Osaka University Knowledge Archive

Title	磁気的濃厚なウラン化合物の合成と性質
Author(s)	日夏, 幸雄
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1098
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【34】

氏名	日夏幸雄（ひなつゆきお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5669 号
学位授与の日付	昭和57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	**磁気的濃厚なウラン化合物の合成と性質**
論文審査委員	(主査) 教授 井本 正介 教授 佐野 忠雄 教授 庄野 利之

論文内容の要旨

本研究はウラン化合物の基礎的性質を知ることを目的とし，いくつかの磁気的濃厚なウラン化合物の合成と性質，特に低温でのウランイオン間のスピン交換相互作用について研究を行ったものである。

第1章は緒論であり，本研究の目的を述べている。

第2章では，本研究の主要な測定量である磁化率について，その測定の意義と磁気濃厚系の理論とについて記している。

第3章では，UCl_4アミド付加錯体を22種類合成し，その磁化率を室温から2.0Kまで測定した結果，8種の錯体に磁気的交換相互作用を見出し，その磁化率を二量体モデルで考察している。磁気的交換相互作用が見出された錯体では，その配位子アミドの置換基，配位数，磁化率，交換積分値，赤外吸収スペクトルなどから，配位子アミドがウランイオン間の架橋分子として作用し，ウラン—配位子—ウランのπ結合軌道がスピン交換相互作用の主径路になると推論している。

第4章では，U (iv) 燐酸および亜燐酸錯体を合成し，磁化率，赤外ならびに遠赤外吸収スペクトルを測定した結果について述べている。これらの錯体は，その化学的性質からポリマー構造が推定されるにもかかわらず，常磁性挙動を示し，その解析により8配位錯体の配位原子の並びはいずれもsquare antiprismに，6配位錯体ではoctahedronになることを明らかにしている。

第5章ではUCl_3とUBr_3とを合成し，反強磁性転移を示す磁化率を認めている。そしてこれらの化合物では，ウランの5f電子のスピンは，c軸方向に延びた結晶構造から期待されるように，一次元的に作用し，その相互作用もまたＥＳＲスペクトルが示しているように異方的であるとして，磁化率の考察を行っている。

第6章では，本研究の総括を行い，あわせて今後の研究課題にも言及している。

論文の審査結果の要旨

一般に金属錯体は磁気的に希薄な場合が多い。ウラン錯体についても同様で，今までいくつかの多核錯体が合成されたが，磁気的交換相互作用は認められていなかった。本研究は4価のウラン錯体ではじめて磁気的交換相互作用を見出したものである。

先ず，22種類のUCl_4アミド付加錯体を合成し，これらの磁化率を測定し，8種類に磁化率が低温で減少する異常性を認め，これを二量体内に起る磁気的交換作用によるものと考察している。さらにこれら8種類の錯体の配位子を他の錯体の配位子と比較し，U－配位子－U径路を通るπ結合軌道がスピン交換相互作用の主な原因と推論している。

またウランについて一次元的な結晶構造を持つUCl_3及びUBr_3を合成し，その磁化率に出現する低温での反強磁性転移についても，これを超交換相互作用によるものとし，異方性の強い一次元Ising モデルで説明している。

一方，ポリマー構造を持つと考えられる8種のU(IV)燐酸ならびに亜燐酸錯体についても合成を行い，磁化率を測定しているが，これらの錯体ではウランは磁気的には希薄な状態にあることを見出しており，配位子の置換基が磁気的交換相互作用の発現に大きな影響を持つとしている。

以上のように，本研究は多数のウラン錯体を合成し，その磁化率を測定した結果，4価ウラン錯体ではじめて磁気的交換相互作用を持つもの，すなわち磁気的濃厚なウラン錯体を見出し，さらにこれと配位子あるいは配位構造との関係についても知見を得たもので，アクチニド化学ならびに核燃料工学の発展に寄与する所が大きい。よって本論文は，博士論文として価値あるものと認める。