

氏 名 中 村 俊 夫
なかむらとしお

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 論 理 博 第 589 号

学 位 授 与 の 日 付 昭 和 52 年 11 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 **Behavior of the Univalent Cation-sensitive Glass Electrode in Nonaqueous Solvents and its Application to the Study of the Complexing of the Univalent Cations with Other Solvents in Acetonitrile**

(非水溶媒中における一価カチオン選択性ガラス電極の挙動とその応用に関する研究—アセトニトリル中の一価カチオンと他溶媒との錯形成反応について)

(主査)
 論文調査委員 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

溶液中のイオンと溶媒との反応を研究する方法の一つとして、比較的不活性な溶媒中に目的イオン種を溶存させ、その溶媒よりも錯形成しやすい溶媒を添加して NMR 法、IR 法、電導度法などによる測定を行ない解析する事が行なわれている。

申請者は同様の目的に一価カチオン選択電極を用いる電位測定法を適用したものである。すなわち研究には次のような構成のセルの電位差を測定する。

$\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 (\text{AN}) \parallel 0.1\text{M Et}_4\text{N}^+\text{Pi}^- (\text{AN}) \parallel 10^{-3}\text{M M}^+\text{ClO}_4^- + 0.01\text{M Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^- (\text{AN}+\text{D}) \mid$
 ガラス電極

茲に、AN はアセトニトリル、D は錯形成する他溶媒、 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pi}^-$ と $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ はそれぞれピクリン酸および過塩素酸テトラエチルアンモニウムである。

このガラス電極が M^+ の活量変化に対して理想的にネルンスト応答するならば、AN 中の M^+ の活量 $(\text{M}^+)_{\text{AN}}$ と D を加えた時の M^+ の活量 $(\text{M}^+)_{\text{AN-D}}$ との比は逐次生成定数 β_j を使って次の 2 つの式であらわされる。

$$\frac{(\text{M}^+)_{\text{AN}}}{(\text{M}^+)_{\text{AN-D}}} = \exp \left\{ \frac{F(E_{\text{AN}} - E_{\text{AN-D}})}{RT} \right\}$$

$$\frac{(\text{M}^+)_{\text{AN}}}{(\text{M}^+)_{\text{AN-D}}} = 1 + \sum \beta_j (\text{D})_j$$

従って、添加溶媒の濃度 (D) と対応する電極電位 $E_{\text{AN-D}}$ から β_j を求めることができる。

主論文 I において申請者は AN 中の Li^+ 溶液にメタノール、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミドなどを加えていった場合の生成錯体について配位数と逐次生成定数を求めると共に、それらの値と溶媒の塩基性との関連性について論じている。

主論文 II は Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ といった各種の 1 価カチオンの各種溶媒による活量変化

に対し、1価カチオン選択性ガラス電極がネルンスト応答するかどうかを、アマルガム電極と対応させて検討しており、主論文Ⅰ、Ⅲの測定の基礎となっている。

主論文Ⅲは Ti^+ についてⅠと同様の定量的な検討を行なったものである。

その結果、多くの場合において β_1 の大きさは溶媒の塩基性の強さと平行関係にある事、またその錯形成の強さは $\text{Li}^+ > \text{Ti}^+ > \text{Na}^+$ の順序である事、配位する溶媒分子の数はカチオンの結晶半径と溶媒分子の大きさを考慮するとよく理解できる事など貴重な知見を得ている。

参考論文20篇は、いずれも無機微量分析化学に関する研究、あるいは主論文に関連する非水溶媒電気分析化学に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

溶液内のイオンと溶媒との相互作用に関する知見を得ることは、溶液化学の研究にとって重要な事である。

申請者 中村俊夫は比較的不活性な溶媒であるアセトニトリル (AN) 中に、リチウム、ナトリウム、あるいはタリウムといった1価カチオンを溶存させ、より錯形成しやすい溶媒である水、メタノール、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) などをそれに添加していった時の一価カチオン選択性電極の電位変化を追跡する事によって、イオン・溶媒間の錯形成反応を定量的に解析したものである。

すなわち主論文Ⅱにおいて、まづ Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ti^+ といった1価カチオンの各種溶媒中における活量変化をイオン選択性ガラス電極とアマルガム電極の双方を用いて検討し、多くの場合1価カチオン選択性ガラス電極は溶媒効果にもとづく活量変化に対してもよくネルンスト応答しうることを確めている。なおその際、水やメタノール中の Cs^+ 、AN 中の Ag^+ などネルンスト応答を示さない例についても適確な検討を行なっている。

ついで主論文Ⅰでは、上記の検討の結果にもとづき、AN 中の Li^+ に対する他溶媒との錯形成反応を1価カチオン選択性電極を用いて研究している。その結果上記溶液中における Li^+ のメタノールとの第1段階錯生成定数 (β_1) は4.5であること、同ピリジン5.2, DMF 16, DMSO 49, HMPA 2100 といった値となることからピリジンを除けばほぼ溶媒の塩基性の強さと平行関係にある事を見出している。また Li^+ に対する配位数は、メタノール、ピリジン、HMPA などでは2分子、DMF, DMSO では3分子までである事などを明らかにしている。

主論文Ⅲでは同様の検討をタリウム (I) イオンについて行なったものであって、AN 中の Ti^+ の β_1 はメタノール0.9, 水1.1, DMF 4.1, DMSO 15, HMPA 1000といった値であり、配位数はメタノールでは1分子、水は2分子、DMF, DMSO は3分子、HMPA は4分子までである事を明らかにしている。

以上の結果から、他溶媒との錯形成の強さは、多くの場合 $\text{Li}^+ > \text{Ti}^+ > \text{Na}^+$ の順であり、配位数はそれぞれのカチオンの結晶半径と溶媒分子の大きさから良く理解できる事を見出している。

また、参考論文20篇はいずれも無機微量成分の分析化学に関する論文であり、特に19, 20は非水溶媒

電気分析化学の研究であって主論文の研究と密接に関連している。

要するに、申請者中村俊夫はイオン選択性電極を用いて、一価カチオンと種々溶媒分子との錯形成反応を解析する新しい方法を開発し、それによって貴重な知見を得ており、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。