

氏名・(本籍)	白 檉 高 史
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1 8 9 号
学位授与年月日	昭 和 4 4 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻
学位論文題目	エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅲ) 錯体の平衡論的および速度論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 田 中 信 行 教授 小 泉 正 夫 教授 齋 藤 一 夫

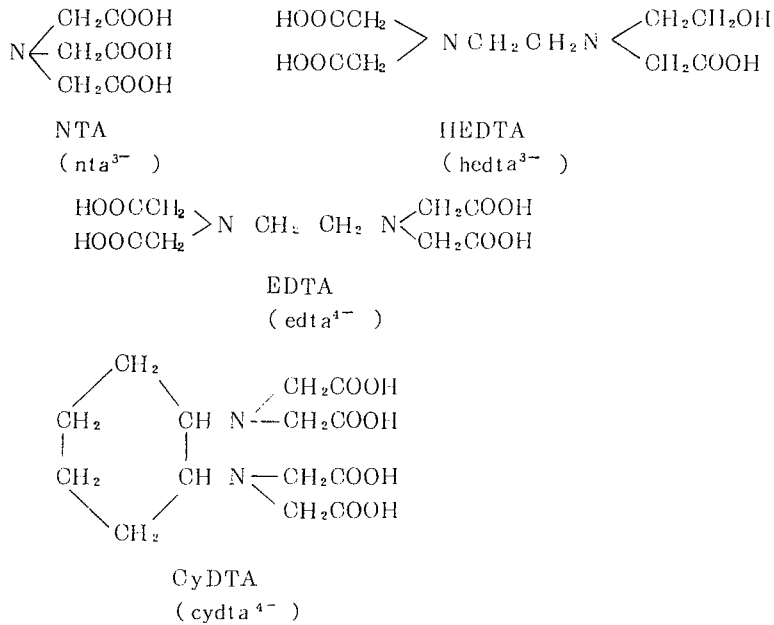
## 論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅲ)錯体の生成定数
- 第 3 章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅲ)錯体の分解反応について(I) 反応速度に影響を及ぼす諸因子について
- 第 4 章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅲ)錯体の分解反応について(Ⅱ) エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅲ)錯体の影響
- 第 5 章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅳ)錯体の分解反応について(Ⅲ) エチレンジアミンテトラ 酢酸の影響
- 第 6 章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅳ)錯体の分解反応について(Ⅳ) エチレンジアミンテトラ 酢酸類似化合物の影響
- 第 7 章 *trans*-1, 2-シクロヘキサンジアミンテトラアセタトマンガ 酸(Ⅳ)錯体の分解反応について
- 第 8 章 結 語

# 論文内容要旨

## 第1章 緒言

Mn<sup>3+</sup>イオンは水溶液中では非常に不安定で直に不均等化反応を起す。また一方、Mn(III)はかなりの酸化力を持っているため、有機物を配位したMn(III)錯体は配位子自身を酸化してMn(II)に変化する。このため水溶液中で安定なMn(III)錯体はほとんど合成されておらず、その性質に対する研究もあまりなされていない。本論文ではMn(III)錯体、特にMn(III)EDTA錯体(エチレンジアミンテトラアセタトマンガ酸(III)錯体)について、その生成定数、分解反応速度、酸化剤としての作用、配位子の置換反応の可能性などについて主にポーラログラフ法を用いて研究した。本研究に用いた配位子(被酸化物質)の略号および構造式はつぎのとおりである。

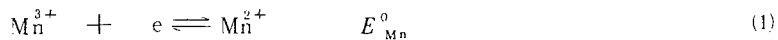


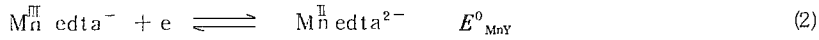
カッコ内の小文字の記号は各配位子のカルボキシル基の水素イオンがはずれた陰イオンを意味する。

## 第2章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガ酸(III)錯体の生成定数

この章では、Mn(II)EDTA-Mn(III)EDTA系の平衡電位(電流値0の電位)を回転白金電極を用いて測定し、その電位から標準酸化還元電位を求め、Mn(III)EDTA錯体の生成定数の算出を試みた。その方法を以下に述べる。

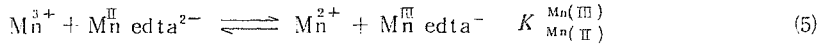
まず、次の4式を考える。





$E_{\text{Mn}}^0$ 、 $E_{\text{MnY}}^0$  は各式に対応する標準酸化還元電位、 $K_{\text{Mn}(\text{II})\text{Y}}$ 、 $K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}}$  は各式に対応する生成定数である。

(1)、(2)式より(5)式が得られる。



(5)式の平衡定数と標準酸化還元電位 $E_{\text{Mn}}^0 - E_{\text{MnY}}^0$ の間には

$$E_{\text{Mn}}^0 - E_{\text{MnY}}^0 = 0.0592 \log K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}} \frac{f_{\text{Mn}^{2+}} \cdot f_{\text{Mn}^{\text{III}} \text{edta}^-}}{f_{\text{Mn}^{3+}} \cdot f_{\text{Mn}^{\text{II}} \text{edta}^{2-}}} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (6)$$

の関係が成立する ( $f$  は(5)式の各イオンの活量係数を示す)。さらに $K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}}$  を $K_{\text{Mn}(\text{II})\text{Y}}$ 、 $K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}}$  を用いて書きなおし整理すると

$$\log K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}} = \frac{E_{\text{Mn}}^0 - E_{\text{MnY}}^0}{0.0592} + \log K_{\text{Mn}(\text{II})\text{Y}} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (7)$$

の関係が得られる (ただし、(6)式の活量係数の比を1とした)。この章ではMn(III)EDTAとMn(II)EDTAの濃度比を種々変化させた系の平衡電位の測定値からMn(III)EDTA錯体の標準酸化還元電位 ( $E_{\text{MnY}}^0$ ) を求め、(7)式を用いて $\log K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}}$  を算出した。この際、他の値には文献値を引用した。Mn(III)EDTA錯体は水溶液中で徐々に分解し、それにつれて平衡電位も変化するので、時間0に外挿した平衡電位を求める方法をとった。その結果 $E_{\text{MnY}}^0 = 0.570 \text{ V vs. SCE}$ 、 $\log K_{\text{Mn}(\text{III})\text{Y}} = 24.9$  を得た ( $u = 0.2$ ,  $25.0^\circ\text{C}$ )。

### 第3章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガン酸(III)錯体の分解反応について (I) 反応速度に影響を及ぼす諸因子について

Mn(III)EDTA錯体は水溶液中で徐々に分解もするが、この反応は500mμ近くの吸収極大の減少およびポーラログラフ還元波の減少として観察される。この章では、まずこの分解反応速度をポーラログラフ法を用いて追跡できるか否かを検討した。その結果、ポーラログラフ還元波の減少速度をMn(III)EDTA錯体の分解反応速度の追跡に使用できることが判明した。さらに、この章では、Mn(III)EDTA錯体の分解反応を研究するための基礎実験として分解反応速度に影響を及ぼす諸因子について検討した結果次のことが判明した。

(1) Mn(III)EDTA錯体濃度に対する反応次数はpH 3.7、あるいはMn(II)EDTAが大量に存在する時は1次とみなせるが、pH 4.6あるいはpH 5.0では1次とみなせない。しかしpH 4.6でもMn(II)EDTAが大量に存在すれば1次になる。

(2) Mn(II)EDTAの影響は大きく、少しでも存在すると速度は遅くなる。

(3) 分解反応は炭酸ガスを放出して進行するが、分解反応完了後にも一部Mn(II)EDTAが残る。

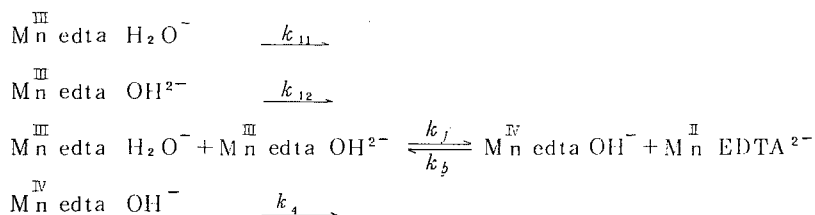
(4)  $Mn^{2+}$  イオンが存在すると分解反応は速くなり、 $Mn^{III}edta\ OH\ Mn^{II}$  が生成すると思われる。

#### 第4章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガン酸(III)錯体の分解反応について(II) エチレンジアミンテトラアセタトマンガン酸(II)錯体の影響

第3章で明らかになった結果に基づいて、分解生成物中に含まれる  $Mn(II)$  EDTA 錯体が及ぼす影響を小さくするために、この章では予め反応溶液中に  $Mn(II)$  EDTA を加えておき、反応初期には  $Mn(II)$  EDTA の濃度は変化しないと考えて、初期速度  $R$  を用いて以下の方法に従って分解反応速度を解析した。

$$R/[Mn(III)EDTA]_t = A + B [Mn(III)EDTA]_t \quad (8)$$

(8)式の左辺を  $[Mn(III)EDTA]_t$  に対してプロットすると良好な直線が得られ、その切片(A)と勾配(B)を求めた。Aは  $Mn(III)EDTA$  錯体濃度に対して1次の項、Bは2次の項を意味する。このA、Bに及ぼすpHと  $Mn(II)$  EDTA の影響を研究し、 $Mn(III)EDTA$  錯体の分解機構としてつぎの反応を考えた。



$Mn^{IV}edta + OH^-$  に定常状態法を適用すると、速度  $R$  は

$$\begin{aligned} R = & \frac{k_{11}(H^+) + k_{12}K_{a(M)}}{K_{a(M)} + (H^+)} [Mn(III)EDTA]_t \\ & + \frac{k_f}{1 + \frac{k_b}{k_4} [Mn(II)EDTA]} \frac{K_{a(M)}(H^+)}{(K_{a(M)} + (H^+))^2} [Mn(III)EDTA]_t^2 \end{aligned} \quad (9)$$

で表わせる。 $[ ]$ は濃度を( )は活量を表わす。また、 $K_{a(M)}$  は  $Mn(III)EDTA$  錯体の酸解離定数 ( $pK_{a(M)} = 5.3$ ) で、酸解離反応には速い平衡を仮定した。この式は第3章で示されたpHおよび  $Mn(II)$  EDTA の影響を良く説明できる。すなわち、pHが小さくなるか、あるいは  $Mn(II)$  - EDTA 濃度が大きくなると  $Mn(III)EDTA$  濃度について2次の項が小さくなり1次反応に近づく。得られた各速度定数を第1表に示した。

第1表 速度定数

$\mu = 0.2$  (NaOAc)

	25.0°C	34.9°C	$E_a$ , kcal/mol
$k_{11} \times 10^4$ , sec <sup>-1</sup>	0.54	1.31	16.4
$k_{12} \times 10^4$ , sec <sup>-1</sup>	1.11	2.90	17.7
$k_f$ , M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	0.719	1.88	17.7
$k_b/k_4 \times 10^{-3}$ , M <sup>-1</sup>	2.37	2.12	-2.1

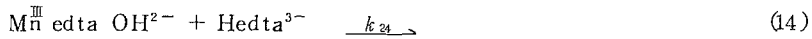
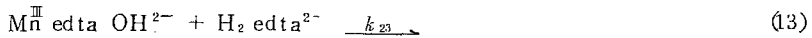
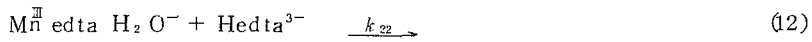
第5章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガン酸(Ⅲ)錯体の分解反応について(Ⅲ) エチレンジアミンテトラ酢酸の影響

本章ではMn(Ⅲ)EDTA錯体を酸化剤として用いた時の酸化反応を研究するために、被酸化物質としてEDTAを用い、Mn(Ⅲ)EDTA-EDTA系におけるMn(Ⅲ)EDTAの分解反応速度を研究した。この系では配位子の置換反応が起っても系全体は変化しない利点がある。

反応はMn(Ⅲ)EDTA錯体およびEDTAの濃度に各々1次という結果が得られたので、解析は(10)式から求めた $k_2$ について行なった。

$$R_2 = k_2 [ \text{Mn(Ⅲ)EDTA} ]_t [ \text{EDTA} ]_t \quad (10)$$

pHを変化させた実験の結果から、(10)式の律速段階として(11)~(14)式を考えた。



(11)~(14)式を用いて $k_2$ を書き表わすと(15)式が得られる。

$$k_2 = \frac{k_{21}(\text{H}^+)^2 + (k_{22}K_{a(Y)} + k_{23}K_{a(M)})(\text{H}^+) + k_{24}K_{a(Y)}K_{a(M)}}{(K_{a(M)} + (\text{H}^+))(K_{a(Y)} + (\text{H}^+))} \quad (15)$$

ただし、 $K_{a(Y)}$ はEDTAの3段目の酸解離定数( $\text{p}K_{a(Y)} = 6.16$ )であり、酸解離反応には速い平衡を仮定した。(15)式の右辺の分母を左辺に移項した $k_2(K_{a(M)} + (\text{H}^+))(K_{a(Y)} + (\text{H}^+))$ を $(\text{H}^+)$ について2次式として解析すると、その係数として各速度定数が求められる。この結果、(11)~(14)式を考えることによって本実験結果を説明することができた。しかし、第2項の $k_{22}$ と $k_{23}$ を別々に求めることはできない。(12)式と(13)式の反応の差は、水素イオンが錯体についているかEDTAについているかだけであるので、両反応で生成する中間体は同一であると考え、その中間体が生成物になる反応を律速段階として考えると、 $k_{22}K_{a(Y)} = k_{23}K_{a(M)}$ なる関係が成立する。この関係を用いて算出した各速度定数および活性化エネルギーを第2表に掲げた。

第2表 速度定数

$$\mu = 0.5 (\text{KNO}_3)$$

	15.0 °C	25.0 °C	$E_a$ , kcal/mol
$k_{21} \times 10^2, \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$	0.146	0.564	23.1
$k_{22}$ " , "	2.25	65.2	18.1
$k_{23}$ " , "	3.12	9.03	18.1
$k_{24}$ " , "	0.900	2.63	18.3

$k_{21}$  と  $k_{23}$  が小さくて  $k_{22}$  および  $k_{23}$  が大きいことを説明するためには内圏型反応による酸化反応を考えた方が好都合であると思われるが、結論は得られなかった。

## 第6章 エチレンジアミンテトラアセタトマンガン酸(Ⅲ)錯体の分解反応について(Ⅳ) エチレンジアミンテトラ酢酸類似化合物の影響

本章ではMn(Ⅲ)EDTA錯体による酸化反応の研究の一端としてEDTA類似化合物(NTA, HEDTA, CyDTA)の酸化反応についての研究を行なった。Mn(Ⅲ)錯体の配位子置換反応に関するデータは皆無の状態であるから、このような異なった配位子を共存させた系で配位子置換反応が起るか否かという点もこの章における研究の目的であった。可視吸収スペクトルの研究より、NTAでは配位子置換反応がほとんど起らないが、HEDTA, CyDTAでは配位子置換反応が起るとい結果が得られた。反応速度の研究結果からNTA共存系ではNTA濃度について2次の項も存在することが明らかになったが、Mn(Ⅱ)EDTAの影響も大きいので、その反応機構についてはさらに検討が必要である。HEDTA共存系においては、pH 3.7では配位子置換反応の速度は測定可能な速さで起ると考えられるので、測定条件を適当に選べば配位子置換反応速度を測定できることが判明した。pH 4.6では平衡到達が極めて速いと仮定して分解反応速度を説明できると考えた。また、CyDTA共存系においても平衡到達が速いと考えられる。これを確認するためには、Mn(Ⅲ)HEDTA-HEDTA系あるいはMn(Ⅲ)CyDTA-CyDTA系におけるMn(Ⅲ)錯体の分解反応の研究が必要である。

## 第7章 *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラアセタトマンガン酸(Ⅲ)錯体の分解反応について

本章ではMn(Ⅲ)CyDTAを酸化剤として用いた場合についての研究を行なった。その結果、Mn(Ⅲ)CyDTA-CyDTA系における反応もMn(Ⅲ)EDTA-EDTA系における反応と同様速度定数 $k_2$ があるpHで極大値を与えることが判明した。この結果をEDTA系の場合と同様の解析をするためには錯体の正確な酸解離定数が必要であるが、その値として $pK_{aM} = 8.11$ あるいは $pK_{aM} = 7.5$ が求められている。分解反応がEDTA系と同じ機構で進行すると考えると、本実験の結果からは $pK_{aM} = 7.5$ の方が妥当であると考えられる。しかし、この系の反応速度を定量的に解析しその反応機構を知るためには、本実験条件に合った $pK_{aM}$ ,  $pK_{aO}$ を求めする必要があり、さらに、CyDTAについてはシス型とトランス型の影響の差についても研究する必要があると考えられる。

## 論文審査結果の要旨

近時、金属錯体の溶液内反応については数多くの研究が行なわれているが、マンガン(Ⅲ)錯体についての研究は比較的少ない。白樫高史の論文は、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)ならびに関連化合物を配位子とするマンガン(Ⅲ)錯体の溶液内反応を詳細に取扱ったものであり、従来明確にされていなかった分解反応の機構を解明し、またMn(Ⅲ)EDTA錯体の安定度定数を決定した点で価値あるものである。

第1章の緒言につき、第2章では、新しい取扱方法を考案して溶液内での分解が可成速いMn(Ⅲ)EDTA錯体が関与するMn(Ⅲ)EDTA-Mn(Ⅱ)EDTA系の標準酸化還元電位を求め、その値を用いてMn(Ⅲ)EDTA錯体の安定度定数の決定に成功した。

第3章では、Mn(Ⅲ)EDTA錯体の分解反応の反応速度に影響を及ぼす諸因子を検討し、反応速度はMn(Ⅲ)EDTAの濃度について1次の項と2次の項の両者を含むことを明らかにした。Mn(Ⅱ)EDTAを多量に添加することによって2次項の寄与を小さくできること、Mn(Ⅱ)EDTAは少量共存しても反応速度が小さくなること、 $Mn^{2+}$ イオンは反応速度を大きくすることなどを明らかにして、本研究の基本線を確立した。

さらに、Mn(Ⅲ)EDTA錯体の分解反応に及ぼすMn(Ⅱ)EDTAの影響を詳細に検討し(第4章)、Mn(Ⅲ)EDTAの分解反応の2次項は不均一化反応に基づくものであるという新しい解釈を提出し、その速度定数を決定した。また、1次項は $Mn^{III}edtaH_2O^-$ 、 $Mn^{III}edtaOH^{2-}$ の両者からの併発反応であることを明らかにした。

Mn(Ⅲ)EDTAが遊離のEDTAを酸化する反応については、 $Mn^{III}edtaH_2O^-$ 、 $Mn^{III}edtaOH^{2-}$ 、 $H_2edta^{4-}$ 、 $Hedta^{3-}$ の関与する4つの経路の併発反応であるとし、また、反応は内圏型であろうという考えを提案した(第5章)。

Mn(Ⅲ)EDTAがEDTA関連化合物を酸化する反応機構を研究した第6章では、電子移動反応に配位子置換反応が伴うこと、後者は安定度定数の関係によって決まることを明らかにした。第7章ではEDTA類似化合物である*trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸(CyDTA)のマンガン(Ⅲ)錯体の分解反応の反応機構について興味ある結論を得た。第6章、第7章の結果はいずれも注目すべきものである。

以上述べたように白樫高史の研究成果は無機化学、錯塩化学の分野に貢献するものであり、論文審査担当者は白樫高史提出の論文を理学博士の学位論文として合格と認めた。