酢酸塩緩衝溶液中におけるオキソビス(2,4-ペンタンジオナト)

バナジウム(IV)のポーラログラフィー

(1982年9月8日受理)

田中 信行・鈴木 茂・山田 明文**・加藤 良清*

酢酸塩緩衝溶液中におけるオキソビス(2,4-ペンタンジオナト)バナジウム(IV) ($[\text{VO}(\text{acac})_2]$) のポーラログラフ的挙動をタストポーラログラフ法ならびにパルスポーラログラフ法を用いて検討した。 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ のポーラログラムが複雑な挙動を示すのは電解生成物の吸着に基づく自己阻害効果によるものであることを明らかにした。錯体濃度を低くし、滴下時間を短くすることにより、タストポーラログラフ法において波高の等しい良好な2段の波が得られ、タストポーラログラフ法にくらべて電解時間が短いパルスポーラログラフ法においては普通の錯体濃度においても良好な2段のポーラログラムが得られることを明らかにした。 -0.812 V vs. SCE に半波電位をもつ第1波は $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ からバナジウム(III)への一電子還元波であり、 -1.072 V vs. SCE に半波電位をもつ第2波はバナジウム(III)からバナジウム(II)への一電子還元波である。 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ からバナジウム(III)への一電子還元は $\text{V}=\text{O}$ 結合の開裂が起こりやすい水溶液中においては、アセトニトリル中にくらべてかなり正電位で起こることが明確になった。得られた結果から阻害過程を含む電極反応過程を明らかにし、ポーラログラムの性質についても検討を加えた。

1 緒 言

オキソビス(2,4-ペンタンジオナト)バナジウム(IV), $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の水銀ならびに白金電極における電極反応はこれまでおもに有機溶媒中^{1)~3)}で検討されてきた。アセトニトリル溶液中におけるバナジウム(IV)からバナジウム(III)への還元電位は $\text{V}=\text{O}$ 結合の開裂と配位子の再配列を必要とするため、バナジウム(III)からバナジウム(II)への還元電位よりも負電位にあり、過剰のアセチルアセトンの存在下で観測される直流ポーラログラムは比較的良好なほぼ1段の二電子還元波である¹⁾²⁾。また、全電極反応は配位子であるアセチルアセトンと、還元により生じたバナジウム(II)との遅い酸化還元反応過程を含むことが知られている²⁾。

他方、水溶液中における $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ のポーラログラムは複雑で波の帰属および詳細な電極反応過程の解明は行なわれていない⁴⁾。

著者らは、最近、 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ のタストポーラログラムが錯

体の溶液内濃度および水銀滴の滴下時間に強く依存することを見いだした。比較的低濃度において滴下時間を短くすると良好なタストポーラログラムが得られた。以上の結果ならびに水銀滴1滴間の電流時間曲線の解析結果から $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の複雑なポーラログラムは電解生成物の吸着による電流の自己阻害効果によるものと推定した⁵⁾。本研究では、複雑なポーラログラムをさらに詳細に検討した。また、タストポーラログラフ法にくらべて十分に電解時間が短いパルスポーラログラフ法を用い、電流の自己阻害効果が無視できる条件における電極反応機構を明らかにした。

2 実験方法

2.1 試 薬

$[\text{VO}(\text{acac})_2]$ は Rowe, Jones の方法⁶⁾で合成し、ベンゼンから再結晶することにより精製した。Hacac(アセチルアセトン)は和光純薬の特級試薬をそのまま用いた。測定はすべて $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酢酸塩緩衝溶液を含む $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過塩素酸ナトリウム水溶液で行なった。測定溶液には極大抑制剤として $5 \times 10^{-3} \%$ セラチンを添加した。酸素による酸化を避けるため、溶液調製にはあらかじめ高純度窒素を通気して除酸素した溶液を用い、すべての操作は窒素気流中で行なった。

2.2 装 置

ポーラログラムの測定には、扶桑製作所製ポーラログラフ

5) N. Tanaka, Y. Kato, S. Suzuki, A. Yamada, *Chem. Lett.*, 1982, 1599.

6) R. A. Rowe, M. M. Jones, "Inorganic Syntheses", Vol. 5, p.114(1957).

東北大学理学部化学科, 980 仙台市荒巻字青葉

** 現在 長岡技術科学大学化学系材料解析工学, 949-54 長岡市上富岡町字長峰

1) M. Kitamura, K. Yamashita, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 97(1976).

2) M. Kitamura, K. Sasaki, H. Imai, *ibid.*, 50, 3199(1977).

3) M. A. Nawi, T. L. Riechel, *Inorg. Chem.*, 20, 1974(1981).

4) 北村光孝, 丹羽幸正, 木谷 皓, 渡辺信淳, 電化, 46, 592(1978).

Fig. 1 Effect of complex concentration on the shape of fast d.c. polarograms

0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ containing 20 mmol·dm⁻³ Hacac,
0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3) and 0.005%
gelatine
Dropping time : 0.5 s, Temp.: 25°C
a : 0.98 mmol·dm⁻³ [VO(acac)₂]
b : 0.23 mmol·dm⁻³ [VO(acac)₂]

Model 312 を用いた。滴水水銀電極 (DME) の特性は、水銀柱の高さ 61.5 cm, 20 mmol·dm⁻³ Hacac, 0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3), 5×10⁻³% セラチンを含む 0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ 水溶液中, -0.5 V vs. SCE, 25°C において流出速度 m は 1.20 mg·s⁻¹, 滴下時間は 9.4 秒であった。対極には白金電極 (表面積 3.14 cm²) を, 参照電極には飽和甘コウ電極 (以下 SCE と略記する: 柳本製作所製 MR-P₂-05-1) を用いた。測定はすべて窒素気流中で行ない, 温度は恒温水をセルの周囲に循環させて 25°C にたもった。

3 結果と考察

3.1 錯体濃度によるポーラログラムの変化

[VO(acac)₂] の水溶液中におけるポーラログラムは複雑である⁴⁾。そこで [VO(acac)₂] のタストポーラログラムを種々条件を変えて測定し, その挙動を検討した⁵⁾。その結果, 得られるポーラログラムの形状が [VO(acac)₂] の溶液内濃度ならびに DME の滴下時間に強く依存するという興味深い現象が見いだされた。錯体濃度によるポーラログラムの変化を図 1 に示した。錯体濃度を 0.23 mmol·dm⁻³ としてポーラログラムを測定した結果, 明瞭に分離した高さの等しい 2 段の還元波が得られたが, 0.98 mmol·dm⁻³ では, 複雑な形状のポーラログラムが得られた。

DME の水銀滴 1 滴間の電流時間 ($i-t$) 曲線を錯体の濃度を変えて測定し, 図 2 に示した。この図から明らかに錯体濃度を高くすると, 滴が成長し電解が進行するのにともなって電流が抑制され $i-t$ 曲線が不規則に変化した。錯体濃度 0.2 mmol·dm⁻³ では図に示した滴下時間内で拡散電流に典型的な $i-t$ 曲線が得られた。水銀滴の滴成長開始から電流阻害が観測されるま

Table 1 The quantity of electricity (Q_r) which is consumed before, and the surface area of DME (A_r) at the time (t_r) when the current retardation starts

$[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 10 ⁻³ (mol·dm ⁻³)	t_r (s)	Q_r/A_r 10 ⁻⁴ (C·cm ⁻²)
0.23	2.57	1.3
4.97	0.77	1.4

t_r : The time when the current retardation starts.
 A_r : The surface area of DME at t_r .

Fig. 2 Current-time curves of [VO(acac)₂] in 0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ containing 20 mmol·dm⁻³ Hacac, 0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3) and 0.005% gelatine (Temp.: 25°C)

2-a : 4.97 mmol·dm⁻³ [VO(acac)₂], at -0.70 V vs. SCE
2-b : 0.23 mmol·dm⁻³ [VO(acac)₂], at -0.95 V vs. SCE

での時間は錯体の濃度が高いほど短かった。電流阻害が観測されるまでに流れた電気量 (Q_r) を錯体濃度 0.23 mmol·dm⁻³ と 4.97 mmol·dm⁻³ についてみると表 1 のようになり, Q_r/A_r は電流阻害が始まるときの DME の面積) はほぼ同じ大きさとなった。

以上の結果から水溶液中における [VO(acac)₂] の電極反応は電解生成物が電極の表面に吸着するために電流の阻害が起こる自己阻害過程をとまなうものと推定した。

3.2 ポーラログラムにおよぼす電解時間の影響

[VO(acac)₂] の電極反応が自己阻害効果により複雑になっているとすれば, さらに電解時間の短いパルスポーラログラフ法を用いることにより, タストポーラログラフ法では良好な還元波が得られない 1 mmol·dm⁻³ の錯体濃度においても, 明瞭な 2 段の還元波が得られるものと期待できる。すなわち, タストポーラログラフ法においては図 3 に示したように徐々に加電圧を変化させながら電解を行なうため水銀滴の滴成長開始から連続して電解が

Fig. 3 Schemes which show the time dependence of the applied potential of normal pulse polarography (a) and fast d.c. polarography (b)

E_I : Initial potential, t_d : Dropping time, t_{sample} : Sampling time

Fig. 4 A fast d.c. polarogram and a normal pulse polarogram of $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

0.98 mmol·dm⁻³ $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ in 0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ containing 20 mmol·dm⁻³ Hacac, 0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3) and 0.005% gelatine
Temp.: 25°C, Dropping time: 0.5 s, Sampling time: 70 ms

a: Fast d.c. polarogram, b: Normal pulse polarogram

起こり、より多くの電解生成物が水銀滴表面に蓄積吸着するため、自己阻害効果を受けやすいが、パルスポーログラフ法では、滴成長開始から一定時間、電解が起こらない十分正の電位にDMEをたもっておき、滴の落下直前にごく短時間だけ、電解電圧を印加するため、自己阻害効果を受けにくいものと考えられる。実際に錯体濃度を 0.98 mmol·dm⁻³ にして測定したパルスポーログラムは図4に示したように明瞭な高さの等しい2段階であった。

3.3 限界電流の特性

タストポーログラフ法ならびにパルスポーログラフ法にお

Fig. 5 Relation between the limiting current of pulse polarogram and the sampling time

0.98 mmol·dm⁻³ $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ in 0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ containing 0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3) and 0.005% gelatine
Temp.: 25°C

●: First wave, ○: Total wave

いて得られた明瞭な波高の等しい2段階の波の限界電流は、それぞれ限界電流領域における水銀滴1滴間の $i-t$ 曲線の $\log i_i$ vs. $\log t$ 解析ならびに i_i vs. $t_{\text{sample}}^{-1/2}$ 解析 (図5参照) から拡散電流であることが確かめられた。2段階の還元波がおのおの一電子過程に対応するとして拡散係数を算出した結果、水溶液中における無機錯イオンに一般的な約 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ が得られた。拡散係数はタストポーログラフ法については Ilkovič 式⁷⁾を、パルスポーログラフ法については(1)式に示した Cottrell 式⁸⁾を用いて算出した。

$$i_d = nFA D_0^{1/2} c_0 \pi^{-1/2} t_{\text{sample}}^{-1/2} \quad (1)$$

i_d : 拡散電流, n : 移動電子数, F : Faraday 定数,

A : 電極の表面積, D_0 : 酸化体の拡散係数,

c_0 : 酸化体の濃度, t_{sample} : 試料採取時間。

得られた拡散係数は、測定方法、Hacac 濃度、サンプリング時間、錯体濃度、pH などによらず測定範囲内においてはほぼ一致した (表2参照)。

3.4 ポーログラムの可逆性

図1, 図4に示したように自己阻害効果が無視できる条件下で測定されるタストポーログラムおよびパルスポーログラムは明瞭に分離した波高比がほぼ 1:1 の2段階の還元波であった。第1波(I)の半波電位はタストポーログラフ法の場合が -0.812 V vs. SCE, パルスポーログラフ法の場合が -0.846 V vs. SCE であった。第2波の半波電位はともに -1.072 V vs. SCE であった。電流サンプリング時間 30 ms におけるパルスポーログラムの $\log \{i/(i_d - i)\}$ vs. E プロットの傾斜は第1波(I)が 83 mV, 第2波(II)が 57 mV であり (図6参照), 第2波の方が第1波にくらべて可逆性が高いことがわかった。タストポーログラムとパルスポーログラムの第1波の半波電位が異なるのはおもに第1波の可逆性が低いことによるものと考えられる。

7) D. Ilkovič, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 6, 498 (1934).

8) F. G. Cottrell, *Z. Phys. Chem.*, 42, 385 (1903).

Table 2 Diffusion coefficients computed from the data obtained under various experimental conditions

[VO(acac) ₂] (mmol·dm ⁻³)	[Hacac] (mmol·dm ⁻³)	pH	Method	<i>t</i> _{sample} (ms)	<i>t</i> _d (s)	<i>D</i> /10 ⁻⁶ cm ² ·s ⁻¹	
						First wave	Total wave
0.23	0	6.3	pulse	30	—	4.5	4.8
0.23	0	6.3	pulse	70	—	4.2	4.7
0.23	0	6.3	tast	—	0.5	4.6	4.5
0.23	20	6.3	pulse	70	—	3.9	4.2
0.23	20	6.3	tast	—	0.5	4.1	4.2
0.98	5	5.2	pulse	30	—	4.6	4.6
0.98	5	6.3	pulse	30	—	4.4	4.7
0.98	20	6.3	pulse	70	—	4.9	5.4

pulse : Normal pulse polarography, tast : Tast d. c. polarography

Fig. 6 Logarithmic plots of a normal pulse polarogram of [VO(acac)₂]

0.23 mmol·dm⁻³ [VO(acac)₂] in 0.1 mol·dm⁻³ NaCl₄ containing 20 mmol·dm⁻³ Hacac, 0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3) and 0.005% gelatine
a : First wave, b : Second wave

3.5 電極反応機構

自己阻害効果が無視できると考えられる条件下で測定されたポーラログラムが波高の等しい2段階で、それぞれ一電子還元過程と考えられることから、水溶液中における [VO(acac)₂] の還元は、第1波でバナジウム(IV)からバナジウム(III)へ、第2波でバナジウム(III)からバナジウム(II)へ還元される逐次還元過程であると結論した。

一般に、バナジウム(III)からバナジウム(II)への還元⁹⁾は、バナジウム(IV)からバナジウム(III)への還元¹⁰⁾よりも可逆的であることが知られている。[VO(acac)₂] の電極反応においてもポーラログラムの $\log \{i/(i_d - i)\}$ vs. *E* プロットの傾斜から、第2波の方が第1波にくらべて可逆的であることが明らかとなった。

第2波の半波電位は 20 mmol·dm⁻³ の Hacac を含むリン酸塩緩衝水溶液中で測定されたバナジウム(II)からバナジウム(III)への酸化方向のポーラログラムの半波電位 -1.04 V vs. SCE⁴⁾ とよく一致した。

水溶液中では、最終還元生成物のバナジウム(II)と Hacac との間にきわめて遅い酸化還元反応が起こるとされているが⁴⁾、表2に示した拡散係数の値が広い応答時間領域にわたってよく一致

し、本研究の測定条件下では Hacac との間の酸化還元反応は無視できると考えられる。

以上のことから、DME 上での短い応答時間における電極反応は模式的に(2)、(3)式のように書ける。

なお、本実験条件下ではバナジウム(IV)は [VO(acac)₂] の形で溶存している^{11)~14)}。また、最終還元生成物であるバナジウム(II)は [V(acac)₃]⁻ および [V(acac)₂] の形で存在している¹³⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。

異なる溶媒中において測定された [VO(acac)₂] のバナジウム(IV)からバナジウム(III)への還元の半波電位は、水>N,N-ジメチルホルムアミド>プロピレンカルボナート>アセトニトリルの順に、より正の値を示すことが知られている。これは V=O 結合の開裂が水中でもっとも起こりやすく、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカルボナート、アセトニトリルと溶媒を変えるにしたがって起こりにくくなることによると説明されている¹⁷⁾。水溶液中では V=O がプロトン付加されるため、他の非プロトン性溶媒中と異なり、V=O 結合が切れやすく、かなり正の電位でバナジウム(III)への還元が起こるものと考えられる。水溶液中におけるバナジウム(IV)からバナジウム(III)への還元の半波電位は $\log \{i/(i_d - i)\}$ vs. *E* プロットを用い、低い電流領域の直線部分を $\log \{i/(i_d - i)\} = 0$ に外挿することにより、推定されていたが、逐次一電子還元過程を支持する明瞭な2段階は観測されてい

11) L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 6059(1953).

12) R. Trujillo, F. Brito, *Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim.*, **52B**, 407(1956).

13) T. Sekine, N. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2942(1971).

14) 20 mmol·dm⁻³ Hacac, pH 6.3 の条件において、Trujillo ら¹²⁾の求めた逐次錯形成定数を用いて計算した [VO(acac)₂], [VO(acac)]⁺, VO²⁺, VOOH⁺ の存在率は、おのおの 99.9, 0.1, 0.0, 0.0% である。

15) W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.*, **4**, 642(1965).

16) 20 mmol·dm⁻³ Hacac, pH 6.3 の条件において Schaefer⁵⁾の求めた逐次錯形成定数を用いて計算した [V(acac)₃]⁻, [V(acac)₂], [V(acac)]⁺, V_{aq.}²⁺ の存在率は、おのおの 71.0, 24.5, 4.3, 0.2% である。

17) M. Kitamura, K. Yamashita, H. Imai, *Chem. Lett.*, **1975**, 1071.

9) Y. Israel, L. Meites, "Encyclopedia of Electrochemistry", Chapt. VII-2, Marcel Dekker (1976) p.369.

10) 文献 9) の p.378.

Fig. 7 Relation between the limiting current of first wave and the dropping time

0.98 mmol·dm⁻³ [VO(acac)₂] in 0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ containing 5 mmol·dm⁻³ Hacac, 0.1 mol·dm⁻³ AcOH-AcONa (pH 6.3) and 0.005% gelatine
Temp.: 25°C

○ : at -0.8 V vs. SCE, ◐ : at -1.0 V vs. SCE,
● : at -1.3 V vs. SCE

なかった。

3.6 電流の自己阻害機構

図1に示したように電流の自己阻害が無視できる条件で得られたポーログラムと自己阻害が認められる条件におけるポーログラムでは、第1波に顕著な違いが認められた。すなわち、バナジウム(IV)からバナジウム(III)への還元に対応する -0.8~-1.0 V vs. SCE に電流阻害が観測され、他の電位領域では比較的良好に i/i_l vs. E 曲線は一致した。図7は電流阻害が観測される条件で測定したタストポーログラムの限界電流を $t_d^{1/2}$ に対してプロットしたものである。-0.8 V ならびに -1.0 V vs. SCE 付近に認められた不明瞭な波についてのプロットは拡散律速の場合に期待される原点を通る直線を与えないが、-1.3 V vs. SCE

における波についてのプロットは原点を通る直線を与えた。

極大抑制剤として添加しているゼラチンが電流阻害に与える影響を調べるため、添加量を 0~0.01% の範囲で変えて、錯体濃度 1 mmol·dm⁻³ におけるタストポーログラムならびに $i-t$ 曲線を測定したが、電流阻害に顕著な違いは認められなかった。

Anson¹⁸⁾はチオシアン酸塩水溶液中においてバナジウム(III)ならびにバナジウム(II)の水銀電極上への吸着を検討し、とくにバナジウム(III)が強く吸着することを見いだしている。[VO(acac)₂] の還元においても電流阻害が第1波の電位領域である -0.8~-1.0 V vs. SCE 付近に現われたことから、電流阻害は一電子還元生成物である [V^{III}(acac)_n] ($n=2$ あるいは 3) が水銀電極に強く吸着するために生じる自己阻害効果によるものと考えられる。

4 結 論

水溶液中における [VO(acac)₂] のパルスポーログラムならびに比較的低濃度における短い滴下時間のタストポーログラムの測定によって以下のことを明らかにした。

1) 水溶液中の [VO(acac)₂] のポーログラムの複雑な形状は還元生成物による電流の自己阻害効果に起因している。

2) 水溶液中における [VO(acac)₂] の電極反応はまずバナジウム(IV)からバナジウム(III)への一電子還元が起こり、つづいてより負の電位でバナジウム(III)からバナジウム(II)への一電子還元が起こる逐次還元過程である。

3) バナジウム(IV)からバナジウム(III)、バナジウム(III)からバナジウム(II)への一電子還元の半波電位はそれぞれ -0.812, -1.072 V vs. SCE である。

4) バナジウムのアセチルアセトナト錯体のバナジウム(III)からバナジウム(II)への還元は、バナジウム(IV)からバナジウム(III)への還元にくらべて可逆性が高い。

18) F. C. Anson, J. C. C. J. *Electrochem. Soc.*, 117, 306 (1970).

The Polarographic Behavior of Oxobis(2,4-pentanedionato)-vanadium(IV) in Acetate Buffer Solutions

Nobuyuki TANAKA, Shigeru SUZUKI, Akifumi YAMADA**
and Yoshikiyo KATO*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University;
Aoba, Aramaki, Sendai-shi 980 Japan*

*** Present address: Faculty of Engineering, Technological University
of Nagaoka; Nagaoka-shi 949-54 Japan*

The polarographic behaviors of oxobis(2,4-pentanedionato)vanadium(IV) ($[\text{VO}(\text{acac})_2]$) have been studied by fast d.c. polarography and pulse polarography in acetate buffer solutions. The complex features obtained usually for polarograms of $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ were successfully interpreted in terms of auto-inhibition with electrolytic products. Well-defined two separate waves of equal height were obtained when the effect of auto-inhibition was negligibly small. $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ is reduced to V^{III} at -0.812 V vs. SCE and then reduced to V^{II} at -1.072 V vs. SCE. The reduction of $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ to V^{III} is more feasible in aqueous solutions than in acetonitrile solutions. The characteristics of polarographic reduction waves were discussed.

~~~~~