



Title	ジチオカルバミン酸塩類の反応性と分析に関する研究
Author(s)	鐵見, 雅弘
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35507
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	てつ 鐵	み 見	ただ 雅	ひろ 弘
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7 4 1 1	号	
学位授与の日付	昭 和 61 年 7 月 30 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	ジチオカルバミン酸塩類の反応性と分析に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教 授	庄野 利之		
	教 授	舩林 成和	教 授	塩川 二郎
	教 授	小泉 光恵	教 授	高椋 節夫

論 文 内 容 の 要 旨

ジチオカルバミン酸塩は多種類の金属イオンと反応として水に難溶性の沈殿を生成し、その沈殿がある種の有機溶媒に溶解するので、金属イオンの分析試薬、抽出分離試剤として用いられ、また農業およびゴム加硫促進剤などに広く利用されている。本論文はジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウムやその類縁化合物であるテトラアルキルチウラムスルフィド類の反応性を解明し、またアルキル基の異った数種のジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウム混合物の同時分析法を開発せんとしたもので、内容は緒論、本文 4 章および結論からなり緒論ではこの研究分野の概要を述べ本研究の目的を記述している。

第 1 章では、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を利用し、アルキル基の異なるジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウム (R_2NCS_2Na) 混合系の分離分析法について検討を加え、親水性の多孔性ポリマー、 C_{11} 、 C_8 および C_{18} 結合シリカおよびイオン交換基結合シリカカラムなどを利用した場合の最適分離条件を求めている。その結果、 C_8 結合シリカカラムを使用するイオン対クロマトグラフ法が R_2NCS_2Na の実用分析法として最も優れていることを見出している。

第 2 章では、細管式等速電気泳動法を用いる R_2NCS_2Na の分離・分析条件、とくに電解液の組合せについて検討を加え、アルキル基の種類が泳動に及ぼす影響を議論し、分析条件を確立している。

第 3 章では、気相および液相中の R_2NCS_2Na と金属との反応性について検討を加えている。すなわちマススペクトロメトリーおよびガスクロマトグラフィーを利用して比較的気化性の大きい R_2NCS_2Na が固体の金属と直接反応することを見出している。一方、クロロホルムのような有機溶媒中では銅、ニッケル等の金属粉は R_2NCS_2Na と速かに反応することを見出し、有機溶媒の種類、 R_2NCS_2Na のアルキル基の影響について検討を加えている。その結果、 R_2NCS_2Na の反応性はアルキル基(R)が大きくなる

に従って増大することを認め、この反応性を黄銅および白銅中の銅の定量分析に応用し良好な結果をえている。一方、 R_2NCS_2Na の類縁化合物であるテトラアルキルチウラムジスルフィドはクロロホルム中、水銀ランプ光の照射によって銅と反応することを認めており、この反応を利用する銅粉、酸化銅、水酸化第二銅および塩基性炭酸銅などの銅化合物中の銅含量の定量分析法を完成している。

第4章では、 R_2NCS_2Na のポーラログラムの半波電位を求め、それらの半波電位と対応するジアルキルジチオカルバミン酸のpKa値との関係を議論している。

結論では本研究でえられた知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、ジアルキルジチオカルバミン酸塩類とその類縁化合物であるテトラアルキルチウラムスルフィド類の反応性を詳細に検討し、その結果を銅合金および銅化合物中の銅含量の分析法として発展させたもので、その成果を要約すると次の通りである。

- ① C_{18} 結合シリカカラムを使用するイオン対液体クロマトグラフ法によってジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウム混合物を分離分析する最適条件を確立している。
- ② 細管式等速電気泳動法によるジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウム混合物の分析条件を確立している。
- ③ ジチオカルバミン酸ナトリウムおよびその類縁化合物であるチウラムジスルフィドは気相および液相において金属粉と直接反応して相当する錯体を与えることを認め、この反応を銅合金および銅化合物中の銅含量の定量法として完成させている。

以上のように種々の機器分析法を利用して明らかにされたジアルキルジチオカルバミン酸塩類の反応性と分析法に関する本論文の重要な知見は分析化学に関する学術および応用の両面において貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。