

2P037

o-キノン誘導体の共役系変化をねらった電気的な酸化還元反応の検討
(熊大院自然) ○都甲侑生, 浦川一樹, 石川勇人, 松田真生

Controlling a Conjugated System of *o*-Quinone Derivatives by an Electrochemical Redox Reaction

(Kumamoto Univ.) ○Yuki Togo, Kazuki Urakawa, Hayato Ishikawa, Masaki Matsuda

【序】複数のベンゼン環が縮環した分子構造をもつ多環芳香族化合物 (ex. picene, pentacene) は、広い π 共役系に由来した分子間の π - π スタッキングを有しており、有機電子材料としての応用が盛んに研究されている¹。一方、浦川等が合成に成功した五環化合物の *o*-キノン誘導体である pentaphene-6,7-dione 及び picene-13,14-dione は、分子軌道の計算結果から Fig. 1 に示すようなカルボニル基の酸化還元反応により π 共役系が変化すると考えられ、実際に浦川等はこれらの物質の溶液に対して触媒存在下で水素または酸素をバブリングした際に、可逆的に溶液の色及び蛍光が変化したことを確認し、化学的な酸化還元反応による π 共役系のスイッチングを報告している²。本研究ではこの π 共役系のスイッチングを電気特性のスイッチングとして用いることができないかと考え、これらの物質の電気的な酸化還元反応を確立することを目指した。電気的な酸化還元反応は、化学的なものと比較して装置や操作が簡略化できることから、デバイスへの応用にも適していると考えている。はじめに、薄膜状態及び溶液状態で電気的な酸化還元反応を試みたものの、可逆的な反応は見られなかった。そこで、サイクリックボルタメトリー (CV) 測定により適切な反応条件の検討を行った。

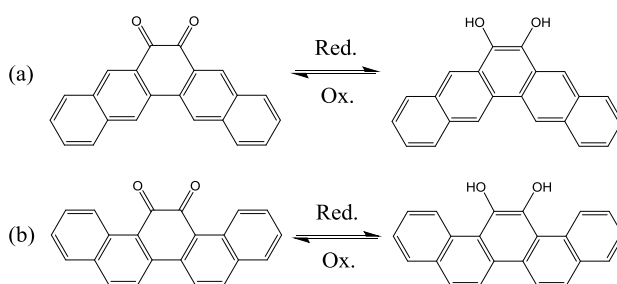


Fig. 1. Structural changes by redox reactions of
(a) pentaphene-6,7-dione and (b) picene-13,14-dione.

【結果と考察】 薄膜状態での電気的な酸化還元反応として、ITO (indium tin oxide) 基板上に *o*-キノン誘導体を真空蒸着したものを Pt 電極と共に電解液に浸して電気分解を行ったが、反応に伴う薄膜の変色は見られなかった。また、溶液状態での電気的な酸化還元反応として、*o*-キノン誘導体を含む 0.1 M TBAPF₆ (TBA = tetrabutylammonium) の CH₃CN 溶液に Pt 電極を挿し電気分解を行ったところ、陰極側で溶液の変色が見られたものの電位を反転させても可逆的な変色は見られなかった。一方、3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone や 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone のような嵩高い置換基を持つ *o*-キノン誘導体の CV 測定において、二段階目の還元波の強度が弱く、これは還元反応により生じたジアニオンがアニオンラジカルに付加反応を起こしていることが原因であり、還元反応により生じるアニオン種を Na⁺イオンやプロトンの存在により安定化させることで二段階の可逆的な酸化還元反応を観測できることが報告されている³。そこで、本研究対象の *o*-キノン誘導体においても意図していない反応が起きている可能性があると考え、CV の測定を行った。ま

ず、参照電極に Ag/Ag^+ 電極を、作用電極と対電極に Pt 電極を使用し、pentaphene-6,7-dione を含む 0.1 M TBAPF₆ の CH₃CN 溶液で測定したところ (Fig. 2, dotted line)、二段階からなる還元波が見られなかったことから、pentaphene-6,7-dione においても不可逆的な反応が起こっている可能性が示唆された。そこで、TBAPF₆ の代わりに NaClO₄ を電解質に用いて CV の測定を行ったところ (Fig. 2, solid line)、二段階からなる還元波を観測することができ、酸化波も還元波のピーク強度と比べると弱いものの観測できるようになった。次に、もう一つの *o*-キノン誘導体である picene-13,14-dione においても、電解質として TBAPF₆ または NaClO₄ を用いて CV の測定を行った (Fig. 3)。この場合も、TBAPF₆ を電解質とした場合には一段階の反応しか見られなかったが、NaClO₄ を電解質とした場合には二段階目の反応も見られるようになった。また、同様な条件で行った ferrocene の CV 測定では、どちらの電解質でもほぼ同じ電位でピークが見られたことから、電解質により *o*-キノン誘導体の酸化還元反応のピーク電位は変動していないと推測される。ここで、pentaphene-6,7-dione と picene-13,14-dione の CV の測定結果を比較すると、どちらも Ag/Ag^+ 電極に対して -1.0 V 付近と -1.4 V 付近に還元波のピークがあることが分かり、LUMO のエネルギー準位に大きな違いはないと考えられる。これらの結果から、本研究で用いた *o*-キノン誘導体の電気分解の際に NaClO₄ を電解質として使用することは、還元反応により生じたアニオン種を安定化させるうえで有効であり、電気的かつ可逆的な酸化還元反応を可能なものにする期待される。現在、電気的な酸化還元反応を可逆的に行える条件を確立すべく、NaClO₄ を始めとする金属塩を電解質に用いた電気分解や CV 測定について検討を進めており、同時に、還元体が配位子となった金属錯体の作製も試みている。

【参考文献】

- [1] N. Kawasaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 043310.
- [2] K. Urakawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7432.
- [3] A. René *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14454.

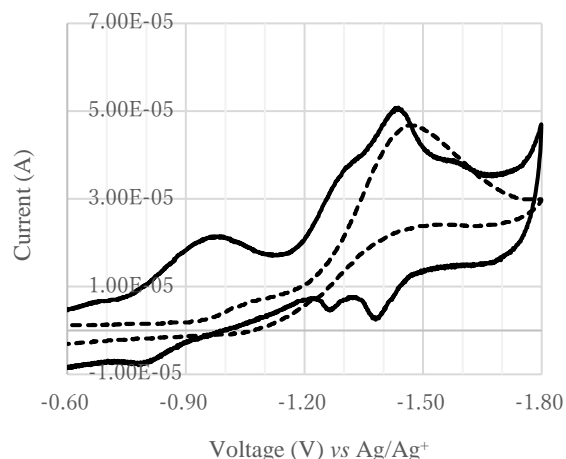


Fig. 2. Cyclic voltammograms of pentaphene-6,7-dione in CH₃CN with 0.1 M TBAPF₆ (dotted line) or 0.1 M NaClO₄ (solid line).

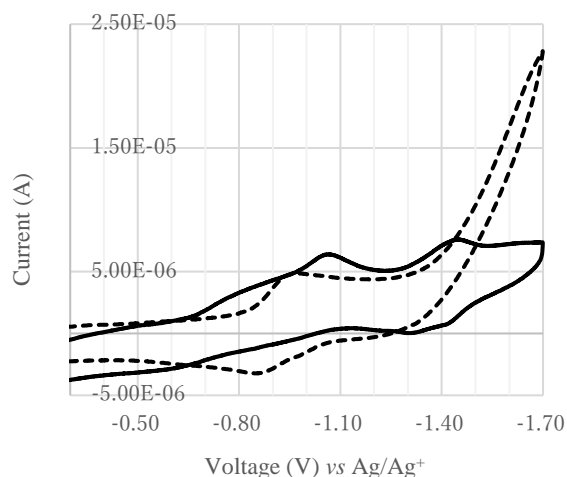


Fig. 3. Cyclic voltammograms of picene-13,14-dione in CH₃CN with 0.1 M TBAPF₆ (dotted line) or 0.1 M NaClO₄ (solid line).