

氏名・（本籍）	おほもり たかし 大 森 魏
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 1 7 6 号
学位授与年月日	昭和 4 2 年 1 1 月 1 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 3 7 年 3 月 東北大学大学院理学研究科 （修士課程）化学専攻修了
学位論文題目	$^{144}\text{Ce(III)}(^{144}\text{Pr})$ - アミノポリカルボン酸錯体系における β^- 壊変に伴う化学的効果に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 塩 川 孝 信 教授 矢 島 聖 使 教授 斎 藤 一 夫

論 文 目 次

第 1 章	緒 言
第 2 章	EDTA 錯体系における壊変原子 ^{144}Pr の化学的挙動
第 3 章	$^{144}\text{Ce(III)}(^{144}\text{Pr})$ - EDTA 錯体系における β^- 壊変に伴う化学的効果
第 4 章	$^{144}\text{Ce(III)}(^{144}\text{Pr})$ - EDTA 錯体系における ^{144}Pr の化学的挙動に関する速論的研究
第 5 章	$^{144}\text{Ce(III)}(^{144}\text{Pr})$ - DTPA 錯体系における β^- 壊変に伴う化学的効果
第 6 章	β^- 壊変に伴う化学的効果に関する考察
第 7 章	総 括

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

β^- 壊変に伴う化学的效果に関して、これまでに数多くの研究がなされてきた。特に電子的励起過程を中心とした一次過程については、チャージスペクトロメーターを用いて詳細に研究され、理論的考察と併せて多くの知見が得られている。しかし液相および固相系においては、一次過程によつて生じた初期イオンが再び安定な化学結合に入る二次過程が重要な意義をもっているが、この点に関する系統的研究はまだ極めて少い。

β^- 壊変に伴う化学的效果をもたらす要因としては、i) β^- 粒子放出による反跳効果、ii) 核電荷の急激な変化に起因する核外電子のイオン化 (Shaking-off) および iii) 娘原子の核電荷の増加すなわち酸化数の増加があげられる。さらに β^- 粒子放出に伴つて γ 線が放出される場合には、その内部転換に引続くオージェ効果により娘原子は多重電荷を帯びることがある。

本研究においては $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ 系をとりあげ、 $^{144}\text{Ce(III)}$ の β^- 壊変によつて生じた $^{144}\text{Pr(IV)}$ および電子的励起によりさらに高電荷を帯びたプラセオジウムイオンの還元機構を液相において検討するのが目的である。そのために錯化剤としてEDTA (エチレンジアミン四酢酸)およびDTPA (ジエチレントリアミン五酢酸)を選び、同位体交換反応および置換反応機構に基づいて、 ^{144}Pr の化学的挙動を速度論的に考察した。

第 2 章 EDTA 錯体系における壊変原子 ^{144}Pr の化学的挙動

$^{144}\text{Ce(III)} - \text{EDTA}$ 錯体より β^- 壊変して生じた娘原子 ^{144}Pr の化学的挙動が、親原子 ^{144}Ce とどのような違いを示すか検討した。

$^{144}\text{Ce(III)} - \text{EDTA}$ 錯体を調製し、陽イオン交換樹脂柱 (Dowex 50W-X8, Na型, 50~100メッシュ, 8mm ϕ × 20mm) を用いて、EDTAとの結合を切断した $^{144}\text{Pr}^{3+}$ の収率を求めた。

$^{144}\text{Pr}^{3+}$ 収率は、 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ 収率に較べて、溶液のpH, 温度およびエタノール濃度に著しく依存する。特に $^{144}\text{Pr}^{3+}$ 収率をpHの関数として表わすと、pH 7附近に最大値のある曲線が得られ、娘原子 ^{144}Pr は親原子 ^{144}Ce と明らかに違う化学的挙動を示すことが認められた。この化学的挙動における相違は、主として速度論的に考察されるべきことが示唆された。

第 3 章 $^{144}\text{Ce(III)} (^{144}\text{Pr}) - \text{EDTA}$ 錯体系における β^- 壊変に伴う化学的效果

前章において得られた結果に基づいて、まず下記に示される $^{144}\text{Ce}^{3+}$ とプラセオジウム(III)-EDTA 錯体 (PrY^-) の置換反応機構および速度定数を25℃において求めた。



置換反応速度の解析により、同位体交換反応



の速度 R は、 $\text{pH} 6 \sim 7$ の領域で次式によつて表わされることがわかつた。

$$R = k_{\text{Ce,app}} [\text{H}^+] [\text{CeY}^-] \quad (3-3)$$

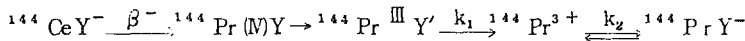
ブラセオジウム(III)-EDTA 錯体系でも同位体交換反応速度は(3-3)式のように表わされ、同位体交換反応速度定数として、イオン強度 0.5, 25°C においてそれぞれ次のように求められた。

$$k_{\text{Ce,app}} = 2.1 \times 10^5 \text{ l.mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{\text{Pr,app}} = 1.0 \times 10^5 \text{ l.mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

また(3-1)式の平衡定数として、 $K = 0.47$ を得た。

さらに ^{144}Ce に関して化学的平衡になつた後に、 $^{144}\text{PrY}^-$ 収率(陽イオン交換樹脂分離法において、流出液(キレート部分)の γ 放射能の全 γ 放射能に対する割合)を pH の関数として求めた。マクロ量の $\text{Pr}^{3+} - \text{PrY}^-$ を含む溶液において $\text{pH} 6 \sim 7$ の領域では、 $^{144}\text{PrY}^-$ 収率は(3-1)式より期待される平衡値に達しておらず、特に pH の増加と共にそのずれは著しい。この平衡値からのずれは、(3-1)式を考慮した同位体交換反応機構のみでは説明されず、 $^{144}\text{CeY}^-$ の β^- 壊変によつて寿命が測定できる程度安定な中間錯体が生成されていることを意味する。すなわち、 $^{144}\text{CeY}^-$ の β^- 壊変による中間錯体の生成および分解過程として



のように表わされる。 ^{144}Ce と ^{144}Pr は放射平衡にあるから、反応時間として ^{144}Pr の平均寿命を用いると、分解速度 k_1 は次式で表わされ

$$k_1 = k' [\text{OH}^-] + k'' [\text{H}^+] [\text{PrY}^-] / [\text{Pr}^{3+}],$$

$$k' = 10^{6.1} \text{ l.mole}^{-1} \text{ min}^{-1}, \quad k'' = 10^{4.4} \text{ l.mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ が得られた。}$$

第4章 $^{144}\text{Ce(III)} (^{144}\text{Pr}) - \text{EDTA}$ 錯体における ^{144}Pr の化学的挙動に関する速度論的研究

^{144}Pr の化学的挙動をより厳密に取扱うことができる鎖列機構が、後述するDTPA錯体系において確立された。この鎖列機構をEDTA錯体系に適用し $^{144}\text{PrY}^-$ 収率曲線を解析した結果、 $^{144}\text{CeY}^-$ の β^- 壊変によつて中間錯体が生成されることが再確認された。さらに中間錯体の分解速度定数の温度効果を検討することにより、 $^{144}\text{CeY}^-$ より中間錯体を経ずに直接 $^{144}\text{Pr}^{3+}$ に至る過程が存在することが明らかになつた。

第5章 $^{144}\text{Ce(III)}$ (^{144}Pr)-DTPA錯体系における β^- 壊変に伴う化学的効果

セリウム(III)-およびプラセオジウム(III)-DTPA錯体系における同位体交換反応速度Rは、pH 4.9~5.8の間で次式のように表わされる。

$$R = k [H^+]^2 [MZ^{2-}] \quad (5-1)$$

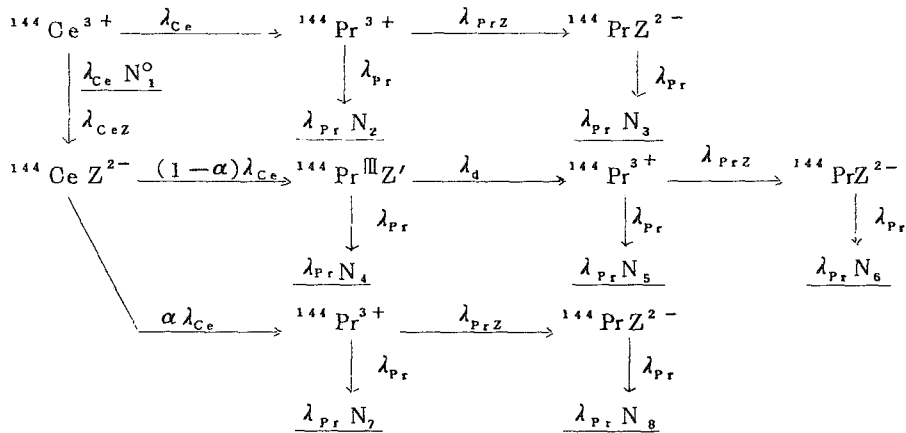
ここで MZ^{2-} はDTPA錯体を意味する。同位体交換反応速度定数は25℃、イオン強度0.3でそれぞれ

$$k_{Ce} = 7.7_5 \times 10^8 \text{ l}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{Pr} = 2.2_3 \times 10^8 \text{ l}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

と求められた。

^{144}Ce が化学的平衡に達した後、 $^{144}\text{PrZ}^{2-}$ 収率の種々の条件におけるpH依存性を求めた。また $^{144}\text{Ce}^{3+}$ より β^- 壊変した ^{144}Pr と CeZ^{2-} との置換反応速度を求めた。さらにセリウム(IV)DTPA錯体の還元機構についても検討を加え、これらの知見に基づいて ^{144}Pr の安定化鎖列機構を次のように導入した。



ここで N_1^0 は最初に存在していた ^{144}Ce の原子数、 N_n ($n=2\sim 8$)は各フラクションにおける ^{144}Pr の原子数、 λ_{Ce} および λ_{Pr} はそれぞれ ^{144}Ce および ^{144}Pr の壊変定数、 λ_{CeZ} は $^{144}\text{Ce}^{3+}$ とセリウム(III)-DTPA錯体の同位体交換反応速度定数、 λ_{PrZ} は $^{144}\text{Pr}^{3+}$ とセリウム(III)-DTPA錯体の置換反応速度定数、 λ_d は中間錯体 $^{144}\text{Pr}^{\text{III}}\text{Z}'$ の分解速度定数、 α は結合切断率であり、 $^{144}\text{CeZ}^{2-}$ より β^- 壊変して中間錯体を経ずに直接 $^{144}\text{Pr}^{3+}$ になる割合を表わしている。 ^{144}Pr の化学種のうち、 $^{144}\text{PrZ}^{2-}$ 収率を与えるものは $\lambda_{Pr} N_3$ 、 $\lambda_{Pr} N_4$ 、 $\lambda_{Pr} N_6$ および $\lambda_{Pr} N_8$ のフラクションのみと考えられる。

反応時間が十分経過し、 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ と $^{144}\text{CeZ}^{2-}$ が化学的平衡に達した場合には、Bateman方程式の解として各フラクションはそれぞれ次式のように表わすことができる。

$$\lambda_{Pr} N_3 = \frac{\lambda_{PrZ}}{\lambda_{Pr} + \lambda_{PrZ}} \cdot \frac{[Ce^{3+}][CeZ^{2-}]}{[Ce^{3+}][CeZ^{2-}]} \cdot \frac{[^{144}PrZ^{2-}]_e}{[^{144}Pr^{3+}]_e + [^{144}PrZ^{2-}]_e} \quad (5-2)$$

$$\lambda_{Pr} N_4 = \frac{(1-\alpha)\lambda_{Pr}}{\lambda_{Pr} + \lambda_d} \cdot \frac{[CeZ^{2-}]}{[Ce^{3+}] + [CeZ^{2-}]} \quad (5-3)$$

$$\lambda_{Pr} N_6 = \frac{(1-\alpha)\lambda_{PrZ}\lambda_d}{(\lambda_{Pr} + \lambda_{PrZ})(\lambda_{Pr} + \lambda_d)} \cdot \frac{[CeZ^{2-}]}{[Ce^{3+}] + [CeZ^{2-}]} \cdot \frac{[^{144}PrZ^{2-}]_e}{[^{144}Pr^{3+}]_e + [^{144}PrZ^{2-}]_e} \quad (5-4)$$

$$\lambda_{Pr} N_8 = \frac{\alpha\lambda_{PrZ}}{\lambda_{Pr} + \lambda_{PrZ}} \cdot \frac{[CeZ^{2-}]}{[Ce^{3+}] + [CeZ^{2-}]} \cdot \frac{[^{144}PrZ^{2-}]_e}{[^{144}Pr^{3+}]_e + [^{144}PrZ^{2-}]_e} \quad (5-5)$$

したがって $^{144}PrZ^{2-}$ —収率は(5-2)~(5-5)式の和として表わされる。ここで λ_{Pr} , λ_{PrZ} は既知であるから, $^{144}PrZ^{2-}$ —収率に実験値を代入することにより λ_d および α を求めることができる。

得られた結果は, $\lambda_d = 10^{4.7} [H^+]$ および $\alpha = 0.25$ であり,この値を用いて(5-2)~(5-5)式により計算した $^{144}PrZ^{2-}$ —収率は,種々の条件における実験値とよい一致をみた。

第6章 β^- 壊変に伴う化学的効果に関する考察

$^{144}Ce(III)$ —アミノポリカルボン酸錯体の β^- 壊変によつて生じた ^{144}Pr の化学的挙動は, ^{144}Pr の壊変定数も考慮した鎖列機構を導入し,それにBateman方程式を適用することにより定量的に説明されることがわかつた。表Iに中間錯体の分解速度定数および結合切断率を,先に求められているDCTA(トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸)系の結果とともにまとめて示す。いずれの系においても中間錯体の分解速度 λ_d は, $\lambda_d = k_d [H^+]$ の形で表わされ, α はpHおよび温度に依存しない一定値をとる。

表I 中間錯体の分解速度定数 k_d および結合切断率 α

		k_d (l. mole ⁻¹ min ⁻¹)	α
EDTA	(25°C)	(2.5 ± 1) × 10 ⁵	0.7
	(5°C)	(5 ± 2) × 10 ⁴	
DCTA*	(25°C)	(3 ± 1) × 10 ⁴	0.75
	(5°C)	(8 ± 3) × 10 ³	
DTPA	(25°C)	(5 ± 2) × 10 ⁴	0.25
	(5°C)	(2 ± 1) × 10 ⁴	

* 塩川, 大森, 木戸, (1967):未発表.

^{144}Ce の β^- 壊変に伴う化学的効果のうち最も重要な要因は、 ^{144}Pr の熱力学的不安定性（親原子より核電荷が +1 増加するため、不安定な酸化状態におかれる）である。 $^{144}\text{Ce(III)}$ -アミノポリカルボン酸錯体 ($^{144}\text{CeX}^{n-}$) の β^- 壊変によつて生じた $^{144}\text{Pr(IV)X}^{(n-1)-}$ は分子内電子授受反応によつて中間錯体をつくり、これが酸触媒解離によつて $^{144}\text{Pr}^{3+}$ を生ずる。得られた λ_d の値はこの機構の妥当性を示している。しかし ^{144}Ce の β^- 壊変においては、Shaking-off および γ 線の内部転換に伴うオーージェ効果によつて高電荷を帯びたプラセオジムイオンが約 30% できると推定される。DTPA 錯体系における結合切断率 ($\alpha=0.25$) は、このような高電荷イオン生成により、キレート骨格の解裂が起きて、中間錯体を經ずに直接 $^{144}\text{Pr}^{3+}$ になることを意味している。

第 7 章 総 括

第 2 章において、EDTA 錯体系における ^{144}Pr の化学的挙動が親原子 ^{144}Ce のそれと異なることを見出した。この相違を速度論的に検討するために、第 3 章および第 5 章において、 ^{144}Ce をトレーサーとして、EDTA 錯体系および DTPA 錯体系の同位体交換反応および置換反応機構を確立した。

第 3 章においてはまた $^{144}\text{PrY}^-$ 一収率を求める方法を確立するとともに、第 4 章および第 5 章の一部では $^{144}\text{PrX}^{n-}$ 一収率の pH および温度依存性を詳細に検討し、 ^{144}Pr の化学的挙動を速度論の立場から定量的に説明することができた。第 6 章では $^{144}\text{CeX}^{n-}$ の β^- 壊変によつて生成される中間錯体の生成および分解機構を検討し、中間錯体の分解速度定数および結合切断率について考察した。

参 考 論 文

1. Studies on Solvent Extraction Using Radioactive Isotope. X. Solvent Extraction of Zirconium-95 and Niobium-95 with Acetylacetone. N. Suzuki and T. Omori, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 595-598 (1962).
2. Studies of the Solvent Extraction of Niobium-95 in the Tribenzyl Amine-Hydrochloric Acid System. T. Omori and N. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1633-1637 (1962).
3. Studies of the Solvent Extraction of Zirconium-95 in the Tribenzyl Amine-Hydrochloric Acid System. T. Omori and N. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 850-854 (1963).

4. Some Applications of the Regular Solution Theory to Solvent Extraction -
I. Distribution of β - Diketones. T. Wakabayashi, S. Oki, T. Omori and N. Suzuki, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 2255-2264 (1964).
5. Some Applications of the Regular Solution Theory to Solvent Extraction-II.
Distribution of Scandium Chelates. T. Omori, T. Wakabayashi, S. Oki and N. Suzuki, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 2265-2270 (1964).
6. Distribution of β - Diketones and Scandium Thenoyltrifluoroacetate in Mixed Solvent System. S. Oki, T. Omori, T. Wakabayashi and N. Suzuki, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1141-1150 (1965).

論文審査結果の要旨

β^- 壊変に伴う化学的効果に関する研究において、特に電子の励起過程を中心とした一次過程については、チャージスペクトロメーターを用いて詳細に研究されてきた。しかしながら液相および固相においては、この一次過程によって生じた初期イオンが再び安定な化学結合に入る二次過程が重要な意義をもつ。この分野に関する研究はまだ極めて少なく、系統だった研究は行われていない。本論文はこの分野の研究を詳細に行ない、極めて新しい多くの知見を見出している。

$^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}(\beta^-)$ 系により、親娘核種が類似の化学的性質を持つ利点を利用し、娘原子(^{144}Pr)の β^- 壊変反跳による効果を見出そうとしている。

EDTA および DTPA などのアミノホリカルボン酸との安定な錯体とし、液相系において ^{144}Ce の β^- 壊変を行わせ、娘の ^{144}Pr の化学的挙動を明らかにした。

^{144}Ce -錯体の PH 7 附近に最大値を有する $^{144}\text{Pr}^{3+}$ の遊離イオンの生成を認め、これを定量的に説明するために個々のイオン間の交換反応速度を測定した。得られた知見を基礎として、更に一方では $^{144}\text{Pr}(\text{IV})$ の分子内電子授受による中間体 PrZ の存在を提案し、その存在を各種の実験からほぼ確認している。これらの過程においてそれぞれの経過時間に伴う放射性壊変の進行を Bateman 方程式を導入して定量的に精細に取扱っている。そして中間体の分解速度定数および壊変に伴う直接効果として shaking-off および γ 線の内部転換に起因するオージュー効果からの高電荷イオン生成による直接的結合切断率などの寄与を定量的に明らかにすることができた。

本研究では従来解明されることのできなかつた複雑な液相系における β^- 壊変に伴う化学的効果を合理的な実験系によってはじめて系統的に理解することを可能にしており、この分野の研究に寄与するところ大である。よって審査員一同は大森巖提出の論文は理学博士の学位論文として合格であると認めた。