

氏 名	山 本 忠 史
	やま もと ただ し
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 459 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 23 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	クロモトロープ酸のビスアゾ誘導体を発色試薬とする アクチノイドの吸光光度定量法の研究
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

クロモトロープ酸のビスアゾ誘導体の代表的試薬としてはアルセナゾⅢが知られている。アルセナゾⅢには官能基としてアルソン酸基, アゾ基, およびナフタリン核の OH 基があり, これらが金属イオンと結合してキレート化合物をつくると考えられる。

申請者山本忠史はアルセナゾⅢのほか, 官能基としてカルボキシル基を含むカルボキシアルセナゾなどの誘導体を用いて, トリウム, ウラン, プルトニウムの吸光光度定量の研究を行なっているが, 特に主論文においてはホスホン酸基を含むクロロホスホナゾⅢを中心として上記アクチノイド元素の高感度な抽出分光光度定量法を確立し, またトリウム, ウラン, ジルコニウムなどがこの試薬と作る錯体の組成と構造について検討した結果を述べている。

すなわち主論文第1部では, トリウムがリン酸イオンと結合しやすいことからホスホン酸基を含むクロロホスホナゾⅢと安定な錯体を作ると推定し, その生成および抽出条件を検討している。その結果, 水溶液中では 0.5~2 M 塩酸酸性において安定な錯体を生成し, その錯体は 2~3 M 塩酸水溶液中から 3-メチル-1-ブタノール中に定量的に抽出され, その 670 nm における吸光度を測定することによって高感度かつ迅速なトリウムの定量法を確立したものである。この際のモル吸光係数は 1.22×10^5 という大きな値である事を見出している。

主論文第2部では, ウランのクロロホスホナゾⅢ錯体の生成および抽出条件を検討し, ウラン (IV) は塩酸濃度 0.5~2 M において安定な錯体を生成し, その錯体は 3-メチル-1-ブタノール中に定量的に抽出されるが, ウラン (VI) の抽出率は51%しかない事を明らかにしている。またその吸収曲線, モル吸光係数 [$1.21 \times 10^5 (670 \text{ nm})$] などの比較からウラン (IV) 錯体はトリウム錯体とよく似た組成と構造をもっていると推定している。

主論文第3部ではプルトニウム (IV) についてクロロホスホナゾⅢ錯体の生成条件を調べ, その挙動がトリウムよりウランに近い事, またプルトニウム (III) も錯形成に際して酸化され, 同じ錯体を作り, 同

様に定量される事を明らかにしている。

主論文第4部では、トリウムのクロロホスホナゾⅢ錯体の組成を決定するために、モル比法、傾斜比法、および連続変化法といった諸方法を適用しており、その結果として、この錯体中における金属対試薬の比が水溶液中では 1:1、有機相中では 1:2 である事を明らかにしている。なお、塩酸水溶液中から 3-メチル-1-ブタノール中に移ると、吸収スペクトルの極大吸収波長が短波長側に移動し、モル吸光係数が2倍以上に増大する事などから、トリウムイオンと配位するクロロホスホナゾⅢとの間にできる六員環が水相中よりも有機相中においてより多くかつ強固に形成され、キノンヒドラゾ構造が安定になるものとしている。また同様の効果からウラン(Ⅳ)およびジルコニウムのクロロホスホナゾⅢ錯体の有機相における錯体についても類似の構造になるものと推定している。

参考論文14編のうち、12編まではアクチノイド元素の分析化学的研究であり、特にその3、その4、その7およびその13はクロモトロップ酸のビスアゾ誘導体による研究であって、主論文の研究と密接に関係している。

論文審査の結果の要旨

クロモトロップ酸のビスアゾ誘導体である試薬のうちアルセナゾⅢはトリウム、ウランおよびプルトニウムなどと反応して強い光吸収を示すようになる事から、それらの微量分析法に使われてきているが、適当な抽出法が見出されていない。

申請者山本忠史は同じ誘導体のうちホスホン酸基を含むクロロホスホナゾⅢ (2.7-bis-(4-chloro-2-phosphonobenzeneazo)-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulfonic acid) の錯体について検討し、それら錯体が 3-メチル-1-ブタノールのような水に難溶性のアルコールによって抽出される事、また有機相に抽出された錯体は極めて高いモル吸光係数を示す事を見出し、それに基づいてトリウム、ウランおよびプルトニウムの極微量分析法を確立すると共に、さらにトリウム錯体を取りあげてその組成と構造を解析したものである。

すなわち、主論文第1部ではトリウムとクロロホスホナゾⅢの錯体が 0.5~2 M 塩酸溶液中において安定な錯体を生成し、吸光光度定量できる事、また 2~3 M 塩酸溶液から 3-メチル-1-ブタノールによって抽出され、そのモル吸光係数は 1.22×10^5 にも達するので、この方法を使うと水中の 0.05 ppm のトリウムの定量が可能である事を示している。

主論文第2部ではウランのクロロホスホナゾⅢ錯体について同様の検討を行ない、その 3-メチル-1-ブタノール中におけるモル吸光係数が 1.21×10^5 である事を利用してウランの抽出光度定量法を確立している。なおこの際このウラン(Ⅳ)の錯体の構造がトリウムの錯体のそれと類似のものであり、ウラン(Ⅵ)も錯体を作るがこのものの構造は異っていて有機相へは定量的に抽出されない事を明らかにしている。

主論文第3部では同様の検討をプルトニウムのクロロホスホナゾⅢ錯体について行ない、プルトニウムの微量分析法の条件を確立している。なおプルトニウム(Ⅲ)はこの錯形成に際してプルトニウム(Ⅳ)に酸化され、すべてプルトニウム(Ⅳ)錯体として定量されることを明らかにしている。

主論文第4部ではトリウムのクロロホスホナゾⅢ錯体について、水相および有機相における吸収スペク

トルを検討し、水相中では金属と試薬が 1:1 の比で錯体を作っているのに対し、有機相では 1:2 の錯体を作り、極大吸収波長は短波長側に移り、またモル吸収係数も 2 倍以上に増大する事を見出しており、それがトリウムを一員とする異節六員環のより強い形成によるキノンヒドラゾ構造の安定化にもとづくものであると推定している。また吸収曲線とモル吸光係数とからウラン (IV) およびジルコニウムの錯体についても同様の構造をもつものとしている。なお参考論文14編もアクチノイド元素の分析化学に関連して多くの貴重な知見を提供しており、主論文とともに優れた成果であるといえることができる。

要するに申請者山本忠史はクロロホスホナゾⅢを主とする有機試薬を用いてアクチノイド元素の吸光光度定量法を検討し、それ等元素の微量分析法を確立すると共に、錯体の構造を明らかにするなど、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。