

氏 名	お 小 山 宗 孝
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1310 号
学位授与の日付	平 成 3 年 3 月 23 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	フ ロー 電 解 一 分 光 測 定 法 に よ る 電 極 反 応 過 程 で 生 成 す る 活 性 種 の 解 析 法 に 関 す る 研 究

(主 査)  
論文調査委員 教授 寺尾武彦 教授 松井正和 教授 小菅皓二

### 論 文 内 容 の 要 旨

有機電極反応過程では、電子授受が電極/溶液界面で起こり、さらに後続化学反応や後続電子移動反応の影響を受ける結果、その過程は非常に複雑となる場合が多い。申請者は、有機電極反応過程を解明するためには、不安定中間体として生成する活性種の反応性や構造についての多面的な情報を獲得して解析することが重要であるとの考えのもとに、電解生成イオンラジカルの反応速度や反応機構並びに溶液中での構造を電気化学的かつ分光化学的に解析するための方法論に関する研究を行った。電解法を短寿命種の解析に適用する場合には電解時間の短縮が最重要課題となるが、申請者は従来のカラム電極電解法に新しくパルス電解法を導入して50ミリ秒という短時間で定量的電解が可能な高効率フロー電解法を開発し、これを分光測定法に応用して多機能電気化学一分光測定システムを構築した。また、申請者は本法についての詳細な基礎検討を行うとともに、種々の有機電解酸化還元系に適用して、有機電解活性種の反応性および構造についての詳細な解析を行った。

論文は二部から成り、第一部では複雑な有機電解活性種の反応を均一溶液内反応として解析する目的でパルス電解ストップフロー分光法を開発した。この方法は、定電流ないしは定電位パルス電解で溶液を迅速かつ定量的に電解すると同時に電解溶液をピストン駆動により高速で光学セルに送り、吸光度や吸収スペクトルの時間変化あるいは電位変化を測定するものである。申請者はこの方法を駆使してトリフェニルアミンカチオンラジカルの二量化反応過程について詳細な解析を行った。すなわち、50ミリ秒の定電流パルス電解を用いてカチオンラジカルの単独溶液を生成したのち光学セル中で測定を行うことにより、短寿命活性種の吸収スペクトルの測定や吸光係数の決定を可能にし、その二量化反応速度を算出した。さらに、9-置換-10-フェニルアントラセンカチオンラジカルの水およびノタノールとの反応について速度論的解析を行った結果、反応に及ぼす置換基効果に関する新しい知見を得た。

第二部では、電解生成種の構造に関する情報を得るために、カラム電解連続フロー法を用いた共鳴ラマン分光法について検討した。申請者が構築した多機能電気化学一分光測定システムでは、定速で流れる試

料溶液をカラム電極で迅速かつ定量的に電解しながら光学セルに送ってラマン測定を行うので、共鳴ラマン測定の場合に重要である試料濃度の最適化を電流量と流速の制御により容易に行える他、試料の熱吸収や分解が避けられる、測定時間が短く短寿命種の測定に適応できる、同じ電解溶液の吸収スペクトルを測定できる、などの特長がある。この方法を用いて、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルベンジジンの電解酸化反応過程に関して検討を行い、カチオンラジカルとダイカチオンの共鳴ラマンスペクトルを選択的に測定することに成功するとともに、ラマンシフトの解析の結果、その構造に関する知見を得た。さらに、半減期が1秒程度の9,10-ジクロロおよび9,10-ジプロモアントラセンカチオンラジカルの共鳴ラマンスペクトル測定を可能にし、置換基による振動構造の変化について明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

有機化合物の電極反応の研究は、ボルタンメトリーなどの電気分析化学的基礎研究のみならず、多くの有機電解プロセスを理解し、制御するうえでも重要であり、特に近年、有機電解法は合成の分野でも注目されてきている。しかし、電極反応過程では、電子授受が電極/溶液界面で起こる結果、その過程は非常に複雑となる場合が多い。申請者は、複雑な有機電極反応過程の解明を目的として、電解生成イオンラジカルの反応速度や反応機構並びに溶液中の構造を解明するための新規な方法論を開発してきた。

まず、電解活性種の反応を均一溶液内反応として解析する目的で開発したパルス電解ストップフロー分光法では、50ミリ秒という短時間で定量的電解を可能にしている。本法では、電解と同期させて測定溶液を高速で光学セルに送ることにより、通常フロー電解法では困難であった短寿命電解活性種の吸光測定が可能になった。この方法を駆使して、従来の方法では後続電解生成物の妨害によって解析が困難であったトリフェニルアミンカチオンラジカルの二量化反応過程の速度論的定量的解析に成功している。さらに、ジェットミキサーを用いて、電解溶液と反応試薬を高速混合測定する方法を考察して、この反応系において中性親分子が反応機構に及ぼす影響についても明らかにしている。また、アントラセン誘導体カチオンラジカルの水およびメタノールとの反応に及ぼす置換基効果について、速度論的な考察を行っている。これらの反応解析は、従来は主に反応生成物の分析結果だけで定性的に検討されていたが、本研究によって初めて定量的議論が可能になったものである。

さらに、申請者は多機能電気化学的分光測定システムを開発し、カラム電解連続フロー法による電解生成種の共鳴ラマン測定を可能にしている。ラマン分光法は生成種の構造に関する情報を得るための有力な手段ではあるが、電解活性種への適用、特に溶液中での共鳴ラマン測定には、濃度制御が難しいことや、短寿命種に適用できないなどの問題があり測定法が確立されていなかった。申請者は、電解フロー法を採用することで、これらの問題点を克服するとともに、同じ電解溶液の吸収スペクトル測定を可能にして共鳴条件の設定を容易にした結果、低濃度短寿命活性種溶液のラマン測定を可能にした。この方法により、カチオンラジカルとダイカチオンの共鳴ラマンスペクトルの選択的測定や、半減期が1秒程度の短寿命電解活性種の共鳴ラマンスペクトル測定に成功するなどの大きな成果を挙げている。

以上の成果は、電極反応過程の多面的な解析を可能にする新規な電気化学一分光化学的測定法を開発し、その有用性を明らかにしたものであり、従来の電極反応解析法とは異なって均一溶液中での測定法を可能

にした点でも高く評価できる。また、本研究は、多岐にわたる基礎科学および応用分野に寄与するところ  
大きいと期待できる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値の高いものと認めた。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試  
問した結果、合格と認めた。