

氏 名	宮 田 晴 夫
	みや た はる お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 223 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 42 年 11 月 24 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	Spectrophotometric Studies of the Thorium Complexes of o-substituted Phenylazochromotropic Acids (オルソ置換フェニルアゾクロモトロップ酸のトリウム錯体に関する 分光光度法による研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 重 松 恒 信 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

トリウムに対する有機試薬は多数提出されているが、ネオトリン (o-アルソノベンゼンクロモトロップ酸) が第 1 にあげられるであろう。申請者は多数のアゾ系試薬を合成して金属イオンとの呈色変化を調べた結果、o, o'-ジヒドロキシアゾ化合物が最も優れており、カップリング成分としてクロモトロップ酸をもつものの多いことから、カップリング成分にクロモトロップ酸を用い、ジアゾ成分のアミノ化合物に種々の官能基を導入したアゾ化合物を合成し、トリウムとの反応について研究した。

主論文第 1 部、第 2 部では H_2R 型試薬、フェニルアゾクロモトロップ酸と o-スルホベンゼンアゾクロモトロップ酸の、第 3 部、第 4 部では H_3R 型の試薬、2-(1, 8-ジヒドロキシ-3, 6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ) フェノキシ酢酸および 2-(1, 8-ジヒドロキシ-3, 6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ) マンデル酸のナトリウム錯体について研究している。

第 1 部はこの系列の試薬の母核となる構造をもつもので、可視部の吸収極大は $510m\mu$ にあり、吸光光度法により酸解離定数を求め、 $pK_{a1}=9.30$ をあたえた。酸性でトリウムと反応、紫色錯体 (吸収極大 $565m\mu$) を生成し、錯体の組成は試薬：トリウム = 1：1であることを明らかにした。ついで錯体形成は $Th^{4+}+H_2R^{2-}\rightleftharpoons ThHR^++H^+$ に従っておけると仮定し、また $pH>3.5$, $10^{-4}\sim 10^{-5}$ モルではトリウムは主として Th^{4+} として存在し、クロモトロップ酸の第 2 段階解離は分子内水素結合をつくるため、試薬中のクロモトロップ酸の第 2 段階解離はおこらないままでトリウムと反応するとして、見かけの安定度定数 K' を求めている。 $\log K'$ と pH の関係から、トリウムが試薬の水素 1 個と置換して錯体を形成することを示し、その組成が $ThHR$ 型であるとした仮定を確かめている。

第 2 部では、硫酸イオンがトリウムに配位する傾向があることから、o-スルホベンゼンアゾクロモトロップ酸を合成し、スルホン基の作用を調べた。この試薬の吸収極大は $507m\mu$ にあり、酸解離定数は $pK_{a1}=9.76$ 、トリウム錯体の組成は 1：1 で紫色である。 $\log K'$ と pH の間には傾斜 1 の直線関係があるが、 K' 値は第 1 部の試薬より低い結果を得ている。これは予想に反してオルト位に導入したスルホン

基がかえって立体障害をおこし、トリウムの配位を妨害しているとして説明している。

第3部ではオルト位に $\text{—OCH}_2\text{COOH}$ 基を導入した2-(1,8-ジヒドロキシ-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)フェノキシ酢酸を合成(参考論文6),同様の検討をおこなっている。試薬は酸性色ピンク,酸解離定数は $\text{—OCH}_2\text{COOH}$ に対し, $\text{pK}_{\text{a}1}=2.99$,クロモトロープ酸の一つの水酸基に対し, $\text{pK}_{\text{a}2}=9.76$ で,トリウムと組成1:1の紫色錯体を形成することを示した。トリウム錯体の「見かけの安定度定数」を $\text{Th}^{4+}+\text{H}_3\text{R}^{3-}\rightleftharpoons\text{ThHR}+2\text{H}^+$ (1),および $\text{Th}^{4+}+\text{H}_3\text{R}^{3-}\rightleftharpoons\text{ThHR}+\text{H}^+$ (2)がそれぞれ成立するとして求めた。 $\text{pK}_{\text{a}1}$ が約3であることから, $\text{pH}<3$ で(1)式に, $\text{pH}>3$ で(2)式に主として従い錯体形成がおけると仮定しているが,実験結果はこの仮定の正しいことを示している。またこの錯体の K' 値から錯体の安定度が非常に大きいことを認め,フッ素の定量に応用している(参考論文8)。

第4部では,さらにトリウム錯体の安定度を大きくする目的でオルト位に —CH(OH)COOH 基を導入,2-(1,8-ジヒドロキシ-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)マンデル酸を合成,検討している。試薬の酸解離定数は $\text{pK}_{\text{a}1}=3.10$, $\text{pK}_{\text{a}2}=9.55$ で,トリウムと組成1:1の錯体を形成するが,「見かけの安定度定数」錯が最も高いことから,トリウム試薬として最も優れたものであるとした。

これら試薬は,いずれもトリウムと ThHR 型錯体を形成するが,見かけの安定度定数は H_2R 型試薬よりも H_3R 型試薬の作る錯体の方が大きいことを明らかにした。

参考論文その1~4は主論文と関連した一連の研究で,オルト置換基としてのカルボキシル基,水酸基,ニトロ基などの影響を検討している。その5~7は新しい試薬の合成法の研究であり,その8はフッ素定量へのトリウム錯体の応用についての研究である。その9~12では主として o -置換フェニルアゾクロモトロープ酸の解離定数を求めている。その13~15は各種系列の試薬を多数合成,金属の定性的な検出限界と構造との関係を考察したものである。

論文審査の結果の要旨

有機試薬の分析化学的利用は極めて広範囲にわたっているが,金属イオンと鋭敏な呈色変化を示す新しい有機試薬を得ることが,有機試薬の研究で最も重要な問題である。一般に金属との発色試薬の研究においては,純粋な試薬を合成すること,これら試薬の酸解離定数,吸収曲線の形などを知ること,金属錯体の組成,安定度,構造などを明らかにすることが必要であると考えられる。

申請者は多数のアゾ系試薬を合成し,金属イオンとの呈色変化を調べた結果,色調変化の最も優れたものは o,o' -ジヒドロキシアゾ化合物であり,カップリング成分としてはクロモトロープ酸が優れていることから,カップリング成分にクロモトロープ酸を,ジアゾ成分に種々の官能基をオルト位にもつアミノ化合物を用い,一連の o -置換フェニルアゾクロモトロープ酸を合成,トリウムとの反応を検討して,トリウム定量試薬として2-(1,8-ジヒドロキシ-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)マンデル酸が最も優れていることを示した。

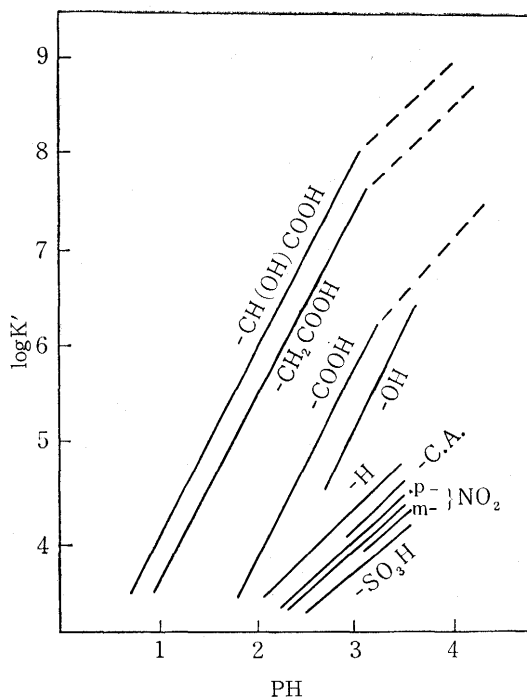
すなわち,主論文第1部ではこの系列の母核となる構造をもつ試薬,フェニルアゾクロモトロープ酸,第2部ではオルト位に $\text{—SO}_3\text{H}$ 基を,第3部では $\text{—OCH}_2\text{COOH}$ 基を,第4部では —CH(OH)COOH 基を導入した試薬について,それらの吸収曲線,吸光光度法および pH 滴定法により酸解離定数を求め,つ

いで試薬とトリウム形成する錯体の組成、見かけの安定度定数、吸収曲線などを詳細に検討している。また参考論文その1～4で試薬に共通して存在するクロモトロープ酸、およびオルト位に $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{NO}_2$ 基、を導入した試薬について検討し、オルト位の置換基の影響について考察している。これら一連の試薬のトリウム錯体の見かけの安定度定数とpHとの関係は図のようになり、2-(1,8-ジヒドロキシ-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)マンデル酸が、トリウムと見かけの安定度定数の最も高い錯体を形成し、比色試薬として最も有用であるとした。

要するに、申請者の主論文は、トリウムの比色定量試薬について組織的に研究し、きわめて有用な新しい試薬を提出したものである。

参考論文その1～4は主論文と関連した一連の研究である。その5～7は新しい試薬の合成法に関する研究であり、その8はフッ素定量への応用を研究し、その9～12はo-置換フェニルアゾクロモトロープ酸の酸解離定数を求めたものである。その13～15は各種系列の試薬を多数合成、金属の検出限界と構造との関係を考察したもので、いずれもこの方面の研究に新しい知見を加えたものである。

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。



見かけの安定度定数 K' と pH の関係