

Title	ウラン錯体の酸化還元過程に関する磁気化学的研究
Author(s)	廣瀬, 光宏
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37268
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【2】

氏名・(本籍)	ひろ 廣	せ 瀬	みつ 光	ひろ 宏
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9553	号	
学位授与の日付	平成3年3月5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	ウラン錯体の酸化還元過程に関する磁気化学的研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授 三宅 千枝	教授 三宅 正宣	教授 山本 忠史	
	教授 住田 健二	教授 宮崎 慶次	教授 岡田 東一	

論文内容の要旨

本論文は、アクチノイド元素およびその化合物の物性、化学的性質を特徴づける5f電子の電子状態について知見を得るため、基礎的でまた実際的にも重要なウランを対象として、その5f電子の挙動を明らかにするために行った磁気化学的研究の成果をまとめたもので、以下の7章より構成されている。

第1章では、緒論として、本研究の目的および意義について述べている。

第2章では、本研究において主として取り上げるウラン化合物の磁性について、磁氣的に希薄な系と磁氣的に濃厚な系に分けて考察し、5価ウランおよび4価ウランの結晶場の対称性と磁氣的性質の関係について述べている。

第3章では、磁氣的に希薄な系として、 $UCl_5[\phi_3P]$ ($P\phi_3 = \text{Triphenylphosphine}$) の磁化率およびESRの測定結果を示し、これからウランイオンの酸化状態の変化について考察している。ESRシグナルの温度変化の解析からこの化合物中の配位子の一部がカチオンラジカルとなり、これにともないウランが5価から4価へと還元される分子内電子移動平衡の存在することを示している。この平衡は温度に対して可逆的である。

第4章では、磁氣的に濃厚な系として、 $U_2Cl_{10}[\phi_3As]$ ($As\phi_3 = \text{triphenylarsine}$) について第3章と同様な測定ならびに考察を行い、二量体構造の $U_2Cl_{10}[\phi_3As]$ においても分子内電子移動平衡の存在することを示している。

第5章では、 $UX_4(\text{hmpa})_2$ ($X = \text{Cl, Br, I, hmpa} = \text{Hexamethylphosphoramide}$) の磁化率の測定結果を示し、ウランの回りの結晶場の対称性の考察から本ウラン錯体の立体配置を決定できることを述べている。更に、ハロゲンイオンの変化にともなうウランの回りの配位子場の歪について考察している。

第6章では、 $UI_4(hmpa)_m$ ($m=3, 4, 5$) および、 $[UBr_n(hmpa)_{6-n}](B\phi_4)_{4-n}$ ($n=2, 3$) の磁化率の測定結果を第5章と同様に解析し、このウラン錯体の立体配置について述べている。

第7章では、本研究の主な結果について総括している。

論文審査の結果の要旨

ウランの酸化状態にかかわる5f電子の挙動を明らかにすることはアクチノイド元素の基本的な性質の理解の上で重要であるばかりでなく、実際面での燃料再処理におけるアクチノイドの振舞いを理解する上でも大変有用である。本論文はこのような観点から、5f電子を1個持つ5価ウランおよび2個持つ4価ウラン錯体の磁氣的性質を測定、検討することによって、5f電子の挙動に関する知見を得ることを目的として実施した研究をまとめたものであり、その成果を要約すれば次の通りである。

- (1) ウラン錯体のヘリウム温度から室温までの範囲の磁化率を配位子場理論に基づいて解析することによって、磁氣的に希薄な系(単核構造)および磁氣的に濃厚な系(二核構造)について、ウランの電子状態に関する知見をより直接的に詳しく得ることができることを示している。
- (2) 五塩化ウランの ϕ_3P および ϕ_3As 付加錯体について、その磁化率、ESRスペクトル等の測定結果より、アクチノイド化合物としては初めての例として、熱的な分子内電子移動平衡状態の存在することを明らかにしている。つまり、温度の上昇にしたがって配位子からウランへの電子移動反応が起こり、ウランは5価から4価へ還元されるとともに、配位子はカチオンラジカルとなること、そして、この電子移動反応は可逆的であることを見出ししている。
- (3) $UX_4 \cdot hmpa_2$ ($X=Cl, Br, I$), $UI_4 \cdot hmpa_m$ ($m=3, 4, 5$) および $UBr_n \cdot hmpa_{6-n} (\phi_4B)_{4-n}$ ($n=2, 3$) らのハロゲン化ウラン付加錯体について、それらの磁化率の解析からウランの回りの配位子場の対称性さらには立体配置を決定することが可能であることを明らかにしている。
- (4) 四ハロゲン化ウラン付加錯体において、基本的にOh対称の場合、これら錯体の磁化率はCl, Br, I付加錯体の順に大となる。この順序はウランイオンの基底状態と第一励起状態とのエネルギー差に依存し、ハロゲンイオンと中性配位子の配位子場の強さの違いに起因する配位子場の歪の大きさの順序と同じであることを示している。

以上のように本論文は、ウランの酸化還元過程に係わる5f電子の電子状態について、とりわけ配位子の関与している5f電子の挙動を磁気化学的に明らかにしたもので、アクチノイド化学および核燃料工学の発展に貢献するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。