

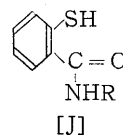
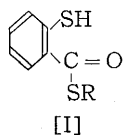
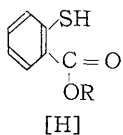
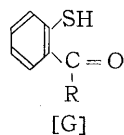
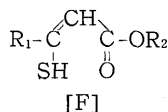
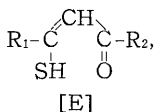
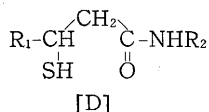
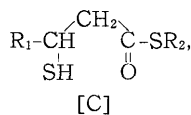
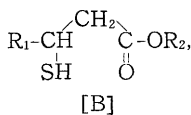
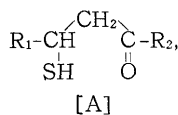
氏名	横山陽
	よこ やま あきら
学位の種類	薬学博士
学位記番号	薬博第21号
学位授与の日付	昭和36年12月19日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	薬学研究科薬学専攻
学位論文題目	S-O配位型キレート化合物の研究

(主査)
論文調査委員 教授 宇野豊三 教授 上尾庄次郎 教授 富田真雄

論文内容の要旨

キレート生成の際の一般的な配位原子は N, O, S であるが、従来の有機試薬をみると NN, NO, OO 配位型が多く、S を配位原子とするものは少数みられるにすぎない。しかし S は強い配位能を有し、かつ金属に対して選択性が高いことが知られているので、S 配位型キレート化合物の基礎的研究の結果から、キレート生成能の強い化合物が見いだされる可能性が大きい。このように S 配位型キレートの重要性が認められながら、その研究が少ないのは一般に S 化合物の合成が対応する O 化合物に比べて困難なことにも原因があると思われる。

著者は S 配位型キレートの中で最も未開拓であり、かつ選択性、鋭敏度の点で興味もたれる SO 配位型配位子をとりあげ、金属との結合力の強いメルカプト基と、配位能の強いカルボニル基との組み合わせによる二坐配位子として [A]~[J] の化合物を合成し、配位子の構造とキレート生成能との関係を明らかにした。



配位子の合成

[A] 類~[D] 類の合成は通常の SH 基の導入法によっては困難であったが、種々検討の結果、対応する

不飽和化合物に H₂S を付加する方法が最も有利であることを見いだした。すなわち、カルコン類、アクリル酸エステル類、チオールエステル類、アミド類に少量の有機塩基を触媒として液体 H₂S を加圧下に反応して付加させる方法を考察し、反応の時間、温度、溶媒の種類、触媒量など種々条件を検討し、目的の β-mercapto-β-phenylpropiophenone 類 [A], β-mercaptopropionic acid ester 類 [B], amide 類 [D], β-mercaptothiopropionic acid S-ester 類 [C] を多数合成した。[E] 類として α-mercaptobenzalacetophenone を文献既知の方法で合成した。[F] 類として ethyl β-mercaptocinnamate 類を ethyl benzoylacetate 類に HCl, H₂S を長時間作用して合成した。また phenylpropiolic acid の三重結合にチオ尿素を付加する方法によって β-mercaptocinnamic acid を合成し、それをエステル化しても得られた。[G] 類として O-mercaptoacetophenone, O-mercaptobenzophenone を対応する O-aminophenylketone より ethylxanthate を経て合成したが、この系統の化合物は非常に不安定で精製が困難であった。[H] 類は O-mercaptobenzoic acid を通常の方法でエステル化して合成した。[I] 類, [J] 類は O-mercaptobenzoic acid を disulfide とし, acid chloride を経て, tholester, または amide としそれを還元して合成した。

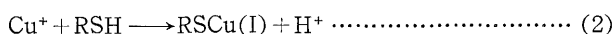
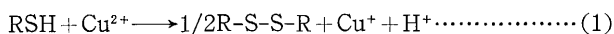
金属との呈色反応

配位子の構造によって若干の相違がみられたが、一般にこれらの配位子と反応する金属は Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, La, Pt, Au, Tl, Bi, U, Ag, Cd, Hg, Pb のような S 配位性の金属に限られていた。また一般に Ni, Co, Fe, Pd に対して比較的鋭敏度が高く、特に Ni に対する確認限度が 0.05γ/0.05cc 程度の化合物が数種見いだされ、これらは分析試薬として応用できる可能性がある。

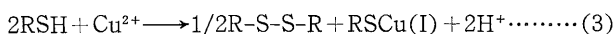
キレート生成機構と構造

反応した金属のうち Cu, Ni, Co, Fe のキレートについて、その生成機構、構造を検討した。

Cu キレート：Cu イオンとは結合比 1 : 1 の黄橙色のキレートを生成した。Cu²⁺ と反応した際には disulfide が同時に生成し、かつ配位子 1 mole に対して約 1/2mole のキレートが生成することから、つぎのように Cu²⁺ が Cu⁺ に還元されてキレートを生成することがわかった。



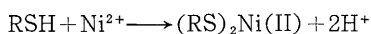
(1)(2)より



RSH, [A], [B], [C], [D], [F], [G], [H], [I], [J]

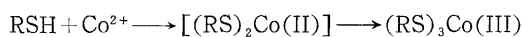
また Cu⁺ からも融点、赤外、紫外、可視吸収スペクトルが全く同一のキレートが得られ、Cu(I) キレートであることが確認された。

Ni キレート：Ni²⁺ とは結合比 1 : 2 の橙赤色のキレートを生成した。



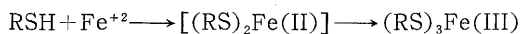
RSH, [B], [C], [D], [F], [G], [H], [I], [J]

Co キレート：Co²⁺ とは最初褐色のキレートを生成し、直ちに結合比 1 : 3 の緑色キレートに変化した。これは最初不安定な Co(II) キレートが生成し、ついで d²sp³ 軌道をもつ八面体構造をとり、安定な Co(III) キレートになったものと推定した。



RSH, [C], [F], [H], [I], [J]

Fe キレート : Fe^{3+} , Fe^{2+} とともに結合比 1 : 3 の緑色キレートを生じた。 Fe^{2+} と反応した時は Co キレートの場合と同様に, Fe(II)キレートが生成し, Fe(III) キレートに移行したと考えられる。



RSH, [F] [I]

これらのキレートは CHCl_3 , Et_2O , AcOEt などの有機溶媒に易溶で, 紫外, 可視吸収スペクトルは配位子のそれと異なり, 明らかにキレート生成を示した。また赤外部の $>\text{C}=\text{O}$ の吸収帯が配位子のそれに比べてかなり長波長部に移動していることは SH と $>\text{C}=\text{O}$ が配位に関与し, SO 配位型キレートであることを示している。

キレートの安定度

配位子によって反応する金属に若干の相違がみられたが, これは配位子の構造の相違に基づくキレート生成能の相違によるものと考え, 各キレートの安定度を種々の方法で比較し, その結果より, 配位子のキレート生成能を比較した。すなわち, 2 価の金属の配位結合のしやすさには, $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ の序列があり, Irving, Williams の安定度序列としてよく知られているが, [A]~[J] のキレートについてもこの序列が適用されることを定性的に確かめたので, 反応がこの序列の下位の金属にまで及ぶ配位子ほどキレート生成能が強いと推定した。このことをさらに確かめるため, キレートの CHCl_3 への 50% 抽出時の pH, キレート生成時の pH を測定し, その値を用いてキレートの相対的安定度を比較したところ Irving, Williams の安定度序列が [A]~[J] のキレートについても適用できることが確かめられた。なおこれらの pH 値とキレートの安定度との間には相関関係があり, pH が低いほど安定度は高いことが理論的に証明できる。さらに分光光度法によってキレートのみかけの安定度も測定し, また赤外, 紫外, 可視吸収スペクトルからのキレートの安定度を論じた。以上の種々の方法によるキレートの安定度の比較結果を総合し, 配位子のキレート生成能の比較に用いると, 配位子の構造とキレート生成能との関係について次に列挙するような結論が導きだされた。

- ① R_1, R_2 のような置換基は反応の鋭敏度には相当の影響を及ぼすが, キレート生成能にはあまり関係がない。
- ② カルボニル基の種類としてはチオールエステル $>$ エステル \geq アミド $>$ ケトンの順にキレート生成能が低下する。
- ③ 芳香族メルカプト化合物 [G], [H], [I], [J] のほうがカルボニル基が同じ場合には対応する脂肪族メルカプト化合物 [A], [B], [C], [D] よりもキレート生成能が強い。
- ④ キレート環中に共役二重結合を有するキレートを生成する [F], [G], [H], [I], [J] が強いキレート生成能を有する。
- ⑤ ④の中では α, β -不飽和メルカプト化合物 [F] が最も強いキレート生成能を有する。
- ⑥ ①~⑤の結果から, 各配位子のキレート生成能の強さはつぎのような順となる。



以上のように、配位子の構造とキレート生成能との関係が明らかとなったが、これは強力なキレート生成能を有する化合物探求の方向を示すものであると考える。

論文審査の結果の要旨

SO 配位型キレートはS 配位型キレートの中で最も未開拓の分野であり、かつ選択性、鋭敏度等の点においても興味を持たれている。著者は本論文において10系列にわたる新しいSO 配位型配位子を多数合成し、ついでそれらの金属キレートを単離し、キレートの生成機構、構造等に検討を加えるとともに、キレートの安定度を種々の方法で比較し、配位子の化学構造とキレートの生成能との関係を明らかにした。配位子の構造とキレート生成能との関係は配位子の合成が比較的困難なことも原因して全く明らかにされていなかったのであるが、著者は本論文によってその点を明らかにし新知見を加えた。

したがって本論文の内容は、S 配位型キレートの一新分野を開拓したものであり、薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。