

氏 名	北 村 光 孝 きた むら みつ たか
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1090 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 7 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	Studies on the Electrochemistry of Vanadium Ions (バナジウムイオンの電気化学に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 河 西 三 省

論 文 内 容 の 要 旨

バナジウムイオンは多くの原子価をもち特徴ある挙動を示すことから多くの研究や応用がなされているが、未解明の内容が非常に多く、特に、低原子価状態については基礎的にも応用面でも余り研究されていない。本論文はバナジウムイオンの錯体形成能力の大きいことをも考慮し、2価と3価イオンの還元作用と触媒作用を水溶液および非水溶液中で検討した内容で、本文9章から成っている。

緒論では、水溶液中のバナジウムイオンの特性、電極反応などについてのこれまでの研究概略と本研究の目的とその意義および本論文内容のあらましを述べている。

第1章は、1 M シュウ酸カリ水溶液中におけるバナジルイオン (VO^{2+}) の電解酸化、空気酸化および光化学還元などの反応を述べた内容である。水銀滴下電極によるポーラログラフでは非可逆な2電子還元波と一つの酸化波が見られる。後者はV(V)への1電子酸化過程であることを電極反応の解析から結論している。又、V(V)は光化学反応で4価に還元され、その速度定数を求めている。しかし、V(IV)は速やかに空気酸化をうける。

第2章は、バナジルアセチルアセトナト錯体 (ビス 2, 4-ペンタンジオノキソバナジウム(IV) $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ のアセトニトリル溶液中におけるバナジウムイオンの電気化学的挙動を検討した内容である。ポーラログラムは過剰のアセチルアセトンの添加で良好な還元波を示し、1電子準可逆と1電子可逆還元過程からなりその内容を解明している。

第3章(1)は、 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の電極還元の溶媒効果について述べている。溶媒としてアセトニトリル、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水の5種を用いて半波電位を求め、溶媒により V-O 結合の切断に難易のあることを水素結合とプロトン付加の効果より説明している。

第3章(2)は、前章で述べた溶媒の性質を示すドナー数と V-O 振動の効果を示すスペクトルの変化に相対して、溶媒の親電子的性質の目安としての電子の溶媒和エネルギーを論じた内容である。計算はハロゲンイオンの半径と溶媒和自由エネルギーおよび溶媒の誘電率より修正 Born 式により各溶媒の半径補正項

を求め、水の場合のデータより水和電子の見掛けの半径を計算し、これと各溶媒の半径補正項により、電子の溶媒和自由エネルギーを求めている。

第4章は、 VO^{2+} の原子吸光分析におけるバナジル化合物の電解還元効果について述べたものである。従来の方法では VOSO_4 濃度が 20 ppm 以上では1次関係が著しくずれるため不便であったが、前処理として電解すると 50 ppm までは直線関係が成立する。しかし、アセトニトリル系では炎中で生成する多量の CN フラグメントにより V-O 結合が切断するのでその効果はみられない。

第5章(1)は、アセトニトリル溶液中におけるバナジルアセチルアセトナト錯体の電解還元により生成する V(II) によるアセチルアセトンの間接還元法とアセチルアセトンを直接電解還元する方法を比較検討したものである。間接法は直接法に比較して約 300 mV 正電位で起り、大電流を定常的に流せるなど、反応速度を大きくできる特徴をもっているが、生成物は同じである。

第5章(2)は、間接法の特徴である V(II) の強力な還元力を応用する一例として炭酸ガスの還元について述べたものである。 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ を V(II) まで電解還元しその電流が減衰した液にチッ素を吹き込んで変化はないが、炭酸ガスを吹き込むと電流は急激に増加し、液は大きく変色しポーラログラムに2つの還元波が見られ、 CO_2 の還元が示唆される。しかし、水溶液系では起らない。

第6章は、 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の電解還元生成物とアクリロニトリルとの反応について検討した内容である。酸性一過剰のアセチルアセトンの存在で、V(III) が触媒となり 4,4-ジアセチルブチロニトリルが生成し、従来アルカリ条件下で起るシアノエチル化反応の反応機構を別の見方で説明している。又、塩基性条件ではバナジウムイオンに関係なく、アセチルアセトナトイオンの加水分解生成物のシアノエチル化反応によって3種の化合物が生成する。又、アクリル酸メチルとの反応でも同様のことが認められる。

第7章は、水溶液系での V(II) と数種の芳香族化合物の還元反応の有無を検討したもので、ベンジル、ニトロベンゼン、メタニトロベンズアルヒドは還元されるが、ベンズアルデヒドやシンナムアルデヒドは硫酸溶液中では還元されない。しかし、pH と配位子の選択により可能となるなど、V(II) が有機化合物の還元極めて有効であることを強調し、ベンズアルデヒドの種々のパラ置換体の反応速度式を求めている。

結論は、以上の結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

高酸化状態から高還元状態まで多くの原子価をとりうるバナジウムイオンは、酸化力や触媒能に興味もたれ古くから多くの分野に利用されているが、低原子価状態についての研究は余りなされていない。本論文は還元力の強い低原子価のバナジウムイオンの錯体形成能の大きいことをも加味して、非水溶媒系と水溶液系のポーラログラフにより比較検討し興味ある結果を見出し、これを基礎として炭酸ガスをはじめ種々の有機化合物の還元反応に応用し、その有用性を示唆したもので、得られた成果の主なものをまとめて列挙すると次のようである。

1. 水溶液系のバナジウムイオン (V^{4+}) の酸化還元反応では非可逆な2電子還元波と1電子酸化波しか得られないが、アセトニトリル中でバナジルアセチルアセトナト錯体の電解還元では、第一段で V-O 切

断と錯体構造の関与するV(III)への1電子還元の準可逆波とV(II)までの1電子還元可逆波が得られる。第一過程は溶媒によって異なる半波電位を示すが、これはV-O切断に関与する水素結合やプロトン付加の効果によるもので、溶媒の性質としてのドナー数に対し、溶媒の親電子的性質として修正Born式を用い電子の溶媒和エネルギーを計算により求め還元力の目安を示した。又、この実験過程でVO²⁺の原子吸光分析がV-O切断による影響で濃度が20 ppmまでしか適用できなかったものが、電解処理により50 ppm以上の濃度にも適用できることを見出している。

2. アセチルアセトンの還元をV(II)の間接還元で行う方法は直接電解還元する方法に比較して、定常的に安定で大きな電流が採用できる上に、約0.3 V低い電位で還元できる利点がある。又、V(II)の強い還元力を利用するとCO₂の還元が可能であるとの実験結果を得ており、石油資源の乏しいわが国においてはCO₂転換の可能性を示唆するものとして興味あることである。

3. 水を含むアセトリル中でのアクリロニトリルの電解還元では、酸性条件でV(III)が触媒となり4,4-ジアセチルブチロニトリルが、塩基性条件ではアセチルアセトンイオンの加水分解生成物のシアノエチル化反応によって、4-アセチルブチロニトリル、4-アセチルヘプタンジニトリル、5-オキソノナンジニトリルの3つが選択的に生成する。

4. 硫酸水溶液中のV(II)はベンジル、ニトロベンゼン、メタニトロベンズアルデヒドを還元するが、ベンズアルデヒドやシンナムアルデヒドは還元されない。しかしリン酸溶液中では後者も還元でき、V(II)の還元にはpHと配位子の選択が重要である。

以上要するに、本論文はバナジウムイオンの多くの原子価をとることと錯イオン形成能に着目し、低原子価の還元力と触媒作用を非水溶媒に拡張して種々の還元力を基礎的に検討し、これを多くの化合物の還元反応に応用した研究で、多くの新しい知見を得ており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。

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。