

【 24 】

氏 名	村 井 重 夫
	むら い しげ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 336 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 7 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	<b>配位子をキャリアーとする金属キレートのガスクロマトグラフィーの研究</b>

論文調査委員 (主 査)  
 教 授 藤永太一郎 教 授 重松恒信 教 授 大杉治郎

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は、村井重夫の主論文は無機化合物の分離を目的とするガスクロマトグラフィーの研究である。従来  $\beta$ -ジケトン類がつくる金属キレートが比較的沸点が低く熱安宅性がよい為に、各種の誘導体について、ガスクロマトグラフ的検討が行なわれてきた。しかし、単に試薬の開発によって、多くの金属のクロマトグラフ的分離を定量的に行なわせるという試みは十分な成功をおさめていない。

主論文の研究では試薬としては比較的簡単なジケトンであるトリフルオロアセチルアセトン (H-TFA と略記) を主として用い、それがトリウム (4 価), ウラン (4 価), コバルト (2 価) と作るキレートのガスクロマトグラフによる分離分析を試みているのであるが、その際、キャリアーガスである不活性なヘリウムに、一定濃度の H-TFA を気化して混在させる事によって金属キレートの熱分解を抑止する方法を検討したものである。この研究においては、合成した上記キレートについて予じめ熱分析を行ない、カラム温度を定めると共に、キャリアーガス中の H-TFA 量についても種々基礎的な検討を行なっている。その結果、本法によれば常法のヘリウムのみをキャリアーとする場合に比較して(1)遙かに良好な定量性が得られる、(2)固定相液体として極性の強いものを用いる場合に、より高いカラム温度を用いて定量的溶出が得られる、またその場合(3)カラム温度が高い程 H-TFA 蒸気の液相中への分配係数が大きくなる、などの知見を得ている。

また、金属キレートが常法の場合、分離管内で徐々に分解するが、配位子蒸気を添加した場合には、その分解が抑制される事を示すために、金属キレートの分解、生成が液相中でのみおこると仮定し、その平衡定数と金属キレートと配位子の気液相間の分配係数を適当に設定してコンピューターによるシミュレーションを行ない、得られた結果が上述の事実をよく説明する事を示している。

なお、この間に本研究のために必要な定濃度に配位子を含ませるための温度制御した気化器を製作し、満足すべき精度の得られる装置を組立てており、これによってウランのキレートとトリウムのキレートを定量的に分離している。また、従来溶離しないとされていたコバルトのキレートについても、極性の強い

ポリエチレングリコール #20000を使い、200°C以上という温度下で、この H-TFA 添加したキャリアーを流す方法によって定量的な溶離に成功している。

参考論文5編のうちその1)はセレン、その4)、その5)はクロムの共同沈殿の挙動に関する研究であり、その3)、5)はそれらの結果を海洋化学の研究に応用したものである。また、その2)はガスクロマトグラフィーの新しい固定相に関する分析化学的研究である。

### 論文審査の結果の要旨

多くの無機化合物は沸点が高く、高温で気体になると熱的に不安定であるために、ガスクロマトグラフによる分離定量法は有機化合物における程は応用されていない。最近、 $\beta$ -ジケトン類が作る金属キレートが気化性、熱安定性において比較的優れている事が知られるに及んでガスクロマトグラフィーによる金属の分離と分析法が報告されるようになったが、未だ  $\beta$ -ジケトンの各種誘導体についての比較研究に止まっていて、十分満足な成果が得られているとはいえない。

申請者、村井重夫は、ガスクロマトグラフによる金属キレートの溶離において、キレート試薬の構造よりはむしろ、金属キレートのカラム中における分配と溶離の過程において分解がおこる事に問題があるものと考え、キャリアーガスとして配位子であるキレート剤をヘリウムのような不活性気体に混じて流す方法を開発し、極めて優れた成果を得たものである。

すなわち、主論文においては、トリウム(4価)、コバルト(2価)などとトリフルオロアセチルアセトン(H-TFA 略記)の作るキレートについて、ガスクロマトグラフによる分離の条件を検討しているが、その際単にヘリウムのような不活性気体のみをキャリアーとして流すと全く溶離しないか或いは不完全にしか溶離しないにも拘らず、一定の割合に H-TFA を混じたヘリウムをキャリアーガスとして用いると、ガスクロマトグラフの溶離曲線が著るしく改善せられ、最適の条件下ではいずれも定量的に溶離されるという事を示している。なおこの目的のために申請者は、温度制御した配位子蒸気発生用の気化器を設計し、任意に定比率の混和ガスが得られる満足すべき装置を完成している。また別に合成した上記の各種キレートについて熱分析を行ない、保持すべきカラム温度についての知見を得ると共に、上記装置を用いて種々濃度の H-TFA を含むキャリアーガスによる溶離の挙動を検討するなどして最適のガスクロマトグラフ分離定量の条件を確立している。

従来、金属キレートのガスクロマトグラフィーについては、その研究の主力が熱安定性の優れたキレート生成試薬を見出す事に注がれ、過剰試薬の気流中で分配を行なう試みはなされていないので、今回の申請者の成果に比肩するような成果は他に報告がない。

申請者はさらにこのような常法によるカラム中の熱分解反応および本法におけるその抑制の効果を、適当な解離定数と分配係数においてコンピューターによるシミュレーションを行ない、両法における実験結果を定量的に考察しているが、その結果も本法の基礎をよく裏付けており、優れた知見であるという事ができる。

参考論文5編のうち4編は共同沈殿分離、1編はガスクロマトグラフィーの研究であって、何れも異相間分配に関する研究として貴重な知見を得ている。

以上、申請者は配位子をキャリアとする新しいガスクロマトグラフ法を開発し、ウラン、トリウムなどの分離を可能にすると共に、この新しい方法についてその基礎的な理論と方法論を明らかにしたものであって、この方面の研究に寄与するところが大きい。また主論文、参考論文に示された広い学識と併せて、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。