

氏 名 越 村 英 雄
学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 論 理 博 第 600 号

学位授与の日付 昭 和 53 年 3 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 **Effect of substituents on the distributions of metal chelates**

(金属キレートの分配に及ぼす置換基効果)

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

申請者の論文は、金属キレート溶媒抽出における試薬の置換基効果を検討したものである。すなわちアルキル置換 β -ジケトンキレートをキレート試薬とし、その銅及び鉄キレートを用いて、実測したモル容及び溶解度パラメータを用いて正則溶液論に基づいて計算した分配定数と直接測定した分配定数の比較を試み、置換基効果を解明している。

主論文Ⅰでは、アルキル基の異なる9種の β -ジケトンとその銅キレートを合成、これらキレートの溶解度と分配定数との関係を検討し、その間に直接関係があり溶解度の大きい程分配定数も大きくなることを見出した。また銅キレートの融点、融解熱の測定値と溶解度から正則溶液論に基づき溶解度のパラメータを求め、また銅キレートを含む有機溶媒の比重からモル容を計算している。 β -ジケトンと銅キレートのモル容ならびに溶解度パラメータと付加炭素数との関係を実験式で表わし、分配定数を付加炭素数の関数として示した。キレート試薬及び銅キレートの分配定数は付加炭素数の増加に従い増大し、その関係は双曲線で示されることを明らかにした。主論文Ⅱでは、同様に鉄キレートを合成、銅キレートを基準として溶解度パラメータを求め、また鉄キレートのモル容を求め銅の約1.5倍とした。同一試薬では鉄及び銅キレートの溶解度パラメータはほぼ等しいこと、及びこれら金属キレートのモル容の比は付加炭素数の比とほぼ等しいことを明らかにして、鉄キレートの分配定数が銅のそれより大きい実測結果を説明した。またモル容と溶解度パラメータの値から得た分配定数は実測値と差が認められるが、これを水溶液中で銅キレートに比し鉄キレートの分配に水分子の影響が大きいことを示すものと考えた。

主論文Ⅲ、Ⅳでは、種々の有機溶媒を混合することにより任意の極性をもつ溶媒が得られることから n -ヘプタンとベンゼンの混合溶媒におけるアセチルアセトン及び長鎖アルキル基の異なる7種の β -ジケトン銅キレートの溶解度と分配定数を測定し、その結果を正則溶液論により計算した結果と比較した。アセチルアセトンキレートでは両者により一致が見られるが、キレートの長鎖が大きくなる程 n -ヘ

ブタンに対する溶解度の実測値が計算値より大きくなり、ベンゼンに対する溶解度は逆に減少することを見出した。この実測値と計算値の差は、溶質のモル容及び溶解度パラメータに依存し、正則溶液論に基づく溶解度の式に補正項を加えることによって、溶解度をより正確に予測できることを示した。混合溶媒においても金属キレートの溶解度と分配定数が正則溶液論で説明できることを明らかにした。

参考論文11編は主論文と関連した金属キレート抽出における置換基効果に関する研究、及び吸光光度法を主とした分析化学的研究である。

論文審査の結果の要旨

溶媒抽出は分離分析に広く利用され、その化学量論的取扱いに関する研究は極めて多い。溶媒抽出の基本的な問題の一つである溶媒効果を考察する一つの考え方として正則溶液論が導入されたが、試薬及び金属キレートの分配に及ぼす溶媒効果ばかりでなく、溶質の分配定数に及ぼす置換基効果、試薬とキレートの分配定数の関係も考察することができる。正則溶液論によると、同一官能基をもつ化合物のモル容が大きくなると分配定数も増大すると考えられるが、置換基の炭素数とその化合物のモル容及び溶解度パラメータの関係の検討は不十分であり、特に金属キレートの付加炭素数とモル容及び溶解度パラメータとの関係を検討したものは少ない。

申請者は、アルキル置換 β -ジケトンキレートを試薬として、その銅及び鉄キレートのモル容及び溶解度パラメータを直接求めることに重点をおき、金属キレート及び試薬の分配定数の測定値と正則溶液論に基づく計算値を比較することにより置換基効果を検討して、多くの興味ある結果を得ている。

すなわち、主論文Ⅰ及びⅡで、アルキル基の異なる9種の β -ジケトンとその銅及び鉄キレートを合成、金属キレートと分配定数との関係を検討し、 β -ジケトンの付加炭素数とそのモル容に比例関係が認められ、また炭素数の増加は溶解度パラメータを減少させ、溶解度パラメータと付加炭素数の逆数との間に直線関係の成立つことを見出した。その結果、試薬及びキレートの分配定数は付加炭素数の増加と共に増大し、その間に双曲線で示される関係のあることを明らかにした。また同じキレート試薬による銅キレートと鉄キレートの溶解パラメータはほぼ同じ値を示すことを示し、同一試薬、溶媒を用いたときの銅キレートと鉄キレートの分配定数の差を説明している。

さらに、主論文Ⅲ及びⅣにおいて、n-ヘプタン-ベンゼン混合溶媒における β -ジケトン銅キレートの分配について検討し、混合溶媒においても金属キレートの溶解度と分配定数が正則溶液論で説明されることを明らかにした。

以上申請者の論文は、溶媒抽出における置換基効果について重要な多くの興味ある知見を与えたもので、分離分析化学の発展に寄与するところが少なくない。また参考論文は、主論文に関連したもの及び吸光光度分析法の研究で、いずれも興味ある結果を与えている。主論文、参考論文を通じて、申請者は関連する分野に広い知識と優れた研究能力をもつことが認められる。

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。