



Title	8配位ウラン（IV）錯化合物の合成とその構造に関する研究
Author(s)	吉村, 哲彦
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30759
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 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

[2]

氏名・(本籍)	よしむらてっひに 吉村哲彦
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 2630 号
学位授与の日付	昭和 47 年 6 月 28 日
学位授与の要件	工学研究科原子力工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	8 配位ウラン(IV)錯化合物の合成とその構造に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 井本 正介 (副査) 教授 品川 睦明 教授 田中 敏夫

論文内容の要旨

本論文はウラン(IV)錯体が示す最も一般的な配位数である 8 配位をとる種々の錯体を合成し、それらの性質が 8 配位構造とどのような関連性を示すかを研究したもので 9 章からなっている。

第 1 章は緒言で、本研究の目的、意義、従来の U(IV) 錯体に関する研究状況を述べている。

第 2 章では、U(IV) 錯体合成の出発物質としてよく使用されている UCl_4 の合成とその結晶構造とについて述べ、さらに U(IV) イオンの塩酸溶液の可視、紫外吸収スペクトルを測定し、塩酸溶液中において U(IV) 錯イオンの化学種が塩酸濃度に依存することを示している。

第 3 章ではクペロン、ネオクペロンが U(IV) イオンに配位したテトラキスクペレート、テトラキスネオクペレートを合成し、それらの紫外および赤外吸収スペクトルを調べ、これを他の 4 価金属イオンのクペレートおよびネオクペレートについて測定した結果などと比較して、スペクトルの帰属を試みている。また配位子であるクペロン、ネオクペロンについても紫外および赤外スペクトルを測定し、溶媒効果、重水素効果によって水素結合の存在を確認している。

第 4 章では U(IV) のテトラキスクペレートに 2 種の異性体とエタノール付加物とが存在することを熱重量分析、X 線回折、赤外、可視拡散反射スペクトルなどの測定によって示している。

第 5 章では U(IV) テトラキスクペレート、ネオクペレートについて ESR スペクトルを測定し、2 種類のシグナルが観測されることを示し、他の 4 価金属イオンのクペレート、ネオクペレートの ESR スペクトルの測定を含む各種の解析により、一つは配位子中の N-N 結合の開裂によって生じた不対電子によるものであり、他は U(IV) 基底状態のノンクラマース二重項によるものであると説明している。

第 6 章では 5 種類の β -ジケトネートを配位子とした U(IV) テトラキス・ β -ジケトネートを合成し、それらの赤外吸収帯の帰属について述べている。

第7章ではU(IV)クペレート、 β -ジケトネート、グリシネートの室温から液体窒素温度までの帯磁率を測定し、その結果に結晶場理論を適用して、これらの錯体の対称ならびに基底状態を推定している。

第8章では第7章までの研究結果を概観し、U(IV)8配位錯体についての一般的な特徴の導出を試みている。

第9章は総括であり、本論文の研究結果をまとめたものである。

論文の審査結果の要旨

本論文はウランの分離分析に用いられるクペロン、ネオクペロン、各種の β ジケトンとU(IV)との錯体について、主に分子分光学的な面から研究を行ないこれらの錯体の構造をしらべて、8配位ウラン(IV)錯化合物の基本的な特性を明らかにしようと試みたものである。その結果、8配位U(IV)錯体は一般に多様な多面体構造をとるが、これらは基本的には正方晶系に属し、その基底状態は密接した二つの一重項から成ること、U(IV)を含めた多くの4価金属イオンのテトラキスクペレート、ネオクペレートでは配位子中のN-N結合に開裂が起り易いこと、特にU(IV)の場合にはこの開裂がU(IV)の f^2 配置の基底状態に変化をもたらすことなどを明らかにした。これらのことは今後U(IV)イオンの分離分析に錯体を適用する上で一つの重要な指導原理を与えるものであり、分析化学および原子力工学に寄与するところが大きく、本論文は博士論文として価値あるものと認める。