

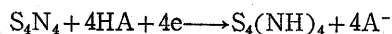
氏 名	北 條 正 司 ほう じょう まさ し
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 656 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	The Electrochemical Studies of Tetrasulfur Tetranitride in Acetonitrile (アセトニトリル中における四窒化四硫黄の電気化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 大 杉 治 郎 教 授 波多野博行

論 文 内 容 の 要 旨

四窒素四硫黄 S_4N_4 は無機硫黄化合物の一つであるが、硫黄と窒素原子が交互に 8 員環を形成する構造をもち、他の硫黄—窒素結合をもつ化合物の合成における出発物質として知られている。

主論文は、この四窒素四硫黄の電極反応を非プロトン性極性溶媒の一つであるアセトニトリル中で研究したものである。このような塩基性の比較的低い非水溶媒中では、溶質の電極表面における電子移動過程を初期から順序立てて観察することができると考えられる。

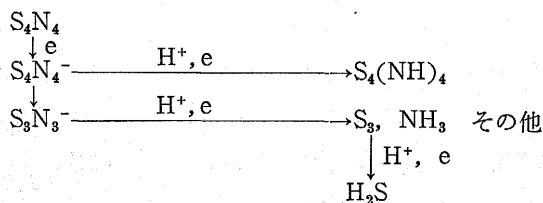
ポーラグラフによってアセトニトリル中の S_4N_4 を電解すると、 $-0.93V$ (対 $0.1M AgClO_4$ 電極) と $-2.58V$ の 2 段の還元波が得られる。この第一波は S_4N_4 への 1 電子還元過程であるが、直ちに分解して $S_3N_3^-$ を生じることが、定電位電解と吸収スペクトル (極大吸収 $360nm$) の観測によって明らかにされている。プロトン供与体が共存しない時の第二波は $S_3N_3^-$ の還元によりさらに高次の還元体が得られる過程であるが、最終的にはアンモニアと硫化水素が生成する。なお第一段の反応はプロトン供与体の共存によって複雑な変化を示す。先ず酢酸やモノクロル酢酸のような強い供与体では最初還元電子数が急増し、関与電子数が 10 を越える極大値を経たのち次第に減少し、 S_4N_4 に対し約 400 倍の酢酸濃度をこえると関与電子数は 4.0 になることが示される。すなわち、十分の強プロトン供与体存在下の第一波の電極反応は次式のように進行するものとしている。



電極反応生成物の吸収スペクトルは $235nm$ にショルダー (モル吸光係数 1.9×10^3) を示し別に合成した $S_4(NH)_4$ の吸収スペクトルとよく一致した。なおこの $-1.2V$ (対 $0.1M AgClO_4-Ag$ 電極) の電解還元生成物は $+1.2V$ における電解酸化によって、同じ関与電子数 4.0 で元の S_4N_4 にもどる事が白金電極による定電位電解と吸収スペクトルの検討によって明らかにされている。なおこのようなプロトン付加反応はフェノールでは酢酸よりも遙かに高濃度でしか起らず、また水では殆んどその効果がない。またこのようなプロトン供与体の不足又は不存下では第一波の電位で $S_3N_3^-$ が生成するから、一旦これを

生成させた後に酢酸を加えて電解しても $S_4(NH)_4$ は生成しない事を見ている。

これらの実験結果から全電極反応過程は下記のようなものと考えている。



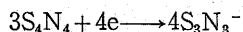
なお、申請者の参考論文 4 篇のうち 3 篇は一塩化硫黄，単体硫黄，硫化カルボニル，二硫化炭素の電解還元に関する研究であって主論文の研究に密接に関連している。

論文審査の結果の要旨

無機硫黄化合物の還元機構を明らかにすることは合成化学の立場からも重要な事であるが、水溶液中ではプロトン附加が速やかに起って、その初期過程を順序立てて観察することが難しい。

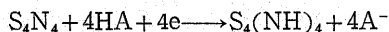
申請者 北條正司は、主論文において多くの硫黄—窒素結合をもつ化合物の出発物質である四窒化四硫黄 S_4N_4 の電極反応機構を、塩基性の弱い非プロトン性溶媒であるアセトニトリル (AN と略記) を用いて研究し、その全貌を明らかにしたものである。

S_4N_4 は AN 中において 2 段の還元波を与える。その半波電位は -0.93 V (対 0.1 M AgClO_4 電極) と -2.58 V にあるが、第一波の電位で定電位電解を行うと、還元電子数は 1.3 であった。またその電解溶液は 360 nm に極大吸収を示し、このスペクトルは $S_3N_3^-$ の吸収スペクトルと一致した。よって第一波の電極反応は、次式のように進むとしている。



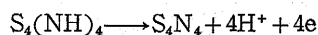
さらに、第二波の電位で電解すると、 $S_3N_3^-$ が還元されて溶液が黄色から無色に変化するが、これは最終的にはアンモニアと硫化水素が生成するような複雑な過程であるとしている。

なお上記第一波の還元の際して、十分の酢酸が存在すると、次式に示すような反応が進み、四硫黄テトライミドが生成することを確めている。

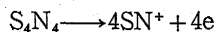


この $S_4(NH)_4$ は 235 nm にショルダーをもった吸収スペクトルによって生成が確認されている。このようなプロトン付加反応はフェノールによってもおこるが、その割合は酢酸よりも少なく、また水は波高や電位にあまり影響を与えない事を認めている。なおこのようなプロトン供与体の存在しない時あるいは存在量が少ない時には、電解の途中において 613 nm に極大吸収をもつ中間体が生成するが、これはトリサルファー・アニオンラジカル S_3^- であることを確認しており、この物質は続いて硫化水素に還元される。このように一旦 $S_3N_3^-$ を生成させると、このあと十分量のプロトン供与体を添加して電解しても $S_4(NH)_4$ は生成しないでアンモニアと硫化水素のみが生成することが確められている。

ついで $S_4(NH)_4$ の電解酸化を白金電極を用いて検討し、 $+1.2\text{ V}$ における酸化では、次式に示すように定量的にもとの S_4N_4 が生成することを、その吸収スペクトルから確認している。



またその第二波は+2.0 V に現われ 4 電子還元を示すことから、



のように進行するものと推定しており、280 nm の極大吸収を示す物質が SN^+ であるとしている。

また、参考論文 4 篇中 3 篇は、いずれも非プロトン性溶媒中における硫黄および硫黄化合物の電極反応に関する研究であって、主論文の研究に密接に関連し、いずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者 北條正司は非水溶媒中における四窒化四硫黄の電解還元、電解酸化の電極反応機構を、ポーラグラフ、定電位電解、ESR、吸収スペクトルなど各種の分析方法を駆使して解明したものであって、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。