



Title	希土類金属キレート化合物における中心金属の β 壊変にともなう化学的効果の研究
Author(s)	朝野, 武美
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32302
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)	朝野武美
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4 4 4 5 号
学位授与の日付	昭和 53 年 12 月 20 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	希土類金属キレート化合物における中心金属の β 壊変にともなう化学的效果の研究
論文審査委員	(主査) 教授 音在 清輝 教授 新村 陽一 教授 加藤 俊二 教授 林 晃一郎

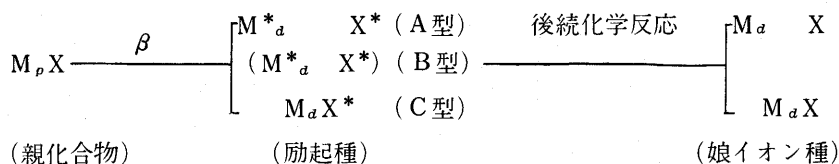
論文内容の要旨

水溶液、粘性溶液及び氷結溶液中における β 壊変にともなう化学的效果の研究を、 $^{171}\text{Er-}$ 及び $^{177}\text{Yb-CyDTA}$ と $^{144}\text{Ce-DTPA}$ キレート化合物を用いて、キレート化合物の中心金属の β 壊変にともなう金属-配位子間の結合開裂に注目して行った。

研究の第 1 の目的は、結合切断率の水素イオン濃度、遊離金属イオン濃度、チオ硫酸ソーダー濃度、錯イオン濃度及び溶液粘度等に対する依存性を調べることにより、 β 壊変による結合開裂後の後続化学反応を解明すること。

研究の第 2 の目的は、後続化学反応の解明に基づいて、 β 壊変効果による結合切断率、即ち、初期過程における結合切断率を推定し、結合開裂の原因の 1 つと考えられる電子的励起による結合切断率を推測することである。

結合切断率の上述の因子に対する依存性を調べた結果、まず水溶液系では、 β 壊変によって、A, B, C の 3 つの型の励起種のいずれか、又氷結溶液系では、B, C 型のいずれかが生じているものと推論した。A 型は結合開裂によって生じた双生イオン片が、一瞬に、相手イオン片の静電場から離れるも



の、B 型は双性イオン片が相手イオン片の静電場に留っているもの、C 型は励起した娘化合物である。

それらの励起種の後続化学反応として、A型励起種の失活反応、B型イオン片の静電場からの脱出反応や双生基再結合反応及びC型励起種の分解反応や失活反応を提出し、それによって、結合切断率の各種因子に対する依存性を説明することができた。なお、B型励起種に関する遊離金属イオン片と錯イオン間の金属のホット交換反応や、配位子イオン片の、脱出反応が起きる以前の、遊離金属イオンによる捕捉反応が起きていることが推論された。

電子的励起による結合切断率を次のようにして推測した。色々な条件下で観測された結合切断率に関して、後続化学反応の影響が少く、初期過程における結合切断率に最も近いと考えられる値を初期過程における結合切断率として、核壊変データーより、反跳効果やイオン化効果による結合切断率を予測し、電子的励起による結合切断率を推測した。

これ迄、 β 壊変にともなう化学的效果に関して、 β 壊変によって生じた励起種の後続化学反応について、ほとんど分かっていなかったが、本研究によって、そのことが解明された。又 β 壊変にともなう結合開裂の原因として、電子的励起効果が重要であると考えられてきたが、本研究によって、電子的励起効果による結合切断率を推測することができた。

論文の審査結果の要旨

金属化合物中の金属原子の原子核が β 壊変を起すと化学結合の切断が起る。この結合切断は、 β 壊変効果による励起種の生成という一次過程と、この励起種の後続化学反応という二次過程とに分けることが出来ると思われるが、従来二次過程の解明が不十分なため一次過程を定量的に論ずることが難しかった。

朝野君は $^{171}\text{Er-}$ 、 $^{177}\text{Yb-CyDTA}$ と $^{144}\text{Ce-DTPA}$ キレート化合物を用い、結合切断率の水素イオン濃度、遊離金属イオン濃度、チオ硫酸ソーダ濃度、錯イオン濃度、および溶液粘度等による依存度を組織的かつ势力的に検討することによって二次過程を解明し、その結果に立って一次過程の機作を解析し、電子的励起による励起種が重要な役割を果すことを明らかにした上、その貢献は $^{171}\text{Er-}$ 、 $^{177}\text{Yb-CyDTA}$ 、 $^{144}\text{Ce-DTPA}$ 系でそれぞれ0%、54%、100%であると結論した。

このような成果は、親核種と娘核種とが化学性質を等しくする希土類元素の特色を利用したこと、極めて安定なキレート化合物を選んだこと、ならびに上記各種因子依存性を綿密に調べあげたことによるものであって、同君の研究はホットアトム化学の上で貢献する所あり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。