

氏 名	角 谷 忠 昭 かく たに ただ あき
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 489 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 49 年 3 月 23 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	KINETIC STUDIES ON ORGANIC ELECTRODE PROCESSES IN NONAQUEOUS MEDIA BY RADIO FREQUENCY POLAROGRAPHY (非水溶媒中での有機電極反応の高周波ポーラログラフィーによる 速度論的研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 千 田 貢 教 授 深 海 浩 教 授 森 田 雄 平
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高周波ポーラログラフ法を用いて、非水溶媒中の有機化合物の電極における電荷移動反応の速度論的パラメータの測定法を確立し、これに基づき、ポルフィリン類の電気化学的還元反応の速度論的解析を行なった研究成果をまとめたものである。

1) 非プロトン性有機溶媒、ジメチルホルムアミド (DMF) 中での有機化合物の電極反応は極めて迅速な反応であるが、ファラディ整流効果に基礎をおく高周波ポーラログラフ法を用いることにより、電極における電荷移動反応の速度を測定することができる。一定条件下、0.05~1.0 MHz の高周波電圧を用いて高周波ポーラログラフ電流を測定し、測定値からファラディ整流電圧-加電圧曲線を求めて解析を行なった。結果は理論式でよく説明され、速度論的パラメータとして、標準酸化還元電位における電荷移動反応の速度定数 k_{sm} および移動係数 α_m が求められた。この研究で測定可能な最高速度定数はほぼ 10 cm/sec であった。

2) DMF 中で18種の置換ニトロベンゼン類の一電子移行反応について測定を行なった。これら化合物中には本法でも測定出来ないほど迅速な電荷移動反応を行なうものがあることがわかった。測定可能であった化合物について、(a) k_{sm} と分子構造との相関は、電荷移動反応一般理論にしたがい、電荷移動にともなう溶媒和分子の再配列エネルギーが分子内電荷分布に依存するとして説明されること、(b)電極反応の特色である界面電気二重層効果の解析結果からも、電荷移動反応が溶媒和分子間でおこっていると考えられることなどが明らかになった。

3) DMF 中でプロトポルフィリン・ジメチルエステル (PPDM), メゾポルフィリン・ジメチルエステル (MPDM), プロトヘミンおよび Mn(III)-, Ni(II)-, Cu(II)-, Co(II)-, Zn(II)-PPDM 錯体のポーラログラフ電解反応を解析し、各電子移行反応の性質を明らかにした。一般に、二価金属錯体への第一および第二電子移行過程は可逆酸化還元系を構成し、その標準電位と分子構造間に相関が示された。

4) この第一および第二電子移行過程の速度論的パラメータを高周波ポーラログラフ法を用いて測定し

た。 k_{sm} と分子構造との相関は、ニトロベンゼン類の場合と同様な考え方で説明できる。一般に、第一電子移行の k_{sm} は第二電子移行の k_{sm} の数倍の大きさであるが、この差は電気二重層効果で説明出来る範囲である。一方、第一電子移行の $\alpha_m \simeq 0.5$ に対し第二電子移行の $\alpha_m \simeq 0.4 \sim 0.3$ で、この差異は各過程に本質的なものと思われる。

論文審査の結果の要旨

電荷移動反応を素過程として含む酸化還元反応の研究は、一般速度理論の発展により、溶液内反応と電極反応の両者を含めた体系的理解の道がひらかれ、その一層の発展のためにも系統的な実験的研究が望まれている。

本論文は有機化合物の電極過程の研究に高周波ポーログラフ法を初めて応用し、生物有機化学的に興味深い対象である金属ポルフィリン等の電気化学的電荷移動反応の速度論的研究を行なったものである。すなわち、非プロトン性有機溶媒中での有機化合物の一電子移行過程に注目し、その高周波ポーログラフ電流の測定条件を明らかにし、測定値から電荷移動反応の速度論的パラメータとして、標準酸化還元電位における速度定数および移動係数を求める方法を確立している。著者の方法により測定可能な最高速度定数はほぼ 10 cm/sec であり、ニトロベンゼン類にその例が見出されたが、これは現在のところ実測された最高のものである。

また、有機化合物の電極電荷移動反応速度におよぼす界面電気二重層効果を明らかにし、速度定数と分子構造との相関が一般速度理論によって説明されることを明らかにし、さらに、ポルフィリン化合物の第一および第二電子移行過程の速度論的特徴を明らかにしている。

以上のように、本論文はポーログラフの基礎的研究に基づき、ポルフィリン等有機化合物の電気化学的電荷移動反応の研究に新知見を加えたもので、有機ポーログラフ並びにポルフィリン化学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。