

氏名	川嶋宗継
	かわしまむねつぐ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第445号
学位授与の日付	昭和52年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	テクネチウムの分析化学的研究

論文調査委員 (主査) 教授 藤永太一郎 教授 重松恒信 教授 波多野博行

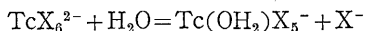
論文内容の要旨

テクネチウムはマンガンやレニウムと同族であり、+7価から-1価までのすべての原子価をとる事が知られている。従来分離や定量には+7価が多く用いられ、より低い原子価状態についての研究は比較的少なかった。

申請者川嶋宗継は低原子価状態のテクネチウムとしてジチオール錯体およびヘキサハロゲノテクネチウム錯体を選び、定量法を研究すると共に、錯体の化学的性質について類縁金属との比較検討を行ったものである。

すなわち、第1章においてはテクネチウムがジチオールと反応して生成する2種類の錯体について生成条件を検討し、いわゆるグリーン錯体は非常に限られた条件でしか完全生成しないが、レッド錯体は硫酸濃度、ジチオール量とも広範囲にわたって生成する事を明らかにすると共に、この後者の錯形成を利用する新しい吸光光度法を確立している。一方テクネチウムの両錯体の組成および構造について詳細な検討を行い、グリーン錯体が $Tc(tdt)_3$ という組成、またレッド錯体が $Tc_4(tdt)_{10}$ の組成をもつポリマーであることを明らかにしている。(こゝでジチオールを H_2tdt とあらわす)。申請者はこれらの組成や構造の研究において、ポーログラフイー、ESR あるいは近紫外と可視部の吸収スペクトルの解析を行っており、特に $Tc(tdt)_3$ は $Re(tdt)_3$ との類似性から考えて、三角柱構造をとると結論している。

第2章においては、ヘキサハロゲノテクネチウム(IV)錯体 TcX_6^{2-} ($X=Cl, Br$) のアコ化反応についての研究成果が述べられている。すなわち



の式で示される第一段のアコ化反応を特に詳細に検討し、反応速度定数、平衡定数および活性化エネルギーを決定し、その際速度定数に対する水素イオンとアルカリ金属イオンの強い影響を観測している。速度論的研究は吸収スペクトルの変化を追跡することによって行い、次のような知見を得ている。ハロゲンイオンが3M以上という高濃度であればスペクトルは等吸収点をもって変化し一定時間後平衡に達するが、

3 M以下では等吸収点がみられず、アコ化反応はさらに進行し平衡に達しない。 TcX_6^{2-} の見かけのアコ化反応速度は錯体に関して一次であり、ハロゲンイオン、水素イオン濃度およびイオン強度に依存する。見かけのアコ化反応速度定数が水素イオン濃度と比例する事から水素イオンが触媒効果を示すこと、またアルカリ金属イオンの濃度を増すと水素イオンの減少による効果以上に速度定数が減少するがこれは溶質の活量が減少することおよび錯体とアルカリ金属イオンとの間のイオン対生成によるものであることなどを推論している。なお各種濃度温度における吸収スペクトルの解析によって、 TcCl_6^{2-} のアコ化反応およびアネーション反応の速度定数は $15^{-5} \sim 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ のオーダーであり、活性化エネルギーはそれぞれ $32.6 \pm 2.6 \text{Kcal/mol}$ $30.7 \pm 2.3 \text{Kcal/mol}$ であること、 TcBr_6^{2-} においては速度定数は $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ のオーダーであり、活性化エネルギーはアコ化反応について $28.7 \pm 1.4 \text{Kcal/mol}$ 、アネーション反応について $23.7 \pm 1.1 \text{Kcal/mol}$ であることを示している。

参考論文 その1はヒ素、アンチモンの水酸化鉄および水酸化アルミニウムへの共同沈殿を基礎的に検討し、海洋化学的考察を行ったものであり、その2, 3, 4はビワ湖水の栄養塩についての湖沼化学的研究、その5はビワ湖の堆積物中の諸元素を放射活性化法により定量し、それらの相関について考察した研究である。

論文審査の結果の要旨

43番元素であるテクネチウムは天然に見出されず人工的に合成された元素であるから研究の歴史も浅く、研究報告は多いとはいえない。テクネチウムはマンガンと同族であるので+7価から-1価までの全ての原子価をとり得る事が知られているが、主として+7価の TcO_4^- について分離定量が検討されてきており、低原子価のテクネチウムについての分析化学的研究はとくに少ない。

申請者 川嶋宗継は低原子価状態のテクネチウムとして、トルエンジチオール（以下単にジチオール又は H_2tdt と略記）錯体とヘキサハロゲノテクネチウム錯体を選び、定量法を確立するとともに化学的性質についてレニウムやモリブデンと比較することによって新しい優れた知見を得ている。

すなわち、先ずテクネチウムとジチオールの反応によって、モリブデンやレニウムと同様に2種類の錯体が生じる事を明らかにすると共に、これまでにテクネチウムの定量に使われた事のあるいわゆるグリーン錯体の方が生成条件がより限られている上にスペクトル変化も大きいので、完全生成領域が広く溶媒効果も受け難いレッド錯体を利用するテクネチウムの新しい吸光光度法を確立している。また両錯体について分子量の測定、元素分析、抽出溶媒によるスペクトル変化などの解析によってグリーン錯体はトリストルエン-3, 4-ジチオレートテクネチウム $\text{Tc}(\text{tdt})_3$ であり、レッド錯体は $\text{Tc}_4(\text{tdt})_9$ 、あるいは $\text{Tc}_4(\text{tdt})_{10}$ の組成をもつポリマーであることを明らかにしている。またレッド錯体についてはボルタンメトリ、ESR、吸収スペクトルといった各種の解析法を併用して、それが特徴的な三角柱構造をとる事も示している。

次に+4価のテクネチウムのハロゲン錯体のアコ化反応を種々条件下の吸収スペクトルの追跡によって解析している。すなわち、ハロゲンイオンの濃度が3M以上であれば第一段のアコ化反応に止まり平衡に達すること、その反応速度は錯体に関して一次であり、水素イオンは触媒効果を示すこと、アルカリ金

属イオン錯体とイオン対生成するなどにより見かけの速度定数を減少させる事などを観察すると共に、クロロ錯体、ブロモ錯体について、その速度定数、活性化エネルギーを実測し、この反応の機構を明らかにしている。

要するに申請者川嶋宗継は低原子価のテクネチウム錯体について、各種の分析化学的方法を駆使して、定量法を確立すると共にその化学的性質を明らかにしたものであって、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あるものと認める。