



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 4価ウラン錯体の磁気化学的性質に関する研究                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Author(s)    | 桜井, 博司                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Citation     | 大阪大学, 1979, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/32572">https://hdl.handle.net/11094/32572</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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">&lt;/a&gt;</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)  | 桜 井 博 司                                                |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                                                |
| 学 位 記 番 号   | 第 4 6 7 9 号                                            |
| 学位授与の日付     | 昭和 54 年 7 月 3 日                                        |
| 学位授与の要件     | 工学研究科 原子力工学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当                      |
| 学 位 論 文 題 目 | 4 価ウラン錯体の磁気化学的性質に関する研究                                 |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査)<br>教 授 井 本 正 介<br>(副査)<br>教 授 佐 野 忠 雄 教 授 庄 野 利 之 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、4 価ウラン錯体について、磁化率、核磁気共鳴吸収など、磁気化学的性質に関する研究をまとめたもので、6 章からなっている。

第 1 章は緒言で、本研究の意義・目的を述べている。

第 2 章では、本研究で用いた配位子、錯体の合成法と、その出発物質の一つである無水四塩化ウランの固液反応による合成法とを記している。

第 3 章では、5 種の 4 価ウラン錯体、 $(\text{ph}_4\text{As})_2[\text{U}(\text{pdc})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{U}(\text{salen})_2$ ,  $\text{U}(\text{salen})\text{Cl}_2 \cdot \text{bipy}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{dmsO}$ ,  $\text{UCl}_2 \cdot 6\text{dmsO}(\text{ClO}_4)_2$  について、液体ヘリウム温度から室温までの磁化率を測定した結果を記し、これを結晶場モデルにより解析している。ここで用いた解析方法は配位子場モデルよりもパラメータが少なく、配位構造との対応が明らかで、磁化率から逆に錯体の対称性を推定するのに役立つものであることを示している。

第 4 章では  $(\text{ph}_4\text{As})_2[\text{U}(\text{pdc})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2 種のアミノ酸錯体, 6 種の  $\beta$ -ジケトン錯体, 4 種のシッフ塩基錯体の核磁気共鳴吸収について測定し、その結果、4 価ウラン錯体の  $^1\text{H-NMR}$  にはコンタクト相互作用と双極子相互作用との両者が寄与し、5f 電子が溶液中においても d 電子及び 4f 電子と異った挙動をすることを明らかにしている。また、 $\pi$  電子系を有する錯体については、核磁気共鳴吸収の測定により溶液中における構造が推定できることを示し、この測定がアクチニド化学における有用な実験手段の一つとなり得るとしている。

第 5 章では、4 価ウラン錯体をはじめ、5 価、6 価のウラン錯体または化合物について光電子スペクトルを測定した結果を述べ、4f 電子の結合エネルギーと配位酸素の 1s 電子の結合エネルギーと

の間に相関関係があることを見い出している。

第6章は、本研究の総括である。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はウランの回収、アクチニドの分離など、燃料サイクルの重要課題の基礎となるウラン錯体の構造をしらべるために、その磁気化学的性質を測定し、これを解析した結果をまとめたものである。

まず、5種の4価ウラン錯体について磁化率の測定を行い、その結果を配位構造にそのまま対応する結晶場を用いて解析し、ごく少数のパラメーターを選ぶことによって実測の磁化率曲線とよく一致する計算値を得ている。これにより磁化率から逆に錯体の対称性を推定することができる。次に多くの4価ウラン錯体について核磁気共鳴吸収を測定し、プロトンのケミカルシフトはコンタクト相互作用によるシフト（主に遷移金属錯体にみられる）と双極子相互作用によるシフト（主にランタニド錯体にみられる）との両者から成ることを明らかにしている。特に $\pi$ 電子系を持つ錯体では、コンタクト相互作用によるシフトが交互に符号を変化させることを利用して、溶液中の錯体の配位構造を推定することが可能である。

このように本論文は、4価ウラン錯体の磁化率及び磁気共鳴吸収などを測定した結果を詳細に解析し、これらの性質から逆に4価ウラン錯体の配位構造を推定できることを示したもので、アクチニド分離、ウラン回収など原子力工学の分野で貢献する所が大きい。

よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。