

氏名	松井佳久 まつ い よし ひさ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第463号
学位授与の日付	昭和46年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	非プロトン性溶媒中のポーラログラフィーにおける電極反応機構に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 新宮春男 教授 多羅間公雄 教授 鍵谷 勤

論文内容の要旨

本論文は非プロトン性溶媒中の各種ハロゲン化合物およびアミン類のポーラログラフ的挙動を測定することによって電極反応機構を研究したもので11章からなっている。

第1章は緒論であって、電極反応機構の研究に関するポーラログラフィー理論の意義を述べ、非プロトン性溶媒とくにジメチルホルムアミド(DMF)は誘電率が高く第4級アンモウム塩などの強電解質をよく溶かしうる上に、水溶媒と異なり、復極剤や電解1次生成物に対して化学的に不活性であるため、電極反応が単純され、電解反応生成物の追跡同定が容易であるとして、この溶媒を用いた本研究が電極水銀と強い相互作用を示すハロゲン化物やアミン類のポーラログラフィーによって水溶媒の場合では得られない電極反応機構に関する新知見を与えたことを説明している。

まず、第2～5章では、電気化学において最も基礎的かつ重要な電位測定の基準として用いられる水銀池陽極の電極反応が非水溶媒系については従来充分明確にされていないため、非水溶媒中のポーラログラフィーにおいて測定された電位のもつ意味や精度にあいまい性があることに注目し、とくにDMFを溶媒とするポーラログラフィーの基準電極として用いられるハライドイオンを支持電解質とする水銀池陽極における酸化還元反応、すなわち、非プロトン性溶媒中のハライドイオン類の電極反応機構そのものを詳細に検討した。

その結果、臭化物イオンについては、ポーラログラフ測定においてのように復極剤濃度の十分低い条件下では水銀表面上でも HgBr_2 が安定に存在し、 Hg_2Br_2 は生成せず、DMF 溶液中では Br^- と HgBr_2 とが反応し安定な錯イオン HgBr_3^- が形成されていることを確め、これら三者の間の可逆的電極酸化還元反応に対応してポーラログラムの諸特性がほぼ完全に解明されることを直流ポーラログラフ法の他さらに定電位電解法を適用して実証している。

つぎに、ヨウ化物イオンについて同様の検討を加え、 HgI_2 および HgI_3^- を復極剤としてポーラログラムの波形解析を満足に行ないうることを認めた。ただ、この場合、 HgI_3^- が Hg と I^- とに還元される

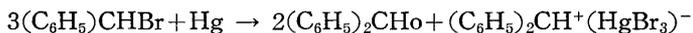
波に重なり一つの極大波が現われ、これが少量のポリ塩化ビニルの電解液の添加により除かれることを見出した。著者はこの現象が復極剤あるいは電解生成物が電極上に吸着されるために起ると考え、関連物質のオシロポーログラムおよび電気毛管曲線を測定することにより、 I^- および HgI_2 のみならず HgI_3^- も水銀電極に強く吸着されることを証明し、また、この HgI_3^- の与える極大波の成因が、電極電位が陰電位側へ移行するにつれて電極に吸着された HgI_3^- の還元が起り生成した I^- が急激に電極から脱離されるために水銀滴に対流運動が生ずることにあると結論している。なお、対応する臭化物と塩化物についても同様な方法で吸着現象を調べ、ヨウ化物、臭化物、塩化物の順に水銀電極に対する吸着活性の低下することを認めている。

塩化物イオンについては、まず、伝導度滴定法によって Cl^- と Hg^{2+} との錯体形成を検討し、この場合 $HgCl_2$ と $HgCl_3^-$ の他に 4 配位錯体 $HgCl_4^{2-}$ もかなり安定に形成されうることを明らかにし、この知見を加えて、 Cl^- 存在下の水銀陽極酸化波形を解析し、この波高比 2 対 1 の 2 段の拡散支配酸化波の第 1 酸化波が、 $HgCl_3^-$ の可逆生成の支配する限界電流の電位にまで至る初期の電位において、 $HgCl_4^{2-}$ の相当部分の生成をふくむものであることを定量的に明らかにしている。さらに、 Br^- および I^- の与える第 1 酸化波についても、より少ない程度に、同様な 4 配位水銀錯体イオンが関与することを示した。

さらに、以上に明らかとした電極反応機構にもとずき、 Cl^- , Br^- , および I^-Hg^{2+} との間に形成される錯体の DMF 溶液中の安定度定数を直流ポーログラフ法によって測定し、水溶液中での値と比較検討した。すなわち、 $Hg \cdot Hg^{2+}$ 系の標準酸化還元電位がハライドイオンの添加によってどの程度陰電位側に移行するかを測定にもとずいて錯体の安定度定数を求めた結果、 HgX_2 , HgX_3^- および HgX_4^{2-} の安定度はいずれも DMF 中の方が水溶液中よりも増大しており、また $Cl < Br < I$ の安定度順位は変わらないがこれら相互の差異は少なくなっていることを明らかにしている。なお、4 配位錯体 HgX_4^{2-} についてのみハロゲンの種類による安定度順位は上記の逆となることを認め、これがハライドイオン半径の差による立体効果に起因すると推論した。

第 6 および 7 章は、以上のハライドイオン類の電極反応機構の研究結果と方法とを、DMF 溶液中の臭素あるいは三臭化物イオン Br_3^- および臭化ベンズヒドリの電極反応の研究に拡張したものである。まず、臭素についてはこれまで DMF をふくむ各種有機溶媒中でのボルタンメトリーの研究において臭素分子 Br_2 の 2 電子還元による Br_3^- の生成とさらにこの Br_3^- の 2 電子還元による Br^- の生成とに対応する 2 段波が得られるとされていたが、本研究での滴下水銀電極によるポーログラフ的挙動の測定により、この 2 段波は Br_2 が電極界面で Hg と反応して生成する $HgBr_2$ の 2 段還元波として解釈された。また、DMF 中の Br_2 は安定でなく放置または光の照射などにより DMF と反応して Br_3^- あるいは HBr_3 に還元されることをポーログラフ的に明らかとしている。

臭化ベンズヒドрилについては、対応する塩化物のポーログラムが有機ハロゲン化物に一般的な 2 電子還元に基づく 1 段波を与えるに対して、第 1 の酸化波および第 2, 第 3 の還元波からなる 3 段波を与えることを示し、このポーログラフ的挙動を詳細に解析した。その結果、第 1 および第 2 波は $HgBr_3^-$ のそれとよく一致することから、臭化ベンズヒドрилが電解に先立って電極の水銀と反応して次式のように $HgBr_3^-$ を生成し、



ここに生成したベンズヒドリルラジカルのアニオンへの還元が第3波に対応し、この段階で生成するアニオンの約半分がジフェニルメタンをまた残りの半分がベンズヒドリルカチオンと反応して sym⁻ テトラフェニルエタンをほぼ当量生成することを明らかにしている。

第8～10章は、さらに、以上のようにポーログラフィー研究法が水銀錯体の関与する電極反応機構に対し有力な手段となることが明らかとなったので、これを、水銀と比較的安定な錯体を形成し得る有機アミン類に適用し、その滴水銀電極上の電気化学的挙動を詳しく検討し、電解にともない生成する錯体の構造ならびにその化学的性質およびその電極への吸着現象を明らかにしたものである。

すなわち、DMF中のアンモニアおよび数種のアミン類について、それぞれのポーログラムに現われる1段の明確な酸化波がいずれも拡散支配の波であることを確め、電流滴定法によりこれらのアミン類と Hg^{2+} との間で可逆的に形成される錯体が2配位のものであることを明らかとしたが、同時に、波形解析の結果、これらの電解生成物の電極への吸着の起ることを確かめ、これらの水銀錯体の拡散係数、安定度定数および吸着特性値などを求めている。また、とくにトリメチルアミンの場合、水銀錯体は安定でなく Hg とアミンのラジカルカチオンに分解すること、芳香族第1級アミン類にはこのことがないこと、さらに、エチレンおよびプロピレンジアミン類についてもモノアミンと同様の1段波を認め、水銀錯体も Hg^{2+} とジアミンとの1対2の2配位錯体であることを確かめたが、この錯体は電極に全く吸着されないことを認めている。

つぎに、モノおよびジエチルアミンについてそのポーログラフ特性と水銀錯体の電極への吸着現象との関係を Brdicka の吸着波の理論に基づき詳細に検討した。まず、2配位水銀(II)錯体の可逆的形成に基づく1段の酸化波についての解析からこの錯体の全安定度定数をそれぞれ $10^{16.5}$ および $10^{14.5}$ と求めたが、つぎに、復極剤(アミン)濃度を高めた場合にポーログラムに現われる吸着に起因する前置波についてその電流電位関係およびその半波電位と復極剤濃度との関係を上記の理論を適用して解釈し、錯体の吸着特性値として単位面積あたりの最大吸着モル数それぞれ 1.05×10^{-9} および 1.75×10^{-9} (mol/cm²)、吸着係数それぞれ 4×10^5 および 5×10^3 (l/mol) の値を得ている。

最後に、以上のアミン類についての研究を13種の脂肪族アミン類に拡張して、その構造とポーログラフ的挙動との関連を総合的に検討した結果、アルキル鎖長の影響は一般に小さいが、アミンが第1級か第2級か第3級かによる差異は著しいことが示された。すなわち、モノアルキルアミンは明確な1段の陽極波を与え、電解により安定な HgA_2^{2+} 錯体を生じるが、第2級アミンではこの錯体は安定でなく徐々に Hg とアミンラジカルカチオンとに分解する。第3級アミンでは HgA_2^{2+} 錯体は非常に不安定で直に分解するので陽極酸化波においては HgA_2^{2+} は形成されずアミンがその対応するラジカルカチオンへ直接酸化されると推定された。

第11章は結論であって以上の各章の研究結果を総括的に論じ、本研究において明らかになった電極反応における可溶性の第2水銀錯体の形成が非プロトン性溶媒としてのDMFによる安定化に基づくことを水溶媒との比較において述べ、また、この安定な錯体の形成のために電極への復極剤ならびに錯体の吸着現象が明確に測定識別され複雑なポーログラムの解析ならびに電極反応機構の詳細な検討が可能になった

ことを述べている。

論文審査の結果の要旨

近年ポーラログラフィーの溶媒としてとくにジメチルホルムアミド (DMF) やアセトニトリルなどの双極性非プロトン性溶媒が用いられ、非水溶媒系の有機化合物の電極反応の研究に著しい進歩がもたらされた。しかし、多くの興味ある研究にもかかわらず、実験的基礎は必ずしも確実でなく、たとえば電位測定基準として用いられる水銀池陽極でいかなる電極反応が起っているかという基本問題は明確になされず測定された電位の意味や精度についてはあいまいであり、また、研究対象も単純な電極反応を示すものに限られざるを得なかった。本論文はこの基本問題をまず実験的に明らかにするところから出発し、ついで、有機ハロゲン化合物やアミン類などのように電極の水銀と強い相互作用を示し複雑な挙動を示す化合物の非プロトン性溶媒中のポーラログラフの特性を精査してその電極反応機構の特質を明らかにしたもので、主なる成果は次の通りである。

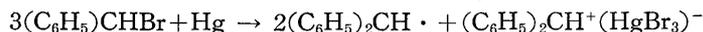
(1) まず、DMF を溶媒とするポーラログラフィーの基準電極として用いられる、ハライドイオンを支持電解質とする、水銀池陽極における酸化還元反応、すなわち、非プロトン性溶媒中のハライドイオン類の電極反応機構を在来の直流ポーラログラフ法以外にオシロポーラログラフ法・定電位電解法・電気伝度法などの電気化学的諸法を組合せて使用することにより研究した。その結果、DMF 溶媒中のハライドイオンは電解により二価水銀塩 HgX_2 を生成し、水銀表面上でも一価塩 Hg_2X_2 を生成せず、さらに DMF 溶液中で X^- と HgX_2 から安定な錯イオン HgX_3^- を形成し、この三者の間の可逆的電極酸化還元反応によってポーラログラムの諸特性がほぼ完全に解明されることを立証した。とくに、塩化物の場合に、さらに 4 配位錯体 HgCl_4^{2-} もかなり安定に形成されることを伝導度滴定法とポーラログラム解析の両面から明かとした。

(2) さらに、これらの X^- と Hg^{2+} との間に形成される錯体の DMF 溶液中の安定度定数を直流ポーラログラフ法によって測定し、 HgX_2 HgX_3^- および HgX_4^{2-} の安定度はいずれも水溶液中よりも増大していること、また、 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の安定度順位は変わらないが、これら相互の差異は少くなっていることを明らかにした。

(3) また、これらの錯体が復極剤 X^- とともに水銀電極に強く吸着されることを、オシロポーラログラムおよび電気毛管曲線の測定により立証し、この吸着によるポーラログラム上の応答を解明するとともに、この吸着活性は $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ の順に低下することを明らかにした。

(4) DMF 溶液中の臭素あるいは三臭化物イオン Br_3^- の電極反応について、観測される 2 段波が在来信ぜられていた Br_2 および Br_3^- の 2 電子還元に対応するものでなく、電極界面で生成する HgBr_2 の 2 段還元波であることを証明した。

(5) 臭化ベンズヒドリルの DMF 溶液ポーラログラムの 3 段波について、その第 1 および第 2 波が HgBr_3^- のそれと一致することから、つぎの電極反応



によって生成したベンズヒドリルラジカルがアニオンへ還元される段階が第 3 波に対応し、この段階で生

成するアニオンの約半分がジフェルニメタンをまた残りの半分がベンズヒドリルカチオンと反応してsym-テトラフェニルエタンを当量生成するという反応機構を明らかにした。

(6) 水銀と錯体を形成し得る有機アミン類の滴下水銀電極上の電気化学的挙動を詳細に検討し、電解にともない生成する錯体の構造ならびに性質およびその電極への吸着現象を明らかにした。

すなわち、アンモニアおよび16種のアミン類について、DMF中のポーラログラムに現われる1段酸化波が拡散支配の波であることを確かめ、電流適定法によりこれらのアミン類と Hg^{2+} との間に2配位錯体 HgA_2^{2+} の形成されること、さらに、波形解析により、これらの電解生成物の電極への吸着の起ることを確かめ、さらにこれら錯体の拡散係数、安定度定数および吸着特性値などを求めた。

とくに、アミン類の構造とそのポーラログラム的挙動との関連について、アミンが第1級か第2級か第3級かによる差異の著しいことを示した。すなわち、モノアルキルアミンは明確な1段の陽極波を与え、電解により安定な HgA_2^{2+} 錯体を生じるが、第2級アミンではこの錯体は安定でなく次第に Hg とアミンラジカルカチオンとに分解し、第3級アミンでは非常に不安定となり陽極酸化波において錯体形成は検知されない。

以上を要するに、この論文は非プロトン性溶媒DMF中のハライドイオン類、有機ハロゲン化物およびアミン類の電極反応機構について各種の電気化学的測定法を駆使して研究し、電極において形成される可溶性第2水銀錯体の構造ならびに安定性およびその電極面への吸着過程とポーラログラム的挙動との関係を明らかにして、この溶媒系の電解過程の測定に確実な実験的基礎を与えたとともに電極反応機構研究に新しい分野をひらいたもので、学術上工業上貢献するところ少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。