

Title	1, 2-ジケトンモノオキシムの鉄 (II) 錯体およびその誘導体の合成と性質
Author(s)	増田, 勲
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28687
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	増 <small>ます</small> 田 <small>だ</small> 勲 <small>いさお</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 445 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 20 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	1, 2-ジケトンモノオキシムの鉄(Ⅱ)錯体 およびその誘導体の合成と性質
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教授 音在 清輝 教授 広田 鋼蔵 教授 桐山 良一 教授 関 集三 助教授 新村 陽一

論 文 内 容 の 要 旨

1, 2-ジケトンモノオキシム類と第一鉄塩とから生成する錯体, ならびにこれら錯体に有機塩基を作用させて生成する新しい錯体について, 次に示すように, それらの合成単離の方法および組成を明らかにし, 分光化学的性質その他についての考察から, これら錯体の化学構造を定めた。

第一章においては, 弱アルカリ性水溶液中で各種の 1, 2-ジケトンモノオキシムと第 1 鉄塩とから, 青色錯体を合成単離し, これら錯体がビスー (1, 2-ジケトンモノオキシマト)・ジアコ・鉄(Ⅱ)なる 6 配位鉄錯体であることを決定した。また吸収スペクトルその他の性質から, 錯体の構造を明らかにした。

第二章においては, 上記錯体中の 2 分子の配位水がピリジンで置換された, ビスー (1, 2-ジケトンモノオキシマト)・ジピリジン・鉄(Ⅱ)を新しく合成単離した。またこれらの吸収スペクトルについての考察から, キレート剤の構造変化と分光化学的性質との関係について, 新しい知見をえた。

第三章においては, 上記のピリジンの代りに各種の有機塩基の配位した 1, 2-ジケトンモノオキシムの鉄(Ⅱ)錯体について, それらの可視部吸収帯の位置と塩基の種類との関係を明らかにした。

第四章, 第五章においては, ジケトンモノオキシムの鉄(Ⅱ)錯体を, エチレンジアミン, メチルアミンなどのアミンと反応させると, 縮合塩基が配位した新しい鉄(Ⅱ)錯体が生成することを明らかにした。それらの組成ならびに性質の研究から, これら錯体の化学構造を定めた。またこれらの結果より, 錯体構造についての新しい知見をえた。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

本論文は, 分析化学的に有名な呈色反応である“Iron blue reaction”について研究したものである。内

容は5章から成り、まず第1章では各種の1,2-ジケトンモノオキシムから生成する“Iron blue”を単離し、それらがビスー(1,2-ジケトンモノオキシマト)・ジアコ鉄(II)の組成をもつ六配位錯体であることを明らかにした。第2章では、ピリジン共存下に生成する明青色錯体が、上記ジアコ錯体の2分子の配位水をピリジンで置換した錯体であることを決定した。またこれらの共有結合型キレート環を含む鉄(II)錯体の可視部吸収帯とキレート配位子の構造との関係について興味ある知見が得られている。第3章では、ピリジンの代りに種々の有機塩基を配位した錯体について研究し、可視部吸収帯におよぼす配位有機塩基の作用について論じている。第4章では、第一級アミン溶液中で生成する明青色錯体が徐々に赤紫色錯塩に変化することを見出し、これらが、1,2-ジケトンモノオキシムとアミンとの縮合したシッフ塩基を含む鉄(II)錯体であることを明らかにした。エチレンジアミンから誘導されたものについては第4章において、メチルアミンから誘導されたものについては第5章において、それぞれ組成、化学構造が決定された。結論として、本論文は従来本質の不明であった“Iron blue”を究明し併せて多数の新錯化合物を合成したものであって、分析化学ならびに錯塩化学に寄与する所が大きい。なお参考論文としてペンタシアノ鉄(II)錯塩の吸収スペクトルに関するものなど8篇が添えられている。

以上本論文は博士学位論文として十分の価値を有するものと認められる。