

Title	磁氣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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1098">https://hdl.handle.net/11094/1098</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

甲 - 2819

# 磁氣的濃厚なウラン化合物の合成と性質

昭和 57 年

日 夏 幸 雄

357

# 磁氣的濃厚なウラン化合物の合成と性質

昭和 57 年

日 夏 幸 雄

# 目 次

第 1 章	緒 論	1
	参 考 文 献	3
第 2 章	磁 性	4
第 1 節	磁化率測定の意義	4
第 2 節	磁気濃厚系の磁化率	5
	参 考 文 献	8
第 3 章	UCl <sub>4</sub> アミド付加錯体の合成とその磁氣的性質	9
第 1 節	序 言	9
第 2 節	実 験 方 法	10
3-2-1	試 薬	10
3-2-2	UCl <sub>4</sub> の合成	10
3-2-3	錯体の合成と分析結果	11
3-2-4	磁化率の測定	15
3-2-5	赤外吸収スペクトル	15
3-2-6	分子量の測定	15
第 3 節	実 験 結 果	15
3-3-1	磁 化 率	15
3-3-2	赤外吸収スペクトル	17
3-3-3	分 子 量	18
第 4 節	考 察	18
3-4-1	二量体モデルによる磁化率測定値の考察	18
3-4-2	置換基の効果とアミドの配位挙動	26
3-4-3	錯体の構造	30
3-4-4	磁氣的交換相互作用の機構	32
	参 考 文 献	34

第 4 章	U(IV) 燐酸および亜燐酸錯体の合成とその磁化率	37
第 1 節	序 言	37
第 2 節	実 験 方 法	37
4-2-1	試 薬	37
4-2-2	錯体の合成と分析結果	38
4-2-3	磁化率の測定	39
4-2-4	赤外および遠赤外吸収スペクトルの測定	39
第 3 節	実験結果と考察	40
4-3-1	錯体の化学的性質	40
4-3-2	磁 化 率	41
4-3-3	遠赤外吸収スペクトルと錯体の構造	47
	参 考 文 献	50
第 5 章	UCl <sub>3</sub> , UBr <sub>3</sub> の合成とその磁化率	51
第 1 節	序 言	51
第 2 節	実 験 方 法	51
5-2-1	試 薬	51
5-2-2	UCl <sub>3</sub> , UBr <sub>3</sub> の合成と分析結果	52
5-2-3	磁化率の測定	54
第 3 節	実 験 結 果	54
第 4 節	考 察	56
5-4-1	UCl <sub>3</sub> の磁性	56
5-4-2	UBr <sub>3</sub> の磁性	60
5-4-3	U-Cl 二成分系化合物の磁性の比較	62
	参 考 文 献	62
第 6 章	総 括	65
	謝 辞	68
	発表論文及び学会講演	69

# 第 1 章 緒 論

エネルギー需要の急速な増大に伴い、ますます原子力発電への依存度が増してきた。このため、ウラン資源の確保は重大な課題であり、ウラン、トリウム等の核分裂性物質を鉱石から効率よく採取し、また使用済核燃料から収率よく回収することは一層重要になった。もともとアクチニド錯体の研究は、この2つの観点から有機試薬を用いる溶媒抽出から始まったもので、特に溶液中でのアクチニドイオンの挙動について調べられてきた。最近、鉱石からのウラン価格の急騰やその需給の逼迫、逆転の予測から国内でのウラン資源確保の必要性が叫ばれ、総量40億トンといわれる海水からのウラン採取技術の開発が考慮されている。しかしながら海水中のウラン濃度は約  $3.3 \mu\text{g}/\text{l}$  と極めて低く、多種多量の元素と共存し、しかも化学的に安定な  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  という錯イオンの形で存在しているため、その採取が現実のものとなるかどうかは、海水中のウランイオンの挙動およびその錯体形成反応に関する知見に係わっていると言える。今のところ、この海水ウランの採取方法に関する研究の中心は吸着法であり、その吸着剤としては、含水酸化チタンが最も優れていると言われている。最近、この含水酸化チタンと  $\text{Fe(II)}$  との複合吸着剤が開発され、これを用いた海水ウランの磁気分離の研究が始められ、この方法の改良によって海水からのウランの採取も、研究段階から実用化への移行が可能になってきたと言われている。<sup>(1)(2)</sup> またクラウンエーテルのように、環状構造の空洞内に金属イオンを選択的に取り込んで安定な錯体を形成する化合物を用いた、ウランの濃縮、分離、回収も注目されてきており、環状化合物の中で酸素原子を含むものよりも、窒素原子や硫黄原子を含むものの方が、海水ウラン採取には性能が高い等の実験事実が見い出されている。<sup>(3)</sup> このように、ウランを含む溶液から効率よくウランを抽出するには、溶液中でのウランイオンの挙動に関する知見を得、ウランイオンに対して選択的配位能力を有する物質を見出すことが重要であり、種々の配位子との錯体形成挙動に関する研究は一層重要になってきている。

先に述べたようにウランをはじめとするアクチニド錯体の研究は、歴史的にはウラン、トリウム、プルトニウムのようにアクチニド元素が原子炉燃料になるという視点から進められてきたのであるが、遷移金属錯体と比べるとその研究例はかなり少なく、また体系化されていない。これは、ほとんどのアクチニド元素は強い放射性核種で、その化学的毒性も強く、また多くは原子炉内で人工的に作り出される元素であるので、僅かの量しか実験に供することができないためである。しかしながら、ウランは天然に存在するアクチニド元素であり、また上述の困難も比較的小さい。

アクチニドイオンはランタニドイオンと同様に  $f^n$  電子配置をとるが、その  $5f$  電子と  $4f$  電子とでは性質がかなり異なっている。ランタニドの  $4f$  電子は外側にある  $s$  電子や  $p$  電子によって遮蔽され、周りの結晶場の影響は小さい。一方、アクチニドの  $5f$  電子は、 $4f$  電子と比べ、外側の電子による遮蔽が小さく、またその電子の広がりも  $4f$  電子より大きい。このため、アクチニドの

5*f*電子の示す挙動には、周りの配位子が強く影響することになる。その結果、アクチニド化合物では、結晶場効果とスピン軌道相互作用が同程度になり、磁氣的性質や分光学的性質に複雑な結果が現われることになる。

ウランの酸化数には3価、4価、5価、6価が存在し、その基底電子配置は、それぞれ  $5f^3$ ,  $5f^2$ ,  $5f^1$ ,  $5f^0$  であるが、6価は単独の化合物としては、 $UF_6$  と  $UCl_6$  のみで、普通は非常に安定なウラニルイオン ( $UO_2^{2+}$ ) を形成する。このイオンの挙動については古くから多くの研究がなされており、また5*f*電子がないため、磁性面からは興味が薄れる。5価のウランイオンは*f*電子が1個であるため、理論的解析を行ない易い反面、イオン自体が非常に不安定であるため、その取り扱いには特別の注意を要する。そこで本研究では、研究例が非常に少ない3価と、実験室規模では比較的安定な4価のウラン化合物とを取り上げることにした。

4価のウラン化合物については、そのウランイオン半径 ( $0.93\text{\AA}$ ) がかなり大きいこと、配位数も8配位をとるものが多く、他の酸化状態(たとえば、U(V)の場合、配位子は中心ウランイオンの周りに正八面体対称に並び、またU(VI)の場合、その配位子はウラニルイオン  $UO_2^{2+}$  の赤道面上に並ぶ)と比べ、その対称性が低く、構造の多様性から種々の物性を示し、さらに不対電子が2個あるため、一層その理論的解析を困難にしている。ウランイオンが discrete に存在する U(IV) 錯体については今まで多くの研究報告がなされ、実験データも蓄積されてきているが、多核錯体については、その研究例は2、3しかない。これは、U(IV) 錯体では十分な大きさの安定な結晶を得にくく、配位子を構成している原子に比べ、ウランの原子番号が非常に大きく、またその対称性が低い等の理由から、X線構造解析が難しいためだと考えられる。また多核錯体であることが報告されているものについても、今までに常磁性ウラン U(IV) イオン間にスピン交換相互作用が見い出された例がない。そこで本研究では、化学的性質から多核錯体であることが推定されるものについて、その合成と磁氣的性質について調べた。

3価のウラン化合物については、研究例が極めて少ないことから最も基本的な化合物であるウラン-ハロゲン二成分系化合物  $UCl_3$  と  $UBr_3$  を取り上げた。これらの化合物の物性研究は、核燃料サイクル上重要な  $UF_4$ 、 $UF_6$  と関連するばかりか、一連のランタノイド三塩化物、ランタノイド三臭化物、アクチノイド三塩化物、アクチノイド三臭化物がこれらと同じ結晶構造に属するため、アクチニド化合物に共通な5*f*電子の挙動がわかり、ランタニド化合物の4*f*電子の挙動との類似点、相違点が明らかになる。そこでその合成と磁性、特に電子スピンの磁氣的交換相互作用に着目して研究を行なった。

〔参 考 文 献〕

1. 岡本祥一, 昭和 5 3 年電気四学会連合大会予稿集P. 2 - 37
2. 山下寿生, 学位論文(1980)
3. 田伏岩夫, 昭和 5 6 年高分子錯体研究会講座



## 第 2 章 磁 性

### 第 1 節 磁化率測定の意義

物質を磁場中に置くと、磁場との相互作用によりこの物質は力を受ける。対電子を持つ金属イオンは、電子スピンや軌道角運動量に基づく磁気モーメントを持ち、その磁気モーメントは磁場方向に配向しようとして、このようなイオンを持つ物質は全体として磁場内に引き込まれる力を受ける。所謂常磁性挙動を示す。しかしながら、この傾向は熱エネルギーの攪乱によって抑制される。系の持つ熱エネルギーは、極低温領域を除けば、配向エネルギーよりもはるかに大きく、従って配向度は非常に小さい。磁気モーメントの間に相互作用があると、磁氣的配向エネルギーは、独立した 1 個単位の性質というよりも、むしろ多数単位の集団の性質を持つことがある。しかし、普通のエネルギーは熱エネルギーよりも十分に小さく、温度が下がって、磁気モーメントが熱エネルギーの攪乱に打ち勝った時のみ、磁氣的秩序状態が実現する。前者のように磁性イオンと外部磁場との間に相互作用はあるが、磁性イオン同士には相互作用のない系を“磁氣的に希薄な系”と言い、後者のように磁性イオンが孤立していないで、その磁気モーメントの間に相互作用が存在する系を“磁氣的に濃厚な系”と言う。

磁氣的に希薄な系では、磁気モーメントを担う対電子は、配位子場の作る電場の中にあるから、配位子場の性質は磁気モーメントに反映する。従って磁性イオンが孤立している場合には、磁気モーメントの測定から配位子場に関する情報が得られるわけである。磁性研究の際、実験的に得られる物理的基本量は磁化率であり、これは、Van Vleck により式(2-1)のように求められている<sup>(1)</sup>。

$$\chi_M = \frac{N \sum_i \{ (W_i^I)^2 / kT - 2W_i^{\text{II}} \} \exp(-W_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-W_i^0 / kT)} \quad (2-1)$$

ここで、 $W_i^I$ 、 $W_i^{\text{II}}$  はそれぞれ 1 次および 2 次 Zeeman 係数であり、磁気モーメント演算子 ( $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ ) を通じて波動関数と関係しており、摂動論より、式(2-2)および(2-3)で表わされる。

$$W_i^I = \langle \varphi_i | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | \varphi_i \rangle \beta \quad (2-2)$$

$$W_i^{\text{II}} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \varphi_i | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | \varphi_j \rangle|^2 \beta^2}{W_i^0 - W_j^0} \quad (2-3)$$

ここで  $\beta$  はボーア磁子である。結局、磁気希薄系での磁化率の計算は、 $W_i^I$ 、 $W_i^{\text{II}}$  の計算に帰着する。つまり、考えている系の波動関数とエネルギー単位がわかれば、磁化率を計算することができるわ

けである。

一方、磁氣的に濃厚な系では、磁性イオンの間に“スピン交換”相互作用が働く。このように磁性イオンの持つ電子スピンの独立に振舞わずに、交換相互作用が働く代表的なものに、クラスター磁性体と低次元磁性体がある。クラスター磁性体はスピンの局所的に交換相互作用するもので、多核錯体に見られる。従って、金属イオン間にスピン相互作用が働いている化合物では、十分に温度が下がり、磁気モーメントが熱エネルギーの攪乱に打ち勝って秩序配列した領域が結晶全体に及べば、強磁性相や反強磁性相への磁気相転移が見られるわけである。この温度領域での磁化率は、後述するように2個のスピンの磁氣的相互作用を  $-2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  で表わし、相互作用の及ぶ範囲に応じて磁気モデルを立てて計算される。Jは相互作用の強さを示す量で、本来個々の物質について量子力学的に計算されるものであるが、実際にはパラメータとして扱い、磁化率の温度依存性を解析して実験的に求められる。Jの符号と大きさは、磁性イオンと配位子との化学結合に密接に関係し、従って磁性イオンの電子状態、結合距離や結合角、配位子の立体配座などの影響を強く受ける。それ故、磁性に影響を及ぼす多くの要因について、共通点と相違点をもつ一連の化合物を対象とし、その磁性を比較検討することによって、確かな化学的知見を得ることが可能となる。

このように、磁化率は巨視的で多分に古典的な物理量で、最近では磁気共鳴とメスパワー効果の研究が磁性研究の中心となり、磁化率測定は多くの研究手段の中の一つにすぎないが、最も基本的で重要なものの一つで、これにより電子構造の概念を把握し、化合物の結合状態や、その立体構造についての基本的な知見を得ることができるわけである。

## 第2節 磁気濃厚系の磁化率

磁性イオン間に交換相互作用が働くと、強磁性、反強磁性等の秩序状態が実現する場合がある。このような磁氣的秩序状態を理解するためには、なるべく簡単なハミルトニアンを仮定して議論を進めなければならない。この目的のために作られた最も基本的なハミルトニアンが式(2-4)である。

$$H_{ex} = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2-4)$$

ここで、 $i, j$  はそれぞれ格子点を指定するものであって、 $\mathbf{S}_i$  は  $i$  番目の格子点にある原子の全スピンである。 $\langle ij \rangle$  は相互作用を持つ全てのスピン対についての和をとることを意味する。 $J_{ij}$  は相互作用の定数で交換積分に相当する。この式が Heisenberg モデルのハミルトニアンであり、種々の秩序状態は  $J_{ij}$  の符号と大きさに応じて、全系の自由エネルギーを最小にする状態として与えられる。従って、 $J_{ij}$  が正ならば、相互作用は強磁性的であって、 $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  の向きは互いに平行に並んだ方が基底状態となり、 $J_{ij}$  が負の時は反強磁性的相互作用が働き、隣り合うスピンの向き

が反平行の方が安定になる。

スピンを量子力学的なものとして取り扱うのは一般に困難な問題なので、スピンベクトルがある方向に対して平行または反平行の2つの向きだけを取るとして簡単化したモデルを考えると、(2-4)のハミルトニアンは、 $z$ 成分だけが残って

$$\mathbf{H}_{ex} = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_{iz} \cdot S_{jz} \quad (2-5)$$

という形に書くことができる。このモデルを Isingモデルという。つまり、式(2-4)の交換相互作用のうちで  $x$ ,  $y$  成分は、 $S_z = \pm S$  という状態と  $S_z = S-1$  あるいは  $S_z = -S+1$  という状態との間をつなぐ非対角行列要素を作るが、このモデルでは  $S_z = \pm S$  という二つの状態以外の状態のエネルギーは十分高く考えに入れる必要がないとして、無視しているわけである。

これらのモデルに対する理論計算は、Isingモデルに対しては、1次元および2次元の簡単なモデルについて状態和を厳密に計算することができ、そこから種々の物性の厳密な証明および正確な評価が得られているが、3次元 Isingモデルおよび Heisenbergモデルでは、厳密な計算はまだ存在していない。

いま相互作用を最近接スピン対のみに限定すると、(2-4)のハミルトニアンは、式(2-6)となる。

$$\mathbf{H}_{ex} = -2J \sum_{i=1}^N \{ S_i^z S_{i+1}^z + r(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) \} \quad (2-6)$$

ここで  $S_i^x$ ,  $S_i^y$ ,  $S_i^z$  はそれぞれスピン  $\mathbf{S}$  の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  成分であり、 $r$  は相互作用の  $x$ ,  $y$  成分の寄与を表す異方性パラメータで、0から1までの数である。 $r=1$  の時には相互作用は理想的に等方的であって Heisenbergモデルに相当し、一方  $r=0$  では相互作用は完全に異方的であって Isingモデルに相当する。1次元格子のような低次元格子の磁性については、数学的取り扱いが容易であるので多くの厳密な理論的研究が行なわれている。特にスピン量子数  $S=1/2$  のスピんで構成される1次元格子については、Heisenbergモデルでは  $N=11$  までの鎖について厳密な数値計算によって磁化率が求められ、その結果をもとにして無限鎖の磁化率が外挿法により計算された。<sup>(2)</sup> Isingモデルについては、軸方向および軸に垂直方向の磁化率が次式に示すように厳密に解析的に与えられた。<sup>(3)</sup>

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \exp(J/kT) \quad (2-7)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2\beta^2}{4|J|} \left[ \tanh \frac{|J|}{2kT} + \frac{|J|}{2kT} \operatorname{sech}^2 \frac{|J|}{2kT} \right] \quad (2-8)$$

Ising モデルは、完全に異方的なスピン相互作用の仮定に基づいているので、現実的でない面もあるが、厳密な解析的式を与えるため、極めて有用である。また、磁化率の解析が容易で、交換積分の値も正確に決定できる。

次にスピンが局所的に交換相互作用をする多核錯体のうち、二核錯体の磁化率について考える。二量体の場合、それぞれのスピン量子数を  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$  とすると、この間のスピン交換相互作用のハミルトニアンは、式(2-9)となる。

$$\mathbf{H}_{ex} = -2J_{ex} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2-9)$$

$J_{ex}$  は二量体内交換積分である。  $\mathbf{S}' = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  とすると、  $\mathbf{S}'^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  となり、式(2-9)は式(2-10)となる。

$$\mathbf{H}_{ex} = -J_{ex} (\mathbf{S}'^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) \quad (2-10)$$

このハミルトニアンの下でのエネルギーレベルは、次のようになる。

$$E(S') = -J_{ex} \{S'(S'+1) - 2S(S+1)\} \quad (2-11)$$

$S'$  は0から  $2S$  までの  $2S+1$  個の値をとることができる。式(2-11)中の最後の項は全てのエネルギーレベルに一定であって、エネルギーの原点を変えるだけであるから、これを除くと、

$$E(S') = -J_{ex} S'(S'+1) \quad (2-12)$$

この系に外部磁場が加わると、 $E(S')$  のエネルギーレベルは1次 Zeeman 効果によって、 $(2S'+1)$  個のレベルに分裂する。つまり、式(2-12)に1次 Zeeman 項  $g\beta H M_{S'}$  ( $M_{S'} = S', S'-1, \dots, -S'+1, -S'$ ) を加えなければならない。これから磁化率を求めるには、全てのレベルに対し Boltzmann factor で重み付けをし、総和をとればよい。Van Vleck の式(2-1)を利用し、2次の Zeeman 項は  $N\alpha$  の項に含めることにすると、モル磁化率は、式(2-13)となる。

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \frac{\sum_{S'} S'(S'+1)(2S'+1) \exp(-E(S')/kT)}{\sum_{S'} (2S'+1) \exp(-E(S')/kT)} + N\alpha \quad (2-13)$$

〔参 考 文 献〕

1. J. H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility"  
Oxford University Press, London (1932).
2. J. C. Bonner and M.E. Fisher, Phys. Rev., **135**, 640 (1964).
3. M.E. Fisher, J. Math. Phys., **4**, 124 (1963).

## 第3章 $\text{UCl}_4$ アミド付加錯体の合成とその磁氣的性質

### 第1節 序 言

概して、金属錯体は磁氣的に希薄な場合が多い。それは、錯体では中心の金属イオンが周りの大きな有機の配位子によって取り囲まれるため、構造的に金属イオンが互いに孤立した状態にあり、それ故磁氣的にも孤立した状態にある場合が多いからである。しかしながらスピン相互作用の機構には、常磁性イオンの電子スピン間の直接の交換相互作用の外に、配位子を通じて起こる超交換相互作用があり、実際にはむしろ後者が主役を果たしている場合の方が多い。超交換相互作用は、常磁性イオンの不對電子が配位子の電子軌道の分極を引き起こして広がっていくことによって、言い換えれば、常磁性イオンと配位子との結合に不對電子がなんらかの形で関与することによって生ずる。つまり配位子の電子状態にも深い関係があり、本来反磁性である配位子の原子上に不對電子が分布することが特徴である。

遷移金属錯体、とりわけ銅(II)の二核錯体に関する磁氣的交換相互作用は過去30年以上にわたって、広範に研究されてきた<sup>(1)</sup>。ところがウラン(IV)錯体については、低温ではっきり磁氣的相互作用が見い出された例がなかった。これは、アクチノイドイオンの磁性を特徴づけている5f電子は、遷移金属イオンのd電子程には外側にないため、磁氣的相互作用を起こしにくく、またもともとウラン(IV)錯体に関する研究例が少ない上に、結晶構造解析により、多核錯体であることが確かめられている例が極めて少ないためだと考えられる。

最近、Leynoldsらによって系統的なウラン(IV)錯体の合成とX線による結晶構造解析が行なわれ、 $\text{U}_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_8$  は dimer<sup>(2)</sup>、 $\text{U}_3(\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{NCH}_3)_6$  は trimer<sup>(3)</sup>、 $\text{U}_4(\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{NCH}_3)_8$  は tetramer<sup>(4)</sup>、であると決定された。前二者については磁化率の測定が液体ヘリウム温度までなされたが、温度の低下とともに単調に増加する常磁性挙動を示し、何ら磁氣的交換相互作用を示さなかったと報告されている。他の多核錯体である(ことが推定される)ウラン(IV)錯体の構造と磁性(磁化率)については、Bagnallらによる四塩化ウランのアミド付加錯体に関する研究が注目に値し、 $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{N,N-dimethylacetamide (DMA)}$  の磁化率を室温から87 Kまで測定し、90 Kから温度が下がるとともに磁化率は減少しはじめることを見出し、この磁氣的挙動は二量体中のスピンスピン相互作用に帰因すると報告している<sup>(5)</sup>。しかしながら、その測定は荒い。また、Bagnallらは  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$  から  $\text{UI}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{DMA}$ 、 $\text{UI}_3\text{Cl} \cdot 5\text{DMA}$  を合成し、合成過程における挙動や導電率の測定から、これらの錯体は二量体であると議論し<sup>(6)</sup>、du Preezらは、 $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\alpha$ 、 $\alpha$ -diphenyl N,N-dimethylacetamide (DDMA) が温度に依存しない常磁性磁化率を示すことを見出し、これを配位子の架橋による二量体として、この磁化率を説明した<sup>(7)</sup>。

そこで本研究では、配位挙動からも注目されるアミド分子を配位子として、アミド基に種々の置

換基をもつ四塩化ウラン付加錯体を2種類合成し、その磁化率を室温から2.0 Kまで測定した。

## 第2節 実験方法

### 3-2-1 試薬

二酸化ウラン ( $\text{UO}_2$ ) : 住友金属鉱山KK製のものを使用。

$\text{UCl}_4$  の塩酸溶液 : 動力炉核燃料開発事業団で、金属ウランを濃塩酸に溶解させることによって調製されたもので、U : 100 g/l である。

四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) : 半井化学製試薬特級

塩化セシウム ( $\text{CsCl}$ ) : 半井化学製試薬特級

### 配位子

ジメチルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ), ジエチルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ),  
ジメチルホルムアミド ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ), アセトアミド ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ), N-メチルアセト  
アミド ( $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ ), ベンズアミド ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ), ベンズアニリド ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$ ),  
N-メチルホルムアミド ( $\text{HCONHCH}_3$ ), N-メチルホルムアニリド ( $\text{HCONCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
 $\epsilon$ -カプロラクタム ( $\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}$ ),  $\delta$ -ワレロラクタム ( $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$ ) : 半井化学製試薬特級  
ジフェニルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), ジフェニルホルムアミド ( $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) :  
東京化成製試薬特級  
N-エチルアセトアミド ( $\text{CH}_3\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ), アセトアニリド ( $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$ ),  $\gamma$ -ブ  
チロラクタム ( $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ ), N-メチル  $\gamma$ -ブチロラクタム ( $\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3$ ) : 半井化学製試薬一級  
ジメチルベンズアミド ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ), N-メチルアセトアニリド ( $\text{CH}_3\text{CONCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
N-メチル  $\epsilon$ -カプロラクタム ( $\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_3$ ), アクリルアミド ( $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ) :  
東京化成製試薬一級

以上の試薬を精製せずに用いた。またヨウ化ナトリウム ( $\text{NaI}$ ) は半井化学製試薬特級を使用し、他の合成に用いた有機溶媒は、全て半井化学製試薬特級をそのまま使用した。

### 3-2-2 $\text{UCl}_4$ の合成

錯体合成の出発物質には、無水の  $\text{UCl}_4$  と  $\text{Cs}_2\text{UCl}_6$  を用いた。 $\text{UCl}_4$  は式(3-1)に従って、二酸化ウランを真空中500℃で四塩化炭素の蒸気と反応させて合成した。<sup>(8)</sup>

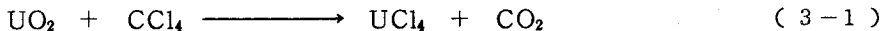


図3-1が装置の概略図である。

〔実験操作〕

- ① 式(3-1)の反応を起こさす前に、反応管、ポートCのガス出しを行なった。
- ② 反応管を冷却後、 $\text{UO}_2$  の粉末約3.5gをポートCに、また $\text{CCl}_4$  は約3倍過剰量を glass ampoule E に封じて、テフロンで包んだ magnet D と共に、反応管のポケットに入れておいた。高温部の電気炉Aを $500^\circ\text{C}$ 、低温部の電気炉Bを

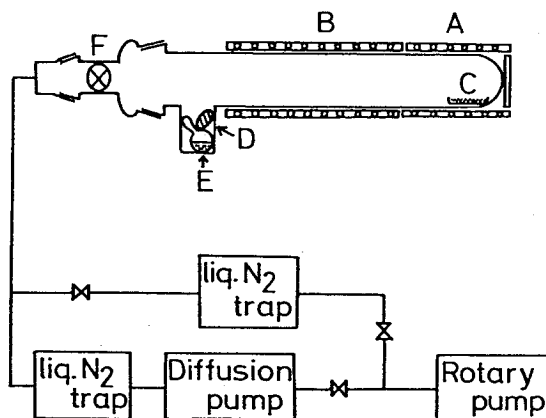


図3-1  $\text{UCl}_4$  の合成装置

200°Cに保ち、系の真空度が  $1 \times 10^{-5}$  torr になった後、コックFを閉じた。

- ③ 外部から magnet を操作して、内部の magnet D を使って glass ampoule E を割り、 $\text{CCl}_4$  の蒸気を  $\text{UO}_2$  と反応させた。 $\text{UCl}_4$  は高い蒸気圧 ( $\log P_{\text{mm Hg}} = -\frac{10427}{T} + 13.2995$ ,  $350 \sim 505^\circ\text{C}$ )<sup>(9)</sup> をもっているので、side reactionで生じるウラン化合物 ( $\text{UOCl}_2$ ,  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{UCl}_5$ ,  $\text{UCl}_6$ ) との分離が可能で、(3-1)の反応で生成した $\text{UCl}_4$ のみが、反応管の高温部Aの低温部分の管壁およびポートCの壁に蒸着した。
- ④ 10数時間反応後、コックFを少し開け、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  等のガスを反応管のポケット部の $\text{CCl}_4$  が沸騰しない程度に真空引きした。その後コックFを閉じ、再び(3-1)の反応を行なわせた。
- ⑤ ④の操作を2回程度繰り返した後、反応管を冷却し、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  および残余の $\text{CCl}_4$  を除去した。
- ⑥ ガスを十分除去した後、コックFを閉じ、反応管全体をグローブボックスに移し、乾燥アルゴン雰囲気中で、反応管の高温部の管壁およびCのポート内に生成した暗緑色の $\text{UCl}_4$  の結晶を取り出した。

### 3-2-3 錯体の合成と分析結果

本研究で合成した $\text{UCl}_4$  アミド付加錯体と、その略称およびアミドの置換基を表3-1、表3-2に示した。これらの錯体の基本的合成法は、反応式(3-2)のように、無水の $\text{UCl}_4$  のアセトン溶液に過剰のリガンドのアセトン溶液を加え、十分攪拌することである。

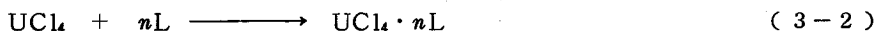




表 3-1 UCl<sub>4</sub> アミド付加錯体

錯 体	略 称	置 換 基 <sup>*</sup>		
		R <sub>I</sub>	R <sub>II</sub>	R <sub>III</sub>
UCl <sub>4</sub> · 2.5N,N-dimethyl acetamide	2.5DMA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
UCl <sub>4</sub> · 2.5N,N-diethyl acetamide	2.5DEA	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
UCl <sub>4</sub> · 2.5N,N-dimethyl formamide	2.5DMF	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
UCl <sub>4</sub> · 3N,N-dimethyl benzamide	3DMBA	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
UCl <sub>4</sub> · 3N-methyl acetanilide	3MAA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph
UCl <sub>4</sub> · 3N,N-diphenyl acetamide	3DPA	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph
UCl <sub>4</sub> · 3N-methyl formanilide	3MFA	H	CH <sub>3</sub>	Ph
UCl <sub>4</sub> · 4benzamide	4BAM	Ph	H	H
UCl <sub>4</sub> · 4benzanilide	4BAN	Ph	Ph	H
UCl <sub>4</sub> · 4acetanilide	4AAN	CH <sub>3</sub>	Ph	H
UCl <sub>4</sub> · 4N,N-diphenyl formamide	4DPF	H	Ph	Ph
UCl <sub>4</sub> · 4N-methyl acetamide	4MA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
UCl <sub>4</sub> · 4N-ethyl acetamide	4EA	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
UCl <sub>4</sub> · 4N-methyl formamide	4MF	H	CH <sub>3</sub>	H
UCl <sub>4</sub> · 6acetamide	6AA	CH <sub>3</sub>	H	H
UCl <sub>4</sub> · 6acrylamide	6AcA	CH <sub>2</sub> CH	H	H
UI <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 5N,N-dimethyl acetamide	5DMA	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

表 3-2 UCl<sub>4</sub> ラクトム付加錯体

錯 体	略 称	n	R <sup>**</sup>
UCl <sub>4</sub> · 4γ-butyrolactam	4BuL	3	H
UCl <sub>4</sub> · 2.5N-methyl γ-butyrolactam	2.5MBuL	3	CH <sub>3</sub>
UCl <sub>4</sub> · 4δ-valerolactam	4VaL	4	H
UCl <sub>4</sub> · 4ε-caprolactam	4CaL	5	H
UCl <sub>4</sub> · 2.5N-methyl ε-caprolactam	2.5MCaL	5	CH <sub>3</sub>

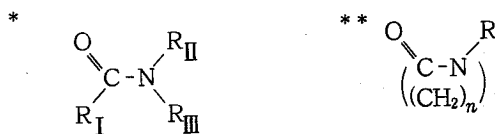


図 3-2 配位子アミドの基本構造

- (1)  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{DMBA}$ <sup>(7)</sup>,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{VaL}$ <sup>(10)</sup>,  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{MCaL}$ <sup>(7)</sup> の合成

式(3-2)の反応により、所期の沈澱を得、石油エーテルおよび酢酸エチルで洗った後、真空乾燥させた。 $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{VaL}$  については、エーテルで沈澱物を洗った。

- (2)  $\text{UCl}_4 \cdot 6\text{AcA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{EA}$ <sup>(11)</sup>,  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MAA}$ <sup>(7)</sup>,  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MFA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{BAM}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{BAN}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{AAN}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{BuL}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{MBuL}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{CaL}$ <sup>(7)</sup> の合成

これらの錯体については、(3-2)の反応により沈澱物を形成させるために、次の有機溶媒を必要とした。 $\text{UCl}_4 \cdot 6\text{AcA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{AAN}$  は、 $\text{UCl}_4$  とリガンドのアセトン溶液にイソペンタンを、 $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{EA}$  についてはジエチルエーテルを加え、(3-2)の反応を起こさせ、所期の沈澱を得た後、これを真空乾燥させた。 $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MAA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MFA}$  については石油エーテル、 $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{CaL}$  では酢酸エチルを加え、(3-2)の反応により、沈澱物を得、これを十分石油エーテル、酢酸エチルで洗った後、真空乾燥させた。 $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{BuL}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{MBuL}$  は石油エーテルを加えるとオイル状の緑色沈澱物が得られ、これをすばやく酢酸エチルで洗い、真空乾燥させた後、五酸化リン上で約一週間乾かした。 $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{BAM}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{BAN}$  は少量過剰のリガンドと $\text{UCl}_4$  のアセトン溶液に石油エーテルを加え、オイル状の沈澱物を得、これを真空乾燥させた。

- (3)  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{DPA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{DPF}$ <sup>(7)</sup> の合成

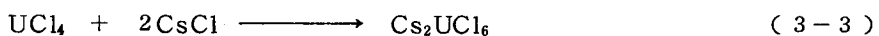
これらの錯体の配位子はアセトンに溶けないため、塩化メチレン溶液とし、これを $\text{UCl}_4$  のアセトン溶液に加え、さらに石油エーテルを加え、所期の沈澱を得た後、酢酸エチル、石油エーテルで洗い、真空乾燥させた。

- (4)  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{MF}$  の合成

$\text{UCl}_4$  の酢酸エチル溶液に、リガンドの酢酸エチル溶液を加えるとすぐに錯体が得られ、十分酢酸エチルで洗った後、真空乾燥させた。

- (5)  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$ <sup>(12)</sup>,  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DEA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 6\text{AA}$ <sup>(12)</sup>,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{MA}$ <sup>(13)</sup> の合成

これらの錯体の出発物質には、 $\text{Cs}_2\text{UCl}_6$  を用いた。これは、 $\text{UCl}_4$  の塩酸溶液に計算量の塩化セシウムを溶かし、十分攪拌した後、これを油回転ポンプで減圧濃縮し、緑色の結晶として合成した。<sup>(14)</sup>



この $\text{Cs}_2\text{UCl}_6$  の hot アセトン溶液に、5倍過剰のリガンドの hot アセトン溶液を加え、十分攪拌した後、塩化セシウムを濾別し、沈澱が生成するまでイソペンタンを加えた。得られた沈澱を再び hot アセトンに溶かし、イソペンタンで沈澱生成という操作を2~3回繰り返し

た後、真空乾燥させた。UCl<sub>4</sub>·2.5DEA については、真空乾燥後、さらに五酸化リン上で一週間乾した。

(6) UCl<sub>4</sub>·2.5DMF<sup>(15)</sup> の合成

UCl<sub>4</sub> のジメチルホルムアミド(DMF) 溶液に、ベンゼンを加えると緑色の沈澱が得られた。これを再びDMFに溶かし、ベンゼンで沈澱生成という操作をくり返した後、真空乾燥させた。

(7) UI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·5DMA<sup>(6)</sup> の合成

UCl<sub>4</sub>·2.5DMA のジメチルアセトアミド(DMA) 溶液に、少し過剰のヨウ化ナトリウムのDMA溶液をゆっくり加え、十分攪拌した後、沈澱するNaClと未反応NaIを濾別した。濾液に酢酸エチルを加え、生成する錯体を十分酢酸エチルで洗った後、真空乾燥させた。

合成した錯体の元素分析は、ウランについてはアンモニア法として知られている重量分析法<sup>(16)</sup>により、また炭素、水素および窒素については、柳本CHNコーダーMT-2を用いた微量化学分析法によった。塩素の分析は、標準硝酸銀溶液を用いた電位差滴定法によった。錯体の元素分析結果を表3-3に示した。

表3-3 元素分析

錯 体	C (%)		H (%)		N (%)		Cl (%)		U (%)	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
UCl <sub>4</sub> ·2.5DMA	20.04	20.09	4.11	3.77	5.76	5.86	23.18	23.74	40.01	39.85
UCl <sub>4</sub> ·2.5DEA	26.32	26.97	4.72	4.87	5.50	5.25	20.98	21.25	36.67	35.67
UCl <sub>4</sub> ·2.5DMF	16.50	16.01	3.23	3.11	6.36	6.22	25.02	25.22	40.62	42.33
UCl <sub>4</sub> ·3DMBA	37.21	39.19	3.86	3.99	4.98	5.08	18.55	17.15	28.59	28.79
UCl <sub>4</sub> ·3MAA	38.51	39.18	4.14	3.99	4.48	5.08	17.60	17.17	30.00	28.78
UCl <sub>4</sub> ·3DPA	50.06	49.76	3.79	3.85	3.81	4.15	14.07	14.00	24.37	23.50
UCl <sub>4</sub> ·3MFA	35.93	37.00	3.42	3.44	5.44	5.35	18.31	18.07	30.96	30.33
UCl <sub>4</sub> ·4BAM	37.61	38.90	3.37	3.24	6.61	6.48	17.72	16.42	28.02	27.55
UCl <sub>4</sub> ·4BAN	53.79	53.43	3.61	3.77	4.69	4.80	13.01	12.14	18.90	20.38
UCl <sub>4</sub> ·4AAN	41.41	41.75	3.80	3.91	6.11	6.09	15.71	15.42	25.60	25.88
UCl <sub>4</sub> ·4DPF	53.08	53.43	3.65	3.77	4.69	4.80	12.06	12.14	18.92	20.38
UCl <sub>4</sub> ·4MA	21.30	21.43	4.11	4.17	8.30	8.34	20.79	21.11	35.04	35.43
UCl <sub>4</sub> ·4EA	25.26	26.38	4.60	4.95	7.44	7.69	19.00	19.48	33.75	32.70
UCl <sub>4</sub> ·4MF	15.47	15.59	3.11	3.25	8.88	9.09	22.88	23.03	40.19	38.65
UCl <sub>4</sub> ·6AA	19.96	19.62	3.82	4.09	11.33	11.45	19.03	19.32	32.61	32.43
UCl <sub>4</sub> ·6AcA	27.64	26.81	3.72	3.73	10.57	10.42	17.74	17.60	28.54	29.54
UI <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·5DMA	23.72	24.06	4.38	4.51	6.89	7.02	32.15	32.55	23.05	23.85
UCl <sub>4</sub> ·4BuL	25.25	26.67	2.81	3.89	7.42	7.78	21.68	19.70	33.60	33.06
UCl <sub>4</sub> ·2.5MBuL	24.64	23.91	3.60	3.59	5.83	5.58	21.93	22.60	36.95	37.94
UCl <sub>4</sub> ·4VaL	29.27	31.10	4.37	4.15	6.50	7.26	19.00	18.37	31.95	30.84
UCl <sub>4</sub> ·4CaL	35.65	34.62	5.46	5.29	6.27	6.73	16.11	17.05	26.78	28.61
UCl <sub>4</sub> ·2.5MCaL	31.37	30.12	4.85	4.66	4.91	5.02	19.71	20.34	33.35	34.13

### 3-2-4 磁化率の測定

磁化率の測定には、島津製のFaraday型磁気天秤MB 2を用いた。粉末状試料(220~350 mg)を石英管に詰め、 $H \frac{\partial H}{\partial x}$  が一定の位置にセットし、磁場強度 5400 Oersted で測定した。測定温度範囲は、2.0K から室温までとし、4.2K 以下は液体ヘリウムの蒸気圧を減圧することにより得た。温度の測定には、室温から約 20K までは Au-Co/Cu 熱電対を、32K 以下では炭素抵抗体を用いた。また試料部の迅速な熱平衡を得るため、系内に約 5 torr のHeガスを満たした。

磁化率は、試料測定値から、この測定と全く同一条件で測定した同種の石英管のみの測定値および反磁性補正値を引いて求めた。U(IV)の反磁性補正値はDawsonの値<sup>(17)</sup>を用い、配位子の補正にはパスカルの定数および構造補正値<sup>(18)</sup>を用いた。各試料についての反磁性補正値は表3-4の通りである。また磁気天秤の校正には $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  ( $\chi_g = 16.44 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ )<sup>(19)</sup>を用いた。

さらに試料の磁化率の磁場依存性を調べるために、磁場強度 400, 1470, 3200, 5400, 7200 Oersted で、室温、液体窒素温度、液体ヘリウム温度の3点で測定を行なった。

### 3-2-5 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルの測定には日立225型分光光度計を用い、ヌジヨール法またはneat法により測定した。また必要に応じ、0.1% 四塩化炭素溶液中でも測定した。

### 3-2-6 分子量の測定

分子量の測定には Beckmann 温度計を用い、凝固点降下法によった。溶媒は、水、酢酸、ホルムアミドを用いた。

## 第3節 実験結果

### 3-3-1 磁化率

本研究で合成した22種の $\text{UCl}_4$ アミド付加錯体の磁化率の温度依存性を図3-3~図3-8に

表3-4 反磁性補正値

錯 体	$\chi_{\text{dia}} \times 10^6$
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5 \text{ DMA}$	-275.0
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5 \text{ DEA}$	-334.3
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5 \text{ DMF}$	-245.3
$\text{UCl}_4 \cdot 3 \text{ DMBA}$	-416.8
$\text{UCl}_4 \cdot 3 \text{ MAA}$	-416.8
$\text{UCl}_4 \cdot 3 \text{ DPA}$	-530.6
$\text{UCl}_4 \cdot 3 \text{ MFA}$	-372.7
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ BAM}$	-421.6
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ BAN}$	-618.3
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ AAN}$	-469.1
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ DPF}$	-639.8
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ MA}$	-303.6
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ EA}$	-353.5
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ MF}$	-258.6
$\text{UCl}_4 \cdot 6 \text{ AA}$	-325.3
$\text{UCl}_4 \cdot 6 \text{ AcA}$	-349.1
$\text{UI}_2\text{Cl}_2 \cdot 5 \text{ DMA}$	-479.2
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ BuL}$	-340.0
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5 \text{ MBuL}$	-291.5
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ VaL}$	-387.5
$\text{UCl}_4 \cdot 4 \text{ CaL}$	-442.0
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5 \text{ MCaL}$	-353.0

示した。また、測定値が Curie-Weiss 則に従う範囲の有効磁気モーメントと Weiss 定数を表 3-5 に記した。有効磁気モーメントは、磁化率の逆数を温度に対してプロットし、その傾きから求めたが、いずれの錯体も Weiss 定数がかなり大きいため、この磁気モーメントの値にはあまり意味がないと考えられる。<sup>(20),(21)</sup> また、いずれの錯体の磁化率にも磁場依存性が見られず、試料中に強磁性不純物が含まれていないこと、および試料自身の磁化率に磁場依存性がないことがわかった。このうち、8種の錯体には磁化率-温度曲線に極大が見られ、他の錯体とは明らかに異なる磁気的挙動を示した。表 3-6 には、これら 8種の錯体の磁化率極大値とその温度、また磁化率測定値を  $1/T$  に対してプロットし、 $1/T=0$  に外挿して求めた、温度に依存しない磁化率  $N\alpha$  を示した。

表 3-5 磁化率測定結果 (I)

錯 体	温度範囲	$\theta$ (K)	$\mu_{eff}$ (B.M.)
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DMA	210 K ~ r. t.	- 869	2.35
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DEA	240 K ~ r. t.	- 625	2.46
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DMF	150 K ~ r. t.	- 460	2.48
UCl <sub>4</sub> · 3 DMBA	190 K ~ r. t.	- 418	2.72
UCl <sub>4</sub> · 3 MAA	235 K ~ r. t.	- 265	2.59
UCl <sub>4</sub> · 3 DPA	70 K ~ r. t.	- 175	2.32
UCl <sub>4</sub> · 3 MFA	115 K ~ r. t.	- 179	2.42
UCl <sub>4</sub> · 4 BAM	4.2 K ~ r. t.	- 143	2.88
UCl <sub>4</sub> · 4 BAN	4.2 K ~ r. t.	- 38	2.55
UCl <sub>4</sub> · 4 AAN	35 K ~ r. t.	- 455	2.83
UCl <sub>4</sub> · 4 DPF	30 K ~ r. t.	- 85	3.08
UCl <sub>4</sub> · 4 MA	195 K ~ r. t.	- 875	2.73
UCl <sub>4</sub> · 4 EA	195 K ~ r. t.	- 276	2.88
UCl <sub>4</sub> · 4 MF	115 K ~ r. t.	- 120	3.13
UCl <sub>4</sub> · 6 AA	95 K ~ r. t.	- 90	2.75
UCl <sub>4</sub> · 6 AcA	110 K ~ r. t.	- 87	2.96
UI <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 5 DMA	70 K ~ r. t.	- 273	2.56
UCl <sub>4</sub> · 4 BuL	100 K ~ r. t.	- 257	2.76
UCl <sub>4</sub> · 2.5 MBuL	200 K ~ r. t.	- 804	2.52
UCl <sub>4</sub> · 4 VaL	100 K ~ r. t.	- 238	2.67
UCl <sub>4</sub> · 4 CaL	75 K ~ r. t.	- 164	2.79
UCl <sub>4</sub> · 2.5 MCaL	230 K ~ r. t.	- 387	2.47

表 3-6 磁化率測定結果 (II)

錯 体	$T\chi_{max}$ (K)	$\chi_{max}$	$2J$ (cm <sup>-1</sup> )	$N\alpha$
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DMA	121.8	$2795 \times 10^{-6}$	- 82.6	$970 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DEA	112.0	$3045 \times 10^{-6}$	- 77.0	$1240 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 4 MA	155.1	$3710 \times 10^{-6}$	- 106.4	$1440 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 4 EA	81.8	$5000 \times 10^{-6}$	- 56.0	$1550 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 3 DMBA	134.2	$4050 \times 10^{-6}$	- 91.0	$1000 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 3 MAA	142.0	$3630 \times 10^{-6}$	- 96.6	$800 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 2.5 MBuL	127.1	$3255 \times 10^{-6}$	- 86.8	$1010 \times 10^{-6}$
UCl <sub>4</sub> · 2.5 MCaL	146.1	$3155 \times 10^{-6}$	- 99.4	$1000 \times 10^{-6}$

3-3-2 赤外吸収スペクトル

表3-7には、 $RCONHR'$  というペプチド構造を持つ配位子アミド(N-methylacetamide, N-ethylacetamide, N-methylformamide) とその錯体の、赤外吸収スペクトルの測定結果(アミドI, II, III)を示した。アミドIはC=O基の伸縮振動が80%、アミドIIはNH基の面内変角振動60%とCN基の伸縮振動40%、アミドIIIはCN基の伸縮振動40%とNH基の面内変角振動30%と帰属されている<sup>(22)</sup>ペプチド構造の特性振動である。

また、表3-8には、同じ配位子と錯体のN-H伸縮振動の測定結果を示した。配位子のN-H伸縮振動は、水素結合した状態と自由状態とについて測定を行ない、 $\Delta\nu$ は、錯体の測定値からこれらの値を差し引いたものである。

表3-7 赤外吸収スペクトルの結果(I)

錯 体	Amide I		Amide II		Amide III	
	freq.( $cm^{-1}$ )	$\Delta$	freq.( $cm^{-1}$ )	$\Delta$	freq.( $cm^{-1}$ )	$\Delta$
N-methyl acetamide UCl <sub>4</sub> ·4MA	1660	-60	1567	-3	1298	-47
	1600		1564		1251	
N-ethyl acetamide UCl <sub>4</sub> ·4EA	1656	-51	1562	-101	1298	-2
	1605		1461		1296	
N-methyl formamide UCl <sub>4</sub> ·4MF	1664	-39	1530	6	1244	7
	1625		1536		1251	

表3-8 赤外吸収スペクトルの結果(II)

錯 体	状 態	$\nu(N-H)$	$\Delta\nu$
N-methyl acetamide UCl <sub>4</sub> ·4MA	自由状態	3473	-253
	水素結合状態	3290	
			3220
N-ethyl acetamide UCl <sub>4</sub> ·4EA	自由状態	3459	-182
	水素結合状態	3298	
			3277
N-methyl formamide UCl <sub>4</sub> ·4MF	自由状態	3468	-143
	水素結合状態	3299	
			3325

### 3-3-3 分子量

分子量の測定は、磁化率-温度曲線に極大が見られた8種の錯体(後に考察するように、これらの錯体では二量体構造が推定される)と、それらの錯体と比較すべき2~3の錯体について、凝固点降下により行なったが、いずれの溶媒(水、酢酸、ホルムアミド)についても単量体とした時の分子量よりも小さな結果となった。溶媒が水の場合の測定結果を表3-9に記した。また考えられる解離度(Case I, Case II, Case III)に応じ、計算値も示した。

表3-9 分子量測定結果(溶媒:水)

錯体	測定値	Case I	Case II	Case III
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DMA	77.6	597.3	170.7	77.6
UCl <sub>4</sub> · 2.5 DEA	95.3	667.3	190.7	89.0
UCl <sub>4</sub> · 2.5 MBuL	94.6	627.3	179.2	83.6
UCl <sub>4</sub> · 2.5 MCaL	89.1	697.3	199.2	93.0
UCl <sub>4</sub> · 3 DMBA	102.9	826.8	206.7	103.4
UCl <sub>4</sub> · 3 MAA	91.6	826.8	206.7	103.4
UCl <sub>4</sub> · 4 MA	71.5	671.8	134.4	74.6
UCl <sub>4</sub> · 4 EA	79.8	727.8	145.6	80.9
UCl <sub>4</sub> · 4 MF	69.2	615.8	123.2	68.4
UCl <sub>4</sub> · 4 BuL	79.5	719.8	144.0	80.0
UCl <sub>4</sub> · 4 VaL	82.1	771.8	154.4	85.8
UCl <sub>4</sub> · 4 CaL	76.4	831.8	166.4	92.4

Case I : UCl<sub>4</sub> · nL (monomer)

Case II : UCl<sub>4</sub> · nL → UCl<sub>4</sub> + nL

Case III : UCl<sub>4</sub> · nL → U<sup>4+</sup> + 4Cl<sup>-</sup> + nL

## 第4節 考 察

### 3-4-1 二量体モデルによる磁化率測定値の考察

まず配位子アミドが R<sub>I</sub>CONR<sub>II</sub>R<sub>III</sub>型の錯体について考察する。結果のところでも記したように、UCl<sub>4</sub> · 2.5 DMA (図3-3)、UCl<sub>4</sub> · 2.5 DEA (図3-3)、UCl<sub>4</sub> · 4 MA (図3-3)、UCl<sub>4</sub> · 4 EA (図3-3)、UCl<sub>4</sub> · 3 DMBA (図3-5)、UCl<sub>4</sub> · 3 MAA (図3-6)の6つの錯体は、磁化率に極大値(表3-6)をとることが見られた。このような磁氣的挙動は今までウラン4価錯体では見い出されていないものであり、常磁性磁化率の理論 — 常磁性金属イオンが磁氣的に孤立した状態にある場合、その錯体の示す磁性は、中心金属イオンが受ける周りの配位子の効果で記述できる — では説明できないものである。そこで、磁化率-温度曲線に極大が見られた錯体では、その結

果を考察するために別のモデルが必要となってくる。

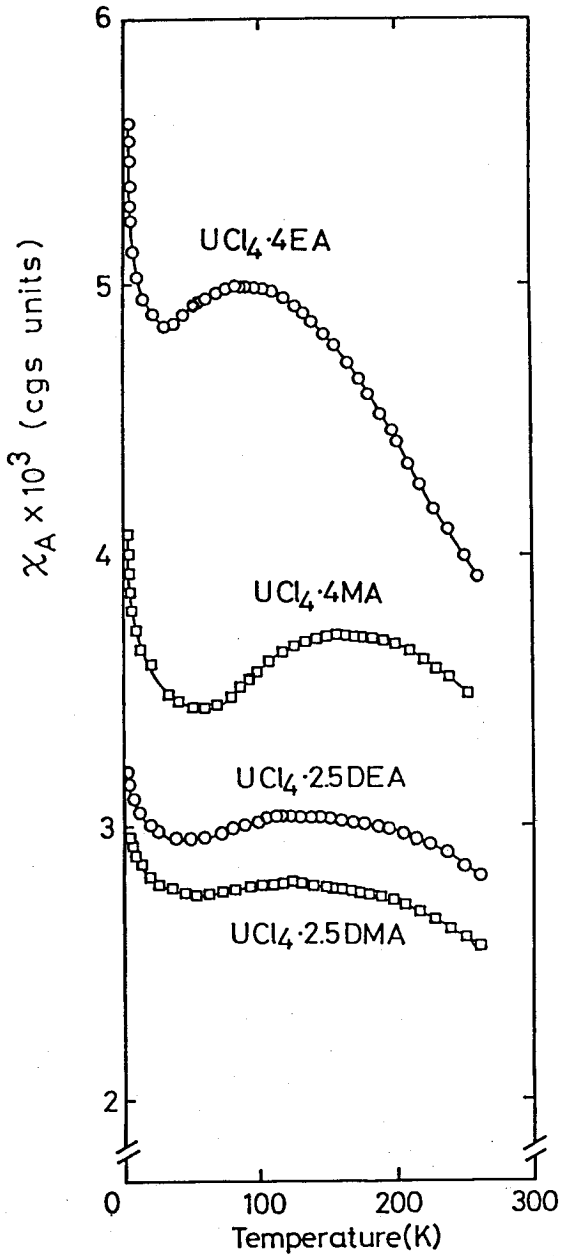


図 3-3  $UCl_4 \cdot 2.5 DMA$ ,  $UCl_4 \cdot 2.5 DEA$ ,  $UCl_4 \cdot 4MA$ ,  $UCl_4 \cdot 4EA$  の磁化率

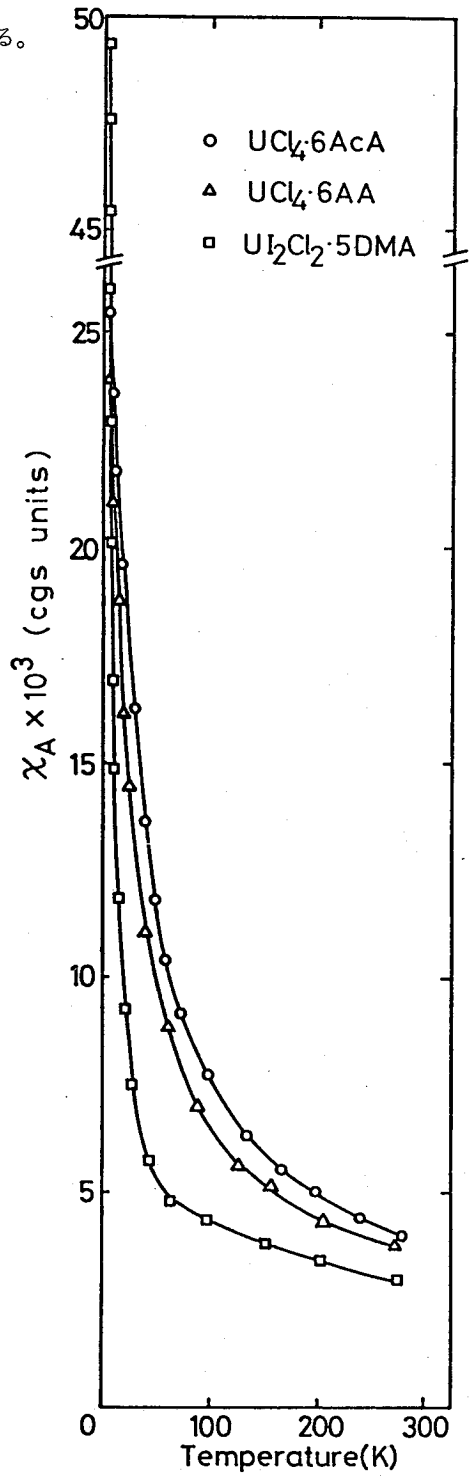


図 3-4  $UCl_4 \cdot 6AcA$ ,  $UCl_4 \cdot 6AA$ ,  $UI_2Cl_2 \cdot 5DMA$  の磁化率



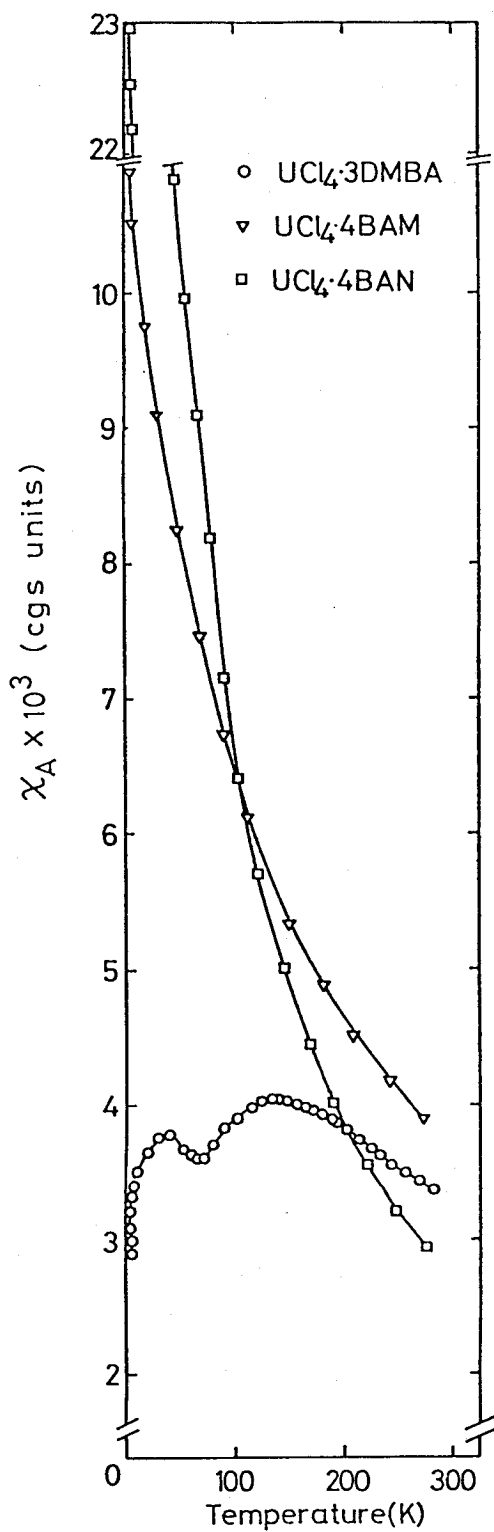


図3-5  $UCl_4 \cdot n(PhCONR_{II}R_{III})$  の磁化率

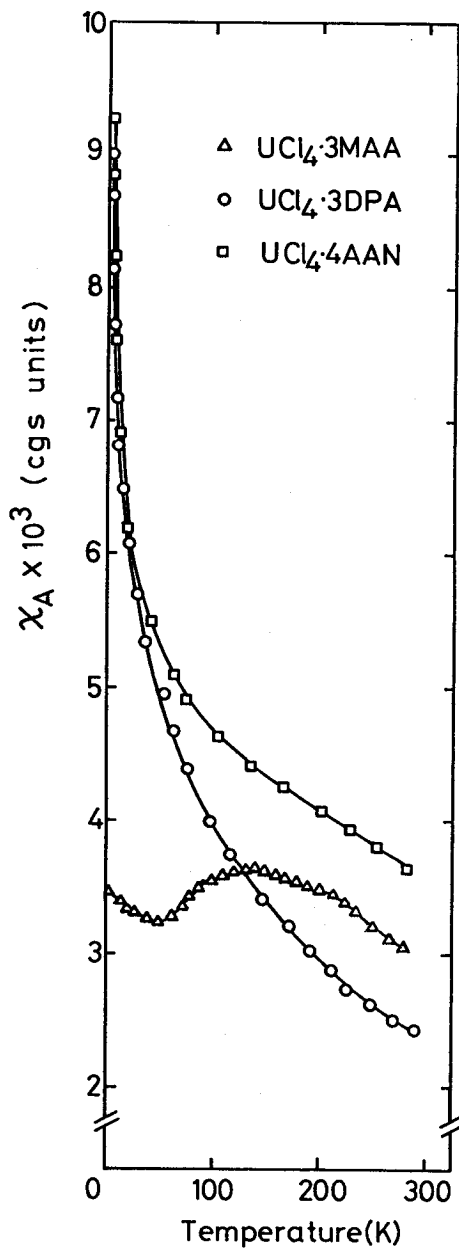


図3-6  $UCl_4 \cdot n(CH_3CONR_{II}Ph)$  の磁化率

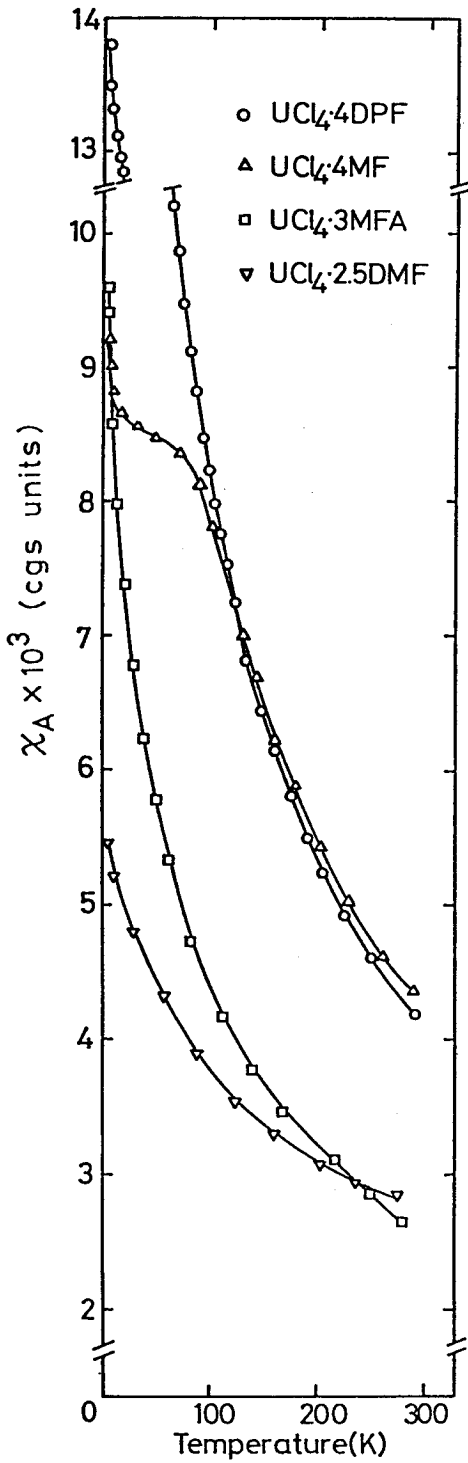


図 3-7  $UCl_4 \cdot n(HCONR_{II}R_{III})$  の磁化率

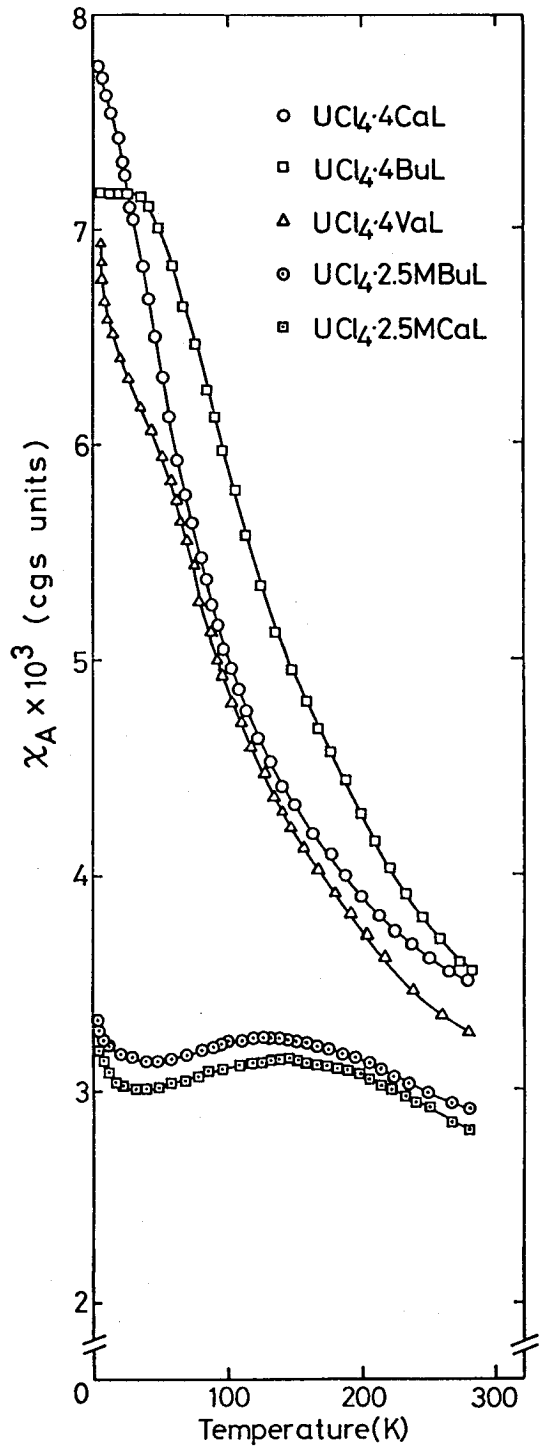


図 3-8 ラクトム付加錯体の磁化率

ところで、ウラン4価のアミド付加錯体については、以前から次のように、その一部の錯体は二量体構造をとっていると議論されている。

- ① Bagnallらは  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$  の磁化率を室温から87 Kまで測定し、90 Kからその磁化率は減少しはじめることを見出し、この挙動は二量体中の金属-金属相互作用に基づくと考えた。<sup>(5)</sup>
- ② Bagnallらは  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$  から  $\text{UI}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{DMA}$ 、 $\text{UI}_3\text{Cl} \cdot 5\text{DMA}$  を合成し、合成過程における挙動や導電率の測定からこれら3つの錯体は二量体であると指摘し、特に  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$  について、Bagnallらはその架橋原子はリガンド1個と塩素2個としたが、<sup>(6)</sup> P.Gansはリガンド3個とした。<sup>(23)</sup>
- ③ du Preezらは  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\alpha, \alpha\text{-diphenyl N, N-dimethylacetamide (DDMA)}$  が温度に依存しない常磁性磁化率を示すことを見出し、この錯体の構造をリガンドの架橋による二量体として、磁化率を説明した。<sup>(7)</sup>

また、アクチニド錯体のうち、 $\text{MCl}_4 \cdot 2.5\text{L}$ 、 $\text{MCl}_4 \cdot 3\text{L}$  というストイキオメトリーをとる錯体では、2個をまとめて考えねばならないという構造解析からの指摘があり、 $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{dimethyl sulfoxide (DMSO)}$  は  $[\text{UCl}_2(\text{DMSO})_6]^{2+} [\text{UCl}_6]^{2-}$  というイオンペア構造をもつと報告されている。<sup>(24)</sup>

また、アミド分子を配位子に持ついくつかの遷移金属錯体に関する研究は注目に値する。Bullらは、磁化率の測定から  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の室温における磁気モーメントは1.57B.M.で、この値は単量体とした時の値より小さく、これはスピンスピンカップリングが起きているため、従って反強磁性転移が期待されると報告している。<sup>(25)</sup> また  $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  の  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  付加錯体の研究で、赤外吸収スペクトルから少なくとも  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  は架橋構造をとっていると報告されている。<sup>(26)</sup> さらにいくつかの遷移金属塩化物の環状アミド-ラクタム付加錯体は、導電率の測定から二量体であると報告されている。<sup>(27)(28)</sup>

本研究で合成された錯体は、いずれもその結晶構造解析は行なわれておらず、またニトロメタン中での導電率の測定結果も、磁化率-温度曲線に極大が見られた錯体と、2.0 Kまで常磁性挙動を示した錯体とを区別することができなかったが、 $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$  や  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DEA}$  のように半整数個のリガンドが配位した錯体は、単量体ではその構造が考えられず、この場合その化学式から二量体構造を考えることは適当である。

そこで磁化率-温度曲線に極大が見られた錯体を二量体とし、ウラン-ウラン間にスピン交換相互作用が働いた結果、低温で磁気転移が起こったと考え、その磁化率を考察することにした。

第2章で論じたように、二量体内の磁氣的交換相互作用は isotropic spin Hamiltonian

(3-4) を使って表わすことができる。

$$H_{ex} = -2J_{ex} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (3-4)$$

ここで  $J_{ex}$  は、spin operator  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$  を持つウランイオン間に働く二量体内の磁氣的相互作用に対する交換積分である。ウランの4価イオンは不対電子を2個持っているので、基底準位が縮退していない場合、スピンの角運動量  $S_1 = S_2 = 1$  となる。(3-4) のハミルトニアンの下でのエネルギーレベルを求めて式(2-13)に代入し、関係式  $\chi_A = \frac{1}{2} \chi_M$  より、磁化率  $\chi_A$  を求めると式(3-5)が得られる。

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{5 + \exp(-4J_{ex}/kT)}{5 + 3\exp(-4J_{ex}/kT) + \exp(-6J_{ex}/kT)} + N\alpha \quad (3-5)$$

交換積分  $J_{ex}$  の値は、式(3-5)を使って磁化率を極大にする温度との関係により、また  $N\alpha$  は、磁化率測定値を  $1/T$  に対してプロットし、 $1/T = 0$  に外挿することにより、表3-6のように求まる。 $UCl_4 \cdot 3L$  型錯体について、これらの値を式(3-5)に代入し、計算した磁化率を図3-9に示した。磁化率の極大付近から高温部では実験値とのよい一致を示した。低温部での不一致は、単量体のような“磁氣的”不純物や、磁化率計算において軌道角運動量の磁化率への寄与を無視しているためだと考えられる。事実、遷移金属錯体においても  $Co^{2+}$  のように軌道角運動量が十分に凍結していない常磁性イオンでは、その多核錯体の示す磁性に軌道角運動量を考慮している例がある。<sup>(29)</sup> その論文によると、極低温領域では軌道角運動量の寄与と多核錯体間の相互作用の効果が大きく影響すると報告されている。

$UCl_4 \cdot 3DMBA$  ではさらに40Kあたりに第2の小さな磁化率の極大が見られたが、磁化率-温度曲線における同様な挙動は、たとえば  $CuBr_2 \cdot pyridazine$  や  $CuBr_2 \cdot phthalazine$  で見い出されており〔図3-10〕<sup>(30)</sup>、高温部の broad な極大は一次元鎖内の短距離秩序に伴う磁氣的交換相

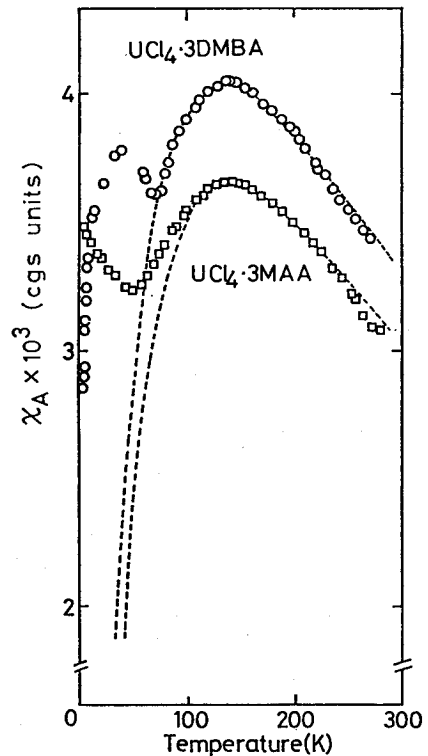


図3-9  $UCl_4 \cdot 3L$  型錯体の磁化率実測値と計算値の比較

相互作用に帰因し、低温部の極大は鎖間の長距離秩序に伴う磁氣的相互作用に帰因するとされている。 $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{DMBA}$  の低温部の極大は、同様に二量体間に起る第2の磁氣的相互作用によると考えられる。

一方、 $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MAA}$  のように、室温から約235 Kまでは Curie-Weiss 則に従い、温度を下けると142 Kで磁化率が極大になり、さらに約50 Kで極小となった後、再び磁化率が増加するという挙動と同様な磁氣的挙動は、たとえば  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{pyridazine}$  や  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{phthalazine}$  で見い出されている(図3-11)<sup>(30)</sup>。低温領域における常磁性挙動は、以前から一次元反強磁性体に見い出されており、<sup>(31)(32)</sup> 一次元鎖の末端の金属イオンなど相互作用に関与していない常磁性イオンによる効果であると説明されている。図3-11の2つの錯体については、低温領域の Curie-Weiss 則に従う部分を高温まで外挿し、その値を実測値から差し引いた磁化率を一次元鎖本来の磁化率として、その解析が行なわれている。従って  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MAA}$  も低温領域の常磁性的挙動を磁氣的に孤立したウランイオンの効果として、実測値から差し

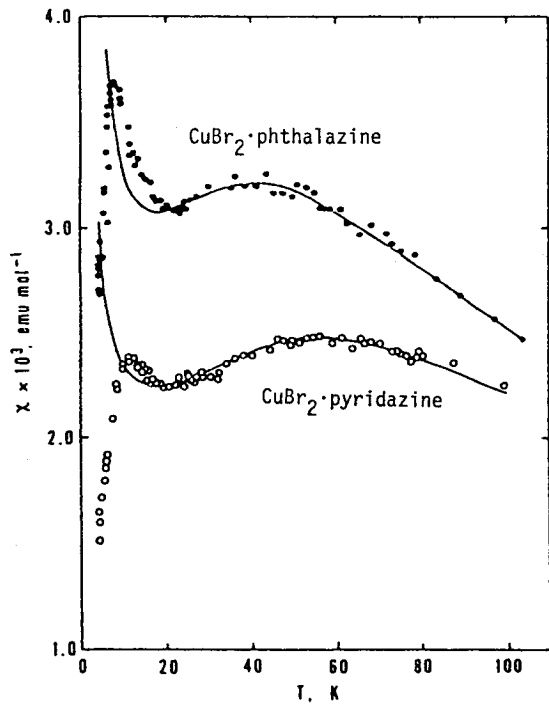


図3-10  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{pyridazine}$ ,  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{phthalazine}$  の磁化率

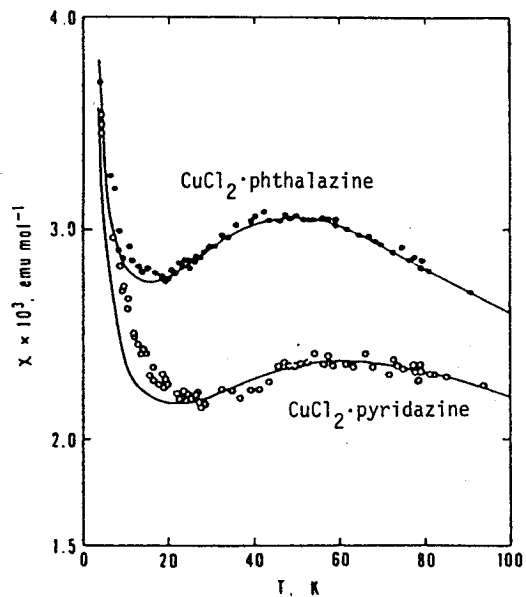


図3-11  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{pyridazine}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{phthalazine}$  の磁化率

引くことが考えられるが、一般にウラン(IV) 錯体では低温における常磁性挙動は単純な Curie-Weiss 則に従わないので、ここでは測定値にそのような操作を行わなかった。

また、図 3-3 の極低温領域における  $UCl_4 \cdot 4MA$  や  $UCl_4 \cdot 4EA$  の常磁性挙動も、先に議論したと同様、単量体のような“磁氣的”不純物や、錯体中の磁氣的に孤立したウランイオンによる効果、また錯体間の長距離秩序に伴う磁氣的相互作用による効果とも考えられよう。

しかしながら、 $UCl_4 \cdot 2.5DMA$ ,  $UCl_4 \cdot 2.5DEA$  の磁化率は、式(3-5)では全く説明できなかつた。そこで(3-4)のハミルトニアンに、定量的に二量体間相互作用の効果を入れることにした。問題にしている錯体のように低い対称場をもち(後述)、 $S > 1/2$  である錯体では零磁場分裂の効果を検討しなければならない。Ginsberg らは、 $Ni^{2+}$  dimer の磁化率でこの零磁場分裂の効果を検討した。<sup>33)</sup> 彼らの計算方法では、二量体間相互作用を分子場近似で取り扱い、この相互作用のハミルトニアンを  $-2Z'J'_{ex}S_z \langle S_z \rangle$  とした。ここで、 $S_z$  は二量体の全スピンの演算子の  $z$  成分、 $J'_{ex}$  は二量体間相互作用の交換積分、 $Z'$  は二量体間相互作用の数である。従って、 $z$  軸に沿った外部磁場  $H$  との相互作用の項も含めると、そのハミルトニアンは、次のようになる。

$$H_{ex} = -2J_{ex}S_1 \cdot S_2 - g\beta HS_z - 2Z'J'_{ex}S_z \langle S_z \rangle \quad (3-6)$$

また、この時の磁化率  $\chi_A$  は式(3-7)となる。

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \left\{ \frac{F_1}{T - 4Z'J'_{ex}F_1} + \frac{2F'}{1 - 4Z'J'_{ex}F'} \right\} + N\alpha \quad (3-7)$$

ここに

$$F' = F_2/D + 3C_2^2F_3/(3J_{ex} - \delta) + 3C_1^2F_4/(3J_{ex} + \delta)$$

$$F_1 = \{1 + \exp(4J_{ex}/kT) + 4\exp(4J_{ex}/kT)\exp(D/kT)\}/F_5$$

$$F_2 = \{2\exp(4J_{ex}/kT)\exp(D/kT) + \exp(D/kT) - 1 - 2\exp(4J_{ex}/kT)\}/F_5$$

$$F_3 = \{\exp(4J_{ex}/kT) - \exp(J_{ex}/kT)\exp(\delta/kT)\}/F_5$$

$$F_4 = \{\exp(4J_{ex}/kT) - \exp(J_{ex}/kT)\exp(-\delta/kT)\}/F_5$$

$$F_5 = 2 + \exp(D/kT) + \exp(J_{ex}/kT)\exp(-\delta/kT) + \exp(J_{ex}/kT)\exp(\delta/kT) +$$

$$2\exp(4J_{ex}/kT) + 2\exp(4J_{ex}/kT)\exp(D/kT)$$

$$\delta = [(3J_{ex} + D)^2 - 8J_{ex}D]^{1/2}$$

$$C_1 = 2(2)^{1/2}D/[(9J_{ex} - D + 3\delta)^2 + 8D^2]^{1/2}$$

$$C_2 = (9J_{ex} - D + 3\delta)/[(9J_{ex} - D + 3\delta)^2 + 8D^2]^{1/2}$$

ここで、 $D$  は零磁場分裂の大きさを表すパラメータである。

Dの実験値はないので、

表 3-10 exchange パラメータ

今仮に  $D=10\text{ cm}^{-1}$  とし、また表 3-10 に示したパラメータを用い、式(3-7)により計算した  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{L}$

錯体	$2J_{ex}(\text{cm}^{-1})$	$Z' J'_{ex}(\text{cm}^{-1})$	$N_A$
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA}$	-82.6	-64.0	$970 \times 10^{-6}$
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DEA}$	-77.0	-74.0	$1240 \times 10^{-6}$
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{MBuL}$	-86.8	-34.0	$1010 \times 10^{-6}$
$\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{McaL}$	-99.4	-26.0	$1000 \times 10^{-6}$

型錯体の磁化率を図 3-12 に示した。磁化率の極大付近から高温の温度範囲では、実験値とのよい一致を示した。低温部での不一致は、単量体のような常磁性不純物や錯体中の磁氣的に孤立したウランイオンの効果、また軌道角運動量の寄与を無視しているためだと考えられる。また、 $J_{ex}$  と  $J'_{ex}$  の符号が同じであるが、同様なことが、たとえば一連のトリハロゲノ銅(II)酸塩<sup>84)</sup>に見られる。しかし、これ以上詳細な計算を行なわない。なぜなら、実験値を詳細な計算で fit させることが本研究の目的でなく、交換相互作用の符号、大きさと、配位子中の置換基との関係を系統的に見出し、四塩化ウランのアミド付加錯体の性質を通してアクチニド化合物に共通な  $5f$  電子の挙動を知ることが目的だからである。

表 3-6 で転移温度が低い方の錯体 ( $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{L}$  型では  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DEA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{L}$  型では  $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{DMBA}$ ,  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{L}$  型では  $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{EA}$ ) は、磁化率極大値がより大きいということは注目に値する。このことは、実験結果の現象が、反強磁性転移に対応していることを示唆している。

### 3-4-2 置換基の効果とアミドの配位挙動

表 3-11 には配位子アミドの置換基に着目して、右欄に磁氣的交換相互作用が見られた錯体を挙げ、左欄には、右欄の錯体の配位子アミドの  $R_{II}$ ,  $R_{III}$  がメチル(エチル)置換されていない配位子を持つ錯体 — これらは全て常磁性挙動を示した — を挙げた。表から明らかのように、アミ

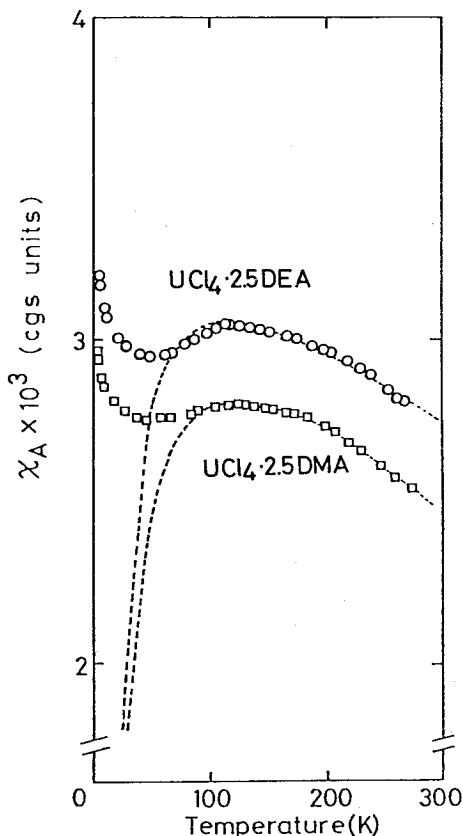


図 3-12  $\text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{L}$  型錯体の磁化率実測値と計算値の比較

表 3-11 磁氣的挙動への置換基の效果 (I)

配位子	常磁性挙動を示した錯体	磁氣的相互作用が見られた錯体
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{UCl}_4 \cdot 6\text{AA} \quad (\text{H}, \text{H}) \\ \text{UCl}_4 \cdot 4\text{AAN} \quad (\text{Ph}, \text{H}) \\ \text{UCl}_4 \cdot 3\text{DPA} \quad (\text{Ph}, \text{Ph}) \end{array} \right. \rightleftharpoons$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DMA} \quad (\text{CH}_3, \text{CH}_3) \\ \text{UCl}_4 \cdot 2.5\text{DEA} \quad (\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{UCl}_4 \cdot 4\text{MA} \quad (\text{CH}_3, \text{H}) \\ \text{UCl}_4 \cdot 4\text{EA} \quad (\text{C}_2\text{H}_5, \text{H}) \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{UCl}_4 \cdot 4\text{BAM} \quad (\text{H}, \text{H}) \\ \text{UCl}_4 \cdot 4\text{BAN} \quad (\text{Ph}, \text{H}) \end{array} \right. \rightleftharpoons$	$\text{UCl}_4 \cdot 3\text{DMBA} \quad (\text{CH}_3, \text{CH}_3)$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{UCl}_4 \cdot 4\text{AAN} \quad (\text{H}, \text{Ph}) \\ \text{UCl}_4 \cdot 3\text{DPA} \quad (\text{Ph}, \text{Ph}) \end{array} \right. \rightleftharpoons$	$\text{UCl}_4 \cdot 3\text{MAA} \quad (\text{CH}_3, \text{Ph})$

( )内は R<sub>II</sub>, R<sub>III</sub> の置換基

ドの窒素原子に結合している水素がメチル基(エチル基)に置換されていることが、磁氣的交換相互作用と関係していることがわかる。

そこで、窒素原子につく置換基の磁氣的相互作用への効果をさらに明らかにするために、5種の環状アミドラクタムの UCl<sub>4</sub> 付加錯体を合成し、その磁化率を測定した。

ラクタムの錯体形成に関し、窒素原子に結合している水素が置換されていない配位子の場合は、UCl<sub>4</sub> に4個配位する錯体 (UCl<sub>4</sub> · 4BuL, UCl<sub>4</sub> · 4VaL, UCl<sub>4</sub> · 4CaL) を生成し、従ってウランイオンの周りの配位原子数は8 — ウラン(IV)錯体で最もよく見られる配位数 — である。ところが、窒素原子に結合している水素がメチル基に置換した配位子の場合には、半整数である2.5個配位した錯体 (UCl<sub>4</sub> · 2.5MBuL, UCl<sub>4</sub> · 2.5MCaL) を生成し、従ってこれらの錯体は単量体では存在しえないと考えられる。

5種の錯体の磁化率-温度曲線を図3-8に示した。UCl<sub>4</sub> · 2.5MBuL および UCl<sub>4</sub> · 2.5MCaL は、明らかに他の3種とは異なる磁氣的挙動を示し、それぞれ127.1K, 146.1Kに磁化率の極大を持っている。他の3種の錯体は、極低温における挙動は異なるが、いずれも液体ヘリウム温度まで単調に磁化率が増加する常磁性挙動を示した。これはウランイオンの周りの結晶場モデルに基礎を置く常磁性磁化率の理論で説明できるものである。

一方、メチル基で置換した2つの錯体ではスピン交換相互作用が起こった結果、磁化率-温度曲線に極大が見られたと考えられる(表3-12)。

既に述べたように半整数個の配位子がウランイオンに配位しているから、これらの錯体は単量体



ではその構造が考えられない。

表 3-12 磁氣的挙動への置換基の効果 (II)

また、 $MCl_4 \cdot 2.5L$ ,  $MCl_4 \cdot 3L$  というストイキオメトリーをとるアクチニド錯体では、2個をまとめて考えねばならないというX線構造解析からの指摘<sup>(24)</sup>や、一部の四塩化ウランアミド付加錯体が二量体

常磁性挙動を示した錯体	磁氣的相互作用が見られた錯体
$UCl_4 \cdot 4 BuL$ (H)	$\longleftrightarrow UCl_4 \cdot 2.5M BuL$ ( $CH_3$ )
$UCl_4 \cdot 4 VaL$ (H)	
$UCl_4 \cdot 4 CaL$ (H)	$\longleftrightarrow UCl_4 \cdot 2.5 M CaL$ ( $CH_3$ )

( ) 内は表 3-2 の R の置換基

構造をとるといふ実験結果や議論等、先に記したこと、さらにいくつかの遷移金属塩化物のラクタム付加錯体は二量体であるという報告<sup>(27)(28)</sup>から、磁化率測定値を二量体モデルで考察することにした。しかし、ハミルトニアン(3-4)に基づく二量体の磁化率(3-5)では、実験値を説明できなかった。そこで  $UCl_4 \cdot 2.5 DMA$ ,  $UCl_4 \cdot 2.5 DEA$  に適用したと同様、ハミルトニアン(3-4)にさらに二量体間相互作用の効果を分子場近似で考慮したハミルトニアン(3-6)に基づく磁化率(3-7)を使って、磁化率を計算した。図 3-13 にその結果を示し、用いたパラメータを表 3-10 に記した。磁化率の極大付近から高温の温度範囲では、実験値とのよい一致が得られた。低温部での不一致は、単量体のような常磁性不純物や錯体中の磁氣的に孤立したウランイオンの効果、また軌道角運動量の寄与を無視しているためだと考えられる。また転移温度が低い方の錯体( $UCl_4 \cdot 2.5 MBuL$ )が、磁化率極大値がより大きいということは、この実験結果が反強磁性転移に対応していることを示唆している。

表 3-13 には、図 3-7 に示した 4 つの錯体を左欄に、その配位子アミドの炭素原子に結合する  $R_I$  のみが水素からメチル基(フェニル基)に置換されている錯体を右欄に挙げた。先に記したように、右欄の錯体にはいずれも磁氣的交換相互作用が見られ、左欄の錯体は常磁性挙動を示すことから、炭素原子に結合する置換

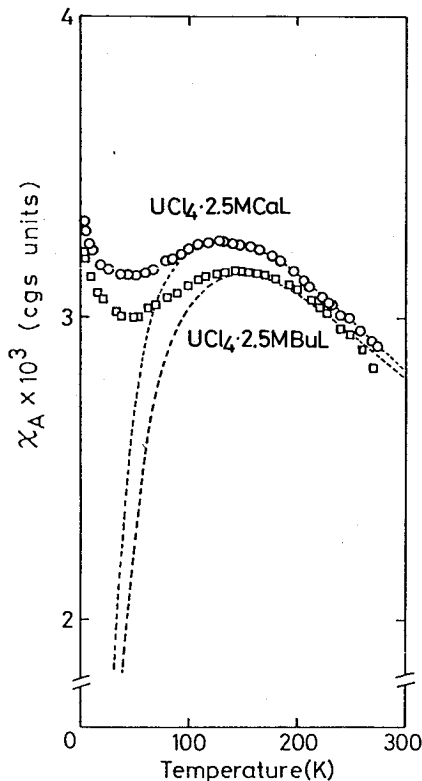


図 3-13  $UCl_4 \cdot 2.5$  lactam 錯体の磁化率実測値と計算値の比較

表 3-13 磁氣的挙動への置換基の効果 (III)

配位子	常磁性挙動を示した錯体	磁氣的相互作用が見られた錯体
	$UCl_4 \cdot 2.5 DMF$ (H) $\rightleftharpoons$	$\left\{ \begin{array}{l} UCl_4 \cdot 2.5 DMA \quad (CH_3) \\ UCl_4 \cdot 3DMBA \quad (Ph) \end{array} \right.$
	$UCl_4 \cdot 4 MF$ (H) $\rightleftharpoons$	$UCl_4 \cdot 4 MA$ (CH <sub>3</sub> )
	$UCl_4 \cdot 3 MFA$ (H) $\rightleftharpoons$	$UCl_4 \cdot 3 MAA$ (CH <sub>3</sub> )
	$UCl_4 \cdot 4 DPF$ (H) $\rightleftharpoons$	$UCl_4 \cdot 3 DPA$ (CH <sub>3</sub> )

( )内は R<sub>I</sub> の置換基

基も磁氣的交換相互作用と関係していることがわかる。(もちろん、アミドの窒素原子に結合する置換基がメチル基になっていない  $UCl_4 \cdot 4 DPF$  と  $UCl_4 \cdot 3 DPA$  には磁氣的相互作用は見られない。) 従って、アミド基の窒素、炭素両原子に結合する置換基が、磁氣的交換相互作用の出現に関係していると考えられる。

次にウランイオン間を架橋している原子について考える。まず、半整数個の配位子はともかく架橋しなければならず、 $UCl_4$  のアミド付加錯体では先に記したように、 $UCl_4 \cdot 2.5 DMA$  について Bagnall らは、リガンド 1 個と塩素原子 2 個の架橋による二量体構造<sup>(6)</sup>を、また P. Gans は、リガンド 3 個の架橋による構造を提案している。<sup>(23)</sup> 表 3-11 と表 3-12 から、明らかに窒素原子に結合している水素がメチル基に置換されていることが、磁氣的交換相互作用と関係していることがわかる。従って、一般にアミドは、酸素原子が principle な donor site であり、窒素原子上の孤立電子対は酸素、炭素、窒素を含む  $\pi$ -分子軌道上にあるが、磁気転移に関しては、窒素原子にメチル基がつくことによる立体効果よりも、メチル基の電子供与性の効果が大きく働いているのではないかと考えられる。このためアミドの窒素原子上の電子密度が増加し、酸素、窒素両原子でウランイオンに配位可能となり、結局このアミドがウランイオン間の bridging polyatoms として作用し、その結果スピンの超交換相互作用が見られたのではないかと考えられる。するとメチル基の方がエチル基より電子供与性が大きいから、同じ構造が推定される錯体では、メチル基を

持つ配位子の錯体の方が転移温度が高いことが期待されるが、実験結果もそのようになっている。

(表 3-6 で、 $UCl_4 \cdot 4MA$  と  $UCl_4 \cdot 4EA$ ,  $UCl_4 \cdot 2.5DMA$  と  $UCl_4 \cdot 2.5DEA$  を比較)

遷移金属錯体では、マスマスペクトル、赤外吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトル、光電子分光スペクトル等の測定から、 $SnCl_4 \cdot 2acrylamide$  は窒素配位であると報告されている<sup>(35)</sup> また、振動スペクトルやプロトン核磁気共鳴スペクトルの測定から、 $[Co(DMA)_4](ClO_4)_2$  では、カルボニル酸素とアミド窒素の両原子による Co(II) への配位の可能性が示されている<sup>(36)</sup>

そこで、赤外吸収スペクトルからアミドの配位状態を調べてみた。N-methylacetamide, N-ethylacetamide, N-methylformamide はいずれも RCONHR' というペプチド構造を持ち、この特性振動としてはアミド I ~ VI がある。アミド I は C=O 基の伸縮振動が 80%、アミド II は NH 基の面内変角振動 60% と CN 基の伸縮振動 40%、アミド III は CN 基の伸縮振動 40% と NH 基の面内変角振動 30% と帰属されている<sup>(22)</sup>。従って、もしアミドが窒素原子を通してウランイオンに配位するのなら、アミド II、III の吸収は低波数シフトすることが期待される。表 3-7 からアミド II、III の吸収については、 $UCl_4 \cdot 4MA$  および  $UCl_4 \cdot 4EA$  の場合と  $UCl_4 \cdot 4MF$  の場合とでは、シフトの方向が逆で、前者と後者でアミドの配位挙動の違いが示され、前者では窒素原子での配位の可能性を示している。また N-H の伸縮振動については、N-H の H は強い水素結合をするために、配位子の N-H 伸縮振動は free の状態と比べ、約  $200cm^{-1}$  低波数側にシフトすることが知られている。表 3-8 により、3 つの錯体を free 状態の  $\nu(N-H)$  と比べると、いずれも低波数シフトしていることがわかる。しかし  $UCl_4 \cdot 4MA$  および  $UCl_4 \cdot 4EA$  は水素結合状態の  $\nu(N-H)$  と比べてもなお低波数シフトしているが、 $UCl_4 \cdot 4MF$  は高波数シフトしている。従って前二者の錯体では、錯体を形成すると水素結合をしている時よりもさらにその N-H 結合は弱くなり、このことも窒素配位の可能性を示している。他方、アミド I はいずれの錯体でも低波数側にシフトしているから、酸素配位も示唆している。先に記したように  $[Co(DMA)_4](ClO_4)_2$  では DMA は酸素と窒素の両原子による配位の可能性が示されており、以上を勘案してみると、 $UCl_4 \cdot 4MA$  および  $UCl_4 \cdot 4EA$  は、その赤外吸収スペクトルから推測されるように酸素と窒素の両原子で配位していると考えられる。従って、 $UCl_4 \cdot 4MA$  および  $UCl_4 \cdot 4EA$  では、このアミドがウランイオン間の bridging polyatoms として作用し、その結果、ウランイオン間にスピンの超交換相互作用が働き、図 3-3 に示したように磁化率-温度曲線に極大が見られたものと考えられる。

### 3-4-3 錯体の構造

以上の議論から、磁化率考察に二量体モデルを適用した錯体について、その予想される構造を図 3-14 に示した。ウラン(IV)錯体では、その配位数は 8 または 6 であるが、6 配位なら室温から

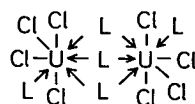
液体ヘリウム温度まで温度に依存しない常磁性磁化率を示すから、8配位と考えられる。そこで  $UCl_4 \cdot 2.5L$  型錯体については、P. Gans の指摘<sup>(23)</sup>と同様、配位子3個による架橋を考え、(a)のような構造を推定した。また  $UCl_4 \cdot 3L$  型錯体については、(b)のように配位子2個による架橋を考えた。 $UCl_4 \cdot 3L$  型に属する  $UCl_4 \cdot 3DM$   $SO$  は、6個の  $DMSO$  分子の酸素原子と2個の塩素イオンとが dodecahedron 構造をした陽イオン  $[U(DMSO)_6Cl_2]^{2+}$  と、6個の塩素イオンが octahedron 構造をした陰イオン  $[UCl_6]^{2-}$  とがイオン結合した構造であり<sup>(24)</sup>、磁化率は室温から液体ヘリウム温度まで単調に増加する常磁性錯体であると報告されている。<sup>(37)</sup> これは、

octahedral 結晶場中では  $U(IV)$  の基底準位  $\Gamma_1$  は第一励起準位  $\Gamma_4$  より  $1000\text{ cm}^{-1}$  も下にあるため、2個の

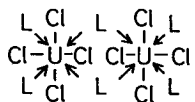
不対電子は対をつくってともに基底準位  $\Gamma_1$  に入ってしまう、ハミルトニアン(3-4)はなくなるためである。つまりイオンペア構造では電子条件を満たさないため、不対電子のカップリングに基づく磁気的交換相互作用は起こらず、液体ヘリウム温度まで常磁性挙動を示したと考えられる。そこで磁気的相互作用が見られた錯体は、 $UCl_4 \cdot 3DMSO$  のような構造を持つとは考えられず、どちらのウラン(IV)イオンも同じ電子状態(もちろん、周りの配位数は8)にある二量体構造としなければならない。従って(b)の構造が推定される。一方、 $UCl_4 \cdot 2.5DDMA$  は図3-15(a)に示したように配位子1個

で架橋された二量体に塩素イオン2個がつく構造が推定され、この構造によって温度に依存しない常磁性磁化率が説明されている。<sup>(7)</sup> また  $U_2Cl_2 \cdot 5DMA$  についても図3-15(b)に示したようなイオン化したヨウ素イオンを持つ二量体構造が推定され、その性質が説明

(a)  $UCl_4 \cdot 2.5DMA$  and  $UCl_4 \cdot 2.5DEA$



(b)  $UCl_4 \cdot 3DMBA$  and  $UCl_4 \cdot 3MAA$



(c)  $UCl_4 \cdot 4MA$  and  $UCl_4 \cdot 4EA$

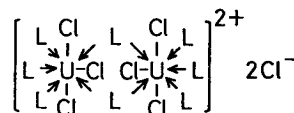


図3-14 予想される二量体構造

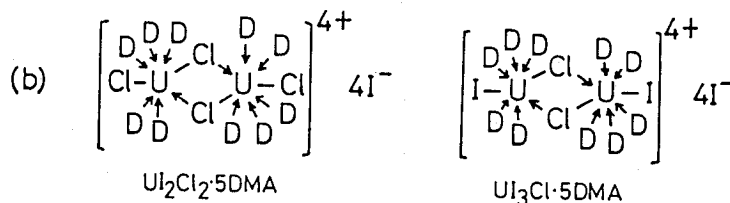
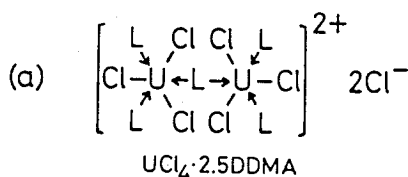
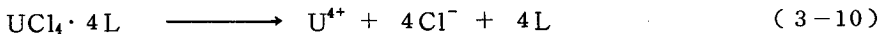
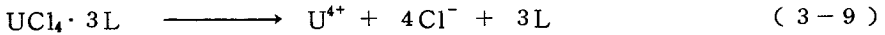
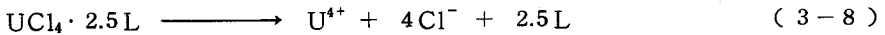


図3-15  $UCl_4 \cdot 2.5DDMA$ ,  $U_2Cl_2 \cdot 5DMA$ ,  $U_3Cl \cdot 5DMA$  の二量体構造

されている。<sup>(6)</sup> 従って磁氣的交換相互作用が見られた  $UCl_4 \cdot 4L$  型錯体では、図 3-14(c) に示したような構造が考えられる。

最後に分子量測定結果に関し、positive な情報が得られなかったのは、(i) 二核、三核錯体の場合、凝固点降下による分子量測定では、式量を求めることが難しい場合がよくあり、<sup>(38)</sup> (ii) アミドを含むランタニド錯体の分子量測定で、錯体が溶液中で解離した結果を得ている例があり、<sup>(39)(40)</sup> 問題のウラン錯体は付加錯体であるから、さらに容易に溶液中で解離しやすく、(iii) 凝固点降下による分子量測定に適当な溶媒に、これらのウラン錯体はあまり溶けず、また溶けた場合でも、U(IV) から U(VI) への酸化が問題になるためだろう。しかしながら、表 3-9 の結果から、これらの錯体は水の中では、式(3-8)~式(3-10)に示すまで解離していることがわかった。



#### 3-4-4 磁氣的交換相互作用の機構

磁氣的交換相互作用は、対電子の波動関数の重なりから生ずる。しかし、今の場合、ウランイオン間にはアミドが介在する超交換相互作用を考えなければならない。先程述べたようにウラン(IV)錯体では、ウランイオンの周りの配位数は 8 または 6 であるが、6 配位なら室温から液体ヘリウム温度まで温度に依存しない常磁性磁化率を示すから、8 配位と考えられる。8 配位ウラン(IV)錯体の配位原子の並びは主に dodecahedron または square antiprism であるが、前者の方がかなり多い。そこで、 $UCl_4 \cdot 3L$  型

錯体を 8 配位 dodecahedron として図 3-16 に示した。この dodecahedron 配置にある配位原子は、cube 配置にある配位原子と図 3-17 に示した関係にある。つまり図 3-17 の矢印方向に配位子を動かすと、ウランイオンの周りの配位原子の並びは cube から dodecahedron になる。

cube 対称下では、7つの 5f 軌道は 1つの singlet  $a_{2u}$  と 2つ

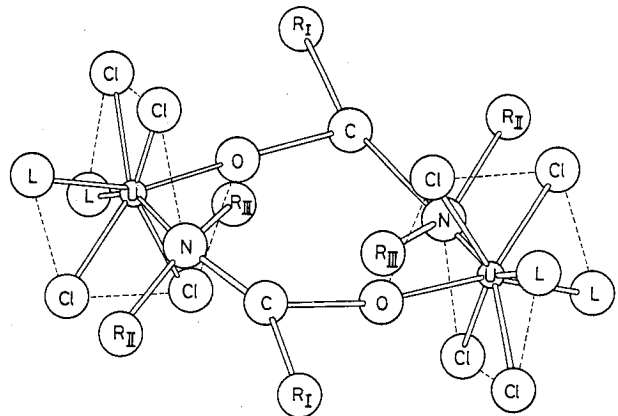


図 3-16  $UCl_4 \cdot 3L$  型錯体の dodecahedron 構造。架橋していないアミド分子は L と表わした。

の triplet  $t_{1u}$ ,  $t_{2u}$  に分裂する。

エネルギーレベルは  $t_{1u}$  軌道が一番低く、またこの軌道は図3-18に示したように charge density が最も大きい。<sup>(41)</sup> ところが  $t_{1u}$  軌道は cube の面心方向に向いているから、配位子の酸素原子や窒素原子と  $\sigma$  結合はしない。しかし、配位原子の  $P_z$  との  $\pi$  結合による重なりには適しており、この傾向は、cube の位置にある配位原子が図3-17に矢印で示された方向に動き、dodecahedron 配位

になるとなお一層強まり、その結果、交換相互作用に有利になる。従って、本研究で見出されたウラン(IV) 錯体の磁気的交換相互作用は、ウランイオン間のアミド分子の架橋によるものと考えられることができる。また転移温度が比較的高いことから、図3-17に示したような  $\pi$  軌道による交換相互作用の機構を dominant な path と考えることは適切である。それは、 $\pi$  軌道を通した交換相互作用では、減衰せずに遠くまで spin transfer が起こるからである。

同様な相互作用の機構は、たとえば無水ギ酸銅(II)の青色変態の反強磁性転移に見られる。<sup>(42)</sup>

以上、本研究で合成された  $UCl_4$  アミド付加錯体は、いずれも中心ウランイオンはアミド分子および塩素イオンで囲まれ、構造的に互いに孤立した状態にあるが、その磁化率の測定から、一部の錯体にウランイオンの磁気的交換相互作用が見出された。磁気的相互作用が見出された錯体では、いずれも配位子アミドの窒素原子にメチル基(またはエチル基)が結合していた。この理由は、

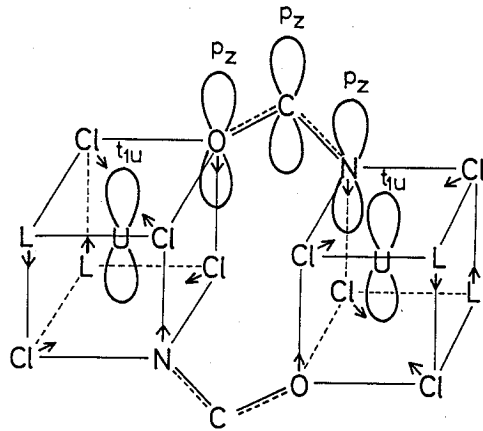


図3-17 交換相互作用の機構

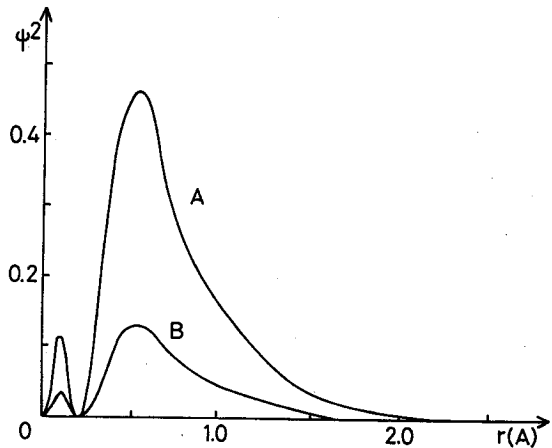


図3-18 5f軌道の charge density の分布

A : cube の面方向の  $t_{1u}$  軌道,

B :  $\langle 1, 1, 1 \rangle$  方向の  $a_{2u}$  軌道および charge density 最大方向の  $t_{2u}$  軌道。

メチル基の電子供与性によりアミドの窒素原子上の電子密度が増加し、本来ならカルボニルの酸素のみだが、ウラン(IV)イオンのようにイオン半径が大きく配位数も大きなイオンでは、窒素原子でも配位可能となり、結局このアミドがウランイオン間の bridging polyatoms として作用し、特にウラン-配位子-ウランの $\pi$ 結合軌道が dominant なスピン交換相互作用の path となり、これによって磁氣的超交換相互作用を起こしたためだと考えられる。

〔参 考 文 献〕

1. W.E.Hatfield, Properties of magnetically condensed compounds.  
In "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism" (Edited by E. A. Boudreaux and L. N. Mulay). John Wiley & Sons, New York (1976).
2. J. G. Reynolds, A. Zalkin, D. H. Templeton, N. M. Edelstein and L. K. Templeton, Inorg. Chem., **15**, 2498(1976).
3. J. G. Reynolds, A. Zalkin, D. H. Templeton and N. M. Edelstein, Inorg. Chem., **16**, 599(1977).
4. J. G. Reynolds, A. Zalkin, D. H. Templeton and N. M. Edelstein, Inorg. Chem., **16**, 1858(1977).
5. K. W. Bagnall, D. Brown and R. Colton, J. Chem. Soc. 2527(1964).
6. K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones and J. G. H. du Preez, J. Chem. Soc., 3594(1965).
7. J. G. H. du Preez, M. L. Gibson and C. P. J. van Vuuren, J. South African Chem. Inst., **24**, 135(1971).
8. T. Yoshimura, C. Miyake and S. Imoto, J. Nucl. Sci. Technol., **8**, 498(1971).
9. J. J. Katz and E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium", p. 476, McGraw Hill Book Co., Inc., New York (1951).
10. J. G. H. du Preez, M. L. Gibson and P. J. Steenkamp, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 579(1974).
11. K. W. Bagnall, D. Brown, J. G. H. du Preez, J. Bajorek, L. Bonner, H. Cooper and G. Segel, J. Chem. Soc. Dalton, 2682(1973).
12. K. W. Bagnall, A. M. Deane, T. L. Markin, P. S. Robinson, and M. A. A. Stewart, J. Chem. Soc., 1611(1961).

13. K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones and P. S. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 2531(1964).
14. J. Kooi, E. Weisskopt and D. M. Gruen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 310(1960).
15. P. Gans and B. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 4177(1964).
16. 中井利夫, “無機化学全書 Ⅺ-I ウラン”, P. 69, 丸善, 東京(1960).
17. J. K. Dawson, *J. Chem. Soc.*, 429(1951).
18. A. Earnshaw, “Introduction to Magnetochemistry”, Academic Press Inc., London (1968).
19. H. St. Rade, *J. Phys. Chem.*, **77**, 424(1973).
20. K. W. Bagnall, D. Brown and J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc.*, 2603 (1964).
21. J. Selbin and J. D. Ortego, *Chem. Rev.*, **69**, 657(1969).
22. T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **29**, 611(1958).
23. P. Gans, Ph. D. Thesis, London University (1964).
24. G. Bombieri, and K. W. Bagnall, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 138(1975).
25. W. E. Bull, S. K. Madan and J. E. Wills, *Inorg. Chem.*, **2**, 303(1963).
26. M. Beg, A. Arshad and M. A. Hashmi, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **14**, 458(1971).
27. S. K. Madan and H. H. Denk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1049(1965).
28. S. K. Madan and J. A. Sturr, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1669(1967).
29. M. E. Lines, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2977(1971).
30. S. Emori, M. Inoue and M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2259 (1972).
31. H. Kobayashi, T. Haseda, E. Kanda and S. Kanda, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 349(1963).
32. S. Kadota, I. Yamada, S. Yoneyama and K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 751(1967).
33. A. P. Ginsberg, R. L. Martin, R. W. Brookes and R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **11**, 2884(1972).
34. 井上元道, 日本化学雑誌, **92**, 1(1971).



35. M. F. Farona, J. G. Grasselli, H. Grossman and W. M. Ritchey, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 495(1969).
36. B. B. Wayland, R. J. Fitzgerald and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4600(1966).
37. H. Sakurai, C. Miyake and S. Imoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 69 (1980).
38. R. S. Tobias, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 348(1961).
39. W. V. Miller and S. K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2785(1968).
40. W. V. Miller and S. K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3287(1968).
41. S-K. Chan, *Proc. 2nd Int. Conf. Electr. Str. Actin.*, p. 327, Wroclaw, Poland (1976).
42. M. Inoue and Kubo, *Inorg. Chem.* **9**, 2310(1970).

## 第4章 U(IV) 燐酸および亜燐酸錯体の合成とその磁化率

### 第1節 序 言

現在稼動中の燃料再処理工場は、全て所謂 Purex 法またはその類似の方法を採用して、ウランの回収を行なっている。この Purex 法では、有機層に燐酸トリブチル (TBP) を用い、この時ウランイオンは6価または4価の状態にある。TBPは、放射線に対して割合安定であるが、加水分解によって燐酸ジブチル (DBP)、燐酸モノブチル (MBP) 等を生成し、放射線によってこの加水分解が促進され、これらはUやPuと錯体を作ってしまう、逆抽出に支障をもたらすことが知られている。従って、ウランとDBP、MBP等の燐酸との錯形成反応およびその物性の研究は、工学的に非常に重要である。また後述するように、いくつかの燐酸錯体はポリマー構造を有していることが報告されている。<sup>(1)</sup> そこでウラン-ウラン間の磁氣的相互作用を調べる目的で、種々のU(IV) 燐酸、亜燐酸錯体を合成し、その磁化率を室温から液体ヘリウム温度まで測定した。

### 第2節 実験方法

#### 4-2-1 試 薬

二酸化ウラン (UO<sub>2</sub>) : 住友金属鉱山KK製のものを使用。

UCl<sub>4</sub> の塩酸溶液 : 第3章で記したのと同様、動力炉核燃料開発事業団で、金属ウランを濃塩酸に溶解させることによって調製されたもので、U : 100 g/l である。

四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) : 半井化学製試薬特級

#### 配位子

燐酸トリメチル ((CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PO) : 半井化学製試薬一級

燐酸トリエチル ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>PO) : 半井化学製試薬一級

燐酸ジ*n*-ブチル ((*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(=O)OH) : 東京化成製試薬一級

亜燐酸ジメチル ((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PH(=O)) : 東京化成製試薬一級

亜燐酸ジエチル ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PH(=O)) : 半井化学製試薬特級

亜燐酸ジイソプロピル ((*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>PH(=O)) : 東京化成製試薬一級

亜燐酸ジ*n*-ブチル ((*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PH(=O)) : 半井化学製試薬一級

フェニルホスホン酸 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(=O)(OH)<sub>2</sub>) : 半井化学製試薬一級

燐酸ジフェニル ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(=O)OH) : 東京化成製試薬一級

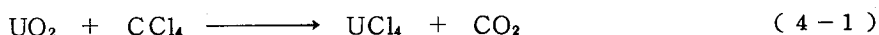
燐酸トリフェニル ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>PO) : 東京化成製試薬一級

亜燐酸ジフェニル ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PH(=O)) : 東京化成製試薬一級

亜磷酸トリフェニル  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(=\text{O})$  : 東京化成製試薬一級  
 他の合成に用いた有機溶媒は、全て半井化学製試薬特級を用いた。

#### 4-2-2 錯体の合成と分析結果

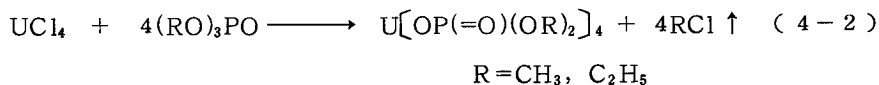
錯体の合成には、出発物質として無水の  $\text{UCl}_4$  を用いた。この合成は第3章で記したように、二酸化ウランを真空中 ( $1 \times 10^{-5}$  torr 以下)  $500^\circ\text{C}$  で四塩化炭素の蒸気と反応させた。



本研究で合成されたウラン(IV) 磷酸および亜磷酸錯体は、表4-1に示した8種で、合成法は以下の通りである。

##### (1) $\text{U}(\text{OP}(=\text{O})(\text{OR})_2)_4$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) の合成<sup>(1)</sup>

過剰の磷酸トリアルキル (trialkyl phosphate) に無水の  $\text{UCl}_4$  を溶かし、全体を徐々に熱すると所期の沈澱が得られた。



##### (2) $\text{U}(\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_2)_4$ の合成

$\text{U}(\text{DBP})_4$  は、磷酸ジブチル (dibutyl phosphoric acid) を用いて、(1)と同様な操作により合成した。



##### (3) $\text{U}(\text{OPH}(=\text{O})(\text{OR}))_4$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^i\text{C}_3\text{H}_7, {}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ) の合成

亜磷酸錯体は磷酸錯体と同様、亜磷酸ジアルキル (dialkyl phosphonate) に無水の  $\text{UCl}_4$  を溶かし、所期の沈澱が得られるまで、全体をゆっくり熱した。

##### (4) $\text{U}(\text{O}_2\text{P}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2$ の合成

$\text{UCl}_4$  の塩酸溶液に、フェニルホスホン酸のエタノール溶液を加えると緑色の沈澱が得られ、これをエタノールで洗った後、真空乾燥させた。

錯体の元素分析は、ウランについてはアンモニア法として知られた重量分析法<sup>(2)</sup>により、また炭素および水素については柳本CHNコーダーMT-2型を用いた微量化学分析法による。錯体の色、沈澱生成温度および元素分析結果を、表4-1および表4-2に示した。今後、錯体は表4-1に記した略称で呼ぶことにする。

表 4-1 U(IV) 磷酸および亜磷酸錯体

錯 体	略 称	色	沈澱形成 温度(°C)
Tetrakis-(dimethoxyphosphato)uranium(IV)	U(DMP) <sub>4</sub>	pale green	112
Tetrakis-(diethoxyphosphato)uranium(IV)	U(DEP) <sub>4</sub>	pale green	164
Tetrakis-(dibutoxyphosphato)uranium(IV)	U(DBP) <sub>4</sub>	pale blue-green	175
Tetrakis-(methoxyphosphonato)uranium(IV)	U(MHP) <sub>4</sub>	green	70
Tetrakis-(ethoxyphosphonato)uranium(IV)	U(EHP) <sub>4</sub>	green	100
Tetrakis-(isopropoxyphosphonato)uranium(IV)	U(IHP) <sub>4</sub>	green	100
Tetrakis-(butoxyphosphonato)uranium(IV)	U(BHP) <sub>4</sub>	green	215
Bis-(phenylphosphonato)uranium(IV)	U(PhP) <sub>2</sub>	green	—

表 4-2 元 素 分 析

錯 体	C (%)		H (%)		U (%)	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
U(DMP) <sub>4</sub>	13.00	13.00	3.27	3.25	32.40	32.25
U(DEP) <sub>4</sub>	21.78	22.59	4.58	4.71	26.88	28.00
U(DBP) <sub>4</sub>	35.50	35.75	6.92	6.70	22.59	22.16
U(MHP) <sub>4</sub>	8.23	7.77	2.59	2.59	38.71	38.51
U(EHP) <sub>4</sub>	14.43	14.24	3.64	3.56	36.18	35.31
U(IHP) <sub>4</sub>	19.92	19.73	4.48	4.23	32.62	32.59
U(BHP) <sub>4</sub>	24.18	24.43	4.91	5.09	31.15	30.28
U(PhP) <sub>2</sub>	26.31	26.19	1.90	1.82	43.05	43.27

表 4-3 反磁性補正值

錯 体	$\chi_{dia} \times 10^6$
U(DMP) <sub>4</sub>	-328.8
U(DEP) <sub>4</sub>	-423.7
U(DBP) <sub>4</sub>	-613.4
U(MHP) <sub>4</sub>	-262.9
U(EHP) <sub>4</sub>	-310.3
U(IHP) <sub>4</sub>	-357.8
U(BHP) <sub>4</sub>	-405.2
U(PhP) <sub>2</sub>	-189.6

#### 4-2-3 磁化率の測定

磁化率の測定は、第3章で述べたのと同じ装置および方法によった。測定温度範囲は、液体ヘリウム温度(4.2 K)から室温までとし、また、液体ヘリウム温度、液体窒素温度および室温の3点で、磁化率の磁場依存性を調べたが、いずれの錯体にも磁化率の磁場依存性は見られず、試料中に強磁性不純物が含まれていないことがわかった。また、錯体の反磁性補正值は、U(IV)の反磁性補正值には Dawson の値<sup>(3)</sup>を用い、配位子の補正にはパスカルの定数および構造補正值<sup>(4)</sup>を用いた。各試料についての反磁性補正值は表4-3の通りである。

#### 4-2-4 赤外および遠赤外吸収スペクトルの測定

岩塩領域の赤外スペクトルは、日立225型分光光度計を用いて、Nujol mull 法と hexa-

chloro butadiene mull 法または KBr 錠剤法により測定した。また遠赤外領域のスペクトルは、日立EPI-L型分光光度計を用い、乾燥空気雰囲気下で Nujol mull 法により測定した。

### 第3節 実験結果と考察

#### 4-3-1 錯体の化学的性質

無水の四塩化ウランは、中性の磷酸エステル、亜磷酸エステルと反応し、表4-1に示したような $UL_4$ 型錯体(L: dialkoxy phosphato, alkoxy hydrogen phosphonato)を形成した。しかし、磷酸ジフェニル、磷酸トリフェニル、亜磷酸ジフェニル、亜磷酸トリフェニル( $(C_6H_5O)_2P(C_6H_5)(=O)$ )のように置換基に2つ以上のフェニル基を持つ磷酸エステル、亜磷酸エステルでは、満足な元素分析結果を与える錯体を生じなかった。これは、表4-1に示した錯体では、加熱することによって反応副産物である低沸点のアルキルクロライドが気体の形で除かれ、錯体が安定形成されるが、フェニル基を含むエステルでは、これが塩素イオンと結合しにくい、またはモノクロルベンゼンを形成しても、アルキルクロライドほどには加熱によって容易に取り除けないためだと考えられる。

表4-1のウラン(IV)錯体は、全て熱的に安定で、約350℃まで加熱しても溶けたり、分解したりせず、またほとんど全ての有機溶媒、薄い無機酸、水、中性磷酸エステル、亜磷酸エステルに溶けないことから、これらの錯体はポリマー構造をとっていると考えられる。実際、遷移金属磷酸錯体では、Zn(II)の di-n-alkyl phosphinate  $Zn[(R^1_2PO_2)_{2-2x}(R^2_2PO_2)_{2x}]$  ( $R^1=n-C_4H_9$ ,  $R^2=n-C_6H_{13}$ ,  $n-C_{10}H_{21}$ ) は、2つの異種の phosphinate group で架橋したポリマーであることが、X線構造解析によって示され、<sup>(5)</sup> また、一連のZr, V, Moの diphenyl phosphinate 錯体はその不溶性、熱的安定性から、<sup>(6)</sup> Ti(IV)の phosphinate 錯体は分子量測定、熱的安定性からポリマーであると言われ、<sup>(7)</sup> 赤外吸収スペクトルの解析により錯体の構造が推定されている。また、J. J. Pittsらによる phosphinate 錯体の研究で分子量測定から、Al(III), Ni(II), Cd(II)の thiophosphinate 錯体や di thiophosphinate 錯体は単量体で、他のポリマーの phosphinate 錯体と比べると熱的に不安定で多くの有機溶媒によく溶ける性質を持っていることがわかった。<sup>(8)</sup> また、ウラン(IV)錯体で phosphato, phosphonato と同じく、酸素で二座配位する配位子 acetato で  $UL_4$ 型錯体を作っている  $U(CH_3COO)_4$  は、C軸方向に伸びるポリマーだが、<sup>(9)</sup> これは多くの有機溶媒に溶けにくい。以上のことから、本研究で合成された錯体は、いずれもポリマー構造をとっていると考えられる。

#### 4-3-2 磁化率

磷酸および亜磷酸錯体の磁化率-温度曲線を図4-1~4-3に示した。先に述べたようにこれらの錯体はポリマー構造を有していると推定されるが、全て常磁性挙動を示した。つまり、これらの錯体では、そのウランイオンは互いに磁氣的に孤立した状態にあることがわかった。従って、これらの錯体の示す磁性は、中心ウランイオンが受ける周りの配位子の影響で記述できると考えられる。つまり、5*f*電子を2個持つウラン(IV)イオンの基底状態  $^3H_4$  は、ウランイオンの周りの結晶場の対称性により、いくつかのレベルに分裂し、その結果その錯体に固有な磁化率の大きさを生じる。従って、室温から液体ヘリウム温度までの幅

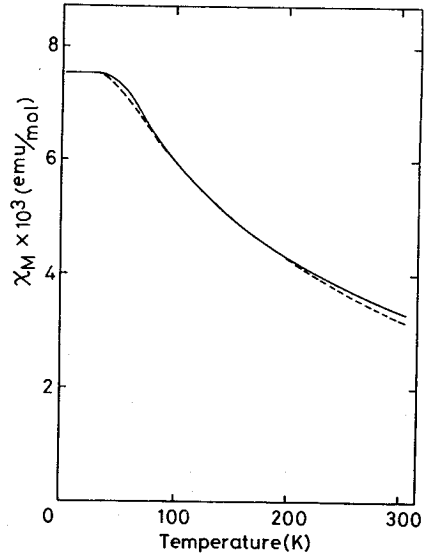


図4-1 U(DMP)<sub>4</sub>の磁化率  
 -----: 計算値

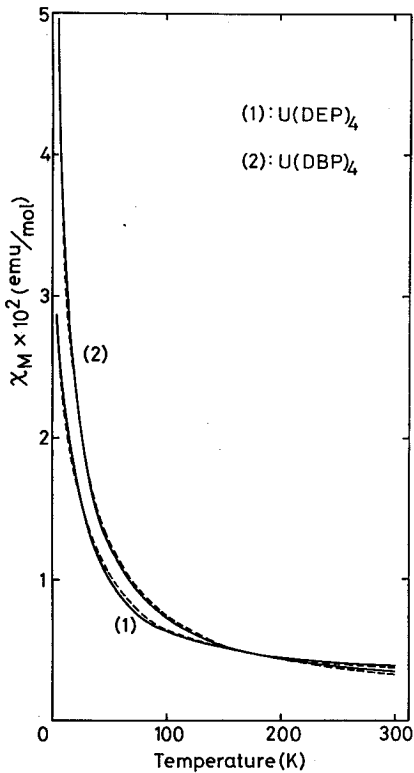


図4-2 U(DEP)<sub>4</sub>とU(DBP)<sub>4</sub>の磁化率  
 -----: 計算値

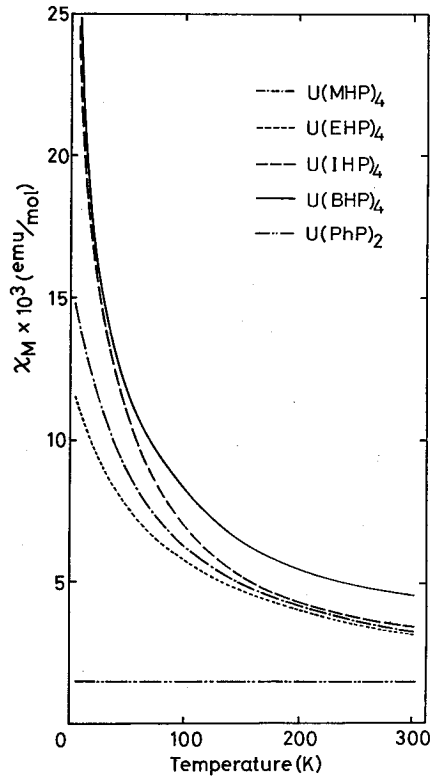


図4-3 亜磷酸錯体の磁化率

広い温度範囲の磁化率の値および磁氣的挙動から、その錯体の幾何学および電子構造がわかるわけである。

そこで、ここでは低温で異なる磁氣的挙動を示した磷酸錯体について、結晶場モデルに基づく磁化率計算により実験値との經驗的な fit を行ない、錯体の電子状態を調べることにした。

ウラン(IV) 錯体の配位数は、8 または 6 である。8 配位錯体の配位原子の並びは、図 4-4 のような dodecahedron または square antiprism を、6 配位錯体では octahedron をとるものが多い。

dodecahedron 結晶場は、cube の頂点に位置する配位原子が、図 4-5(a) に矢印で示された方向に移動したもので、ウラン(IV) 錯体で最も多く見出される。配位原子が全て等価である場合、その対称性は  $D_{2d}$  であり、この結晶場は図 4-4 に示した 2 つの角  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  によって特徴付けられ、結晶場ポテンシャルは、式 (4-1) で与えられる。

$$V = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (4-1)$$

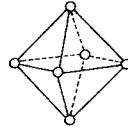
$$\text{但し、} B_2^0 = \{3(\cos^2 \theta_A + \cos^2 \theta_B) - 2\} \cdot \alpha \cdot \frac{ze^2 \langle r^2 \rangle}{R^3}$$

$$B_4^0 = \frac{1}{16} \{35(\cos^4 \theta_A + \cos^4 \theta_B) - 30(\cos^2 \theta_A + \cos^2 \theta_B) + 6\} \cdot \beta \cdot \frac{ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}$$

$$B_4^4 = \frac{35}{16} (\sin^4 \theta_A + \sin^4 \theta_B) \cdot \beta \cdot \frac{ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}$$

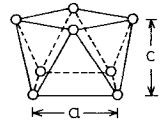
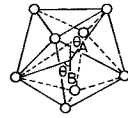
$$B_6^0 = \frac{1}{64} \{231(\cos^6 \theta_A + \cos^6 \theta_B) - 315(\cos^4 \theta_A + \cos^4 \theta_B) + 105(\cos^2 \theta_A + \cos^2 \theta_B) - 10\} \cdot \gamma \cdot \frac{ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7}$$

6-coordination



octahedron

8-coordination



dodecahedron square antiprism

図 4-4 U(IV) 錯体の結晶場

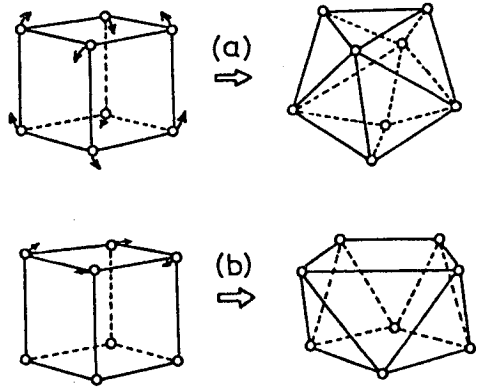


図 4-5 cube と dodecahedron および square antiprism の関係

$$B_6^4 = \frac{63}{64} \{ \sin^4 \theta_A (11 \cos^2 \theta_A - 1) + \sin^4 \theta_B (11 \cos^2 \theta_B - 1) \} \cdot r \cdot \frac{ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7}$$

ここで  $O_n^m$  は等価演算子<sup>(10)</sup>で、 $\alpha, \beta, r$ はその係数<sup>(11)</sup>、 $\langle r^n \rangle$ は5f軌道の動径距離のn乗平均値である。また、Rは原点から点電荷までの距離、zはその価数である。ウラン(IV)イオンの基底状態 $^3H_4$ は、この結晶場の下で7つの準位に分裂する。各準位の波動関数とその固有値を表4-4に示した。構造が知られた錯体について $\theta_A, \theta_B$ は比較的狭い範囲に入り、 $\theta_A = 34 \sim 37^\circ$ 、 $\theta_B = 72 \sim 74^\circ$ である。そこで今、 $\theta_A = 35^\circ$ 、 $\theta_B = 72^\circ$ 、 $R = 2.32 \text{ \AA}$ 、 $z = 2$ とし、基底準位、第一励起準位、第二励起準位の波動関数と固有値から Van Vleck の式(2-1)<sup>(12)</sup>により計算した磁化率を図4-6に示した。 $\theta_A, \theta_B$ が上記の範囲内では、低準位の波動関数は変わらず(係数が少し変わるだけ)、また許容範囲内で各準位のエネルギー差を変化させても、計算される磁化率は図4-6とほとんど変わらなかった。従って、この結晶場では実験値を全く説明できず、ウランイオンの周りの配位原子の並びはdodecahedron( $D_{2d}$ )ではないことがわかる。

表4-4 dodecahedron 結晶場における固有値と波動関数

固 有 値	波 動 関 数
$28B_2^0 + 840B_4^0 + 5040B_6^0 + 2(12\sqrt{70} B_4^2 + 360\sqrt{70} B_6^2) \cot \theta_1$	$1/\sqrt{2} \cos \theta_1 ( 4\rangle +  -4\rangle) + \sin \theta_1  0\rangle$
$-20B_2^0 + 1080B_4^0 - 25200B_6^0 - 2(12\sqrt{70} B_4^2 + 360\sqrt{70} B_6^2) \cot \theta_1$	$1/\sqrt{2} \sin \theta_1 ( 4\rangle +  -4\rangle) - \cos \theta_1  0\rangle$
$28B_2^0 + 840B_4^0 + 5040B_6^0$	$1/\sqrt{2} ( 4\rangle -  -4\rangle)$
$-8B_2^0 - 660B_4^0 + 27720B_6^0 + 180B_4^2 - 2520B_6^2$	$1/\sqrt{2} ( 2\rangle +  -2\rangle)$
$-8B_2^0 - 660B_4^0 + 27720B_6^0 - 180B_4^2 + 2520B_6^2$	$1/\sqrt{2} ( 2\rangle -  -2\rangle)$
$7B_2^0 - 1260B_4^0 - 21420B_6^0 + (60\sqrt{7} B_4^2 - 180\sqrt{7} B_6^2) \cot \theta_2$	$\cos \theta_2   \pm 3 \rangle + \sin \theta_2   \mp 1 \rangle$
$-17B_2^0 + 540B_4^0 + 1260B_6^0 - (60\sqrt{7} B_4^2 - 180\sqrt{7} B_6^2) \cot \theta_2$	$\sin \theta_2   \pm 3 \rangle - \cos \theta_2   \mp 1 \rangle$

$$\theta_1 = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2\sqrt{2} (12\sqrt{70} B_4^2 + 360\sqrt{70} B_6^2)}{48B_2^0 - 240B_4^0 + 30240B_6^0}, \quad \theta_2 = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2(60\sqrt{7} B_4^2 - 180\sqrt{7} B_6^2)}{24B_2^0 - 1800B_4^0 - 22680B_6^0}$$

square antiprism 結晶場は、cube の上面に位置する4つの配位原子が、図4-5(b)の矢印方向に45°ねじれた形をしている。配位原子が全て等価である場合、その対称性は $D_{4d}$ であり、この結晶場は図4-4に示されたaとcの比c/aで特徴付けられ、結晶場ポテンシャルは、式(4-2)で与えられる。

$$V = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 \quad (4-2)$$

$$\text{但し、} \quad B_2^0 = 4 \cdot \frac{c^2 - a^2}{2a^2 + c^2} \cdot \alpha \cdot \frac{ze^2 \langle r^2 \rangle}{R^3}$$

$$B_4^0 = \frac{1}{2} \frac{2c^4 - 12c^2 a^2 + 3a^4}{(2a^2 + c^2)^2} \cdot \beta \cdot \frac{ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}$$



$$B_6^0 = \frac{1}{4} \cdot \frac{2c^6 - 30c^4a^2 + 45c^2a^4 - 5a^6}{(2a^2 + c^2)^3} \cdot \gamma \cdot \frac{ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7}$$

5 $f^2$ 電子配置の基底状態  $^3H_4$  は、この結晶場の下で5つの準位 ( $J_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ ) に分裂する。その波動関数と固有値を表4-5に示した。また図4-7には、tetragonal distortion parameter  $c/a$  の変化に伴うエネルギー準位の変化を示し、<sup>(13)</sup>  $c/a$  の値によって、基底準位、第一励起準位、第二励起準位の波動関数は変化し、従ってこれを用いて計算される磁化率も大きく変化することがわかる。また、 $c/a < 0.925$  の範囲にあるとき、基底準位は  $|0\rangle$  であるから、ある温度以下になると、その磁化率は温度に依存せず一定になることが予想される。また、ここで問題にしている錯体はポリマー構造を有しているので、後でも述べるように、その配位子にはキレートリングを形成しているものもあり、架橋を形成しているものもあると考えられる。従って、実際には doublet level は小さなエネルギー差のある2つの singlet level に分裂していると考えられる。

$U(DMP)_4$  は、約50K以下ではその磁化率は温度に依存せず一定なので、基底準位は non-magnetic  $|0\rangle$  であると考えられる。基底準位が  $|0\rangle$  の場合 ( $c/a < 0.925$ )、すぐ上の励起準位は doublet  $|\pm 1\rangle$  であるが、先に述べたように酸素原子の配位挙動の違いから、これは2つの singlet  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$ 、 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)$  に分裂していると考えられ、基底準位と第一励起準位のエネルギー差  $\Delta E_{1-g} = 95 \text{ cm}^{-1}$ 、第一励起準位と第二励起準位のエネルギー差  $\Delta E_{2-1} = 200 \text{ cm}^{-1}$  として、Van

Vleck の式に従って磁化率を計算した。その結果は図4-1に破線で示した通りで、測定値とのよい一致が得られた。

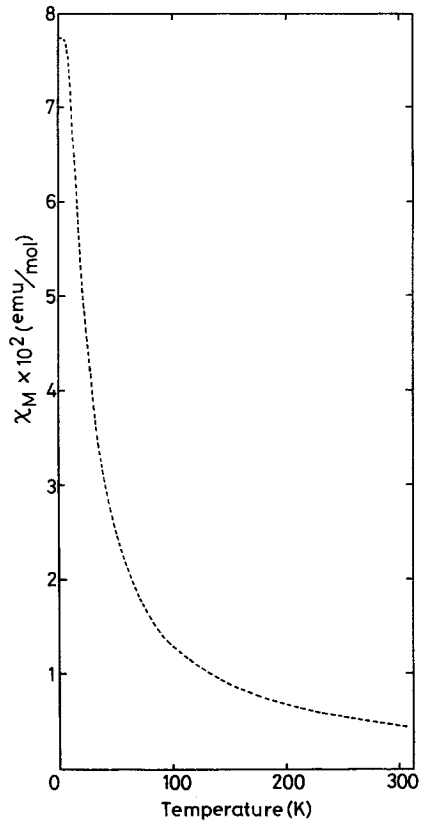


図4-6 dodecahedron 結晶場による磁化率計算値

表4-5 square antiprism 結晶場における固有値と波動関数

固有値	波動関数
$-20B_2^0 + 1080B_4^0 - 25200B_6^0$	$ 0\rangle$
$-17B_2^0 + 540B_4^0 - 1260B_6^0$	$ \pm 1\rangle$
$-8B_2^0 - 660B_4^0 + 27720B_6^0$	$ \pm 2\rangle$
$7B_2^0 - 1260B_4^0 - 21420B_6^0$	$ \pm 3\rangle$
$28B_2^0 + 840B_4^0 + 5040B_6^0$	$ \pm 4\rangle$

U(DEP)<sub>4</sub> と U(DBP)<sub>4</sub> の磁化率は、  
 U(DMP)<sub>4</sub> と違って室温から液体ヘリウム  
 温度まで単調に増加する磁氣的挙動を示し  
 たことから、これらの錯体の基底準位は、  
 magnetic な波動関数であることがわかる。  
 低温での磁化率測定値から、その基底準位  
 は doublet |±2> であることがわかり、  
 従って  $0.925 < c/a < 0.955$  である。こ  
 の場合も doublet |±2> は小さなエネ  
 ルギー差を持つ2つの singlet に分裂して  
 いると考え、基底準位を  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2> - |-2>)$ 、  
 第一励起準位を  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2> + |-2>)$  とし

た。図4-7のエネルギー準位図から、第  
 二励起準位は、|±1> または |±3> が  
 分裂した  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1> - |-1>)$  または  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|3> - |-3>)$  であると考えられる。また、磁化  
 率測定値を 1/T に対してプロットし、1/T = 0 に外挿することにより、温度に依存しない磁化  
 率 Na を求めると表4-6に示した値が得られた。各エネルギー準位間に妥当なエネルギー差を与  
 えると、Van Vleck の式  
 に従って磁化率が計算され  
 ることになる。表4-6の  
 値を使って磁化率を計算す  
 ると図4-2に破線で示し  
 たようになり、測定値との  
 よい一致が得られた。

以上より、これら3つのU(IV) 錯体では、中心ウランイオンの周りの配位原子の並びはいず  
 れも square antiprism (D<sub>4d</sub>) であると考えられる。同様な磁氣的挙動を示すウラン(IV) 錯体の  
 うち、燐酸基、亜燐酸基と同じく二座配位子で8配位錯体を形成している U(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> と  
 U(acac)<sub>4</sub> は、square antiprism に酸素原子が配位していることが、X線構造解析から明ら  
 かにされている。<sup>(9)(4)(15)</sup>

燐酸錯体と異なって、6配位 U(PhP)<sub>2</sub> は測定温度範囲内で温度に依存しない磁化率を示した。  
 6配位錯体の場合、その配位原子は octahedron の位置にあり、その結晶場ポテンシャルは、式

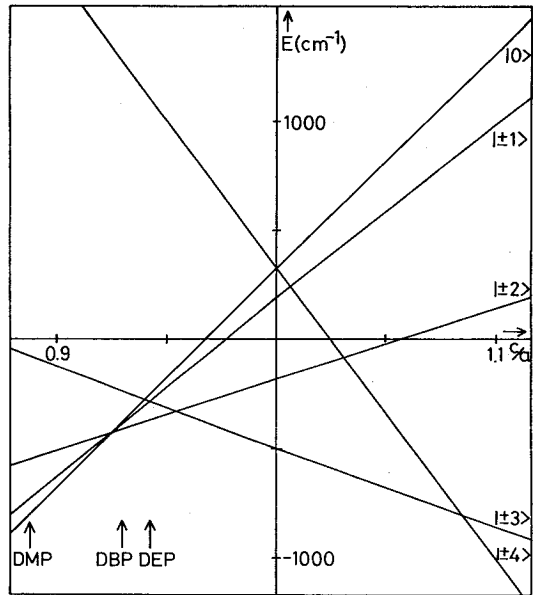


図4-7 square antiprism 結晶場にお  
 ける <sup>3</sup>H<sub>4</sub> のエネルギー準位図

表4-6 磁化率計算のパラメーター

錯体	E <sub>1-g</sub> (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>2-1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Na
U(DEP) <sub>4</sub>	19	250	1.3 × 10 <sup>-3</sup>
U(DBP) <sub>4</sub>	12	70	1.0 × 10 <sup>-3</sup>

(4-3)で与えられる。

$$V = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (4-3)$$

$$\text{但し、 } B_4^0 = \frac{7}{16} \cdot \beta \cdot \frac{ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}$$

$$B_6^0 = \frac{3}{64} \cdot \gamma \cdot \frac{ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7}$$

9重縮退の $^3H_4$ は、この結晶場の下で4つの準位( $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ )に分裂する。その波動関数と固有値を表4-7に示した。図4-8に、パラメータ  $b/a (= 42B_6^0/B_4^0$  : 4次の項と6次の項の係数比)の変化に伴うエネルギー準位の変化を示した。<sup>(16)</sup> 図から準位 $\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_3$ の相対的な関係は、パラメータ  $b/a$  の値に依存しないことがわかる。基底準位 $\Gamma_1$ は1次のZeeman効果を持たず、また第一励起準位 $\Gamma_4$ より $1000 \text{ cm}^{-1}$ 以上低いエネルギー状態にあるため、磁化率は $\Gamma_1$ と $\Gamma_4$ の2次Zeeman効果のみで、式(4-4)で表わされる。

$$\chi_M = \frac{40Ng^2\beta^2}{3\Delta E} \quad (4-4)$$

実験から得られた温度に依存しない常磁性磁化率  $1450 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$  から、2つのレベル間のエネルギー差  $\Delta E$  は  $1530 \text{ cm}^{-1}$  であるということがわかった。

表4-7 octahedron 結晶場における固有値と波動関数

既約表現	固有値	波動関数
$\Gamma_1$	$-14a - 20b$	$\sqrt{5/24}   -4 \rangle + \sqrt{7/12}   0 \rangle + \sqrt{5/24}   4 \rangle$
		$1/\sqrt{8}   -3 \rangle + \sqrt{7/8}   1 \rangle$
$\Gamma_4$	$-7a + b$	$1/\sqrt{8}   3 \rangle + \sqrt{7/8}   -1 \rangle$
		$1/\sqrt{2}   -4 \rangle - 1/\sqrt{2}   4 \rangle$
		$1/\sqrt{2}   -2 \rangle + 1/\sqrt{2}   2 \rangle$
$\Gamma_3$	$-2a + 16b$	$\sqrt{7/24}   -4 \rangle - \sqrt{5/12}   0 \rangle + \sqrt{7/24}   4 \rangle$
		$1/\sqrt{2}   -2 \rangle - 1/\sqrt{2}   2 \rangle$
$\Gamma_5$	$13a - 5b$	$-1/\sqrt{8}   1 \rangle + \sqrt{7/8}   -3 \rangle$
		$-1/\sqrt{8}   -1 \rangle + \sqrt{7/8}   3 \rangle$

$$a = 120B_4^0, \quad b = 5040B_6^0$$

最後に、亜磷酸錯体の磁化率について考察する。図4-3に示したように、いずれも室温から液体ヘリウム温度まで単調に増加する磁化率を示した。8配位錯体では、中心ウランイオンがdodecahedron結晶場中にある場合、その低準位の波動関数を用いて計算される磁化率は図4-6のように一義的に決まり、亜磷酸錯体の磁化率を説明できない。一方、配位原子がsquare antiprism

配置にある場合、この結晶場の下でのエネルギー準位は図4-7で与えられ、 $c/a$ の値によって、基底準位、励起準位の波動関数は変化し、従って計算される磁化率も大きく変化する。低温での磁化率測定値およびその温度挙動から、基底準位はいずれも doublet  $|\pm 2\rangle$  であることがわかる。また錯体中の配位子の配位挙動の違いから、doublet level は2つの singlet level に分裂していると考えられ、

基底準位は  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle)$ ,

第一励起準位は  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$ , 第二励起準位は  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$ , または  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|3\rangle - |-3\rangle)$  で、これらの準位間のわずかのエネルギー差の違いが、図4-3のような磁化率となって表われたものと考えられ、中心ウランイオンの周りの配位原子の並びは、いずれも square antiprism であると考察される。

#### 4-3-3 遠赤外吸収スペクトルと錯体の構造

$U(PhP)_2$  は温度に依存しない常磁性磁化率を示すことから、その配位原子は中心ウランイオンの周りに octahedral 対称に並んだ6配位錯体であることがわかった。さらに赤外吸収スペクトルで  $1250 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  に  $P=O$  二重結合に基づく吸収がないことから、配位していない  $P=O$  基がないことがわかる。また、この錯体も融点が高く熱的に安定で、大抵の有機溶媒、薄い無機酸、水に溶けないことから、ポリマー構造を有していると推定される。そこでこの6配位ウラン(IV)錯体は、図4-9に示したように2つの four-membered chelate ring と2つの O-P-O phosphonate bridge を持つポリマー構造を形成していると考えた。

磷酸錯体の遠赤外吸収スペクトルを図4-10に示した。3種の磷酸錯体のうち、 $U(DMP)_4$  と  $U(DBP)_4$  は同様な、しかし  $U(DEP)_4$  とは異なるウラン-酸素結合を示した。  $U(DMP)_4$  の

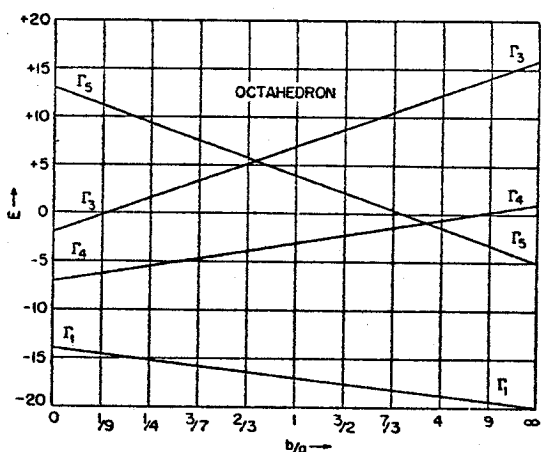


図4-8 octahedron 結晶場における  $^3H_4$  のエネルギー準位図

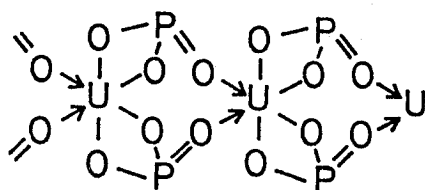


図4-9  $U(PhP)_2$  のポリマー構造

$\nu(\text{U}-\text{O})$  は  $396\text{ cm}^{-1}$  に sharp な強い吸収が、  
 $\text{U}(\text{DBP})_4$  では  $388\text{ cm}^{-1}$  に sharp な吸収が見られたが、  
 $\text{U}(\text{DEP})_4$  では対応する吸収が低いエネルギー領域の  $380\text{ cm}^{-1}$  と  $345\text{ cm}^{-1}$  という2つの弱い吸収に分裂した。従って、 $\text{U}(\text{DMP})_4$  と  $\text{U}(\text{DBP})_4$  ではウランと酸素の結合は強く、しかも等価であるようなポリマー構造を有していることがわかる。一方、 $\text{U}(\text{DEP})_4$  では、前二者と比べると、ウランと酸素の結合は弱く、しかもそのポリマー構造中には不等価な2種類のU-O結合があることがわかる。遷移金属イオンでリン酸基を持つポリマー錯体では、その構造は  $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$  架橋で特徴付けられるが、ウランイオンのような大きな金属イオンを有する場合には、その構造にはキレートする  $-\text{PO}_2$  基と架橋する  $-\text{PO}_2$  基を含む場合がある。一方、8配位  $\text{U}(\text{DMP})_4$  と  $\text{U}(\text{DBP})_4$  は全て等価なU-O結合を示したことから、そのポリマー構造は、図4-11に示したような8員環のリン酸基架橋を含む cross-linked double-bridged polymer であると考えられる。図中の破線は、ウランイオンの周りの配位原子の並びである square antiprism を表わしている。一方、 $\text{U}(\text{DEP})_4$  は不等価な2種類のU-O結合を含むことから、図4-12に示したようにウランイオン間に single phosphate bridge を持ち、1つのウランイオンには3つの  $\text{PO}_2$  キレートリングを持つポリマー構造であると考えられる。図中の破線は、square antiprism 結晶場を表わしている。

亜リン酸錯体の遠赤外吸収スペクトル(図4-13)では、 $\text{U}(\text{EHP})_4$ 、 $\text{U}(\text{IHP})_4$ 、 $\text{U}(\text{BHP})_4$  は同様な、しかし  $\text{U}(\text{MHP})_4$  とは異なるウラン-酸素結合を示した。 $450\text{ cm}^{-1}$  以下のエネルギー領域では、 $\text{U}(\text{MHP})_4$  は  $413\text{ cm}^{-1}$  に

sharp で強い  $\nu(\text{U}-\text{O})$  の吸収が見られたが、 $\text{U}(\text{EHP})_4$ 、 $\text{U}(\text{IHP})_4$ 、 $\text{U}(\text{BHP})_4$  は、対応する吸収がそれぞれ  $433\text{ cm}^{-1}$  と  $353\text{ cm}^{-1}$ 、 $424\text{ cm}^{-1}$  と  $333\text{ cm}^{-1}$ 、 $420\text{ cm}^{-1}$  と  $305\text{ cm}^{-1}$  の2つの弱い吸収に分裂した。従って、等価なU-O結合を持つことから、 $\text{U}(\text{MHP})_4$  は8員環の亜リン酸基架橋を

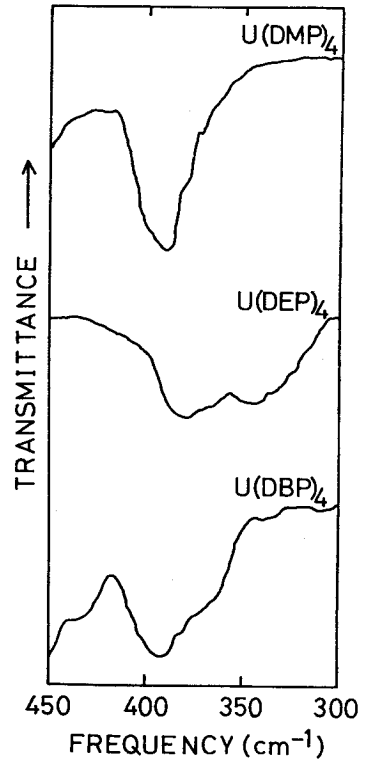


図4-10 リン酸錯体の遠赤外吸収スペクトル

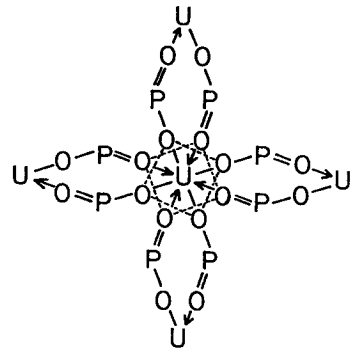


図4-11  $\text{U}(\text{DMP})_4$  および  $\text{U}(\text{DBP})_4$  のポリマー構造

む cross-linked double-bridged polymer であると考えられる。一方、 $U(EHP)_4$ ,  $U(IHP)_4$ ,  $U(BHP)_4$  は、不等価な2種類の U-O結合を示すことから、そのポリマー構造は、ウランイオン間には single phosphonate bridge を1つ持ち、1つのウランイオンの周りには3つの four-membered chelate ring を持つ構造であると考えられる。

そこで、錯体のポリマー構造と磁性について考察する。本研究で合成された8つのウラン(IV) 磷酸および亜磷酸錯体は、その化学的性質からポリマー構造を有することを示した。するとウランイオン間に磁気的交換相互作用が働くことが期待されるが、予想に反し、室温から液体ヘリウム温度までの磁化率測定では、何ら磁気転移を示さず、常磁性挙動を示した。従って、ウランイオンは磁気的に孤立した希薄な状態にあることが考えられ、その磁化率は結晶場理論で解釈された。 $U(PhP)_2$  の6個の配位原子は中心ウランイオンの周りに octahedral 対称に並んでおり、この結晶場中ではU(IV)の基底準位  $\Gamma_1$  は第一励起準位  $\Gamma_4$  より  $1000\text{cm}^{-1}$  以上も下のレベルにある。このため、2個の不对電子は対をつくって共に基底準位に入ってしまう、磁気的交換相互作用のハミルトニアン(2-4) はなくなるため、液体ヘリウム温度まで常磁性挙動を示したと考えられる。また遠赤外吸収スペクトルから、8配位錯体のポリマー構造は2種類(図4-11, 図4-12)存在することが推

論された。そのポリマー構造からわかるようにウランイオン間には十分離れており、direct intramolecular interaction は存在しない。また super exchange interaction が作

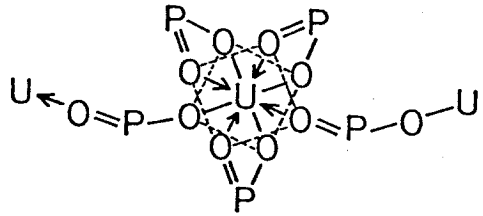


図4-12  $U(DEP)_4$  のポリマー構造

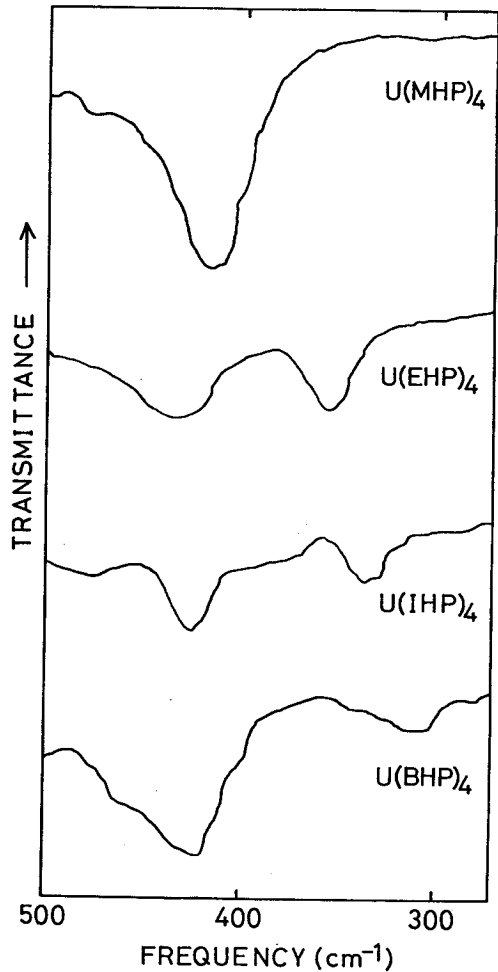


図4-13 亜磷酸錯体の遠赤外吸収スペクトル

用する場合、磁性イオン-配位子-磁性イオンの結合距離、結合角、配位子の立体配座などが重要な因子となるが、今の場合配位子は多原子分子であるため、もしその $\sigma$ 結合軌道を通した超交換相互作用が働いても減衰して弱く、測定温度よりさらに低温でないと磁氣的秩序状態は見られないと考えられる。また、 $\pi$ 結合軌道が dominant な path である超交換相互作用の場合には、減衰せずに遠くまでスピン transfer が起こるから、測定温度範囲内で磁気転移が見い出されるはずである。しかし実験結果はそうでないことから、 $\pi$ 結合軌道を通した交換相互作用は働いていないことがわかり、これは  $UCl_4$  アミド付加錯体のように配位子の置換基が交換相互作用に有利な性質を持たないため、中心ウランイオンは周りの結晶場のみの効果を受けたためだと考えられる。

〔参 考 文 献〕

1. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, M. J. Strocko, L. L. Pytlewski and M.M. Labes, *Inorg. Chim. Acta.* **4**, 455(1970).
2. 中井利夫, “無機化学全書 ⅩⅠ-Ⅰ ウラン”, P. 69, 丸善, 東京(1960).
3. J. K. Dawson, *J. Chem. Soc.* 429(1951).
4. A. Earnshaw, “Introduction to Magnetochemistry,” Academic Press Inc. London (1968).
5. V. Giancotti, F. Giordano, L. Randaccio and A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. (A)*, 757(1968).
6. J. J. Pitts, M. A. Robinson and S. I. Trotz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3685(1969).
7. G. H. Dahl and B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6**, 1439(1967).
8. J. J. Pitts, M. A. Robinson and S. I. Trotz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1299(1968).
9. I. Jelenic, D. Grdenic and A. Bezjak, *Acta Crystallogr.* **17**, 758(1964).
10. K. W. H. Stevens, *Proc. Roy. Soc.*, **A65**, 209(1952).
11. R. J. Elliot and K. W. H. Stevens, *ibid.*, **A218**, 553(1953).
12. J. H. Van Vleck, “The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility,” Oxford University Press, London (1932).
13. J. Mulak and A. Czopnik, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **20**, 209(1972).
14. D. Grdenic and B. Matkovic, *Nature*, **182**, 465(1958).
15. H. Titze, *Acta Chem. Scand.* **24**, 405(1970).
16. C. H. Hutchison, Jr. and G. A. Candela, *J. Chem. Phys.* **27**, 707(1957).

## 第5章 $\text{UCl}_3$ , $\text{UBr}_3$ の合成とその磁化率

### 第1節 序 言

ウランハロゲン化物の研究は、ガス拡散法にせよ、遠心分離法にせよ、ウラン濃縮時の化学形が  $\text{UF}_6$  であることから原子力工学上極めて重要である。 $\text{U}-\text{Cl}$  二成分系には4つの化合物、すなわち  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{UCl}_5$ ,  $\text{UCl}_6$  が存在することが知られており、それらの物理的、化学的、熱力学的性質は広く研究されている。<sup>(1), (2)</sup> それらの化合物のうち、 $\text{UCl}_3$  の結晶構造は所謂“hexagonal  $\text{UCl}_3$  型”と呼ばれるものに属する。この型には一連のランタノイド三塩化物( $\text{LaCl}_3 \sim \text{GdCl}_3$ )、ランタノイド三臭化物( $\text{LaBr}_3 \sim \text{PrBr}_3$ )、ランタノイド三水酸化物( $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{OH})_3 \sim \text{Er}(\text{OH})_3$ )、アクチノイド三塩化物( $\text{AcCl}_3$ ,  $\text{UCl}_3 \sim \text{EsCl}_3$ )、アクチノイド三臭化物( $\text{AcBr}_3$ ,  $\text{UBr}_3$ ,  $\alpha\text{-NpBr}_3$ )、また  $\text{Y}(\text{OH})_3$  が属し、3価のウランイオンの物性を知る上で非常に興味深い化合物である。これら hexagonal  $\text{UCl}_3$  型化合物の結晶構造は、広く Zachariasen によって研究された。<sup>(3)</sup> 最近、中性子回折によって詳細な  $\text{UCl}_3$  および  $\text{UBr}_3$  の結晶構造が研究され、特に塩素原子および臭素原子の正確な位置が決定された。<sup>(4), (5)</sup> また  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{UBr}_3$  は9配位 tricapped trigonal prism 配置の標準的な例で、従って配位化学の面からも興味深い化合物である。

$\text{UCl}_3$  と  $\text{UBr}_3$  の磁性の研究により、アクチノイド化合物の磁気的性質を特徴付けている  $5f$  電子の挙動が判るだけでなく、これらと同じ構造で、しかも等電子構造でもある  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  との比較により、 $4f$  電子との挙動の相違が明らかになる。 $\text{UCl}_3$  と  $\text{UBr}_3$  の磁化率は何人かの研究者によって測定されているが、<sup>(6)~(8)</sup> その実験結果についての考察は、有効磁気モーメントの計算値との比較にとどまっている。

そこで本研究では pure な  $\text{UCl}_3$  と  $\text{UBr}_3$  を合成し、磁化率を詳細に測定した。また三塩化ランタン中に希釈された  $\text{UCl}_3$  の常磁性共鳴吸収の結果<sup>(9)</sup> を踏まえ、 $\text{UCl}_3$ ,  $\text{UBr}_3$  の結晶構造に基づいた方法で低温での磁気的挙動の解釈を試みた。さらに両化合物の測定結果を比較することにより、その磁気的超交換相互作用の機構についても言及した。

### 第2節 実験方法

#### 5-2-1 試 薬

二酸化ウラン( $\text{UO}_2$ ) : 住友金属鉱山KK製のものを使用。

金属ウラン(U) : 動力炉核燃料開発事業団より提供されたものを使用した。その不純物は、以下に示すように 140 p. p. m. 以下であった。



Ag	Al	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
<0.2	4	<0.1	<0.2	<5	8	<3	7	<2	<3	2	5
V	Zr	C	N	Li	K						
<10	<50	<30	7	<1	<1						(p. p. m.)

また実験に供する前に、金属ウラン表面の酸化膜を硝酸で溶解除去した後、蒸留水とアセトンで十分洗浄した。

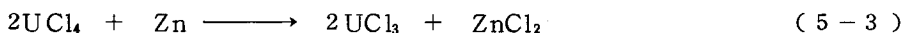
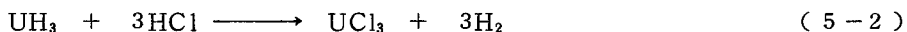
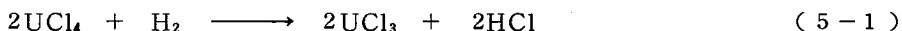
四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) : 半井化学製試薬特級

亜鉛末 (Zn) : 半井化学製試薬特級

臭素 (Br<sub>2</sub>) : 半井化学製試薬特級

### 5-2-2 UCl<sub>3</sub>, UBr<sub>3</sub> の合成と分析結果

UCl<sub>3</sub> の合成法としては、主に次の3つの方法が知られている。その1つは、式(5-1)の反応に従い、無水のUCl<sub>4</sub>を500~575℃で水素ガスによって還元する方法であり、1つは、反応式(5-2)のようにウラン水素化物UH<sub>3</sub>を塩化水素と250~300℃で反応させる方法である。他の1つは、反応式(5-3)に示したように無水のUCl<sub>4</sub>を、揮発性塩化物をつくる亜鉛やアルミニウムのような金属で還元する方法である。

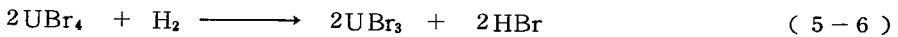
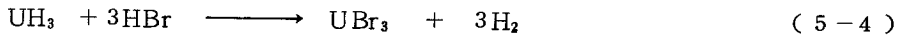


(5-3)の反応は、出発物質であるUCl<sub>4</sub>が純粋であれば、反応副産物(ZnCl<sub>2</sub>)、未反応物(UCl<sub>4</sub>, Zn)いずれも昇華しやすいため、不揮発性UCl<sub>3</sub>との分離が容易で、実験室規模で純粋な試料を得るには一番適していると考えられ、この方法を採用した。

まず、第3章で述べたように真空中(1×10<sup>-5</sup> torr以下)500℃で二酸化ウランを四塩化炭素の蒸気と反応させ、無水の四塩化ウランUCl<sub>4</sub>を合成した。これを50%過剰の亜鉛末とともに石英管に封じ、全体を電気炉中で熱し、式(5-3)の反応を行なわせた。徐々に温度を500℃まで上げ、6時間保った。その後540℃まで上げ、12時間反応させ、さらに580℃まで昇温し、5時間反応させた。このように初め低温で還元させたのはUCl<sub>4</sub>の液化を防ぐためで、熔融した物質が一旦UCl<sub>3</sub>層に覆われてしまうと、もはやUCl<sub>4</sub>の還元は進まなくなるからである。またsinteringが起こらなくなった後には反応は高温でよく進むため、580℃まで昇温した。最後に反応管の一方の端を炉から引き出し、過剰のZn、反応副産物ZnCl<sub>2</sub>、未反応物UCl<sub>4</sub>を昇華させ、純粋な不揮発性UCl<sub>3</sub>と分離した。UCl<sub>3</sub>の色は合成法、合成条件により異なることが知られているが、本研究で行なった方法ではdark purpleであった。従ってすばやくメタノールに溶かすと、ウ

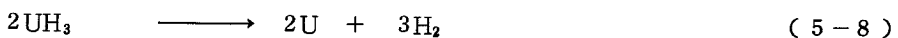
ランイオンがⅢ→Ⅳ→Ⅵと酸化するにつれて、赤紫色→緑色→黄色と変化していくのが観察された。

U<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>の合成法については、反応式(5-4)、(5-5)、(5-6)に示したように主に3つの方法が知られている。



第1の方法は、式(5-4)に示したようにウラン水素化物UH<sub>3</sub>と臭化水素ガスHBrを反応させる方法で、この方法は純粋な臭化水素が得られるなら、最も良いU<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>の合成法であると言われている。第2の方法は、金属ウランと臭素ガスを直接反応させる方法で、この場合、化学量論的な量が必要となる。第3の方法ではU<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>を水素ガスで還元するのであるが、この場合、反応はU<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>で終わらず、しばしば反応はBr/U比が3以下にまで進むと言われている<sup>(1)</sup>。臭化水素ガスが得られなかったため、第1の方法は除外し、また反応をU<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>で終わらせるのが難しいため、第3の方法も採用しなかった。第2の方法は化学量論的反応ではあるが、U<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>の昇華性を利用して純粋なU<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>を得ることができるため、この方法を採用した。

実験装置は、UCl<sub>4</sub>の合成装置(図3-1)を利用した。まず、粉末状の金属ウランを得るために、(5-7)の反応式で示されるように、パラジウムシールを通し精製した水素をコックFを開け反応管に導き、200~250℃で金属ウランCと反応させ、UH<sub>3</sub>を合成した。その後、全体の温度を450℃位まで上げ、式(5-8)で示される反応により水素をはき出させ、粉末状の金属ウランを得た。この操作を3~4回繰り返した後、予め計算量の臭素を封じておいたglass ampoule Eを、内部のmagnet Dを使って割り、この臭素の蒸気と金属ウランを400℃で15~16時間反応させた。最後に昇華性のU<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>を除くため、全体の温度を550℃まで上げ、dark brownの粉末状U<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>を得た。



試料の同定は元素分析とX線回折によった。ウランの分析はアンモニア法として知られた重量分析法<sup>(10)</sup>により、またハロゲン分析は標準硝酸銀溶液を用いた電位差滴定法により行なった。元素分析の結果を表5-1に示した。また、UCl<sub>3</sub>、U<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>い

表5-1 元素分析

化合物	U (%)		X (%)	
	found	calcd.	found	calcd.
UCl <sub>3</sub>	69.82	69.12	28.40	30.88
U <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	46.58	49.83	53.42	50.17

れも吸湿性であることはもちろん、非常に酸化しやすい性質をもっているため、X線回折には粉末X線回折用密封容器を用いた。<sup>(11)</sup>

### 5-2-3 磁化率の測定

第3章で述べた方法と全く同じ方法によったが、測定試料はメノウの乳鉢で粉末にして、ESR測定用石英ガラス管に真空封じした。UCl<sub>3</sub>については、1.7Kから室温までの温度範囲で磁化率の温度依存性を、また液体ヘリウム温度、液体窒素温度および室温において、磁化率の磁場依存性を調べた。UBr<sub>3</sub>については、液体ヘリウム温度から室温までの温度範囲で磁化率の温度依存性を、また液体窒素温度および室温において、磁化率の磁場依存性を調べた。UCl<sub>3</sub>、UBr<sub>3</sub>の反磁性補正值は、U(III)の値は Selwood の文献<sup>(12)</sup>より引用し、Cl<sup>-</sup> および Br<sup>-</sup> の値は Earnshaw の書物<sup>(13)</sup>から引用し、求めた。

$$\chi_{dia}(\text{UCl}_3) = -116.2 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

$$\chi_{dia}(\text{UBr}_3) = -149.8 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

### 第3節 実験結果

図5-1にUCl<sub>3</sub>の磁化率の温度依存性を示した。約22.0Kで磁化率の極大値をとり、反強磁性転移を示した。転移温度以下では温度の低下とともに1.7Kまで磁化率は単調に減少し、long-range orderingは見られなかった。図5-2に、室温(298K)、液体窒素温度(77.3K)、液体ヘリウム温度(4.2K)での磁化率の磁場依存性を示した。図のように試料の磁化率には何ら磁場依存性が見られず、これから試料に強磁性不純物が含まれていないことが判った。また磁化率が1.7Kまで単調に減少し、long-range orderingが見られなかったことは、液体ヘリウム温度で磁化率に磁場依存性が見られなかったことに対応している。

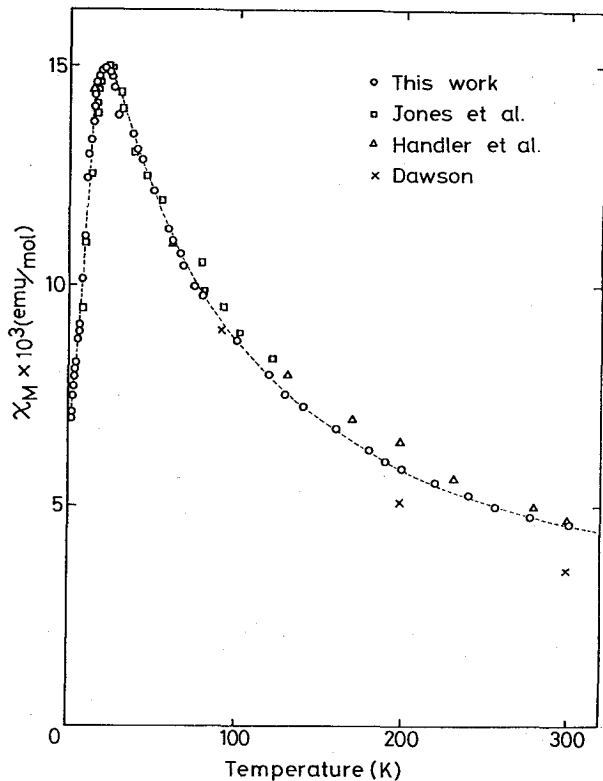


図5-1 UCl<sub>3</sub>の磁化率

図5-3には、低温部(150K以下)の  $\text{UBr}_3$  の磁化率-温度曲線を  $\text{UCl}_3$  と比較しながら示した。約 14.7 Kで磁化率の極大値をとり、反強磁性転移を示した。また、温度が 14.7 Kから液体ヘリウム温度まで低下するに従って、その磁化率も単調に減少し、ネール点以下で long-range ordering が観測されなかった。このことは最近の中性子回折による同様の実験結果に一致する。<sup>(14),(15)</sup> 図5-4に室温(298K)、液体窒素温度(77.3 K)での磁化率の磁場依存性を示した。図から試料の磁化率に何ら磁場依存性が見られず、このことから試料に強磁性不純物が含まれていないことがわかった。

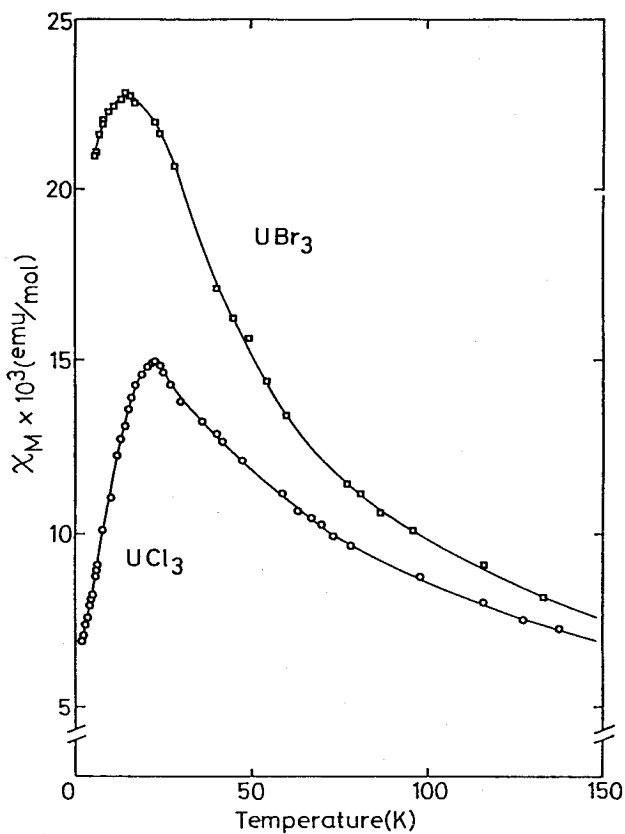


図5-3  $\text{UCl}_3$  と  $\text{UBr}_3$  の磁化率

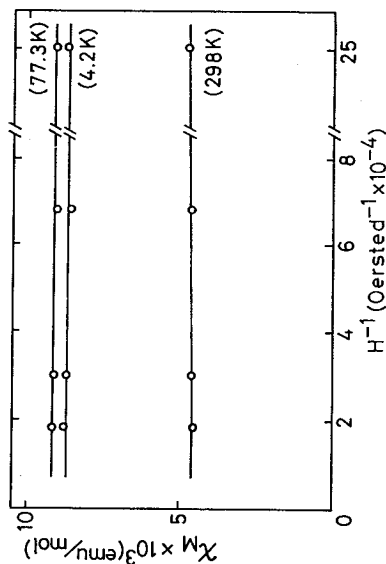


図5-2  $\text{UCl}_3$  の磁化率の磁場依存性

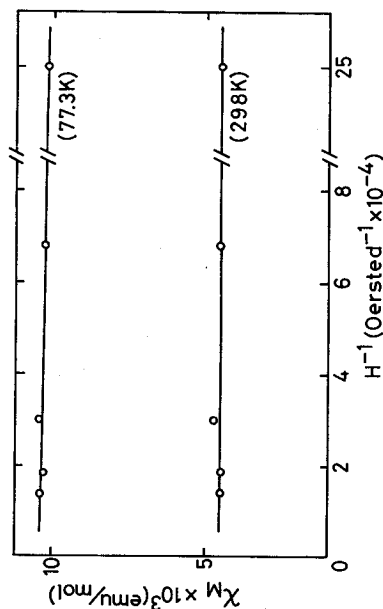


図5-4  $\text{UBr}_3$  の磁化率の磁場依存性

表5-2には、両化合物の測定値が

Curie-Weiss 則に従う範囲の有効磁気モーメントと Weiss 定数を記した。有効磁気モーメントは、磁化率の逆数を温度に対してプロットし、その傾きから求めた。

表5-2 UCl<sub>3</sub> および UBr<sub>3</sub> の磁化率測定結果

化合物	$\theta$ (K)	$\mu_{eff}$ (B.M.)	$T_N$ (K)
UCl <sub>3</sub>	-108	3.81	22.0
UBr <sub>3</sub>	-80	3.81	14.7

#### 第4節 考察

##### 5-4-1 UCl<sub>3</sub> の磁性

図5-5にUCl<sub>3</sub>の結晶構造を描いた。中心ウランイオンの周りには9個の塩素イオンが tricapped trigonal prism に配置し、1つのウランイオンの最近接(nearest-neighbor)ウランイオンは2つずつあり、1つはC軸上の上方4.321Åの位置に、他の1つは下方4.321Åの位置にある。ウランイオンは、3つの等価な塩素イオンの架橋によって最近接ウランイオンと結びついている。また、それぞれのウランイオンには next-nearest-neighborとして6つのウランイオンがあり、それらはC軸に垂直な2つの平面 — これは中心ウランイオンの上方および下方にある — に3つずつある。中心のウランイオンは、2つの等価な塩素イオンの架橋によって、next-nearest-neighborのウランイオンと結びついている。このウランイオン間の距離は4.811Åである。<sup>(4)</sup> 表5-3に、主な結晶構造データを記した。

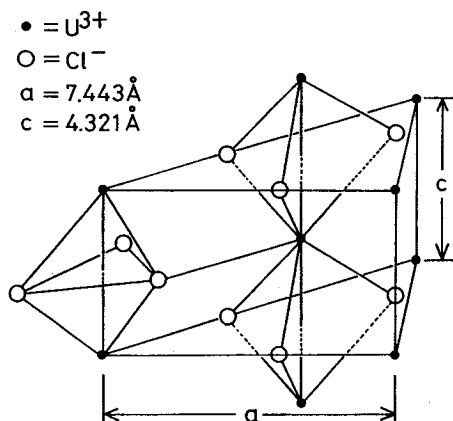


図5-5 UCl<sub>3</sub> の結晶構造

表5-3 UCl<sub>3</sub> および UBr<sub>3</sub> の結晶構造データ

化合物	lattice parameter (Å)		U-X	U-X	U-U	U-U
	a	c	apical (Å)	equatorial (Å)	nearest (Å)	next-nearest (Å)
UCl <sub>3</sub>	7.443	4.321	2.931	2.938	4.321	4.811
UBr <sub>3</sub>	7.942	4.441	3.062	3.145	4.441	5.096

前節で述べたように、UCl<sub>3</sub> は  $T_N = 22.0$  K の反強磁性体で、転移温度から 1.7 K まで単調に減少する磁化率を示した。

Eisenstein らは、 $\text{UCl}_3$  と同じ構造でかつ等電子構造でもある  $\text{NdCl}_3$  の磁化率の測定結果を、そのイオンの空間配置からのみ解釈し、1.745Kでの異常を nearest-neighbor 間の相互作用に帰因する強磁性転移とした。<sup>(16)</sup> その後、ESR、<sup>(17),(18)</sup> optical spectra<sup>(19),(20)</sup> および熱容量<sup>(21)</sup> の測定結果から nearest-neighbor 間の相互作用は反強磁性、next-nearest-neighbor 間の相互作用は強磁性と判明した。従って  $\text{UCl}_3$  の 22.0Kでの反強磁性転移も C軸方向の nearest-neighbor 間の相互作用であると考えられる。結晶構造は異なるが、<sup>(22)</sup>  $\text{UI}_3$  は 3.2Kで nearest-neighbor 間の相互作用に基づく反強磁性転移を、1.5Kで next-nearest-neighbor 間の相互作用を示したが、<sup>(23)</sup>  $\text{UCl}_3$  の磁化率は 1.7Kまで単調に減少、long-range ordering が見られなかった。nearest-neighbor のウラン間距離は  $4.321 \text{ \AA}$ 、next-nearest-neighbor のウラン間距離は  $4.811 \text{ \AA}$ 、<sup>(4)</sup> 3価ウランイオンのイオン半径は  $1.03 \text{ \AA}$  であることを考えると、それらの間には直接の磁気交換相互作用は考えられない。

また  $\text{UCl}_3$  と同じ結晶構造をもつ一連のランタニド三塩化物、ランタニド三水酸化物のうち、あるものは強磁性転移、またあるものは反強磁性転移を示すが、これらの現象のメカニズムは双極子相互作用によるものとして解析されているものもあるが、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$  や  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  のように超交換相互作用とされているもの、また 2つの相互作用を合わせて持つと考察されているものもある。<sup>(16)~(21)(23)~(26)</sup> アクチニドの磁性を特徴づけている 5f電子は、4f電子と比べると外側の電子による遮蔽が小さく、その電子雲の広がりも大きいこと、また  $\text{UCl}_3$  の 22.0K という高い転移温度を考え合わせると、この磁気転移は塩素イオンを介した超交換相互作用によるものと推論される。

磁性イオン間のスピンスピン相互作用は、最近接スピン対のみに限定すると、第2章で記したようにスピンスピン相互作用ハミルトニアン(5-9)を使って表わせる。

$$H_{ex} = -2J \sum_i \{ S_i^z S_{i+1}^z + r(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) \} \quad (5-9)$$

ここで J は nearest-neighbor 間の交換積分で、r は異方性パラメータである。第2章で論じたように(5-9)のハミルトニアンから熱力学的関数を決定することには難しい問題があり、無限鎖に対する厳密解は、完全に異方的な Ising モデルに対してのみ、 $S = \frac{1}{2}$  系について軸方向および軸に垂直方向の磁化率が求められているが、<sup>(27)</sup>  $S = 1, \frac{3}{2}$  系については軸方向のみの磁化率が求められているだけである。<sup>(28),(29)</sup>

$\text{UCl}_3$  の反強磁性転移を考察するに際し、結晶構造から次のことが言える。2つの超交換相互作用の大きさが同じ位としても、C軸上の最近接イオン間の磁氣的交換相互作用は、隣接したC軸上の next-nearest-neighbor との間のその 3/2 倍強いだろう。なぜなら前者は3つの架橋をもっているが、後者は2つしか持っていないからである。また角度依存性の問題は残るけれども、最近接イオン間の方が距離が短いので、相対的に相互作用も強いと考えられる。実際、 $\text{UCl}_3$  の

ESRは Hutchison らによって、 $\text{LaCl}_3$ の単結晶中に磁氣的に希釈された状態で初めて測定された。実験条件は2%およびそれ以下に希釈された単結晶について、20Kおよび4.2Kで行なわれ、

$$g_{\parallel} = 4.153 \pm 0.005, \quad g_{\perp} = 1.520 \pm 0.002$$

という値を得た。<sup>(9)</sup>  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  というESRの結果は、異方性がかなり大きいことを示し、磁氣的相互作用がよりよくIsingモデルで記述できるということを示している。<sup>(30)(31)</sup> そこで実験結果をこのモデルにより解釈することにした。

freeの $\text{U}^{3+}$ イオンは5f電子3個をもつKramers ionで、その基底状態は $^4I_{9/2}$ である。 $\text{UCl}_3$ の結晶中では9個の $\text{Cl}^-$ イオンのつくる $C_{3h}$ 対称(ほぼ $D_{3h}$ )の結晶場の中であり、これによって分裂した場合、基底準位のdoubletは $100\text{ cm}^{-1}$ 以上第一励起準位より下にある。このことは、 $\text{UCl}_3$ と同じ結晶構造をとり、等電子構造をもつNeodymium ethyl sulfate  $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ について計算されている。<sup>(32)</sup> 従って、 $\text{U}^{3+}$ はeffective spin  $S' = 1/2$ として振舞う。また、先ほど述べた Hutchison らによって測定されたESRの値が、 $\text{NdCl}_3$ および $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の値と同様な値であることから、 $\text{UCl}_3$ 中の $\text{U}^{3+}$ の5f電子の基底状態は $\text{Nd}^{3+}$ と同じ $^4I_{9/2}$ で、またその共鳴吸収が生じた基底準位も同じであることがわかる。

そこで  $S = 1/2$ 系のIsingモデルの軸方向および軸に垂直方向の磁化率の理論計算の結果を用い、また測定試料が粉末状であることを考慮した。軸方向および軸に垂直方向の磁化率は次式のように与えられる。<sup>(27)</sup>

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng_{\parallel}^2\beta^2}{4kT} \exp(J/kT) \quad (5-10)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2\beta^2}{4|J|} \left\{ \tanh(|J|/2kT) + (|J|/2kT) \text{sech}^2(|J|/2kT) \right\} \quad (5-11)$$

また粉末試料の磁化率は次式で与えられる。

$$\chi_{\text{powder}} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad (5-12)$$

ここで式(5-10)、(5-11)中の $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ に、ESRによって測定された値をそのまま使うことには問題がある。なぜなら、その測定は $\text{UCl}_3$ を $\text{LaCl}_3$ の単結晶中に磁氣的に希釈された状態で行なわれたものであり、4.2%、24%、7.5%と $\text{LaCl}_3$ に磁氣的に希釈した試料の磁化率の測定では、何ら磁気転移を示さないからである。<sup>(7)</sup> しかしながら、 $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ に及ぼす超交換相互作用の影響は小さいと見られる。従ってpureな $\text{UCl}_3$ の磁化率測定値に対し、式(5-10)および(5-11)を使う場合、その $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ には $g_{\parallel\text{cal}}/g_{\perp\text{cal}} \simeq g_{\parallel\text{ex}}/g_{\perp\text{ex}}$ の関係があると仮定した。そこで、この関係を保ちながら実測値にfitするように、 $g_{\parallel}$ と $g_{\perp}$ とを測定値からあまり変わらない範囲で変化させた。計算した結果( $J = -21.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 4.60$ ,  $g_{\perp} = 1.85$ )を図5-6に実

線で示した。100 K 以上での測定値からのずれは、この温度以上では励起単位への population を考慮しなければならないことを示唆している。

既に述べたように  $\text{UCl}_3$  の nearest-neighbor のウランイオンは同じ C 軸上にあり、next-nearest-neighbor のウランイオンは、隣接する平行な鎖上にあり、1つの鎖上の  $\text{U}^{3+}$  イオンは、隣の鎖上の2つの  $\text{U}^{3+}$  イオンの中間にある。従って、注目している1つのウランイオンは、6個の next-nearest-neighbor のウランイオンによって形成される trigonal prism の中心にある。そこで next-nearest-neighbor 間の相互作用を考慮するために、これを図 5-7 に示した“2本の相互作用する Ising chain モデル”で近似する。実際には注目している  $\text{U}^{3+}$  イオンの next-nearest-neighbor は6個あるが、これらは全く等価であるから、このモデルではこれら6つの相互作用を1つの next-nearest-neighbor interaction に含めるわけである。このモデルについて軸方向の磁化率が井上らによって次のように求められている。<sup>(33)</sup>

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{\exp(J/kT) [\exp(J'/2kT)R - \sinh(J/kT)]}{[R - \exp(J'/2kT)\sinh(J/kT)] [\cosh^2(J'/2kT)\cosh^2(J/kT) - \sinh^2(J/kT)]^{1/2}} \quad (5-13)$$

$$R = \cosh(J'/2kT)\cosh(J/kT) + [\cosh^2(J'/2kT)\cosh^2(J/kT) - \sinh^2(J/kT)]^{1/2}$$

ここで、 $J'$  は next-nearest-neighbor 間の交換積分である。異方性相互作用の存在を示す  $g$  値から、平均の  $g$  値を得るためには次式を利用すればよい。

$$\langle g \rangle = \left[ g_{\parallel}^2/3 + 2g_{\perp}^2/3 \right]^{1/2} \quad (5-14)$$

実験値  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  から、この式を使って  $\langle g \rangle$  を計算すると

$\langle g \rangle = 2.7$  となる。既に述べたように、この実験値は  $\text{LaCl}_3$  中に磁氣的に希釈した状態で測定されたものであり、これを希釈していない状態の測定結果にそのまま使うことには問題があるので、パラメータとして使い、式(5-13)に従って計算した磁化率 ( $J = -14.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J' = 8.1 \text{ cm}^{-1}$ ,

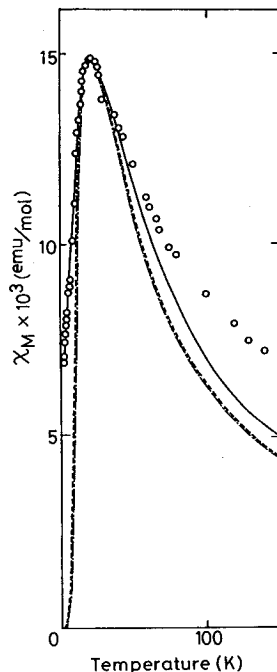


図 5-6  $\text{UCl}_3$  の磁化率測定  
定値と計算値の比較

— : Ising モデル  
- - - : 鎖対モデル  
- · - · : 分子場モデル

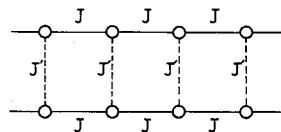


図 5-7 2本の相互作用  
する Ising chain



$g=2.8$ ) が図 5-6 の破線である。next-nearest-neighbor 間の相互作用を考慮したにもかかわらず、特に  $T_{\chi \max}$  以下では実験値とのずれが大きい。これは式(5-13)が軸方向のみの磁化率を表わしているため、このことは試料が異方性の極限( $g_{\perp}=0$ )でない限り、問題となる。

Stout らは、 $S=\frac{1}{2}$  のスピンからなる 1次元 Ising chain について、この間の相互作用を分子場で近似し、比熱および臨界温度以上での磁化率の計算を行なった。<sup>(34)</sup> その軸方向の磁化率を拡張し、式(5-15)を得た。

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\beta^2 \exp(J/kT)}{4k [T - T_c \exp(J/kT + J/kT_c)]} \quad (5-15)$$

ここで  $T_c$  は鎖間の相互作用を表わすパラメータで、磁化率の極大を与える温度に等しく、鎖間の交換積分  $J'$  と式(5-16)の関係がある。

$$J' = T_c \exp(J/kT) \quad (5-16)$$

つまり、このモデルでは、互いに平行に並んでいる Ising chain 間の強磁性相互作用を分子場で近似するわけで、式(5-15)に従って計算した結果( $J=-13.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J'=5.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.8$ )を図 5-6 に一点鎖線で示したが、実験値との一致はよくない。これは、“2本の相互作用する Ising chain モデル”の場合と同じく、式(5-15)は軸方向のみの磁化率を表わしているためである。

また、ウランの磁性を特徴付けているのが  $5f$  電子であるため、その計算に軌道角運動量の考慮も必要となる。<sup>(35)</sup>

磁化率測定値は、ここで述べた方法で決してよく再現されたわけではないが、 $\text{UCl}_3$  中のスピンは、その axial characteristic な結晶構造から期待されるように 1次元的に相互作用し、またその相互作用は、ESR スペクトルが示しているように、異方的であると考えられる。

#### 5-4-2 $\text{UBr}_3$ の磁性

$\text{UBr}_3$  は、第 1 節で述べたように  $\text{UCl}_3$  と同じ結晶構造をとっている(図 5-8)。

前節の結果で述べたように、 $\text{UBr}_3$  は  $T_N = 14.7 \text{ K}$  の反強磁性体で、また転移温度から液体ヘリウム温度まで、温度の低下とともに磁化率も単調に減少し、測定温度範囲内で長距離秩序が観測されなかった。これは最近の中性子回折による同様の実験結果に一致している。<sup>(14),(15)</sup>

先に述べたように  $\text{UBr}_3$  は  $\text{UCl}_3$  と同じ結晶構造をと

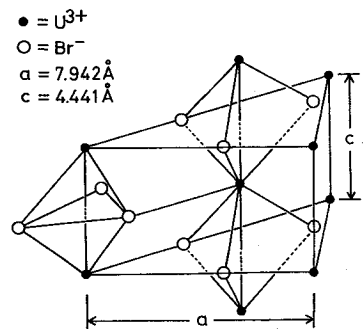


図 5-8  $\text{UBr}_3$  の結晶構造

り、また等電子構造でもあるので、以後  $\text{UCl}_3$  について考察したのと同様の議論を進めた。

図 5-9 の実線は、磁化率に対する式 (5-10)、(5-11)、(5-12) を用い、

$J = -14.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 4.75$ ,  $g_{\perp} = 1.90$  として計算したものである。  $\text{UCl}_3$  と同様の傾向が現われている。次に next-nearest-neighbor 間の相互作用を、“2本の相互作用する Ising chain モデル” で考慮した。

このモデルの軸方向の磁化率 (5-13) 式に、

$J = -10.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J' = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 3.1$  として計算した結果が図 5-9 の破線である。

next-nearest-neighbor 間の相互作用を考慮したにもかかわらず、  $\text{UCl}_3$  同様、特に  $T_{\chi \text{ max}}$  以下の温度では実験値とのずれが大きい。

表 5-4 に磁化率の計算結果をまとめた。

$\text{UBr}_3$  の転移温度は  $\text{UCl}_3$  より低く、従って交換積分 (の絶対値) は  $\text{UBr}_3$  の方が小さい。このことは、2つの化合物の超交換相互作用の機構が同じ、つまりハロゲンイオンを介した最近接ウランイオン間であれば、表 5-3 に示したように

$\text{UBr}_3$  の方がウラン-ハロゲン-ウランの結合距離が長いということに対応している。

ここで磁化率の考察に用いたモデルには、いずれも結晶構造が六方晶である事実が取り入れられていない。そこでさらにモデルを改良するためには、図 5-10 に示したように 8-chain モデルを考慮する必要がある。

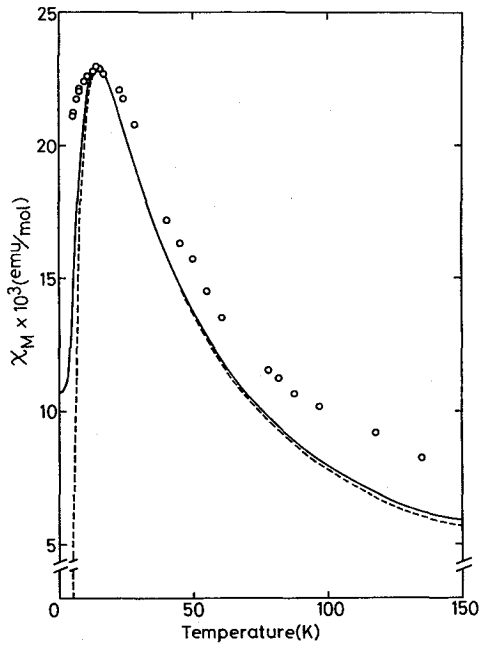


図 5-9  $\text{UBr}_3$  の磁化率測定値と計算値の比較  
—— : Ising モデル, ---- : 鎖対モデル

表 5-4  $\text{UCl}_3$  および  $\text{UBr}_3$  の磁化率計算パラメーター

化合物	$T_N$ (K)	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$\text{UCl}_3$	22.0	- 21.5	4.60	1.85
$\text{UBr}_3$	14.7	- 14.5	4.75	1.90

$\text{UBr}_3$  の方がウラン-ハロゲン-ウランの結合距離が長いということに対応している。

ここで磁化率の考察に用いたモデルには、いずれも結晶構造が六方晶である事実が取り入れられていない。そこでさらにモデルを改良するためには、図 5-10 に示したように 8-chain モデルを考慮する必要がある。

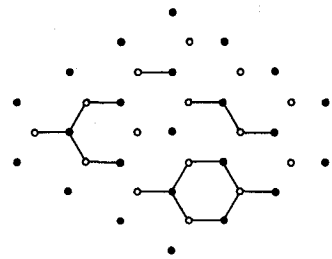


図 5-10  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{UBr}_3$  の  $c$  面への投影  
○ :  $\text{U}(1/4)$ , ● :  $\text{U}(3/4)$

### 5-4-3 U-CI 二成分系化合物の磁性の比較

U-CI 二成分系化合物の結晶構造データを表 5-5 に挙げた。磁化率の測定から UCl<sub>4</sub>, UCl<sub>5</sub> にはいずれも液体ヘリウム温度まで何ら磁気転移が見い出されていない。<sup>(36)~(39)</sup>

磁氣的協同現象を導く要因では、常磁性金属イオン間の距離、金属イオン-陰イオン-金属イオンの結合角が重要だと言われている。

UCl<sub>5</sub>, UCl<sub>4</sub>, UCl<sub>3</sub> とウランの酸化状態が減少するにつれ、磁性を特徴づける 5f 電子は 1、2、3 個と増加し、またウランのイオン半径も増加する。密度も増加するから、単位体積当りのウランイオンの割合はさらに増加することを考え合わせると、ウランイオンの軌道の重なり(もちろん塩素イオンを介してではあるが)の可能性は十分大きくなっていく。また酸化状態の減少とともに配位数も増加していくので、磁氣的超交換相互作用の可能性(大きさ)は UCl<sub>3</sub> の場合最大となる。従って、測定温度範囲内で UCl<sub>3</sub> の場合にのみ、磁気転移が見られたと考えられる。

表 5-5 U-CI 二成分系化合物の比較

化合物	5f 電子数	イオン半径(Å)	密度 (g/cc)	配位数
UCl <sub>3</sub>	3	1.03	5.51	9
UCl <sub>4</sub>	2	0.93	4.87	8
UCl <sub>5</sub>	1	0.89	3.81	6

### 〔参 考 文 献〕

1. J. J. Katz and E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium", McGraw Hill Book Co., Inc., New York (1951).
2. J. J. Katz and G. T. Seaborg, "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen & Co. Ltd., London (1957).
3. W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys., **16**, 254(1948).
4. J. C. Taylor and P. W. Wilson, Acta Cryst., **B30**, 2803(1974).
5. J. H. Levy, J. C. Taylor and P. W. Wilson, J. Less-Common Metals, **39**, 265(1975).
6. J. K. Dawson, J. Chem. Soc., 429(1951).
7. P. Handler and C. A. Hutchison, Jr., J. Chem. Phys., **25**, 1210(1956).
8. E. R. Jones, Jr., M. E. Hendrichs, J. A. Stone and D. G. Karraker, *ibid.*, **60**, 2088(1974).
9. C. A. Hutchison, Jr., P. M. Llewellyn, E. Wong and P. Dorain, Phys. Rev., **102**, 292(1956).
10. 中井利夫, "無機化学全書 **XI**-I ウラン", P. 69, 丸善, 東京 (1960).

11. 野村勁, 化学と工業, **29**, 1012(1976).
12. P. W. Selwood, "Magnetochemistry", 2nd ed. Interscience Publishers Inc., New York (1957).
13. A. Earnshaw, "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press Inc., London (1968).
14. A. Murasik and W. Furrer, Solid State Comm., **33**, 1217(1980).
15. A. Murasik and W. Szczepaniak, to be published in Phys. Status Solidi (b).
16. J. C. Eisenstein, R. P. Hudson and B. W. Mangum, Phys. Rev., **137**, 1886(1965).
17. J. M. Baker, J. D. Riley and R. G. Shore, *ibid.*, **150**, 198(1966).
18. K. L. Brower, H. J. Stapleton and E. O. Brower, *ibid.*, **146**, 233(1966).
19. G. A. Prinz, Phys. Letters, **10**, 323(1966).
20. G. A. Prinz, Phys. Rev., **152**, 474(1966).
21. J. H. Colwell and B. W. Mangum, J. Appl. Phys., **38**, 1468(1967).
22. W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **1**, 265(1948).
23. L. D. Roberts and R. B. Murray, Phys. Rev., **100**, 650(1955).
24. W. P. Wolf, M. J. M. Leask, B. W. Mangum and A. F. G. Wyatt, J. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-I, 487(1962).
25. A. H. Cooke, D. T. Edmonds, C. B. P. Finn and W. P. Wolf, *ibid.*, **17**, Supple. B-I, 481(1962).
26. C. D. Marquard, Proc. Phys. Soc., **92**, 650(1967).
27. M. E. Fisher, J. Math. Phys., **4**, 124(1963).
28. M. Suzuki, B. Tsujiyama and S. Katsura, *ibid.*, **8**, 1(1967).
29. T. Obokata and T. Oguchi, J. Phys. Soc. Japan, **25**, 322(1968).
30. R. A. Hunt and D. J. Newman, J. Phys. C (Solid St. Phys.), **2**, 75(1969).
31. W. P. Wolf, H. Meissner and C. A. Catanese, J. Appl. Phys., **39**, 1134 (1968).
32. R. J. Elliott and K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. **A219**, 387(1953).
33. M. Inoue and M. Kubo, J. Mag. Res., **4**, 175(1971).
34. R. C. Chisholm and J. W. Stout, J. Chem. Phys., **36**, 972(1962).

35. M.E. Lines, *ibid.*, **55**, 2977(1971).
36. T.Yoshimura, C.Miyake and S. Imoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **8**, 498(1971).
37. J.B. Gruber and H.G. Hecht, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1352(1974).
38. J.B. Gruber and H.G. Hecht, *ibid.*, **62**, 311(1975).
39. K. Fuji, C. Miyake and S. Imoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 207 (1979).

## 第6章 総括

本研究は、ウランの4つの酸化状態のうち、3価と4価についてその基礎的性質を知ることが目的とし、4価については、化学的性質から多核構造であると推定される化合物について、3価については、非常に安定な3価化合物である  $\text{UCl}_3$  と  $\text{UBr}_3$  について、その合成を行い、これらの磁化率の測定を、特に低温でのウランイオン間のスピン交換相互作用に注目して、行った。

磁化率の測定は、化合物中の磁性イオンが磁氣的に孤立した状態にあるか、それとも濃厚な状態にあるかを調べるのに最も良い測定手段の一つで、後者の系では、磁化率はしばしば複雑な温度依存性を示し、これは磁性イオンと配位子との化学結合に密接に関係している。従って磁性イオンの電子状態、結合距離や結合角、配位子の立体配座など、磁性に影響を及ぼす多くの要因について、共通点と相違点を持つ一連の化合物を対象に、その磁性を比較検討することにより、化学結合に関する知見が得られるわけである。

アクチニド化合物の磁性を特徴付けている  $5f$  電子は、同じ  $f$  電子でも、ランタニドの  $4f$  とはその性質が著しく異なり、遷移金属の  $3d$  電子とランタニドの  $4f$  電子の中間の性質を持っていると言われている。つまり、アクチニド化合物の  $5f$  電子は、外側にある  $6s$ 、 $6p$  電子による遮蔽効果が小さいため、周りの結晶場の影響はランタニドよりも大きく、また軽い元素に比べ、スピン軌道相互作用の強いことが特徴である。このため、アクチニド化合物の磁氣的挙動は、遷移金属化合物とランタニド化合物の中間で、しかも複雑なものであるが、いくつかの磁化率測定では、 $5f$  電子が  $4f$  電子と類似していることを示す結果が得られている。遷移金属錯体によく見られる磁氣的挙動として、常磁性イオン間のスピン交換相互作用があり、 $5f$  電子を持つアクチニド錯体でも磁氣的に濃厚な状態にあれば、これを見い出すことが可能である。今までに合成されたウラン4価錯体は、いずれも磁氣的に孤立した状態にあり、スピン交換相互作用は見い出されていなかった。しかし、今回合成した  $\text{UCl}_4$  アミド付加錯体に、これが初めて見られ、 $5f$  電子と  $3d$  電子の性質の類似性が、錯体においても実験的に示されたわけである。また測定結果は、 $3d$  電子の磁氣的挙動と同様、いずれもスピン量子数を使って説明することができた。

$\text{UCl}_4$  アミド付加錯体では、配位子の磁性に及ぼす影響を見るために、種々の置換基 ( $R_I$ ,  $R_{II}$ ,  $R_{III}$ ) を持つアミド付加錯体を2種類合成し、その磁化率を測定した。その結果、8種の錯体に、常磁性ウランイオン間のスピン交換相互作用を見出し、磁化率測定値を二量体モデルで考察し、交換積分  $J$  を求めた。錯体の示す磁性と置換基との比較検討から、錯体に磁氣的相互作用が見られたのは、配位子アミドの窒素原子には少なくともメチル基(エチル基)が、またアミドの炭素原子に結合している水素もメチル基等に置換されている場合に限ることがわかった。さらに、配位子アミドが  $\text{RCONHR}'$  という構造を持つ錯体の赤外吸収スペクトルの測定から、磁氣的相互作用が見

られた錯体では、その配位子アミドは酸素、窒素両原子で配位している可能性が示された。一般にアミドは、酸素原子のみで中心金属イオンに配位し、窒素原子上の孤立電子対は酸素、炭素、窒素を含む $\pi$ 分子軌道上にあるが、窒素原子にメチル基(エチル基)がついた場合には、その電子供与性が大きく働き、この原子上の電子密度が増加し、ウラン(IV)イオンのようにイオン半径が大きく、配位数も大きな金属イオンには、窒素原子でも配位可能となる。結局アミドがウランイオン間の架橋分子として作用し、スピンの超交換相互作用が見られたと考えられる。メチル基の方がエチル基より電子供与性が大きいから、同じ構造が推定される錯体では、メチル基を持つ配位子の錯体の方が転移温度が高いことが期待され、磁化率測定結果(表3-6)と一致している。

一方、 $\text{UCl}_3$ は、他のU-Cl二成分系化合物である $\text{UCl}_4$ 、 $\text{UCl}_5$ の結晶構造データと比較すると、磁性を特徴付ける5f電子数が最も多く、イオン半径も最大で、また単位体積当たりのウラン密度も最大であるため、ウランイオンの軌道が十分重なり合い、磁氣的に濃厚であることが期待される。そこで $\text{UCl}_3$ を合成し( $\text{UCl}_4$ をZnで還元する方法によった)、磁化率を室温から1.7Kまで測定した。その結果、 $\text{UCl}_3$ の場合のみ、液体ヘリウム温度範囲内で磁気転移( $T_N = 22.0$ Kの反強磁性転移)することがわかった。さらに、 $\text{UCl}_3$ と同形である $\text{UBr}_3$ を合成し(Uと $\text{Br}_2$ の化学量論的反応によった)、磁化率を室温から液体ヘリウム温度まで測定し、 $T_N = 14.7$ Kの反強磁性転移を得た。 $\text{UCl}_3$ 結晶中では、ウラン原子はC軸方向に塩素原子で結ばれた構造をとり、この方向の最近接ウラン原子間には、他のウラン原子間より架橋している塩素原子数も多いことから、この方向のウランイオンが1次元的に相互作用したと考えられる。また、この相互作用は、E.S.R.の測定結果( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ )が示しているように、異方性が強いと考えられ、磁化率測定結果も、異方性の強い1次元Isingモデルで説明できた。 $\text{UCl}_3$ と $\text{UBr}_3$ の磁性を比較すると、両者の磁氣的交換相互作用の機構が同じ、つまり、ハロゲンイオンを介した最近接ウランイオン間の超交換相互作用によるものとすれば、 $\text{UBr}_3$ の方がウラン-ハロゲン-ウランの結合距離が長いことため相互作用は弱く、従って転移温度が低くなって現れるはずである。磁化率の測定結果では、 $\text{UCl}_3$ のネール点は22.0K、 $\text{UBr}_3$ は14.7Kで、この推論を支持している。

このように常磁性ウランイオン間にスピン交換相互作用が見い出された化合物では、磁性イオン間にアミド分子、ハロゲン原子が介在し、これが化合物に磁氣的超交換相互作用が働く条件を満たしたと考えられる。

一方、U(IV)燐酸錯体は、いずれも熱的に安定で、ほとんど全ての有機溶媒、薄い無機酸等に溶けないことから、ポリマー構造をとっていると考えられ、構造的にはウランイオン同士は配位子によって強く結ばれているから、極低温領域ではウランイオン間に磁氣的相互作用が働くことが期待される。しかしながら、磁化率の測定では液体ヘリウム温度まで常磁性挙動を示し、ウランイオンは磁氣的には希薄な状態にあることがわかった。6配位錯体では配位原子はoctahedral対称に

並んでいるため、この結晶場中ではU(IV)の第一励起準位 $\Gamma_4$ は、基底準位 singlet  $\Gamma_1$ より $1000\text{ cm}^{-1}$ 以上も上のエネルギーレベルにあり、2個の不对電子は対をつくって共に基底準位に入ってしまうため、磁氣的交換相互作用を起こさない。一方、8配位錯体でも、2種類のポリマー構造からわかるように、ウランイオン間は十分離れており、直接の交換相互作用は存在しない。しかし、配位子を介した超交換相互作用はあってもよいはずであるが、磁化率の測定結果からは存在しなかった。これは、 $\text{UCl}_4$ アミド付加錯体と違い、配位子の置換基が錯体に磁氣的交換相互作用を導くのに良い性質を持たないためと考えられる。

今後の課題としては、まず、本研究で合成された化合物の結晶構造解析を行い、その構造を確認するとともに、 $\text{UCl}_4$ アミド付加錯体については、アミドの置換基の効果をさらに明らかにするために、種々の置換基（電子供与性のもの、電子吸引性のもの）を持つ錯体を、また、磷酸錯体では、配位子のPがAsに変わった錯体（これもポリマー構造を有する）を合成し、その磁性を比較検討することにより、さらに確かな知見を得ることが望まれる。また、いずれのスピン交換相互作用も磁性イオン間に配位子を介した磁氣的超交換相互作用による。スピンの超交換相互作用は、常磁性イオンの不对電子が配位子の電子軌道の分極を引き起こして広がっていくことによって起こる。従って、金属イオンと配位子との結合はもちろんのこと、配位子の電子状態にも深い関係があるわけで、配位子に注目すると本来反磁性であるはずの配位子の原子上に不对電子が分布していることが特徴である。そこで、広幅核磁気共鳴等の測定より、配位子の原子上のスピン密度と符号を決定し、スピン相互作用の機構がより明確にされることが望まれる。



## 謝

## 辞

終わりにあたり、本研究を進める上で、常に深甚なる御指導、御鞭撻を賜りました井本正介教授に、心から感謝の意を表わします。

また、本論文に対し、有益なる御教示を戴きました佐野忠雄教授、庄野利之教授に深く謝意を表わします。

さらに、本研究は、三宅千枝助教授の全面的、かつ、御懇篤なる御指導と御助言がなければ、到底あり得なかったもので、心より御礼申し上げます。

また、数々の疑問に答えて下さり、常に温かく御激励下さいました藤堅正博士に心より感謝致します。

スライド作成法を御指導して戴きました北村邦雄氏に、心より御礼の言葉を申し上げます。

また、元素分析をお願いした大阪大学工学部応用化学分析センターの皆様にも心より感謝します。

最後に、田辺哲郎博士をはじめ、終始温かい御援助を戴きました井本研究室の諸兄に対し、深く御礼申し上げます。

## 発表論文及び学会講演

本論文に関する発表論文及び学会講演は次の通りである。

〔 発 表 論 文 〕

1. Magnetic Exchange Interaction in Amide Complexes of Uranium(IV) Tetrachloride  
C. Miyake, Y. Hinatsu and S. Imoto  
Chemical Physics Letters, **63**, 529 (1979)
2. Antiferromagnetic Transition of Uranium Trichloride  
Y. Hinatsu, C. Miyake and S. Imoto  
Journal of Nuclear Science and Technology, **17**, 929 (1980)
3. Anomaly in Magnetic Susceptibility of Crystalline Uranium(IV) Sulfate  
Y. Hinatsu, C. Miyake and S. Imoto  
Journal of Nuclear Science and Technology, **18**, 349 (1981)
4. Magnetic Susceptibility of Uranium(IV) Phosphato and Phosphonato Complexes  
C. Miyake, Y. Hinatsu and S. Imoto  
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **43**, 2407 (1981)
5. Antiferromagnetic Interaction in Uranium Tribromide  
C. Miyake, Y. Hinatsu and S. Imoto  
Technology Reports of the Osaka University, **31**, 383 (1981)
6. Magnetic Superexchange Interaction of Uranium(IV) Tetrachloride Addition Complexes with Amides - I.  
C. Miyake, Y. Hinatsu and S. Imoto  
Bulletin of the Chemical Society of Japan (投稿中)
7. Magnetic Superexchange Interaction of Uranium(IV) Tetrachloride Addition Complexes with Amides - II. Complexes with lactams  
C. Miyake, Y. Hinatsu and S. Imoto  
Bulletin of the Chemical Society of Japan (投稿中)

8. Magnetic Susceptibility of Uranium(IV) Tetrachloride Addition  
Complexes with Ureas in Solution

Bulletin of the Chemical Society of Japan (投稿予定)

(学会講演)

1.  $UCl_4 \cdot H_2$  salen THF の磁氣的性質  
日本化学会第36回春季年会 (1977. 4)
2. 磷酸および亜磷酸ウラン(IV) 錯体の磁化率  
日本化学会第27回錯塩化学討論会 (1977. 9)
3. 超交換相互作用をもつウラン(IV) — amide 錯体 — I  
日本化学会第28回錯塩化学討論会 (1978. 10)
4. 磁気交換相互作用をもつウラン(IV) — amide 錯体 — II  
日本化学会第29回錯塩化学討論会 (1979. 10)
5. 磁気交換相互作用をもつウラン(IV) — amide 錯体 — III  
日本化学会第29回錯塩化学討論会 (1979. 10)
6. U(IV) 磷酸塩の磁化率および遠赤外吸収スペクトルとその構造  
日本原子力学会昭和55年年会 (1980. 3)
7.  $UCl_3$  の低温磁化率  
日本原子力学会昭和55年年会 (1980. 3)
8. Magnetic Superexchange of Uranium(IV) Tetrachloride Addition  
Complexes with Amides  
21st International Conference on Coordination Chemistry (1980. 7)
9. U(IV) 硫酸化合物の磁氣的異常  
日本原子力学会昭和55年秋の分科会 (1980. 9)
10.  $UCl_4 \cdot nCO(NR_1R_2)_2$  の固相および溶液中の配位構造変化  
日本化学会第31回錯塩化学討論会 (1981. 9)
11.  $UCl_3$  および  $UBr_3$  の磁気交換相互作用  
日本原子力学会昭和56年秋の分科会 (1981. 10)