

氏名	森 重 清 利 もり しげ きよ とし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 657 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the Fluorescence Properties of Metal Complexes of Aromatic Schiff Base and Their Use in Fluorimetry (芳香族 Schiff 塩基金属錯体の 蛍光特性と その蛍光分析法への 適用 に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 重松恒信 教授 藤永太一郎 教授 波多野博行 教授 岡信三郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は金属イオンの蛍光分析試薬としての芳香族 Schiff 塩基化合物について研究したものである。蛍光分析用試薬には、フラボノイド類、クロモン誘導体、O-ジアミン類、オキシシン及びその誘導体、O, O' ジヒドロキシアゾメチン類、O, O' ジヒドロキシアゾ化合物、チオキシシンなど多くのものが用いられているが、金属イオンの蛍光試薬として有用と考えられる芳香族 Schiff 塩基化合物に関する研究は少く、系統的な研究は見当たらない。

主論文 I では 2-ヒドロキシアニリン-N-サリチリデン、サリチルアルデヒド-セミカルバゾン及びサリチルアルデヒド-チオセミカルバゾンを基本とし-CH=N-基に対して m-, p-位に各種官能基を配した一連の芳香族 Schiff 塩基化合物を合成し、Al, Ga, In, 及び Sc などの金属イオンに対する蛍光特性につき検討、その蛍光定量条件を求めた。また芳香族 Schiff 塩基金属キレートの蛍光特性に及ぼす置換基効果について考察した。すなわち、金属キレートの励起・蛍光スペクトル、蛍光量子収率、蛍光感度、分子吸光係数などの変化は-CH=N-基の窒素原子の塩基性度、OH 基の酸性度などにも関係し、これら置換基の種類により大きく影響されることから、化学構造と蛍光特性との関係を検討している。その結果、分析化学的にこれら Schiff 塩基化合物を用いて金属イオンを蛍光定量する際、-CH=N-基に対し p-位に Cl, Br, OCH₃, OC₂H₅ および OH 基のような o, p 配向性の強い置換基、m-位に COOH, COOCH₃ および SO₃H 基のような m 配向性の置換基を導入するとキノイド型の存在が優性となり高感度の蛍光分析試薬が得られるとしている。

主論文 II では、一連の Schiff 塩基化合物を合成し、そのうち高蛍光感度を有する 2-ヒドロキシアニリン-N-サリチリデン型化合物 7 種及びサリチルアルデヒド-チオセミカルバゾン型化合物 2 種について Al, Ga キレートの蛍光特性を明らかにし、その蛍光定量法を確立している。これらのうち、最も優れた試薬として 2-ヒドロキシ-5-スルホアニリン-N-サリチリデン (定量範囲 0.002~2 μ gAl/25ml, 0.05~5 μ gGa/25ml) を得ている。また 2-ヒドロキシ-5-クロロベンズアルデヒド-チオセミカルバゾンが Al と反応せ

ず Ga (定量範囲 0.1~7 μ g/25ml) の蛍光定量試薬として有用であるとしている。

主論文Ⅲでは、Be 及び Sc の高感度蛍光定量試薬の開発を目的に2-ヒドロキシアニリン-N-サリチリデンとその誘導体9種を Be の試薬として、サリチルアルデヒド-セミカルバゾンとその誘導体8種を Sc の試薬として、それぞれの錯体の蛍光特性を求め、その蛍光定量法を確立している。すなわち、感度は若干劣るが、Be の蛍光定量試薬として2-ヒドロキシ-5-スルホアニリン-N-サリチリデン (定量範囲0.01~5 μ g/25ml) が最も有用であるとした。また Sc には 2, 4-ジヒドロキシピベンズアルデヒド-セミカルバゾン (定量範囲0.02~10 μ g/25ml) が優れた試薬であることを示した。

以上申請者の論文は芳香族シッフ塩基化合物の化学構造とその金属キレートの蛍光特性について検討し、蛍光定量試薬として最も好ましいシッフ塩基化合物の構造について考察し、金属イオンの蛍光分析法を求めたものである。

論文審査の結果の要旨

蛍光分析は微量分析法として無機分析の分野においても注目されてきている。無機蛍光分析が微量成分の分析法としての特徴を発揮するためには測定装置の進歩と蛍光試薬の開発の二つの面が必要である。この論文は蛍光試薬の開発に関するものである。一般に、金属イオンの蛍光試薬には、芳香族炭化水素や含 N(O, S) 複素環状化合物に -OH, -SH, -NH₂, >C=O, -COOH, -CH=N-, -N=N-などの助色団あるいは発色団を配した化合物が用いられる。申請者は、金属の蛍光試薬として優れた性質を持つものと考えられるが、従来余り研究されていない O, N, (S) 配位キレート試薬である芳香族シッフ塩基化合物について系統的な研究を行った。すなわち、芳香族シッフ塩基化合物の化学構造とその金属キレートの蛍光特性について検討し、金属イオンの蛍光試薬として最も好ましいシッフ塩基化合物の構造について考察、金属イオン、特にアルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ベリリウム、亜鉛及びスズの蛍光分析法を確立している。

先づ、主論文Ⅰでは2-ヒドロキシアニリン-N-サリチリデン、サリチルアルデヒド-セミカルバゾン、及びサリチルアルデヒド-チオセミカルバゾンを基本として -CH=N- 基に対して m-, p- 位に各種官能基を配した一連の芳香族シッフ塩基化合物を合成し、金属イオンに対する蛍光特性について検討し、その蛍光定量条件を求めた。また芳香族シッフ塩基化合物の構造と、その金属キレート化合物の蛍光特性の関係を考察し、分析化学的にこれらシッフ塩基化合物を用いて金属イオンを蛍光定量する際 -CH=N- 基に対し p-位に o, p 配向性の強い置換基を、m-位に m 配向性の強い置換基を導入すると高感度の蛍光分析試薬が得られるとした。

ついで、主論文Ⅱでは、一連の芳香族シッフ塩基化合物を合成、2-ヒドロキシアニリン-N-サリチリデン型シッフ塩基化合物はアルミニウム、ガリウムと反応して黄緑色蛍光を発すること、サリチリデン-チオセミカルバゾン型試薬はアルミニウムと反応せず、ガリウム、インジウムと青色蛍光性錯体を生成すること、及び置換基の蛍光特性に及ぼす影響を明らかにして、それぞれの金属に適した試薬を選び、蛍光定量法を確立している。また主論文Ⅲでは同様に、ベリリウムの蛍光試薬として2-ヒドロキシアニリン-N-サリチリデンとその誘導体、スカンジウムの試薬としてサリチルアルデヒド-セミカルバゾンとその

誘導体について検討して、金属錯体の蛍光特性を明らかにし、その蛍光定量法を提出している。

以上申請者の論文は芳香族シッフ塩基化合物につき、金属イオンの蛍光分析試薬としての系統的研究を行い、実用的にも優れた蛍光分析法を提出したものであって、無機蛍光分析の進歩に寄与するところが大きい。

参考論文17編は、主として主論文と関連した各種シッフ塩基化合物の他、O,O'-ジヒドロキシアゾ化合物、オキシソニン、モーリンなどによる金属イオンの蛍光分析法の研究とその応用に関するものであり、申請者のこの方面の研究に対する学識と能力を十分に示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。