

氏名(本籍)	いたばしひでゆき 板橋英之(群馬県)		
学位の種類	理 学 博 士		
学位記番号	博 甲 第 875 号		
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
審査研究科	化 学 研 究 科		
学位論文題目	Ligand effect on redox reaction of metal ions and its application to analytical chemistry (金属イオンの酸化還元反応に及ぼす配位子の作用とその分析化学的応用)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	河 鳶 拓 治
副 査	筑波大学教授	理学博士	池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授	理学博士	菊 池 修
副 査	筑波大学教授	理学博士	日 高 人 才

論 文 の 要 旨

酸化還元反応は、分析化学に利用される主要な溶液反応の一つである。この反応を研究することは新しい分析法を開発する上できわめて重要であり、興味のあることである。本論文では、酸化還元系の酸化還元電位の値からは進行しない反応を対象として選び、これらの反応系に配位子を添加することにより系の電位が変化することを理論的に考察し、これを基に鉄(II)によるクロム(VI)、銅(II)、バナジウム(V)の電位差滴定を可能にした。また、本反応の原理を別の視点から眺めて、鉄(II)、バナジウム(V)、クロム(VI)及び各種配位子の新しいフローインジェクション分析法(FIA法)を開発し、それらの成果をまとめている。

本論文は6章から成る。第1章序論では、酸化還元反応を利用した分析法及びFIA法の有用性について述べ、本研究の内容を概説するとともに新しい反応系の開発の意義について述べている。第2章は、酸化還元平衡に及ぼす配位子の作用について考察している。著者は、酸化還元対の標準酸化還元電位の値からは定量的に反応しないと予測される場合でも、生成系の化学種と安定な錯体を形成する配位子を共存させることにより系の電位が大きく変化し、反応が進むことを示した。第3章では、1) pH 2における鉄(II)によるクロム(VI)の電位差滴定、2)鉄(II)による銅(II)の電位差滴定、3)鉄(II)によるバナジウム(V)の電位差滴定を可能にするためそれぞれの反応に及ぼす各種配位子の影響について検討し、1)では鉄(II)よりも鉄(III)とより安定な錯体を形成するピロリン酸、2)ではピロリン酸に加えて銅(I)とより安定な錯体を形成するネオクプロイン、また3)ではピロリン酸、クエン酸及びEDTAをそれぞれ添加することにより、反応を進行させ、当量点付近において大きな電位の飛躍を得ることを可能にして

いる。さらに、3)のEDTAにおいては、亜鉛過剰の配位子緩衝液とすることで、当量点付近で大きな電位の飛躍を得ている。第4章では、第3章の2)の反応を利用する新しい鉄(II)のFIA法を提出している。すなわち、この反応で、鉄(II)と当量の銅(I)-ネオクプロイン錯体が生成するので、このものの454 nmにおける吸光度を測定することにより、1時間に約80の鉄(II)試料 (10^{-7} ~ 10^{-6} M) の定量を可能にしている。そのほかネオクプロイン共存下におけるバナジウム(IV)による銅(II)の還元反応を利用するFIA法や、配位子添加による速度差を利用する鉄(II)とバナジウム(IV)の分別定量法についても述べている。第5章は、先の鉄(II)による銅(II)の還元反応がEDTAのようなアミノポリカルボン酸類及びピロリン酸などの配位子により加速されるのであれば、逆に各種配位子の定量ができることに着目し、各種配位子のFIA法を開発し、また配位子の種類による速度差や金属による配位子のマスクングを利用するEDTA, NTA, ピロリン酸の分別FIA法を提出している。第6章は、全体を総括し、結論を述べている。

審 査 の 要 旨

著者が研究対象とした酸化還元反応における配位子の作用については、配位子の添加により酸化還元系の電位が変化することは知られていたが、この現象を念頭に置いての電位差滴定法の開発研究は皆無といってよい。著者は酸化還元平衡における配位子の添加による効果を理論的に考察し、その考察に基づいて、計算上は進行しないと考えられる反応系に対して、反応を進ませるのに有効な配位子を予測し、これまで利用されなかった反応系による新しい電位差滴定法を確立したことは、この分野における大きな貢献として、内外から高い評価を受けている。また、この反応原理を基に被滴定イオンばかりでなく滴定イオンの簡便なFIA法を考案したこと、さらに各種の配位子のFIA法の開発は、将来、天然水中の錯化容量の研究へと発展するものであり、これらの幾多の新しい分析法を完成させたことは、著者が研究者として十分な資質を有することを示すものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。