

氏 名	桜 幸 子 さくら さち こ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 424 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	The Study of Electroanalytical Chemistry of Inorganic Ions in Non-aqueous Solvents (非水溶媒中における無機イオンの電気分析化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 大杉治郎 教 授 重松恒信

論 文 内 容 の 要 旨

非プロトン性極性有機溶媒中における金属イオンの電気分析化学とくにポーラログラフ法によって、金属イオンの溶媒和について基礎的データが得られると共に電極溶液界面の構造についても数多くの知見が得られるようになった。

申請者は、非水溶媒中でも特に塩基性の強いヘキサメチルホスホルアミド（以下 HMPA と略記）を取り上げ、その中における種々金属イオンのポーラログラフ的研究を行った。その結果、以下に述べるような各種の知見を得ているが、特に支持電解質カチオンの種類が著しく電極反応に影響を及ぼすことを見て、それらが電極表面の ψ 電位に及ぼす効果に基づくものとして説明している。すなわち、

主論文第一部においては、HMPA 中における各種金属イオンの還元を、各種のテトラアルキルアンモニウム塩支持電解質の存在下において観測し、テトラエチルアンモニウム・イオン（以下 Et_4N^+ と略記）のように溶媒和半径の小さいカチオンを使用すると、このイオンが電極表面に吸着していわゆる ψ 電位を下げるためにリチウム、ナトリウム、バリウム、などのイオンは Et_4N^+ の還元電位までには還元されない。また亜鉛、コバルト、ニッケルなどのイオンも不可逆な還元を示す。ところが溶媒和半径のより大きい支持電解質カチオンであるテトラブチルアンモニウム・イオン（以下 Bu_4N^+ と略記）、テトラヘキシルアンモニウム・イオン（以下 Hex_4N^+ と略記）、リチウム・イオンを使うと溶媒和半径の大となるに従ってリチウム、ナトリウム、バリウムなどのイオンは還元波を示すようになり、また不可逆還元波もより可逆波に移行する。なお毛管極大電位に近い電位で還元される銀、銅、タリウムなどのイオンは支持電解質のこのような効果を受けない事も観測しており、これらの現象は電極における吸着種の ψ 電位に及ぼす効果に基づくものとして説明できるとしている。

主論文第二部においては、HMPA 中におけるナトリウム・イオンやカリウム・イオンの挙動を各種の支持電解質の存在下において観測し、溶媒和半径のほぼ相いたテトラヘプチルアンモニウム・イオン（以下 Hept_4N^+ と略記）、 Hex_4N^+ 、 Li^+ を使った場合、 Hept_4N^+ や Hex_4N^+ より Li^+ 中における方がより

可逆であること、またテトラメチルアンモニウム・イオン（以下 Me_4N^+ と略記）は Et_4N^+ より結晶イオン半径が小さいのに、 Et_4N^+ 中で還元されないナトリウム・イオンが還元波を示す。これらの理由について、申請者は溶媒和半径と結晶半径の差から溶媒和数 n を求め、 Et_4N^+ より大きい対称のテトラアルキル・イオンは溶媒和していないが、 Li^+ は強く溶媒和 ($n=1.9$) しており Me_4N^+ も溶媒和 ($n=0.5$) して實際上 Et_4N^+ より大きい溶媒和半径となるものとしている。

また当然アルキル基の大きい程 ψ 電位は大きく、金属イオンの還元はより可逆になるが、非対称のアルキル基をもつ場合、多くの場合夫々の対称のものの中間的性質を示すこと、しかしドデシルトリメチル・アンモニウム（以下 $\text{Dod Me}_3\text{N}^+$ と略記）のように長鎖のアルキル基が存在すると溶媒和し難くなり、むしろ Et_4N^+ に近づくことを見出している。

参考論文 9 篇はいずれも、HMPA やデメチルアセトアミドのような非プロトン性極性溶媒中における、金属イオンや中性分子およびテトラアルキルアンモニウム塩を主とする支持電解質のポーラログラフィーならびに電導度測定による研究であって、いずれも主論文の研究に密接に関連している。

論文審査の結果の要旨

有機溶媒のうち非プロトン性極性溶媒中における電気分析化学的研究は水溶液中では得られない各種の知見を与え、とくに溶媒和エネルギーについての相対的なデータ、や電極表面における吸着層の構造と電極反応の関連についての幅広い知識、などが得られるようになった。

申請者 桜幸子は、これら溶媒中でも特に塩基性の強いヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) を取上げ、各種金属イオンの還元に及ぼす支持電解質カチオンの効果について詳細に検討し、それからカチオンの溶媒和や電極表面における吸着層について優れた知見を得ている。すなわち、

主論文 第一部では、HMPA 中に支持電解質として小さな溶媒和半径を有するテトラエチルアンモニウム・イオン (Et_4N^+) と大きな溶媒和半径を有するテトラヘキシルアンモニウム・イオン (Hex_4N^+) やリチウム・イオン (Li^+) を溶解した場合の電極反応を比較し、各種アルカリ金属イオンを初め亜鉛、コバルト、ニッケルなどの多くの金属イオンが Et_4N^+ 中で非還元又は不可逆還元であるのに対して、 Hex_4N^+ や Li^+ 中でより可逆な還元を示すこと、しかし銀、銅、タリウムのように毛管極大電位に近い電位で還元されるイオンはそのような効果を示さない事を見出している。申請者はこれらの所見から、支持電解質カチオンは極大電位より負側において吸着されるが小さな半径の Et_4N^+ は Hex_4N^+ や Li^+ に比して密な吸着層を形成し、 ψ 電位を下げるため、先行反応である金属イオンの脱溶媒和反応を困難にするものと説明している。

主論文 第二部では、さらに HMPA 中におけるアルカリ金属イオンの還元を指標として、各種支持電解質カチオンの効果を詳細に検討し、一般に支持電解質カチオンの溶媒和半径が大きい程金属イオンの還元は可逆的になり、また同じ程度の大きさのカチオンでは溶媒和している程金属イオン還元を促進する。非対称アルキルアンモニウム・イオンの効果は構成アルキル基の対称アルキルアンモニウム・イオンの中間である事など極めて興味ある知見を得ている。

また参考論文 9 編はいずれも非水溶媒中における無機イオン、中性分子の電気分析化学的研究であって

主論文に密接に関連している。

要するに、申請者桜幸子は従来十分検討されていなかった HMPA その他の非水溶媒中における無機イオンなどの挙動を、電気分析化学的諸方法を用いて明らかにしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。