論文特集「化学における活性化の新展開」

(日本化学会誌, 1984, (11), p.1801~1809)

© 1984 The Chemical Society of Japan

電解重合アニリン誘導体薄膜の電気化学的挙動と構造

(1984年3月30日受理)

大貫由紀夫**・松田博明**・小山昇*

酸性水溶液において、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリンおよび2,6-ジメチルアニリンの電解酸化反応によって白金電極上に生成した電解重合膜は、支持塩のみを含む水溶液中で可逆的酸化還元応答を示し電気化学的に活性であることがわかり、これらの薄膜はIRスペクトル測定の結果から、アミノ基に対してベンゼン環の4位にアミノ基が結合した1,4-置換型構造の高分子鎖から構成されていると推定した。これに反し、塩基性水溶液から白金電極上に生成したこれらのアニリン誘導体電解重合膜は電気化学的に不活性であり、1,3-置換型構造の高分子鎖からなっていると推定した。電気化学的に活性な電解重合膜の酸化還元応答は、ジアミン-ジイミン酸化還元対に対応する反応であると考えられる。また、4-置換アニリン誘導体および3,5-置換アニリン誘導体の電解重合薄膜についても電解重合条件の違いによる電気化学的挙動の変化を調べた。

1 緒 言

電解重合反応による薄膜合成法は、高い電気伝導性を示す電解ポリ(ピロール)膜に示されるように新しい機能を有する有機薄膜合成法として最近とくに期待され注目されてきている。電解重合法は電位や電流値を制御して重合反応を行なうので、重合開始剤が不要なことはもちろん、この方法は電解溶液条件、電極材料、電解時間、電解電位および電解電流を変えることによって膜の物性変化や膜厚の規制など膜生成プロセスの制御が容易にできるなどの特徴をもっている。また、電解重合法によって生成した薄膜は(1) 膜は均一である、(2) 膜は電極表面に強く吸着する、(3) 膜の構造や組成に再現性があるなどの性質を有する。この方法は電解重合反応の進行にともなって、電極表面上に薄膜が生成するので、このために電極と薄膜を一体化した複合電極材料の作製も可能である。そして、電気化学センサー、イオン選択性電極、エレクトロクロミックディスプレイ(ECD)材料、燃料電池などに利用できる電極触媒材料、有機電池用材料への応用などが期待できる。また、生成薄膜は電極からはく離することもでき、この電解重合法は従来の均一系での高分子合成膜とは異なった電気物性をもつ膜や基質に対して触媒作用のある高分子錯体膜など、新しい機能をもった薄膜合成への展開に有効な手段となるであろう。

これまでに、アニリンやフェノールに代表されるようなベンゼン環にアミノ基やヒドロキシル基の置換基を有する芳香族化合物^{1)~10)}、ピロールやチオフェンなどの複素環式化合物^{20)~30)}、アズレンなどの2個あるいはそれ以上の縮合芳香環をもつ多環炭化

水素²⁷⁾、およびジベンゾクラウンエーテル化合物類³¹⁾などは電解酸化重合反応によって、また、ビニル基を有する化合物^{32)~34)}は電解還元重合反応によって電極表面上に薄膜を生成することが明らかにされてきた。とくに、アセトニトリル溶液から電解重合反応によって生成したアニリン重合膜は、支持塩のみを含む水溶液中で酸化還元応答を示さず電気化学的に不活性であり、乾式状態では絶縁体である⁷⁾¹¹⁾。しかしながら、この膜は湿式状態で“分子ふるい”のようなイオン選択性透過薄膜として機能する⁹⁾。この薄膜を被覆した白金電極は、遷移金属イオンなどの電気化学的に活性なイオン種を含む溶液中においても、イオン種の影響を受けず選択的に水素イオン濃度のみ起電力応答を与えることもわ

- 東京農工大学工学部資源応用化学科, 184 小金井市中町
** 東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻, 227 横浜市緑区長津田町
1) Y. Ohnuki, T. Ohsaka, H. Matsuda, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **158**, 55(1983).

- 2) R. Noufi, A. J. Nozik, J. White, L. F. Warren, *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 2261(1982).
3) N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba, T. Ohsaka, *Chem. Lett.*, **1983**, 1759.
4) G. Schiavon, G. Zotti, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 323(1984).
5) M. C. Pham, A. Hachemi, J. E. Dubois, *ibid.*, **161**, 199(1984).
6) N. Oyama, T. Shimomura, *Anal. Chem.*, submitted.
7) T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisako, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 399(1984).
8) W. R. Heineman, H. J. Wieck, A. M. Yacynych, *Anal. Chem.*, **52**, 345(1980).
9) G. Cheek, C. P. Wales, R. J. Nowak, *ibid.*, **55**, 380(1983).
10) F. Bruno, M. C. Pham, J. E. Dubois, *Electrochim. Acta*, **22**, 451(1977).
11) A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 279(1980).
12) A. F. Diaz, J. A. Logan, *ibid.*, **111**, 111(1980).
13) M. C. Pham, J. E. Dubois, P. C. Lacaze, *ibid.*, **99**, 331(1979).
14) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *ibid.*, **161**, 419(1984).

かってきており、pH センサーとしての応用が期待できる¹⁾⁶⁾⁸⁾。さらに、アニリンの酸性水溶液から電解重合反応によって電極上に生成した重合膜は、支持塩のみを含む酸性水溶液中で可逆的な酸化還元応答を示し電気化学的に活性であり²⁾³⁾⁷⁾¹²⁾、また、乾式状態での電気伝導率は $10^{-1}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ である⁷⁾¹²⁾。この重合膜は溶存化学種の酸化あるいは還元反応に対して Mediation 作用があり、この重合膜被覆電極は溶存化学種の酸化還元反応に対して電位に依存した選択性、“electrochemical diode” 特性を示す³⁾。

このように、同じモノマーを重合用出発物質とした場合でも電解重合反応における設定条件（たとえば、電解溶液の酸性度および溶媒の種類など）を変えることによって、湿式状態では電気化学的な活性が異なる膜を、また、乾式状態における電気伝導率の値が 10^{-15} から $10^{-1}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ まで変化するアニリン重合膜を作製できることがわかってきている。したがって、本報告ではいくつかのアニリン誘導体について、電解重合膜生成反応のための電解条件を変えた場合、生成した重合膜の電気化学的挙動がどのように変化するか、また生成膜の構造とその挙動との関連性について詳細に調べ考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

電解重合用モノマーとしてのアニリンやその誘導体には、東京化成社製特級試薬を以下のように精製して用いた。アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリンおよび 4-フルオロアニリンは蒸留により精製した。4-メチルアニリンと 2,5-ジメトキシアニリンは水から、また 4-クロロアニリンと 4-ブromoアニリンは水とエタノールの混合溶媒から 3 回以上の再結晶により精製した。試料溶液調製には 3 回蒸留した水を使用した。

2.2 電解重合膜の作製

電極には電極面積がそれぞれ 0.09 と 0.17 cm^2 である白金ディスク電極と炭素ディスク電極を用い、電極の囲りは熱収縮性チューブで絶縁した。炭素電極材料は Union Carbide 社製の Basal Plane Pyrolytic Graphite (以下 BPG と略記する) である。白

金電極は使用前につぎのようにして前処理した。蒸留水で湿らせた琢磨布上で直径 0.05 μm のアルミナ粉末とともに白金電極表面を研磨し、平滑にした。ついで、電極表面を希王水で洗浄したのち、蒸留水で十分に洗浄し乾燥した。白金電極表面を活性化するために、酢酸ナトリウムを $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 含む水溶液中で $-0.6\sim-1.0\text{V}$ 対飽和塩化ナトリウムカロメル電極 (以下 SSCE と略記する) の電位範囲をおよそ 10 回くり返し電位走査した。この電極を蒸留水とメタノールで洗浄し乾燥させた。

アニリンおよびその誘導体の電解重合膜の生成には、定電位電解法を用いた。電解溶液として、アニリンあるいはアニリン誘導体を $5\sim 100\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ および硫酸と硫酸ナトリウムを $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 含む pH=1.0, 7.0 および 12.0 の水溶液を用いた。pH=7.0 と 12.0 の電解溶液は緩衝剤としてリン酸塩を含む。電極表面上に生成した重合膜は蒸留水で十分洗浄したのち、電気化学的応答の測定および IR 測定に使用した。

2.3 測定装置および操作手順

サイクリックボルタンメトリーなどの電気化学的測定に使用した装置は、当研究室で作製したものであり、その記録計として渡辺測器社製の X-Y レコーダー (WX-4400) を用いた。参照電極として SSCE を、対極として白金巻線を使用した。試料溶液の pH 測定には、デジタル pH/mV メーター (Orion Research 社製, 801 型)、ガラス電極 (Beckman 社製, No. 40495) および SSCE を用いた。電解重合膜生成反応のさい作用電極に流れた電気量は東方技研社製のクーロメーター (3320) によって測定した。アニリンおよびアニリン誘導体の電解重合膜の構造推定のために使用した赤外スペクトルは、Fourier 変換型赤外吸収分光光度計 (FIS-20 B/D, Digilab) および日立分光光度計 (日立製作所, 139 型) を用いて測定した。電気化学的測定は、高純度窒素ガスで試料溶液中の溶存酸素を除去したのち、窒素気流下で (25 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ で行なった。試料溶液は、支持塩として過塩素酸ナトリウム ($0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) を用い、過塩素酸と水酸化ナトリウムによって任意の pH に調整した。溶液は緩衝剤としてのリン酸塩が必要に応じて加えられている。

- 15) M. C. Pham, J. E. Dubois, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 346(1983).
- 16) M. C. Pham, G. Tourillon, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, *ibid.*, **111**, 385(1980).
- 17) C. D. Ellis, L. D. Margerum, R. W. Murray, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **22**, 1283(1983).
- 18) M. Lapkowski, J. Zak, J. W. Strojek, *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 173(1983).
- 19) E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *ibid.*, **149**, 101(1983).
- 20) A. F. Diaz, J. I. Castillo, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1980**, 397.
- 21) A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355(1981).
- 22) T. Skotheim, I. Lundström, J. Prejza, *ibid.*, **128**, 1625(1981).
- 23) P. C. Lacaze, J. E. Dubois, A. Desbène-Monvernay, P. L. Desbène, J. J. Basseilier, D. Richard, *ibid.*, **147**, 107(1983).
- 24) A. F. Diaz, W. Y. Lee, J. A. Logan, D. C. Green, *ibid.*, **108**, 377(1980).
- 25) F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **148**, 299(1983).
- 26) P. Burgmayer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6139(1982).
- 27) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).
- 28) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 635.
- 29) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *ibid.*, **1979**, 854.
- 30) P. Burgmayer, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 339(1983).
- 31) V. L. Berre, R. Carlier, A. Tallec, J. Simonet, *ibid.*, **143**, 425(1982).
- 32) P. Denisevich, H. D. Abruna, C. R. Leidner, T. J. Meyer, R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **21**, 2153(1982).
- 33) H. D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1(1981).
- 34) P. K. Ghosh, T. G. Spiro, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1281(1981).

Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded during the oxidation of *N*-methylaniline on the platinum electrodes in three kinds of electrolytic solutions

Electrolytic solutions :

(A) ; Aqueous *N*-methylaniline ($10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- H_2SO_4 solution (pH 1.0), (B) ; Aqueous *N*-methylaniline ($10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution (pH=7.0), (C) ; Aqueous *N*-methylaniline ($10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution (pH=12.0).

Scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

3 結果および考察

3.1 アニリン誘導体電解重合膜の生成反応

アミノ基に置換基を有する *N*-メチルアニリン, *N*-エチルアニリンおよびアミノ基に対してベンゼン環の 4-位以外の位置に置換基を有する 2,5-ジメトキシアニリン, 2,6-ジメチルアニリンなどのアニリン誘導体はアニリンと同じように²⁾⁷⁾¹²⁾酸性, 中性および塩基性水溶液中で電解酸化され, それぞれ電極上に電解重合膜を生成する。酸性度が異なる水溶液中での *N*-メチルアニリンの電解酸化反応を表わすサイクリックボルタンモグラムの図 1 に示した。この場合, 電極として白金が用いられている。*N*-メチルアニリンの酸化反応は非可逆であり, 酸化波は観測されるが, 対応する還元波は観測されなかった。電解溶液が pH=1.0 のとき (図 1 A), 第一走査波のピーク電位は 0.86 V vs. SSCE にあり, この電流値はくり返しの電位走査によって次第に減少した。この酸化反応によって *N*-メチルアニリンが重合し, 電極表

Fig. 2 Cyclic voltammograms recorded during the oxidation of 2,5-dimethoxyaniline on the platinum electrodes in three kinds of electrolytic solutions

Electrolytic solutions :

(A) ; Aqueous 2,5-dimethoxyaniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- H_2SO_4 solution (pH=1.0), (B) ; Aqueous 2,5-dimethoxyaniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution (pH=7.0), (C) ; Aqueous 2,5-dimethoxyaniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution (pH=12.0).

Scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

面上に *N*-メチルアニリン重合膜を生成した。電解溶液が pH=7.0 (図 1 B) あるいは 12.0 (図 1 C) の場合にも, 波形やピーク電位など多少異なるが酸化反応が起こり, 電極表面上に重合膜の生成が認められた。三つのボルタンモグラムの比較すると, pH=1.0 の酸性電解溶液中でのボルタンモグラムにおいて $0 \sim 0.6 \text{ V vs. SSCE}$ の電位範囲に, 電解溶液の pH が 7.0 あるいは 12.0 の場合には観測されなかった酸化還元波が第一走査波の復路から現われ, そのピーク電流値は電位走査をくり返すことによって増加した。アニリンの酸性水溶液中での電解重合反応のさいに観測されたサイクリックボルタンモグラムの⁷⁾この酸化還元波は電極上の *N*-メチルアニリン重合膜自身のレドックス反応によると考えることができる。このような電解重合膜生成の進行にともなう酸化還元波と類似の電気化学的挙動が白金電極上の 2,5-ジメトキシアニリンの電解重合反応のさいにも観測された (図 2)。

作製された 2,5-ジメトキシアニリン重合膜被覆電極を水洗後, 支持塩のみを含む酸性水溶液 (pH=1.0) に移し, 電位走査法により観察した電流-電位曲線を示したのが図 3 である。酸性電解液から生成した重合膜は電気化学的に活性であり, $-0.2 \sim 0.4 \text{ V vs. SSCE}$ の電位範囲に膜自身の酸化還元反応に基づく波が観測された (図 3 A)。これに対して, 中性や塩基性電解液から生成

Fig. 3 Electrochemical responses of the poly(2,5-dimethoxyaniline) films in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaClO_4 solution (pH 1.0)

Films A, B and C were prepared from the same electrolytic solutions as in Fig. 2

The charge passed to prepare films :

(A) ; $300 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, (B, C) ; $30 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

(—) : At poly(2,5-dimethoxyaniline) film coated electrodes, (.....) : At naked electrodes.

Scan rate : $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

した重合膜では酸化還元波は観測されず、重合膜は電気化学的に不活性であることがわかった (図3 B, C)。このように電極に白金を用いた場合、電解溶液が酸性ならばここで記述されたアニリン誘導体の電解重合膜は電気化学的に活性であるが、中性や塩基性水溶液から生成した重合膜は電気化学的に不活性であった。電解溶液の酸性度の違いが電極上に生成した重合膜の電気化学的挙動に影響を与えることがわかった。類似の電気化学的挙動をアニリンの電解反応のさい報告したが⁷⁾、アルキル置換アミノ基をもつ *N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリンやアミノ基に対してベンゼン環の 4-位以外の位置に置換基を有する 2,5-ジメトキシアニリン、2,6-ジメチルアニリンのアニリン誘導体の電解重合膜についても明らかになった。

つぎに、電解溶液の酸性度が同じであっても、電極の材料が異なると電気化学的挙動の異なる重合膜を生成することを報告する。白金電極と炭素電極を用いて得た重合膜の電気化学的応答を比較して示したのが図4である。これは塩基性水溶液 (pH=12.0) から白金および炭素電極上に生成したアニリンおよび 2,5-ジメトキシアニリンの重合膜を水で十分洗浄したのち、支持塩のみを含む酸性水溶液 (pH=1.0) へ移して観察したサイクリックボルタンモグラムである。白金電極上のアニリンおよび 2,5-ジメトキシアニリンの重合膜は電気化学的に不活性であるが、炭素電極上の重合膜は両者ともに電気化学的に活性である。これらの両者の酸化還元電位は、酸性水溶液 (pH=1.0) から同じ電極上に生成した両者の重合膜の pH=1.0 の水溶液中での酸化還元電位とはほぼ一致している。また、電解溶液の pH が 3.0 付近を境とし、それ以下の pH では、アニリンと 2,5-ジメトキシアニリンの白

Fig. 4 Electrochemical responses of (A, C) poly(aniline) and (B, D) poly(2,5-dimethoxyaniline) films in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaClO_4 solution (pH 1.0)

Poly(aniline) films were prepared from aqueous aniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution (pH 12.0).

Poly(2,5-dimethoxyaniline) films were prepared from aqueous 2,5-dimethoxyaniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution (pH 12.0).

The charge passed to prepare each film was $30 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

(A, B) : At BPG carbon electrodes, (C, D) : At Pt electrodes.

(—) : At film coated electrodes, (.....) : At naked electrodes.

Scan rate : $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 5 Electrochemical responses of poly(*N*-methylaniline) film coated on BPG electrode in acidic solutions

The film was prepared from aqueous *N*-methylaniline ($10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- H_2SO_4 solution (pH 1.0).

The charge passed to prepare the film was $30 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Supporting electrolytic solutions:

(A); $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4\text{-HClO}_4$ (pH 1.0), (B); $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4/\text{citric acid}$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 3.0), (C); $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4/\text{citric acid}$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 5.0).

Scan rate: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

金および炭素電極上に生成した電解重合膜の電気化学的活性に大きな違いは見られず、電解溶液の pH が 3 以上ではそれらの電気化学的活性に大きな相違が観測された。すなわち、電解溶液の pH が 3.0 以上では、白金電極上よりも炭素電極上に電気化学的に活性な電解重合膜が生成しやすく、また塩基性電解液中で白金電極は電気化学的に不活性な重合膜のみを生成することがわかった。電解溶液が塩基性であっても、炭素電極上には電気化学的には活性な高分子鎖を部分的に含んだ重合膜を生成することもわかった。電極材料を変えたとき、異なる電解生成物が得られるという現象は、他の有機質の電解反応においてもしばしば見られることであり、一般に電極材料の“電極触媒”作用と呼ばれている³⁵⁾。

3.2 アニリン誘導体電解重合膜の酸化還元反応と構造との関係

アニリン誘導体電解重合膜の電気化学的挙動が、重合膜生成のための電解溶液の酸性度などの電解条件によって大きく異なることは、生成した重合膜が異なる構造の高分子鎖からなることを示

Fig. 6 pH dependence of the anodic peak potential for the oxidation of poly(aniline) and poly(*N*-methylaniline) films and *p*-phenylenediamine dissolved in solutions

Poly(aniline) and poly(*N*-methylaniline) films were prepared from $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution (pH 1.0) containing aniline and *N*-methylaniline, respectively.

●: Poly(aniline), ▲: Poly(*N*-methylaniline), ○: *p*-Phenylenediamine.

唆している。そこで酸性度の異なる電解液から得られたアニリン誘導体の電解重合膜の電気化学的性質と構造について検討する。酸性水溶液 (pH=1.0) から生成した *N*-メチルアニリン重合膜被覆電極を支持塩のみを含む水溶液に移し、測定液の pH を変えて得られたサイクリックボルタンモグラムの変化を図 5 に示した。測定液の pH が高くなるにつれて、酸化還元波のアノード方向およびカソード方向のピーク電位はともに負側に移行した。このアノード方向ピーク電位 (E_p^a) の測定溶液の pH に対する依存性を示したのが図 6 であり、溶存化学種として *p*-フェニレンジアミンを用いて裸の電極で得られた依存性と酸性水溶液 (pH=1.0) から生成したアニリン重合膜から得られた依存性を比較のためあわせて示した。それぞれの測定系から得られたプロットは、pH が 7 以下の範囲で同一直線上にあり、その傾きがおおよそ 60 mV/pH であった。*p*-フェニレンジアミンの酸化還元反応は水素イオンの付加/脱離をともなったジアミン-ジイミン酸化還元対の反応に対応する二電子移動過程であることが報告されており³⁶⁾、また電気化学的に活性なアニリン重合膜の酸化還元反応はこれと同様の反応であることが示唆されてきている^{23,37)}。*N*-メチルアニリン重合膜の酸化還元反応から得られた E_p^a -pH プロットが、前記二つのプロットと一致することから、この重合膜の酸化還元反応の応答はアニリン重合膜と同様であると³⁷⁾考えられる。この解釈は、重合膜の構造 IR を測定によって調べたつぎの結果からも支持される。酸性 (pH=1.0) および塩基性 (pH=12.0) の水溶液から白金電極上に生成した *N*-メチルアニリン電解重合膜について、これらの赤外スペクトルを解析・帰属した結果をモノマーのそれと比較して表 1 にまとめた。両重合膜の赤外スペクトルにはベンゼン環、アミノ基およびメチル基に特徴的な

35) M. M. Bazer, "Organic Electrochemistry", Marcell Dekker, New York (1973).

36) R. E. Parker, R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **28**, 828 (1956).

Table 1 IR spectra of *N*-methylaniline monomer and of the films prepared by the electrochemical oxidation of the monomer (fundamental vibrations, frequencies in cm^{-1})

Compound	Vibration mode ^{c) d)}								
	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\phi(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	νCH_3	SO_4^{2-}
<i>N</i> -methylaniline	1610	695	3050	870		1320	3410	2980	
	1510			750	*	1260		2880	*
Poly(<i>N</i> -methylaniline) ^{a)}				695					
	1590	710	3050	820	1670	1310	3380	2960	1110
Poly(<i>N</i> -methylaniline) ^{b)}	1500				1620	1250	3200	2860	620
	1600	695	3050	940	1620	1325	3400	2980	1110
	1500			850		1250	3200	2860	620
				750					

a) Prepared on a platinum electrode in an acidic aqueous solution (pH=1.0).

b) Prepared on a platinum electrode in a basic aqueous solution (pH=12.0).

c) ν =Stretching vibration.

d) γ, ϕ =Out-of-plane bending vibration.

* No absorption.

吸収ピークが観測されたことから、重合膜はモノマーがそのまま結合した高分子鎖からなると考えられる。

さらに、構造を推定する点で重要なことは、900 から 700 cm^{-1} の間にあるベンゼン環の C-H 結合の面外変角振動に相当する吸収ピークに関する情報であり、この吸収ピークからベンゼン環のどの位置でカップリングが生じているかという置換様式を区別することができる^{33,36)}。すなわち、モノマーでは強い吸収ピークが 750 と 695 cm^{-1} に、弱い吸収ピークが 870 cm^{-1} に観測された。酸性水溶液から生成した *N*-メチルアニリン重合膜ではこの波数領域には単一の吸収ピークが 820 cm^{-1} にあるが、他方塩基性水溶液から生成した重合膜では 850 と 750 cm^{-1} に強い吸収ピークが、そして 940 cm^{-1} に弱い吸収ピークが観測された。これらの吸収ピークの相違から、モノマーは 1-置換体、酸性水溶液から生成した重合膜は 1,4-二置換体、そして、塩基性水溶液から生成した重合膜は 1,3-二置換体であることがわかる。

以上の結果から、酸性水溶液から白金電極上に生成した *N*-メチルアニリンの重合膜はアミノ基がベンゼン環にたがいにパラ位で結合した 1,4-置換型構造であり、膜中の高分子鎖がジアミンジイミン酸化還元対に相当するユニットから構成されているのでこの重合膜は電気化学的に活性であると解釈できる。また、*N*-エチルアニリン電解重合膜の電気化学的挙動と構造についても、*N*-メチルアニリン重合膜と同様の結果が得られた。2,5-ジメトキシアニリンや 2,6-ジメチルアニリンの酸性と塩基性の水溶液から生成した重合膜の場合、カップリングにおけるベンゼン環置換様式として、それぞれ 1,2,3,5-置換と 1,2,4,5-置換あるいは 1,2,3,4-置換と 1,2,3,5-置換の両者が考えられるが、これらの置換様式の場合両者ともに 870~800 cm^{-1} に一つの吸収ピークしか得られないことはよく知られており³³⁾、測定結果もこれと一致したためベンゼン環の C-H 結合の面外変角振動に基づく赤外吸収ピークによってカップリング様式を区別することは困難であっ

た。しかしながら、これらの重合膜の電気化学的挙動の違いは *N*-メチルアニリン重合膜に対して示したと同じ理由に基づくと思像できるだろう。

3.3 4-置換アニリン誘導体の電解重合膜生成反応と電解条件
アミノ基に対してベンゼン環の 4-位に置換基を有するアニリン誘導体の酸性水溶液中での電解重合膜生成反応と重合膜の構造について検討した。図 7 A は、白金電極上で 4-メチルアニリンの電解重合反応が起こるさいに観察されるサイクリックボルタンモグラムの示す。*N*-メチルアニリンの酸性電解液中での電解重合反応のさいに観測されたサイクリックボルタンモグラム (図 1 A) のように電極上に生成した重合膜自身の酸性還元反応に基づく波はここでは観測されなかった。また、この重合膜被覆電極を水で十分洗浄したのち、支持塩のみを含む酸性水溶液 (pH=1.0) 中に移し測定したサイクリックボルタンモグラムにおいても重合膜の酸化還元反応に基づく波は認められず、生成重合膜は電気化学的に不活性であった (図 7 B)。4-メトキシアニリン、4-クロロアニリン、4-ブロモアニリンおよび 4-フルオロアニリンについても、これらの電解重合反応および重合膜の電気化学的挙動を検討した結果、4-メチルアニリンの場合と同様の電気化学的挙動を示した。このような 4-メチルアニリン重合膜の電気化学的挙動から、モノマーのメチル基がベンゼン環の 4-位にあるため、この 4-位ではカップリングが起こらず、重合膜を構成する高分子鎖の構造においてベンゼン環の置換様式は 1,2,4-三置換型であると考えられる。この推定は、赤外スペクトル測定の結果からも支持される。

4-メチルアニリン重合膜の赤外スペクトルを帰属した結果をモノマーのそれと比較して表 2 に示した。ベンゼン環の C-H 結合の面外変角振動に相当する吸収ピークはモノマーでは 810 cm^{-1} に、重合膜では 930, 882 および 770 cm^{-1} にそれぞれ観測された。したがって、1,4-二置換型構造のモノマーに対して、重合膜は 1,2,4-三置換型構造であることがわかる。また、メチル基の C-H 結合の伸縮振動に基づく吸収ピークがモノマーと重合膜について共通で 2990~2890 cm^{-1} および 2980~2900 cm^{-1} に観測された。以上の結果から、電極材料として白金を用いた場合、4-メチルアニリンの電解重合反応ではメチル基がアミノ基に対してベンゼン環の 4-位に存在するため、電解液が酸性水溶液であって

37) D. Dolphin, A. Wick, "Tabulation of Infrared Spectral Data", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1977).

38) A. D. Cross, R. A. Johnes, "An Introduction to Practical Infrared Spectroscopy", 3rd edn., Butterworth, London (1969).

Fig. 7 (A, C) ; Cyclic voltammograms recorded during the electrochemical oxidation of 4-methylaniline on platinum and BPG carbon electrodes in aqueous 4-metylaniline ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- H_2SO_4 solution (pH 1.0)

(B, D) ; Electrochemical response of the resulting films coated on electrodes in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ solution (pH 1.0)

The charge passed to prepare the films was $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

In B and D solid and dashed lines represent the cyclic voltammograms obtained with film-coated and naked electrodes, respectively.

Scan rate :

(A, C) ; $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (B, D) ; $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(A, B) : At Pt electrodes, (C, D) : At BPG carbon electrodes

Table 2 IR spectra of 4-methylaniline and of the film prepared by the electrochemical oxidation of the monomer (fundamental vibrations, frequencies in cm^{-1})

Compound	Vibration mode ^{c) d)}								
	ν (C-C)	ϕ (C-C)	ν (C-H)	γ (C-H)	ν (C=N)	ν (C-N)	ν (N-H)	ν CH ₃	SO ₄ ²⁻
4-Methylaniline	1620	700	3050	810		1320	3410	2990	
	1510				*	1265	3330	2890	*
Poly(4-methylaniline) ^{a)}							3200		
	1620	700	3050	930	1610	1320	3400	2980	1110
	1510			882		1260	3300	2900	620
				770			3200		
Poly(4-methylaniline) ^{b)}	1600	700	3060	930	1620	1320	3400	2980	1110
	1500			890		1260	3300	2900	610
				820			3200		
				765					

a) Prepared on a platinum electrode in an acidic aqueous solution (pH=1.0).

b) Prepared on a carbon electrode in a same solution (pH=1.0).

c) =Stretching vibration.

d) γ, ϕ =Out-of-plane bending vibration.

* No absorption.

も重合反応はベンゼン環の 3-位の位置に新たな結合を形成して進行すると考えられる。その結果、生成した重合膜の構造はベンゼン環に結合したアミノ基の相対的な位置関係に注目すると 1,3-置換型であるためにこの重合膜は電気化学的に不活性であると解釈できる。前に述べた電解条件と同一の条件下で、電極として炭

素電極を用いて 4-メチルアニリンの電解重合反応を行なうと白金電極を使用して観察される電気化学的挙動と異なる挙動が得られた。すなわち、図 7 の C, D に示したサイクリックボルタンモグラムが得られた。この図からわかるように炭素電極上の重合膜は可逆的な酸化還元応答を示し、電気化学的に活性であった。こ

Fig. 8 (A, C); Cyclic voltammograms recorded during the electrochemical oxidation of 3,5-dimethylaniline on platinum and BPG carbon electrodes in aqueous 3,5-dimethylaniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- H_2SO_4 solution (pH 12.0)

(B, D); Electrochemical response of the resulting films on electrodes in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaClO_4 solution (pH 1.0).

The charge passed to prepare the films was $30 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$

In B and D solid and dashed lines represent the cyclic voltammograms obtained with film-coated and naked electrodes, respectively.

Scan rate:

(A, C); $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (B, D); $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(A, B): At Pt electrodes, (C, D): At BPG carbon electrodes

のことから、炭素電極上の 4-メチルアニリン重合膜中には 4-位のメチル基が置換されて重合した 1,4-置換型構造の高分子鎖が含まれていることが予想される。この重合膜の赤外スペクトルを解析・帰属した結果を表 2 に示すが、この表から、白金電極上の重合膜と炭素電極上の重合膜とのスペクトルの間に相違が存在し、膜の構造上の違いが推定できる。すなわち、炭素電極上の重合膜ではベンゼン環の C-H 結合の面外変角振動に基づく吸収ピークが 930 , 890 , 820 および 765 cm^{-1} に観測される。この中で 820 cm^{-1} の吸収ピークを除く吸収ピークは、白金電極上に生成した重合膜の赤外スペクトルにおける吸収ピークと波数がほぼ一致しており、このことから炭素電極上に生成した重合膜は白金電極上に生成した重合膜と同じ 1,2,4-置換型構造の高分子鎖を含むと考えることができる。さらに、 820 cm^{-1} の吸収ピークは 1,4-置換型構造に基づくピークであることから、炭素電極上の 4-メチルアニリン重合膜は 1,2,4-置換型構造と 1,4-置換型構造の高分子鎖の両者から構成されていると考えられる。前者の構造はベンゼン環に結合したアミノ基の相対的な位置関係にのみ注目するならば 1,3-置換型であり、電気化学的には不活性な構造に対応する。他方、後者 (1,4-置換型構造) は電気化学的に活性な構造に対応する。結局、図 7 の D に示したように、炭素電極上の重合膜が電気化学的に活性であるのは、4-メチルアニリンの電解重合反応によって炭素電極上に不活性な高分子鎖が生成するととも

に電気化学的に活性な高分子鎖が部分的に生成するためであると考えられる。

つぎに、塩基性電解液 (pH=12.0) から電極上に生成する 3,5-二置換アニリン誘導体重合膜の電気化学的挙動について検討した。アニリン誘導体には 3,5-ジメチルアニリンを用い、この化合物の白金電極上での電解重合反応のさいのサイクリックボルタンモグラムの炭素電極上での重合反応のさいのそれと比較して図 8 の A と C に示した。第一走査における酸化波のピーク電位は、白金と炭素電極のどちらを用いても 0.64 V vs. SSCE であった。塩基性電解液から生成した白金電極上の重合膜を、十分水で洗浄したのち支持塩のみを含む酸性溶液 (pH=1.0) 中に移しその電気化学的応答を調べたが、酸化還元波は観察されずこの重合膜は電気化学的に不活性であった (図 8 B)。すなわち、この重合膜は 3,5-ジメチルアニリンの 3-位あるいは 5-位にあるメチル基が置換されて重合した構造をもち、1,4-二置換型ではない膜が生成すると推定される。これに対して、塩基性電解液から炭素電極上に生成した重合膜は、支持塩のみを含む酸性溶液中で電気化学的に活性であった (図 8 D)。この膜の電気化学的挙動は、図 4 に示したアニリンなどの重合膜が電気化学的に活性であることと同じ理由によって解釈できる。

本研究の一部は、昭和 58 年度日産学術研究助成金によって行なった。ここに記して感謝致します。

Special Articles on
the Progress of Generating Active Species in Chemistry

Electrochemical Responses and Structures of the Thin Polymer Films
Prepared by Electropolymerization of Aniline Derivatives

Yukio OHNUKI**, Hiroaki MATSUDA** and Noboru OYAMA*

*Department of Applied Chemistry for Resources, Tokyo University
of Agriculture and Technology; Nakamachi,
Koganei-shi 184 Japan*

*** Department of Electronic Chemistry, Graduate School at Nagatsuta,
Tokyo Institute of Technology; Nagatsuta, Midori-ku,
Yokohama-shi 227 Japan*

Films resulting from electrooxidative polymerization of various aniline derivatives (*N*-methyl-, *N*-ethyl-, 2,5-dimethoxy- and 2,6-dimethyl-anilines) on a Pt electrode in an acidic aqueous solution revealed a reversible redox response in an aqueous supporting electrolytic solution and thus were found to be the electroactive. Their analysis by IR spectroscopy suggests that films were organic polymers possessing the 1,4-disubstituted benzene structures as the unit structures and were formed by a coupling of the phenyl nuclei at 1- and 4-positions with respect to the amino group. Contrary to the films prepared in an acidic solution, the films prepared by electrooxidative polymerization of those aniline derivatives on the Pt electrode in a basic aqueous solution were electroinactive. From their IR spectroscopy, these films were considered to possess the 1,3-disubstituted benzene structure. The redox response of these electropolymerized, electroactive films is considered to correspond to the oxidation reduction of the diamine/diimine redox couple. In the case of electrooxidative polymerization of the 4-substituted and 3,5-disubstituted aniline derivatives, it was also found that the electrochemical behavior of the films prepared depends on the experimental conditions used for their electrochemical polymerization.

~~~~~