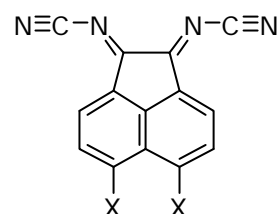


アセナフテン骨格を有するキノイド化合物の 酸化還元特性とその有機二次電池への応用

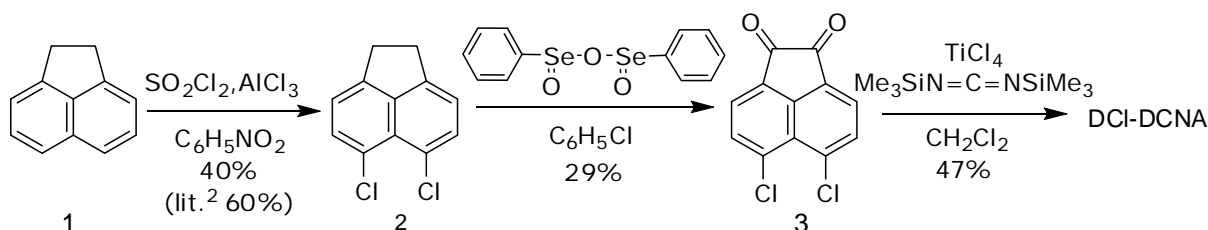
(大阪電通大・院工) ○荒木将茂, 鎌田吉弘, 青沼秀児

[序] 我々はアセナフテン骨格にシアノイミノ基を導入したπ-アクセプター分子 DCNA の開発を行なってきた。DCNA とそのハロゲン置換体の二電子酸化還元特性をサイクリックボルタメトリー(CV)法で検討した。また、有機二次電池の正極活物質として用いたところ、興味深い充放電特性が認められた。

[結果と考察] DCNA, DF-DCNA および DBr-DCNA は従来の方法で合成した¹。DCI-DCNA は、アセナフテン(1)の塩素化によりジクロロアセナフテン(2)を合成し²、アセナフトキノン 3 へと酸化したのちシアノイミノ化することにより合成した(Scheme 1)。なお、ハロゲン置換した DCNA は若干不安定で、徐々に前駆体アセナフトキノンへと戻った。空気中の酸素により分解されるものと考えられる。



X=H; DCNA
F; DF-DCNA
Cl; DCI-DCNA
Br; DBr-DCNA



Scheme 1.

これらの DCNA 化合物は、二つの可逆な酸化還元挙動が見られた(Fig. 1)。これは、Fig. 2 に示す二段階の酸化還元平衡に対応していると考えられる。アニオンラジカル、ジアニオン状態ともに、還元された 5 員環部に 6π芳香族性の発現が期待される。また、分子軌道計算により各還元状態の電荷分布を解析すると、アニオンラジカルでは 40%、ジアニオンでは 50%の負電荷がナフタレン環に非局在化している。これらが、安定な酸化還元挙動の実現に寄与しているものと考えている。

ハロゲン置換の酸化還元電位への効果を見ると $F < Cl \leq Br$ の順で、電子受容性が向上している。すなわち、フッ素を導入した DF-DCNA ではその酸化還元電位は無置換の DCNA よりも 0.04V 増大している。塩素を導入した DCI-DCNA では、DF-DCNA よりもさらに 0.06V 増大している。しかし、臭素置換してもその電位は DCI-DCNA より 0.01V 増大した程度で、ほとんど変わらなかった。この傾向は、分子軌道法(HF/6-31G(d,p))による計算でも再現した³。また、この計算から、ヨウ素置換の効果も、臭素の場合と同様に酸化還元電位は 0.01V しか増大しないと予想された。これは、ハロゲンの電子的効果が、立体障害による骨格の歪みにより相殺されているためと考えられる。

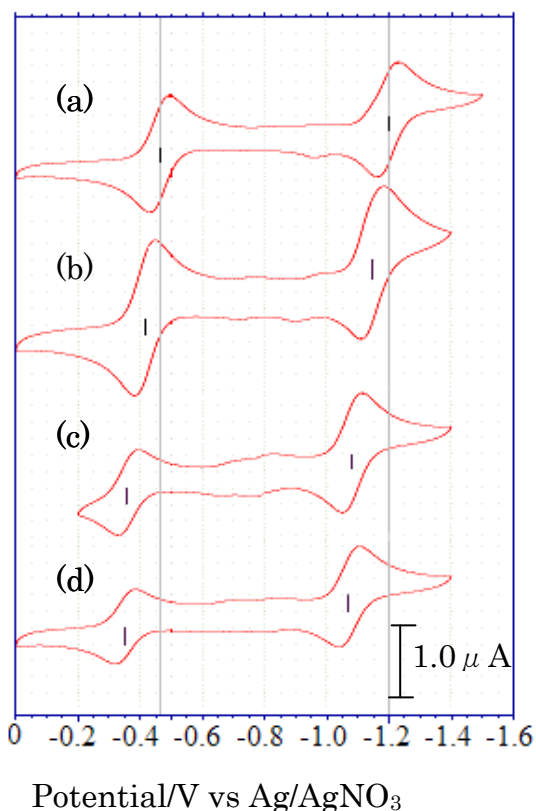


Fig. 1. DCNA 化合物のサイクリックボルタモグラム (V vs Ag/AgNO₃ in 0.1M TBAP/CH₃CN; scan rate 50mV/sec, at r.t.): (a) DCNA, (b) DF-DCNA, (c) DCI-DCNA, (d) DBr-DCNA

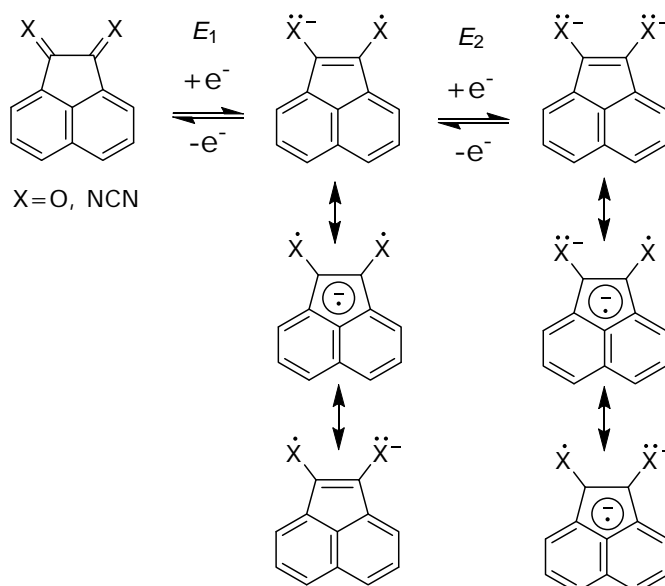


Fig. 2. DCNA の酸化還元平衡

DCNA およびその前駆体アセナフトキノンの可逆な二電子酸化還元に着目し、これらの有機二次電池への応用を検討している⁴。正極活物質として DCNA(またはアセナフトキノンを) 10wt% 入れ、負極にはリチウム電極を用い、1M LiPF₆/EC-DEC (3:7 by vol.) を電解質としてその電池特性を評価した。その結果、初期の放電容量は高いものでは 200Ah/kg 以上に達した。ア

セナフトキノンの(無置換、F, Cl, Br 置換体)に関しては、充放電サイクルの進行に伴う溶解による容量減少は認められたが、充放電反応は可逆に進むと考えられる。無置換の DCNA では、2 サイクル目以降で分解などの劣化が認められた。一方、DBr-DCNA ではそのような劣化は起こらず、反応性の高いナフタレンの 5,6-位を保護することで分解が抑制されたと考えられる。安定性や容量と分子構造との相関についても当日、議論する。

¹ S. Aonuma, E. Fujiwara, T. Kanzawa and Y. Hosokoshi, *J. of Phys.: Conf. Ser.*, **2008**, 132, 012027

² T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, and J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7804

³ 鎌田吉弘, 荒木将茂, 青沼秀児, 本分子科学討論会、2C10.

⁴ 青沼秀児, 荒木将茂, 鎌田吉弘, 佐藤正春, 第 51 回電池討論会, 2010 年 11 月(名古屋)、発表予定