

審査の結果の要旨

論文題目 Complexation of trivalent lanthanides by carboxylic ligands in aqueous solutions
(3価ランタニドの水溶液中におけるカルボン酸配位子との錯形成反応)

氏名 青柳 登

水溶液中におけるランタニドおよびアクチニドイオンと有機配位子錯体の配位構造は、一般に加水分解反応を含む多元系反応であるために複雑であって、とくに放射性廃棄物処分システムにおける地下水環境条件となる中性 - アルカリ性領域における錯体形成反応や錯体構造に関する研究はほとんど行われてきていない。ランタニドやアクチニドは地下水中に普遍的に分布した腐植酸と高い安定度を有する錯体を形成することが知られている。これは中心金属イオン近傍にあるキレート効果で達成されるためであり、中心金属イオンに配位した配位子近傍の官能基構造や立体骨格に注目した研究の重要性が指摘されている。本論文は、3価アクチニドの化学アナログとして3価ランタニドを取り上げ、ランタニド - カルボン酸錯体の水溶液中における錯形成反応について、地下環境中で想定される未解明な化学条件下での溶存化学種分布の決定をするとともに配位構造を評価する有効手法を確立することを目的としたものであり、5章から構成される。

第1章では、ランタニド、アクチニドの加水分解反応や有機配位子との錯体形成反応の特徴、とくにランタニド元素が紫外・可視領域で発光する特性を有していることに注目した原子力工学から生命科学にいたるまでの研究事例などが網羅的にレビューされ、本論文の新規性が明らかにされ、目的が述べられている。

第2章では、TRLIFS (Time Resolved Laser - Induced Fluorescence Spectroscopy)によるEu(III)-サリチラト錯体における錯体の生成定数の評価が行われている。とくに、低濃度領域におけるフリーの配位子の濃度が決定され、化学量論的考察から錯体の生成定数が求められている。このとき、蛍光の消光過程が蛍光寿命計測によって決定され、この手法と従来の電位差滴定などの方法で求めたデータとの比較も行われている。極短パルス(パルス幅 130fs)を用いた時間分解レーザー誘起蛍光分光によって、低濃度領域における配位子の濃度測定が可能であること、このため電位差滴定でプロトン濃度 $[H^+]$ の測定誤差が大きく、適用できない条件下であっても、直接フリーの配位子濃度を蛍光スペクトルから決定することができ、これを利用して溶存化学種が同定できることが示されている。また、蛍光スペクトルの消光過程における、動的消光および静的消光についての機構を詳細に検討することで、静的消光過程からの錯体の生成定数決定方法が確認されている。

第3章では、電位差滴定および金属発光に関するレーザー分光を用いたEu-ピコリナト錯体における錯体生成反応が検討されている。アルカリ性領域での反応を観測するため、電位差滴定により H^+ 濃度測定および溶存化学種の組成の決定、加水分解反応の有無、Eu(III)からの発光スペクトルおよび発光寿命から第1水和圏の水の数および錯体の構造が議論されている。また、酸性領域における複核錯体生成にともない、発光寿命減少が観測されることも指摘されている。複核錯体生成が陰イオン性N/OドナーであるPicで起こるか否かがEu(III)の発光寿命解析を基にして検証され

ている。そして、配位子濃度が金属イオン濃度に比べて大過剰にある条件では、内圏水和数が 1 つである単核錯体 $[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ が生成されること、酸性条件で、フリーのアコイオンと 1 体 1 錯体のみが存在する場合には、軽水・重水中において発光寿命が全濃度によって変化することを明らかにし、後者の結果から複核錯体生成 $[\text{Eu}_m(\text{Pic})_m \cdot n(\text{H}_2\text{O})]^{2m+}$ が直接観測されることを明らかにしている。

第 4 章では、水溶液中における $\text{Ln}(\text{III})$ -クエン酸 3 核錯体の構造について、電位差滴定やレーザー分光法を用いて研究されている。本論文では $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Lu}(\text{III})$ が取り上げられ、単核から複核錯体生成について電位差滴定で組成が決定されるとともに分子内エネルギー移動に関わる金属-金属間の相互作用がレーザー分光によって観測されることで 3 核錯体の構造決定が行われた。このとき、NMR測定結果も統合的に検討することで、 $[\text{Ln}_3(\text{Cit})_4(\text{OH})_4]^{7+}$ の構造についての最も可能性の高い構造を世界で初めて提案するに至っている。

第 5 章では、本研究の総括と結論が述べられ、極低濃度ランタニドと有機配位子の錯体反応ならびに複核、異核錯体の重要性と錯体構造の描像が示された。

以上要するに、本論文では、アクチニドの模擬元素であるランタニドを用いて、放射性廃棄物処分の安全評価上重要となる錯体形成機構と錯体構造について、特にこれまで不明であった同核複核錯体や異核複核錯体の重要性を実証したものである。これらはシステム量子工学、特に放射性廃棄物処分の安全評価の信頼性向上や重金属の環境動態解明に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。