

氏 名	宇 都 宮 啓 う つの みや けい
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 251 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 5 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	希土類元素の β -ジケトンキレートのガスクロマトグラフィー
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

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は希土類元素のガスクロマトグラフィーに最も望ましい配位子の構造と、有効な試薬を探究したものであって、アセチルアセトンを中心にして、種々のアルキル置換体、含フッ素置換体を合成し、これら β -ジケトンの希土類元素キレートの昇華性とガスクロマトグラフの挙動を検討、希土類元素のガスクロマトグラフィーに適した勝れた β -ジケトンを得ている。

すなわち、21種の β -ジケトンを用い、希土類元素の代表としてネオジム、カドリニウム、エルビウムを選び、キレートの元素分析、赤外スペクトル、熱重量分析などの結果から、希土類元素の β -ジケトンキレートは、(a) 無水トリスキレート、(b) 塩基性キレート、(c) 水和トリスキレートの3種に分類でき、一般にイソブチリルピバロイルメタン、ジピバロイルメタン、トリフルオルアセチルピバロイルメタンキレートは(a)に、ベンゾイルフルオルアセトン、テノイルトリフルオルアセトン、フロオルトリフルオルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンキレートは(c)に、その他のアルキル置換、含フッ素置換キレートは塩基性キレートになりやすいことを示した。一般に無水トリスキレートは 240°C までに殆んど定量的に昇華し、塩基性キレートの中には一部昇華性を示すものもあるが、大部分の塩基性キレートおよび水和トリスキレートは昇華することなく分解する。一方これらキレートのガスクロマトグラフ的挙動は、無水トリスキレートは良好なガスクロマトグラムを与えるが、塩基性または水和トリスキレートは、例外はあるが、一般にクロマトグラムが得られない。ガスクロマトグラムを与えるキレートは、 β -ジケトンに t -ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基を有することを示した。一般に含フッ素 β -ジケトンキレートは、フッ素不含のものよりも昇華性が高く、ガスクロマトグラフィーに適していると考えられているが、希土類元素の場合は必ずしもそうではなく、カルボニル基に対し α 位の炭素が第四級のとき最も昇華性の高いキレートが得られ、これは立体的に大きい基によるシールド効果でキレートを安定化させているものとしている。また同一配位子をもつキレートの熱的安定性、昇華性、クロマトグラフィー溶出順序は $\text{Er} > \text{Gd} > \text{Nd}$ で、この順序はランタニドに見られる一般的傾向でありイオン半径に起

因するものと考えている。これらの結果から、最も適当な配位子として、イソブチリルピバロイルメタンとトリフルオルアセチルピバロイルメタンを選び、全希土類元素およびスカンジウムのガスクロマトグラフィーにつき検討して良好な結果を得ている。

参考論文5編の中、1)～4)はいずれも希土類元素の他、アルミニウム、ガリウム、インジウムの β -ジケトンキレート、および TBP, TOPO などの付加錯体のガスクロマトグラフィーについての研究であり、5) は亜鉛 β -ジケトン TOPO 系の溶媒抽出における協同効果についての研究である。

論文審査の結果の要旨

最近、金属キレートの昇華性を利用してガスクロマトグラフ的に金属を分離分析しようとする研究が行なわれている。希土類元素についても2,3の研究が見られるが、 β -ジケトンキレートについての系統的な研究は見られない。

申請者は希土類元素のガスクロマトグラフィーに最も望ましい配位子としての β -ジケトンを探究することを目的として、アセチルアセトンを主体として種々のアルキル置換体、含フッ素置換体21種を合成、ネオジム、カドニウム、エルビウムを希土類元素の代表として、キレートの昇華性とガスクロマトグラフ的挙動について検討した。すなわち、キレートの元素分析、赤外スペクトル、熱重量分析などの検討から、希土類元素の β -ジケトンキレートは、(a) 無水トリスキレート、(b) 塩基性キレート、(c) 水和トリスキレートの3種に分類できることを示した。これらキレートの中、一般に(a)に属するものは240°Cまでに殆んど定量的に昇華するが、(b) または (c) に属するものは大部分が400°Cまでに昇華することなく分解する。またガスクロマトグラフ的挙動においても、(a)は良好なガスクロマトグラムを与えるが、(b)、(c)は一般にガスクロマトグラムが得られない。良好なガスクロマトグラムを与えるものは、*t*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基を有する β -ジケトンである。一般に含フッ素 β -ジケトンはフッ素を含まないものよりも昇華性が高く、ガスクロマトグラフィーにより適したキレートと考えられているが、希土類元素の場合には必ずしもその通りでないこと、およびカルボニル基に対して α 位の炭素が第四級のときに最も昇華性の高いキレートが得られること、および同一配位子をもつキレートの熱的安定性、昇華性、クロマトグラフィーの溶出順序は、 $\text{Er} > \text{Gd} > \text{Md}$ で、ランタニド系列での一般的傾向に一致することを明らかにしている。これらの結果に基づき、希土類元素のガスクロマトグラフィーに有効なキレート試薬としてイソブチリルピバロイルメタンおよびトリフルオルアセチルピバロイルメタンを選び、全希土類元素およびスカンジウムにつき詳細に検討、良好な結果を得ている。

以上主論文は希土類元素の β -ジケトンキレートのガスクロマトグラフィーについての系統的な研究であって、極めて興味ある結果を与えていて、希土類元素のガスクロマトグラフ的分離分析の研究に重要な知見を加えたものとする。

参考論文1)～4)は希土類元素の他、アルミニウム、ガリウム、インジウムの β -ジケトンキレートおよび TBP, TOPO などの付加錯体のガスクロマトグラフィーの研究であり、参考論文5)は亜鉛 β -ジケトン TOPO 系の溶媒抽出に関する研究であって、いずれも興味ある知見を与えている。

以上申請者は β -ジケトンの金属キレートのガスクロマトグラフィーにつき、キレートの構造とその昇

華性，ガスクロマトグラフ的挙動との関係を詳細に検討し，有意義な研究成果を挙げており，この分野に寄与するところが大きいものとする。また主論文，参考論文を通じて豊富な知識および優れた研究能力を有することが認められる。

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。