水銀電極に吸着する物質Ⅱ－ピリジン・キノリンおよび関連物質（１）

澤本博道

電気分析化学研究所（〒780-8036 高知市東城山町 109-44）

The Compounds Which Are Adsorbed on Mercury Electrodes Ⅱ - Pyridine, Quinoline and Related Compounds (Review)

Hiromiti Sawamoto

Laboratory of Electroanalytical Chemistry, 109-44 Higashijoyama-cho, Kochi 780-8036 Japan

Abstract

The author reported a review to make a part of the data book of the compounds which are adsorbed on mercury electrodes (Sawamoto, 2005). In the previous review, adsorption parameters, such as relative surface excess, isotherm, standard free energy of adsorption, were described without any explanation of them. In this review at first such adsorption parameters are briefly explained. The adsorption and adsorption parameters of pyridine, quinoline and their derivatives are described.

はじめに

前回の総説(Sawamoto, 2005)で相対表面過剰量、標準自由エネルギー等のデータを可能な限り記述したいと書いた。これは今後も同じ方針である。前回ではこれらの用語の説明はあまりしなかったの、ここで若干それらの解説を試みたい。

電極－溶液界面の電気二重層の議論は電荷授受反応の起こらない「理想分極性電極 (ideal polarized electrode)」について行われる (Grahame, 1947, p.444)。この理想分極性電極と溶液の界面に Gibbs の吸着式 (Gibbs adsorption equation) を適用すると、

$$d\gamma = -\sigma dE - (\sigma/z_j F) d\mu_j - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

ここにおいて、 γ は表面張力、 σ は電極の電荷、 E は電位、 Γ_i は表面過剰量 (surface excess)、 μ_i は化学ポテンシャルである。もし水溶液が有機物と 1 価の支持電解質 CA を含み、アニオン A^- に可逆な参照電極であると、上の式は、

$$d\gamma = -\sigma dE - \Gamma_+ d\mu_{CA} - \Gamma_{org} d\mu_{org} - \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O}$$

となる。ここで $E = \text{const}$, $\mu_{CA} = \text{const}$ ならば、

$$\begin{aligned} -(d\gamma/d\mu_{org})_{E, \mu_{CA}} &= \Gamma_{org} + \Gamma_{H_2O} (d\mu_{H_2O}/d\mu_{org})_{E, \mu_{CA}} \\ &= \Gamma_{org} - \Gamma_{H_2O} (N_{org}/N_{H_2O}) \\ &= \Gamma_{org}(H_2O) \end{aligned} \quad (2)$$

ここにおいて、 N_{org} と N_{H_2O} はモル分率であり、 $\Gamma_{org}(H_2O)$ は相対表面過剰量 (relative surface excess) である (Damaskin and Kazarinov, 1980, p.360)。この相対表面過剰量はあくまでも表面過剰量とは異なる値であるが、有機物の希薄溶液を考える場合、 $N_{org} \ll N_{H_2O}$ であるので、求められた相対表面過剰量を表面過剰量として扱うことが多かった (Bauer, 1972, p.35) が、これはあくまでも仮定であるので、この総説では常に「相対」という言葉をつけることにした。

上記のデータは主として電気毛管曲線 (表面張力-電極電位曲線) から得られる。電気毛管曲線は古くからの Lippmann の毛管電気計 (Lippmann electrometer) 等により得られる (Damaskin, et al., 1971, p. 4)。これの改良は種々されているが、コンピュータ制御による精密な測定も行われた (Lawrence and Mohilner, 1971)。滴下水銀電極を用いて、水銀滴の重量測定や滴下時間 (水銀電極一滴下時間) により求めることもできる (Damaskin et al., 1971, p.9)。

相対表面過剰量をその物質の活量 a (通常は濃度 c を用いることが多い) に対してプロットすれば吸着式を得ることができる。これがどのような吸着式に従うかが一つのポイントである。以下にいくつかの吸着式を示す (Frumkin and Damaskin, 1964, p.158; Delahay, 1965, p.83)。

$$\text{Henry's Law} \quad \beta a = RT\Gamma \quad (4)$$

$$\text{Langmuir} \quad \beta a = \Gamma / (\Gamma_s - \Gamma) = \theta / (1 - \theta) \quad (5)$$

$$\text{Frumkin} \quad \beta a = \theta / (1 - \theta) \cdot \exp(2\alpha\theta) \quad (6)$$

ここにおいて、 β は吸着係数 (adsorption coefficient) あるいは吸着指数 (adsorption index) である (Laitinen and Mosier, 1958; Kalvoda and Vaskelis, 1967)。 Γ は表面過剰量、 Γ_s は最大表面過剰量で、それぞれ相対表面過剰量、最大相対表面過剰量を用いることが多い。 θ は被覆率 (coverage) で表面過剰量との関係は $\theta = \Gamma / \Gamma_s$ である。 α は吸着物質間の相互作用を表すパラメータである誘引定数 (attraction constant) で、吸着物質が引き合うとプラス、反発するとマイナスの値を取るとされる (Frumkin and Damaskin, 1964, p.158)。

標準吸着自由エネルギー (standard free energy of adsorption) は次の式で与えられる (Blomgren and Bockris, 1959; Blomgren, et al., 1961; Ramanamurti and Apparao, 1978; Niki and Takizawa, 1980)。

$$-\Delta G^\circ = RT \ln(55.5\beta) \quad (7)$$

この式に上記の吸着式の β を代入すると、ある被覆率のときの標準自由エネルギーを計算することができる。例えば Langmuir 式が適用されると、

$$-\Delta G^\circ = RT \ln(55.5\theta / (a(1 - \theta))) \quad (8)$$

活量は濃度に置き換えられることが多いので、

$$-\Delta G^\circ = RT \ln(55.5\theta / (c(1 - \theta))) \quad (9)$$

が用いられる。

この式を見ると、 ΔG° は θ に依存するので、その関係が検討された (Blomgren, et al., 1961; Delahay, 1965, p.85)。 ΔG° が θ に比例する、 $\theta^{1/2}$ 、 $\theta^{3/2}$ に比例するなどが理論的に予測され、実験結果と比較された (Delahay, 1965, p.85)。

電極-溶液界面の構造はコンデンサーに似ていると考えられるので、次のような電位Eにおける積分容量 (integral capacity) C_i を定義することができる。

$$q = C_i (E - E_z) \quad (10)$$

ここで E_z は零電荷電位 (potential of zero charge) である。しかし、コンデンサーと違ってこの積分容量は電極電位により変化するので、次の微分容量を導入することが便利である。

$$C = (dq/dE)_\mu \quad (11)$$

この微分容量を積分すると、次のように電荷 q や表面張力 γ を求めることができる。

$$q = \int C dE \quad (12)$$

$$\gamma = \gamma_{E_z} - \iint C dE^2 \quad (13)$$

微分容量は交流ブリッジなどで測定することができるので、 E_z と γ_{E_z} の値を他の方法で求めれば表面張力が求められる (Delahay, 1965, p.28)。これより上記の電気毛管曲線と同じ取り扱いができる。

非熱力学的方法では Frumkin の並列コンデンサーモデルにより被覆率 θ を求める方法がある (Frumkin and Damaskin, 1964, p.181)。

$$C = C_0(1 - \theta) + C' \theta \quad (14)$$

C は測定した微分容量の値、 C_0 は吸着がない支持電解質のみのときの微分容量の値、 C' は吸着が飽和したときの値である。

微分容量は交流ブリッジ法等で求められる (Damaskin, et al., 1971, p.11) が、この方法は労力と時間がかかるので、微分容量にほぼ比例した (Frumkin and Damaskin, 1964, p.174) 交流ポーラログラフ法で求めると、自動記録ができて便利である。この方法はテンサメトリー (tensammetry) と呼ばれ、広く用いられた (Breyer and Bauer, 1963)。位相弁別式交流ポーラログラフを用いると、微分容量に比例した値がもとめられるので、この方法がよく用いられている。

Esin と Markov は零電荷電位が電解質の濃度の対数に比例して変化することを見出した。これは Esin と Markov の効果 (Esin and Markov effect) と呼ばれ、アニオンの特異吸着のとき観察される (Delahay, 1965, p.57)。これを有機イオンおよび有機分子の吸着に適用した研究がなされている (Barradas, et al., 1965b)。

電気毛管曲線の熱力学的解析を行うためには、測定が吸着平衡に達しているときの値を用いる必要がある。リップマン毛管電位計の場合は比較的問題がないが、滴下水銀電極を用いるときは、長い滴下時間の電極を用いたり、微分容量の値が時間に対して一定になることを利用する場合がある (Laitinen and Mosier, 1958)。

1. ピリジン (Pyridine)

Blomgren と Bockris は 0.1M HCl 中のピリジンの電気毛管曲線を測定し、熱力学的な解析を行った (Blomgren and Bockris, 1959)。-0.8V における 10mM ピリ

ジンの相対表面過剰量は $1.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (-0.8V) で、分子模型から計算した最大相対表面過剰量は吸着が平面ならば $4.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、垂直ならば $8.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であるとしている。この差の原因の一つは測定が -0.8V までしか行われておらず、ピリジンはそれより負電位でより多く吸着する可能性があるためと考えられる。零電荷電位は支持電解質の値よりも 1mM ピリジンで 20mV 、 10mM ピリジンで 40mV 正電位側に移動した。ピリジンの零電荷電位における標準吸着自由エネルギーは 21.7 kJ mol^{-1} であった。

Conway と Barradas は 1M KCl 中のピリジンの電気毛管曲線を測定した (Conway and Barradas, 1961)。 -0.8V における最大相対表面過剰量は $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、 -1.0V における標準吸着自由エネルギーは 16.7 kJ mol^{-1} であった。Barradas と Hamilton は 1.0M KCl 中で 1.0mM ～ 1M までのピリジンの電気毛管曲線を測定した (Barradas and Hamilton, 1965a)。ピリジンの最大相対表面過剰量は $5.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、これは分子モデルで計算した平面吸着ならば $4.15 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、垂直吸着ならば $7.90 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ という値の間になっている。ラングミュア吸着式を仮定した場合の吸着係数は 1.6×10^4 で、最大標準吸着自由エネルギーは 16.7 kJ mol^{-1} ($\theta=0.50$ のとき) であった。Conway らは 1M KCl 中のピリジンを電気毛管曲線を測定することにより研究した (Conway, et al., 1965)。ラングミュア吸着式を仮定して標準吸着自由エネルギーを計算した結果、最大 17.6 kJ mol^{-1} という値を得ている。

Nuernberg と Wolff は滴下時間法により 1M KCl + 0.01M KOH 中の 10.7mM ～ 0.684M までのピリジンの電気毛管曲線を測定した (Nuernberg and Wolff, 1965)。ピリジンの最大相対表面過剰量は -1.1V のとき $6.05 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、Frumkin の吸着式が適用された。Barradas らは Lippmann 毛管電気計により 1M KCl 中のピリジンの電気毛管曲線を測定し、Esin と Markov 効果について検討した (Barradas, et al., 1965b)。Esin と Markov 効果は零電荷電位が表面活性のあるアニオンの活量の対数と直線関係にあるというものであるが、これが中性分子であるピリジンにも当てはまるか検討した。その結果 2 本の直線からなり、それがピリジンの吸着の再配向により説明された。Gierst と Herman は 負電位でのピリジンの脱着について研究した (Gierst and Herman, 1966)。電気毛管曲線の結果より、十分負電位ではピリジンはフィルムとなって電極に吸着しており、そのフィルムがそのまま脱着すると考えた。その脱着電位は負電位側にあり、 0.5mV よりも小さい電位幅で起こる。その脱着電位がアニオンやカチオンにより影響されることが示された。

Barradas らは 1M KCl 中の 1mM ～ 3.5M までのピリジンの電気毛管曲線をリップマン毛管電気計 (Lippmann capillary electrometer) と滴下時間法により測定した (Barradas, et al., 1967)。ピリジンの濃度が 1mol/L を越えると、相対表面過剰量が逆に低下するが、これが水の吸着との関係で議論された。 -1.1V における最大相対表面過剰量は $6.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、Frumkin の吸着式の適用が示されたが、Nuernberg と Wolff の報告 (Nuernberg and Wolff, 1965) ほどは S 字型になって

いないとしている。最大標準吸着自由エネルギーが $-23.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められている。ConwayとGordonは 0.03 M NaClO_4 中のピリジンの電気毛管曲線を測定し、標準吸着自由エネルギー、エントロピー、電気化学的吸着熱を計算した(Conway and Gordon, 1969)。 -0.1 V のとき標準吸着自由エネルギー $-10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値を得た。

LaitinenとMosierは 0.1 M NaClO_4 中のピリジンの吸着を滴下水銀電極における微分容量の測定により検討した(Laitinen and Mosier, 1958)。吸着平衡に達しているかは微分容量-時間曲線を作成し、微分容量が一定になることで確認した。微分容量の値からFrumkinの式(14式)を用いて被覆率を求め、さらに吸着式を求めている。多くの物質を検討しているが、ピリジンの場合 -0.8 V で吸着係数(adsorption coefficient)が 0.013 と検討した30の物質中最小であった。

Damaskinは 0.5 M KCl 中の $0.06 \sim 0.30 \text{ M}$ ピリジンの微分容量-電位曲線を測定した(Damaskin, 1964)。測定に用いた周波数は 400 Hz であった。負電位側に非常に鋭いピークを観察している。Frumkinの吸着式(式6)を適用すると、誘引定数(attraction constant)は著しく電位に依存し、負電位の端では $1.95 \sim 1.97$ という大きな値になった。一方正電位ではその値が負になり、ピリジンの吸着はFrumkinの吸着式で良く説明できることが示された。これらの誘引定数の値を用いると、被覆率-電位曲線および吸着式の電位依存性がよく説明できることも示された。

GuptaとSharmaは交流ポーラログラフ法によりピリジンの吸着-脱着ピークに対する支持電解質の影響を検討した(Gupta and Sharma, 1964)。支持電解質を 0.1 M KCl から 0.1 M KI に変えると、ピーク電位が 20 mV 正電位側に移動し、ピーク波高が 7.5% 小さくなった。Guptaらは 0.1 M KCl 中で0-クレゾールとピリジン、*n*-アミルアルコールとピリジンについて交流ポーラログラフ法を用いて検討した(Gupta, et al., 1965)。その結果 $1:1$ と $1:3$ の錯体を作っていることが明らかになった。GuptaとSharmaは交流ポーラログラフ法を用いて 0.1 M KCl 中のピリジンとプロモチモール(Bromothymol)共存下の吸着挙動について検討した(Gupta and Sharma, 1965)。 0.004% プロモチモールブルーに $0.4\% \sim 2.3\%$ のピリジンを加えると、ピリジンの濃度の増加とともにプロモチモールの吸着-脱着ピークは小さくなり、 2.3% ピリジンの添加では完全に消出した。これに対して 1.25% ピリジンに $0.04\% \sim 0.012\%$ のプロモチモールブルーを加えてもピリジンの吸着-脱着ピークには影響しなかった。GuptaとSharmaは交流ポーラログラフ法により、ピリジンの吸着-脱着ピークに対する温度と交流周波数の影響を検討した(Gupta and Sharma, 1966)。

Armstrongは交流ブリッジにより 1 M NaOH 中の 1 M ピリジンの微分容量-電位曲線を測定した(Armstrong, 1969)。 -1.732 V における微分容量-電気曲線の不連続性が見られた。水とピリジン混合の付加吸着層(ad-layer)はできず、ピリジン付加吸着層の島が電極表面上にできると推定した。

Kalvoda と Vaskelis は矩形波を用いるオッシロポーラログラフイーにより 1M KCl + 0.01M KOH 中のピリジンの微分容量を測定した(Kalvoda and Vaskelis, 1967)。並列コンデンサー模型により被覆率を求め、吸着式を作成すると、Frumkin の吸着式の特徴である S 字型が見られた。吸着係数 (β) は支持電解質が 1M NaOH 中で 55 であった。Kalvoda はオッシロポーラログラフイーにより微分容量を測定し、ピリジンの吸着について検討した(Kalvoda, 1967)。1M KCl + 0.01M KOH 中のピリジンの吸着に関して -0.6V, -0.8V, -1.0V, における吸着式を作成し、吸着式が電位とともに変化することを示した。

神原らはピリジンなどの界面活性剤のテンサメトリー波高の界面活性剤濃度に対する依存性について検討し、波高の逆数と濃度の逆数とのプロットがよい直線関係を示すことを示した (Kambara, et al., 1973)。

澤本はフローインジェクション法を用いる微分容量-時間曲線の測定によりピリジンの吸着について検討した (Sawamoto, 1997a)。その結果、-0.9V よりも正電位では吸着したピリジン分子は脱着せず、吸着は不可逆であった。-1.35V に非常に鋭い脱着ピークが見られた。その電位ではピリジンは分子集団をつくり、それが可逆吸着すると考えられる。

Tur'yan と Malyavinskaya は Ni^{2+} の還元波に対するピリジンの吸着の影響を検討した(Tur'yan and Malyavinskaya, 1969)。ピリジンが存在すると、 Ni^{2+} の還元波にプリウエイブ (pre-wave) が現れるが、これが電極に吸着したピリジンとニッケルとの二種類の錯体生成に起因すると言う結論を得た。Lipkowski と Galus は HPbO_2 の還元に対するピリジンおよびその誘導体等の影響を検討した(Lipkowski and Galus, 1975)。電極反応の阻害は三つの違った吸着モデルにより説明されるとした。

2. ピリジン関連物質

Conway と Barradas は 1M KCl 中のピペリジン(Piperidine)、1M KCl 中の 1,2,3,6-テトラヒドロピリジン(1,2,3,6-Tetrahydropyridine)、1M HCl 中の塩化 2-アミノピリジン(2-Aminopyridinium chloride)、1M HCl 中の塩化ピリジン(Pyridinium chloride)、1M HCl 中の塩化ピペリジン(Piperidinium chloride)、1M KCl 中の 2-アミノピリジン(2-Aminopyridine)、1M HCl 中の 2-塩化クロロピリジン(2-Chloropyridinium chloride)、1M KCl 中の 2-クロロピリジン(2-Chloropyridine)、1M HCl 中の 1,2,3,6-塩化テトラヒドロピリジン(1,2,3,6-Tetrahydropyridinium chloride)の電気毛管曲線を測定した(Conway and Barradas, 1961)。それぞれ相対表面過剰量を求め吸着式を求めた。ピペリジンの -0.8V における最大相対表面過剰量は $8.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、-0.8V における標準吸着自由エネルギー(被覆率 $\theta=0.5$ のとき、以下同じ)は 19.6 kJ mol^{-1} であった。1,2,3,6-テトラヒドロピリジンの -0.8V における最大相対表面過剰量は $7.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、-0.8V における標準吸着自由エネルギーは 18.4 kJ mol^{-1} であった。塩化

2-アミノピリジンの-0.8Vにおける最大相対表面過剰量は $3.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、2-塩化クロロピリジンの-0.8Vにおける相対表面過剰量は $2.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、-0.8Vにおける標準吸着自由エネルギーは 21.3 kJ mol^{-1} であった。

Volke と Amer は 2-ベンゾイルピリジン (2-Benzoylpyridine)、3-ベンゾイルピリジン (3-Benzoylpyridine)、4-ベンゾイルピリジン (4-Benzoylpyridine) について交流ポーラログラフおよび電気毛管曲線で研究し、被還元体および還元体とも電極へ吸着することを定性的に示した (Volke and Amer, 1964)。Barradas と Hamilton は 1.0M KCl 中で 1.0mM~1M までのピペリジンの電気毛管曲線を測定した (Barradas and Hamilton, 1965)。最大相対表面過剰量は $7.02 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、ラングミュア吸着式を仮定したときの吸着係数は 5.0×10^4 ($\theta=0.5$ のとき) で、最大標準吸着自由エネルギーは 18.8 kJ mol^{-1} であった。Gerovich らはピリジン等の電気毛管曲線を測定し、吸着式などを検討した (Gerovich, et al., 1978)。その結果表面活性力はピリジン>ピラジン (Pyrazine)>ピリミジン (Pyrimidine)>イミダゾール (Imidazole) の順であった。これらの化合物の挙動が水分子の排除と水銀表面の π 電子相互作用に依存すると説明された。Nurnberg と Wolff は α -ピコリン (α -Picoline)、2,4-ルチジン (2,4-Lutidine)、2,4,6-コリジン (2,4,6-Collidine) の水銀電極への吸着を電気毛管曲線を測定して研究した (Nurnberg and Wolff, 1965)。その結果最大相対表面過剰量は α -ピコリンで $6.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (-1.2V)、2,4-ルチジンで $6.9 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (-1.2V)、2,4,6-コリジンで $7.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (-1.1V) であった。吸着等温式はピリジンと同じようにフルムキン型であった。

Kemula らは 0.5M NH_4SCN 中の γ -ピコリン (γ -Picoline) (Vol%0.01~20.0) のブリッジ法による微分容量を測定した (Kemula, et al., 1965)。ピリジンと同じように負電位では鋭い脱着ピークが見られた。微分容量の比減少量は被覆率になると考えられるが、これより求めた吸着式は Langmuir 式にも Frumkin 式にも当てはまらなかった。Zolotovitskii と Tedoradze はオッシロポーラログラフイーにより 0.5M KCl 中の α -ピコリンと α 、 α' -ルチジン、 α 、 γ -ルチジンの水銀電極への吸着について研究した (Zolotovitskii and Tedoradze, 1965)。吸着パラメータの計算に新しい方法が用いられた。 α 、 α' -ルチジンと α 、 γ -ルチジンの吸着エネルギーにかなりの差があったが、これが吸着構造の違いにより説明された。

Pospisil らは微分容量測定により 1,1'-ジメチル-4,4'-ビピリジウムカチオン (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridylium cation)、1,1'-ジベンジル-4,4'-ビピリジニウムカチオン (1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridylium cation)、1,1'-エチレン-2,2'-ビピリジニウムカチオン (1,1'-ethylene-2,2'-bipyridylium cation) の吸着を検討した (Pospisil, et al., 1975)。1M KF 中の 1,1'-ジメチル-4,4'-ビピリジウムカチオンは -0.52V から -0.75V の間で、1,1'-ジベンジル-4,4'-ビピリジニウムカチオンは -0.2V から -0.8V の間で、

1,1'-エチレン-2,2'-ビピリジニウムカチオンは-0.35V から-0.7V の間で微分容量の低下によりそれらの物質の吸着が認められた。

3. キノリン (Quinoline)

Blomgren と Bockris は 0.1M HCl 中のキノリンの電気毛管曲線を測定し、熱力学的な解析を行った (Blomgren and Bockris 1959)。キノリンの-0.4V における相対表面過剰量は $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、分子模型から計算された最大相対表面過剰量は平面吸着のとき $2.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、垂直吸着ならば $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。零電荷電位は支持電解質の値よりも 1mM キノリンで 50mV、10mM キノリンで 60mV 正電位側に移動した。Bordi と Papeschi は Lippmann 電気計により 1M KNO_3 中のキノリンの電気毛管曲線を測定した (Bordi and Papeschi, 1969)。最大相対表面過剰量は $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ でこれはキノリンの垂直吸着に相当する。Esin と Markov 効果の直線に折れ目があり、これはキノリンの平面吸着から垂直吸着への変化に対応すると考えられた。Buess-Herman らは Tate の式を用いる滴下時間法によりキノリンの電気毛管曲線を測定した (Buess-Herman, et al., 1981a)。最大相対表面過剰量は 0.0V のとき $10.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であるが、-1.0V になると、 $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ になった。キノリンの吸着構造が平面、垂直、多重層吸着で説明された。

Buess-Herman ら (Buess-Herman, et al., 1981b) は電気毛管曲線と微分容量-電位曲線の測定によりイソキノリン (Isoquinoline) の水銀電極への吸着挙動について研究した。吸着構造には 3 種類あること、また吸着の再配向が見られることを示した。-1.0V における相対表面過剰量は $6.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ で、これは垂直吸着に相当する。Quarin ら (Quarin, et al., 1981) はイソキノリンの再配向のメカニズムをポテンシャルステップ法により研究した。

Laitinen と Mosier は 0.1M NaClO_4 中の上記のピリジンと同じようにキノリンの吸着を滴下水銀電極における微分容量の測定により検討した (Laitinen and Mosier, 1958)。吸着係数はピリジン (0.03) よりははるかに大きい値 (5.0) を得ている。Lovrecek と Cipris は 0.1M HCl 中の 0.1mM~10mM までのキノリンの交流ブリッジにより微分容量を測定し、ポーラログラムも測定した (Lovrecek and Cipris, 1966)。並列コンデンサーモデルにより被覆率を求め、Frumkin の吸着式を適用すると、-0.9V では誘引定数が -2.65 で良く適合したが、-0.4V では吸着式は適合しなかったとしている。Akhmetov らは微分容量を測定することにより、1M KNO_3 中のキノリンと 1,10-フェナントロリン (1,10-Phenanthroline) の吸着について検討した。これらの物質の吸着の特徴として吸着物質の再配向と二次元的凝縮が報告された (Akhmetov, et al., 1979)。

Delahay と Trachtenberg は吸着速度論と電極反応について検討した (Delahay and Trachtenberg, 1957)。0.5M クエン酸ナトリウム中の 1mM Cu (II) の還元波に対するキノリンの影響を検討した。キノリンの濃度は 0.1~5mM で、キ

ノリンの濃度の増加とともに電流値は抑制されたが、5mM でも完全には除去されなかった。

Humphreys と Parsons は偏光解析法 (Ellipsometry) によりキノリンの水銀電極への吸着を検討した (Humphreys and Parsons, 1977)。その結果が α -キノリンの場合は二つの吸着構造、 β -キノリンの場合は三つの吸着構造で説明された。

澤本はフローインジェクション法を用いる微分容量-時間曲線の測定により、キノリンの吸着について検討した (Sawamoto, 1997b)。微分容量-電位曲線の測定により、キノリンの吸着に再配向があるのは明らかであるが、フローインジェクション法により、これらの吸着がすべての電位において可逆であることが明らかになった。また微分容量-時間曲線にもキノリンの吸着の再配向が見られた。

4. キノリン関連物質

Laitinen と Mosier はアクリジン (Acridine) の吸着を微分容量の測定により研究し、吸着係数 100 を得た (Laitinen and Mosier, 1958)。Laitinen と Mosier は交流ブリッジによる微分容量の測定により、8-ヒドロキシキノリン (8-Hydroxyquinoline) の吸着係数を 29 と報告した (Laitinen and Mosier, 1959)。これはキノリンの 5.0 よりもかなり大きい値である。

Bordi と Papesch は毛管電位計による電気毛管曲線により 2-メチルキノリン (2-Methylquinoline) と 4-メチルキノリン (4-Methylquinoline) の吸着について研究した (Bordi and Papesch, 1969)。2-メチルキノリンの最大相対界面過剰量は $6.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (-0.7V)、4-メチルキノリンのそれは $6.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (-0.7V) であった。

Breyer らは交流ポーラログラフィーにより研究し、0V 付近に大きなピークを見出した (Breyer and Bauer, 1963)。このピークは金属イオンの添加により現象するので、滴定に用いられ、テンサメトリー滴定といわれた (Breyer, et al., 1966; Fujinaga, et al., 1969)。同じような趣旨で 8-ヒドロキシキノリン-スルホン酸 (8-Hydroxyquinoline-5-sulphonic acid)、7-ヨード-8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸 (7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid)、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン (2-Methyl-8-hydroxyquinoline) (Breyer, et al., 1966)、5-弗化-8-ヒドロキシキノリン (5-Fluoro-8-hydroxyquinoline) (Nomura, 1972) が研究された。

文 献

- Akkhmetov, N.K., Kaganovich, R.L., Mambetkaziov, E.A., Damaskin, B.B., *Elektrokhimiya*, 13, 280 (1977); CA. 86, 1129978g.
 Akkhemetov, N.K., Kaganovich, R.L., Damaskin, B.B., *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* 20, 442 (1979); CA. 92:84800w.
 Armstrong, R.D., *J. Electroanal. Chem.*, 20, 168 (1969).

- Barradas, R.G., Hamilton, P.G., Canadian J. Chem., 43, 2468 (1965a).
 Barradas, R.G., Hamilton, P.G., Conway, B.E., J. Phys. Chem., 69, 3411(1965b).
 Barradas, R.G., Hamilton, P.G., Conway, B.E., Collect. Czech. Chem. Commun., 32, 1790 (1967).
 Bauer, H.H., "Electrodeics", Georg Thieme Publishers Stuttgart (1972).
 Blomgren, E., J.O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 63, 1475 (1959).
 Blomgren, E., J.O'M. Bockris, C. Jesch, J. Phys. Chem., 63, 1475 (1961).
 Bordi, S., Papeschi, G., J. Electroanal. Chem., 20,297 (1969). <318>02-532
 Breyer, B., Bauer, H.H., "A.C. Polarography and Tensammetry", Interscience (1963).
 Breyer, B., Fujinaga, T., Sawamoto, H., Bunseki Kagaku, 15, 487 (1966).
 Buess-Herman, Cl., Gierst, L., J. Electroanal. Chem., 123, 1 (1981a).
 Buess-Herman, C., Vanlaethem-Meuree, N., Quarin, G., Gierst, L., J. Electroanal. Chem., 123, 21 (1981b).
 Conway, B.E., Barradas, R.G., Electrochim. Acta, 5, 319 (1961).
 Conway, B.E., Barradas, R., et al., J. Electroanal. Chem., 10, 485 (1965).
 Conway, B.E., Gordon, L.G.M., J. Phys. Chem., 73, 3609 (1969).
 Damaskin, B.B., Electrochim. Acta, 9, 231 (1964).
 Damaskin, B.B., Tedorasdze, G.A., Electrochim. Acta, 10, 529 (1965).
 Damaskin, B.B., Petrii, A., Batrakov, V.V., Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, Plenum Press, New York (1971).
 Damaskin, B.B., Kazarinov, V.E., in Bockris, J.O'M., Conway, B.E., Yeager, E.(Eds.), Comprehensive Traetise of Electrochemistry, Vol. 1, The Double Layer, Plenum, New York, p.353 (1980).
 Delahay, P., Trachtenberg, I., J. Am. Chem. Soc., 79, 2355 (1957).
 Delahay, P., "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience Publishers, New York (1965).
 Fujinaga, T, Izutsu, K., Okazaki, S., Sawamoto, H., J. Electroanal. Chem., 21, 187 (1969).
 Frumkin, A.N., Damaskin, B.B., "Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 3, ed. By J.O'M. Bockris, Butterworths, London (1964) p.149.
 Gerovich, V.M., Kaganovich, R.I., Protskaya, E.N., Damaskin, B.B., Elektrokimiya, 15, 110 (1979) ; CA. 91:123209m.
 Gierst, L., Herman, P., Z. Anal. Chem., 216, 238 (1966).
 Grahame, D.C., Chem. Revs., 41, 441 (1947).
 Gupta, S.L., Sharma, S.K., J. Indian Chem. Soc., 41, 663 (1964).
 Gupta, S.L., Sharma, S.K., Electrochim. Acta, 10, 151 (1965).
 Gupta, S.L., Sharma, S.K., Electrochim. Acta, 10, 549 (1965).
 Gupta, S.L., Sharma, S.K., J. Indian Chem. Soc., 43, 53 (1966).
 Humphreys, M.W., Parsons, R., J. Electroanal. Chem., 82, 369 (1977).
 Kalvoda, R., Rev. Polarog., 14, 112 (1967).

- Kalvoda, R, Vaskelis, A., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 32, 2206 (1967).
- Kanbara, T., Kataoka, M., Saito, K., Bunseki Kagaku, 22, 411 (1973).
- Kemla, W., et al., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 30, 4050 (1965).
- Laitinen, H.A., Mosier, J. Am. Chem. Soc., 80, 2363 (1958).
- Lawrence, J., Mohilner, D.M., J. Electrochem. Soc., 118, 1596 (1971).
- Lipkowski, J., Galus, Z., J. Electroanal. Chem., 61, 11 (1975).
- Lovrecek, B., Cipris, D., J. Electroanal. Chem., 11, 44 (1966).
- Niki, K., Takizawa, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 574 (1980).
- Nomura, T., Bull. Nagoya Institute of Technology, 24, 97 (1972).
- Nuernberg, H.W., Wolff, , Collection Czech. Chem. Commun., 30, 3997 (1965).
- Pospisil, L., Kuta, J., Volke, J., J. Electroanal. Chem., 58, 217 (1975).
- Quarin, G, Buess-Herman, C., Gierst, L., J. Electroanal. Chem., 123, 35 (1981).
- Ramanamurti, M.V., Apparao, B.V., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 456 (1978).
- Sawamoto, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 2096 (1970).
- Sawamoto, H., Nippon Kagaku Kaishi, 1977, 679 (1977) .
- Sawamoto, H., Nippon Kagaku kaishi, 1997, 294 (1997a)
- Sawamoto, H., J. Electroanal. Chem., 432, 153 (1997b).
- Sawamoto, H., Rev. Polarog., 51, 21 (2005).
- Volke, J., Amer, M.M., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 29, 2134 (1964).
- Zolotovitskii, Ya.M., Tedoradze, G.A., Elektrokhimiya, 1, 1339 (1965).

(さわもと ひろみち・高知大学名誉教授)