

# 芳香族炭化水素の酸化電位とイオン化ポテンシャル に関する一つの解釈

An Interpretation with respect to Oxidation Potentials  
and Ionization Potentials of Aromatic Hydrocarbons

木 原 哲 昭\*・本 多 健 一\*

Tetsuaki KIHARA, Kenichi HONDA

## 1. は し が き

近年、ポーラログラフ半波電位を説明するために、Hückel-MO 法が使われており、種々の成功をおさめている<sup>1)</sup>。

非水溶媒中での芳香族炭化水素の酸化ボルタメトリーは比較的新しく<sup>2)</sup>、Hoijsink<sup>3)</sup> が Hückel-MO 法を使って半波電位と最高被占準位の間に直線関係のあることを報告している。その後、Pysh, Yang<sup>4)</sup> は多くの芳香族炭化水素の酸化電位を測定し、Hückel 係数との直線関係を検討しているが、アズレン、アセナフテン、芳香族アミン、コロネン、トリフェニレンの場合、直線からずれる傾向にあることを報告した。Neikam<sup>5)</sup> もメチル置換化合物について Hückel-MO 法の適用を行なった。

Hückel-MO 法の取扱いはきわめて簡単であるから、大きい分子にも比較的容易に適用でき、それゆえこの方法の有用性が発揮されたといってよいであろう。しかし、電子間相互作用があらわな形で考慮されていないという近似の粗さがある。

最近、Gleicher<sup>7)</sup> らはその電子間相互作用を考慮に入れ、自己無撞着場 (SCF) でエネルギー準位の計算を行なった。

われわれは芳香族炭化水素の電解酸化に Born-Harbar サイクル<sup>8)</sup> を適用し、従来の式を一部訂正する式を導いた。10個の芳香族炭化水素について、Hückel-MO 法と半経験的 ASMO-SCF 法の両法により軌道エネルギー準位の計算を行なった。さらに各化合物について溶媒和と自由エネルギーを計算し、補正項として考慮した。又、半波電位とイオン化ポテンシャルのプロットの勾配を説明するのに、電極界面における Stark 効果を考えた。

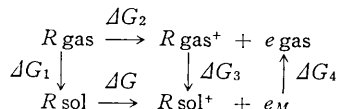
## 2. 理 論

芳香族炭化水素の電解酸化は、分子の最高被占準位と生成物ラジカルの後続反応速度<sup>9)</sup> の2つの因子によって支配されると考えられる。

非水溶媒系の酸化反応では、しばしばモノカチオンラ

ジカルが安定に存在する。そこで酸化反応の初期過程を1電子過程と考える (第1の仮定)。その酸化過程において、溶媒和した分子  $R_{sol}$  が電子を電極に放出して、溶媒和した分子がイオン  $R_{sol}^+$  になる。一方、その電子は電極金属のフェルミ準位においてキャリアーとなる。

この過程の自由エネルギー差を求めるために、Born-Harbar サイクル<sup>8)</sup> を考える。



$e_{gas}$ ,  $e_M$  はおのおの、気相中、金属のフェルミ準位中の電子を示している。

この過程の自由エネルギー差  $\Delta G$  は (1) 式であらわされるように、4つの素過程の自由エネルギー差の和の形で書ける。

$$\begin{aligned} \Delta G &= -\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 - \Delta G_4 \\ &= \Delta G_2 - \Delta G_4 + (\Delta G_3 - \Delta G_1) \end{aligned} \quad (1)$$

気相中の分子  $R$  のイオン化に基づく自由エネルギー差  $\Delta G_2$  はイオン化ポテンシャル  $IP$  に等しく、(2) 式であらわされる。

$$\Delta G_2 = IP > 0 \quad (2)$$

電極金属のフェルミ準位と真空準位の自由エネルギーの差  $\Delta G_4$  は仕事函数  $\phi_M$  に等しく、(3) 式であらわされる。

$$\Delta G_4 = \phi_M > 0 \quad (3)$$

親分子  $R$  と分子イオン  $R^+$  の溶媒和に基づく自由エネルギー差、 $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_3$  は負の値である。

(2) (3) 式を (1) 式に代入すると (4) 式が得られる。

$$\Delta G = IP - \phi_M + (\Delta G_3 - \Delta G_1) \quad (4)$$

1電子酸化反応の場合、自由エネルギー差  $\Delta G$  と標準酸化還元電位  $E_0$  の間には、次式がなりたつ。

$$\begin{aligned} \Delta G &= -F(\text{const.} - E_0) \\ &= F(E_0 - \text{const.}) \end{aligned} \quad (5)$$

ただし、 $F$  はファラデー定数であり、const. は参照電極に固有な定数である。 $IP$ ,  $\phi_M$ ,  $\Delta G$  を eV 単位であらわすと、(4) (5) 式より次式が導かれる。

$$E_0 = IP - \phi_M + (\Delta G_3 - \Delta G_1) + \text{const.} \quad (6)$$

さらに、可逆なレドックス系では半波電位  $E_{1/2}$  と標

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

準酸化還元電位  $E_0$  の間に次式がなりたつ<sup>10)</sup>.

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{f_{\text{Red}}}{f_{\text{Ox}}} \right) \left( \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

ただし,  $f$ ,  $D$  はおのおの活量係数, 拡散係数をあらわす. 添字, Red, Ox は還元体, 酸化体をあらわす.

多くの芳香族炭化水素の酸化波は可逆波を示すが, 生成カチオンラジカルが後続化学反応を受ける場合は真に可逆とはいえない. 後続反応速度が可逆度に影響するのであるが, ここでは酸化過程が完全に可逆であるとする(第2の仮定).

(6) 式を (7) 式に代入し,  $R$ ,  $R^+$  に対応する添字を 0, + とすると, (8) 式が導かれる.

$$E_{1/2} = (IP - E_{\text{sol}}) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{f_0}{f_+} \right) \left( \frac{D_0}{D_+} \right)^{1/2} - \Phi_{eM} + \text{const.} \quad (8)$$

ただし,  $\Delta G_3 - \Delta G_1$  をあらためて  $-E_{\text{sol}}$  とおく. ところが  $\Delta G_3$  は  $\Delta G_1$  にくらべずっと大きいと考えられるので, 次式がなりたつ.

$$-E_{\text{sol}} \doteq \Delta G_3 \quad (9)$$

(8) 式は Pysh が提出した式を修正した形になっている. 拡散係数は分子の大きさに依存するので, 親分子と分子イオンの大きさをほぼ同程度と考えると,  $D_0 \doteq D_+$  がなりたつ. 又, 希薄溶液では  $f \doteq f_+$  と考えられる. ゆえに (3) 式の第3項は無視してさしつかえない. 仕事函数, 即ち電極のフェルミ準位が過電圧によって変化しないと仮定(第3の仮定)すれば, 第4項は電極の材質によって一定となる. たとえば白金では  $\Phi_{eM} \doteq 5.3 \text{ eV}^{11)}$  となる. ゆえに (8) 式の第3項以下は定数とみなせる.

ここで Koopman の定理 “イオン化ポテンシャルは最高被占準位の符号を変えたものに等しい” を利用すると (8) 式より次式が導かれる.

$$E_{1/2} \propto -\epsilon^{A0} - E_{\text{sol}} \quad (10)$$

ただし,  $\epsilon^{A0}$  は最高被占準位である. この式は同じ溶媒, 同じ電極を使用した時のみに意味がある. 以下この式に

Table 1 Highest occupied levels calculated by several method

Symbol	Compound	$-\epsilon^{A0}$ (eV)		
		HMO	Fixed $\beta$	Variable $\beta$
1	Naphthalene	8.14	11.18	11.21
2	Anthracene	7.34	10.35	10.59
3	Tetracene	6.74	9.85	10.18
4	Pyrene	7.47	10.22	10.55
5	Coronene	7.83	9.11	10.39
6	1,2,5,6-Dibenzanthracene	7.58	9.92	10.54
7	Perylene	7.08	10.48	10.46
8	Azulene	7.59	9.90	10.03
9	Chrysene	7.76	10.56	10.75
10	Triphenylene	8.40	10.15	10.85

ついて検討を行なう.

### 3. 計算と結果

#### (1) $\epsilon^{A0}$ の計算

エネルギー準位の計算は Hückel-MO 法と半経験的 ASMO-SCF 法を用いて行なった. 後者の計算法は PPP 法<sup>12)</sup> を基本にして, Fixed- $\beta$  法と Variable- $\beta$  法<sup>13)</sup> の両法を適用した. 半経験的 ASMO-SCF 計算において, 分子の核の座標には X 線のデータ<sup>12)13)14)</sup> を使用した. 2 中心反発積分 ( $rr|ss$ ) は Pariser-Parr 近似<sup>15)</sup> を用い次式から評価した.

$$\begin{aligned} R \leq 2.8 \text{ \AA}, (rr|ss) &= 0.2157 R^2 - 2.625 R + 10.53 \\ R > 2.8 \text{ \AA}, (rr|ss) &= (7.1925/R) \\ &\times [1 + \{1 + (1/2 R)^2 \times 8.0021\}^{-1/2}] \end{aligned} \quad (11)$$

ただし,  $R$  は原子  $r$ ,  $s$  間の距離である. 1 中心反発積分には Mulliken のデータを使った値  $10.53 \text{ eV}$  を用いた.

$$(rr|rr) = I - E = 10.53 \quad (12)$$

ただし,  $I$ ,  $E$  は 4 価炭素のイオン化ポテンシャルと電子親和力である. コア共鳴積分  $I_{rr}$  は半経験的に決められた次式から計算した<sup>17)</sup>.

$$I_{rr} = -2517.5 \exp(-5.007 R) \quad (13)$$

コアクーロン積分  $I_{rr}$  は Dewar<sup>18)</sup> の用いた式から透過積分を無視した次式から計算した.

$$I_{rr} = -11.42 - \sum_{r \neq s} (rr|ss) \quad (14)$$

Variable- $\beta$  法は SCF 操作のくりかえしごとにコア共鳴積分を変化させる方法である. われわれは次式<sup>16)</sup> から結合距離を計算し, (13) 式に従って  $I_{rr}$  を評価した.

$$R_{rs} = 1.515 - 0.176 P_{rs} \quad (15)$$

ただし,  $P_{rs}$ ,  $R_{rs}$  はおのおの原子間の結合次数, 結合距離である.

10個の芳香族炭化水素を選び, Hückel-MO 法, Fixed- $\beta$  法, Variable- $\beta$  法による最高被占準位の計算を行なった. その計算値を表 1 に示す. 単位は全て eV である. Hückel-MO 法では最高被占準位が気相のイオン化ポテンシャルに合うように,  $|\alpha|$ ,  $|\beta|$  をおのおの  $5.73 \text{ eV}$ ,  $3.90 \text{ eV}$  と決めた. Fixed- $\beta$  法と Variable- $\beta$  法を比較すると, 後者で計算した最高被占準位の方がやや大きい値を示している.

#### (2) $E_{\text{sol}}$ の計算

Lyons<sup>19)</sup> は芳香族炭化水素に Born の式を適用して, 溶媒和自由エネルギー  $E_{\text{sol}}$  を計算した. Born の式<sup>20)</sup> は金属イオンの水和エネルギーの計算のために出された式で, 次式であらわせる.

## 研 究 速 報

$$E_{\text{sol}} = \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) (Ze)^2 / 2r \quad (16)$$

ただし,  $\epsilon$  は溶媒の誘電率,  $Z$  はイオンの価電数,  $e$  は電気素量,  $r$  はイオンの半径である. しかし, 芳香族炭化水素イオンは形が平板状であり, かつ電荷が分子中で非局在化している. このような非局在化電荷に対する溶媒和がどのようなものであるかは, 難しい問題だと思われる. Hush ら<sup>21)</sup> は分布した電荷の反発エネルギーを考慮に入れて溶媒和エネルギーを求めた. しかし, 炭素上の各電荷に対する半径の評価にあいまいさがある. だいたいの溶媒和エネルギーの見積りには Born の式で十分であると考えられる.

そこでナフタレンを例にとって計算法を説明しよう.

炭素, 水素を含む分子の構造 (断面図) を図 1 に示す.

原子間距離には X 線のデータ<sup>12)13)14)</sup>を使用した. 炭素—水素の結合の距離には  $1.08 \text{ \AA}$ <sup>22)</sup> とした. 水素原子の Van der Waals 半径は  $1.2 \text{ \AA}$ <sup>23)</sup>, 芳香族分子の厚さ ( $\pi$  電子) の半分は  $1.7 \text{ \AA}$ <sup>23)</sup> とした. 電子の断面積を面積分し厚さをかけて体積を計算し, それと同体積の球の半径を (16) 式に代入して, 溶媒和エネルギーを計算した. 誘電率  $\epsilon$  にはアセトニトリルの値  $38.8$ <sup>24)</sup> を使用した. 10 個の芳香族炭化水素の近似半径, 溶媒和エネルギーを表 2 に示す. 比較のために, Lyons の計算値を右欄に示すが, 良好な一致をみている.

### (3) 半波電位とイオン化ポテンシャルの実験値

上記の実験値について信頼性の高いデータを表 3 にまとめる. 半波電位 (酸化電位) については, 溶媒がアセトニトリル, 参照電極が SCE で白金電極を用いて測定されたデータである. 半波電位の測定誤差は数 10 mV であると思われる. イオン化ポテンシャルは光イオン化と電荷移動スペクトルから求められたデータである. イオン化ポテンシャルは測定法によって異なる値をとるが, その誤差は 0.1 eV 程度である.

### (4) 半波電位と最高被占準位の関係

Hückel-MO 法, Fixed- $\beta$  法, Variable- $\beta$  法の 3 法で求めた  $\epsilon^{\text{H0}}$  を使って,  $E_{1/2}$  対  $-\epsilon^{\text{H0}}$  と  $E_{1/2}$  対  $-\epsilon^{\text{H0}} - E_{\text{sol}}$  の相関をとった. それらを図

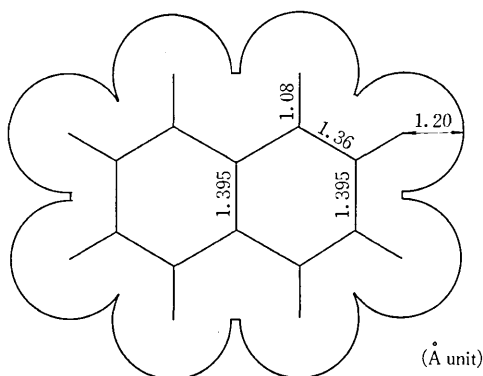


Fig. 1 Cross section of naphthalene

Table 2 Calculated solvation energy

Symbol	Compound	Approximate radius (Å)	$E_{\text{sol}}$ (eV)	Ref. <sup>19)</sup> (eV)
1	Naphthalene	3.44	2.01	1.92
2	Anthracene	3.78	1.83	1.77
3	Tetracene	4.06	1.71	1.67
4	Pyrene	3.87	1.79	2.08
5	Coronene	4.30	1.61	—
6	1, 2, 5, 6-Dibenzanthracene	4.29	1.61	—
7	Perylene	4.11	1.69	—
8	Azulene	3.47	2.00	—
9	Chrysene	4.03	1.72	—
10	Triphenylene	4.03	1.72	—

Table 3 Electrochemical and Spectroscopic Data

Symbol	Compound	$E_{1/2}^{\text{OX}}$ *	IP** (eV)
1	Naphthalene	$1.59 \pm 0.05^{\text{a) b) c)}$	$8.12^{\text{e)}}$ (PI)
2	Anthracene	$1.11 \pm 0.02^{\text{a) b) c)}$	$7.38^{\text{f)}}$ (PI)
3	Tetracene	$0.79 \pm 0.02^{\text{c) d)}$	$6.88^{\text{f)}}$ (PI)
4	Pyrene	$1.15 \pm 0.01^{\text{a) b)}}$	$7.55^{\text{g) h)}}$ (CT)
5	Coronene	$1.23^{\text{d)}$	$7.44^{\text{g)}}$ (CT)
6	1, 2, 5, 6-Dibenzanthracene	$1.19^{\text{d)}$	$7.80^{\text{g)}}$ (CT)
7	Perylene	$0.81 \pm 0.04^{\text{b) d)}$	$7.03^{\text{g)}}$ (CT)
8	Azulene	$0.71^{\text{d)}$	$7.4^{\text{h)}}$ (CT)
9	Chrysene	$1.35^{\text{d)}$	$7.80^{\text{g) h)}}$ (CT)
10	Triphenylene	$1.55^{\text{d)}$	$8.09^{\text{g)}}$ (CT)

\*  $E_{1/2}^{\text{OX}}$ , halfwave potential of oxidation in acetonitrile (vs SCE)

\*\* IP, ionization potential, (PI) photoionization

(CT) charge transfer spectra

a) A. Zweig, A. H. Maurer, and B. G. Roberts, J. Org. Chem., **23**, 1322 (1967)

b) G. J. Hoytink, Dis. Faraday Soc., **45**, 14 (1968)

c) S. Andreades and E. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc., **91**, 418 (1969)

d) E. S. Pysh, N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2124 (1963)

e) K. Watanabe, J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957)

f) A. Terenine, and F. Vilesov, "Advances in Photochemistry", vol. 2, p. 385 (1964), Interscience Publishers, New York

g) J. Birks, and M. A. Slifkin, Nature, **191**, 761 (1961)

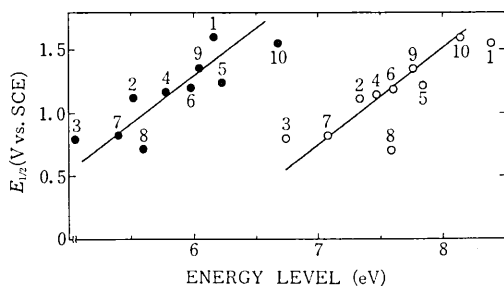


Fig. 2 Correlation between halfwave potentials and highest occupied levels by Hückel-MO method

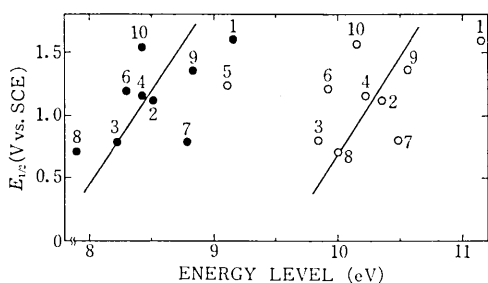


Fig. 3 Correlation between halfwave potentials and highest occupied levels by Fixed-β method

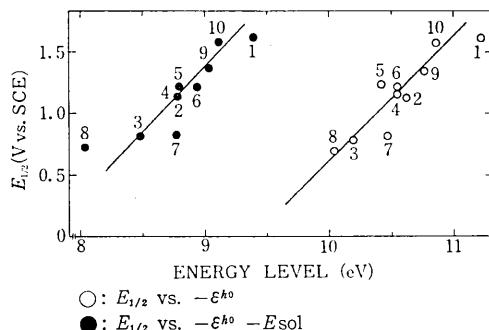


Fig. 4 Correlation between halfwave potentials and highest occupied levels by Variable-β method

Table 4 Slope and error calculated by method of least square

Method	Correlation	Slope	Mean square error
Hückel-MO	$E_{1/2}$ vs $-\epsilon^{h0}$	0.760	0.254
	$E_{1/2}$ vs $-\epsilon^{h0} - E_{sol}$	0.765	0.243
Fixed $\beta$	$E_{1/2}$ vs $-\epsilon^{h0}$	1.556	0.328
	$E_{1/2}$ vs $-\epsilon^{h0} - E_{sol}$	1.560	0.418
Variable $\beta$	$E_{1/2}$ vs $-\epsilon^{h0}$	1.030	0.141
	$E_{1/2}$ vs $-\epsilon^{h0} - E_{sol}$	1.032	0.153

2, 3, 4 に示す。各プロットについて最小二乗法を適用し、勾配と平均二乗誤差を求めた。それらを表 4 に示す。平均二乗誤差は最高被占準位の評価に対する誤差である。

半波電位と最高被占準位の相関が最良であったのは Variable- $\beta$  法である。溶媒とエネルギーを含めた相関においても、Variable- $\beta$  法が最も良かった。溶媒とエネルギーが平均二乗誤差よりも大きな値をもっているのに、溶媒和の考慮は十分意味がある。勾配には溶媒和の影響があらわれておらず、平行移動の形できているだけである。

#### (5) Stark 効果

(8) 式によると半波電位とイオン化ポテンシャルをプロットすれば勾配は 1 になるはずであるが、表 3 から実験式を求めると次式のようなになる。

$$E_{1/2} = 0.835 IP - 5.16 \quad (17)$$

Pysh, Yang, Neikam らもその勾配が、0.68<sup>4)</sup>, 0.73<sup>5)</sup> と報告している。引用した気相のイオン化ポテンシャルは界面の相互作用を考えていない。しかし電解系の界面では最高被占準位が振動を受けると考えられる。

そこでわれわれは界面での Stark 効果を考慮して定性的な解釈を行なう。電極電位をより正にすると分子のイオン化ポテンシャルは沖合の分子のそれより小さくなると考えられる<sup>25)</sup>。これを次式であらわす。

$$E_{1/2} = IP - IP' - E_{sol} + c_1 \quad (18)$$

$IP'$  が Stark 効果による振動分であり、次式であらわされる。

$$IP' = eE\langle 0|x|0 \rangle \quad (19)$$

ただし、 $e$  は電気素量、 $E$  は界面での電位勾配、 $x$  は電極からの法線方向の座標、 $|0\rangle$  は基底状態の固有ベクトルをあらわす。 $c$  は定数をあらわす。電位勾配は  $\langle 0|x|0 \rangle$  が一定ならば半波電位に比例すると考えられる。放電がフラット・オンの状態で起こるとするならば、 $\langle 0|x|0 \rangle$  は一定と考えてよいであろう。 $IP'$  が半波電位に比例するものと仮定すれば、次式がなりたつ。

$$IP' = \alpha E_{1/2} + c_2 \quad (20)$$

$\alpha$  は正の定数である。(20) 式を (18) 式に代入して計算すると次式が得られる。

$$E_{1/2} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot IP - E_{sol} + c_3 \quad (21)$$

$$c_3 = c_1 + c_2$$

(21) 式と実験式 (17) から  $\alpha$  を評価すると 0.20 となり、 $IP'$  は 1.5 eV と求まる。外部ヘルムホルツ面での電位勾配はおおよそ 1~2 V/Å、 $\langle 0|x|0 \rangle$  もおおよそ 1~2 V/Å と推定される。これらの値から (19) 式に従って  $IP'$  を計算すると数 eV にな

## 研 究 速 報

り, 1.5eV の値は妥当であると思われる。

なお計算には全て東京大学生産技術研究所電子計算機 FACOM 270-30 を使用した。固有値固有ベクトル, 最小二乗法の計算には東京大学大型計算機センター・ライブラリー・プログラム F2/TC/DIAG (登録番号 62), E2/TC/LSMO (登録番号 31) を使った。

最後に, この研究を進めるにあたり有益な討論をいただいた東京大学生産技術研究所第4部鋤柄光則助手に深く謝意を表する。

(1972年4月24日 受理)

## 参 考 文 献

- 1) 谷忠昭, 中井恭子, 本多健一, 菊池真一, 電気化学, **34**, 149 (1966)
- 2) H. Lund, Acta Chem. Scand., **11**, 1323 (1957)
- 3) G. J. Hoijtink, Rev. Trav. Chem., **77**, 555 (1958)
- 4) E. S. Pysh and N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2124 (1963)
- 5) W. C. Neikam, G. R. Dimeler and M. M. Desmond, J. Electrochem. Soc., **111**, 1190 (1964)
- 6) W. C. Neikam and M. M. Desmond, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4811 (1964)
- 7) G. J. Gleicher and M. K. Gleicher, J. Phys. Chem. **71**, 3693 (1967)
- 8) B. E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes", p. 219, Ronald Press, New York (1965)
- 9) M. E. Peover and B. S. White, J. Electroanal. Chem., **13**, 93 (1967)
- 10) 藤永太郎, 佐藤昌憲, シャルロー, "電気化学反応" p. 28, 丸善 (1966)
- 11) 宇野, 津屋, 森田, 山下沢, キッテル, "固体物理学入門" 上, p. 232, 丸善 (1968)
- 12) G. M. Badger, "The Structures and Reactions of the Aromatic Compounds", p. 161, Cambridge Univ. Press (1954)
- 13) G. M. Badger, "Aromatic Character and Aromaticity", p. 39, Cambridge Univ. Press (1969)
- 14) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", vol. 1, p. 119, Acad. Press, New York (1964)
- 15) R. Pariser and R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 767 (1953)
- 16) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, J. Chem. Phys., **44**, 759 (1966)
- 17) R. G. Parr, "Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", p. 503, W. A. Benjamin, Inc., New York (1964)
- 18) M. J. S. Dewar and L. Paoloni, Trans. Faraday Soc., **53**, 261 (1957)
- 19) L. E. Lyons, Nature, **166**, 193 (1950)
- 20) M. Born, Z. f. Physik, **1**, 45 (1920)
- 21) N. S. Hush and J. Blackledge, J. Chem. Phys., **23**, 514 (1955)
- 22) J. A. Pople, "Approximate Molecular Orbital Theory", p. 131, McGraw-Hill, Inc., New York (1970)
- 23) 小泉正夫, ポーリング, "化学結合論" p. 237, 共立出版 (1969)
- 24) P. G. Stecher, ed., "Merck Index" p. 8, 8th edition, Merck & Co., Inc. (1968)
- 25) H. V. Condon and G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", p. 397, Cambridge Univ. Press (1967)

正 誤 表 (6月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
5	右	6および18	文 献	生研報告	生産報告
ニュース	"	下 1	所内人事	中根千富助教授	中根千富講師