

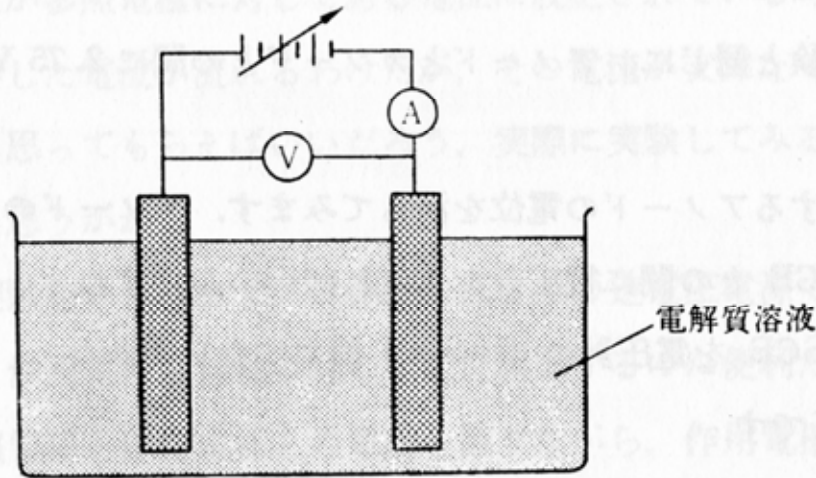
π 電子系が示す酸化還元過程

広い π 共役を有する電子系

高いHOMOまたは低いLUMO→容易に電子を授受する
可能性あり

- 電気化学測定法の基礎
- 実際の π 共役が示す酸化還元過程
- 化学反応・構造変化が絡んだ酸化還元

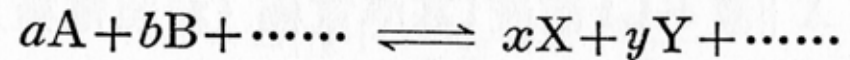
酸化還元電位測定



(a) 2電極方式

$$E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}$$



$$\Delta G = \Delta G^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

ネルンストの式

$$\begin{aligned} E &= \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \end{aligned}$$

25°Cでは

$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

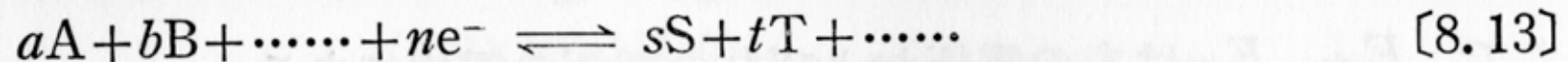
電極の電位

$$E^\ominus = \frac{-\Delta G^\ominus}{nF}$$

$$-\Delta G^\ominus = RT \ln K$$

$$E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K$$

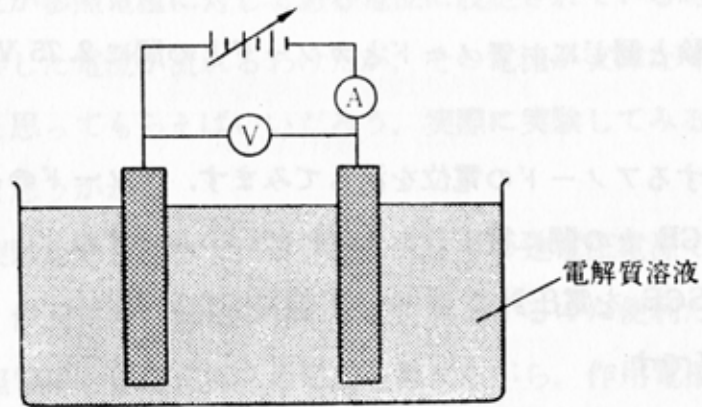
反応式 [8.13] が進行する電極の電位は式 [8.14] で表される.



$$E = \frac{-\Delta G^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_S^s \cdot a_T^t \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_S^s \cdot a_T^t \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

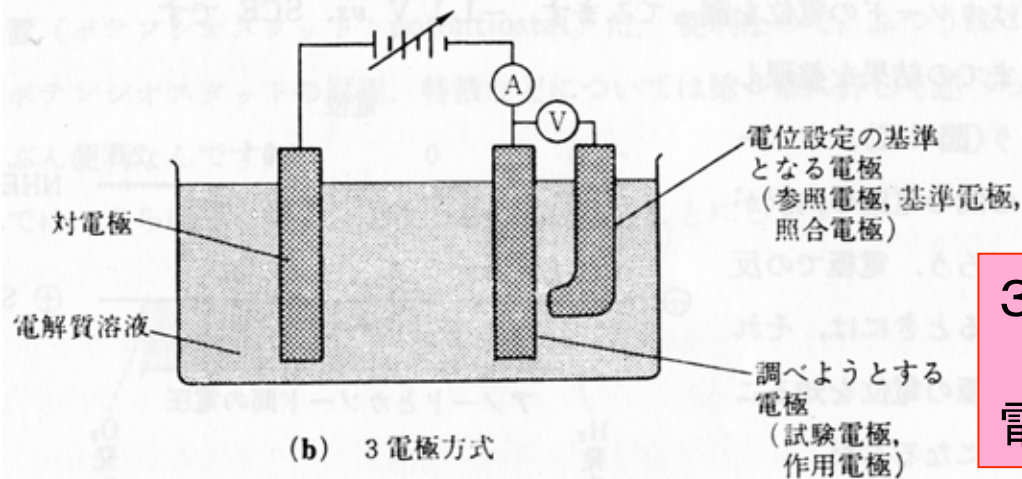
[8.14]

2電極方式と3電極方式



(a) 2電極方式

2電極方式：
左右の電位差はわかるが、電極
反応が起こる電位はわからない



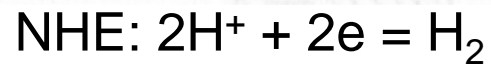
(b) 3電極方式

3電極方式：
参照電極を基準にすることにより
電極電位を測定可能

図-1.1 2電極方式と3電極方式

表-4.6 いろいろな温度における参照電極の電位 (V vs. NHE)

参 照 電 極	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
飽和カロメル電極 (Hg·Hg ₂ Cl ₂ /KCl 飽和)	0.2507	0.2477	0.2444	0.2412	0.2378	0.2344	0.2307
銀・塩化銀電極 (Ag·AgCl, Cl ⁻ _{a=1})	0.2341	0.2286	0.2256	0.2223	0.2190	0.2157	0.2121
硫酸第一水銀電極 (Hg·Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻ _{a=1})	0.6270	0.6231	0.6193	0.6152	0.6111	0.6070	0.6031



電流-電位曲線の測定

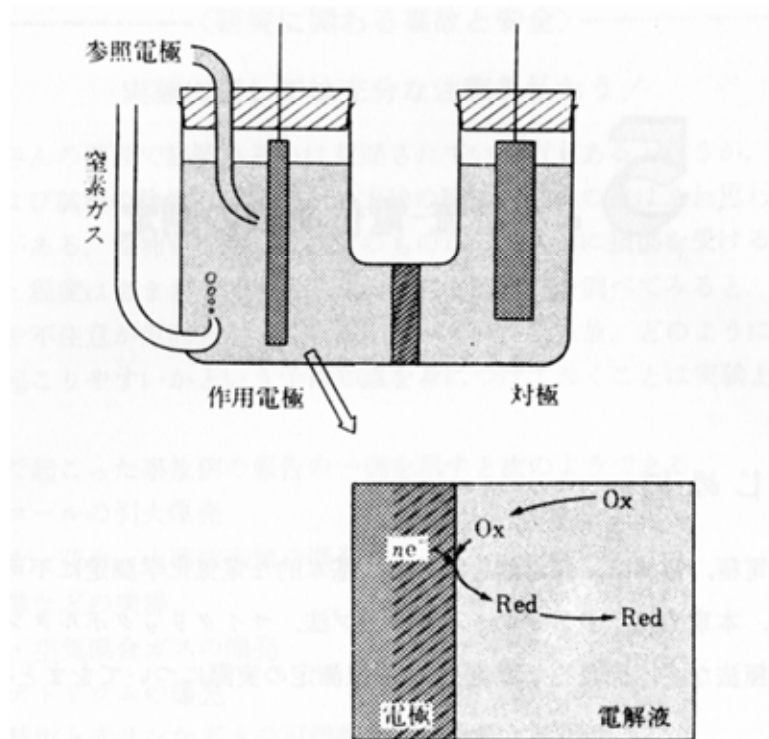


図-5.1 作用電極上で酸化体 Ox が還元される様子

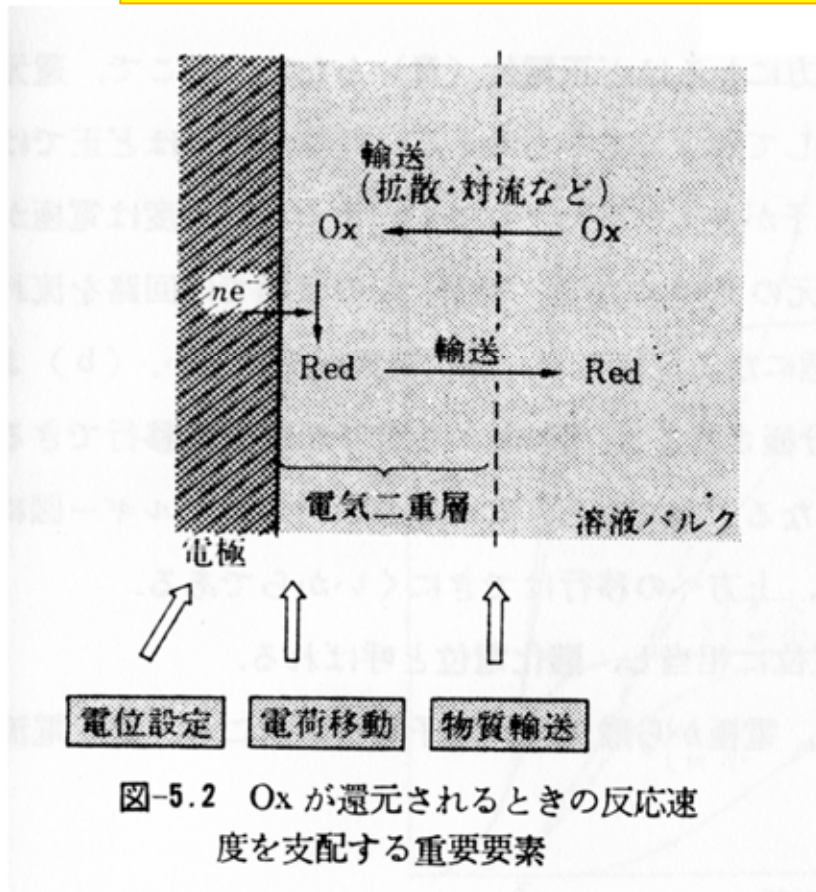
$$v = -\frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = -\frac{dn_{\text{e}^-}}{dt} = \frac{dn_{\text{Red}}}{dt}$$

電流は反応速度を示す

$$i = nFv$$

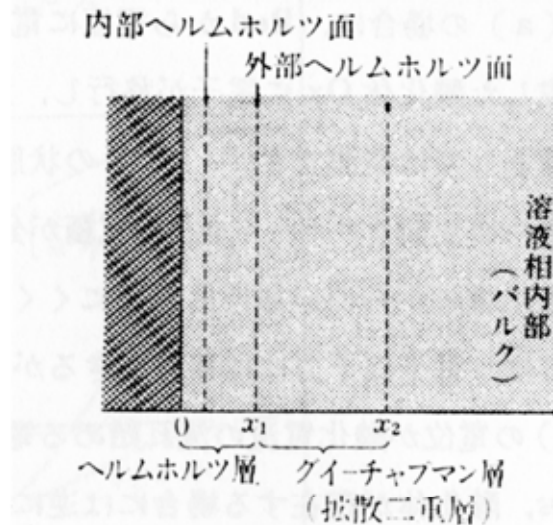
電極反応を支配している因子

- 電位：電極表面での反応のしやすさの尺度
- 電流：電極表面における反応速度

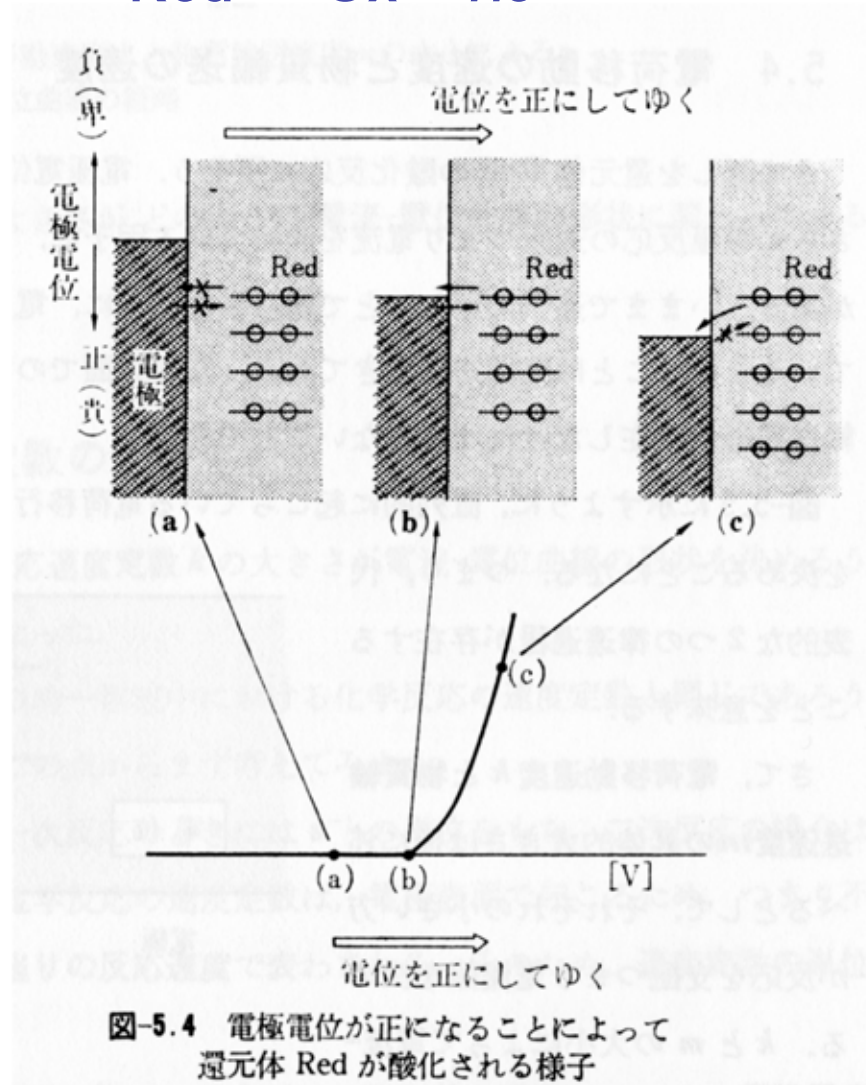


反応速度を支配する因子

- 作用電極の電位
- 電荷移動の速さ
- Oxが電極表面に輸送されてくる速さ

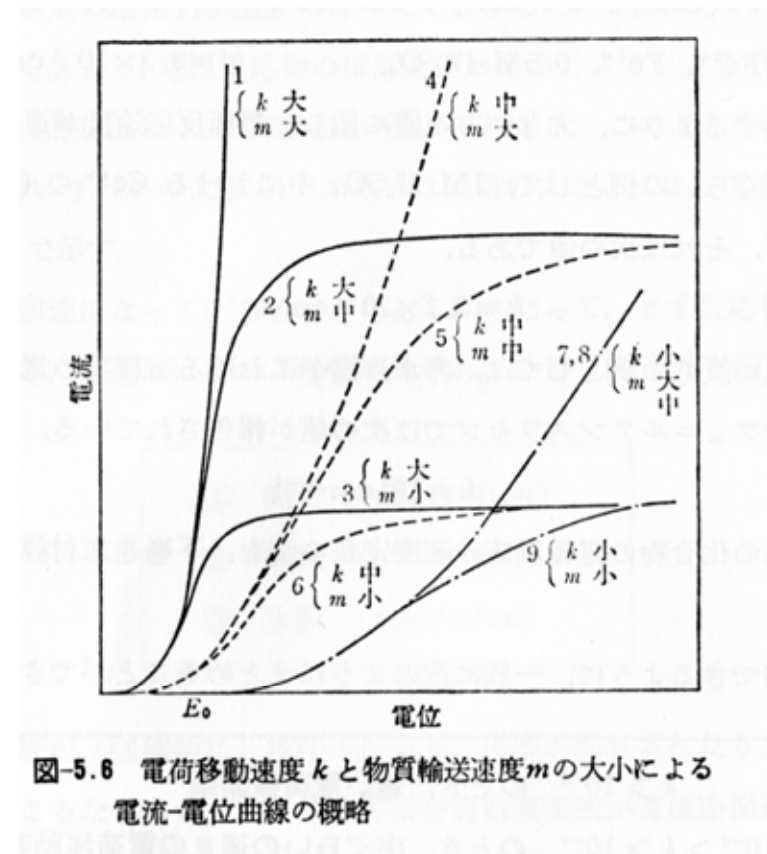
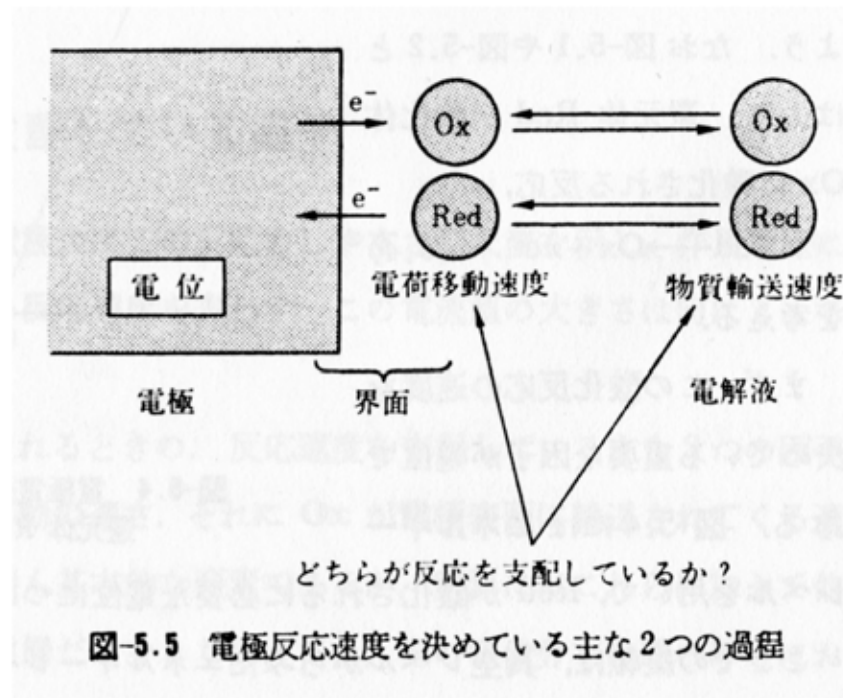


電位と電流の関係



- (a)の場合はRedから電極に電子が与えられてもすぐに元に戻る
- (b)よりもさらに正側(アノード側)に電極が分極されると電極からOxへの逆移行はできない
- (b)の電位が酸化電流の流れる電位(酸化電位)。

電荷移動の速度と物質輸送の速度



重要な反応速度の大きさ

電気化学反応：電極表面で起こるため不均一反応

→速度定数は電極面積当たりの反応速度で表される(単位: cm^2/s)

- $k > 10^{-2}$ のとき, 速い電荷移動系
- $10^{-2} > k > 10^{-4}$ のとき, 中くらいの速さの電荷移動系
- $10^{-4} > k$ のとき, 遅い電荷移動系

物質輸送の種類

- 対流
- 拡散
- 泳動

拡散：後述のサイクリックボルタンメトリーにおいて重要

可逆と非可逆

可逆 (reversible)

- 電荷移動速度が非常に速い (例えば $k > 10^{-2}$ cm/s)
- 電流は物質輸送で支配

非可逆 (irreversible)・準可逆 (quasi-reversible)

- 電荷移動速度が遅い (例えば $k < 10^{-4}$ cm/s)
- 電極表面の電気化学反応活性物質を反応しつくすことができない
- 酸化還元生成物が化学反応を起こしてしまうのとは異なる (よく間違っ使われる)

可逆系における電極近傍の濃度プロファイル

$$\frac{n(E - E^0)}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \log \frac{C_{\text{O}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)}$$

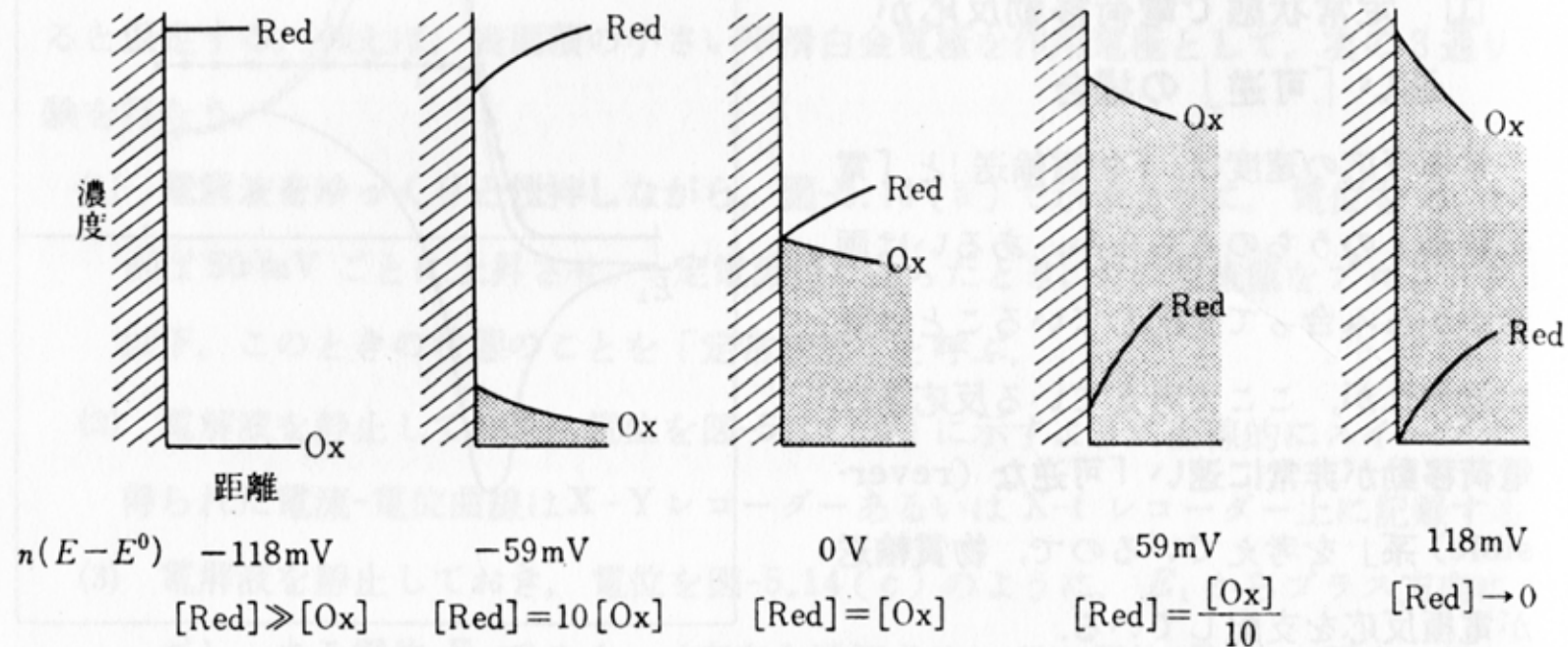


図-5.17 「可逆な」反応が起こっている平衡電位付近での、電極のごく近傍での Red と Ox の濃度プロファイル

サイクリックボルタンメトリー

- 実験が簡単
- 得られる情報が多い
- 理論的な検討も行われている
- 電気化学測定法の主要な方法の一つ

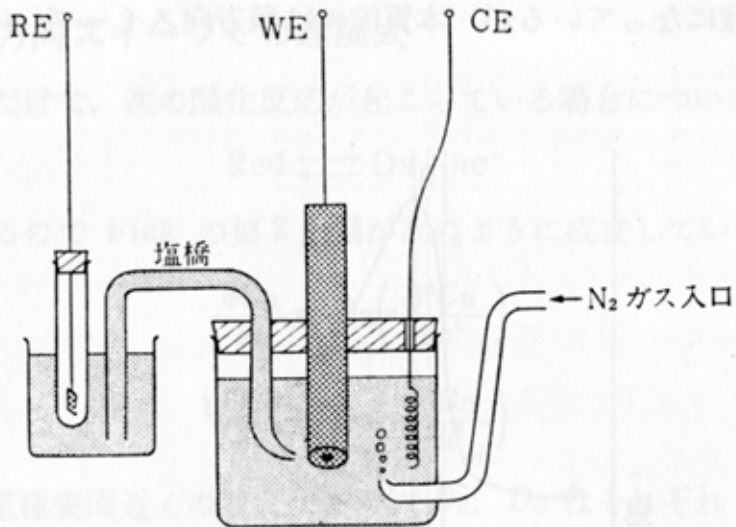


図-5.22 サイクリックボルタンメトリーのための電極とセル

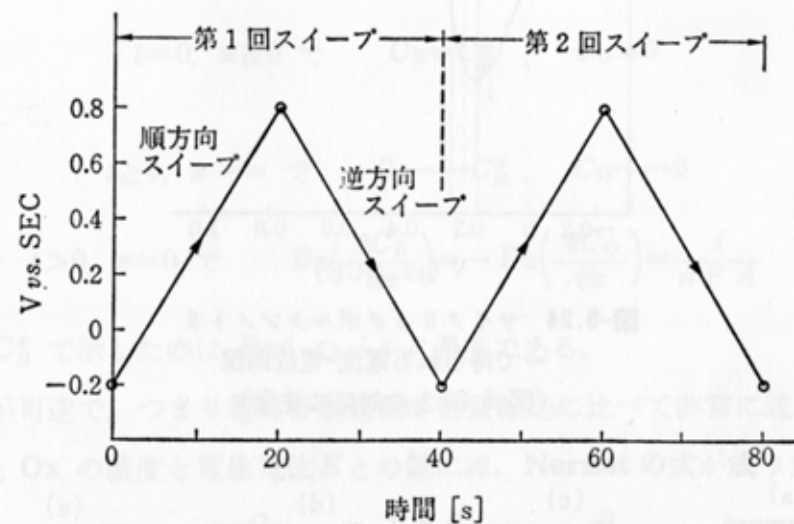


図-5.23 電位スイープの例

電流-電位曲線

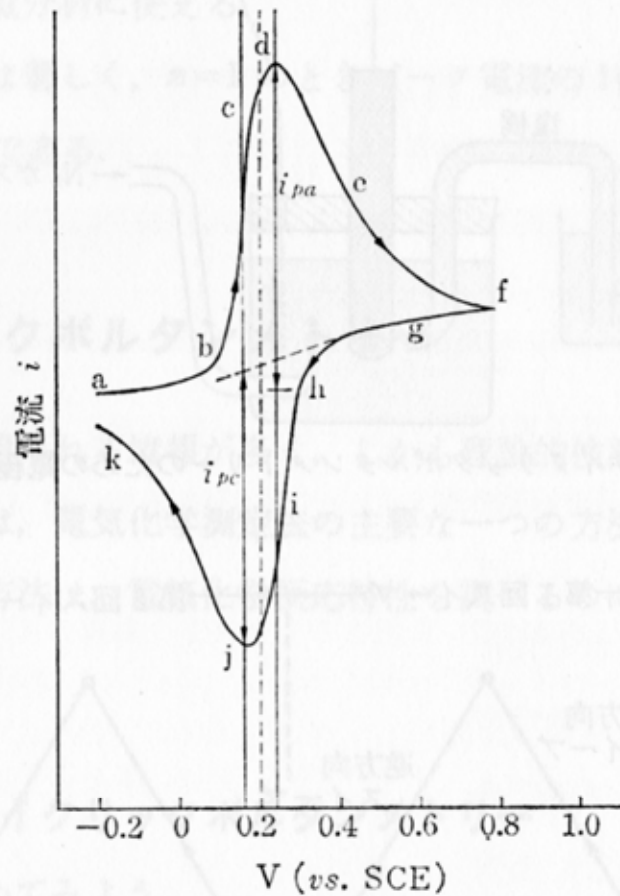


図-5.24 サイクリックボルタンメトリーで得られる電流-電位曲線 (図-5.25 との対応に注意)

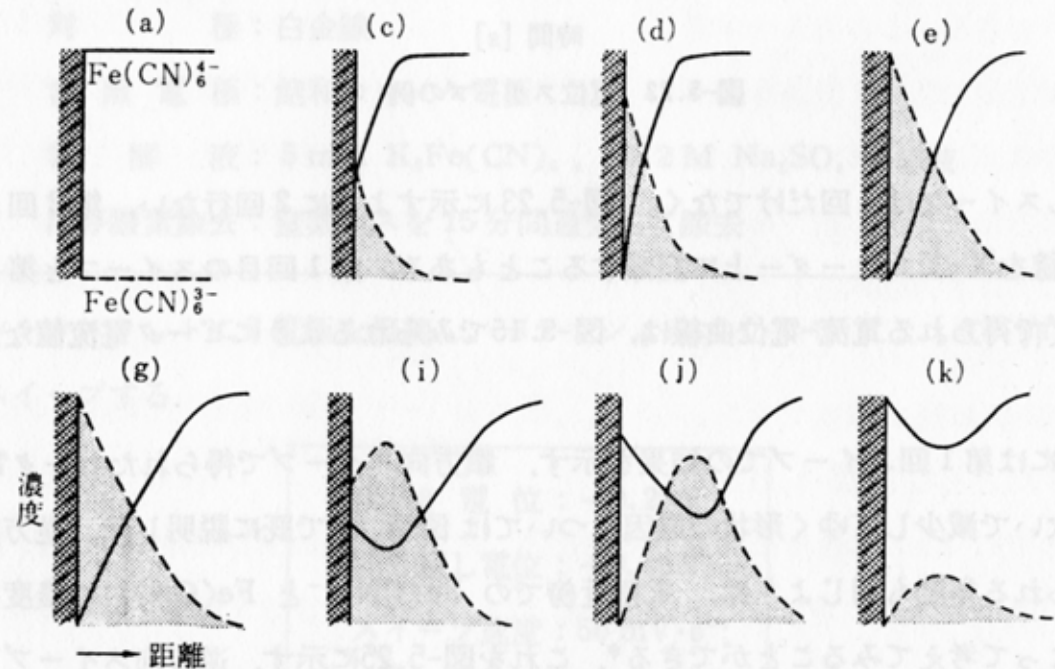


図-5.25 順方向スイープ (a~e) での濃度プロフィールと逆方向スイープ (g~k) での濃度プロフィール

可逆系の順方向スイープでの理論式



拡散律速では

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \right)$$

C_R, C_O : 電極表面近くの濃度

D_R, D_O : RとOの拡散係数

初期条件は,

$$t=0, x \geq 0 \text{ で } C_R = C_R^*, C_O = 0$$

境界条件として,

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty \text{ で } C_R \rightarrow C_R^*, C_O \rightarrow 0$$

$$t > 0, x = 0 \text{ で } D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = - D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = \frac{i}{n F A}$$

C_R^* : Redのバルク濃度

いま、反応が可逆で、つまり電荷移動過程が物質輸送に比べて非常に速いので、電極表面での Red と Ox の濃度と電極電位 E との間には、**Nernst** の式が成り立っている。

$$\frac{r_O C_O}{r_R C_R} = \exp\left[\frac{n F}{RT}(E - E^0)\right] \quad (5.48)$$

ここで、 r_R , r_O は Red, Ox の活量係数、 E^0 は反応式 (5.4) の標準電極電位である。

いま、電極電位を開始電位 E_i から v の速度でアノード方向にスイープすれば、 E は次のようになる。

$$E = E_i + v t \quad (5.49)$$

なお、電位スイープの速さは、計算上便利のため次のようにおく。

$$a = \frac{n F}{RT} v \quad (5.50)$$

つまり、式 (5.49) と (5.50) より

$$a t = \frac{n F}{RT} v t = \frac{n F}{RT}(E - E_i) \quad (5.51)$$

が得られる。

以上より

$$i = n F A C_R^* \sqrt{\pi D_R a} \chi(a t)$$

i_p (ピーク電流) : アンペア(A)

A (電極面積) : cm^2

D (拡散係数) : $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C_R^* (Red のバルク濃度) : $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

v (スイープ速度) : $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

$$i_p = 0.4463 \times 10^{-3} \times n^{3/2} F^{3/2} A (RT)^{-1/2} D_R^{1/2} C_R^* v^{1/2}$$

25°C においては次式となる.

$$i_p = 269 A n^{3/2} D_R^{1/2} C_R^* v^{1/2}$$

なお、半波電位 $E_{1/2}$ は次式で与えられるが、

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O D_R^{1/2}}{\gamma_R D_O^{1/2}} \quad (5.55)$$

E_p をこの $E_{1/2}$ を用いて表わすと、

$$E_p = E_{1/2} + 1.109 \frac{RT}{nF} \quad (5.56)$$

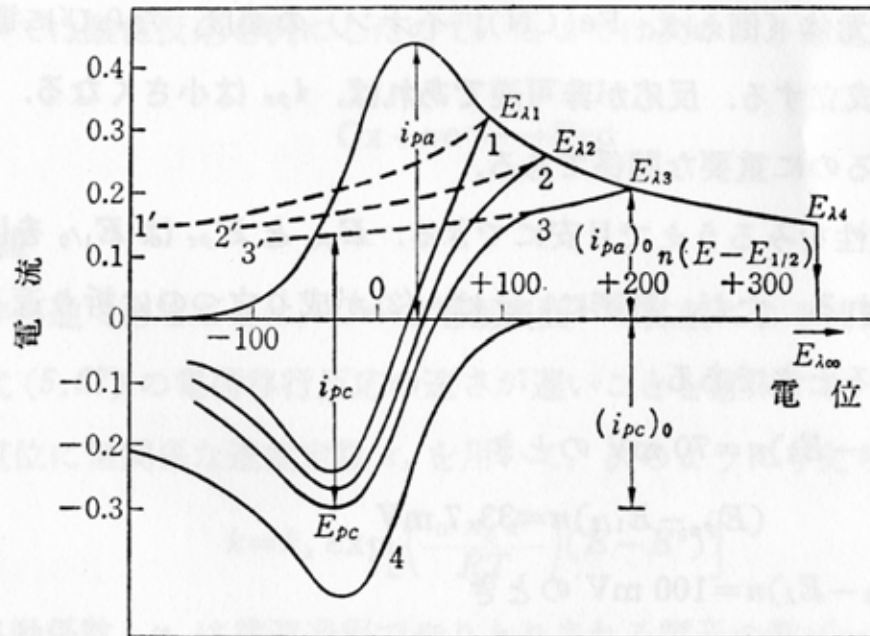
25°Cにおいては、

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \quad (5.57)$$

i_p の半分の値 $i_{p/2}$ を与える電位を $E_{p/2}$ とすれば、ピーク電位 E_p と $E_{p/2}$ との差は次のように与えられる。

$$\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = \frac{0.0565}{n} \text{ [V]} \quad (5.58)$$

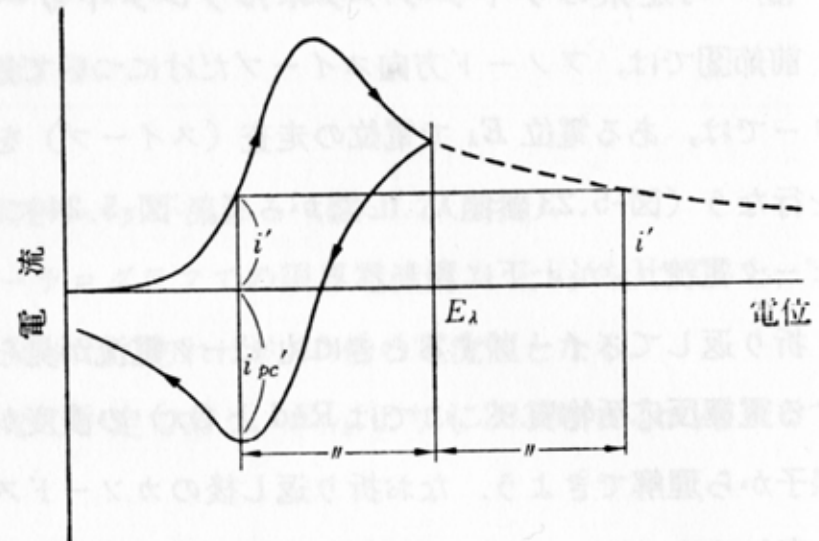
可逆系のサイクリックボルタンメトリーの理論と取扱い



折り返し電位 E_{λ} [mV] は、(1) $E_{1/2} + 90/n$, (2) $E_{1/2} + 130/n$, (3) $E_{1/2} + 200/n$, (4) は E_{λ} に電位を保ち電流が0になった後、折り返したもの。

電位軸は $n(E - E_{1/2})$ に対してプロットしてある。点線は還元電流を測る場合のベースラインであり、酸化電流を折り返した点に関し対称に描いたもの。

図-5.28 サイクリックボルタモグラムの模式図



$$i_{pc} = i_{pc}' + i' \quad (5.62) \quad \text{ルタンメトリーのピーク電流の示すもの}$$

- (1) $|i_{pa}| = |i_{pc}|$
- (2) $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{60}{n} [\text{mV}]$

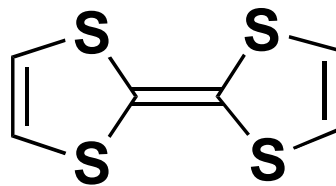
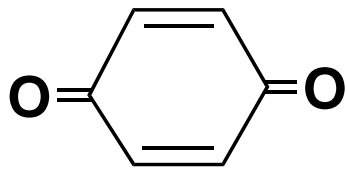
π 電子系が示す酸化還元過程

広い π 共役を有する電子系

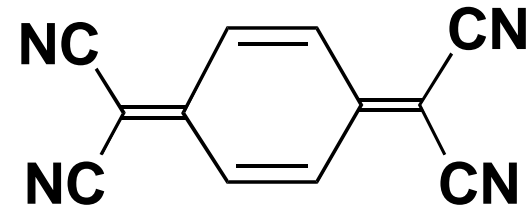
高いHOMOまたは低いLUMO→容易に電子を授受する
可能性あり

- 電気化学測定法の基礎
- 実際の π 共役が示す酸化還元過程
- 化学反応・構造変化が絡んだ酸化還元

代表的なドナーおよびアクセプターの酸化還元電位



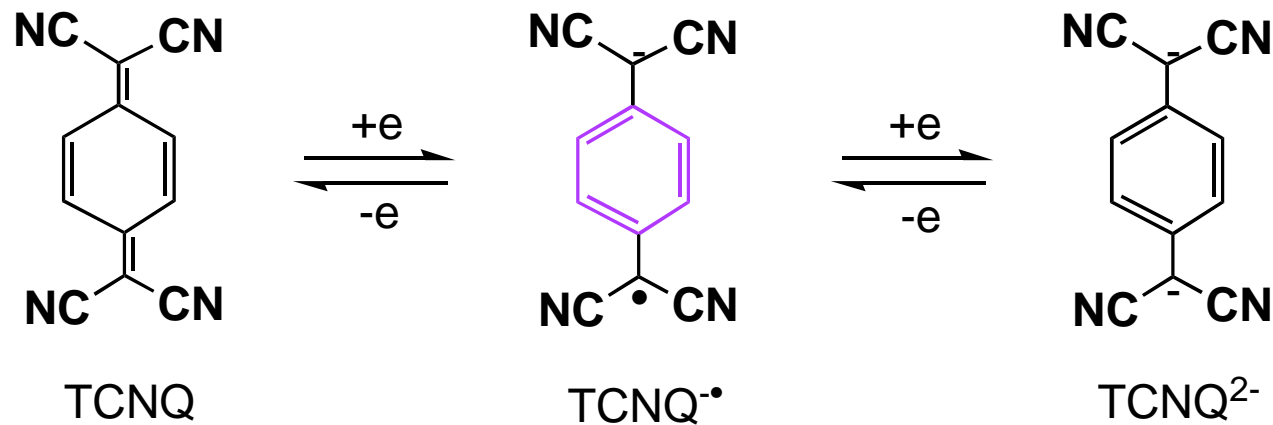
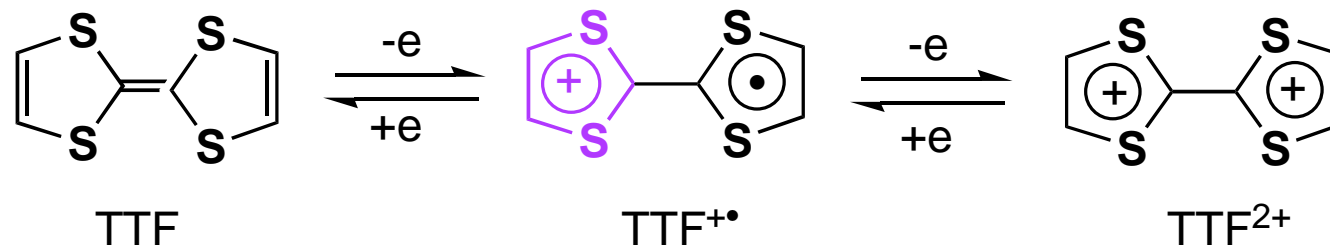
TTF



TCNQ

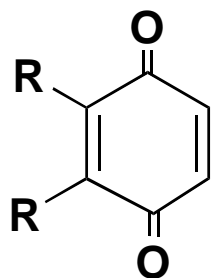
- π 電子系の効果
- 置換基効果

TTFおよびTCNQの酸化還元過程



p -ベンゾキノン¹の酸化還元における置換基効果

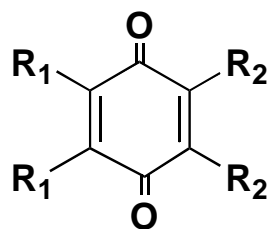
2,3-二置換体



R	E_1	E_2
H	-0.37	-1.15
Me	-0.55	-1.50
OMe	-0.36	-1.23
SMe	-0.29	-1.23
Br	-0.14	-0.80
Cl	-0.03	-0.76

p -ベンゾキノン¹の酸化還元における置換基効果

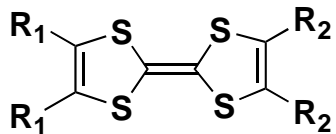
四置換体



R ₁	R ₂	E_1	E_2
H	H	-0.32	-1.07
Me	Me	-0.69	-1.51
OMe	OMe	-0.47	-1.24
I	I	-0.14	-0.80
Br	Br	+0.21	-0.56
Cl	Cl	+0.22	-0.58
F	F	+0.21	-0.67
Cl	CN	+0.62	-0.11

V vs. Ag/AgCl, in CH₂Cl₂, Bu₄NBF₄

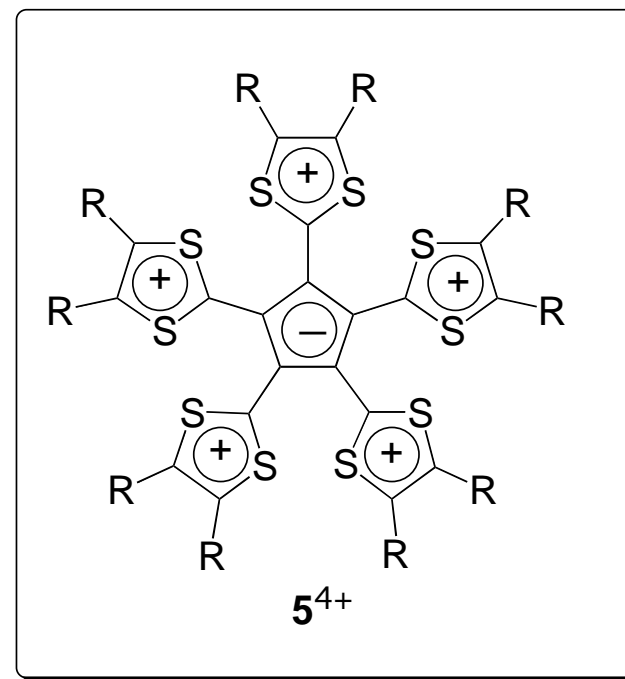
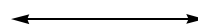
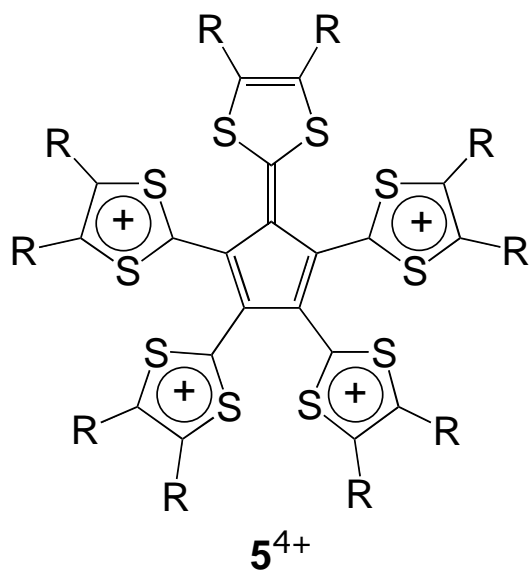
TTFの酸化還元における置換基効果



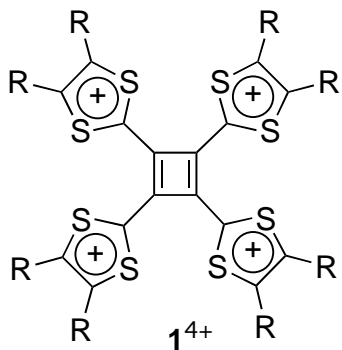
R ₁	R ₂	E ₁	E ₂
H	H	0.35	0.77
Me	Me	0.26	0.62
OMe	OMe	0.44	0.68
SMe	SMe	0.51	0.78
(CH=CH) ₂	(CH=CH) ₂	0.62	0.94
SMe	H	0.44	0.77
SMe	CO ₂ Me	0.83	1.22
SMe	CN	1.04	1.32

V vs. SCE, in PhCN, Bu₄NClO₄

1,3-ジチオール[5]ラジアレンの 四電子酸化状態

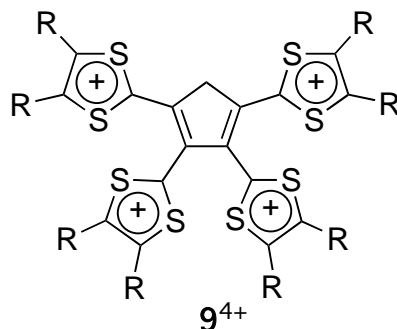


酸化還元電位と芳香族性



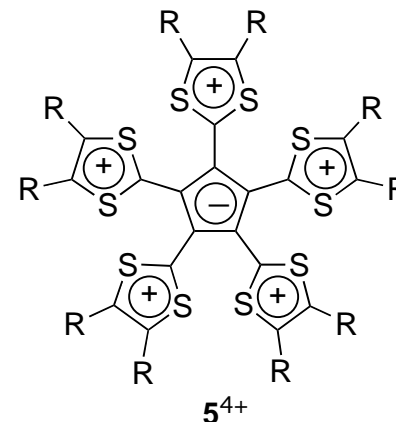
+1.59 V

反芳香族性



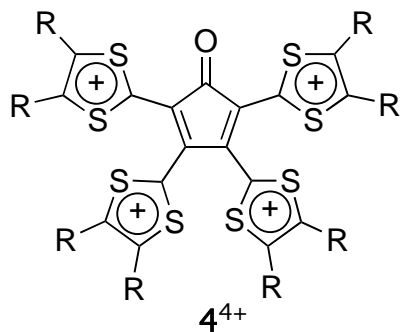
+0.63V

非芳香族性

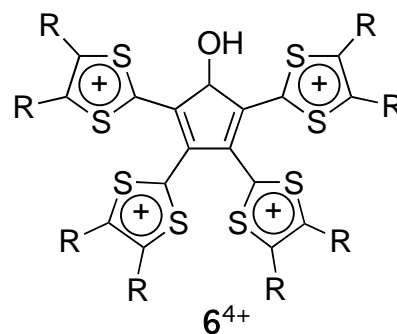


+0.36V

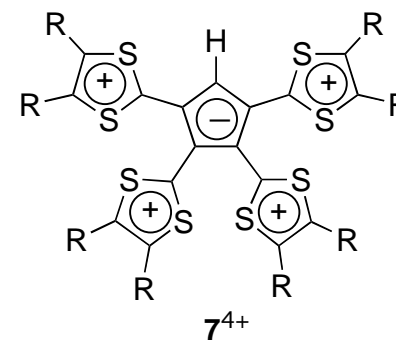
芳香族性



+1.22 V



+0.70V



+0.37V

2R = -(CH=CH)₂⁻

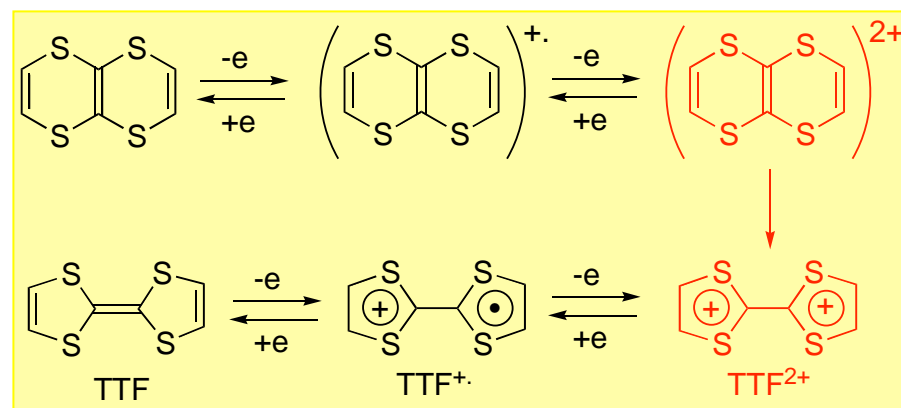
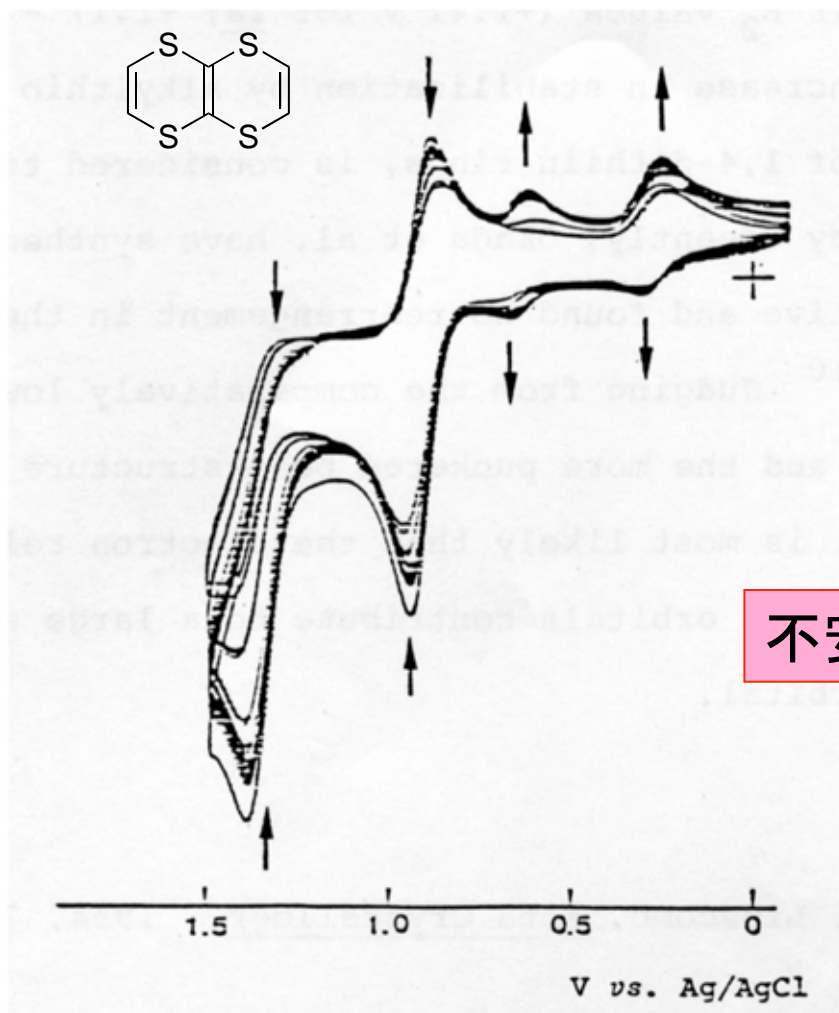
π 電子系が示す酸化還元過程

広い π 共役を有する電子系

高いHOMOまたは低いLUMO→容易に電子を授受する
可能性あり

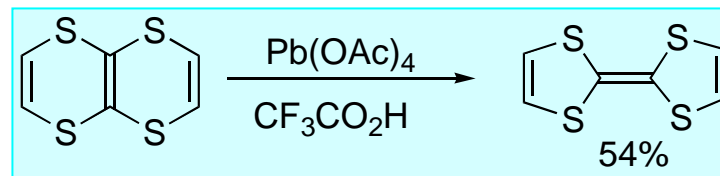
- 電気化学測定法の基礎
- 実際の π 共役が示す酸化還元過程
- 化学反応・構造変化が絡んだ酸化還元

骨格変換を伴う酸化還元

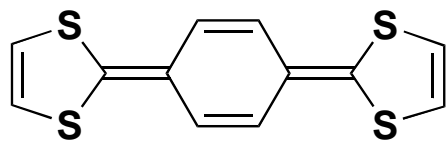


不安定なジカチオン → 安定なジカチオン

化学酸化による確認



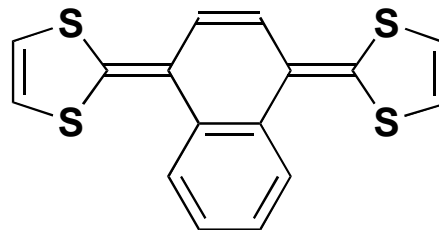
コンホメーション変化を伴う酸化還元



$$E_1 = -0.11, E_2 = -0.44 \text{ V}$$

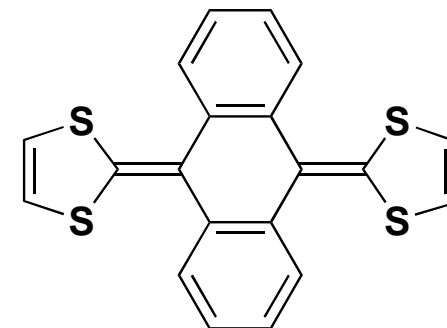
二段階一電子移動

平面構造



$$E = 0.00 \text{ V}$$

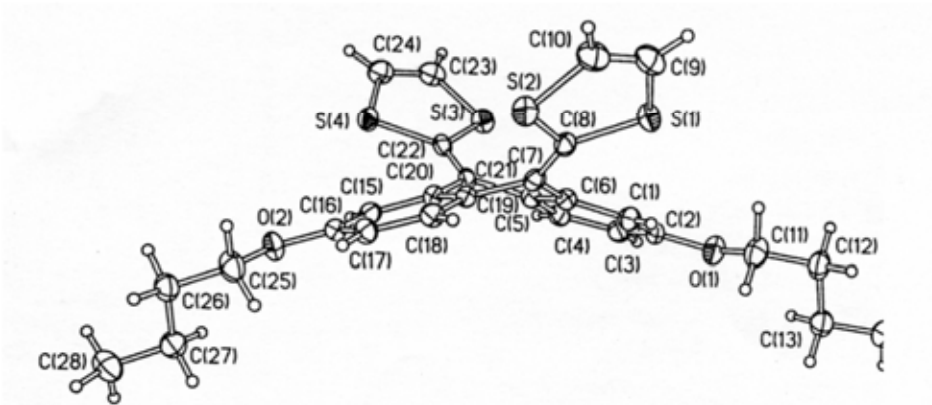
一段階二電子移動



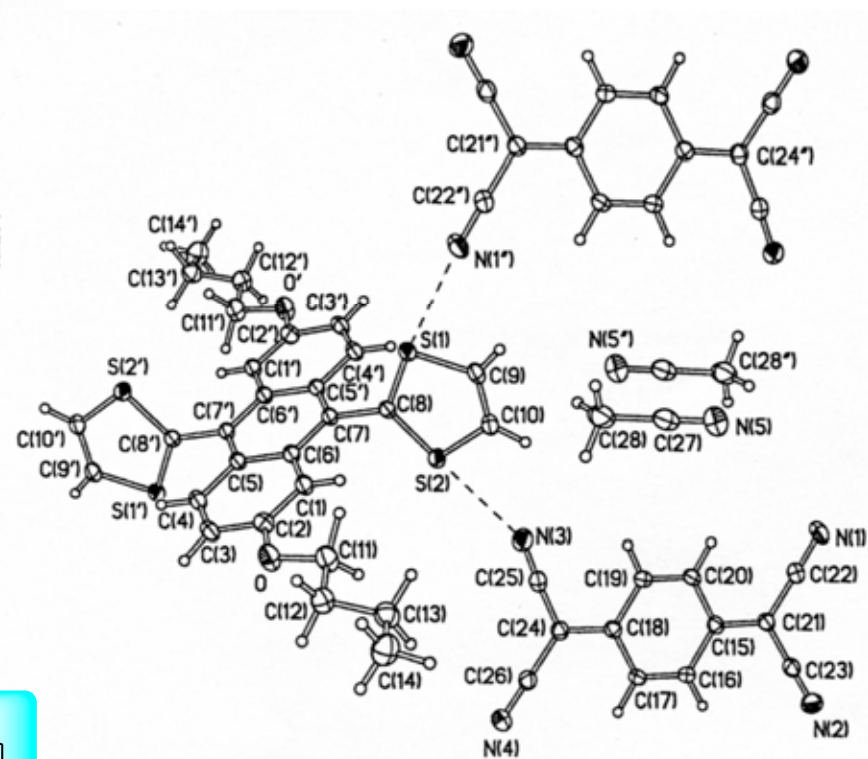
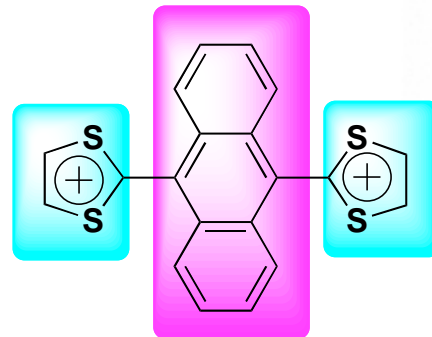
$$E = 0.40 \text{ V}$$

ベンゼン環ペリ位の水素とジチオール環の硫黄原子との立体障害により非平面構造をとる

中性分子とジカチオンのX線構造解析

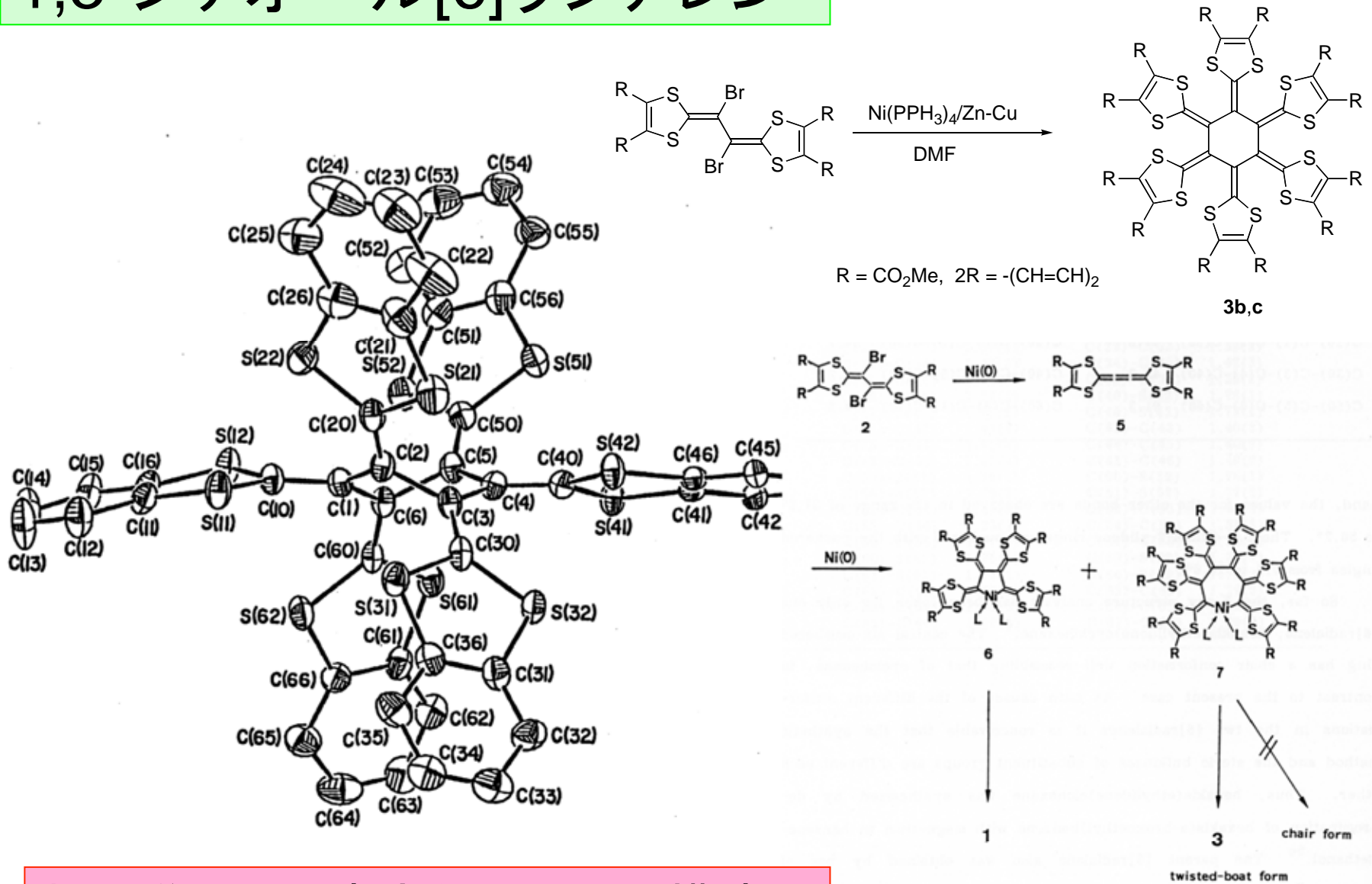


バタフライ型構造



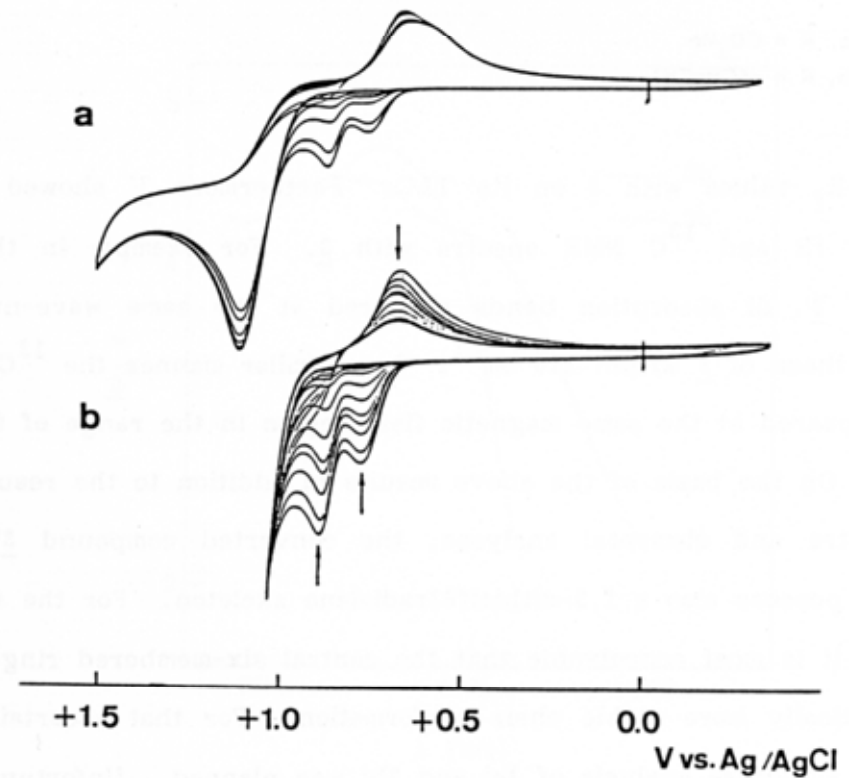
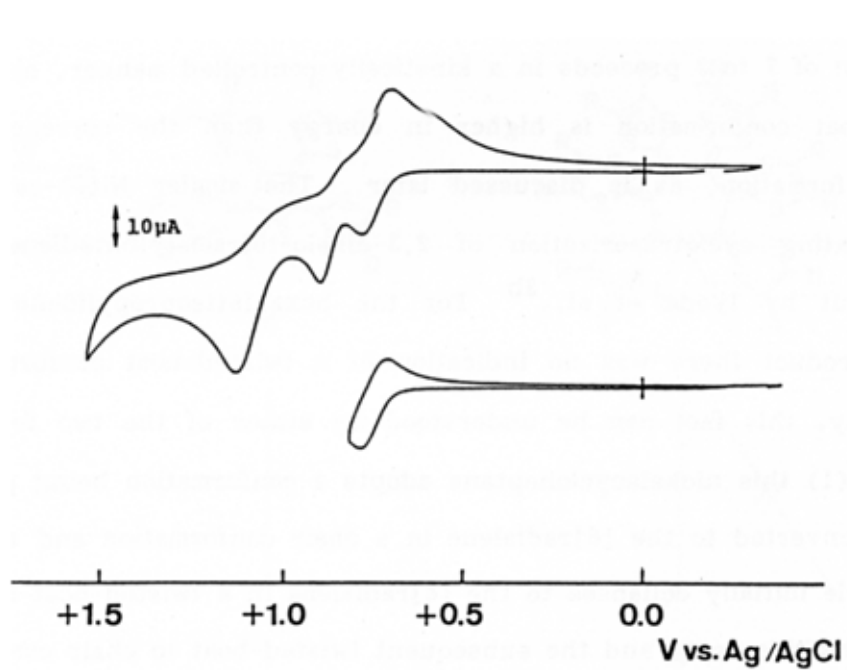
ジチオール環はアントラセン平面から捻れる

1,3-ジチオール[6]ラジアル



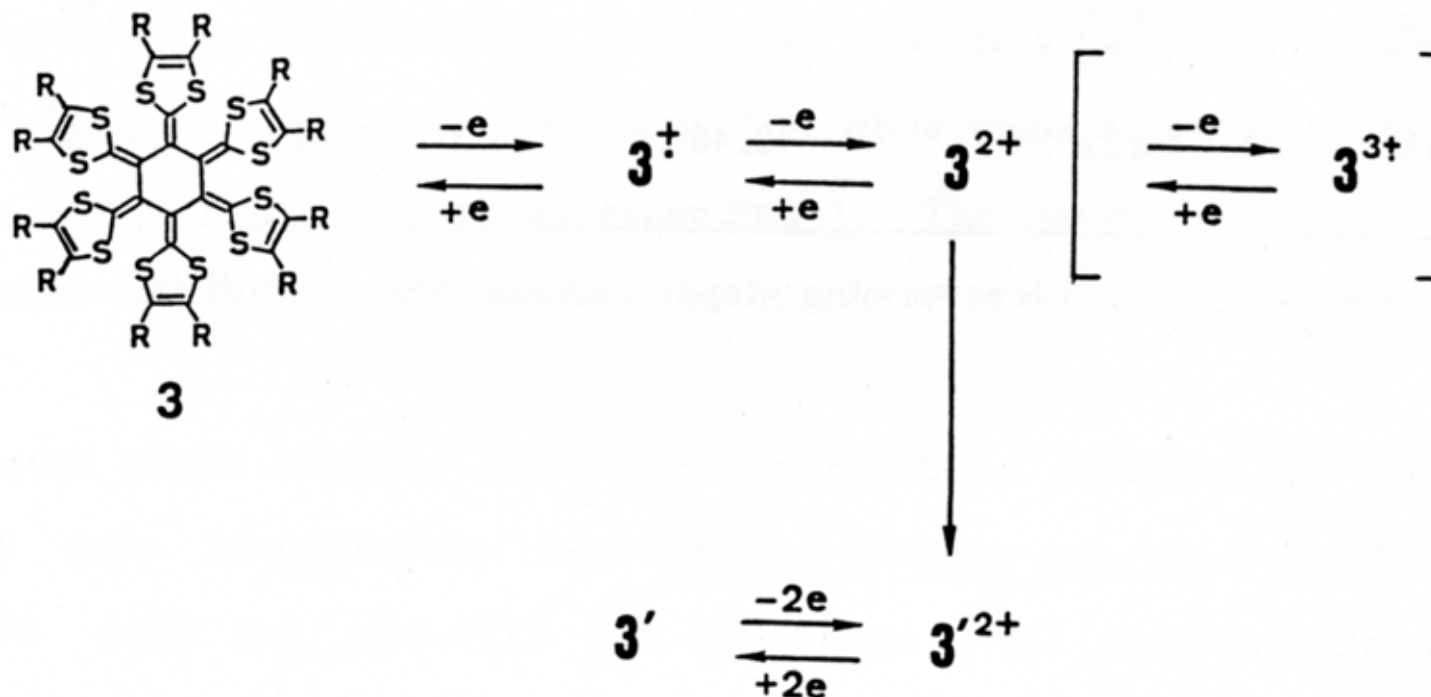
熱力学的に不安定な半椅子型構造

1,3-ジチオール[6]ラジアレンのサイクリックボルタンメトリー(CV)

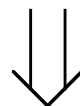


- 二電子酸化に伴い化学反応が進行
- 多重スキャンにより試料のピーク消失

1,3-ジチオール[6]ラジアレンの酸化還元過程



ジカチオン状態で1,3-ジチオール環同士の立体反発が大きく緩和



準安定状態の半椅子型構造(3)から最安定な椅子型構造(3')へとコンホメーション変化