



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | N, N,-ビス（1-アセトニルエチリデン）エチレンジアミンを配位子とする希土類元素錯体に関する研究                                                                                              |
| Author(s)    | 吉田, 紀史                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1975, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31188">https://hdl.handle.net/11094/31188</a>                                                             |
| 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

|         |                                                                                                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 吉 <sup>よし</sup> 田 <sup>だ</sup> 紀 <sup>のり</sup> 史 <sup>ふみ</sup>                                        |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                                               |
| 学位記番号   | 第 3 3 6 3 号                                                                                           |
| 学位授与の日付 | 昭和 50 年 3 月 25 日                                                                                      |
| 学位授与の要件 | 工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当                                                                          |
| 学位論文題目  | N,N'-ビス(1-アセトニルエチリデン)エチレンジアミンを<br>配位子とする希土類元素錯体に関する研究                                                 |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 塩川 二郎<br>(副査)<br>教授 田村 英雄 教授 田中 敏夫 教授 大河原六郎 教授 戸倉仁一郎<br>教授 吉川 彰一 教授 三川 礼 教授 庄野 利之 教授 永井 利一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配位子として N, N'-ビス (1-アセトニルエチリデン)エチレンジアミン (AEH<sub>2</sub>)を選  
び希土類元素の中性配位子錯体を合成し、希土類元素錯体に関する知見を得ることを目的として行っ  
たものであり、5章からなっている。

第1章緒論では、本研究の目的とその概要を述べている。

第2章では、3価の希土類元素について各種条件下で AEH<sub>2</sub>との反応を行い以下の結果を得た。塩  
化希土と AEH<sub>2</sub>との反応においてはイオン半径の減少に伴い三つの型にわかれる一連の錯体を得た。  
また過塩素酸希土を用いる時は、イオン半径の大きな軽希土の場合は AEH<sub>2</sub>と 1:4 錯体を、イオン半  
径の小さな重希土の場合は AEH<sub>2</sub>を含むヒドロキソ錯体を得、水分子の錯体に対する挙動についての  
新しい知見を得た。

塩素イオンと過塩素酸イオンの2種のイオンを含むメタノール溶液中では、希土イオンのイオン半  
径の減少にかかわらずランタンからエルビウムまで同一の型の混合アニオン錯体を生成することを認  
めた。これらヒドロキソ錯体および混合アニオン錯体は、希土の中性配位子錯体としていずれもはじ  
めて合成されたものである。

第3章は、2価の希土類元素と AEH<sub>2</sub>の錯体について検討した結果を述べたものである。出発試料と  
して塩化ユウロピウム (II) 2水塩を用い、不活性雰囲気中で AEH<sub>2</sub>と反応させることにより、はじ  
めてユウロピウム (II) の中性配位子錯体を合成した。3価の希土錯体に比べユウロピウム (II) の  
イオン半径が大きいかかわらず (AEH<sub>2</sub>/希土) 比が小さくなることを認めた。

第4章は、4価の希土類元素として、硝酸セリウム (IV) アンモニウムを用い、これと AEH<sub>2</sub>との

反応について検討した結果を述べている。硝酸第二セリウム(Ⅳ)アンモニウムと $\text{AEH}_2$ との室温下メタノール中での反応は主生成物として $\text{Ce(Ⅲ)-AEH}_2$ 錯体と、1,4-ジアセピンを与える酸化還元反応であることを認めた。一方低温下(ドライアイス-メタノール温度)の反応ではセリウム(Ⅳ)硝酸塩と $\text{AEH}_2$ との2:3錯体と考えられる生成物を得た。この生成物は低温での各種測定により約 $-55^\circ\text{C}$ 以下で安定に存在し、それ以上の温度では $\text{Ce(Ⅳ)} \rightarrow \text{Ce(Ⅲ)}$ への不可逆な還元反応が起こることを明らかにした。

第5章総括は、本研究の成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、N, N'-ビス(1-アセトニルエチリデン)エチレンジアミン( $\text{AEH}_2$ )を配位子とする希土類元素の中性配位子錯体を合成、X線回折、紫外、赤外吸収、熱分析、磁気分析などの各種手法を用いてこれら錯体に関する研究を行った結果をまとめたものである。

まず、3価の希土類元素の $\text{AEH}_2$ 錯体を数多く合成、単離し、この間に希土類元素錯体として知られていなかったヒドロキソ錯体および混合アニオン錯体をも合成した。これら錯体はその組成および性状から六つの型に分類整理され、希土類元素のイオン半径、アニオンの配位能力、水分子の錯体に対する挙動などを明らかにするとともに、単一アニオン系と混合アニオン系における錯体形成の差異を見出した。また、異原子価の希土類元素として還元力の強いユウロピウム(Ⅱ)および酸化力の強いセリウム(Ⅳ)の中性配位子錯体の合成に初めて成功し、これらの性状および安定性を求めるとともに、3価の希土類元素錯体との差異を明らかにした。

以上、本論文で得られた知見あるいは結論は、まだ未明の点の多い希土類元素錯体の化学に貢献するところ大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。