【 9 】

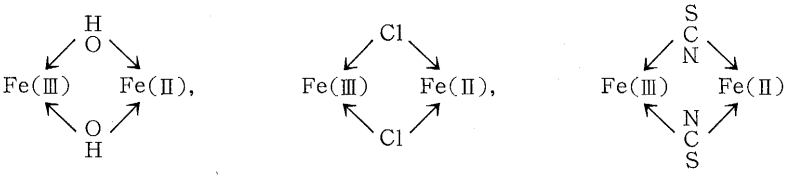
氏　名	三宅千枝（みやけ ちえ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第17号
学位授与の日付	昭和35年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	**Magnetic and Spectrophotometric Studies on Decoloration of Thiocyanato Iron (III) Complexes in Solutions** （ロダン鉄溶液の褪色の磁気的および分光光度的研究）
論文調査委員	（主査） 教授 高木秀夫　教授 城野和三郎　教授 後藤良造

論文内容の要旨

構造化学においては，固体を対象としてX線廻折，赤外線吸収スペクトル，電子線廻折，双極子モーメントおよび磁気的方法等が用いられているが，これらの方法のうち，水溶液中の化学種に直接適用することのできるのは磁気的方法だけであるといっても過言ではない。水溶液反応においては分光光度法が従来最もよく用いられてきたが，水溶液における化学種の構造を追求する目的でこの方法を用いた結果は，きわめて定性的であり研究の結論は推定の域を出ないことはよく知られていることである。これに反し磁気的方法は溶液の帯磁率を測定して磁気能率を求めることに基礎を置いているので，反応過程において，あるいは反応生成物において不対電子数を直接測定することができるから，他の諸法に比べてより明確な結論を出すことが可能である。三宅はこの観点から参考論文に述べてあるように，きわめて高感度かつ高精度の磁気天びんを試作し磁気的方法と分光光度法とを併用した。無機化学反応では錯体生成反応の研究を主とし，有機化学反応では遊離基の生成を研究する目的で，主論文において鉄—ロダン反応を，参考論文においてはデュロキノンの還元反応を研究した。

（主論文第1部）ロダン鉄水溶液の呈色は古くからよく知られており，Fe（Ⅲ）の検出，さらには比色定量に用いられている有名な反応であるが，ロダン鉄錯体の組成ないし構造については，多くの研究があるにもかかわらず，必ずしも明らかでない。しかもこの呈色反応は時間とともに褪色することが知られている。1952年平木らはロダン鉄水溶液の褪色はロダンイオンによるFe（Ⅲ）からFe（Ⅱ）への還元に基因するものであると推論している。もしこの見解が正しいならば，その反応過程において鉄イオンの不対電子の数が変化し，溶液の帯磁率が褪色の進行とともに変化すると考えられる。そこでまずロダンFe（Ⅲ）およびロダンFe（Ⅱ）の水溶液における磁気能率を測定した結果，$5.92\mu_B$および$5.45\mu_B$の値を得た。したがって褪色が完結したならば反応溶液の帯磁率は$0.47\mu_B$に相当する減少を示さなければならない。しかし実験結果によれば，褪色度は10〜20%にもかかわらず帯磁率の減少量はあたかもFe（Ⅲ）→Fe（Ⅱ）への還元反応が完結したかのような変化量を示している。したがって帯磁率の減少をFe（Ⅲ）→Fe（Ⅱ）だけ

によると考えることは不適当である。そこで三宅は次のような新しいモデルを提案した。つまり Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ)への還元反応とともに，還元された Fe(Ⅱ)が Fe(Ⅲ)と二量体を生成する。この二量体は inner orbital type の結合様式を有し，二量体全体として1個の不対電子を有すると考えて，磁気的および分光光度的測定結果を矛盾なく説明し得た。二量体として考えられるものは下に記す3種の錯体である。



(A)　　(B)　　(C)

（第2部）　上記3種の二量体の生成についてさらに詳しく検討するため塩酸，硫酸および酢酸を用い，酸の濃度およびロダンイオンの濃度をかえて帯磁率および吸光度の時間的変化を測定した。その結果3種の二量体のうち（A）の生成が最も妥当であるとの結論を得た。

（第3部）　第1部および第2部において述べた二量体の生成以外に，溶液の帯磁率を減少させる可能性として，ロダンイオンによる置換反応によって生ずる高次の錯体について検討している。まず有機溶媒によって，ただ一種の錯体を抽出し，このものについて測定した結果，outer orbital type の結合様式をもち，511mμ に吸収極大をもち，$HFeCl_4$ と同様に $HFe(NCS)_4$ の化学式を有することがわかった。したがって高次の錯体生成による帯磁率の減少の可能性はないと結論している。つまりロダン鉄水溶液の褪色反応にともなう帯磁率の減少は，Fe(Ⅲ)が Fe(Ⅱ)に還元され，さらに Fe(Ⅱ)と Fe(Ⅲ)とが水酸基橋によって二量体を形成するからであると結論することができた。

参考論文においては，共同研究者らとともに試作した高感度磁気天びん（1×10^{-10} c. g. s. e. m. u.（体積帯磁率)/div.）およびこれを用いて行なったデュロキノンの還元反応の研究について遊離基生成の見かけの活性化エネルギーなど興味のある結果を得ている。

論文審査の結果の要旨

磁気化学において用いられる研究方法としては，本論文に用いられた帯磁率を測定する静的方法と，最近発展した磁気共鳴吸収の動的方法とがあるが，いずれも主として固体を対象とした構造化学の研究方法として用いられている。水溶液の化学反応過程に対してはいずれの方法もほとんど用いられていない。すなわち，動的方法は水溶液への応用が困難であり，静的方法では磁気天びんの感度が問題となる。三宅はきわめて巧妙な磁気天びんを考案し，高感度かつ高精度の石英製磁気天びんの試作に成功し，これを用いて化学反応過程における反応系の帯磁率の変化を定量的に追跡した。主論文において扱ったロダン鉄水溶液の褪色反応は古くからよく知られている現象であるが，その本質については不明であるといっても過言ではない。三宅は，この褪色過程にともなう溶液の帯磁率および吸光度の変化を測定することにより，褪色反応の機構として Fe(Ⅲ)から Fe(Ⅱ)への還元反応とともに Fe(Ⅱ)と Fe(Ⅲ)とによる二量体の生成を提案し，さらに二量体の化学種を推定した。また，二量体以外に帯磁率の減少を生ずる可能性のある高次錯体について検討し，その構造を決定するとともに，帯磁率の減少は二量体の生成に帰せられること

を証明したもので，この分野の研究における画期的成果といい得る。

参考論文においては，有機化学反応過程における中間生成物としての遊離基の生成消滅を定量的に測定したものであり，その見かけの活性化エネルギーを求めた研究は注目に値する。

以上述べたように，三宅千枝の行なった化学反応過程の磁気化学的研究は，高感度の磁気天びんを考案することによって，主論文においては，ロダン鉄水溶液の褪色現象を適切かつ豊富なる実験を行なって明快なる結論を得たものであり，参考論文においては，遊離基の生成消滅に関して新しい知見を加えたもので，この方面の研究に対する一つの道を開いた。よって，本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。

〔主論文公表誌〕

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 33 (1960), No. 6

〔参　考　論　文〕

1. 単糖類による duroquinone の還元反応の磁気的測定
   (高木秀夫ほか1名と共著)
   公表誌　日本化学雑誌　第79巻（昭. 33）第5号
2. A Torsion Magnetometer for Determining Free Radicals in Some Organic Solutions
   (有機溶液中の遊離基検出のための捩れ磁気天びん)
   (高木秀夫ほか2名と共著)
   公表誌　Journol of the Physical Society of Japan, Vol. 13 (1958), No. 6
3. Magnetic Studies on Reduction of Duroquinone by Monosaccarides
   (単糖類によるデュロキノンの還元反応の磁気的研究)
   (高木秀夫と共著)
   公表誌　Bulletin Institute Chemical Research, Kyoto University, Vol. 38 (1960), No. 2—3