

氏名・(本籍)	とみ た たけし 富 田 猛
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第252号
学位授与年月日	昭和46年3月25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)化学専攻修了
学位論文題目	クロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体の 電極反応に関する研究
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

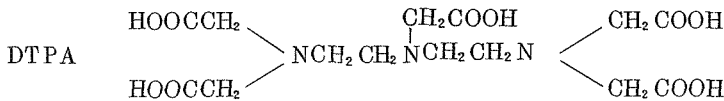
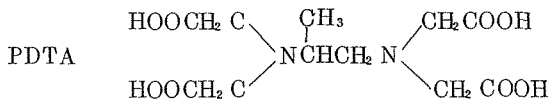
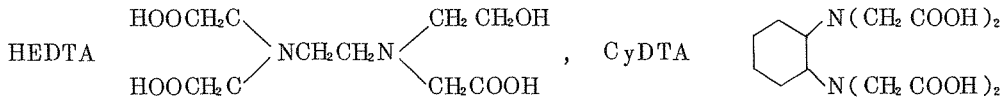
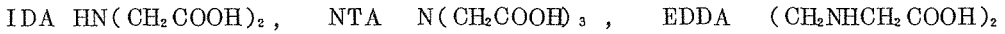
論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 実験装置および試薬
- 第 3 章 クロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体のポーラログラフィー
- 第 4 章 *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)
酸錯体の電極反応の速度論的パラメータに関する研究
- 第 5 章 *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)
酸錯体の電極反応の速度論的パラメータにおよぼす支持電解質カチオ
ンの効果
- 第 6 章 1,2-プロピレンジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)酸錯体の電極反
応の速度論的パラメータにおよぼす界面活性物質の影響
- 第 7 章 結 語

論文内容要旨

第1章 緒言

電極反応は、電極と溶液との界面で生ずる電子移動反応を主体とする反応で、全反応はいくつかの素過程から成り立っている。これらの反応とその機構を明らかにすることは電気化学における基礎的分野として重要である。電極反応における速度論的パラメータはその知見を得るための最も中心的な課題と考えられる。測定法の進歩と相俟って各種の系の電極反応のパラメータが報告されており、かつ、それらの系統的、統一的な解釈が望まれているにも拘らず、パラメータに影響する諸種の要素のために多くの問題がある。本研究においては、研究上いくつかの点で有利な錯体として一連のクロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体を対象として、それらの電極反応とその速度論的パラメータについて研究した。本研究で用いたアミノポリカルボン酸の構造式は次の通りである。



第2章 実験装置および試薬

いくつかのクロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体の電極反応については、ポーラログラフ的に研究した。またその速度論的パラメータ決定にはポテンシostat法を用いた。電気二重層の微分容量の測定にはインピーダンスブリッジを使用した。ポテンシostat法による測定に際しては作用電極として再現性の良い緩速滴下水銀電極を用いた。その他、使用した装置の概略と特性および試薬などについて述べた。

第3章 クロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体のポーラログラフィー

一連のアミノポリカルボン酸を配位子とするクロム(Ⅲ)錯体のポーラログラフィーを研究した。取扱った錯体は、Cr(Ⅲ)-NTA, Cr(Ⅲ)-IDA, Cr(Ⅲ)-EDDA, Cr(Ⅲ)-HEDTA, Cr(Ⅲ)-CyDTA, Cr(Ⅲ)-PDTA, およびCr(Ⅲ)-DTPAである。このうち前三者はpHに依存した半波電位を与え、場合によっては配位子の解離を伴うことが判った。一方、残る4種の錯体は、酢酸塩緩衝溶液中で良好な1電子還元波を示し、pH 4~5において $\text{Cr(Ⅲ)Y} + e \rightleftharpoons \text{Cr(Ⅱ)Y}$ なる電極反応であ

ることを推定し、一部は確認した。以上の知見とは別に $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ イオンの還元波におよぼす遊離のアミノポリカルボン酸の影響を調べた結果、IDA、NTA などでは影響はみとめられないが、EDDA、CyDTA、DTPA については著しい効果をみとめた。これは後続化学反応として説明できると思われる。

第4章 *trans*-1,2-シクロヘキサジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)酸錯体の電極反応の速度論的パラメータに関する研究

電極反応における電子移動過程を特徴づけるパラメータ(標準電位、標準速度定数および転移係数)を決定する研究は古くから行われており、これらのパラメータは電極反応論をはじめ電気分析法の応用面においても重要な役割を果たしている。本章においては、第3章で電極反応機構を推定した $\text{Cr}(\text{III})$ -CyDTA 錯体についてポテンシオスタット法による測定を行なってパラメータを求め、さらに電気二重層を考慮したパラメータを決定した。その結果、この電位領域においては、標準速度定数は電気二重層によって極めて大きな影響をうけていることが判った。ついで、温度変化から得られるパラメータを決定した。転移係数には温度依存性はみられなかった。Arrhenius プロットから活性化熱を求め、それにおよぼす電気二重層の寄与を検討した。この電位領域における二重層の ϕ_2 電位は温度によっては変化しないことが判った。活性化熱に対する二重層の寄与は $-2 \text{ kcal mole}^{-1}$ で、それほど大きいものではないが、無視できないことが判った。

第5章 *trans*-1,2-シクロヘキサジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)酸錯体の電極反応の速度論的パラメータにおよぼす支持電解質カチオンの効果

電極反応の電子移動過程は種々の要因によって左右され、この錯体の電解電位領域 (-1.20 V vs. SCE 付近)における速度定数が著しい二重層効果をうけることは第4章で明らかにした。この章においては二重層を構成する支持電解質カチオンが電子移動過程におよぼす効果を検討した。実測された標準速度定数は支持電解質の濃度が増加するに伴って、また、支持電解質カチオン Li^+ 、 Na^+ および K^+ については、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ の順で増大することがわかった。一方、二重層の ϕ_2 電位には、支持電解質の種類による差異はみとめられず、通常の Frumkin 補正ではこのカチオンの効果を説明できない。このみかけ上の異常性を電子移動反応面(ERP)という立場から説明を試みた結果、反応は二重層の内部層の中で生じていると推定した。

第6章 1,2-プロピレンジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)酸錯体の電極反応の速度論的パラメータにおよぼす界面活性物質の影響

前章までのポテンシオスタット法による解析の利点は、測定溶液中に酸化体のみを存在させる点である。本章での取扱いでは、さらに、電極表面上で酸化体と還元体の両者が平衡で存在するように条件を選ぶ方法をとった。こうすることによって、従来の方法に加えて酸化電流をも観測できる利点がある。この方法を $\text{Cr}(\text{III})$ -PDTA 錯体に適用した。還元方向の電流-時間曲線に異常がみとめられ、その前

後の両過程において異ったパラメータを得た。これらのパラメータにおよぼすいくつかの界面活性物質（カチオン性活性物質としてテトラエチルアンモニウムイオン，アニオン性活性物質として Cl^- ， Br^- ， I^- ，中性物質として n -アミルアルコール）の影響を検討した。テトラエチルアンモニウムイオンが存在すると標準速度定数が増大すること， Cl^- ， Br^- ， I^- イオンによる差はみとめられないこと，さらに， n -アミルアルコールが存在すると，著しく速度定数が減少することが判った。

第 7 章 結 語

クロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体を取りあげてその電極反応とその速度論的パラメータを研究した。パラメータにおよぼす種々の因子のうち電極と溶液界面に存在する電気二重層の効果を中心に実験的に検討した。このような補正を施すことによって，より普遍的な速度論的パラメータに近づくものと思われる。

論文審査結果の要旨

電極反応は電極-溶液界面における電子移動反応を主体とする反応であるが、この機構を解明し、速度論的パラメータを決定することは溶液内における電子移動反応の機構の解明と相俟って、極めて重要な問題とされている。

本論文提出者富田猛は、電極-溶液界面における電子移動過程を附随する他の過程から分離して解析するために最も好都合と思われる二、三のクロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体を選び、ポーラログラフ法およびポテンシオスタット法を用いてそれらの電極反応機構を明らかにし、速度論的パラメータを決定した。

第1章の緒言、第2章の実験装置および試薬について、第3章には諸種のクロム(Ⅲ)-アミノポリカルボン酸錯体のポーラログラフ的挙動についての研究結果を記載している。第4章以下に記されている研究の予備的研究として、また、これらの錯体の他の性質と電気化学的性質との関連を知るという意味で、本章の結果は重要である。

第4章にはこれらの錯体のうちの一つである*trans*-1,2-シクロヘキサジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)酸錯体(Cr(Ⅲ)-CyDTA)の電極反応の速度論的パラメータをポテンシオスタット法を用いて決定した成果が記されている。測定法および解析法を工夫することにより、基準電極に依存しない標準速度定数を求め得たことは特筆すべきであり、また、電気二重層の補正も厳密に取扱われている。得られた標準速度定数は溶液内における対応する電子交換反応の速度定数と比較するという観点からも最も妥当なものであろう。このことは本研究の貴重な成果である。

電極-溶液界面におけるCr(Ⅲ)-CyDTAの電子移動過程に及ぼすカチオンの影響は電気二重層に対するFrumkin補正によっては完全に補正できないことを見出し、この説明として、電子移動反応面(EPR)の概念を提出した。この概念によって、全てが完全に説明できたとはいえないが、EPRの考え方を導入したことは電極-溶液界面における電子移動過程の取扱に一つの手がかりを与えたといえよう(第5章)。

第6章では1,2-プロピレンジアミンテトラアセタトクロム(Ⅲ)酸錯体(Cr(Ⅲ)-PDTA)の電極反応に及ぼす界面活性物質の影響を調べているが、この際適用した方法は従来用いられていない新しいもので、この研究のためには適切なものである。テトラエチルアンモニウムイオンにより標準速度定数が増大すること、Cl⁻、Br⁻、I⁻イオンによる差はないことなど興味ある現象を見出している。

以上述べたように、富田猛の研究は測定法および解析方法に対する工夫と正確な測定によって、従来得られなかった価値ある数値を得、興味ある現象を見出したもので、無機化学、電気化学の分野に新しい知見を加えたものである。

よって、審査員一同は、富田猛提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。