後続化学反応を含む電極反応におよぼす強磁場の影響

(1990 年 5 月 17 日 受理)

茂 木 巖*・中 川 康 昭

EC (電極反応→化学反応) および ECE (電極→化学→電極反応) 機構の電極反応におよぼす磁場の影響を調べる目的で, 1,4-ベンゾキノン (Q) および酸素分子の非水溶媒中でのサイクリックボルタノメトリー (CV) を 15 T までの強磁場下で測定した。Q の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中での CV 曲線には 6 T 以上で -1.2 V (vs. Ag/AgCl) に新たな酸化ピークが観測され, キンヒドロソニアニオンの生成が推論された。O₂ の DMF 中での CV 曲線は, マロン酸ジエチルが存在すると, 磁場の増加にともなって拡散律速から反応律速へと変化した。これらの結果は磁気流体力学的効果により説明された。

1 緒 言

ラジカル対の関与する有機化学反応が磁場により大きな影響を受ける¹⁾ことが見いだされて以来, 磁場中化学反応は新たな研究分野として注目されている。一方, 電極反応におよぼす磁場の影響は電解電流のいちじるしい増加²⁾³⁾や電析結晶の形態変化⁴⁾など, 多くの研究結果が報告されている⁵⁾。これらはイオンの運動に働く Lorentz 力による対流の生成, それにともなう拡散層の厚さの減少として理解され, 磁気流体力学的効果と呼ばれている。本研究では磁場によって影響を受ける新たな化学反応を探索するため, 電極過程で生じる有機ラジカルの後続反応を定常強磁場 (≤ 15 T) 下のサイクリックボルタノメトリー (CV) で追跡することを試みた。

これまでに著者らは可逆系の CV に対する定常強磁場の影響を既報⁶⁾にて報告している。それによると, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中, $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の掃引速度で測定されたフェロセンの CV 曲線は, 零磁場における拡散律速から, 14 T では磁場誘起の対流によって支配された定常状態曲線へと変化した, それとともに限界電流も急激に増加する。このような CV 曲線に対する磁気流体力学的効果は溶媒の粘性が低いほど, また, 掃引速度が遅いほど顕著に観測されることがわかっている。

本論文では後続反応が存在する次の二つの系について CV 曲線に対する強磁場の影響を報告する。i) 非プロトン性溶媒中の 1,4-ベンゾキノン (Q): この系は 2 段階の一電子還元波を示し,

それによって生じる Q^{•-} および Q^{2•-} は溶媒中に存在する微量の水などのプロトンドナーと反応して QH[•], QH⁻, QH₂ などの化学種に変化する⁷⁾。ii) DMF 中の酸素分子: この系において O₂ は一電子還元されてスーパーオキシドイオン O₂^{•-} になり有機化合物に対して求核置換反応をはじめ種々の反応を行う⁸⁾。これらの系に対する磁場効果は, 電極過程の後続反応におよぼす磁気流体力学的効果という点からだけではなく, ラジカル反応におよぼす磁場効果という観点からも興味深い。

2 実 験

1,4-ベンゾキノン (Q) は和光純薬の特級試薬を, マロン酸ジエチルと 1,2-ジプロモエタンは東京化成の一級試薬を用いた。支持電解質のテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩 (TBAP) は関東化学の特級試薬を使用した。溶媒の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) は関東化学の特級試薬, アセトニトリルは和光純薬の特級試薬を, 両者ともモレキュラーシーブを入れて 3 日以上保存したものを使用した。

定常強磁場下での CV 測定は東北大学金属材料研究所超伝導材料開発施設の大電力ビッターマグネット WM-5 を使用して行った。この電磁石は $\phi 80 \text{ mm}$ の室温空間に最大 15 T の磁場を発生することができる。CV 曲線は日厚計測のポテンショガルバナスタット NPGFZ-2501 A (関数発生器内臓型) と X-Y レコーダーを用いて測定した。測定装置の詳細は既報⁶⁾に記してある。作用電極として白金ディスク電極 ($\phi 1.6 \text{ mm}$) を, 参照電極としては銀-塩化銀電極をそれぞれ用いた。電解液は支持電解質として 0.1 M ($\text{M} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の TBAP を含み, $25.0 \pm 0.2^\circ \text{C}$ に保たれた。Q の CV 測定は窒素ガスのパブリックにより十分に除酸素を行った後, 窒素雰囲気下で行った。酸素分子の CV 測定は溶媒を除酸素せずに行った。

東北大学金属材料研究所, 980 仙台市青葉区片平

- 1) Y. Sakaguchi, H. Hayashi, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 39(1980).
- 2) R. Aogaki, K. Fueki, T. Mukaibo, 電化, **43**, 504(1975).
- 3) F. Takahashi, Y. Sakai, T. Tamura, *Electrochim. Acta*, **28**, 1147(1983).
- 4) J. Dash, W. W. King, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 51(1972).
- 5) T. Z. Fahidy, *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 553(1983).
- 6) I. Mogi, G. Kido, Y. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1871(1990).

- 7) B. R. Eggins, J. Q. Chambers, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 186(1970).

- 8) 長 哲郎, 手塚 還, 電化, **44**, 2(1976).

Fig. 1 Cyclic voltammograms of 10 mM 1,4-benzoquinone in 0.1 M TBAP-DMF

3 結果および考察

3.1 1,4-ベンゾキノン (Q)

図1に Q 10 mM の DMF 溶液の CV 曲線を示す。第1波の b と B は可逆であるのに対して、第2波は掃引速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ でピーク c と C の電位差が 200 mV と非可逆である。+0.9 V にはヒドロキノンの酸化に対応する小さなピーク A が観測されている。

キノンの電極反応は詳細に研究されており⁹⁾、非プロトン性溶媒中では次式のように2段階の可逆な酸化還元が行われることが報告されている¹⁰⁾。

しかしながら溶液中に微量の水が存在すると $Q^{\cdot -}$ や Q^{2-} にプロトン付加が起こるため電極過程は複雑になる¹¹⁾。図1において第2波が非可逆ながらも対応する酸化ピークが観測されていることや、微量のヒドロキノンが検出されていることなどを考慮すると、それぞれの酸化還元ピークに対応する反応は以下のように帰属される。

Fig. 2 Magnetic field dependence of the cyclic voltammograms of 10 mM 1,4-benzoquinone in 0.1 M TBAP-DMF

The sweep rate is $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

ここで(5)式と(6)式の反応は平行して起こっているものと考えてよい。Egging と Chambers による QH_2 の酸化過程の研究⁷⁾では、(6)式におけるキノヒドロノ (QH)₂ は Q よりも正の電位で還元されることから、電荷移動型の二量体 $Q \cdot QH_2$ ではなく、ヘミアセタール型の (I) である可能性が提案されている。

このような電極過程を含む CV 曲線を 15 T までの定常強磁場で測定した結果が図2である。この図は Q 10 mM の DMF 溶液を掃引速度 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で測定したものである。磁場を増加させていっても可逆な b, B のピークはほとんど影響を受けないのに対し、非可逆な c, C のピークはいちじるしい磁気流体力学的効果を示す。15 T で第2波は定常状態曲線に近い形状になっている。特筆すべきことには、6 T 以上の磁場で -1.0 V の酸化ピーク C が消失して、新たに -1.2 V にピーク D が現れる。このピークは 15 T までその電位を変えずに残っている。一方、還元ピーク c は 4 T と 6 T の間でその電位をほとんど変えていないことから、この変化は電極反応の可逆性がよくなったのではなく、異なる化学種の酸化がピーク D で起こっていると考えらるべきである。可逆な酸化還元系において、磁気流体力学的効果により定常状態曲線へと移行する過程では、帰りの CV 曲線のピークは電位を変えずに小さくなっていくのみで、上述のような変化は観測されていない⁹⁾。

図3は同様の測定をアセトニトリル中で行ったものである。DMF 中で 4 T から 6 T の間で起こった変化がここでは 1 T で

9) D. H. Evans, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements XII", ed. A. J. Bard, H. Lund, Marcel Dekker Inc., New York (1978) p. 198.

10) M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4540.

11) G. Cauquis, G. Marbach, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, 1908.

Fig. 3 Magnetic field dependence of the cyclic voltammograms of 10 mM 1,4-benzoquinone in 0.1 M TBAP-acetonitrile

The sweep rate is $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

完了している。このことはピークCとDの変化がゼーマンエネルギーによるものではなく磁気流体力学的効果に起因していることを意味している。アセトニトリルはDMFよりも粘性が小さく、その電解液のCVに磁気流体力学的効果がより強く働くことは著者らにより示されている⁹⁾。

以上の結果から磁場中で新たに現れたピークDがどのような化学種の酸化に対応しているのかを考察してみた。

1) 酸化電位がCよりも負であることから QH^- よりも酸化されやすい化学種である。

2) 磁場により溶液がかきまぜられ、それによって電極界面付近の化学種とバルクに存在する化学種との反応が促進された結果、生じた化学種である。

3) この化学種が生成すると同時に QH^- の濃度は減少する。

これらの点を考慮すると一つの可能性として次のような反応が推察される。

電極界面付近に存在する QH^- とバルクに存在する Q との反応が磁気流体力学的効果により促進され、ヘミアセタール型のキノヒドロニアニオン Q_2H^- が生成される。 Q_2H^- は QH^- よりも先に酸化されるから QH^- の濃度の減少はさらに促進される。ここで Q_2H^- をヘミアセタール型の二量体としたのは、もし電荷移動型の $\text{Q} \cdot \text{QH}^-$ であるならば酸化電位が QH^- よりも正になるはずだからである。

3.2 スーパーオキシドイオン

酸素分子は一電子還元されてスーパーオキシドイオン $\text{O}_2^{\cdot -}$ と

Fig. 4 Cyclic voltammograms of O_2 + 10 mM diethyl malonate (DEM) in 0.1 M TBAP-DMF under various magnetic fields

The sweep rate is $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

なり種々の有機化合物と反応することはよく知られている。その電気化学は Osa らにより詳細に研究されている⁸⁾¹²⁾。図4はマロン酸ジエチル (DEM) 10 mM の DMF 溶液を、除酸素せずに測定した CV の磁場依存性である。 -1.2 V の還元波のところでは次の ECE 反応が起こっていることがわかっている¹³⁾。

Ojima と Osa の報告¹³⁾によると、この還元波のピーク電流は掃引速度の $1/2$ 乗に比例し拡散律速を示すことから、(10)~(12) 式の反応は拡散速度にくらべて十分に速いものと考えてよい。 $+0.4 \text{ V}$ の酸化波は (11), (12) 式で生じたカルボアニオンと HO_2^- の酸化に対応する。

この CV を強磁場中で測定すると還元波が磁気流体力学的効果を受け限界電流曲線に近づいていくが、14 T では行きと帰りの電流値が逆転した反応律速の CV 曲線になっている。このことについて二つの可能性が考えられる。

i) 磁気流体力学的効果で生じた対流により電極表面への物質輸送速度が増加したため、(10)~(12) 式中の最も遅い反応が律速段階となった。

ii) (11) 式の反応速度定数が磁場の増加にともなって減少したために、この反応が律速段階となった。

どちらの可能性が妥当かを確かめるために DEM の濃度を変

12) M. Tezuka, H. Hamada, Y. Ohkatsu, T. Osa, 電化, 44, 17(1976).

13) F. Ojima, T. Osa, Bull. Chem. Soc., Jpn., 62, 3187 (1989).

Fig. 5 Cyclic voltammograms of O_2 + various concentrations of DEM in 0.1 M TBAP-DMF at 14 T

The sweep rate is $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

えて 14 T における CV を測定した結果が図 5 である。10 mM と 20 mM では還元波に対して顕著な磁場効果が観測されているにもかかわらず、3 mM では観測されていない。もし (11) 式の反応速度定数が磁場に依存するのであれば、低濃度の場合も磁場効果が観測されてよいはずである。一方、多くの報告例^{9,10)}にあるように、電解電流に与える磁気流体力学効果は濃度が濃いほどいちじるしい。したがって、ここで観測された磁場の影響は i) によるものと結論づけられる。

図 6 は 1,2-ジブロモエタン (DBE) 10 mM の DMF 溶液を除酸素せずに零磁場と 14 T で測定した CV 曲線である。-1.2 V の還元波は $O_2^{\cdot -}$ の求核反応をとまなう ECE 過程であることがわかっている¹³⁾。

DEM の場合とは対照的に CV 曲線にはほとんど磁場の影響が現れていないことがわかる。Ojima と Osa は CV 曲線の解析から (11) および (14) 式の反応速度定数を求めている。それによると (11) 式に対しては $1 \times 10^2 \text{ (Ms)}^{-1}$, (14) 式では $6 \times 10^2 \text{ (Ms)}^{-1}$

Fig. 6 Magnetic field dependence of the cyclic voltammograms of O_2 + 10 mM 1,2-dibromoethane (DBE) in 0.1 M TBAP-DMF

The sweep rate is $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

となっている。これから DEM と DBE の磁場依存性の違いは次のように考えられる。DBE の場合、磁気流体力学効果により物質輸送速度が増加しても、(14) 式の反応が十分に速いために律速段階はまだ物質輸送過程にある。それに対して DEM の場合は、14 T で (11) 式が律速段階になっているのである。

4 結 論

ここで調べた二つの後続反応を含む系について、強磁場の影響を次のようにまとめることができる。

i) 磁場中では磁気流体力学効果により溶液が適度にかきまぜられるため、電極界面付近の化学種とバルクに存在する化学種との反応が促進される。その結果、1,4-ベンゾキノンの CV 曲線においては、通常のパルタンメトリーでは見られない化学種の酸化ピークが観測された。

ii) 電極過程が ECE 機構である場合、中間の化学反応が物質輸送にくらべて十分に速いときは、 O_2 -DBE 溶液の CV 曲線のようになり、磁気流体力学効果はほとんど観測されない。それに対して O_2 -DEM の系では、 $O_2^{\cdot -}$ と DEM の反応がそれほど速くないために、零磁場において拡散律速の CV 曲線が、強磁場下では磁気流体力学効果による物質輸送速度の増加にともない反応律速へと変化していく。

強磁場を用いた実験に際し、お世話になった金属材料研究所超伝導材料開発施設のスタッフの方々に感謝致します。

The Effect of High Magnetic Fields on Electrode Reactions followed by Chemical Reactions

Iwao MOGI* and Yasuaki NAKAGAWA

Institute for Materials Research, Tohoku University; Sendai-shi 980 Japan

In order to investigate the effect of magnetic field on electrode reactions with EC (electrode-chemical reaction) and ECE (electrode-chemical-electrode reaction) processes, the electrochemistry of 1,4-benzoquinone (Q) and oxygen molecule in aprotic solvents was studied with cyclic voltammetry (CV) in steady high magnetic fields up to 15 T. A new anodic peak was observed above 6 T at -1.2 V (vs. Ag/AgCl) in the CV curves of Q in *N,N*-dimethylformamide (DMF). For the electrode reaction of oxygen in the presence of diethyl malonate (DEM) in DMF, the rate-determining step was found to shift from the diffusion step into the chemical reaction step of $O_2^{\cdot-}$ and DEM, with increasing magnetic fields. These results were explained in connection with the magnetohydrodynamic effect.

~~~~~