

氏 名 高 岡 和 則
たか おか かず のり
 学 位 の 種 類 理 学 博 士
 学 位 記 番 号 論 理 博 第 204 号
 学 位 授 与 の 日 付 昭 和 42 年 5 月 23 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 **Polarographic Study of Quinoline Derivatives in Dimethylformamide**

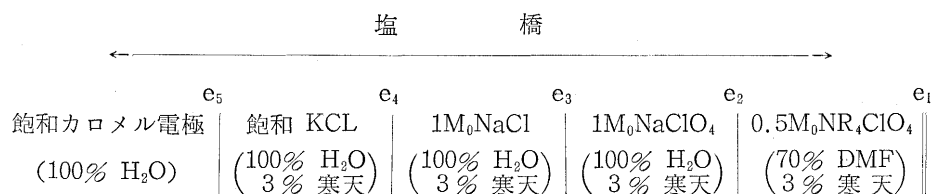
(DMF 溶媒中でのキノリン誘導体のポーラログラフ的研究)

論文調査委員 (主 査)
 教授 藤永太一郎 教授 後藤良造 教授 大杉治郎 教授 重松恒信

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は本研究において、キノリン誘導体の電極反応機構を明らかにする目的をもって、溶媒としてジメチルホルムアミド（以下 DMF と略記）を取り上げ、先ず DMF 溶液中において使用しうる参照電極を確立したのち、これを用いて5-オキシキノリン（5-HQ と略記）のポーラログラフ的挙動を検討し、その電極反応を論じている。

すなわち、主論文第1部においては次に示すような塩橋構成の参照電極を提案し、その特性を詳細に検討している。

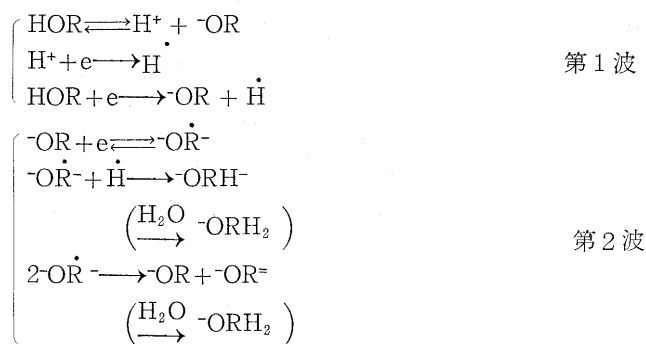


先ず寒天橋電位の経時変化を調べ、その電位が直後から次第に減少して、終には一定値に近づくことを観測し、ついで各種濃度のテトラエチルアンモニウムの DMF 溶液についての本塩橋の電位を測定して理論的に e_1 の値を計算し、その値が前記した放置後の一定値に等しくなることから、放置後のセルの電位差は寒天橋と供試液間の電位差 e_1 のみに起因することを明らかにしている。さらに、本電極の作製直後の大きな塩橋電位は主として e_2 に起因すること、また、本塩橋は予め供試液と同じ組成の液中に30分以上浸してのち使用すれば任意の DMF-水組成溶媒中において使用可能であることを観測している。従って、本電極は DMF-水系のすべての溶液のポーラログラフ的研究に普遍的に使用しうる優れた参照電極であるといえることができる。

次に、主論文第2部においては、第1部に述べた参照電極を対極に用いるポーラログラフ法によって、DMF ならびに DMF-水混合溶媒中における 5-HQ の還元機構を研究している。すなわち、先の研究

において、キノリンのポーログラムは DMF—水系溶媒全範囲に亘って2電子還元波を示し、それがピリジン核の還元に対応すること、また、8—オキシキノリン (8—HQ と略記は)2電子還元波であるにも拘らず、その第1波はピリジン核の還元に対応しないことをみている (参考論文その1) ののであるが、本研究においてはこの特異的な挙動を説明するために 8—HQ のように分子内において、酸素—窒素間に水素結合の考えられない 5—HQ をとりあげて検討したものである。

DMF 中の 5—HQ のポーログラムは-1.8Vと-2.6V付近に現われる等波高の2波からなり、少量の水を添加すると、第1波は不変のままで第2波が正電位に移行し、5%含水溶液中では第1波と第2波は重複するようになる。さらに、水を増加すると、第1波より正電位に新たに波が生じるようになるが、波高を解析すれば 5—HQ の還元電子数は常に2であることをみている。さらにまた、ポーログラフ波に及ぼす NR_4OH の効果を検討し、これが 5—HQ の第1波を減少させるが、全波高ならびに半波電位には影響を及ぼさないことを観察しており、それらの事実から、DMF 中における 5—HQ の還元機構は次式に示すようなものであることを明らかにしている。



すなわち、第1波はキノリノール (HOR) から解離したプロトンおよび未解離のプロトンの還元であり、第2波はキノリノレート・アニオン ($\cdot\text{OR}$) のピリジン核の還元に対応する。しかし第2波で生じたキノリノレート・アニオンラジカル ($\cdot\text{OR}^-$) は先に生じた水素原子と電極表面上で直ちに結合してキノリニウムアニオン (ORH^-) を生じ、最終的にジヒドロキノリノレートアニオン ($\cdot\text{ORH}_2$) を形成するものであるとしている。申請者は DMF 中における 5—HQ の吸収スペクトルを検討して上記の機構を確認すると共に、さらに、水ならびに過塩素酸の添加に基づくポーログラムの変化を解析して、夫々の電極反応機構をも明らかにしている。

なお、参考論文その1は、DMF 中におけるキノリンおよび 8—HQ の還元機構を研究したものであって、主論文と密接に関連したものである。参考論文その2は、水溶液中における過マンガン酸イオンの還元機構の研究、その3～5は、カラム吸着クロマトグラフィーの定量化の研究、その6は、芦原温泉の地球化学的研究、その7は、ニトロトルイジンのアセチル誘導体に関する研究、その8は、トリニトロトルエンの比色定量の研究である。

論文審査の結果の要旨

有機化合物の電解還元の研究は従来、主として水溶液中において行なわれてきたが、水はプロトン供与

体であるがために還元生成体は直ちにプロトン付加反応をおこし、その為に反応機構が複雑となって解析が多くの場合困難であった。

申請者はキノリンおよびその誘導体の電極反応を明らかにする目的をもって、主論文において 5-オキシキノリン (5-HQ と略記) を取り上げ、そのジメチルホルムアミド (DMF と略記) 中におけるポーラログラム的挙動を精細に検討したものである。

主論文第 1 部においては、DMF 中におけるポーラログラムの電位を、一定の参照電極電位に対する値として測定するために、水溶液の飽和カロメル電極に対し、多層の寒天塩橋を用いて供試 DMF (又は DMF-水) 溶液と連ねる方法を提案している。この塩橋付カロメル電極について詳細な実験的検討を行なうと共に、理論的な考察を併せて行なった結果、これが溶媒の組成に関係なく電位の変動が $\pm 3\text{mV}$ 以内であり、供試液中に水や塩素イオンの混入しない優れた特性の電極であることを明らかにしている。この参照電極は本研究に止まらず、広く非水溶媒中の電解酸化還元に一般的に使用されるものと思われる。

主論文第 2 部においては、上記参照電極を対極として用いるポーラログラム法によって、DMF ならびに DMF-水混合溶媒中における 5-HQ の還元機構の研究を行なっている。本研究は先に申請者が行なったキノリンおよび 8-ヒドロオキシキノリン (8-HQ と略記) の還元機構に関する研究と一連の関係にあるものであって、いずれの場合も DMF 中において 2 電子還元波を示すのであるが、キノリンの還元波は明らかにピリジン核の還元に基づくのに対して、8-HQ の還元波は核の還元に対応しなかった。本研究ではこの相違性の本質を解明しようとしたものであって、8-HQ のように分子内水素結合の考えられない 5-HQ を取り上げたものである。

DMF および DMF-水溶媒中において 5-HQ もそれぞれ 1 電子還元波の 2 波からなるのであるが、申請者は DMF 中の 5-HQ の還元波に及ぼす水や過塩素酸のようなプロトン供与体の効果、また水酸化テトラエチルアンモニウムのようなプロトン受容体の効果を、詳細かつ系統的に検討すると共に、それに基づいて理論的な解析を行なったものである。

その結果、例えば DMF 中における 5-HQ の電解還元第 1 波はキノリノール (HOR) から解離したプロトンまたは、未解離のプロトンの還元に基づくものであり、第 2 波はキノリノレート・アニオン (^-OR) のピリジン核の還元に対応することを明らかにしている。なお、その際生じたキノリノレート・アニオンラジカル ($^-\text{OR}^\cdot$) はさらに第 1 波で生じた水素原子と直ちに反応してキノリニウムアニオン ($^-\text{ORH}^+$) を生じ、最終的にはジヒドロキノリレートアニオン ($^-\text{ORH}_2$) を形成することも明らかにしている。さらに、DMF 中における 5-HQ の吸収スペクトルによる研究も併せて行ない、反応の中間生成物の確認を行なうと共に、DMF に水や過塩素酸が添加された場合の反応についてもその機構を確立している。このように本研究はキノリン誘導体について、従来推察の域を出なかったその電解還元の基本反応を明らかにしたものであるといえることができる優れた業績である。

参考論文 8 編中、その 1 は、主論文の研究に密接に関連した、キノリンの電解還元機構に関する研究であり、その 2 ないしその 8 は、いずれも分析化学に関連した研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者高岡和則は非水溶媒として DMF を用い、従来その電極反応機構の明らかでなかつ

た 5-HQ について、詳細なポーラログラフ的研究を行ない、その電解還元機構を確立したものであって、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があるものと認める。