



Title	ウラニル錯体の合成とその分光学的性質に関する研究
Author(s)	金, 奉逸
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31175
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)	金 奉 逸
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 3 4 0 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 25 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	ウラニル錯体の合成とその分光学的性質に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 井本 正介 (副査) 教 授 佐野 忠雄 教 授 品川 睦明 教 授 庄野 利之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水溶液中におけるウラニル錯体の安定性と単離されたウラニル錯体の分光学的性質とに関する研究の結果をまとめたもので、緒論を含めて6章より成っている。

第1章は緒論で、ウラニル錯体に関してのこれまでの知見を概説し、本研究の意義を述べている。

第2章は、水溶液中における脂肪族カルボン酸ウラニル錯体の安定度定数を各種の温度で測定した結果を述べたものである。従来、炭素数3のプロピオン酸塩まで測定されていたものを吉草酸塩にまで広げ、ウラニル錯体の安定度定数を配位子の炭素数との関係において他の金属イオンと比較した結果、ウラニルイオンは Schwarzenbach の分類によるA型陽イオンに属することを明らかにしている。

第3章は、OH, NH₂, CO₂H基を置換基として持つオルト-2置換ベンゼンのウラニル錯体6種について合成の結果を示し、測定された分光学的性質に考察を加えたものである。先ず、赤外線吸収スペクトルの結果より各錯体の構造を推定し、特にアントラニレートではNMRスペクトルの結果からの傍証を加えている。電子スペクトルではフタレートを除く5種のウラニル錯体において可視部から近紫外部にかけて1~2コの巾広い吸収帯を認めており、これを配位子の酸素の π 軌道からウランの5f-6d空軌道への遷移による電荷移動吸収帯と帰属している。NMRスペクトルにおいては錯体中のプロトンの化学シフトが主にウラニルイオンの磁気異方性に依って支配されることをフタレートなどの場合について明らかにしているが、アントラニレートなどでは電子密度の移動による遮蔽効果もまた考慮されねばならぬことを付加している。

第4章は、メタまたはパラ位に配位性の置換基を持つ安息香酸誘導体のウラニル錯体を合成し、これに分光学的測定を行った結果とその考察とを述べたものである。これらの錯体は多くのオルト置換

体と異なり、カルボキシレート基だけがウラニルに2座配位することを赤外線吸収スペクトルより推論し、NMR スペクトルの結果と合わせてこの配位結合は静電性の強いものであると述べている。

第5章では、ビス (β ジケトン) ジイミンのウラニル錯体を合成し、分光学的測定によりその構造を予想している。すなわち、赤外線吸収スペクトルより ν_{OH} の存在を認め、また O-H $\cdots$ Nプロトンの NMR シグナルが錯体の生成により顕著なシフトを示さないことから、このシッフ塩基は遷移金属イオンに対して見られる通常の2価のイオンの4座配位子としてでなく、ウラニルイオンに対して中性の2座配位子として配位していることを推論している。

第6章は以上の研究結果を総括すると共に、本論文の結論を述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は溶液中のウランの効率よい抽出を目的とし、各種ウラニル錯体の安定性と構造とを分光学的方法により研究した結果を述べたものである。カルボキシレート陰イオンはウラニルイオンに対し一般に強い配位能力を持つが、本論文では脂肪族カルボン酸については水溶液中におけるウラニルイオンが Schwarzenbach の分類による A 型陽イオンに属することを示した。芳香族カルボン酸についてはオルト、メタ、パラ位に置換基を持つ各種の安息香酸誘導体のウラニル錯体を合成し、赤外線吸収スペクトルなどを測定してその構造を推定すると共に、カルボキシレートイオンが他の配位子に比べ、特に強い配位能力を持つことを確証した。最後に β -ジケトンとアルキルジアミンとから得られるシッフ塩基のウラニル錯体について同様の研究を行い、ウラニルは遷移金属イオンと異った構造の錯体をつくることを見出し、このウラニル錯体はウランのよい抽出剤となる可能性を持つことを示唆した。

以上のように、本論文はウラン抽出の基礎となるウラニル錯体の安定性と構造とに関して多くの有用な知見を与えたもので、原子力工学に貢献するところが大きい。よって博士論文として価値あるものと認める。