

氏 名	坂 本 一 光 さか もと いつ こう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 450 号
学位授与の日付	昭 和 52 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	スルホン酸およびその塩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 重松恒信 教 授 大杉治郎

論 文 内 容 の 要 旨

有機溶媒のうち、ジメチルホルムアミド (DMF と略記) やアセトニトリル (AN と略記) のような非プロトン性極性溶媒中において電気分析化学反応を取り扱う場合、支持電解質の選択は本質的に重要である。

申請者、坂本一光は p-トルエンスルホン酸 (HPTS と略記)、メタンスルホン酸 (HMS と略記) およびトリフルオロメタンスルホン酸 (HTFMS と略記) といったスルホン酸の塩をとりあげ、DMF と AN 中における支持電解質としての適性を電気伝導度法とポーラログラフ法で検討し過塩素酸塩との比較研究を行い、また各種非水溶媒中におけるこれらスルホン酸の解離定数を電気伝導度法で求めている。

すなわち、第1章においてはアルカリ、アルカリ土類、遷移金属およびテトラアルキルアンモニウムの塩についてイオン会合定数を電気伝導度法によって測定し、1-1 電解質に対しては Shedlovsky の方法により、また 2-1 電解質に対しては Fuoss-Edelson の方法によって求めている。その結果、DMF 中では過塩素酸塩と TFMS 塩は完全解離しているが、PTS 塩と MS 塩はイオン会合が認められること、また AN 中ではイオン会合が DMF 中より進み、Li と 2 価金属については TFMS 塩の方が過塩素酸塩の 5~10 倍のイオン会合定数となることなどを明らかにしている。

第2章では、ポーラログラフ法によって上記スルホン酸塩の比較を行っている。その結果、DMF 中では過塩素酸塩と TFMS 塩のいずれの支持電解質中においても半波電位や可逆性について同様の結果が得られたが、PTS 塩と MS 塩では半波電位が負に移行する。また AN 中では DMF 中よりいずれの場合にも半波電位の負移行が大きい、TFMS 塩中の半波電位はリチウムと 2 価金属イオンについて過塩素酸塩中より負になる他はほぼ一致した。AN 中での PTS 塩と MS 塩による負移行はすべてのイオンにおいてさらに大きい。この半波電位の負移行をイオン会合にもとづくものとする、次式が得られる。

$$E_{1/2} = E^{\circ} a - (0.059/n) \log(f_a I_{MX}/I_a) - (0.059/n) \log[1/f_M + K_{MX}(1 - \alpha_{SX}) C_{SX} f_X / f_{MX}]$$

ここで α_{SX} , C_{SX} は支持電解質 SX の会合度と濃度、 K_{MX} はイオン会合定数である。この式に Stokes 半径から求めた活量係数を入れて計算すると、過塩素酸塩と各種スルホン酸塩を支持電解質とする場合と

の半波電位の差がポーログラフ還元で観測された半波電位の差とよく一致することを示している。結論として、TFMS 塩は DMF や AN 中において過塩素酸塩とほぼ同等な強電解質であり、支持電解質として十分使用し得るとしている。

第3章においては、DMF、AN の他にジメチルスルホキシド (DMSO と略記)、プロピレンカーボネート (PC と略記)、ジメチルアセトアミド (DMA と略記)、ブチロニトリル (BuN と略記)、メチルイソブチルケトン (MIBK と略記) といった各種の極性非プロトン性溶媒および酢酸 (HOAc と略記) 中における各種スルホン酸の解離定数を電気伝導度法によって求めている。その結果、DMSO、DMA および DMF のような塩基性の大きい溶媒中では H-PTS、H-MS および H-TFMS は過塩素酸と同様ほど完全に解離しているが、塩基性の小さい溶媒である PC、BuN や AN 中では H-PTS や H-MS はホモ共役反応が起るなど弱酸性を示す。一方 H-TFMS はこれらの中はもとより酸性溶媒である酢酸中においてさえ過塩素酸と同等の強酸であることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

最近非プロトン性極性有機溶媒中における各種の化学反応が注目を浴びてきているが、電気分析化学の領域においても重要な分野となっている。従来このような非水溶媒電気分析化学の研究において、支持電解質としては過塩素酸のテトラアルキルアンモニウム塩が最も広く使われてきた。しかし過塩素酸は必ずしも強酸でないこと、反応性に富んでいて爆発の危険があることなど支持電解質として好ましくない性質が指摘されている。

申請者、坂本一光は新しくトリフルオロメタンスルホン酸 (HTFMS と略記) を初め、メタンスルホン酸 (HMS と略記)、p-トルエンスルホン酸 (HPTS と略記) といった各種スルホン酸の塩をとりあげて、電気伝導度法、ポーログラフ法を用いてその支持電解質としての特性を明らかにすると共にそれらのスルホン酸の各種溶媒中における解離定数を測定し、過塩素酸と比較して酸としての強弱を論じ、HTFMS が強酸であり、その塩も安定であって支持電解質として十分使用できる優れた性質をもっている事を始めて明らかにしたものである。

すなわち、まず非プロトン性極性溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF と略記) とアセトニトリル (AN と略記) 中に、HTFMS、HMS、HPTS および過塩素酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属およびテトラアルキルアンモニウム塩を溶解し、それらのイオン会合定数を電気伝導度法によって測定しているが、その結果 DMF 中では TFMS 塩は完全解離しており、AN 中でもリチウムと2価金属について多少イオン会合が認められるにすぎない事を明らかにしている。この事はついでポーログラフの半波電位を比較する事によっても裏付けられている。

次に、DMF、AN の他にジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、ブチロニトリル、メチルイソブチルケトンおよび酢酸といった酸塩基的性質の異なった多くの溶媒中における HTFMS、HMS、HPTS および過塩素酸の酸解離定数を精密に測定し、HTFMS は酢酸のような酸性溶媒中においてさえ過塩素酸と同等の強酸であること、他のスルホン酸は塩基性の小さい溶媒中ではホモ共役反応を起すなどして多少とも弱酸的性質を示すことを明らかにしている。

要するに申請者，坂本一光は HTFMS を主とする各種スルホン酸およびその塩の各種非水溶媒中における支持電解質としての基礎的性質を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い。

また，主論文を通じて豊富な知識および優れた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。