

Title	有機試薬に関する研究
Author(s)	田中, 稔
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30139
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

【13】

氏名・(本籍)	田	中	稔
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	1976	号
学位授与の日付	昭和45年3月30日		
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	有機試薬に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 新良宏一郎		
	(副査) 教授 大河原六郎 教授 田中 敏夫 教授 戸倉仁一郎		
	教授 小森 三郎 教授 三川 礼 教授 吉川 彰一		
	教授 田村 英雄 教授 塩川 二郎		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、金属イオンと反応してその定性または定量のために用いられる代表的な有機試薬であり、錯体化学および合成化学的にも興味深い β -ジケトンと1, 2-ジケトンジオキシムについて研究を行ない次の三項目につきみるべき成果を得た。

- 1) β -ジケトン (1, 3-ジケトン) の1-と3-置換基を変化させて、有機試薬の最近の新しい応用法として注目されている金属錯体のガスクロマトグラフィーに適する熱安定性の高い、揮発性に富んだ錯体を与える β -ジケトンの開発を試みた。その結果、トリフルオロアセチルピバロイルメタンは合成が簡単で希土類イオンをも溶出させることができ、従来知られているものより優れた配位子として、金属イオンの分離・分析に価値あることを認めた。
- 2) 有機試薬としての開発がほとんど行なわれていない3-置換-2, 4-ペンタンジオンに着目し、利用の基礎的な知見を得ることを目的として置換基の効果を検討した。電子効果および立体的かさ高さの異なる種々の基を導入し、NMR スペクトルでケト-エノール平衡を検討した。置換基が空間的にかさ高くなりメチル基との立体障害が生じると錯体生成に不可欠なシスエノール体が存在できなくなり、有機試薬としての価値がなくなることを認めた。また、置換基の電子効果が互変異性体の存在量とシスエノール体の分子内水素結合強度に大きく影響を与えることも認めた。さらに、銅錯体の安定性にも置換基の電子効果が影響し、置換基の電子吸引性が強いほど安定性が低下することをポーラログラムとIR スペクトルとから明らかにした。
- 3) 構造異性体 (α, β および r) の混合物として存在する場合が多く、従来混合物のまま分析用試薬として使用されている1, 2-ジケトンジオキシム類について、異性体の存在割合を簡単に知る方法としてNMR スペクトルによる方法を開発した。これらの異性体は金属イオン

に対する反応性や結合様式が異なるために、存在割合を知ることは有機試薬の純度の検定に大きな意義をもつ。NMR 測定のための溶媒として水素結合のアクセプターとして働く性質の強いジメチルスルホキシドやヘキサメチルホスホラストリアミドを用い、NMR スペクトルの測定により異性体の同時定量が簡単に行なうことを認めた。

論文の審査結果の要旨

本論文は代表的な金属分析用試薬である β -ジケトンおよび 1, 2-ジケトンジオキシム類について、その化学構造と金属分析化学に用いられる種々の手法との関連性を追求したものである。その成果として希土類元素をも含めた重金属元素のキレート化剤として新しい β -ジケトン：トリフルオロアセチルピバロイルメタンを開発し、金属元素のガスクロマトグラフィーによる定性定量分析への道を開いたことは大きな意義がある。

また、種々の β -ジケトン類についてキレート生成能を支配するケト-エノール平衡関係について検討し、これを電子効果と立体効果でたくみに説明し、有機試薬としての性質を予知できる道を開いた。

さらに従来全くかえりみられなかった 1, 2-ジケトンジオキシムの構造異性体の迅速な分析法を確立した。

これらの β -ジケトンおよび 1, 2-ジケトンジオキシム類は金属分析に利用されるばかりでなく、金属キレート触媒として有機合成化学工業にも広く利用されており、その化学構造と諸物性の関係の追求によって得られた成果は今後の工業的応用に対しても多くの示唆を与えるものと考えられる。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。