種の反応解析

第1章 パルス電解ストップフロー分光法

1. 緒言

電解生成活性種の反応解析には従来、サイクリックボルタンメトリー、クロノアンペロメトリー、クロノポテンシオメトリー、回転ディスク電極法、回転リングディスク電極法などの電気化学検出法が用いられてきた。また同時に、分光化学的情報を得るために、光透過性電極法、光透過性薄層電極法、内部反射法などが開発されてきた [1]。

しかし、電極反応は電極近傍で濃度勾配を生じる不均一反応であるために、従来の測定法では、反応解析には常にデジタルシミュレーションを用いなければならず、活性種の反応が何段階にも及ぶ場合や反応次数が1次でない場合には反応解析は非常に困難であった。

これに対して、生成した電解活性種を含む溶液を電極から分離して求核試薬と反応させることができれば、電極の影響（電位、吸着、表面状態など）を受けずに、活性

種自身の反応を均一系で解析することが可能となる。Sioda は、フロー電解により安定な 9,10-ジフェニルアントラセンカチオンラジカル (DPA^{•+}) のアセトニトリル溶液を生成し、その吸収スペクトル測定と詳細な反応解析を行った [2]。その後 Evans らは、バッチ電解法で生成した DPA^{•+} の溶液を密閉系を通してストップフロー装置の溶液だめへ導入し、DPA^{•+} と各種反応試薬との高速反応過程について解析した [3]。これは、均一溶液内で分光化学測定を行うことで複雑な電解活性種の反応を解明したものである。しかし、この方法では反応解析の対象となる電解活性種は、アセトニトリル中の DPA^{•+} のように非常に安定なものに限られる。

申請者は、電極での電子移動過程に関与する不安定電解活性種の複雑な化学反応過程を解析するために、カラム電極を用いたパルス電解法をストップフロー分光法に応用したパルス電解ストップフロー法を開発した。

本章では、パルス電解ストップフロー法の原理、装置、測定方法、電解効率、解析法についての基礎的な検討結果について述べる。

2. 原理

従来の固体電極を用いる電解法では、高濃度の電解生成種の均一溶液を短時間に得るのは困難であるが、申請者の開発したカラム電極を用いるパルス電解法では、わずか 50 ms で高濃度の電解活性種を生成することができる。パルス電解ストップフロー法は、従来のストップフロー法の概念に、カラム電極を用いたパルス電解を導入

したものであり、電解に同期させて溶液を光学セルに送り光学セル内で電解生成活性種の分光化学的解析を行う。

図1 に、パルス電解ストップフロー法の原理図を示す。

図1A に示す構成は、電解した溶液を単に光学セルへと送り電解生成種の吸収スペクトル変化を測定する場合に用いる構成で、これを非混合モードと呼ぶ。この場合、電解パルスで電解セル (EC) に印加したのち、電解された溶液 (S) は窒素ガス圧 (N_2) により駆動したピストン (P) で瞬時に光学セルへと送られ停止する。この方法では、短寿命種電解活性種の吸収スペクトル測定や反応解析が可能である。

図2B に示したのは、ジェットミキサーを電解セルと光学セルの間に設置して電解した溶液を別の溶液と混合して測定する場合の構成を示しており、混合モードと呼ぶ。この場合は、基質と支持電解質を含んだ溶液を片方のシリンジ (S) に入れ、反応試薬を含んだ溶液をもう片方のシリンジ (R) に入れる。基質を電解したのち直ちに両方のピストンが駆動し、電解溶液と試料溶液はダブルジェットミキサー (JM) 内で急速に混合され、光学セル (OC) へ送られて停止する。このモードでは、活性種と各種反応試薬との反応過程を解析できる。

パルス電解法としては、定電位または定電流パルス電解法を測定対象に応じて使用する。定電位パルス電解法は、サイクリックボルタンメトリーに対応して、電位に対する吸収スペクトルの変化を測定するので、電極反応過程や生成種に関する分光化学的解析を行うのに適している。これに対し定電流パルス電解法は、一定量の電流を流して瞬時に電解することが可能であるために、短寿命種の迅速かつ定量的生成に適用

できる。また、電気抵抗の高い溶液系にも適用できる。

光学セルでは、フォトマルチプライヤー検出器を用いて一定波長での吸光度の時間変化を測定したり、マルチチャンネルフォトダイオードアレイ検出器を用いて時間分解吸収スペクトルの測定を行う。

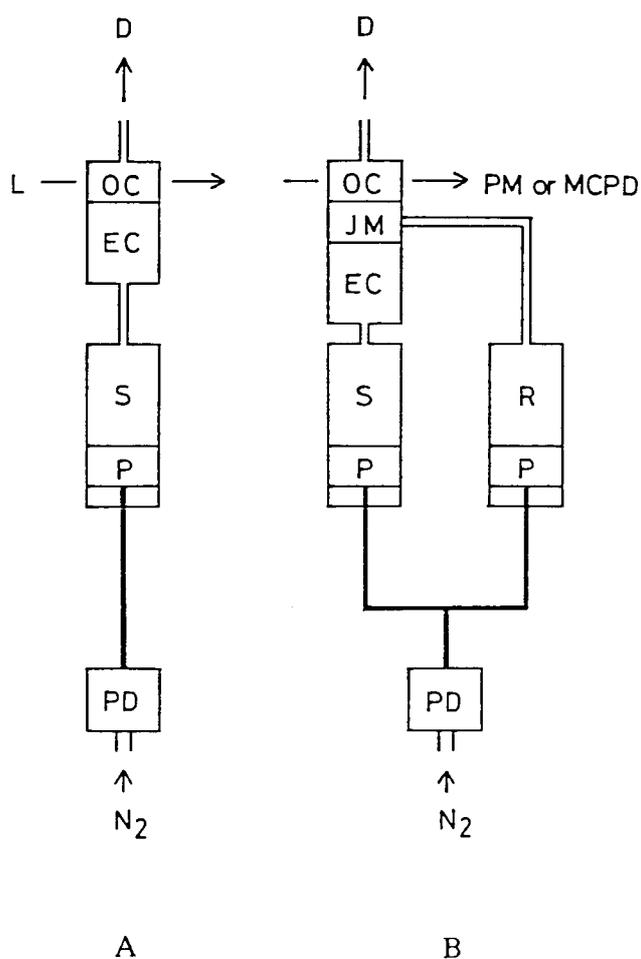


図1 パルス電解ストップフロー法の原理図

(A) 非混合モード. (B) 混合モード

PD; ピストンドライバー, P; ピストン, S; 基質を含んだ試料溶液

R; 反応試薬溶液, EC; 電解セル, OC; 光学セル, D; ドレイン, L; 入射光

3. 装置

ストップフロー装置はピストン駆動型を用いた。パルス電解で活性種を生成した後、コンピュータからの信号によってピストンが作動する。ピストンシリンジの容量は 100 ~ 400 μ l の間で調節可能である。ピストン駆動のための窒素ガス圧は 3 ~ 8 kg/cm² に設定した。流速は実測の結果 100 ~ 500 ml/min であった。

測定セルは図2の断面図に示されるように (A) 電解セル, (B) ジェットミキサー, (C) 光学セルの3つの部分から構成されている。

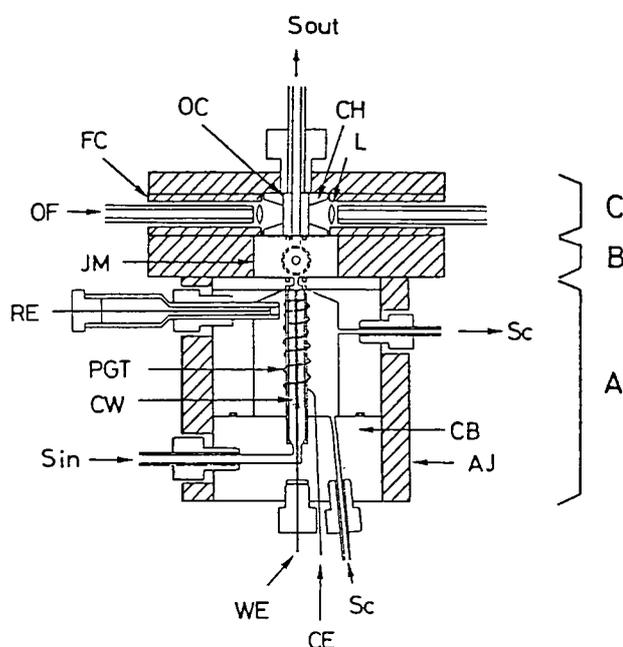


図2 電解セルと光学フローセルの断面図

(A) 電解セル部, (B) ジェットミキサー部, (C) 光学セル部
CW: 炭素繊維作用電極, PGT: 多孔質ガラス管, WE: CWへの白金リード線
CE: 対極白金線, RE: Pt/(I₃⁻, I⁻) 参照電極, S: 試料溶液, Sc: 対極液
AJ: アルミニウム, CB: セル本体 (ダイフロン),
JM: ダブルツージェットミキサー, OC: 光学セル, CH: セルホルダー (マコール),
OF: 光ファイバー, L: 集光レンズ, FC: 光ファイバーホルダー

まず、電解セルでは、フェルト状炭素繊維 (CW: 呉羽化学製) を、電解隔膜となる

多孔質ガラス管 (PGT; 内径 4 mm, 長さ 35 mm, 孔径 50 Å) に充填して作用電極とした。隔膜管の両端は、溶液の漏れを防ぐために O 型リングで締め付けた。炭素繊維作
用電極は白金リード線 (WE; 0.3 mm) で電氣的接触を取った。対極には白金線 (CE; 0.2 mm) を隔膜管の回りに巻いて使用した。定電位電解の場合は、参照電極として Pt/(I₃⁻, I⁻) 電極 [5] を使用し、液浴部の多孔質ガラスチップが隔膜管にできるだけ接近するように設置した。支持塩として 0.1 M 過塩素酸テトラエチルアンモニウム (TEAP) を含んだアセトニトリル溶液を隔膜管の外部に満たし対極液 (Sc) とした。電解セルの構造材はダイフロンであり、温度調節のために一定温度の液体が内部を循環するアルミニウムジャケット (AJ) で覆われている。

混合モードにおいては、ダブルツージェットミキサー (JM; 材質 マコール) を電解セル (A) と光学セル (C) の間に設置した。この場合、電解セルから流入する電解溶液と紙面前方から流入する試薬溶液は、ミキサーの中で一度混合され、その後 2 つの流路に分けられた後、再度混合されて光学セルへと送られる。非混合モードではこの部分を取り除き、電解セルと光学セルを直結した装置構成で測定を行う。

光学セル部 (C) では、光路長 2.0 mm の円筒型石英セル (OC) がホルダー (材質: マコール) の中に組み込まれている。吸光係数に応じて光路長 10 mm の光学セルも付け換えて使用できる。セルの垂直方向には、両側に集光レンズと光ファイバーが取り付けられている。光源のハロゲンランプ (浜松フォトニクス社製, 100 W) から照射される入射光は、光ファイバーを通して光学セルへと集光される。透過光は反対側の光ファイバーで集光され分光器 (USP-501, ユニソク社製, 焦点距離 200mm) へと入射す

る。光ファイバーの使用によってセル全体はピストン駆動部や分光器などと独立した構成になっているので、測定時のピストン駆動による衝撃の影響が避けられることや、セルのみを保温箱の中に置いて、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度まで冷却して低温での測定が行えるなどの利点がある。

分光器の検出部には、フォトマルチプライヤー検出器（PMD；浜松フォトニクス社製 R-2949）とマルチチャンネルフォトダイオードアレー検出器（MCPD；浜松フォトニクス社製 S-2301, 512 チャンネル）を備えており、それぞれが収納されたヘッドボックスを分光器の検出部に付け換えるだけで容易に双方の検出が行える。PMD では一定波長での吸光度の時間減衰曲線を、また MCPD では吸収スペクトルの時間変化や電解電位による変化などを測定する。MCPD は 512 チャンネル当り 400 nm の波長範囲をカバーしており、 35 ms の最小時間間隔で連続的に吸収スペクトルを測定できる。この時間間隔は MCPD のメモリーの蓄積および消去に要する時間で制限されているが、キセノンフラッシュランプのようなパルス光源を用い測定を繰り返すと、 1 ms の時間間隔での測定が可能である [6]。

定電位パルス電解および定電流パルス電解は、PAR 173 型ポテンシostat/ガルバノスタットを用いて行った。定電位電解の場合の溶液抵抗は PAR 179 型モジュールを用いて補正した。全ての測定は、サーモスタット（クールニクス CTR-120）を用いて $25 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行った。

ピストン駆動や電解パルスの信号の出力、およびデータの取り込み、保存、画面表示などはマイクロコンピュータ（NEC 9801-VX, 16 BIT）で制御した。

4. 基本特性

4-1. 吸収スペクトルの電位による変化の測定

通常のストップフロー法では光学セル内で吸光度や吸収スペクトルの時間変化を測定するだけであるが、本法ではサイクリックボルタンメトリーに対応づけられる吸収スペクトルの電位変化の測定が可能である。

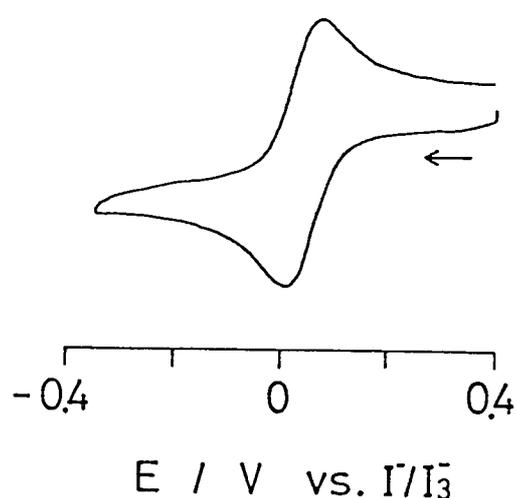


図3 TCNQ のサイクリックボルタモグラム

テトラシアノキノジメタン (TCNQ) のサイクリックボルタモグラムをグラッシカーボン電極 (d. 3 mm) で 0.1 V/s の掃引速度で測定した結果を図3 に示す。還元過程では酸化還元電位が 0.04 V vs. I₃⁻/I⁻ である可逆な 1 電子酸化還元波が観測された。このように TCNQ は還元過程で安定なアニオンラジカル (TCNQ⁻) を生成する。図4 に、この反応系に対して本法で測定した吸収スペクトルのパルス電解電位に対する変化を示す。TCNQ は 500 ~ 800 nm の領域に吸収をもたず電位が 0.1 V 付近では

まだ中性分子であるが、電位をさらに負にすると 677, 740, 758 nm に吸収極大を持つ緑色の TCNQ⁻ が徐々に生成していく様子がわかる。この図を基に Nernst プロットを行うと、この過程は酸化還元電位が 0.01 V である 1 電子還元過程であるという結果が得られた。このような吸収スペクトルの電位による変化の測定は電極反応過程を分光化学的に解析するうえで非常に有効である。

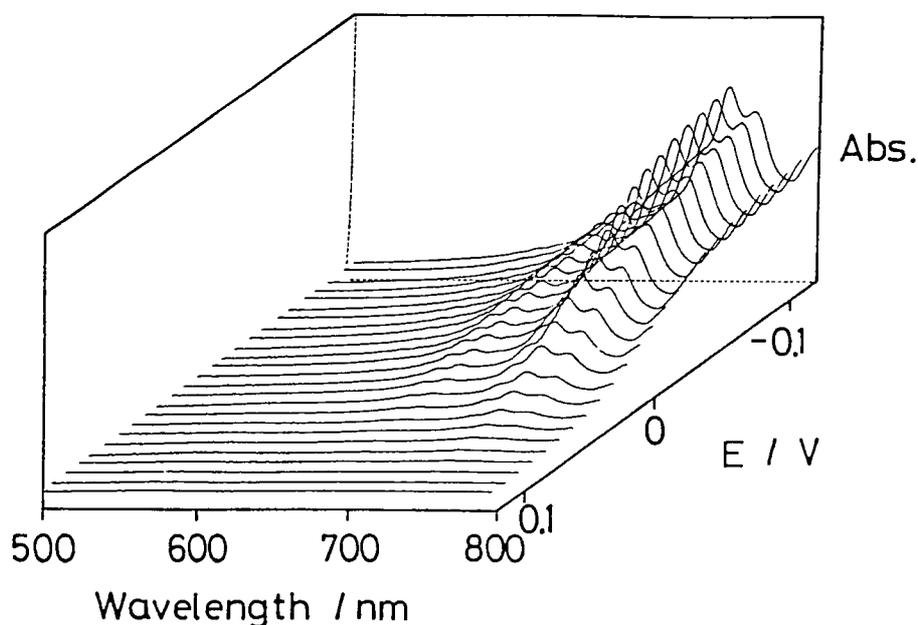


図4 パルス電解電位に対する TCNQ⁻ の吸収スペクトルの動的電位変化
アセトニトリル中 TCNQ 0.1 mM, 測定電位間隔: 10 mV

4-2. 電解後の光学セル内での応答

ストップフロー法と連続フロー法での測定の相違について明確にするために、電解後の光学セル内での応答測定について述べる。

連続フロー法では、溶液は常時一定速度で流れており、電解を開始すると電解され

た溶液が順次光学セルへと送られる。図5 にその応答例を示す。吸収を持つ TCNQ⁻ 溶液が一定速度で流れている状態で、電位を TCNQ⁻ が完全に酸化される + 0.2 V にステップすると、電解開始とともに吸収は減衰する。流速 2.5 ml/minでは、図5 に示すように最初の 0.5 秒程度がデッドタイムであり、10 秒程度で定常状態に達した。

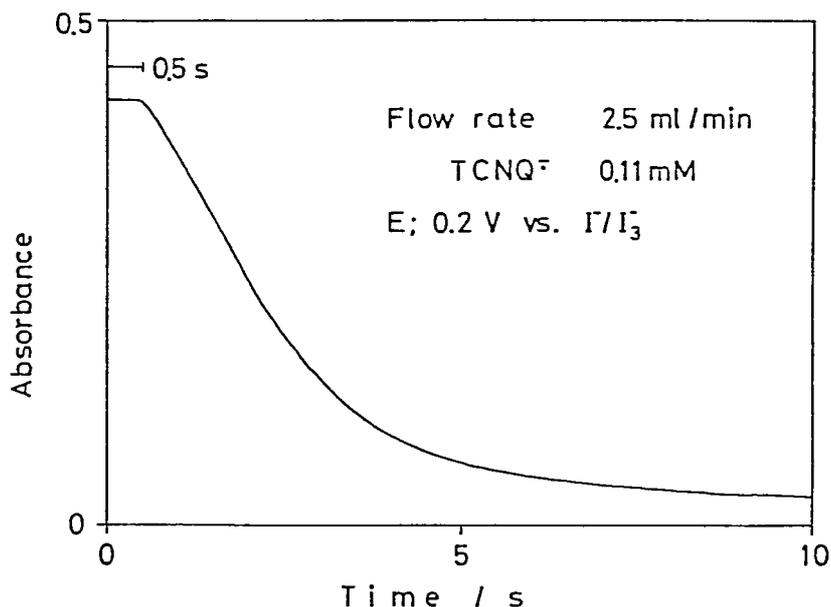


図5 連続フロー系での応答例

ストップフローの場合、溶液は停止した状態でパルス電解され、それと同期してピストンが駆動し、電解された溶液は光学セルに送られて停止する。溶液はピストン駆動により高速で送られるので、デッドタイムはかなり短縮できる。図6 に、TCNQ⁻ のパルス電解後ピストン駆動時から光学セルで測定した 740 nm の吸光度の時間応答曲線を示す。吸光度が急激に減少していく部分が電解された溶液が急速に光学セル内に流入していく様子を示している。この図からわかるように、ピストン駆動から光学

セルに電解された溶液が流れ込むまでのデッドタイムは、非混合モードで約 15 ms であった。

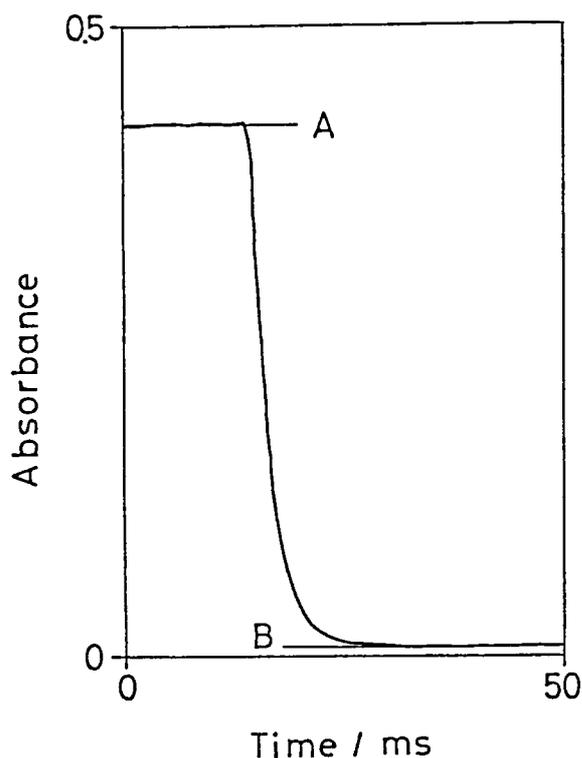


図6 TCNQ \cdot のパルス電解後の光学セル内での時間応答曲線
TCNQ \cdot の吸収極大 740 nm の吸光度の変化を PMD で測定
アセトニトリル中 TCNQ \cdot 0.11 mM, 電解時間: 1 s, パルス電流値: 1.0 mA

4-3. 電解効率

使用したカラム電極での電解効率を測定するために、TCNQ \cdot を TCNQ に酸化した場合の効率を測定した。電解前の TCNQ \cdot の吸光度の値 (図6 の A) と電解された溶液が光学セルに流入したときの吸光度の値 (図6 の B) から電解効率は $100 \times (A-B)/A$ で表される。着色物質が無色になる過程を測定することで吸光係数の値によらず、電解

効率を正しく測定することが可能である。

本法を短寿命電解生成種の解析に適用するためには、電解時間（電解を開始してからピストンが駆動するまでの時間）を短縮することが重要となる。電解時間に対する電解効率の変化を以下で検討した。

a) 定電位カラム電解法における電解効率

吸収スペクトルの電位変化について検討したり、選択的に活性種を生成する目的には定電位パルス電解法を用いる。まず、定電位パルス電解法で電位を -0.2 V から $+0.2\text{ V}$ にステップして TCNQ^- を酸化する場合の電解効率を測定した。

図7 に、異なる TCNQ^- 濃度での電解時間に対する電解効率の依存性を示す。0.11 mM の溶液に対しては、200 ms の短時間で定量的に電解することが可能であった。また、 TCNQ^- の濃度の増加に伴い定量的電解にはより長い電解時間が必要であった。これは、濃度が増加した場合には流れる電流量が増加しオーム電位降下が大きくなるためだと考えられる。しかし、図には示していないが、2.2 mM という高濃度でも5秒の電解時間で定量的電解が可能であった。

図7 では電位を -0.2 V から $+0.2\text{ V}$ にステップした場合についてのみ示したが、 TCNQ 還元時の電位変化で示したように、電解効率もステップ電位に応じて Nernst 応答で変化する。

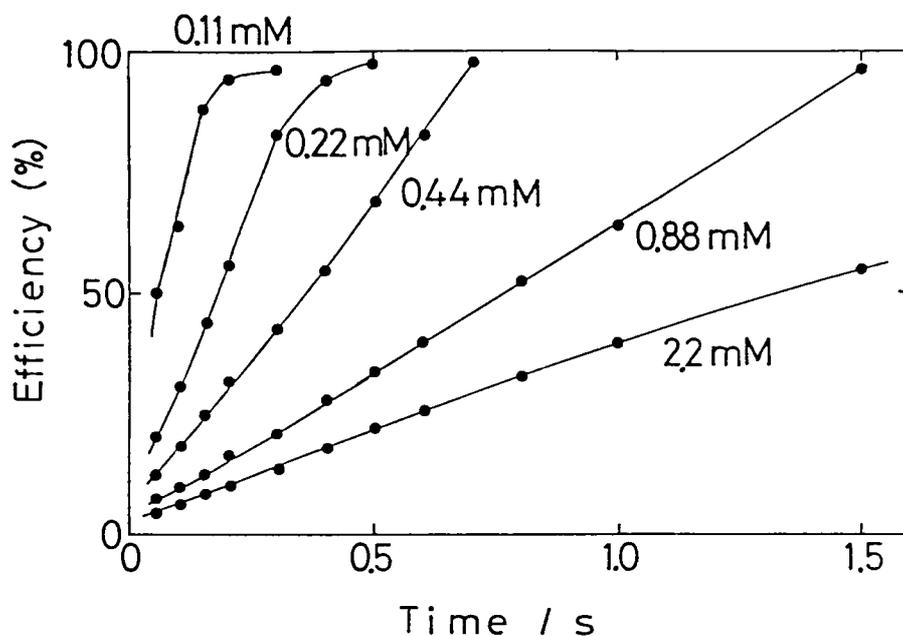


図7 パルス定電位電解法における電解効率
電位は - 0.2 V から + 0.2 V にステップし測定

b) 定電流パルス電解法における電解効率

もし対象とする電気化学反応過程が明かである場合には、電解が瞬時に完了するため短寿命種の生成に適応できる点や低い誘電率の溶液でも使用できる点で定電流電解法が有効である。図8 は異なった TCNQ⁻ 濃度と電解時間での、パルス定電流電解法における電解効率を示す。0.11 mM から 2.2 mM の濃度範囲で、50 ms という短時間で定量的電解が可能であった。このように、定電流電解では 2.2 mM という高濃度でもそれに応じたの電解パルスを加えることで定量的電解が行えることがわかった。

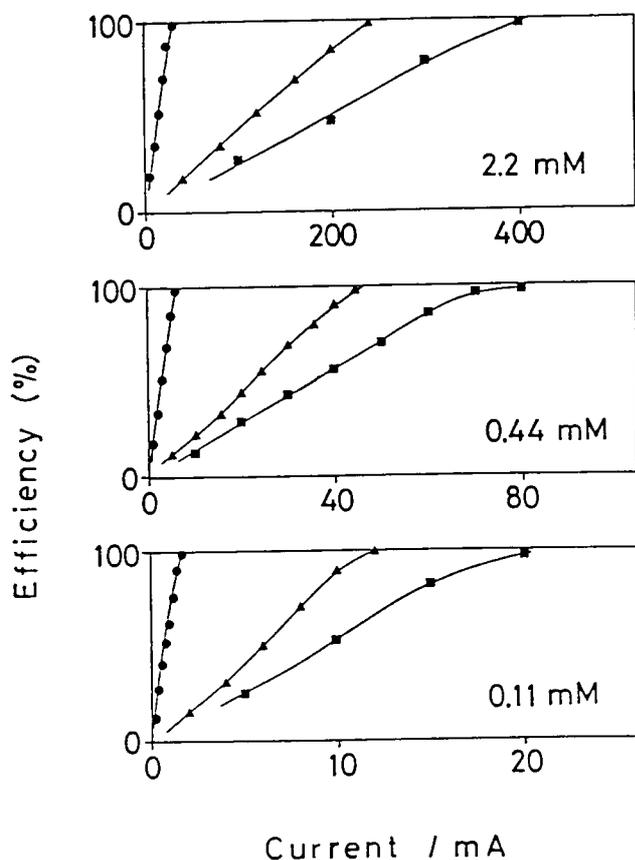


図8 パルス定電流電解法における電解効率
 電解時間： (●) 1 s, (▲) 100 ms, (■) 50 ms

5. 反応解析法 — 微分法による反応次数解析 —

一般に、化学反応の解析を行う場合、ある物質の濃度変化の測定から反応物質の反応次数を求めていく方法を用いられるが、それには大別して、微分法と積分法の2通りの方法がある。

積分法は、反応の速度式を仮定した上で、それを実際のデータに当てはめて反応速度を算出するものであり、基質に対して1次あるいは2次などの整数次の簡単な反応の場合には有効な方法である。しかし、電解活性種の反応では、反応が何段階にも及

んだり、反応次数が濃度に依存することもあるため、積分法では正しい解析ができない場合が多い。

これに対して微分法は、ある反応種の濃度の対数と反応速度の対数をプロットすることにより、その反応種に対する反応次数を求める方法である。

今、式1で示す化学反応式において、その反応速度 v が式2で与えられるものとする。



$$v = -d[A] / dt = k [A]^a [B]^b \quad (2)$$

ここで、 $[A]$ 、 $[B]$ は反応に関与する反応種の濃度であり、 a, b はその反応次数である。

式2の両辺の対数をとると、式3が得られる。

$$\log v = \log k + a \log [A] + b \log [B] \quad (3)$$

式3から、例えばAの反応次数を求める場合には、他の条件を一定にしてAの濃度のみを変化させて、 $\log v$ と $\log [A]$ のプロットを行えば、その傾きより a 、すなわちAの反応次数が得られることがわかる。この方法は、簡単な反応にも複雑な反応にも適用できる点で有効である。また、反応種が多い場合でも、積分法のように混乱を生じることはない。本研究では、電解生成種の反応という複雑な系を対象としているので、微分法を用いて反応次数に着目して反応解析を行った。

以下、 DPA^+ と水との反応を例にとり解析過程を示す。

まず、 DPA^+ と水との反応速度が系内に存在する化学種を考慮して、式4で表されるものとする。

$$v = -d[\text{DPA}^\bullet]/dt = k [\text{DPA}^\bullet]^a [\text{H}_2\text{O}]^b [\text{H}^+]^c [\text{TEAP}]^d \quad (4)$$

ここで、 k は反応速度定数、 a, b, c, d はそれぞれの反応種の反応次数である。式4の対数をとると、式5が得られる。

$$\log v = \log k + a \log [\text{DPA}^\bullet] + b \log [\text{H}_2\text{O}] + c \log [\text{H}^+] + d \log [\text{TEAP}] \quad (5)$$

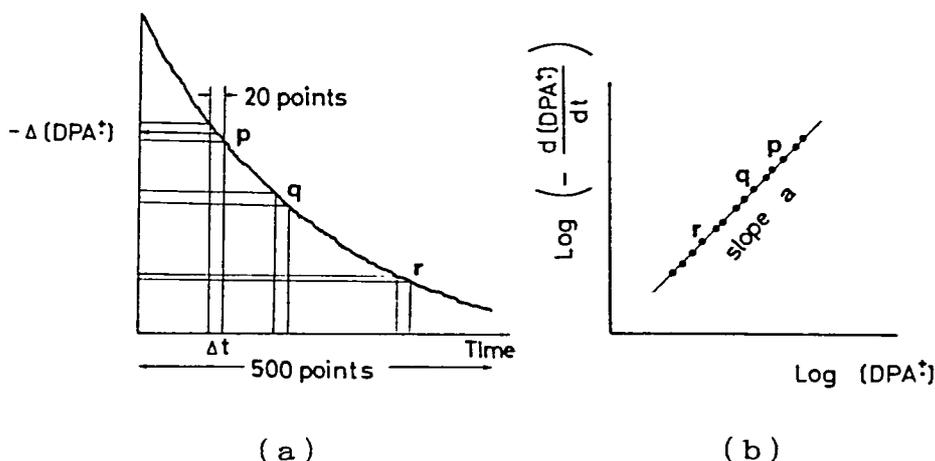


図9 DPA $^\bullet$ の減衰曲線 (a) と微分法による反応次数解析 (b)

実際に光学セルでは、電解活性種の濃度が初期値の10%以下に減衰する過程を500点でサンプリングしている(図9a)。そのため反応速度($v = -d[\text{DPA}^\bullet]/dt$)の値は、図9aに示す減衰曲線の500点の中の20点を直線近似し、その傾きを最小自乗法で計算することにより精度よく求められる。このとき、式5のほかの項は一定であるから、 v に対応するDPA $^\bullet$ の濃度は20点の中心値とし、 $\log [\text{DPA}^\bullet]$ と $\log v$ のプロット(図9b)を行って、その傾きからDPA $^\bullet$ の反応次数を決定できる。

カチオンラジカルの反応次数が求められ、それが1次あるいは2次であることがわかれば、式6の見かけの反応速度 k_{app} の値は積分法を用いて解析できる。

$$-d[\text{DPA}^{\bullet}] / dt = k_{\text{app}} [\text{DPA}^{\bullet}]^3 \quad (6)$$

$$k_{\text{app}} = k [\text{H}_2\text{O}]^b [\text{H}^{\bullet}]^c [\text{TEAP}]^d \quad (7)$$

1 次反応の k_{app} の算出には、数値計算によって反応速度を算出する、phase-plane 法と呼ばれる方法を用いた [7]。通常の方法では、 $[\text{DPA}^{\bullet}] (t \rightarrow \infty)$ の値を用いなければならないが、この方法ではその値を必要としないためより正確な値が得られる。2 次反応の場合には、濃度の逆数と時間の関係から k_{app} を算出できる。

ほかの反応種の反応次数については、式7 を基にして、同一条件下で対象とする反応種の濃度のみを変化させ k_{app} を測定し、その対数プロットを行って順次決定することができる。

6. 参考文献

1. A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Method*, Wiley, 1980
2. R.E.Sioda, *J.Phys.Chem.*, 72 (1968) 2322
3. J.F.Evans, H.N.Blount, *J.Org.Chem.*, 41 (1976) 516
4. T.Fujinaga, S.Okazaki, T.Yamada, *Chem.Lett.*, (1972) 863
5. J.F.Coetzee, C.W.Gardner, Jr., *Anal.Chem.*, 54 (1982) 2530
6. M.Oyama, S.Okazaki, T.Nagamura, *Anl.Chim.Acta.* submitted
7. J.R.Bacon and J.N.Demas, *Anal.Chem.*, 55 (1983) 653

第2章 トリフェニルアミン電解酸化過程で生成する短寿命カチオンラジカルの 分光化学的解析

1. 緒言

パルス電解ストップフロー法を用いて、アセトニトリル中でのトリフェニルアミン (TPA) カチオンラジカル (TPA^{•+}) の二量化反応過程について検討した。この反応については電気化学的手法によって検討が行われている [1-4]。また、Nelson らは、その複雑な反応機構を均一溶液内で解明するために、ストップフロー法を用いて TPA と酸化剤の Cu²⁺ とを混合して TPA^{•+} を生成して反応過程について検討した [5]。しかし、TPA と Cu²⁺ の間の電子移動は後続二量化反応に比べて遅く、また酸化剤によってもたらされる複雑なメカニズムも考慮せねばならないという問題点があった。

本パルス電解ストップフロー法を用いると、小電流で短時間のパルス定電流電解で、TPA^{•+} のような短寿命種の単独溶液を生成してその吸収スペクトルを測定することが可能である。さらに電流量と吸光度の関係から吸光係数を決定することができるので、TPA^{•+} の均一溶液内での二量化反応過程について容易に解析できた。また混合モードでは、二量化反応の場合においては反応機構に及ぼす中性分子 (TPA) の影響についても容易に検討することができた。

2. 実験

2-1. 装置と方法

パルス電解ストップフロー法の装置と測定方法については第1章で述べた。

そのほかの電気化学的測定については、通常のサイクリックボルタモグラムは、PAR 174 型ポーラログラフィックアナライザーで測定した。高速サイクリックボルタモグラムは既報の装置を用いて測定した [6]。

2-2. 試薬

アセトニトリルと過塩素酸テトラエチルアンモニウムは既報の方法 [7] で精製した。トリフェニルアミン（ナカライテスク特級試薬）はメタノールから再結晶した。テトラフェニルベンジジンは TPA を電解酸化したのち亜鉛粉末で化学的に還元して生成し、カラムで精製した。

3. 結果と考察

3-1. TPA 酸化反応過程におけるサイクリックボルタンメトリーおよび

吸収スペクトルの電位による変化

図1a に、グラッシカーボン電極を用いて 0.1 V/s の掃引速度で測定した TPA のサイクリックボルタモグラムを示す。酸化側に掃引した場合、0.85 V に TPA の酸化に伴う1つの不可逆な波 (1a') が観測され、還元側の掃引では TPA^{•+} の1電子還元

は帰属されない2つのピーク (2c', 3c') が 0.57, 0.69 V に現れた。図1b は、掃引速度 30 V/s の高速で測定したサイクリックボルタモグラムである。可逆な1組の酸化還元波 (1a', 1c') が 0.84 V と 0.76 V に見られた。また図1c は、合成した二量体のテトラフェニルベンジジン (TPB) のサイクリックボルタモグラムであるが、2組

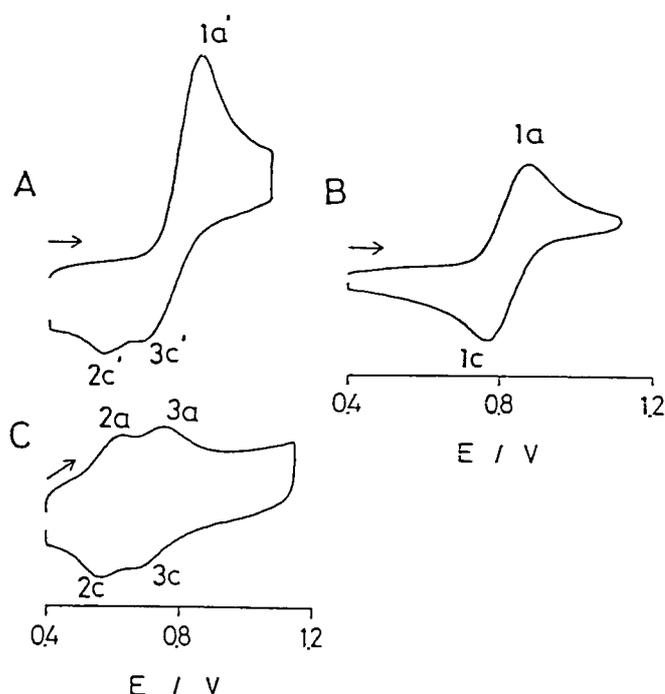


図1 アセトニトリル中での TPA と TPB のサイクリックボルタモグラム

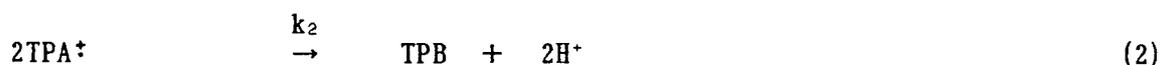
- (A) TPA (1.0 mM) のサイクリックボルタモグラム
掃引速度 0.1 V/s, グラッシーカーボン電極 (径 3.0 mm) で測定
- (B) TPA (1.0 mM) の高速サイクリックボルタモグラム
掃引速度 30 V/s, 白金マイクロ電極 (30 μ m) で測定
- (C) TPB (0.1 mM) のサイクリックボルタモグラム
掃引速度 0.1 V/s, グラッシーカーボン電極 (径 3.0 mm) で測定

の可逆な酸化還元波 (2a, 2c 及び 3a, 3c) がそれぞれ 0.63, 0.57 V と 0.74, 0.68

V に見られ、還元側のピーク (2c, 3c) は図1a の還元ピーク (2c', 3c') と類似してい

ることがわかる。

これらのサイクリックボルタモグラムは、生成した TPA[•] が即座に二量化して TPB を生成し、生成した TPB の酸化電位は 1 電子酸化 2 電子酸化とも TPA の酸化電位より負であることを示している。その結果 TPA の電極酸化反応過程は以下の 4 式でまとめられる。



このとき、 E_1 は E_2, E_3 より正であるために、通常のバッチ法電解では $\text{TPB}^{2\bullet}$ が最終生成物となる。

これらのサイクリックボルタモグラムを基にして、本法で吸収スペクトルの電解電位による変化について測定した。図2 は図1c に対応する TPB の電極反応過程における吸収スペクトルの電位変化である。0.65 V 付近では最初に 480 nm 吸収極大を持つ TPB^{\bullet} が生成し、次第に電位を正にして行くと 678 nm に吸収極大を持つ $\text{TPB}^{2\bullet}$ が生成してくる様子がこの図からよくわかる。このように、吸収スペクトルの電位変化測定は生成する電解種の分光化学的性質についての情報とともにその電位についての情報も与える。

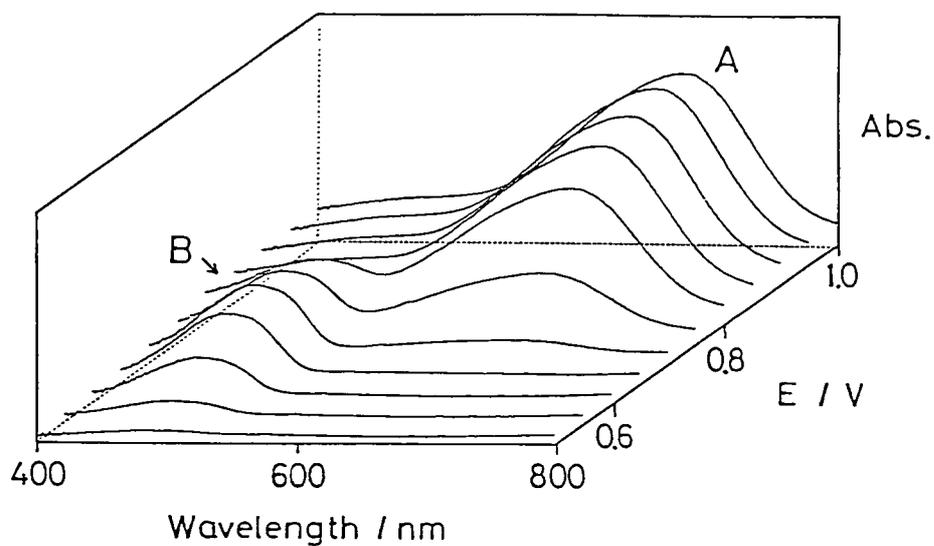


図2 TPB酸化過程におけるパルス電位に対する吸収スペクトルの動的変化
 (A) TPB²⁺の吸収極大, (B) TPB^{•+}の吸収極大
 TPB濃度 0.1 mM, 測定電位間隔 50 mV

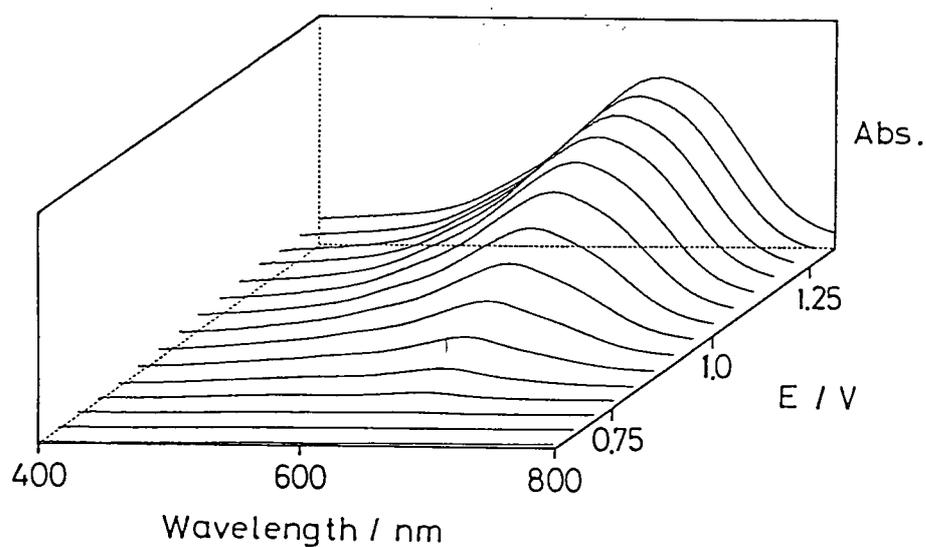


図3 TPA酸化過程におけるパルス電位に対する吸収スペクトルの動的変化
 TPA濃度 0.2 mM, 測定電位間隔 50 mV

図3 は、図1a に対応する TPA の酸化過程について吸収スペクトルの電位変化を測定したものである。この場合は、定電位電解では後続反応生成物の影響で TPB^{2+} の共存した吸収スペクトルが得られるために、 TPA^{\bullet} のみの吸収スペクトルは得られなかった。

3-2. 後続反応の妨害を受けない状態での短寿命 TPA^{\bullet} の吸収スペクトル測定

TPA^{\bullet} のみを含む溶液を生成し、その分光測定ができれば TPA^{\bullet} の反応解析は簡明に行える。しかし、通常の電解法では前節で述べたように TPB^{\bullet} や TPB^{2+} がともに生成するため、複雑なシミュレーションや近似を用いて反応解析を行う必要があった。

本法では、定電流パルス電解法を用いると 50 ms という短時間で電解が可能であるため、後続反応の影響を極力少なくし TPA^{\bullet} の単独溶液を光学セルで観測して反応解析することができる。

図4 は、50 ms のパルス幅で電解電流量を変えて測定した吸収スペクトルを示す。スペクトル A は 20 mA、B は 150 mA のパルス電解電流値で測定したものである。スペクトル B では、図8 の TPB^{\bullet} と TPB^{2+} の吸収スペクトルから判断すると、後続反応生成物の吸収が重なっていることがわかる。つまり、50 ms という短時間の電解でも大きい電解電流で測定した場合には生成する TPA^{\bullet} の濃度が増加し、それに伴う後続反応の電解セル内での進行も大きいものと考えられる。一方、スペクトル A は 647 nm に鋭い吸収極大を持っており B ではみられなかった 560 nm のショルダーピークが観測された。これらの結果から考えて、低電流量すなわち低 TPA^{\bullet} 濃度で得られ

たスペクトル A が TPA[•] の吸収スペクトルであると結論できる。

このように本法では、従来の方法では測定できなかった短寿命電解活性種の吸収スペクトル測定がパルス定電流電解法の導入によって可能になった。

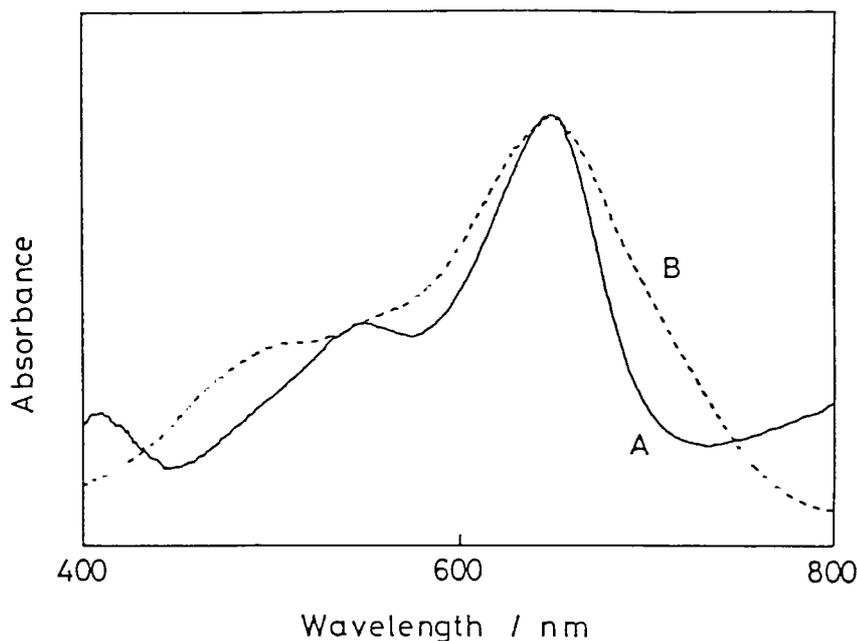


図4 アセトニトリル中 1.0 mM TPA を 50 ms のパルス定電流電解で酸化したのち測定した吸収スペクトル
パルス電流値 (A) 20 mA, (B) 150 mA
比較のため A の縦軸方向は拡大して表示

3-3. TPA[•] の吸光係数の決定

吸光係数の決定は濃度を算出するうえで必要不可欠であるが、TPA[•] のように二量化して減衰するような不安定活性種の場合その決定は従来の方法では非常に難しかった。本法では、低濃度で短時間で生成すると TPA[•] の単独溶液を光学セルに送り得ることを利用して吸光係数を決定した。図5 に TCNQ^{•-} と TPA[•] に対してパルス電流値と吸光

度のプロットを行った結果を示す。20 mA から 50 mA の範囲では $\text{TPB}^{\cdot+}$ と TPB^{2+} の妨害は吸収スペクトルにはみられなかったため、この範囲では生成する $\text{TPA}^{\cdot+}$ の濃度は電解電流値に比例するものと考えられる。それゆえ、電流量に伴う吸光度の変化、すなわち図5 の傾きは、濃度に対する吸光度の増加を示している。それぞれのプロットの直線部分の傾きを比較し $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ の 746 nm のモル吸光係数 $1.98 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ を基準とすると、 $\text{TPA}^{\cdot+}$ のモル吸光係数は、 $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ と算出できた。反応過程を解析するうえで必要な電解生成短寿命種の吸光係数が容易に決定できるのが、この方法の大きな利点のひとつである。

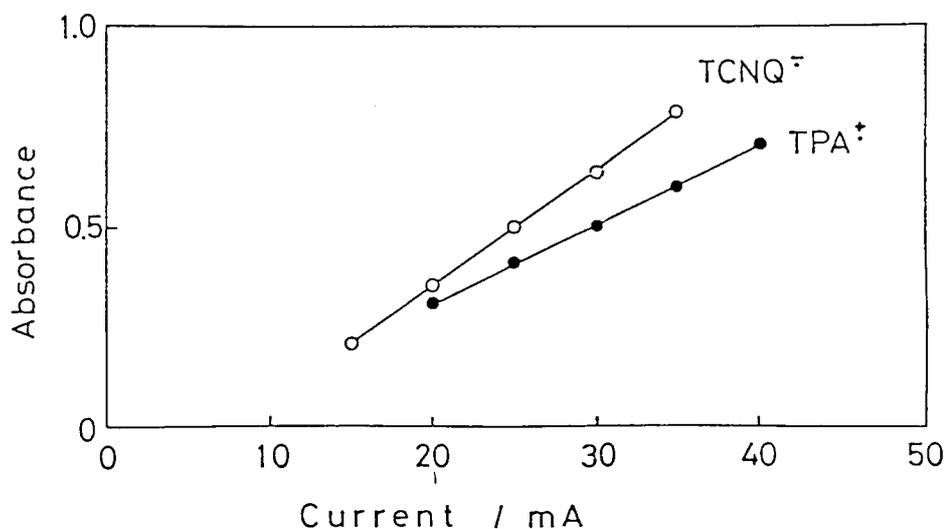


図5 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ と $\text{TPA}^{\cdot+}$ の電解生成過程におけるパルス電流値と吸光度の相関
アセトニトリル中 TCNQ , TPA ともに 1.0 mM, パルス電解時間: 50 ms

3-4. $\text{TPA}^{\cdot+}$ の二量化反応過程での時間分解吸収スペクトルの測定

$\text{TPA}^{\cdot+}$ の単独溶液を電解生成した後、光学セルで 300 ms の時間間隔で測定した場合

の $\text{TPA}^{\cdot+}$ の二量化反応過程における時間分解吸収スペクトルを図6 に示す。 $\text{TPA}^{\cdot+}$ が減衰するのに伴って、 $\text{TPB}^{\cdot+}$ の 480 nm の吸収極大が増加していく様子がみられた。この結果は、生成した二量体の TPB が $\text{TPB}^{\cdot+}$ となる酸化反応が非常に速いことを示している。本法では、溶液は光学セル内にあるために電子移動 (式3) は電極からではなく、式5のように TPB と $\text{TPA}^{\cdot+}$ との間の電子移動によるものと考えられる。



この測定では図3 にみられたような TPB^{2+} の生成はほとんど起こらなかった。わずかな量の TPB^{2+} は $\text{TPA}^{\cdot+}$ と $\text{TPB}^{\cdot+}$ との電子移動による生成するものと考えられるが、その平衡定数は非常に小さい値であることが Debrodt らによって報告されている [4]。

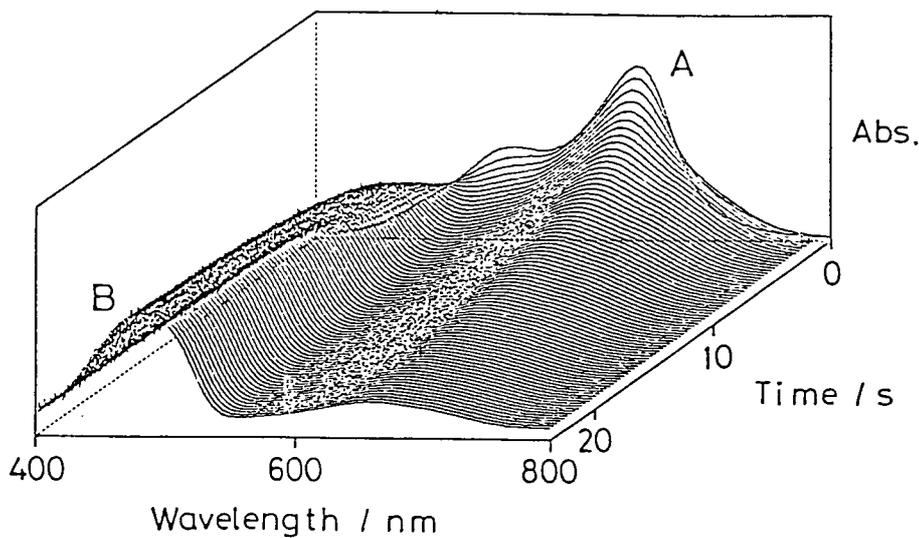


図6 $\text{TPA}^{\cdot+}$ の二量化反応過程における時間分解吸収スペクトル

(A) $\text{TPA}^{\cdot+}$ の吸収極大, (B) $\text{TPB}^{\cdot+}$ の吸収極大
 アセトニトリル中 TPA 0.1 mM, 電流パルス 20 mA x 50 ms
 各スペクトルの測定時間間隔: 300 ms
 MCPD 測定による 80 スペクトルで構成

3-5. TPA⁺ の二量化反応速度定数の決定

式2 で示される TPA⁺ の二量化反応速度を本法を用いて解析した。本法では図6 に見られる TPA⁺ の 647 nm の吸光度の減衰を測定するだけで容易に反応速度を解析することができた。

図7 は、反応次数解析法に基づく $\log(-d[\text{TPA}^+]/dt)$ 対 $\log[\text{TPA}^+]$ プロットである。この結果 TPA⁺ 反応次数は明らかに2次であることがわかった(式6)。

$$-d[\text{TPA}^+]/dt = k [\text{TPA}^+]^2 \quad (6)$$

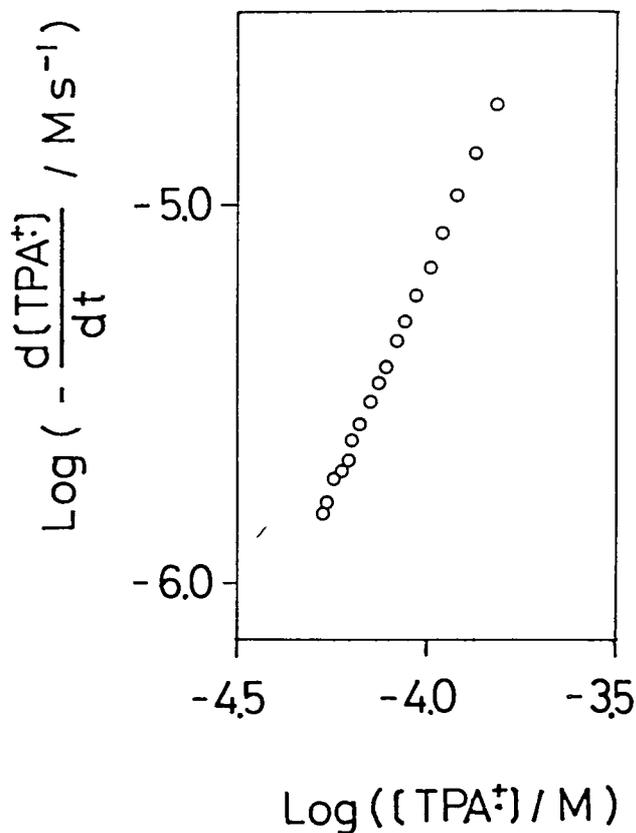


図7 TPA⁺ の二量化反応過程の反応次数プロット

[TPA⁺] と $-d[\text{TPA}^+]/dt$ の値は図12 に示す TPA⁺ の減衰を 647 nm の吸収極大で PMD を用いて測定した曲線から算出

2次反応であることから、時間と $1/TPA^{\bullet}$ のプロットを行って式6の擬2次反応速度 k を算出した。式2と式5を考慮すると k は式2の二量化反応速度 k_2 を用いて $k = 3k_2$ で表される。その結果 k_2 は $1.8 (\pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と算出できた。この値は文献値 [4] とよく一致した。

3-6. 反応機構に及ぼす TPA の影響

この反応は TPA^{\bullet} に対して2次反応であったことから、ラジカルラジカル結合によって反応が進行するものと考えられるが、ラジカル基質結合反応も芳香族カチオンラジカルの反応では重要であり、それを經由する反応も報告されている [6,8]。そのため、反応機構を解明するためには速度則に及ぼす TPA の影響について検討することも重要である。

本法では、電解生成した TPA^{\bullet} の溶液と TPA を含んだアセトニトリル溶液を混合モードを用いて混合し、TPA の影響について容易に検討することができる。定量的に電解した $0.1 \text{ mM } TPA^{\bullet}$ の溶液を、 $0, 0.1, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ mM}$ の TPA を含んだ溶液と混合して反応速度を測定した結果、全ての場合で反応は TPA^{\bullet} に対して2次で進行した。TPA が速度則に関与するのであれば、二量化反応速度 k_2 は TPA に依存し未知の反応次数 x を用いて式7で表される。

$$k_2 = k_2' [TPA]^x \quad (7)$$

この式に基づいて、 $\log k_2$ と $\log [TPA]$ のプロットを行った結果を図8に示す。

k_2 の値は TPA の増加にともなって幾分か増加したものの、速度則には関与していな

いことがわかった。

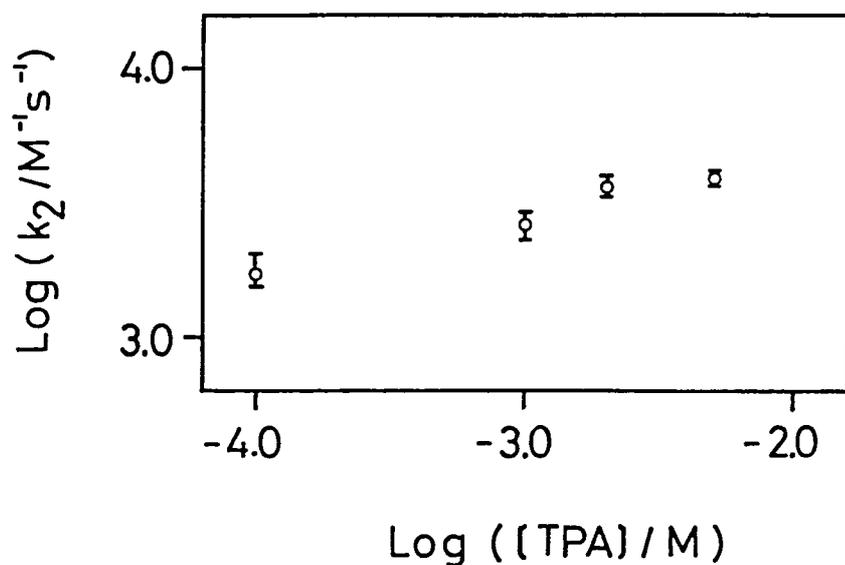


図8 二量化反応速度 k_2 の TPA 濃度に対する変化

以上この章で検討してきたように、このパルス電解ストップフロー法は二量化反応で減衰するような短寿命電解活性種の反応速度及び反応機構の解析にも有効であることがわかった。特に、定電流パルス電解法では 50 ms の短時間の電解を用いて、短寿命種の吸収スペクトル測定や吸光係数の決定が可能であり、それによって反応解析が可能であった。また従来の電気化学的手法では解析できなかった複雑な反応機構についても混合モードを用いることで解明できるものとする。

4. 参考文献

1. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams,
J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3498
2. R. F. Nelson, S. W. Feldberg, J. Phys. Chem. 73 (1969) 2623
3. S. C. Creason, J. Wheeler, R. F. Nelson, J. Org. Chem. 37 (1972) 4440
4. H. Debrodt, K. E. Heusler, Z. Phys. Chem., Neue Folge. 125 (1981) 35
5. R. F. Nelson, R. H. Philp Jr., J. Phys. Chem. 83 (1979) 713
6. K. Nozaki, M. Oyama, H. Hatano, S. Okazaki, J. Electroanal. Chem. 270 (1989)
199
7. M. Oyama, K. Nozaki, H. Hatano, S. Okazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988)
4283
8. O. Hammerich, V. D. Parker, Adv. Phys. Org. Chem. 20 (1984) 55

第3章 9-置換-10-フェニルアントラセンカチオンラジカルと水,メタノールとの

反応に及ぼす置換基の影響

1. 緒言

有機電気化学の分野では、9,10-ジフェニルアントラセンカチオンラジカル (DPA⁺) と種々の反応試薬との反応機構について電気化学的解析法 [1,2] や分光化学的解析法 [3-5] を用いて広く研究が行われてきた。これは DPA⁺ が、9,10 位のフェニル基の立体効果及び電荷の非局在化の影響のために、アセトニトリルのような塩基性溶媒の中で非常に安定に存在し、その反応解析が比較的容易であったからである。例えば、9,10 位がハロゲンに置換されたアントラセン誘導体カチオンラジカルでは反応過程の解析は従来の方法では困難であった。

このように、置換基は芳香族カチオンラジカルの安定性に大きな影響を与えているが、その反応に及ぼす影響についてはあまり研究されていない。Hammerich らは、トリフルオロ酢酸を含んだアセトニトリル中で、電解生成 9-置換アントラセンカチオンラジカルが異なった反応経路で減衰することを報告している [6]。Nelson らは、トリフェニルアミン誘導体カチオンラジカル [7] やカルバゾール類のカチオンラジカル [8] の二量化反応に及ぼす置換基の影響について検討した。しかし、同一の求核試薬

とカチオンラジカルとの反応に及ぼす置換基の影響について系統的に研究が行われた例はない。これは、電解生成カチオンラジカルが一般に不安定であることに加え、反応過程が非常に複雑である理由によるものと考えられる。

この章では、パルス電解ストップフロー法を用いて、9-置換-10-フェニルアントラセンカチオンラジカル (XPA^+) の水、メタノールとの反応に及ぼす置換基の影響について検討した。

申請者らは既に、電解ストップフロー法を用いて DPA^+ と水およびアルコールとの反応についての解析結果を報告した [9]。 DPA^+ と水との反応は従来 DPA^+ に対しても水に対しても 1 次反応とされていた [3] が、申請者らは反応試薬に対して広い濃度範囲で測定し、アルコールとの反応についても同様に解析して比較検討した結果、反応機構は従来のもものと異なることを明らかにした。図 1 に水、メタノール濃度に対する擬 1 次反応速度の依存性を示す。この図は DPA^+ とメタノールとの反応では、メタノールの反応次数は明らかに 2 次であることを示している。また、水の場合に直線性を示さないのは、アセトニトリル-水混合溶媒中での水の存在状態の変化によるものと考えられる。つまり、アセトニトリル中で水は 1 M 以上では二量体や三量体として存在し、高濃度の範囲ではさらに高次構造をとることが知られており、また、反応種の濃度が変化するにつれて誘電率など反応メディアの物性も変化する。水の場合の直線からのずれはこれらの理由によるものであり、活量係数による補正を行った結果、水の反応はアルコールの場合と同様に DPA^+ に対して 1 次、水に対して 2 次であるものと結論した。

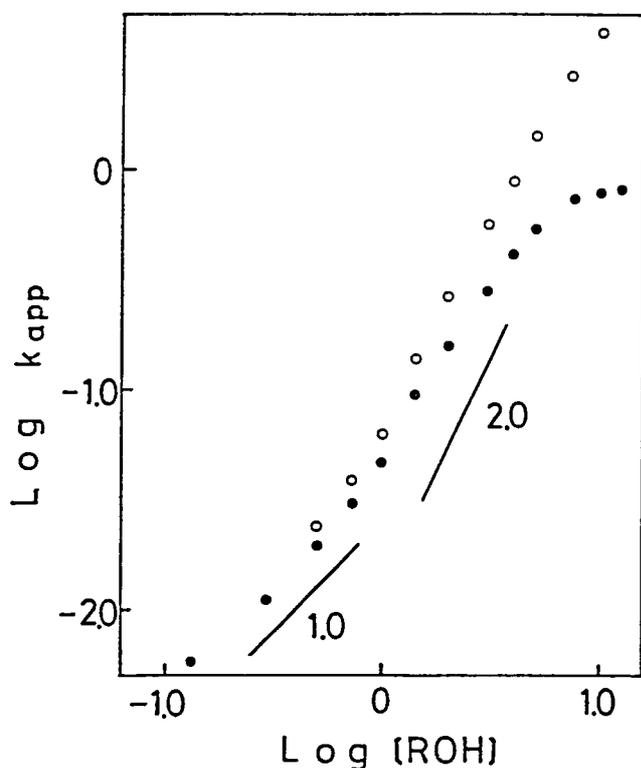
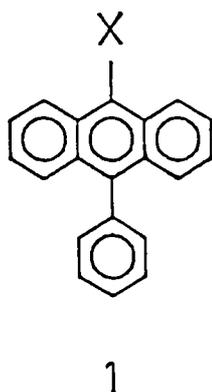


図1 水,メタノール濃度に対する DPA⁺ の擬1次反応速度の依存性
 ● 水, ○ メタノール

本研究では、この結果を基にして、置換基の影響について系統的に検討するために一つのフェニル基が置換された5種類の誘導体、すなわち置換基 X として、ブロム基 (BrPA; 1b), クロル基 (ClPA; 1c), メトキシ基 (MeOPA; 1d), アセチル基 (AcPA; 1e), ニトロ基 (NO₂PA; 1f) の5種類を合成し、それらの電解生成カチオンラジカルと水,メタノールとの反応を解析した。アセトニトリル中でのこれらのカチオンラジカルの半減期は数秒から数十秒であり、通常のパッチ法で電解しストップフロー法で測定する方法 [5] では反応解析は困難である。しかし、パルス電解ストップフロー法では、XPA⁺ は短時間の電解パルスで生成し即座に反応試薬と混合できるた

めに、ラジカルどうしの反応や溶媒や系内の不純物との反応の妨害を受けずに、水、メタノールとの反応を解析することが可能であった。



- a: X=Ph
- b: Br
- c: Cl
- d: MeO
- e: Ac
- f: NO₂
- g: H

2. 実験

2-1. 装置と方法

パルス電解ストップフロー法の装置と測定方法については第1章で述べた。この実験では、混合モードで 1.0 mM XPA と 0.1 M の TEAP を含んだアセトニトリル溶液を電解した後、水またはメタノールを一定濃度含んだアセトニトリル溶液と混合してその反応を解析した。XPA[†] は、100 ms x 100 mA の定電解パルス電解法で電解生成した。この電解法を用いると、XPA は定量的に電解されかつ電解セル内での減衰はほとんど無視できる。

反応生成物の分析は、ストップフロー法の測定は低濃度かつ少量の溶液であるために、バッチ法での電解生成物に対して行った。合成量を増すために、アセトニトリ

ルの代わりに基質の溶解度の高い塩化メチレンを溶媒として使用した。支持塩には過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP) を用いた。XPA 5.0 mM, TBAP 0.1 M, 水またはアルコール 1.0 M を含んだ溶液を、2層型電解セルの陽極側にいれ、攪拌しながら電流値がほとんど0になるまで定電位電解を行った。電解電位は、後述のCVの測定結果に基づいてピーク電位 + 0.1 V に設定した。その後、溶媒をエバポレータで除き、エーテルで生成物を抽出した。次に、エーテルを除き、得られた生成物をシリカゲルカラムで分離した。アセトニトリル中でも同様の反応生成物が生成することを、薄層クロマトグラフィーによって確認した。

2-2. 試薬

溶媒のアセトニトリルや支持塩については既報 [9] と同様の方法で精製した。以下に XPA の合成方法とマスペクトルおよび NMR のデータをまとめる。

9-フェニルアントラセン (9PA)

House らの方法 [10] に従ってアントロンとフェニルリチウムにより合成し、ヘキサンを溶離液としてシリカゲルカラムで精製した。

・9-ブromo-10-フェニルアントラセン (BrPA)

Mosnain らの方法 [11] にしたがって、9PA と CuBr_2 から合成し、ヘキサンを溶離液としてシリカゲルカラムで精製した後メタノールで再結晶した。

m/e 335 (17%), 334 (73%), 333 (20%), 332 (77%), 253 (43%), 252 (100%), 250 (32%)

9-クロロ-10-フェニルアントラセン (ClPA)

CuBr₂の代わりに CuCl₂を用いて、BrPA と同様の方法で合成精製した。

m/e 290 (34%), 288 (100%), 254 (6.4%), 253 (71%), 252 (71%)

・9-メトキシ-10-フェニルアントラセン (MeOPA)

Bacon らの方法 [12] にしたがって、BrPA をメトキシ化して合成し、ヘキサンを溶離剤としてシリカゲルカラムで分離精製した。

¹H-NMR (CDCl₃) 8.4 (d, 2H, 10Hz) 7.7~7.3 (m, 11H) 4.2 (s, 3H)

m/e 284 (86%), 269 (100%), 239 (32%)

・9-アセチル-10-フェニルアントラセン (AcPA)

Merrittらの方法 [13] にしたがって、9PA をアセチル化し合成し、ベンゼンを溶離剤としてシリカゲルカラムで分離した後、酢酸エチルで再結晶した。

¹H-NMR (CDCl₃) 8.0~7.2 (m, 13H) 2.8 (s, 3H)

m/e 296 (91%), 281 (100%), 253 (42%), 252 (67%)

・9-ニトロ-10-フェニルアントラセン (NO₂PA)

Braunらの方法 [14] にしたがって、9PA をニトロ化し合成し、ベンゼンを溶離剤としてシリカゲルカラムで分離精製した。

m/e 300 (22%), 299 (100%), 269 (35%), 254 (20%), 253 (33%), 252 (56%)

3. 結果と考察

3-1. XPA⁺の電気化学的および分光化学的性質

XPA の酸化過程におけるサイクリックボルモグラムを通常法と高速電位掃引法で測定した結果、すべての XPA は、0.5 V/s 以上で可逆な 1 電子酸化還元波を示した。白金電極を用いて走査速度 10 V/s で測定した XPA/XPA⁺ の酸化還元電位を表 1 にまとめる。

またそれぞれの XPA⁺ の可視吸収スペクトルを、パルス電解ストップフロー法を用いて測定した結果、これらのスペクトルはショルダーピークを含めて 4 つの吸収極大をもつという DPA⁺ と同様のパターンを示した (表 1)。

Table. 1. Redox potentials and absorption maxima of XPA⁺'s

X	E ⁰ /V	absorption maxima / nm				$\nu / 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Ph	1.05	553s	591	650	715	1.40
Br	1.18	510	600	657	708	1.41
Cl	1.17	482	599	657	703	1.42
MeO	0.93	487	550s	589	641	1.56
Ac	1.20	545s	580	640	724	1.38
NO ₂	1.42	545s	593	648	756	1.32

The Potentials are vs. I₃⁻/I⁻

The s indicates a shoulder peak.

The lowest transition energy (ν) was calculated from the longest absorption maximum.

これらの XPA⁺ に対する単純 Huckel 分子軌道法の計算結果と計算の際にヘテロ原子に対して使用したパラメータを表 2 に示す。アントラセンとフェニル基の間の結合の共鳴積分は、DPA⁺ の場合 ESR 測定の結果から、0.485 であることが知られている

[15] ので、アントラセンとヘテロ原子間の共鳴積分は通常の 1/2 の値で計算した。

Table. 2. Results of HMO calculations.

X	m	$\bar{\pi}$ electron density at the 9-carbon	parameters used in HMO calculation
Ph	0.384	0.179	$k_{C-Ph}=0.485$
Br	0.395	0.1913	$h_{Br}=1.5, k_{C-Br}=0.15$
Cl	0.394	0.1912	$h_{Cl}=2.0, k_{C-Cl}=0.2$
MeO	0.380	0.1852	$h_O=2.0, k_{C-O}=0.4$
NO ₂	0.417	0.1914	$h_N=2.2, k_{C-N}=0.6$ $h_O=1.4, k_{N-O}=1.67$

m: calculated energy level of HOMO

h: coulomb integral

k: resonance integral

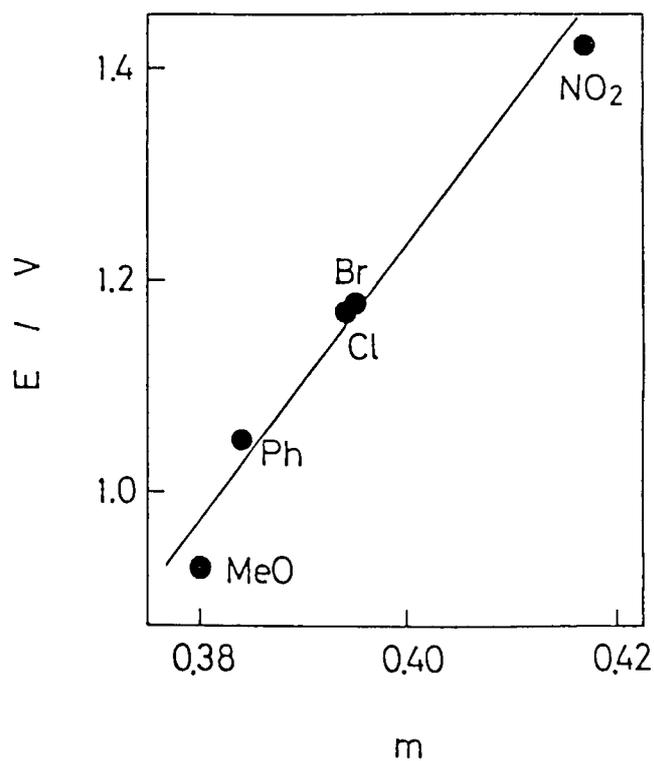


図1 HOMO のエネルギー準位の計算値 (m) と XPA/XPA⁺ の酸化還元電位との相関

HOMO のエネルギー準位 ($\alpha + m\beta$) を計算した結果、 m は図1 で示すように酸化還元電位と良い相関がみられた。また、HOMO とその下の被占エネルギー準位 (全ての XPA で $m = 1$) の間のエネルギー差は吸収極大から計算した最低遷移エネルギー値 (表1 の ν) と同様の傾向を示した。このように、XPA^{•+} の電気化学的および分光化学的性質については、単純 Huckel 分子軌道計算によって説明することが可能であった。

3-2. 反応過程における時間分解吸収スペクトルの測定

図2 に、BrPA^{•+} とメタノールとの反応過程で得られた 50 ms 間隔の時間分解吸収スペクトルの測定結果を示す。図2a の 323 nm と 361 nm の減衰する吸収極大は BrPA^{•+} のものであり、増大する 376 nm の吸収極大は BrPA のものである。中性の BrPA が反応過程で生成していく様子がこの図からよくわかる。この反応機構はいわゆる half-regeneration mechanism とよばれるもので、2分子のカチオンラジカルから1分子の中性分子が再生成する機構であり、DPA^{•+} と水との反応機構において報告されている [3]。時間分解吸収スペクトル測定から、ここで対象としたほかの XPA^{•+} の場合もすべてこの反応機構で進行することが明らかになった。通常の電気化学法では再生成した分子は電極で再酸化されカチオンラジカルとなるので、この機構については解明しづらい。それに対し、本法での時間分解吸収スペクトルの測定ではこのように有効な情報を与えた。

また、500 nm 以上の長波長領域での吸収は図2b に示すように単調に減少した。これはこの波長領域では再生成する BrPA や反応生成物の吸収が無いことを示している。

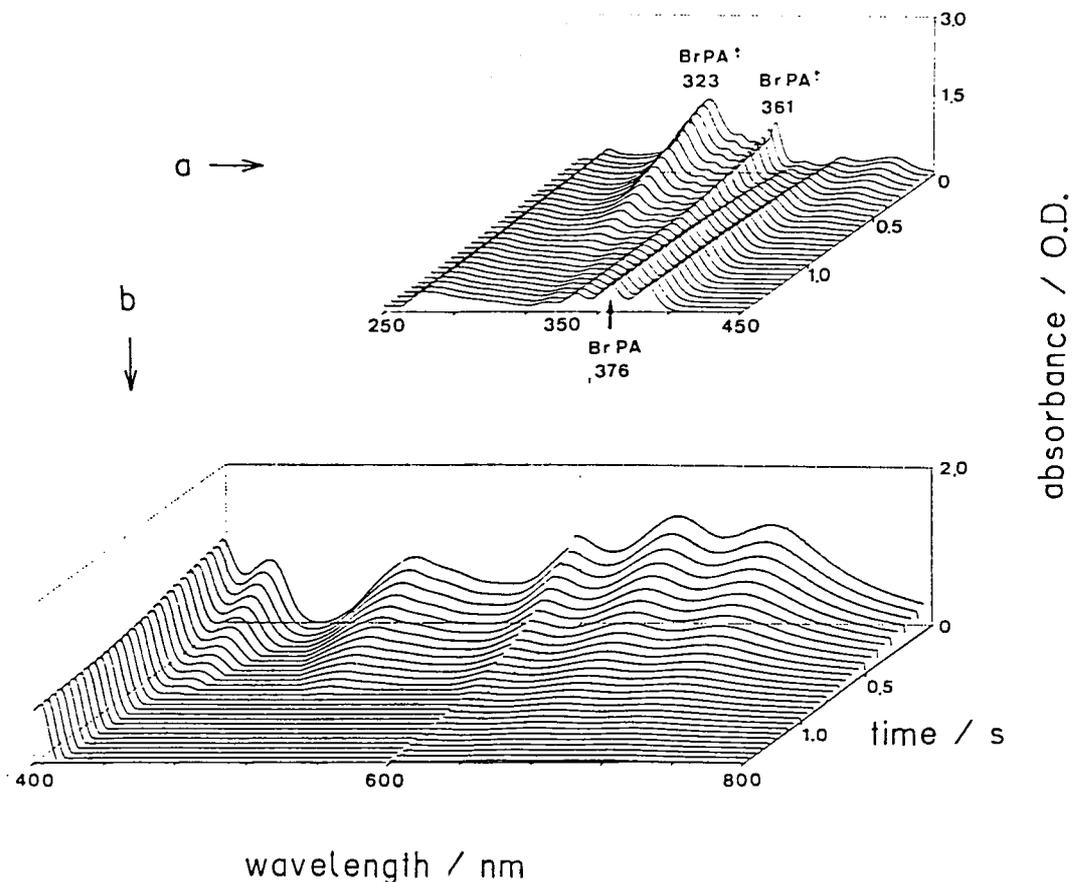


図2 BrPA \cdot とメタノールとの反応における時間分解吸収スペクトル

(a) 250 ~ 450 nm をキセノンランプ光源を用いて測定

(b) 400 ~ 800 nm をハロゲンランプ光源を用いて測定

アセトニトリル中 1.0 mM BrPA を電解酸化したのち、アセトニトリル中
1.0 M メタノールと混合後測定

時間間隔: 50 ms

ほかの XPA \cdot と水, メタノールとの反応でも 500 nm 以上の吸収は単調に減少したので、

この波長領域の一定波長での吸光度の変化を PMD で追跡することで、反応過程でのカ

チオンラジカルの減衰を測定することが可能であった。

3-3. XPA⁺ と水,メタノールとの反応機構

a). 微分速度式

一定波長での XPA⁺ の時間減衰曲線を測定し、XPA⁺ と水,メタノールとの反応機構および反応速度の解析を行った。その結果、水,メタノールとの反応においては、すべての XPA⁺ がその濃度に対して1次で減衰することが明らかになった。そのため、すべての反応は擬1次反応として解析することが可能であった。図3a に擬1次反応速度 k_{app} (s^{-1}) のメタノール濃度に対する変化を示す。このプロット傾きは、0.5 M ~

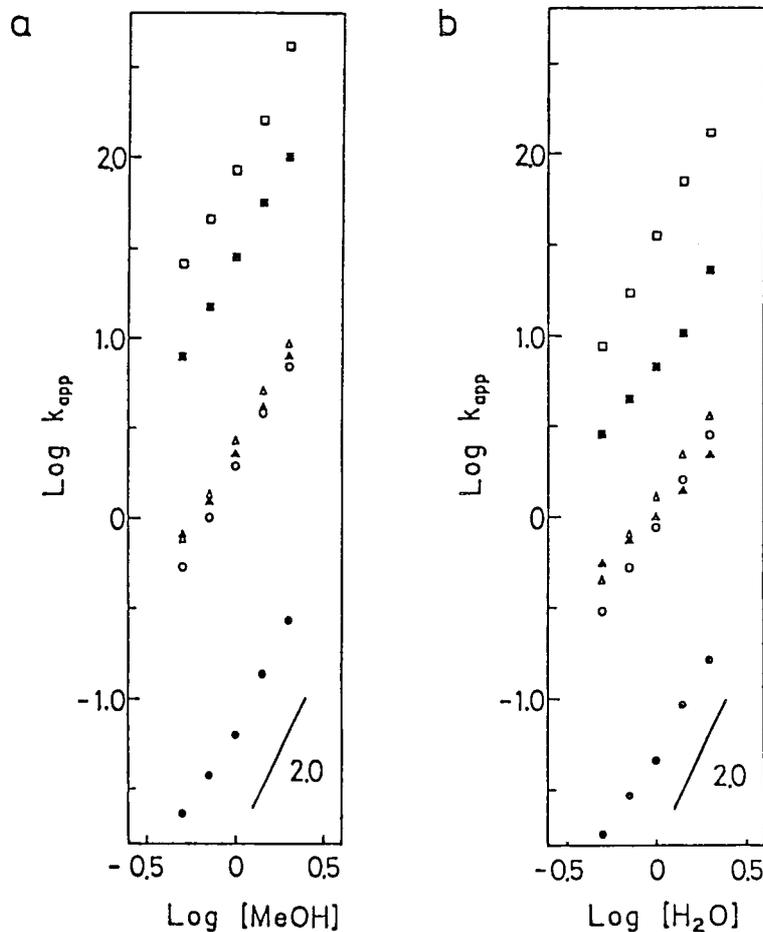


図3 擬1次反応速度 k_{app} のメタノール (a) および水の濃度 (b) に対する変化

水, メタノールの濃度; 0.5 ~ 2.0 M

置換基 X: Ph (●), Br (○), MeO (▲), Cl (△), Ac (■), NO₂ (□)

2.0 M の範囲でほぼ2であったため、メタノールの反応次数は2次であることがわかった。

DPA⁺ とアルコール (ROH) との反応では、微分速度式は式1 で表された [9] が、今回の実験で得られた結果から、XPA⁺ とメタノールとの反応でも微分速度式は同様に式2 で表されることがわかった。

$$-d[\text{DPA}^+]/dt = k[\text{DPA}^+][\text{ROH}]^2 \quad (1)$$

$$-d[\text{XPA}^+]/dt = k[\text{XPA}^+][\text{MeOH}]^2 \quad (2)$$

図3b にメタノールの場合と同じ濃度範囲での水の反応次数プロットを示す。その傾き、すなわち水の反応次数は2より幾分小さかった。これは、DPA⁺ と水との反応解析において示したような [9] アセトニトリル-水混合溶媒中での水の存在状態の変化に起因するものと考えられる。そのため、水との反応は、メタノールの場合と同様の速度式 (式2) で表されるものと考えられる。

b) 反応機構

DPA⁺ と水との反応では、反応生成物はシストランス9,10-ジアルコキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-ジフェニルアントラセン (2) であった [9]。それに対し、XPA⁺ の場合には単離された反応生成物は、メタノールとの反応の場合 9-メトキシ-9-フェニルアントロン (3a) であり、水との反応ではそのヒドロキシ体 (3b) であった。その分析結果を以下にまとめる。

9-メトキシ-9-フェニルアントロン (3a)

Found C, 83.63 H, 5.36 (Calc. C, 83.98 H, 5.37);

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) 8.4 (d, 10Hz, 2H, Ar), 7.2-7.6 (m, 11H, Ar), 3.0 (s, 3H, MeO);

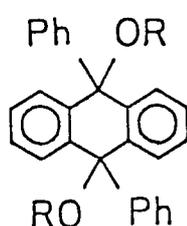
MS, m/e (rel. intensity) 300(11), 269(100), 239(18), 223(30)

9-ヒドロキシ-9-フェニルアントロン (3b)

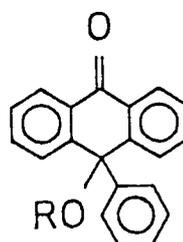
Found C, 83.98 H, 4.93 (Calc. C, 83.90 H, 4.93);

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) 8.3 (d, 10Hz, 2H, Ar), 7.2-7.7 (m, 11H, Ar), 2.9 (s, 3H, OH);

MS, m/e (rel. intensity) 286(45), 269(6.6), 209(100)



2

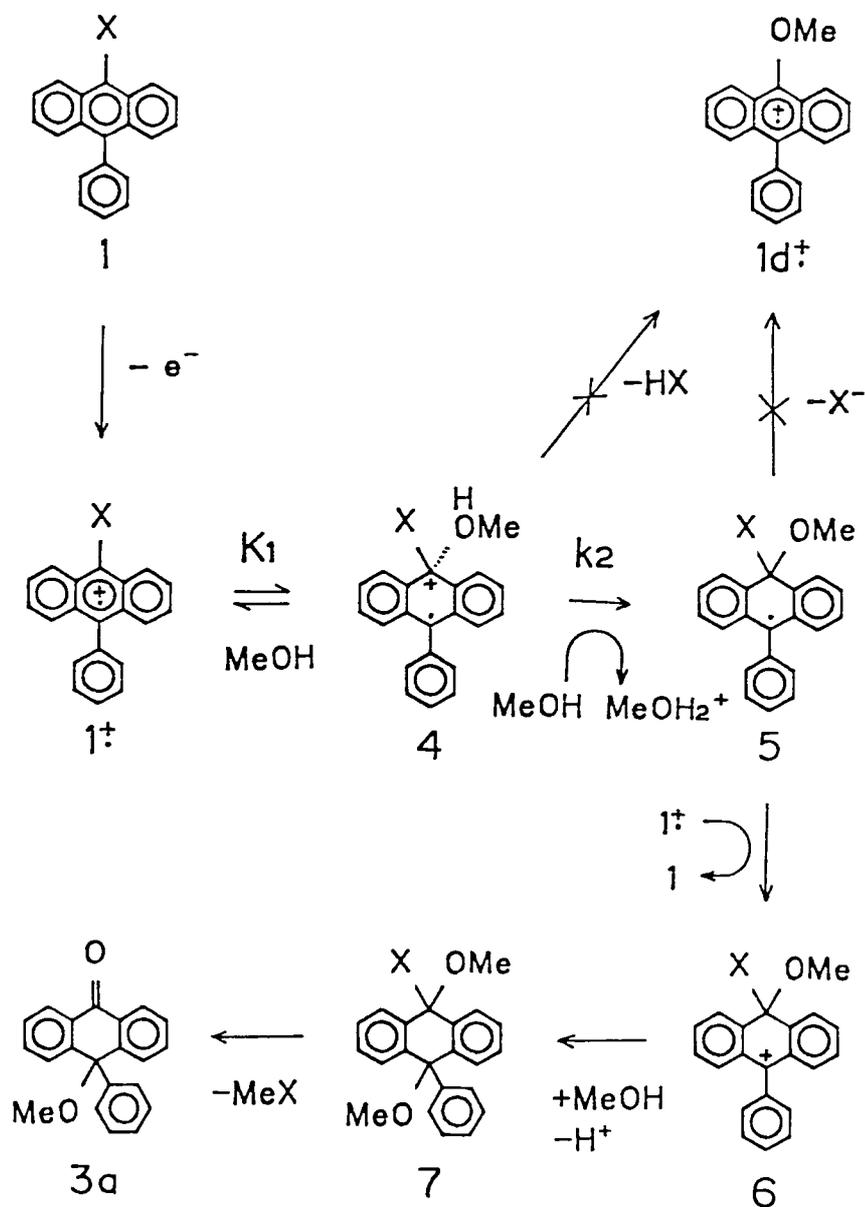


3 a: R=CH₃

b: R=H

DPA⁺ の反応との類似性や、生成物分析、時間分解吸収スペクトル測定の結果から、XPA⁺ とメタノールとの反応に関しては Scheme 1 に示す反応機構が考えられる。

反応の初期過程で、中間体 4 を生成する過程が平衡であり、さらにもう 1 分子のメタノールによってプロトンが脱離し 5 を生成する過程が律速段階であるとする、実験の結果得られた XPA⁺ に対して 1 次、メタノールに対して 2 次という微分速度式が説明できる。今回対象としたすべての置換基は脱離性の置換基であるが、得られた反応速度の序列 ($\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{Br}$) は、律速段階は脱離過程にあるのではなく付加過程にあることを明示している。



Scheme 1

MeOPA $^{\bullet+}$ とメタノールとの反応速度が遅いにも係わらず時間分解吸収スペクトル測定では MeOPA $^{\bullet+}$ が検出されなかったことから、4 から HX が脱離する可能性は除外できる。

律速段階の後の過程については、時間分解吸収スペクトルの測定で XPA の再生成が確認されたので、もう 1 分子の XPA $^{\bullet+}$ による酸化を経由して 7 を生成するのが最も確

かな反応経路であると推定できる。DPA⁺ では反応生成物として 7 (つまり 2) が単離されたが、今回対象とした脱離性置換基を持つ XPA⁺ では単離する過程で MeX が脱離し 3a が反応生成物として得られたものと考えられる。

この反応機構で 4 に定常状態近似を用いると、微分速度式は式 2 で与えられ、その反応速度 k は $2K_1k_2$ と算出できる。

3-4. 反応速度に及ぼす置換基の影響

すべての XPA⁺ で微分速度式は同一であり Scheme 1 に示す同様の反応機構が考えられるが、反応速度は図 3 にみられるように 9 位の置換基によって大きく変化した。

1.0 M の水、メタノールとの反応速度を表 3 にまとめる。

Table 3. Pseudo-first-order rate constants of XPA⁺'s with 1.0 M H₂O and MeOH.

X	k_{app}/s^{-1} a)	
	H ₂ O	MeOH
Ph	0.054 ₆ ^{b)}	0.058 ₇ ^{b)}
Br	0.88 ₂	1.9 ₅
MeO	0.96 ₀	2.3 ₆
Cl	1.2 ₉	2.7 ₃
Ac	6.6 ₇	34.3
NO ₂	35.2	66.5

a) Determined by the pseudo-first-order analysis for the decay curves. Numerical data are average values of four runs.

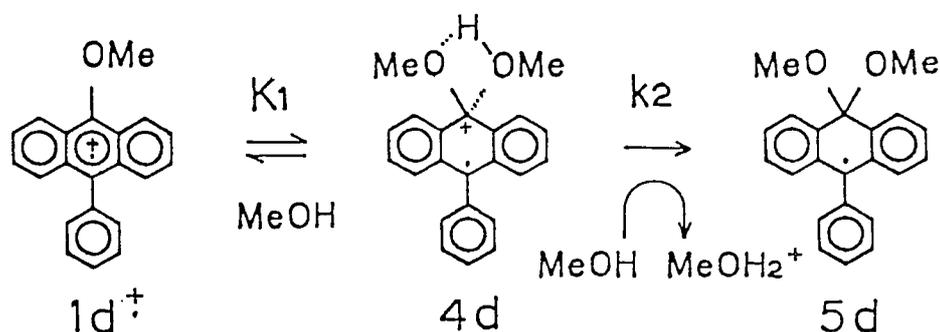
b) Values from Ref.9.

XPA⁺ の電気化学的および分光化学的性質とは異なり、反応速度は、表1 や表2 の HOMO のエネルギー準位 (=酸化還元電位) や 9 位の π 電子密度などとの特別な相関関係はみられなかった。今回対象とした系で得られた反応速度の序列を説明するためには、それ以外の寄与を考える必要がある。

まず DPA⁺ の反応速度が他の XPA⁺ に比べて著しく遅いことから、反応部位のフェニル基がアントラセンカチオンラジカルを非常に安定化していることがわかる。これは、フェニル基の立体効果により求核試薬の攻撃が阻害される影響と、電子の非局在化により DPA⁺ から 5 への構造変化がおこりにくくなる影響によるものと考えられる。

また置換基 X が脱離基である XPA⁺ に関しては、その反応速度の順序を説明するためには、置換基によって誘起される反応部位の 9 位の全電子状態の変化を考慮しなければならない。ここで対象とした5つの置換基は3種のグループに分けられる。すなわち、(A) 電子吸引基 NO₂, AC, (B) 電子供与基 MeO, (C) ハロゲン Br, Cl である。C は電子的には A と B の中間である。電子吸引基は反応部位の 9 位の電子密度を減少させるのに対して、電子供与基は電子密度を増大させる。Scheme 1 に示した反応機構をもとにして考えると、反応部位の 9 位の電子密度が減少すると中間体 4 はより生成しやすくなる。さらに反応部位での電子密度の減少は 4 からのプロトンの脱離を促進し k₂ を増加させる。その結果、電子吸引基を持つ XPA⁺ の反応速度は供与性基を置換基として持つものに比べてかなり速くなる。これは、A の反応速度が B, C に比べて大きいという測定結果と一致する。

しかし、B と C の反応速度の大きさは同程度であった。この結果を解釈するためには、中間体 4 での Scheme 2 に示す分子内プロトン移動を考慮しなければならない。この影響により 4d は安定化され、4d から 1d⁺ へ戻る反応速度は遅くなる結果 K_1 は増大し、その一方、プロトン移動過程の k_2 の値はこの影響によってそれほど変化しないものと考えられる。そのため、MeOPA⁺ の場合の反応速度は本来の値より加速され、C と同程度の値が得られたものと推定できる。



Scheme 2

今回対象とした反応系では、反応速度の序列は、以上のように反応機構に基づいて個々の状況を考慮して説明できた。多環芳香族炭化水素カチオンラジカルの反応性は、従来、単純 Huckel 法を用いた分子軌道計算によりフロンティア軌道のエネルギーで説明されている [18] が、ここで得られたアントラセン誘導体カチオンラジカルと求核試薬の反応における結果は、フロンティアエネルギー相互作用だけではなく、置換基によってもたらされるイオンとしての電荷の偏りの影響、すなわちクーロン相互作用が反応性を決定する重要な要因であることを示している。King らは、反応生成物分析により異なる多環芳香族炭化水素カチオンラジカルとフッ素イオンとの反応の有無

を調べ反応がクーロン相互作用で進行するものと推定した [17]。本研究では、その影響が反応速度の違いとして明らかに観測された。このように、クーロン相互作用で表されるようなイオンとしての性質も芳香族カチオンラジカルの反応性を決定する重要な要因になっているものと考えられる。

4. 結論

非常に安定なカチオンラジカルとして知られている DPA^{•+} に関しては、水およびメタノールとの反応においてその安定性がほかの XPA^{•+} に比べて著しく遅い反応速度として観測された。

不安定なアントラセン誘導体カチオンラジカルの反応機構については、今までに 9-置換アントラセンカチオンラジカル [6, 18] や 9,10-ジハロゲノアントラセンカチオンラジカル [19] の反応機構が電解生成物分析により推測されてきたが、この研究によって初めて反応速度論的な系統的研究が行われ、一連の誘導体カチオンラジカルでの置換基による反応性の違いが明らかになった。すなわち、反応機構は同一であったが反応速度は置換基の種類に応じて大きく変化した。この結果は置換基によってもたらされるクーロン相互作用の影響が芳香族カチオンラジカルの反応性を大きく支配する要因になっていることを示している。

また、この研究の結果から、9-フェニルアントラセンカチオンラジカル (9PA^{•+}) とメタノールとの反応に関する情報も得られる。過去の研究では、メタノールを含んだアセトニトリル中での 9PA の電解酸化 [20] および化学酸化 [21] の結果、3a が生

成することが報告されており、その反応過程では MeOPA[•] が中間体として生成することが推定されている。本法を用いて 9PA[•] とメタノールとの反応解析を試みたところ、その反応は非常に速く (1.0 M のメタノールとの反応で < 20 ms)、また吸収スペクトルの測定では MeOPA[•] は観測されなかった。今回の実験で得られた MeOPA[•] とメタノールとの反応速度の値は 9PA[•] とメタノールとの反応に比べてかなり遅いため、MeOPA[•] が生成しないという観測結果は 9PA[•] の反応が MeOPA[•] を経由しないことを意味している。これについての詳細な反応機構についても本法で解明できるものと期待できる。

5. 参考文献

1. G. C. Grant, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 24 (1970) 11.
2. H. N. Blount, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 27 (1970) 464.
3. R. E. Sioda, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2322.
4. H. N. Blount, *J. Electroanal. Chem.*, 42 (1973) 271.
5. J. F. Evans, H. N. Blount, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 516; *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1011; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4149.
6. O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta. Chim. Scand. B*, 36 (1982) 519.
7. C. S. Creason, J. Wheeler, R. F. Nelson, *J. Org. Chem.*, 37 (1971) 4440 and references therein.

8. J.F.Ambrose, L.L.Carpenter, R.F.Nelson, J.Electrochem.Soc., 122 (1975) 876.
9. M.Oyama, K.Nozaki, H.Hatano, S.Okazaki, Bull.Chem.Soc.Jpn., 63 (1990) 33
10. H.O.House, D.G.Koepsell, W.J.Campbell, J.Org.Chem., 37 (1972) 1003.
11. D.Mosnain, D.C.Nonhebel, J.A.Russell, Tetrahedron 25 (1969) 3485.
12. R.G.Bacon, S.C.Rennison, J.Chem.Soc. (C) (1969) 312.
13. C.Merritt Jr., C.E.Braun, Org.Synth.IV, 8.
14. C.E.Braun, C.D.Cook, C.Merritt Jr., J.E.Rousseau, Org.Synth.IV, 711.
15. L.O.Wheeler, K.S.V.Santhanam, A.J.Bard, J.Phys.Chem., 70 (1966) 404.
16. L.Eberson, K.Nyberg, Acta.Chim.Scand.B., 32 (1982) 235.
17. F.P.King, R.F.O'Malley, J.Org.Chem., 49 (1984) 2803.
18. J.F.Carpenter, L.H.Ekes, F.P.King, H.A.Mariani, M.Mirza Zadeh, R.F.O'Malley, V.D.Roman, J.Electrochem.Soc., 130 (1983) 2170.
19. V.D.Parker, Acta.Chim.Scand., 24 (1970) 2775.
20. V.D.Parker, Acta.Chim.Scand., 24 (1970) 3171.
21. J.M.Mancilla, D.C.Nonhebel, J.A.Russell, Tetrahedron 31 (1975) 3097.

第2部 カラム電解連続フロー法による電解活性種の共鳴ラマンスペクトル測定

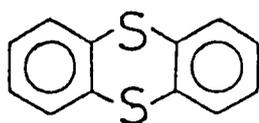
第4章 チアントレンカチオンラジカルの共鳴ラマンスペクトル測定

1. 緒言

ラマン分光法は、振動構造を反映した情報を与えるために、電解活性種の構造を解析するうえで強力な測定手段のひとつである。振動スペクトルの解析によって、電気化学的に生じた活性種の溶液内での存在状態や中性分子と酸化還元状態間での構造変化などをピークのシフトから知ることができるものと期待できる。特に、物質が吸収を持つ波長で励起した場合に期待できる共鳴ラマン効果による強度の増大を利用すると、通常電気化学で対象とするような mM 程度溶液でも測定が可能となる。

本章では、カラム電極を用いた連続フロー電解法により共鳴ラマン測定を行うための基礎検討として、市販のラマン分光器のセル室内に設置して測定可能な電解フローセルを作製し、アセトニトリル中で安定に存在するチアントレン (TH; 1) カチオンラジカル (TH^{•+}) を対象として共鳴ラマンスペクトル測定法に関する検討を行った。

共鳴ラマン測定では、基質が吸収を持つ波長領域で励起を行うために、濃度が増加するにしたがって基質による励起光および散乱光の吸収も増加する。そのため、基質



1

の濃度は必ずしも高濃度であればよいわけではなく、最適濃度が存在する。また、励起のレーザー光による試料の熱吸収や分解を防ぐ必要がある。

カラム電解連続フロー法は、定電流電解法の場合、印加する電流量を変化させることにより生成する活性種の濃度を容易に制御できる点で、電解活性種の共鳴ラマン測定に非常に有効である。さらに、レーザー光による分解や熱吸収も、フロー系を用いることにより避けられる。それに加え、電気化学の分野で広く測定が行われる SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) では測定対象は電極に吸着した物質や電極近傍の物質に限られるのに対し、本法では電極から離れた溶液中でのフリーな状態での電解生成中間体の振動スペクトルに関する情報が得られるという特長がある。

本章では共鳴ラマン測定法について検討するとともに、得られたスペクトルから TH[•] と TH 構造の変化についても議論した。TH[•] の共鳴ラマンスペクトルだけでなく、中性の TH のラマンスペクトルについてもこれまでに報告例がないため、固体の TH のラマンスペクトルも測定し、類縁化合物のフェノチアジン、フェノキサジン、フェナジンカチオンラジカルについて Hester らによって測定された結果 [1,2] に基づいてそれぞれのラマンシフトの帰属を行った。最近 Jorgensen によって、分子軌道法を用いた理論計算から、TH[•] と TH 構造が類似していることが示されている [3] が、本

研究における共鳴ラマン測定の結果からも同様の結論が得られた。

2. 実験

2-1 装置および実験方法

ラマンスペクトルの測定には、励起光源としてアルゴンイオンレーザー（NEC, GLS 3300）を装備したラマン分光装置（JEOL JRS 400 D）を使用した。

図1 にラマン分光用電解セルの概略図を示す。ガラス管（外径 10 mm, 長さ 40 mm 内径 1 mm の二本の枝付き）、三方ジョイント、シリコン栓、テフロンチューブなどを用いて試作したものである。電解セルの部分は、電解隔膜となる多孔質ガラス隔膜管（内径 4 mm, 長さ 30 mm）に炭素繊維を充填して作用電極とし、白金線（d. 0.3 mm）で電気的接触をとった。対極としては、白金線（d. 0.2 mm）を隔膜管の外側に螺旋状に巻いて使用した。定電流電解は東方技研 2020 型ガルバノスタットを用いて行った。

基質と支持塩を含んだアセトニトリル溶液は、ペリスタポンプによって、一定速度で電解セルに送られる。溶媒としてアセトニトリルを選んだ理由は、カチオンラジカルがその中で比較的安定に存在することに加えて、溶媒自身のラマンピークが他の溶媒に比べて少ないからである。また支持塩としては過塩素酸テトラエチルアンモニウム（TEAP）を使用した。

電解セルに送られた溶液は隔膜管内で酸化された後、テフロンチューブを通してガ

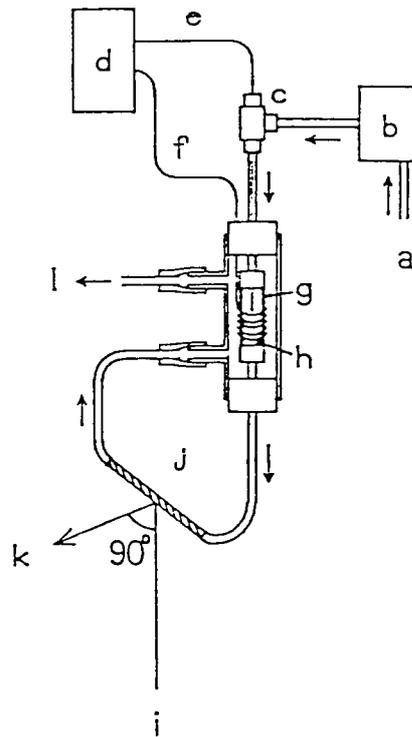


図1 ラマン分光測定用フロー電解セルの概略図

- (a) 溶液だめ, (b) ペリスタポンプ, (c) T型ジョイント,
 (d) ガルバノスタット, (e) 白金線 (作用極), (f) 白金線 (対極),
 (g) 多孔質ガラス隔膜管, (h) 炭素繊維電極, (i) 励起レーザー光,
 (j) キャピラリーセル, (k) 検出器へ, (l) ドレイン

ラスキャピラリーへと送られ、そこでラマンスペクトルが測定される。キャピラリーは、融点測定用の外径 2 mm のものを使用した。ラマン分光器の試料室にキャピラリーを水平に固定してキャピラリーの下方からレーザー光を照射し、散乱光を 90° 方向から集光した。一定電流で酸化されたカチオンラジカルの溶液は、一定速度で流れているために、キャピラリー中ではその濃度は定常状態に保たれる。測定後の溶液はキャピラリーから隔膜管の外側へと送られ、対極液として働き流出する。このように、試料溶液を流して対極液として用いると、対極の劣化を防ぐとともに、対極生成物による汚染を防ぐことができる。

この方法では、流速と電流量を変化させることにより、生成するカチオンラジカルの量を容易に変え得るだけでなく、その濃度を理論式より算出できるという大きな特長がある。すなわち、流速を v_f (ml/min), 加えた電流量を i (mA) とすると濃度 c (mM) はファラデー則より式1で算出できる。

$$C = 0.62 i / v_f \quad (1)$$

本研究では TH^\bullet は非常に安定であるために、流速は 2.0 ml/min 以下で測定したが、対象によっては電流とともに流速を変化させて測定することも可能である。

2-2. 試薬

チアントレン（東京化成特級試薬）は、購入後そのまま用いた。アセトニトリル、TEAP については、第1部と同様である。試料溶液は、TH 2.5 mM, TEAP 0.05 M のアセトニトリル溶液を用いた。

3. 結果と考察

3-1 TH^\bullet の共鳴ラマンスペクトル測定

図2に TH^\bullet の吸収スペクトルを示す。図中の矢印は励起に使用したアルゴンイオンレーザーの波長である。中性の TH は 457.9 ~ 514.5 nm の範囲に吸収を持たないため、このような低濃度 (2.5 mM) では共鳴ラマン効果は期待できない。そのため、どの励起波長でも、電流を流さない場合に得られたスペクトルは図3aに示す溶媒のアセ

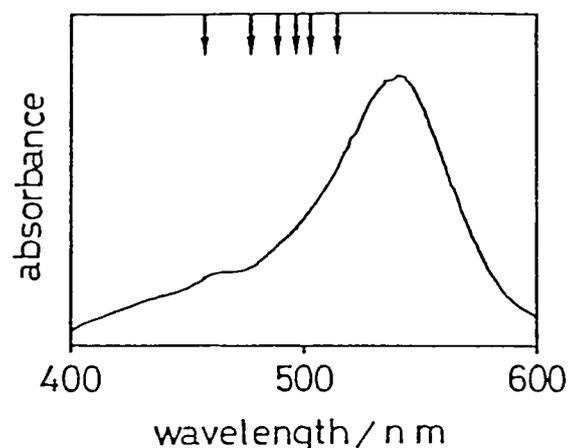


図2 TH⁺ の吸収スペクトル
矢印は励起波長を示す

トニトリルのラマンスペクトルであった。しかし、電流を加えて酸化すると、溶媒以外の多くのラマンピークが強い強度で得られた（図3b-g）。これらのピークは、TH⁺の共鳴ラマンピークであると考えられる。

励起波長による TH⁺ の共鳴ラマンスペクトルの強度変化を図3b-g に示す。電流量と流速は一定であるから測定点での TH⁺ の濃度は全て一定であり、また光学セルの配置も一定条件下で測定を行っている。そのため、より共鳴条件に近い長波長側での測定が TH⁺ の共鳴ラマン測定には有効であることがわかる。

ラマン強度は、ラマンピークの絶対波数の4乗および励起レーザー光の強度に比例し、さらに共鳴ラマンの場合は、基質の吸収によって励起光および散乱光が吸収される。この実験では、励起光強度は発振波長により異なるので、アセトニトリルの 920 cm^{-1} のラマンピークを用いて各ピーク強度を規格化し、吸収スペクトルを参照して光の吸収による損失を補正して各ピークの相対強度を算出した。図4 におもな TH⁺ の共

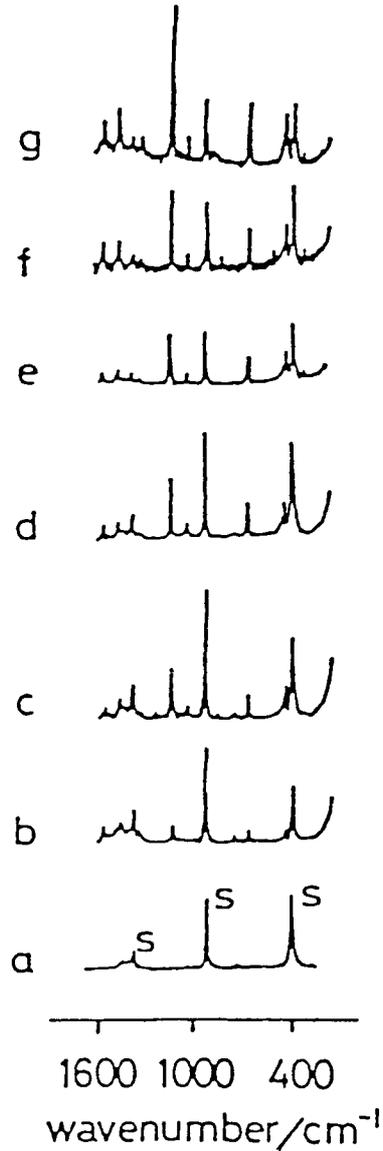


図3 電流を流さない場合のラマンスペクトル (a) と TH^+ の共鳴ラマンスペクトル (b-g)

励起波長: (b) 457.9, (c) 476.5, (d) 488.0, (e) 496.5, (f) 501.7, (g) 514.5 nm. 電解電流: 1.5 mA. 流速: 1.1 ml/min.
S は溶媒のラマンバンド

鳴ラマンピーク強度の励起波長依存性を示す。このように全てのラマンピークの相対強度は励起波長に依存しており、 TH^+ の吸収スペクトルと同様のプロフィールを示した。このことは、得られたラマンピークが TH^+ の共鳴ラマンピークであることを裏付けるものである。

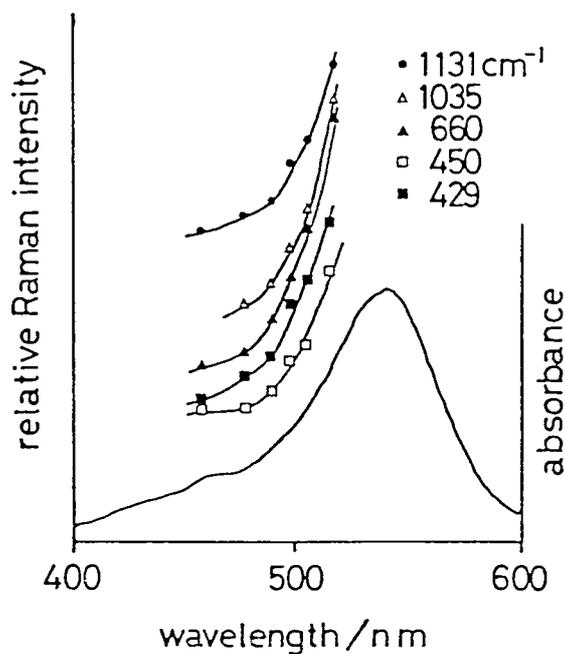


図4 TH⁺ のおもな共鳴ラマンバンドの励起波長依存性
 相対強度はアセトニトリルの 920 cm⁻¹ のラマンバンドで規格化した値

3-2. TH⁺ 濃度の制御

TH⁺ の濃度の影響を調べるために電流量および流速を種々変化させ、TH⁺ の共鳴ラマンスペクトルの測定を行った。表1 に、920 cm⁻¹ のアセトニトリルのラマンピークにより規格化した TH⁺ の共鳴ラマンピークの相対強度を示す。表中の濃度は、式1 より計算したものである。共鳴ラマンピークの強度は TH⁺ の濃度に依存していることがわかる。

しかし、共鳴ラマンの場合、高濃度になると散乱光も吸収されるので、必ずしも高濃度の方が測定に適しているという訳ではない。図5 は、アセトニトリルのラマンピーク (381 cm⁻¹, a) と TH⁺ の共鳴ラマンピーク (429 cm⁻¹, b) を、流速一定で電流

Table 1. Relative Raman Intensities of TH⁺ under Various Applied Currents and Flow Rates

Current mA	Flow rate ml min ⁻¹	[TH ⁺] mM	Relative intensity					
			Raman sifts of TH ⁺ /cm ⁻¹					
			429	450	660	1035	1136	920(AN)
0.5	1.1	0.28	9	6	11	7	33	100
1.0	1.1	0.57	15	7	21	10	51	100
1.5	1.1	0.85	42	24	41	20	99	100
2.0	1.1	1.13	58	31	62	35	146	100
1.0	0.66	0.94	24	11	25	18	74	100
1.0	2.5	0.25	7	4	7	4	23	100

Excitation wavelength: 497.5 nm.

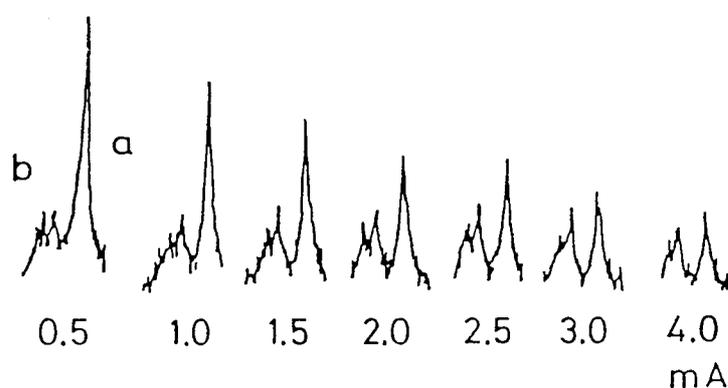


図5 電解電流値によるアセトニトリルのラマンピーク (381 cm⁻¹, a) と TH⁺ の共鳴ラマンピーク (429 cm⁻¹, b) の強度変化
流速: 1.7 ml/min. 励起波長: 514.5 nm.

量を変えて測定したものである。もし、TH⁺ による吸収がないと仮定すると、溶媒のピークは一定強度であり、TH⁺ のピーク強度は増加するはずである。しかし実際には、電流を増加すると TH⁺ の濃度が増加してそれによる吸収も増加するために、両方のピークとも強度が減少している。4.0 mA の場合、TH⁺ による吸収が大きいため、両

方のピークの絶対強度はかなり小さい。そのため、強度の点では、4.0 mA よりも 2.5 mA ないしは 3.0 mA で測定した方がよいことがわかる。本法では共鳴ラマン測定において重要となる濃度の最適化が、このように電解電流量や流速を変化するだけで容易に行えるという利点がある。

3-3. TH^{•+} の共鳴ラマンシフトと TH のラマンシフトの比較

このようにして、TH^{•+} の溶液中での共鳴ラマンスペクトルが測定できた。図6 にそのスペクトルと固体の TH のラマンスペクトルとの比較を示す。固体の TH のラマンスペクトルは、キャピラリーに TH 粉体をつめて測定した。

振動モードの帰属は、類似の構造を持った分子のラマンスペクトルを参考にして行った。参考にした分子は、特にフェノチアジン [4]、フェノチアジンカチオンラジカル [1]、5,10-ジヒドロフェナジンカチオンラジカル [2] である。帰属の結果を表2 に示す。

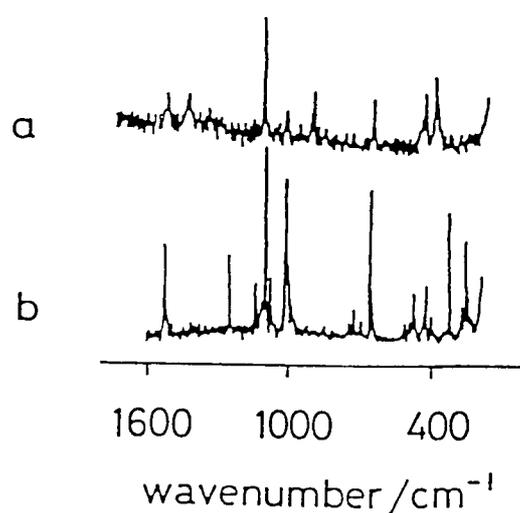


図6 TH^{•+} の共鳴ラマンスペクトル (a) と固体の TH のラマンスペクトル (b)

Table 2. Raman Shifts of TH and TH⁺

TH ^{a)}	TH ^{+·b)}	Assignment
1560 s	1560 m	Ring C-C stretching
	1468 w	Ring C-C stretching
	1329 w	Ring C-C stretching
1280 s		
1160 m		
1138 w		
1118 s	1136 vs	Ring C-S-C stretching
1100 m		
1034 s	1035 m	C-H in-plane bending
1021 s		
1007 m		
	875 w	
759 w		
737 m		
704 w		
662 s	660 s	C-S stretching
516 w		
491 w		
479 m		
469 m	450 m	C-C-C in-plane skeletal deformation
428 w		
419 m	429 s	C-S-C skeletal deformation
399 w		
314 s		

Numerical data denote wavenumbers of Raman shifts (cm⁻¹). a) Solid state. b) AN solution.

Key: s=strong, v=very, m=medium, w=weak.

この実験では、TH⁺の共鳴ラマンスペクトルとして、9個のピークのみ観測された。

これは、自己吸収のため強度の弱いピークは観測されず、共鳴効果により強く増大されたバンドのみ測定されたものと考えられる。

ところで、THとTH⁺の構造の変化について、最も問題となるのは、その二面角(図7の θ)である。THの構造に関しては多くの研究が行われており、X線回折や電子線回折により、その構造は対称性がC_{2v}のシウ曲構造(folded structure)であり、二面角が130°であることが示されている[5,6]。

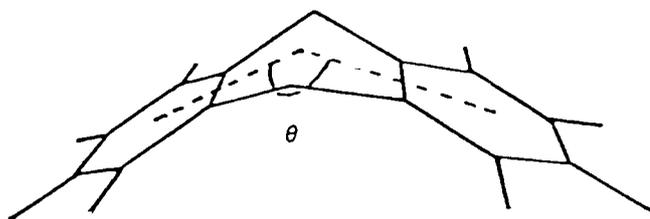


図7 TH^{•+} の構造。 θ : 二面角

一方、TH^{•+} の構造に関しては、最近 *ab initio* 分子軌道法によって議論され、カチオンラジカルの状態でも中性の TH の構造と類似した構造であることが報告されている [3]。

TH 類縁化合物のフェノチアジン誘導体については、Hester らが親分子とカチオンラジカルのラマンスペクトルを比較することにより構造の変化について議論している [1]。例えばフェノチアジンの場合、カチオンラジカルになると、二面角は大きく変化するが、その変化は、C-S-C および C-N-C 骨格変格振動のラマンバンドの大きなシフトに現れているとしている (C-N-C の場合 343 cm^{-1} から 471 cm^{-1} ヘシフトしている)。本研究においては、TH と TH^{•+} の C-S-C 骨格変格振動バンドは、それぞれ 419 cm^{-1} と 429 cm^{-1} に帰属できたが、この変化値はフェノチアジンの場合に比べるとかなり小さい。それゆえに、分子軌道法で示されたのと同様に TH^{•+} の二面角は TH とほとんど等しく、その構造は類似しているものと考えられる。

4. 結論

このように、安定なチアントレンカチオンラジカルの共鳴ラマンスペクトルを、カラム電解フロー法によって容易に測定できた。この方法の大きな特徴は、従来の電気化学的ラマン測定では困難であった活性種の濃度制御を行って最適濃度条件下で測定が可能なことである。また、構造に関しても、TH⁺ と TH の二面角の角度の類似性について過去の研究例を参照して解析できた。このことから、本法が電解生成種の反応解析に有効であるものと考えられる。

5. 参考文献

1. R.E.Hester, K.P.J.Williams, J.Chem.Soc.,Parkin Trans.2, (1982) 852
2. R.E.Hester, K.P.J.Williams, J.Raman Spectrosc., 13 (1982) 91
3. K.A.Jorgensen, Tetrahedron 42 (1986) 3707
4. B.Kure, M.D.Morris, Talanta 23 (1976) 398
5. K.L.Gallaher, S.H.Bauer, J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, (1975) 1973
6. I.Rowe, B.Poss, Acta.Cryst., 11 (1958) 372

第5章 ジメチルジフェニルベンジジンの電極酸化反応過程で生成するカチオン

ラジカルとダイカチオンの共鳴ラマンスペクトルおよび吸収スペクトルの 選択的測定

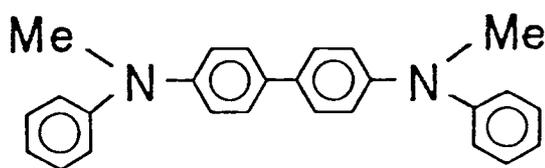
1 緒言

前章で示したように、連続フロー電解法を共鳴ラマン法に適用すると、均一溶液内で測定が行えることに加え、電解条件や流速を制御することで生成種の濃度を容易に最適化でき、さらにレーザー光による分解や熱吸収を避けることができるなどの利点がある。本章では、電解活性種の共鳴ラマンスペクトル測定を目的として、多機能電気化学一分光測定システムを開発した。

このシステムでは、一定流速で流れる溶液に対してカラム電解法により迅速電解を行ったのち、わずか約 5 μl のデッドボリュームで直結した光学セルでラマン測定を行う。また、ラマン散乱光はイメージインテンスファイヤー増感マルチチャンネルフォトダイオードアレー検出器で検出するため、フォトンカウンティング検出に比べて非常に短時間で測定が可能である。使用した分光系では、1 素子当り 0.7 cm^{-1} 以下の高分解能であり、かつ高感度の検出が行えるために最小 25 ms 間隔で時間分解ラマン測定が可能となった。さらに、同一条件下での電解溶液に対する吸収スペクトルを光ファイバーの接続を換えるだけで容易に測定できる。吸収スペクトルの測定は、吸

収を持つ波長で励起を行うという共鳴ラマン分光法の性格上、非常に有効である。

この多機能電気化学-分光測定装置を用いて、ジメチルジフェニルベンジジン (MPB;1) の電極酸化反応過程で生成する異なった電荷を持つ電解生成種の吸収スペクトルと共鳴ラマンスペクトルを選択的に測定した。ベンジジン類は一般に酸化過程でカチオンラジカルとダイカチオンを生成することが知られているが、MPB の電気化学的挙動については解明されていない。本研究では、フロー一定電位電解法で MPB のアセトニトリル溶液を電解酸化して、サイクリックボルタモグラムに対応するカラム電極での電位電流曲線を測定し、カチオンラジカルとダイカチオンの吸収スペクトル、さらには共鳴ラマンスペクトルの選択的測定を可能にした。ラマンシフトについては類縁化合物に対して Hester らが帰属した結果 [1] に基づいて解釈し、構造的知見を得た。



1

2. 実験

2-1. 装置と方法

図1 にカラム電解セルと光学セルの断面図を示す。電解セルの部分は、第1章で述

べたものと同一の構成で規格化されており、双方の測定に使用できる。連続フロー法の測定では、試料溶液 (S) はエアードンパー付きペリスタポンプ (ミツミサイエンス SJ-1210) により一定流速で電解カラムへと送られ、そこを通過する間に定量的に電解される。

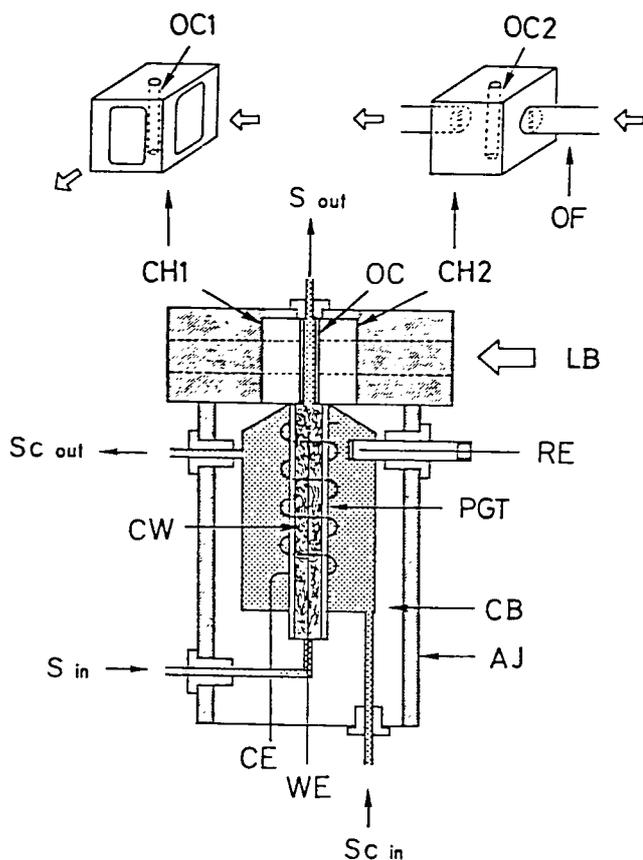


図1 カラム電解連続フローセルと光学フローセルの断面図

CW: 炭素繊維作用電極, PGT: 多孔質ガラス管, WE: CWへの白金リード線
 CE: 対極白金線, RE: Pt/(I₃⁻, I⁻)参照電極, S: 試料溶液, Sc: 対極液
 AJ: アルミニウム, CB: セル本体 (ダイフロン), LB: 入射光,
 OC: 光学セル, CH: セルホルダー (マコール)
 OC1, CH1: 共鳴ラマン測定用, OC2, CH2: 吸収スペクトル測定用
 OF: 光ファイバー

電解セルで電解された溶液は、ラマン測定の場合にはラマン測光用キャピラリーセル (OC1: 内径 1.2 mm, 長さ 10 mm) へと送られる。電解セルの出口にキャピラリー

セルを直結することでデッドボリュームは約 $5 \mu\text{l}$ と極力小さくした。

図2a にラマン測定の場合の装置および光学配置を示す。ラマン光を励起するレーザー光は、シリンドリカルレンズ (CL; 焦点距離 80 mm) で集光されキャピラリーセルへと照射する。ラマン散乱光は励起光に対し 90 度方向から集光される。集光は、分光器の F 値と一致させるために 2 枚のレンズ (L1; 焦点距離 35 mm, L2; 焦点距離 170 mm) を用いて行った。微弱な散乱光測定において大きな妨害となるキャピラリー

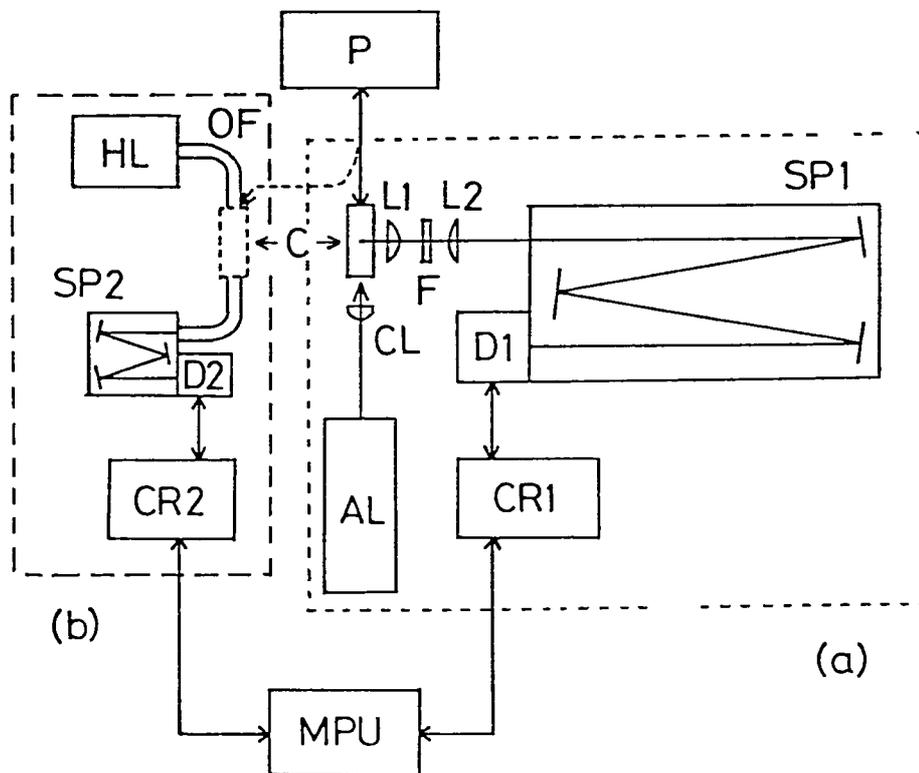


図2 フロー電解分光測光システムの概略図

(a) ラマンスペクトル測定用, (b) 吸収スペクトル測定用

C: 電解セルおよび光学セル (詳細は図1 参照), P: ポテンシostat
 AL: アルゴンレーザー, CL: シリンドリカルレンズ, L1: レンズ (焦点距離 35 mm), L2: レンズ (焦点距離 170 mm), F: シャープカットフィルター,
 MPU: マイクロコンピュータ, OF: 光ファイバー, HL: ハロゲンランプ
 SP: 分光器, D1: イメージインテンシファイアー増感 MCPD, D2: MCPD
 CR: コントローラー

表面でのレーザーの乱反射やレーリ散乱光は、分光器へ入射する前に特定波長以下を遮光するシャープカットフィルター（F; フジフィルム SCシリーズ, 488.0 nm 励起には SC-50, 514.5 nm 励起には SC-52, 647.1 nm 励起には SC-66 を使用）を光路中に置き遮った。ラマン測定には USP-517 分光器（SP1; ユニソク社製）を使用した。これはツェルニター型（Zernike）のポリクロメーターであり、有効面積 102 x 102 mm, 刻線数 1800 本/mm、ブレイズ波長 500 nm の回折格子を回折素子として備えている。焦点距離は 800 mm であるから、分光器の F 値は 7.8。検出器の受光面でのスペクトルの逆線分散度は 0.67 nm/mm である。イメージインテンシファイアー（浜松フォトンクス社製、V-3347U）の 25 mm の受光面には、分光された 16.7 nm 幅の光が照射し増幅され、マルチチャンネルフォトダイオードアレー検出器（MCPD; 2.5 mm x 25 mm, 1024チャンネル）で検出される。1回のラマン測定で測光する波数範囲は、中心波長 500 nm では約 670 cm^{-1} であり、MCPD の 1 素子あたり 0.67 cm^{-1} の分解能となる。測定の際にはサーマルノイズをできるだけ抑えるために、サーモモジュールで MCPD を室温 - 30 °C 程度に冷却し測定した。分光器の駆動、データの取り込みなどはマイクロコンピュータ（NEC 9801 VM）で制御した。本章の実験では、励起光源はアルゴンイオンレーザー（NEC, GLS 3250）を用い、488.0 nm と 514.5 nm の発振線を共鳴ラマンの励起に使用した。測定したラマンシフトの値は、同じ測光系でインデンのラマンスペクトルを測定し補正した。

図 2b に可視吸収スペクトル測定の場合の装置の配置を示す。ハロゲンランプ（100 W）からの光は光ファイバーを通じてレンズで集光されたのちに石英セル（OC2, 内径

2 mm, 長さ 10 mm) に対して垂直に照射する (図 1)。透過光は反対側のレンズで集光されたのち光ファイバーを通して分光器へ入射する。この測定に用いた分光器は USP-501 分光器 (焦点距離 200 mm, 回折格子 300本/mm) であり、検出にはマルチチャンネルフォトダイオードアレー検出器 (2.5 x 25 mm, 512チャンネル) を用いた。この測光系では、測定波長範囲は 400 nm であった。

2-2. 試薬

アセトニトリルと支持電解質の TEAP は、既報 [4] と同様の方法で精製し使用した。試料溶液の支持電解質濃度は 0.1 M である。N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルベンジン は、Wieland の方法 [3] により、N-メチル-N-フェニルアニリンから合成し、トルエンから再結晶した。TCNQ (Aldrich) は購入後そのまま使用した。

3. 結果と考察

3-1. 定電位フロー電解法における電解効率

まず、第 1 章でストップフロー法における電解効率測定の際に対象としたアセトニトリル中の TCNQ⁻ の TCNQ への酸化反応系で、定電位フロー電解における電解効率を測定した。

図 3 に、電極電位を -0.2 V から +0.2 V にステップした場合の、電解効率の TCNQ⁻ 濃度および流速に対する変化を示す。この図からわかるように、0.22 mM とい

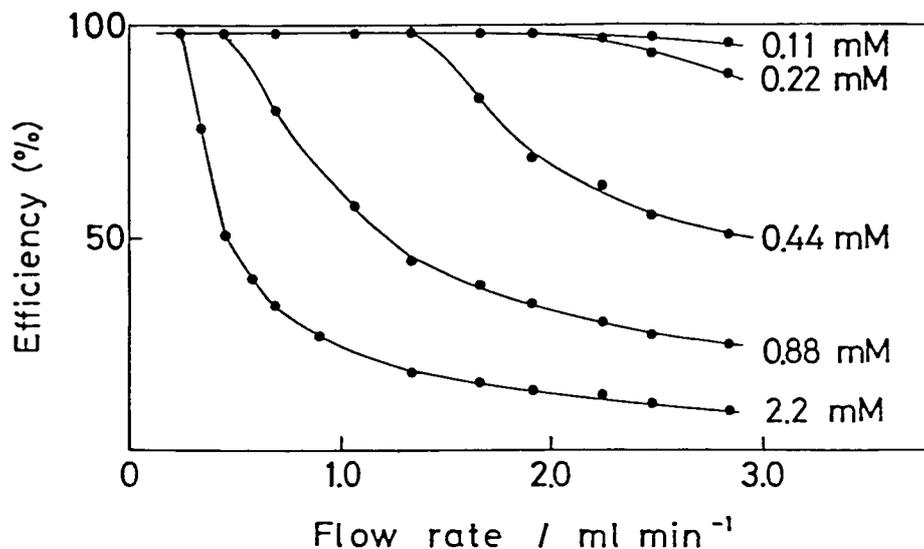


図3 定電位連続フロー電解における電解効率

+ 0.2 V の電位でフロー電解したときの TCNQ⁻ の 647nm の吸光度の減少から算出

う低濃度の TCNQ⁻ の溶液に対しては流速 2.3 ml/min まで定量的電解が可能であった。

TCNQ⁻ の濃度増加に伴い、定量的に電解を行うためには流速を低下させる必要があっ

た。しかし、2.2 mM と高濃度であっても、流速を 0.35 ml/min にすると定量的に電

解することが可能であった。

3-2. MPB の定電位フロー電解

図4 に、アセトニトリル中での MPB のサイクリックボルタモグラムを示す。1 電子酸化還元を示す 2 組の可逆な酸化還元波が観測された。酸化還元電位は、それぞれ 0.44 V と 0.58 V あった。最初の酸化ピークは MPB から MPB^{•+} への酸化、つぎのピークは MPB^{•+} から MPB²⁺ への酸化に対応する (式1)。

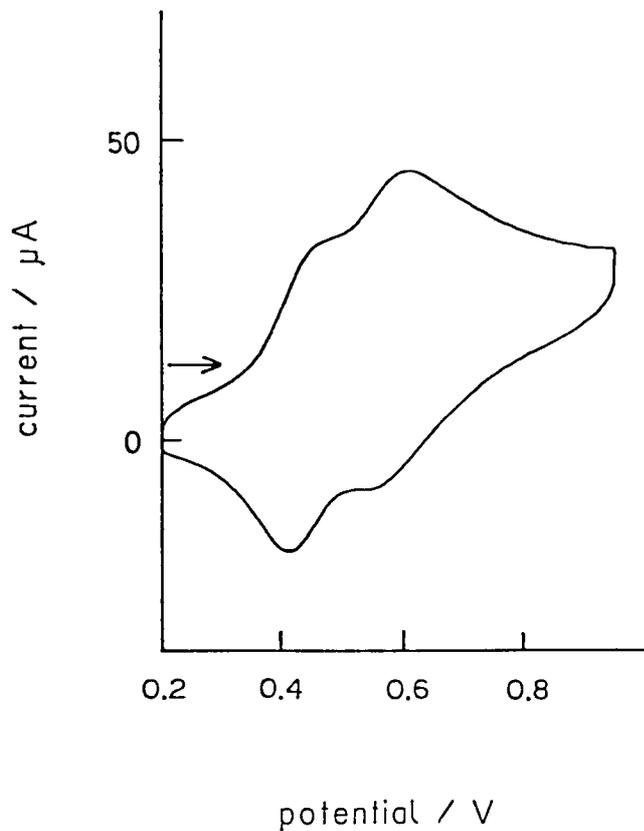


図4 MPB のサイクリックボルタモグラム

グラッシーカーボン電極 (径 3 mm) 掃引速度 0.1 V/s で測定
 電位 vs. I_3^- , I^- MPB 濃度: 0.1 mM



MPB のフロー一定電位電解酸化過程で電位を段階的に変化させた場合に、カラム電極で観測される電流-電位曲線を図5 に示す。酸化還元電位が接近しているため分離はあまりよくないが、図4 のサイクリックボルタモグラムに対応する2波が観測された。それぞれの酸化波に対応する電解電流は残余電流を差し引くとそれぞれ $83 \mu\text{A}$, $87 \mu\text{A}$ であった。

連続フローカラム電解の場合、瞬時に定量的電解が完了すると仮定すると、電解電流値 (I , μA) はファラデーの法則から、式2 で与えられる。

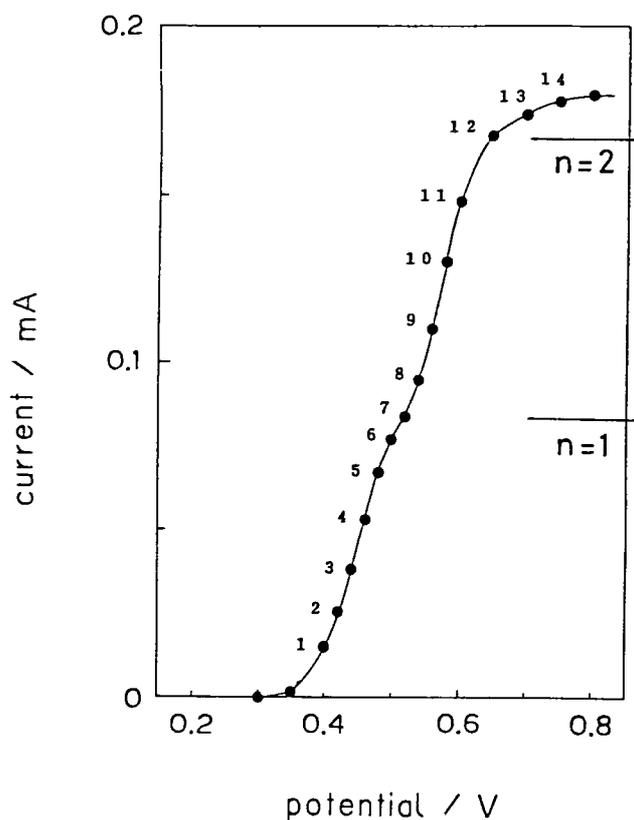


図5 MPB のフロー電解においてカラム電極で測定した電位電流曲線

MPB 濃度; 1.0×10^{-4} mM, 流速: 0.52 ml/min, 電位 vs. I_3^- , I^-
 図中の数字は図4 の各点に対応
 また、電子数に対応する電解電流の計算値を右側に記入

$$I = 1.608 n v C \quad (2)$$

C は基質の濃度 (mM) であり、n は電子数、v は流速 (ml/min) である。そのためこの方法では、電解生成種の濃度は消費された電荷量を測定しなくとも、カラム電極を流れる電流量を観測することで容易に算出することができる。

図5 は、MPB 1.0×10^{-4} M, 流速 0.52 ml/min で測定した結果であり、定量的に1電子酸化された場合の電解電流値は $84 \mu A$ と算出される。それぞれの酸化過程で観測された電解電流値は、この計算値とよく一致した。また 50 % の電解電流値を与え

る電位はそれぞれ 0.45 V と 0.59 V であった。これらの値も図4 のサイクリックポルタモグラムで得られた酸化還元電位とよい一致を示した。これらの結果から、このフロー定電位電解においても MPB は式 1 に従って酸化されていることがわかった。

ここでは定電位フロー電解についてのみ述べたが、前報 [4] で示したような定電流フロー電解法も、特に低誘電率の溶液などに対しては有効である。

3-3. MPB 電解酸化溶液の吸収スペクトル測定

図6 に MPB をフロー定電位電解酸化した後、光学セルで測定した吸収スペクトルの電位による変化を示す。各スペクトルを測定したときの印加電位は、図5 に示した電位電流曲線の各測定点に対応している。図6a にみられるように、図5 の1電子酸化に対応する電位領域では電位の増加に伴って 476 nm の吸収極大が増大した。一方、2電子目に対応する領域では、図6b に示すように 512 nm の吸収極大が増加するとともに図6a に見られた 440 nm のショルダーピークが減少した。図5 の電位電流曲線と併せて考えると、 $MPB^{\cdot+}$ と MPB^{2+} が 476 nm と 512 nm にそれぞれ吸収極大を持つことがわかる。また、電解は定量的に行なわれているため、 $MPB^{\cdot+}$ の 476 nm の吸収極大のモル吸光係数は $3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 MPB^{2+} の 512 nm のモル吸光係数は $2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と算出できた。

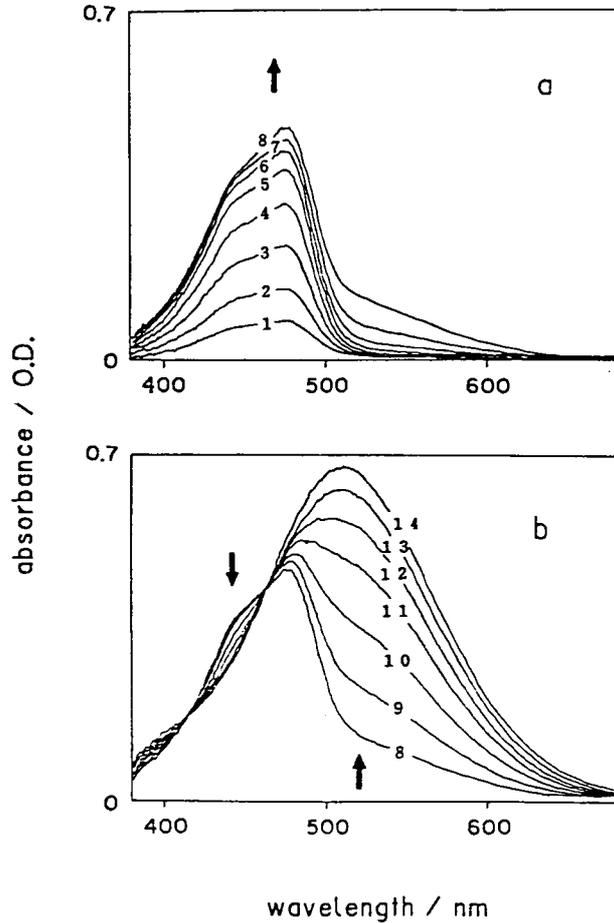


図6 異なる電位で酸化した MPB 溶液の吸収スペクトル

- (a) 図5 の 1 電子酸化過程の電位領域で測定した吸収スペクトル
 電解電位 1) 0.40, 2) 0.42, 3) 0.44, 4) 0.46, 5) 0.48,
 6) 0.50, 7) 0.52, 8) 0.54 V.
- (b) 図5 の 2 電子酸化過程の電位領域で測定した吸収スペクトル
 電解電位 8) 0.54, 9) 0.56, 10) 0.58, 11) 0.60, 12) 0.65,
 13) 0.70, 14) 0.75 V.

3-4. $MPB^{\cdot+}$ と MPB^{2+} の共鳴ラマンスペクトルの選択的測定

$MPB^{\cdot+}$ と MPB^{2+} はともに 500 nm 付近に吸収極大を持つため、アルゴンイオンレーザー励起により共鳴ラマン効果が期待できる。図7に定電位フロー電解法で生成した MPB 電解酸化溶液のラマンスペクトル測定結果を示す。電解電位は (a) 0.2 V, (b)

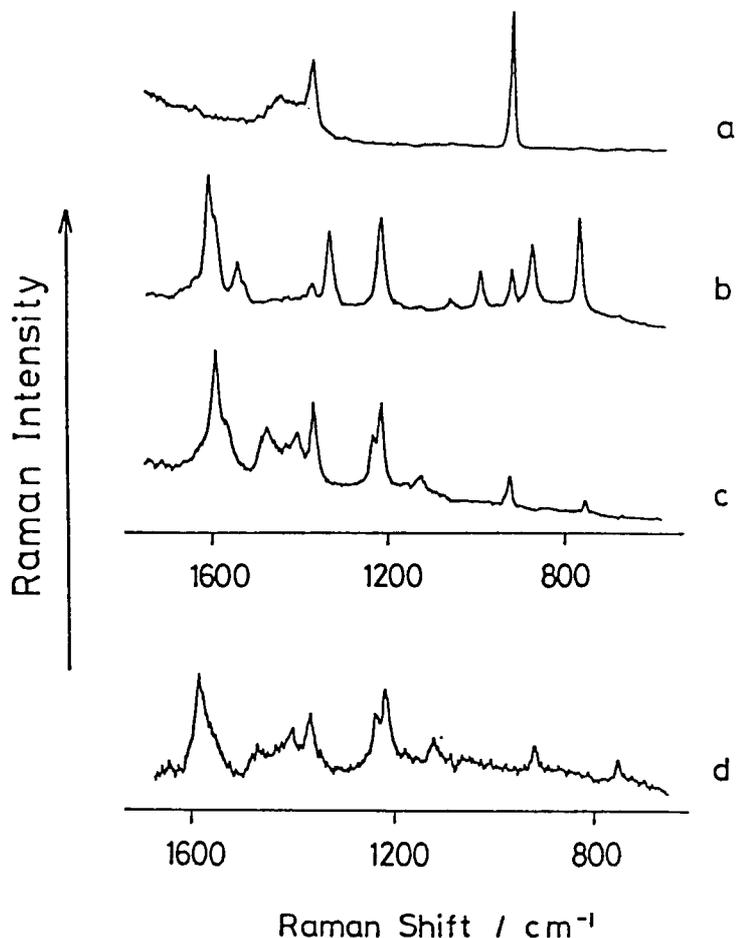


図7 異なった電位で酸化した MPB 溶液のラマンスペクトル

電解電位: (a) 0.2, (b) 0.5, (c,d) 0.7 V.

励起波長: (a)-(c) 488.0, (d) 514.5 nm. レーザー光強度: 100 mW

MPB 濃度: 1.0×10^{-4} M. 流速: 0.52 ml/min. ゲート時間: 1 s.

0.5 V, (c) 0.7 V である。

0.2 V では、MPB は中性分子のままであり可視領域に吸収を持たないため、観測されたスペクトル (図7a) は溶媒のアセトニトリルのラマンスペクトルである。電位を 0.5V に増加すると図5 に示すように MPB^{•+} が定量的に生成する。この溶液に対し、488.0 nm の励起波長でラマンスペクトルを測定したところ、溶媒とは異なる多くのラマンピークが現れた。電位と吸収スペクトルから判断すると、これらは MPB^{•+} の共鳴ラマンピークに帰属できる。0.7 V の電位では MPB²⁺ が主として生成する。このとき

得られたラマンスペクトルが図7cであり、これが MPB^{2+} の共鳴ラマンスペクトルである。 MPB^{2+} の場合には 514.5 nm の励起でも 488.0 nm の場合と同様な共鳴ラマンスペクトルが測定できた (図7d)。図7b の共鳴ラマンスペクトルと図7c, d を比較すると、明らかに異なったラマンシフトが観測された。このように、同じ分子でもカチオンラジカルとダイカチオンでは共鳴ラマンスペクトルは大きく変化する。

以上のように、酸化還元電位は非常に接近しているが電解電位を制御することで $\text{MPB}^{\cdot+}$ と MPB^{2+} の共鳴ラマンスペクトルの選択的測定が可能であった。この結果から、本法では電極酸化還元過程で生成する異なった電荷を持つ生成種の多面的電気化学的分光化学測定が行えることが明らかになった。特に、カラム電極で観測された電位電流曲線や電解溶液の吸収スペクトルを基にして共鳴ラマン測定が非常に容易に行えることがわかった。

3-5. MPB^{2+} の共鳴ラマンバンドと溶媒のラマンバンドの識別

対象とする電解活性種の共鳴ラマンバンドが溶媒と同じシフト位置にある場合、自己吸収の影響のためその帰属は難しい。それは、溶媒のラマンバンドの強度が生成種の吸収によって減衰するために、単に溶媒のみのスペクトルを差し引くだけでは生成種のラマンバンドは識別できないからである。それを識別するために、異なった濃度で共鳴ラマンスペクトルを測定した。

溶媒のアセトニトリルの 920 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} のラマンバンド付近の $\text{MPB}^{\cdot+}$ の共鳴ラマンバンドを図8に、 MPB^{2+} の共鳴ラマンバンドを図9に示す。図8では、基質

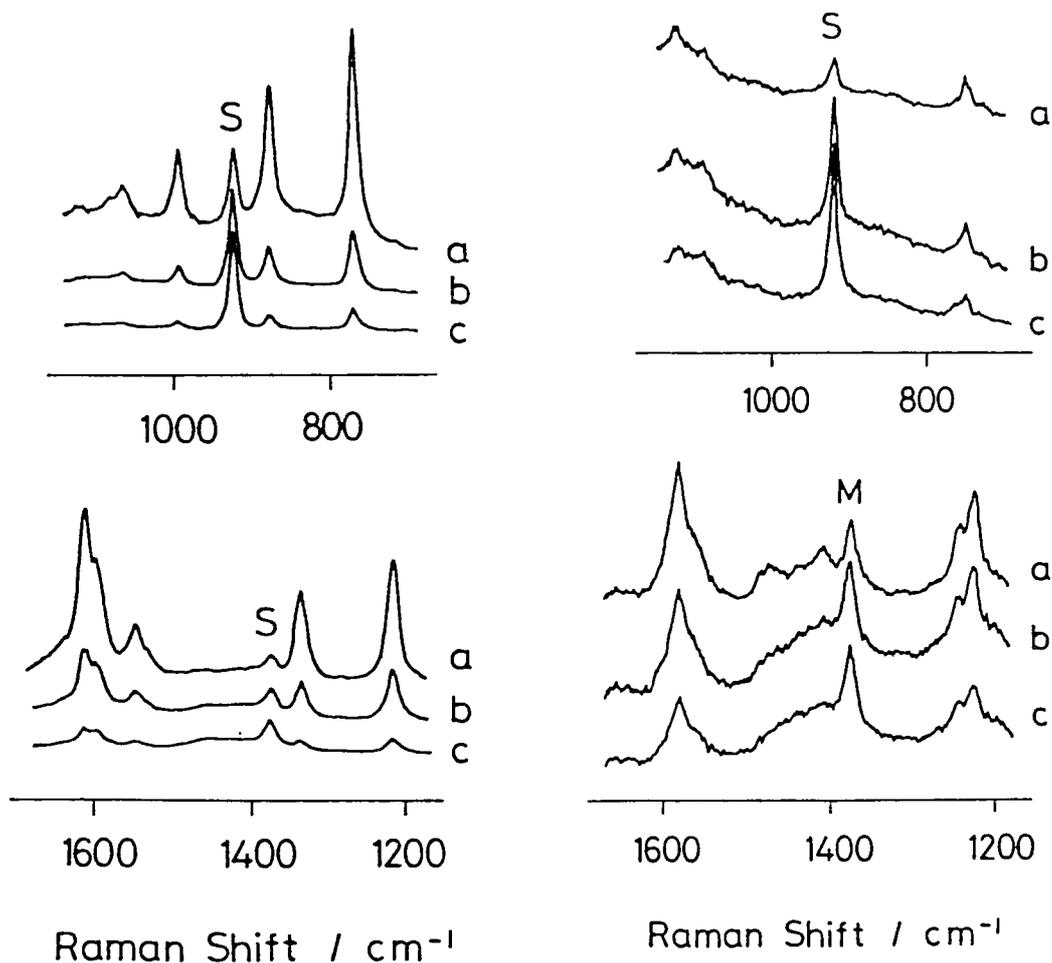


図8 (左) 異なった濃度で測定した MPB^+ の共鳴ラマンスペクトル
 MPB 濃度: (a) 1.0×10^{-4} , (b) 2.0×10^{-5} , (c) 1.0×10^{-5} M.
 流速: 0.52 ml/min. 電解電位: 0.5 V. 励起波長: 488.0 nm.
 ゲート時間: 1 s. 積算 10 回. S: 溶媒のラマンバンド

図9 (右) 異なった濃度で測定した MPB^{2+} の共鳴ラマンスペクトル
 MPB 濃度: (a) 1.0×10^{-4} , (b) 2.0×10^{-5} , (c) 1.0×10^{-5} M.
 流速: 0.52 ml/min. 電解電位: 0.7 V. 励起波長: 514.5 nm.
 ゲート時間: 1 s. 積算 10 回. S: 溶媒のラマンバンド
 M: 溶媒のラマンバンドと MPB^{2+} の共鳴ラマンバンドが重複したバンド

の濃度増加に伴って共鳴ラマン強度がかなり増大する一方、溶媒のラマンバンド (s) が減少していく様子が観測された。溶媒のラマン強度の減少は生成した MPB^+ の吸収によって散乱光の損失が大きくなることに起因する。これに対し、 MPB^{2+} の場合、共

鳴ラマンバンドの濃度による増大量が小さいことから、自己吸収の影響が MPB^\bullet の場合に比べて大きいことがわかる。 MPB^{2+} においては 920 cm^{-1} のラマンバンドの減少に比べて 1375 cm^{-1} のバンドの減少は非常に小さい。この結果、 MPB^{2+} のラマンスペクトルにみられる 1375 cm^{-1} のバンドは溶媒のラマンバンドと MPB^{2+} の共鳴ラマンバンドが重なっているものと結論できる。

3-6. ラマンシフトの帰属

本研究で用いた MPB の類縁化合物である N,N,N',N'-テトラメチルベンジジン (TMB) カチオンラジカル (TMB^\bullet) とダイカチオン (TMB^{2+}) の共鳴ラマンスペクトルについては、過去に光イオン化によって生成され測定された [1,5]。 MPB^\bullet と MPB^{2+} のラマンシフトの帰属は、これらの結果に基づいて行った。その結果を TMB で帰属された結果とともに表 1 にまとめる。

MPB^\bullet と MPB^{2+} のベンゼン環間の C-C 伸縮振動は、それぞれ 1340 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} のラマンシフトに帰属できた。C-C 伸縮振動の高波数側へのシフトは、カチオンラジカルからダイカチオンへと構造変化した場合にベンゼン環間の 2 重結合性が増加していることを示している。この 35 cm^{-1} というラマンシフトの増大値は、TMB の場合に中性分子からカチオンラジカル、カチオンラジカルからダイカチオンと変化したときに観測されて値とほぼ一致している [1,5]。

2 重結合性の増加を説明するために図 10 に MPB^\bullet と MPB^{2+} について考えられる極限構造式 (2 - 6) を示す。正電荷が窒素原子上に局在しており N,N'-のフェニル基が

Table 1. Raman shifts of Cation radicals and Dications of
TMB and MPB

Raman shifts (cm ⁻¹)				Assignments
(a) TMB ⁺	(b) TMB ²⁺	(c) MPB ⁺ MPB ²⁺		
1627				
1604		1610		ring C-C stretching
		1591		
	1590		1582	
			1560	
1559		1539		overtone of ring breathing
1496	1495		1485	
	1420		1415	
1343	1372	1340	1375	inter-ring C-C stretching
1241	1239	1224	1241	ring C-C in plane bending
			1224	
1179	1182	1059	1129	
991		995		ring C-C out of plane bending
	927			
943		879		ring NX ₂ wagging
781		770		ring breathing
	759		749	

a) Hester et al.[1]. b) Beck et al.[5] c) this work.

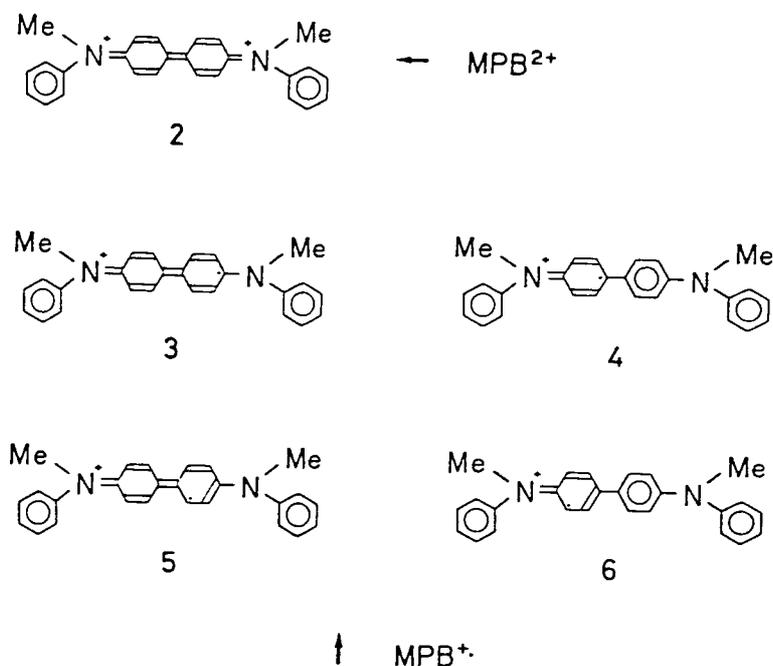


図10 MPB^{2+} (2) と MPB^{\bullet} (3-6) の極限構造式

共鳴に関与しないと仮定すると、構造 2 のみが MPB^{2+} について考えられるのに対し、 MPB^{\bullet} では 3 - 6 の 4 つの構造が考えられ、そのうち環間の結合は 2 重結合のものと単結合のものがそれぞれ 2 種類ある。中性分子からカチオンラジカルへの 2 重結合性の増加同様に、カチオンラジカルからダイカチオンへの 2 重結合性に増加は、これらの構造式で端的に表される。

光反応でラジカルを生成した TPB の場合は、溶液の pH 条件を変えてカチオンラジカルとダイカチオンが生成された。本法は、単に電極電位を制御するだけで、異なった電荷を持つ電解生成種を同じメディアで生成し共鳴ラマンスペクトル測定が行えるという利点がある。そのため、電極反応過程での構造変化について同じメディアで考

察することが可能である。

3-7. 時間分解共鳴ラマンスペクトルの測定

本ラマン測光システムは短時間かつ高感度の測定が行えるために、短寿命種の共鳴ラマン測定や、時間分解測定に適用することが可能である。

時間分解スペクトル測定を行う場合には、連続発振レーザーを励起光源として用いているために、MCPDのゲート時間の制御により測定を行う。図11に25 msのゲート時間で得られたMPB²⁺の共鳴ラマンスペクトル(a)とそれを40回積算した結果(b)を示す。スパイク状のノイズはみられたものの25 msの1回の測定でもラマンスペクトルは充分識別できた。この結果は、本システムが25 msのゲート時間で時間分解測定に適用可能なことを示している。

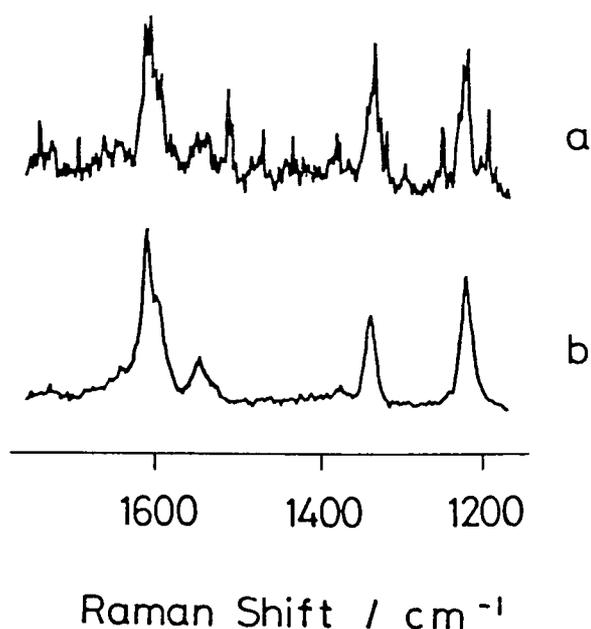


図11 25 msのゲート時間で測定したMPB²⁺の共鳴ラマンスペクトル
(a) 1回の測定 (b) 40回積算

短寿命電解生成種の測定に関しては、測定時間が MCPD の使用によって通常のフォトンカウンティング検出に比べ格段に短縮されたため、連続フロー法の場合に必要なサンプル量が少なく済み、流速を加速することが可能になった。例えば、5.0 ml/min 程度の流速を用いると、半減期が数百ミリ秒程度の短寿命電解生成種の共鳴ラマン測定が可能である。この測定については次章で詳しく述べる。

さらに、連続フロー系ではなく第1部で述べたようなストップフロー法を適応すると、数十ミリ秒の寿命の電解生成短寿命種の共鳴ラマン測定も可能になると期待できる。

4. 参考文献

1. R.E.Hester, K.P.J.Williams, J.Chem.Soc. Parkin Trans.2
77 (1981) 541.
2. M.Oyama, K.Nozaki, T.Nagaoka, S.Okazaki, Bull.Chem.Soc.Jpn.
63 (1990) 33.
3. H.Wieland, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 52 (1919) 886.
4. M.Oyama, K.Nozaki, H.Hatano, S.Okazaki, Bull.Chem.Soc.Jpn.
61 (1988) 4283.
5. S.M.Beck, L.E.Brus, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983) 1109.

第6章 電解生成短寿命 9,10-ジハロゲンアントラセンカチオンラジカルの

共鳴ラマンスペクトルの測定

1. 緒言

Jeanmaire らによって電解生成テトラシアノエチレンアニオンラジカルの共鳴ラマンスペクトルが報告されて以来 [1]、電極酸化還元反応過程で生成する中間体や反応生成物の検出や構造的知見を得る目的で、電解生成種の共鳴ラマン測定法に関する研究が行われてきた [2-4]。しかし通常のバッチ電解法では、電解生成種が溶媒や不純物と反応して減衰する場合にはその共鳴ラマン測定は非常に難しい。そのため電気化学—共鳴ラマン測定においては、測定対象は比較的安定なものに限られてきた。

Czernuszewicz らはこの点を克服するために、低温用のラマン測定用電解セルを開発し、室温でおこる溶媒の塩化メチレンとの反応を避けて測定を行った [5]。

申請者は、前章で述べたカラム電解連続フロー法において流速を加速することで、電解生成短寿命活性種の共鳴ラマンスペクトルの測定を可能にした。9,10-ジクロロアントラセンカチオンラジカル (DCA⁺) および 9,10-ジプロモアントラセンカチオンラジカル (DBA⁺) は精製したアセトニトリル中でも約1秒の半減期で減衰する。これらの共鳴ラマンスペクトルが本法により容易に測定できた。またそのほかにも、類縁化

化合物の 9,10-ジフェニルアントラセンカチオンラジカル (DPA⁺), 9-クロロ-10-フェニルアントラセンカチオンラジカル (CPA⁺), 9-ブロモ-10-フェニルアントラセンカチオンラジカル (BPA⁺) についても共鳴ラマンスペクトルを測定した。その結果、フェニル基の代わりにハロゲン基が導入された場合には、共鳴ラマンピークが低波数側にシフトすることを見いだした。

2. 実験

前章で述べた多機能電気化学-分光測光システムを用いて測定を行った。

この実験では、ラマン光の励起光源としてクリプトンレーザー (Inova 70K, Coherent 社製) の 647.1 nm の発振線を用いた。使用した測光系では測定する波長範囲が 16.7 nm であるために、波数換算の結果、ラマンスペクトルの測定波数範囲は中心波長 500 nm では約 640 cm⁻¹ であったが、中心波長 700 nm では約 340 cm⁻¹ である。このように長波長側の測定では波数分解能は向上する。しかし、ラマン強度は絶対波数の 4 乗に比例するため 700 nm では 500 nm の約 1/4 の強度になる。それに加え、使用したイメージインテンシファイアーや MCPD の感度も 500 nm 付近が最大であるために、長波長側の測定は感度の点で非常に不利である。ここでは、アルゴンレーザー使用時には 1 秒であった積算時間を 100 倍にすることでラマンスペクトルを測定した。

短寿命種の減衰過程を調べるために、連続フロー法による測定だけでなく第 1 部で述べたパルス電解ストップフロー法も使用した。

DCA と DBA を除いた試薬の精製方法については第3章で述べた。DCA, DBA (ともに東京化成特級試薬) はそれぞれアセトンとベンゼンから2度再結晶した。

3. 結果と考察

図1 に、電位掃引速度 10 V/s で白金電極 (径 100 μm) を用いて測定した DPA とそのハロゲン置換誘導体のサイクリックボルタモグラムを示す。酸化過程では図に示すように可逆な1電子酸化還元波が測定された。これらはカチオンラジカルの生成を

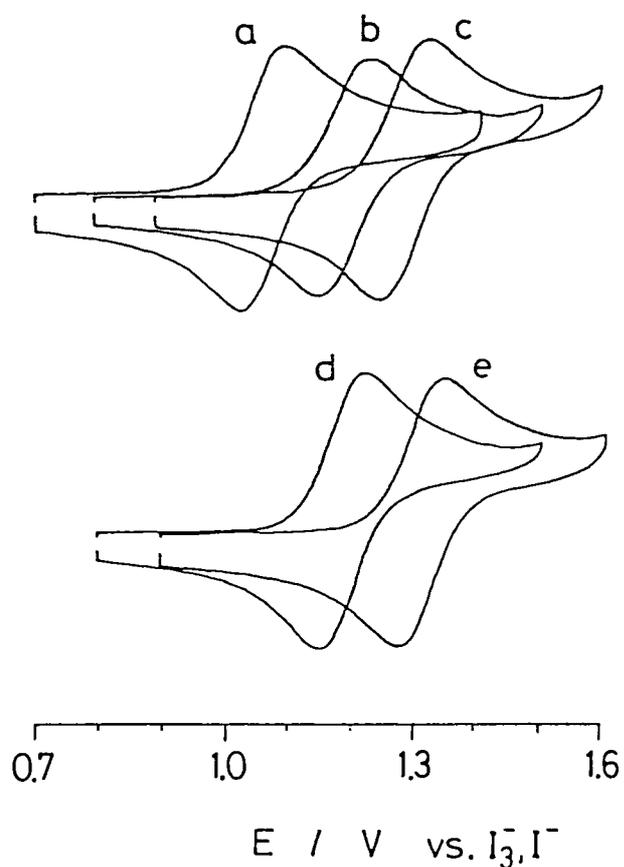


図1 高速サイクリックボルタモグラム

(a) DPA, (b) CPA, (c) DCA, (d) BPA, (e) DBA
白金電極 (径 100 μl) , 掃引速度 10 V/s で測定

を示すものである。フェニル基がハロゲンに置換された場合には、その酸化還元電位は正側にシフトした。

図2 に、これらのカチオンラジカルの吸収スペクトルを示す。これらは第1部で述べたパルス電解ストップフロー法を用いて、200 mA x 50 ms の電解パルスでカチオンラジカルを生成し MCPD で測定したスペクトルである。この図からわかるように、これらのカチオンラジカルでは 647.1 nm を励起波長として用いた場合に、共鳴ラマン効果によるラマン強度の増大が期待できる。

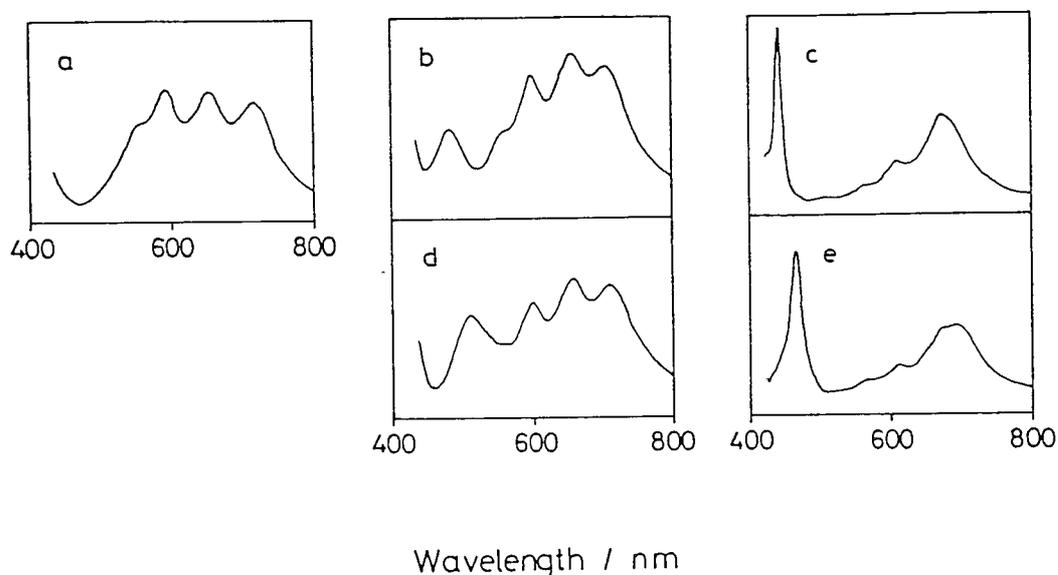


図2 電解生成カチオンラジカルの吸収スペクトル

(a) DPA^{•+} , (b) CPA^{•+} , (c) DCA^{•+} , (d) BPA^{•+} , (e) DBA^{•+}

図3 に、フロー電解共鳴ラマン法で測定した DPA^{•+} の共鳴ラマンスペクトルの電解電流量に対する変化を示す。図3 において、S で印をつけたピークは溶媒のアセトニトリルのラマンピークであり、電解電流の増加とともに出現した他の2つのピークは DPA^{•+} の共鳴ラマンピークである。図にみられる強度の変化は、DPA^{•+} の増加に伴う強

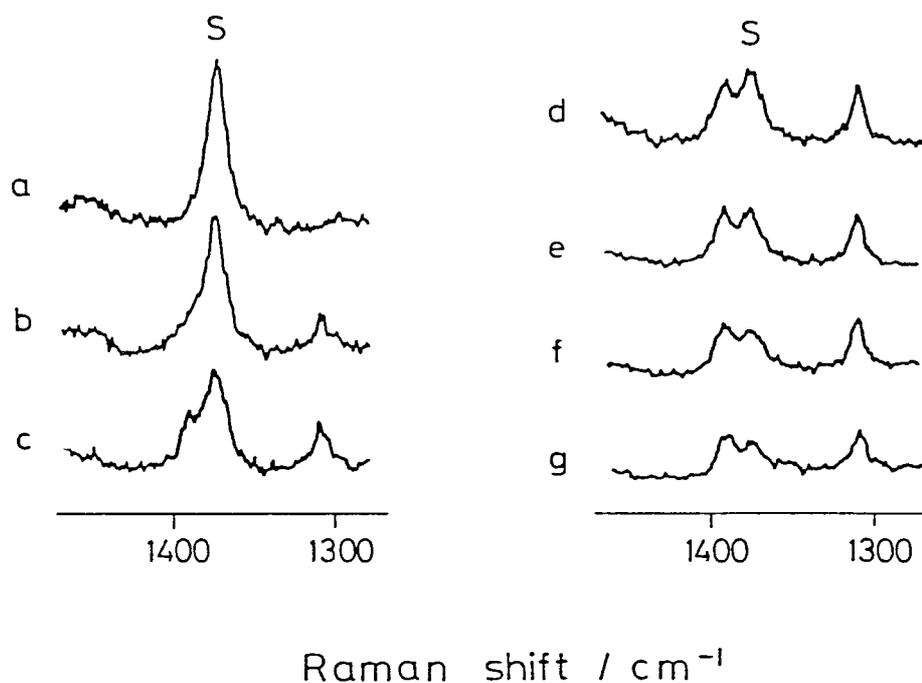


図3 アセトニトリル中のDPA⁺の共鳴ラマンスペクトルの電解電流に対する変化
 フロー電解共鳴ラマン分光法で測定
 電解電流 (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, (f) 0.5,
 (g) 0.6 mA
 流速 0.58 ml/min, S; 溶媒のアセトニトリルのラマンバンド

度の増加とそれによる吸収の増加の影響による光の損失で説明できる。DPA⁺は非常に安定であるために、電解セルから光学セルへと送られる間の減衰は無視できる。そのため、生成したDPA⁺の濃度は理論式から、流速0.58 ml/minでは電解電流0.1 mAあたり0.12 mMと算出できた。この結果、電解電流0.4 mA、濃度にして約0.5 mMが、DPA⁺の共鳴ラマンスペクトル測定における最適濃度条件であることがわかった。

精製したアセトニトリル中で数十分安定であるDPA⁺に比べ、9,10位がハロゲンになったDCA⁺とDBA⁺はかなり不安定である。図4に、パルス電解ストップフロー法を用いて、200 mA x 50 msの電解パルスで生成した後、高速で光学セルに送りPCDを用いて測定したDCA⁺のアセトニトリル中での減衰曲線を示す。このように、

DCA⁺ は精製したアセトニトリル中でも 1 秒程度の半減期で減衰する。

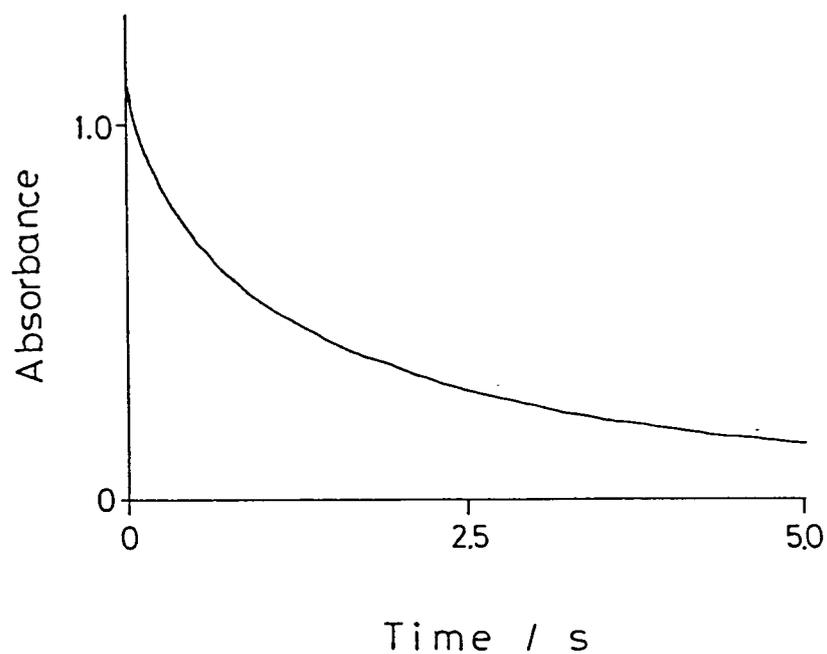


図4 DCA⁺ のアセトニトリル中での減衰曲線

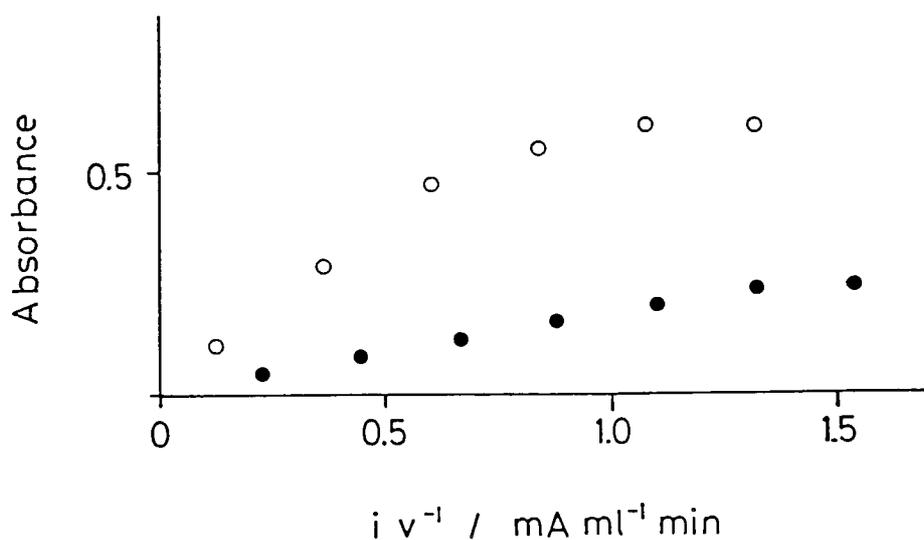


図5 DCA⁺ の吸光度の電解電流 (i) と流速 (v) による変化

連続フロー法により測定

流速 (●) 0.58 ml/min, (○) 4.1 ml/min

680 nm の吸光度変化をパルス電解ストップフロー法で測定

従来の方法ではこれらの短寿命種の共鳴ラマンスペクトル測定を測定することは困難であったが、カラム電解連続フロー法を用いた場合流速を加速することで測定が可能であった。

まず本システムでの吸光測定によって光学セル内での短寿命種の濃度について検討した。図5にDCA[•]の680 nmでの吸光度の流速および電流量による変化を示す。流速が0.58 ml/minの場合には光学セルで測定した吸光度は、最高0.2であった。

DCA[•]の680 nmの吸光係数は第2章で述べたパルス電解ストップフロー法を用いた吸光係数決定法によると、 $8.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と見積れる。そのため、0.58 ml/minのときの光学セルでのDCA[•]濃度は約0.12 mMと計算できる。一方、流速を4.1 ml/minとした場合には、吸光度は0.6まで増加した。つまり、光学セルでの濃度は0.36 mMとなった。

このようにして、流速を加速することで十分な量のDCA[•]を光学セルへ送り、その結果、短寿命のDCA[•]の共鳴ラマンスペクトルが図6cに示すように十分な強度で測定できた。流速が4.1 ml/minの場合のキャピラリーセルでの線速度は8.7 cm/sと高速である。

DPA[•]およびCPA[•]については比較的安定であるために、低速でも共鳴ラマン測定が可能であった。図6に、DPA[•]、CPA[•]、DCA[•]の共鳴ラマンスペクトル及び溶媒のアセトニトリルのラマンスペクトルをまとめる。カチオンラジカルの共鳴ラマンシフトは図のように1100 ~ 1600 cm^{-1} の範囲に現れ、それ以外の領域では観測されなかった。

ブロム置換体についてもクロル置換体とほぼ同様の共鳴ラマンスペクトルが得られ

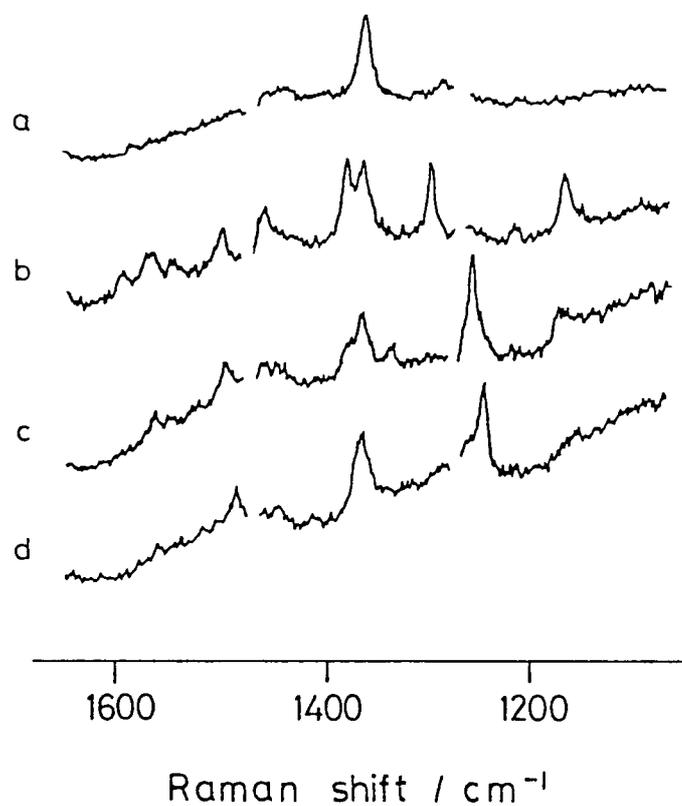


図6 アセトニトリルのラマンスペクトル (a) と電解生成カチオンラジカルの共鳴ラマンスペクトル (b) $\text{DPA}^{\cdot+}$, (c) $\text{CPA}^{\cdot+}$, (d) $\text{DCA}^{\cdot+}$
 各ラマンスペクトルは異なった中心波長での3回の測定結果を合成したもののラマン光の蓄積時間: 100 s

Table 1. Raman shifts of anthracene derivative cation radicals.

Raman shift / cm^{-1}				
$\text{DPA}^{\cdot+}$	$\text{CPA}^{\cdot+}$	$\text{DCA}^{\cdot+}$	$\text{BPA}^{\cdot+}$	$\text{DBA}^{\cdot+}$
1181				
1312	1269	1257	1259	1252
1392	1387	1377	1388	1375
1468				
1504	1499	1490	1497	1487
1571	1564		1563	
1596				

た。表 1 にこれらのカチオンラジカルのラマンシフトの値をまとめる。DCA⁺ の 1377 cm⁻¹ と DBA⁺ の 1375 cm⁻¹ のラマンピークについては、溶媒のアセトニトリルのラマンピークと重なっていたものの、920 cm⁻¹ のアセトニトリルのピークが試料の吸収によりかなり減少したのに対し、その強度が減少しなかったことから識別できた。

表 1 からわかるように、これらのカチオンラジカルではフェニル基の代わりにハロゲンを導入した場合に、ラマンピークは明らかに短波数側へシフトした。これらのラジカルのラマンシフトを計算によって詳細に帰属することは難しいが、アントラセンのラマンスペクトルについて解析されている結果 [6,7] を参考にすると、1100 ~ 1600 cm⁻¹ のラマンシフト領域では振動モードは C-H 変角振動ないしは C-C 伸縮振動に帰属される。例えば、C-Cl 伸縮振動は 600 ~ 800 cm⁻¹ の領域に観測されるので、本研究で観測された共鳴ラマンシフトはアントラセン環の振動モードの変化を表すものと考えられる。

C-C 伸縮振動の低波数側へのシフトは、結合次数の減少を意味するものである。そのため、これらのカチオンラジカルでは、フェニル基がハロゲンに置換された場合に、アントラセン環、特にその中心の環の部分の単結合性が増し結合性が弱まったような構造になっているものと考えられる。これらの詳細についてはさらに検討が必要である。

以上のように、本法を用いて比較的短寿命な電解活性種の共鳴ラマンスペクトルが測定でき、また、誘導体カチオンラジカルでラマンバンドのシフトも見られた。

この共鳴ラマン測定は溶液中での電解生成種の構造的知見を与えるばかりではなく、置換体でラマンピークがシフトしたことからラマンピークの狭さを活かして、電極反応過程、例えば有機電解合成過程で誘導体が副生成物として生成し共存するような系において特異的検出法としても応用できるものと考えられる。

4. 参考文献

1. D. L. Jeanmaire, M. R. Suchanski, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1699
2. S. D. Schwab, R. L. McCreery, F. T. Gamble, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2486.
3. R. T. Packard, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2631.
4. D. Masleder, K. P. J. Williams, *J. Raman Spectrosc.* 18 (1987) 387.
5. R. S. Czernuszewicz, K. A. Macor, *J. Raman Spectrosc.* 18 (1987) 387
6. N. Neto, M. Scrocco, S. Califano, *Spectrochim. Acta.* 22 (1966) 1981.
7. J. Rasanen, F. Stenman, E. Penttinen, *Spectrochim. Acta.* 29A (1973) 395.

結語

本論文で述べた多機能電気化学一分光測定システムは、カラム電極電解法、ストップフロー分光法およびラマン分光法などのそれぞれ独立した方法を機能的に組み合わせるうえで改良を重ね、高速測定法に発展させて構築したものである。

電解ストップフロー法では、当初は市販のストップフロー分光測定装置のセル室内に電解セルを設置していたため、電解セルから光学セルまでは1秒近くのデッドタイムがあった。第1部で述べた装置では、その点が改良され15 msのデッドタイムで測定が可能となり、はじめて格段に短寿命種への適用が可能になった。吸収スペクトル測定において、長い光路長で測定ができる点で優れているフロー電解法が、今まで電解活性種の分光測定にほとんど用いられていなかったのはin-situ電解法に比べてどうしても安定なものしか扱えなかった理由によるものと思われる。本法の開発によってフロー電解法の吸光測定への利用範囲は飛躍的に広がったものと考えられる。

共鳴ラマン分光法では、まず最初は測定法の基礎検討として、市販のラマン分光装置のセル室内に取り付けて測定する簡易型のフロー電解セルを作成し測定を行った。しかし、そのセルは2電極型であり、ラマン分光装置の構造的制約上デッドボリュームも大きかったために、その測定と並行してラマン分光測定システムの構築を開始した。当初は、励起光源として色素レーザーを用い、また分光器は焦点距離400 mm、回折格子の刻線数600本/mmのものを使用していた。検出用のMCPDのチャンネル数も現在の1/2であったために、波数分解能は現在の1/12であった。現在では、励起

光源としてアルゴンレーザーとクリプトンレーザーが導入され、分光検出系についても種々検討して改良を重ねた結果、本文で述べたように分解能的にも感度的にも充分満足できるラマン測光システムとして確立できた。また開発過程では、ラマン散乱光の測定にも吸収スペクトルの測定と同様に光ファイバーを利用していた。この場合機動性はよいが、光の損失によって観測されるラマン光強度は現在の集光法の 1/10 程度に減少してしまった。結局、ラマン測定では散乱光を直接分光器の入射スリットに集光する方式を採った。

以下に、本研究で開発した方法の特長などについてまとめる。

1. パルス電解ストップフロー分光法の特長

定電位パルス電解法を用いると、サイクリックボルタンメトリーに対応する吸収スペクトルの電位変化が測定でき、電極反応過程や生成種に関する分光化学的解析が可能である。

定電流パルス電解法を用いると、一定量の電流を流し瞬時に電解することができ、50 ms の短時間で短寿命種を定量的に生成することが可能である。

そのため、後続反応の影響を極力少なくし、短寿命活性種のみを含む溶液を光学セルに送り吸収スペクトルを測定することが可能である。

それに加え、反応過程を解析するうえで必要な電解生成短寿命種のモル吸光係数が容易に決定できる。

反応解析においては不均一な電極反応を均一溶液内反応として解析できる。

そのため、それぞれの反応種の反応次数に着目して吸光度の時間変化を測定することにより容易に反応解析を行うことが可能である。

その場合、短寿命活性種のみを生成するので 後続反応や酸化剤によってもたらされる複雑なメカニズムの影響を考慮する必要がない。

反応生成物を含めて反応全体の機構を考えるうえで重要な知見を与える時間分解吸収スペクトルの測定も広い波長範囲で容易に行える。

・時間分解吸収スペクトル測定においては、パルス光源の利用で最小 1 ms 間隔での測定が可能である。

混合モードを用いると活性種と反応試薬との高速反応について解析できる。

それに加え、中性分子や生成物も含めた系内に共存する物質の反応に及ぼす影響を明らかにすることができる。

その結果、従来の方法ではそれ自身不安定であるために速度論的系統的研究が行うことが困難であったカチオンラジカルとの反応に及ぼす置換基の影響などについての検討が可能であった。

本法は、ストップフロー法の導入によって、従来の分光電気化学的手法に比べ格段に短寿命種の解析を可能にし、新しい解析法として確立したものである。この方法を用いることで、高い反応性のために従来は生成物から推定されるに留まっていた電解活性種の反応機構を詳細に検討することが可能になった。

本法によって、有機電解合成などの素反応過程の反応解析が可能になるが、このよ

うな反応過程の解析は、工業的にも反応制御の観点から重要であるものと考えられる。本研究ではおもにカチオンラジカルを対象として測定を行ったが、アニオンラジカルやイオンなど広く酸化還元種を含む溶液反応の解析手段として、本法は多方面での応用が期待できる。また、生体関連物質の電子移動反応などの解明にも有効であるものと思われる。

現在はパルス電解の後ピストンを駆動しているが、さらに短寿命種の解析に適用するためには、ピストン駆動直後に流れている溶液にパルス電解を行う方法も有効であろう。この方法を用いると 10 ms 程度の寿命の活性種に対しても反応解析が可能になるものと考えられる。

2. カラム電解連続フロー法を用いた電解活性種の共鳴ラマン測定の特長

均一溶液内での測定が行える。

電解条件や流速を制御することで溶液の共鳴ラマン測定において重要な生成種の濃度の最適化が容易に行える。

励起レーザー光による分解や熱吸収を避けることができる。

電解後 5 μ l のデッドボリュームで直結した光学セルで分光測定が行える。

多波長同時検出法で高分解能かつ高感度でラマンスペクトルが測定できる。

そのため、最小 25 ms 間隔で時間分解共鳴ラマン測定が可能である。

同一の電解溶液に対する吸収スペクトルも容易に測定できる。

カラム電極に流れる電解電流や光学セルで測定する吸収スペクトルの電位依存性な

ど多面的な情報を基に、異なる電荷を持つ活性種の選択的共鳴ラマンスペクトル測定が可能である。

流速を加速することで、半減期が1秒程度の活性種についても共鳴ラマン測定が可能である。

本研究では測定法の開発という点では初期の目的を達したが、今後さらに得られたラマンスペクトルの解析について検討を深めていく必要がある。

実際、ラマンシフトの詳細な帰属については、ベンゼン誘導体などの小さい分子については理論計算によって解析されているが、ナフタレンやアントラセンとなるだけで、力の定数の情報の不足から計算によって詳細に帰属することは難しい。本研究で行ったような誘導体での測定や重水素置換体での測定、さらには同じ分子の中性および酸化還元状態についての測定などの実験を積み重ね情報を蓄積し、経験的に解析していく必要があるものとする。

本研究で開発した共鳴ラマン分光測定法によって、分子の電荷による構造変化を酸化還元両方の過程で調べることが可能になった。それに加えて、電解活性種の溶存状態、すなわち溶媒や支持電解質などのメディアによる変化についても詳細な検討が行えるものとする。共鳴ラマン分光法はおもに生化学の分野で分析法として注目されているが、本法は電子移動を含むような生体関連物質の構造解析法として特に有効であると期待できる。

また、本法をさらに短寿命種の解析に用いるためには、流速を加速するだけではな

く、第1部で述べたストップフロー法の適用が考えられる。そうすれば、数十ミリ秒の寿命の電解生成活性種の共鳴ラマン測定も可能になるであろう。

共鳴ラマン分光法は吸収を持つ波長で励起しなければならないという制約上、現在は使用できるレーザーの発振波長にあった特定の系を対象とせざるを得ない。しかし波長可変色素レーザーや紫外レーザーなどの開発が進み、それらがラマン分光の一般的光源として利用できれば、特異性を活かした汎用的分析法となるものと期待できる。

謝辞

本研究の御指導を賜った岡崎敏先生に深く感謝致します。また、研究の遂行にあたり多くの貴重な御助言御指導頂きました研究室の皆様に感謝の意を表します。装置の試作に御協力頂いた株式会社ユニソクの長村俊彦氏に感謝致します。