

氏 名	堀 智 孝 ほり とも たか
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 479 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 52 年 9 月 24 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	Formation of Colourless Molybdate Complexes of Phosphorus Compounds in Aqueous Solution (水溶液中におけるリン化合物の無色モリブデン錯体の生成に関する研究)

論文調査委員	(主査) 教 授 藤永太郎	教 授 重松恒信	教 授 波多野博行
--------	------------------	----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

リン酸やヒ酸などの陰イオンは酸性溶液中でモリブデン酸と反応して $[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{n-8}$ という組成の黄色錯体を主として生成する(ここでリンやヒ素を X で表わす)。従って、この錯体生成を利用してリン酸などの分離や定量を行なうことが通常行なわれているが、この錯体の生成条件は複雑である上に試薬のモリブデン酸の光吸収のために解析がむづかしく、分析法は経験的にきめられてきたため統一的な見解が得られていない現状である。

申請者、堀智孝は主論文において、同じ酸性領域においても上記の黄色錯体のほかに紫外部にもみ吸収を示す無色錯体が平衡して存在する事を明らかにすると共にこの無色錯体とそれに関連する一群のモリブデン錯体について詳細な研究を行なっている。

すなわち、溶液を適当な酸性 ($3 \leq PH \leq 4.5$) に保ち、モリブデンの濃度を一定にして、リン酸の濃度を増してゆくと、[モリブデン酸]/[リン酸] が 12 近くの時黄色錯体が主として生成し、310 nm に特有の吸収極大が現われる。次第にリン酸の濃度を大にして上記の比の値を 0.5 近傍にすると溶液はほとんど無色になり、新たに 251 nm に吸収極大を示すようになる。リン酸の濃度を増加させて吸収スペクトルを記録すると、2 つの等吸収点を得られることからこの溶液中では、黄色錯体と無色錯体の 2 種が平衡している事がわかるとしている。

次に申請者は、リン酸の代りに亜リン酸、モノメチルリン酸、グルコース-1-リン酸、グルコース-6-リン酸、モノメチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸を用いてもこの無色錯体が生成する事を明らかにすると共に、リン酸と亜リン酸の無色錯体をテトラエチルアンモニウム塩として単離し、その元素分析によって、それらがいずれも $P:Mo=2:5$ のいわゆるペンタモリブデン錯体である事を実証している。

申請者はこれらの事実、および Strandberg によるリン酸の無色錯体についての構造研究とから次のように推論している。すなわち錯体を構成している 2 個のリン酸は向いあって中心に位置し、これを

5 個のモリブデンが周りを囲むように配列しているのであるが、各々のリン酸の 3 個の P—O 結合がモリブデン骨格に配位し他の 1 個の結合は遊離しているものと考えている。この事実によって、何れの上記リン化合物についても Strandberg の構造が出来上り、その吸収スペクトルも互いによく一致するものであるとしている。なお、ついでジメチルリン酸のように P—O 結合が 2 個しかないリン化合物ではこのような無色錯体を生成しない事、また従ってジメチルリン酸が多量に存在していてもリン酸の定量が可能である事を明らかにしている。

参考論文 8 篇のうち 1 および 2 はリンモリブデン錯体の生成と構造と平衡に関する研究で主論文に密接に関連している。3, 4, 6, 7, および 8 は琵琶湖の地球分析化学的研究であり、5 は中性子活性化法による血液中の微量臭素の定量に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

リン酸、ヒ酸、ケイ酸、ゲルマニウム酸などの陰イオンは酸性溶液中においてモリブデン酸と反応して、いわゆるドデカモリブデン錯体を生成する。これら錯体は黄色を呈し、その吸収は近紫外部に及んでいる。この黄色錯体は極性ある有機溶媒によく抽出されるので、上記の酸陰イオンの分離と定量に広く利用されているが錯体の生成条件が複雑で解析し難いなどの故に、分析法は経験的に定められ統一적인見解が得られていなかったといつてよい。

申請者・堀智孝はリンモリブデン錯体の平衡における各種溶存種とそれらの物性構造を明らかにすることによって、この錯体を用いる定量法をより広い領域に精度よく適用し得るようにしたという事ができる。

すなわち、主論文ではリンモリブデン酸錯体には、上記ドデカモリブデン錯体（黄色錯体）の他にペントモリブデン錯体（無色錯体）が生成し、両者が平衡している事、前者がモリブデンの多量存在下、エタノールなど有機溶媒共存下で有利に生成する一方、後者はリン酸の多量存在下で生成し、251 nm に吸収極大を有する事などを見出している。種々詳細な検討を行なった結果、後者の主として生成する条件は $3 \leq \text{PH} \leq 4.5$, $[\text{リン酸}] / [\text{モリブデン}] \geq 1.25$ であるとしている。

なお、リン酸の他に垂リン酸、モノメチルリン酸、グルコース—1—リン酸、グルコース—6—リン酸、モノメチールホスホン酸、2—アミノエチルホスホン酸など、 R—PO_3 であらわれるリン化合物についてこの無色錯体が生じ、ジメチルリン酸のように $\text{R—PO}_2\text{—R'}$ の形の化合物ではこの錯体が生成しない事を明らかにすると共に、テトラエチルアンモニウム・イオンを対イオンとすることによって巧みにこの無色錯体を単離する事に成功している。またこの錯体を分析することによって $\text{P} : \text{Mo} = 2 : 5$ という組成比をもっている事を明らかにして、これが共通していづれも Strandberg の錯体構造をもち、その事によって R—PO_3 の形の化合物でなければ錯体生成しない事が説明できるとしている。

以上要するに、本論文はリン酸を主とする各種のリン化合物とモリブデン酸イオンの作る無色錯体について光吸収分析法を用いて詳細に検討し、その平衡と構造について優れた知見を得たものであって、ヘテロポリ酸による分析化学など、関連した分野に寄与するところが少なくない。

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。