

氏 名	ほし の とよ まさ 星 野 豊 正
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2181 号
学位授与の日付	平 成 14 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Mechanistic Studies on Interaction between Electro-reduced Quinone Species and Metal Ions in Non-Aqueous Media (非水溶液中での電解生成ベンゾキノン類還元体と金属イオン間相互作用に関する機構論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 垣 内 隆

論 文 内 容 の 要 旨

酸化還元系のプロトタイプであるベンゾキノン類の還元過程に関する研究は、その化学的特性に対する興味に加えてユビキノンに代表されるように生体内電子伝達系の酸化還元反応と関連するため、長い歴史を有している。本還元過程は、電子移動過程および共存陽イオン種と還元体間の相互作用に起因する広義イオン対生成過程から成り、その研究は非水溶媒を利用することにより急速に進展してきた。さらに、還元種の定量的生成や上記イオン間相互作用の解明に対して極めて有効な電気化学的手法を用いる研究が始まり、ボルタンメトリー、コンダクトメトリー等各種手法を用いて精力的に研究されてきた。しかし、これら従来の電気化学的測定法は基本的なデータを提供するものの、多くはイオン平衡に関するものであり、反応のメカニズムやダイナミクスについては未解明の部分が多かった。本研究分野でイオン対生成過程を直接に追跡・解析することを可能にしたならば、反応速度の違いからイオン間相互作用の解明およびイオン対生成反応機構や動力学に関する包括的理解に大きく寄与すると期待できる。この論文は、イオン間相互作用の解明に不可欠な反応機構やダイナミクスを解明するため、電気化学的手法と各種スペクトロスコピーとを併用する新規電気化学分光測定・解析法を駆使し、有機溶媒中での電解還元キノン類とアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンとのイオン対生成反応に関する速度論的研究をまとめたものであり、第一章から第七章で構成されている。

第一章・緒言では、研究の背景、歴史的経過を概観するとともに、この論文の概要をまとめている。

第二章では、電解ストップフロー法を用いて、従来法では追跡することが困難であった電解生成ジクロロジシアノベンゾキノンジアニオンとアルカリ金属イオンとのアセトニトリル中での均一溶液内高速反応機構を明らかにすることによって、本法の有用性を示した結果を述べている。

第三章以降はテトラクロロベンゾキノンをモデル化合物に選択し、そのアニオンラジカルと金属イオンとのイオン対生成反応を対象として研究した結果が述べられている。

第三章では、イオン対生成反応に及ぼすアルカリ土類金属イオン種の影響を検討し、アセトニトリル中での電解生成テトラクロロベンゾキノナンイオンラジカルとの反応が進行している事実を認めた。得られた速度則は同一であるが、反応速度定数と金属イオンの表面電荷との相関を認め、金属イオンの表面電荷が高いほどイオン間相互作用が強い事実を速度論的立場から定量的に示した。

第四章では、第三章で記載の反応系にジメチルスルホキシドやN,N-ジメチルホルムアミドを微量添加して反応解析し、反応に及ぼす塩基性溶媒の影響を研究した。これら塩基性溶媒の添加により反応進行は大きく抑制されるが、その主要因は当該溶媒分子が金属イオンを強固に溶媒和し反応不活性金属イオンとする事実を、当該溶媒分子と金属イオンとの前駆平衡定数値を解析・算出した結果を比較・考察することによって示した。

第五章では、ベンゾキノン誘導体アニオンラジカル5種類とアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンとの反応を系統的に解析して、アニオンラジカルの基質置換基が反応に及ぼす影響を検討した。基質置換基の及ぼすイオン間相互作用

強度の違いは、アニオンラジカルの生成式量電位値の違いよりむしろ酸素原子上の電荷と良好な相関を与える事実をMOPACの計算結果を比較・検討して明らかにした。

つづく2章では、イオン間相互作用の包括的理解を目的として、複雑な電気化学応答をするために帰属が困難であった電極界面でのイオン対生成機構に関して研究した結果を述べている。特に第六章では、薄層電解界面ラマン測定法を新規に開発するとともに、それを用いてアルカリ土類金属イオン共存下テトラクロロベンゾキノンの還元反応過程を対象とし、電極界面で生成した化学種の振動構造解析を行った。同族金属イオン種が類似した電位-電流応答を示しても、還元的反応場に共存する金属イオンの径およびソフト・ハード性の違いにより電極近傍で進行する反応機構が異なる事実を明らかにするとともに反応メカニズムが異なる事実を合理的に解釈した。

第七章では、高速サイクリックボルタンメトリー法を用いて、電極近傍でのイオン対生成過程に関して速度論的研究を行った。バリウムイオンやマグネシウムイオン共存下でテトラクロロベンゾキノンを電位走査速度を変化させつつ電解還元すると、第六章で明らかにした電極反応機構や還元性生成物の吸着・脱着挙動の相違を反映する電位-電流応答が得られる事実を認めた。また、電解ストップフロー法を用いて明らかにした均一溶液中でのイオン対生成の完結時間のオーダーが、電極界面でも一致することを認めた。

上記で用いた解析戦略とその成果は、本研究対象化学種のみならず多岐にわたる陽イオン性化学種と陰イオン性化学種間相互作用の解明にとって極めて有用であり、溶液化学、反応化学、合成化学分野へ大きく寄与することを明示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、非水溶媒中での電解生成ベンゾキノ類還元体と金属イオンとのイオン対生成反応について速度論的・機構論的立場から研究した結果をまとめたものであり、得られた成果を大別すると次の2点に集約できる。

(Ⅰ) 電解ストップフロー法を用いて非水溶媒中でのジクロロジシアノベンゾキノ還元体と金属イオンとのイオン対生成反応を解析した結果、本法が電解生成活性種の関与する均一溶液内反応の速度論的解明に対して極めて有効であることを示した。次に、本法を用いて各種電解生成ベンゾキノ類アニオンラジカルとアルカリおよびアルカリ土類金属イオンとの反応を系統的に研究し、反応に及ぼす(1)金属イオン表面電荷の違い、(2)塩基性溶媒分子と金属イオン間相互作用強度の違い、(3)アニオンラジカルの置換基による反応部位電荷の違いの影響を速度論的・機構論的立場から明らかにした。

(Ⅱ) 上記イオン間相互作用の包括的解明を目的として、複雑に電気化学応答し帰属困難であった電極界面でのイオン対生成機構に関する研究を展開させた。その目的のため、薄層電解界面ラマン測定法を新規開発するとともに高速サイクリックボルタンメトリー法をも駆使して解析をおこない、電極反応シミュレーション技術では解明困難であった金属イオン共存下でのベンゾキノンの電解還元機構を解明し、電極近傍でのイオン対生成完結時間は(Ⅰ)で得た均一系のものとオーダーが一致することを認めた。しかし、還元生成物の吸着挙動と脱着挙動の違いや還元生成物の電子状態の違いにより類似電気化学応答を示しても、還元的電場では電極反応機構が大きく異なる事実を見つけた。

以上、本論文は、従来では解明困難な電気化学応答発現因子を摘出・解明することを目的として、電気化学原理を利用する新規分析方法を提案し、その成果をまとめたものである。得られた成果は電気化学分野およびその原理を利用した分析分野や溶液化学さらには生化学分野の発展に寄与するのみならず新規工業電気化学合成につながる成果であり、学術的・实际的に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年4月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問をおこなった結果、合格と認めた。