

【 23 】

氏 名	井 上 竹 子
	いの う え たけ こ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 153 号
学位授与の日付	昭 和 44 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	Polarographic Study of Iron-Benzoylacetonate in Dimethylformamide (ジメチルホルムアミド中における鉄—ベンゾイルアセトンキレート のポーラログラフ的研究) (主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 後藤良造 教 授 重松恒信
論 文 調 査 委 員	

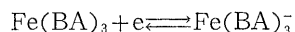
論 文 内 容 の 要 旨

第二鉄イオンは β ジケトン的一种であるベンゾイルアセトン (HBAと略記) と水に難溶性のキレートを生成する。このトリスベンゾイルアセトナト鉄キレート ($\text{Fe}(\text{BA})_3$ と略記) は非プロトン性溶媒であるジメチルホルムアミド (DMFと略記) に可溶性であり, その際多量の HBA が共存すれば長時間安定である。

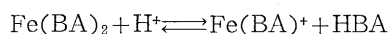
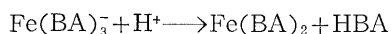
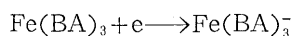
主論文において申請者は, DMF中における $\text{Fe}(\text{BA})_3$ の電極反応機構と解離平衡をポーラログラフ法を主として用い, 検討している。

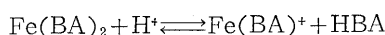
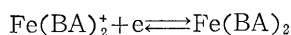
すなわち, 多量HBAの存在下において $\text{Fe}(\text{BA})_3$ は -0.62V 対飽和カロメル電極 (S.C.E. と略記) に半波電位を有する一段波を生じる。この波は波高の濃度依存性, 水銀圧との関係などから拡散律速性であることがわかり, DMF 中におけるその拡散電流定数として 2.60 という値を得ている。

半波電位は HBA の濃度に無関係に一定であることから電極反応に配位子が関与していないことがわかるが, また, 陰極電位を -0.75V 対 S.C.E. に保ったマクロ電解によってもその事が明らかにされている。従って電極反応は次式に示すような可逆-電子還元である。

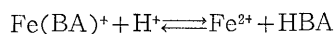
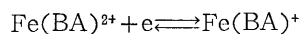


ついで, DMF 中に過塩素酸を加え $\text{Fe}(\text{BA})_3$ 波の変化をしらべている。すなわち, 酸を加えてゆくと上記の波の他に $\text{Fe}(\text{BA})_2^+$, $\text{Fe}(\text{BA})_2^{2+}$, Fe^{3+} といった波が現われる。申請者は, 溶液のpHと各波の波高との関係から $\text{pH} > 5$ では DMF 中と同様, $\text{Fe}(\text{BA})_3$ の可逆電極反応のみであるが, $5 > \text{pH} > 2.5$ の範囲では溶液中に $\text{Fe}(\text{BA})_3$ と $\text{Fe}(\text{BA})_2^+$ の 2 種のイオン種が存在し, それぞれ次式に示すような電極反応であることを明らかにしている。

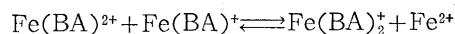




ついで更に酸性の領域、たとえば $2.5 > \text{pH} > 1$ では $\text{Fe}(\text{BA})_2^+$, $\text{Fe}(\text{BA})^{2+}$ が主として存在するようになり $1 > \text{pH}$ では $\text{Fe}(\text{BA})^{2+}$ 及び Fe^{3+} が主として共存するようになるが、それらの電極反応は上記の他、 $\text{Fe}(\text{BA})^{2+}$ については次のようになるとしている。



および、並行する副反応として、



なお、申請者は DMF 中における HBA をテトラエチルアンモニウムヒドロキシドによって滴定し、その酸解離定数として $\text{pK}_a = 13.2$ なる値を得、これを用いて鉄ベンゾイルアセトンキレートの逐次安定度定数を求め、次の値を得ている。

$$\log K_1 = 13.8, \log K_2 = 12.7, \log K_3 = 10.9$$

このような結果から、申請者はポーラログラフ法が非水溶液中における金属キレート化合物の反応、溶液内反応の機構を検討するために優れた方法であると述べている。

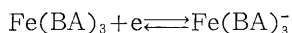
参考論文 3 編もポーラログラフ的研究であって、その 1 では錯形成剤と表面活性剤を併用して巧みにカドミウムをマスキングし、微量の亜鉛の定量に成功しており、その 2 ではその電気化学的マスキングを更に一般化して取扱っている。その 3 は過酸化水素の還元が硫酸イオンによって接触的に還元される事実を見出すと共に、これを微量硫酸イオンの定量法に応用した研究である。

論文審査の結果の要旨

従来、金属キレート化合物の電極反応は主として水溶液中で行なわれてきたが、最近各種の非水溶媒がポーラログラフ的研究に用いられるようになってきた。これによって多くの水に難溶性の金属キレート化合物の溶液内反応について検討が可能になる他、水分子に由来するプロトンの附加によって複雑化する後続反応を避けることができるからである。

申請者井上竹子は、このような見地から水に難溶性のキレートである鉄ベンゾイルアセトンキレートについてジメチルホルムアミド (DMF と略記) 中での電極反応と解離平衡をポーラログラフ法を用いて検討し、その機構を明らかにすると共に溶存イオン種の組成ならびに逐次安定度定数を求めるなど非水溶媒中におけるキレートの物性研究において優れた方法を開拓している。

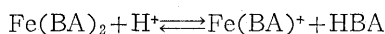
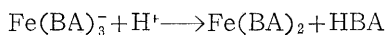
主論文では、ベンゾイルアセトン (HBA と略記) と塩化第二鉄を用いて、トリスベンゾイルアセトナト鉄 ($\text{Fe}(\text{BA})_3$ と略記) を調製精製後、これを多量の HBA 共存下において DMF に溶解し、ポーラログラフ的研究に供試している。 $\text{Fe}(\text{BA})_3$ はこの条件下においては安定であって、 -0.62V 対飽和カロメル電極に半波電位を有する一段波を生じるが、この波の波高の濃度依存性、水銀圧との関係などからこの電極反応が拡散律速であること、また定電位電解還元を行なうと連続した酸化還元波を示すことなどから、この $\text{Fe}(\text{BA})_3$ は DMF 中において次式に示すような可逆的な一電子還元であることを明らかにしている。



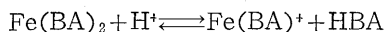
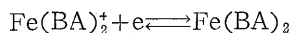
ついで、この DMF 中に過塩素酸のような強酸を加え、酸性溶液中の $\text{Fe}(\text{BA})_3$ の挙動をしらべている。すなわち、 $\text{Fe}(\text{BA})_3$ に酸を加えてゆくと酸の強さに従って幾つかの拡散律速性の波を示すようになるが、これらはいずれも溶液中に存在する各種の鉄ベンゾイルアセトンキレートの還元に対応する波であって、波高の pH による変化から $\text{pH} > 5$ では主として $\text{Fe}(\text{BA})_3$ 、 $5 > \text{pH} > 2.5$ では主として $\text{Fe}(\text{BA})_3$ と $\text{Fe}(\text{BA})_3^+$ 、 $2.5 > \text{pH} > 1$ では主として $\text{Fe}(\text{BA})_3^+$ と $\text{Fe}(\text{BA})^{2+}$ 、 $1 > \text{pH}$ では主として $\text{Fe}(\text{BA})^{2+}$ と Fe^{3+} 、であるとしている。一方、これらの各種酸性度の溶液中において定電位電解を行なった後、これをポーラログラフ的に検討し、電解を行なわないものについての結果と総合して、それらの電極反応が次のように進行するものであることを明らかにしている。

すなわち、 $\text{pH} > 5$ では電極反応は純 DMF 溶液中のものと同じ経過であって、プロトンの関与はない。

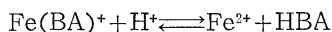
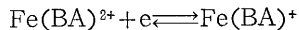
また、 $5 > \text{pH} > 2.5$ では、



および



また、 $2.5 > \text{pH} > 1$ では上記のほか、



および、 $\text{Fe}(\text{BA})^{2+} + \text{Fe}(\text{BA})^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{BA})_2^+ + \text{Fe}^{2+}$

なる機構に従う。

なお、申請者は、DMF 中における HBA の pH 滴定によって HBA の酸解離定数として $\text{pK}_a = 13.2$ なる値を得、これを用いて鉄ベンゾイルアセトンキレートの逐次安定度定数を求め、 $\log K_1 = 13.8$ 、 $\log K_2 = 12.7$ 、 $\log K_3 = 10.9$ なる値を求めている。

また、参考論文 3 編もポーラログラフ法を用いて電極反応の機構を明らかにすると共に、これを巧みに分析化学に応用したものであって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者井上竹子はポーラログラフ法および関連した電気化学的方法を用いて DMF 中における鉄ベンゾイルアセトンキレートの電極反応と解離平衡を検討し、従来の水溶液中における検討では得られなかった優れた知見を得たものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

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。