

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550053

研究課題名（和文） 一軸配向性の配位子場をもつウラン錯体の物性化学

研究課題名（英文） Materials chemistry of uranium complexes with one-axis symmetry

研究代表者

佐藤 伊佐務 (SATOH ISAMU)

東北大学・金属材料研究所・技術補佐員

研究者番号：20005987

研究成果の概要（和文）：

5 価 (5f1) から 3 価 (5f3) のウラン錯体の多くが一軸対称性の配位子場 C_n を持つことに着目し、実験と理論の両面から、5f 軌道の各電子配置における基底状態とその物性化学の検討を行った。加えて、個々の分子が磁石として振舞う単分子磁石 (Single Molecule Magnet, SMM) を研究対象とし、その設計指針の開拓を目指した研究を行った。

研究成果の概要（英文）：

Many of the uranium complexes at their oxidation states of +5 (5f1 electron configuration), +4 (5f2 configuration), and +3 (5f3 configuration) have ligand field of C_n with an-axis symmetry. Our experimental investigation were achieved by synthesis of uranium complexes with such variety of oxidation state and electronic configuration and discussed on the ligand field states on ground state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：科学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ウラン錯体、f1・f3 電子配置、一軸対称性、配位子場分裂、 β -ジケトン・フタロシアン、ウラン、非ウェルナー型錯体、シッフ塩基錯体

1. 研究開始当初の背景

ウランは非プロトン性溶媒において二組の酸化還元対が高速反応であるため、電気化学的性質の観点からは二次電池活物質として好適である。負極活物質の充電状態であるウラン+3 価錯体は、ピアソンの HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 理論では分類されていない。ウラン+3 価錯体には多数の非ウェルナー型錯体が知られており、化学の本質的特徴が結合生成の起こりやすさ、イオンの軟ら

かさにあることを示唆している。このように、ウランの+3 価から+6 価の全てのイオンに対する錯形成は錯体化学に新たな視点をもたらすものである。

加えて、希土類金属イオンを含む SMM についての研究は 2004 年以降盛んに行われている。分子の磁気モーメントを一方向に保持するための強い磁気異方性の発現について、大きな全角運動量を有する f 金属イオンの利用が有効であるため、希土類金属イオンに注

目が集まっているのである。近年希土類イオンを含む SMM 研究は世界的に加速されているが、磁気特性、特に磁気異方性の制御に関して明確な指針を明示した例はほとんどない。

2. 研究の目的

シッフ塩基配位子は種々の金属イオンと安定な配位をすることが知られる。ウランでも+4 価から+6 価と安定に配位し、+6 価では平面配位、+4 価では sandwich 型といずれも平面と垂直の軸方向性をもつ。電極反応の検討により安定に存在されていない+3 価の生成の限界を検討する目的で目的とした。

他方、ランタノイドの SMM については、重希土類イオン全般を対象とし、磁気異方性発現の詳解と分子設計による制御を目指した研究を展開した。

3. 研究の方法

本研究では、+4 価のウラン・シッフ塩基配位子錯体の結晶構造と電極反応を検討した。3 種類のシッフ塩基配位子を用いたウラン+4 価錯体を調製し、結晶構造の決定と電極反応について検討した。

ランタノイドについては、常磁性の三価の重希土類イオンとして Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb が知られている。この順に 4f 電子が増加し電子構造も変化するため、それぞれについて理論的な考察を行いながら分子設計を行った。個々の金属イオンにおける Stark 副準位の電子雲の空間的広がりに着目し、金属イオンが異方的な結晶場中におかれた際に生じる結晶場からの静電反発を精密に考察し、それぞれの副準位の相対的な安定化・不安定化を検討した。Ising 性の強い副準位が安定化されるときに分子全体として容易軸型異方性が発現すると仮定し、等構造の一連の錯体について磁気特性を測定し、比較検討を行った。

4. 研究成果

シッフ塩基のジアミド部位の違いにより、meridional 型(L2)と sandwich 型(L3)の二種類の配位構造を示す。これに対応して電気化学的性質が異なる。DMF 溶媒中で還元側に掃引した場合、meridional 型では 2 対の酸化還元波([U(L)2]0/-、[U(L)2]-/2-)が観察された。前者は+4 価/+3 価の反応が現れているものと見られる。酸化側に掃引した場合、+4 価と+5 価の間の酸化還元対が見られる。sandwich 型では、加えて不可逆な還元波を観測した。速度論的解析により sandwich 型の構造による錯体分子内で近接する配位子間での C-C 結合の生成の誘起が示唆され、ウラン+3 価の結合生成の起こりやすさを示唆する。

ランタノイドについては、SMM 特性の発現につながる容易軸型磁気異方性の有無と

金属イオンの配位構造の間に明確な相関を見出した。これは偶然によらず、分子設計によって磁気異方性設計の可能性を明確に示すものであり、今後の SMM 設計の指針を与える結果でもある。また、この指針を軽希土類イオンに応用することにより、世界初の軽希土類単分子磁石 Ce(III)-SMM の合成にも成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① S. Hino, M. Maeda, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, H. Nojiri, M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara, Linear trinuclear Zn(II)-Ce(II)-Zn(II) complex which behaves as a single-molecule magnet, Dalton Trans., 42 (2013) 2683-2686. DOI: 10.1039/c2dt32812g
- ② K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, A luminescent single-molecule magnet: observation of magnetic anisotropy using emission as a probe, Dalton Trans., 42 (2013) 1987-1990 DOI: 10.1039/c2dt32785f
- ③ Magnetic entropy change and relative cooling power of Gd₃Ni₆Al₂ and Tb₃Ni₆Al₂ compounds, D. X. Li, S. Nimori, D. Aoki, Solid State Communs. 156 (2013) 54-58.
- ④ Giant and isotropic low temperature magnetocaloric effect in magnetic semiconductor EuSe, D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, Y. Homma, F. Honda, D. Aoki, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 152409 1-4.
- ⑤ Competition between Magnetic Ordering and Random Spin Freezing in Dy₂PtS₃, D. X. Li, T. Yamamura, Y. Homma, K. Yubuta, T. Shikama, D. Aoki, Journal of the Korean Physical Society, (2013) in press
- ⑥ M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, Correlation between slow magnetic relaxation and the coordination structures of a family of linear trinuclear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) complexes (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb), Dalton Trans., 41 (2012) 13640-13648. DOI: 10.1039/c2dt31399e
- ⑦ Random spin freezing in single crystalline Ce₂CuSi₃, D. X. Li, S. Nimori, S. Ohta, Y. Yamamura, Y. Shikama, Journal of Physics: Conference Series, 400 (2012) 032044 1-4 DOI: 10.1088/1742-6596/400/3/032044
- ⑧ Magnetic ordering and magnetocaloric effect

- in PrPdIn and NdPdIn、D. X. Li, S. Nimori, Y. Shikama, Journal of Physics: Conference Series, 400 (2012) 032045 1-4
- ⑨ A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, Multi-path magnetic relaxation of Mono-Dysprosium(III) single-molecule magnet with extremely high barrier, Chem. Eur. J., 17 (2011) 7428-7432.
- ⑩ A. Yamashita, A. Watanabe, A. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, Wheel-Shaped ErIII₂ZnI₃ Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy, Angew. Chem., 50 (2011) 4016-4019.
- ⑪ Magnetic anisotropy and spin-glass behavior in single crystalline U₂PdSi₃, D. X. Li, A. Kimura, Y. Haga, S. Nimori, T. Shikama, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 076003 1-7
- ⑫ Evidence for spin-glass state in nonmagnetic atom disorder compound Pr₂AgIn₃, D. X. Li, T. Yamamura, K. Yubuta, S. Nimori, Y. Haga, T. Shikama, Journal of Physics: Conference Series, 320 (2011) 012041 1-6
- ⑬ T. Yamamura, S. Ohta, T. Mori, I. Satoh, T. Shikama, Y. Fujimoto, H. Tomiyasu, Use of the Noninflammable Hydrofluorocarbon (HFC-43-10mee) and Tri-n-butyl Phosphate (TBP) for Nuclear Fuel Reprocessing: Phase Distribution of Uranyl Nitrate and Irradiation Effect of Co-60 γ -ray, J. Nucl. Sci. Technol, 査読有、47 巻、2010、515-520
- ⑭ T. Yatabe, H. Nakai, K. Nozaki, T. Yamamura, K. Isobe, Photofunctionalization of a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand with the N-Phenylcarbazolyl Group To Prepare a Highly Luminescent Tb³⁺ Complex Having a Fast Radiation Rate, Organometallics, 査読有、29 巻、2010、2390-2393
- ⑮ In-Situ High-Energy X-Ray Diffuse-Scattering Study of the Phase Transition of Ni₂MnGa Single Crystal under High Magnetic Field, G. Wang, Y. D. Wang, Y. Ren, D. X. Li, Y. D. Liu, P. K. Liaw, Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 41A (2010) 1269-1275
- ⑯ Giant and anisotropic magnetocaloric effect in antiferromagnetic single crystalline DySb, D. X. Li, S. Nimori, T. Shikama, Solid State Commun. 150 (2010) 1865-1868
- [学会発表] (計 13 件)
- ① A. Yamashita, A. Watanabe, T. Kajiwara, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, Magnetic anisotropy designed SMM including Er(III) ion, PACIFICHEM 2010 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, Honolulu, USA
- ② T. Yamamura, S. Ohta, I. Satoh, T. Kajiwara, T. Shikama, Facile preparation of UCl₃(thf)_{1.5} and its pyridine adducts for SMM studies, PACIFICHEM 2010 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, Honolulu, USA
- ③ A. Watanabe, A. Yamashita, T. Kajiwara, M. Nakano, T. Yamamura, Mono-dysprosium(III) SMM with extremely high barrier for magnetic relaxation, PACIFICHEM 2010 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, Honolulu, USA
- ④ T. Yamamura, S. Ohta, I. Satoh, T. Shikama, Use of the Noninflammable HFC and TBP at atmospheric pressure for nuclear fuel reprocessing, The Third International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-3), November 1, 2010, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan
- ⑤ T. Yamamura, X. Wu, I. Satoh, T. Shikama, Proposal of vanadium solid-electrolyte battery, 218th ECS Meeting, 12, Oct., 2010, Las Vegas, NV, USA
- ⑥ 山村朝雄, 大田卓, 白崎謙次, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, ウラン III 価の新規調製法とその錯体構造と磁性, 2010 日本放射化学学会年会・第 54 回放射化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪大学
- ⑦ 大田卓, 山村朝雄, 白崎謙次, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 小さな軸異方性を有する f1 状態の研究, 2010 日本放射化学学会年会・第 54 回放射化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪大学
- ⑧ T. Yamamura, S. Ohta, K. Shirasaki, I. Satoh, T. Shikama, Magnetic property of AnO_{2+x} prepared by hydrothermal synthesis, Pu Futures --- The Science 2010, September 22, 2010, Denver, Colorado, USA
- ⑨ S. Ohta, T. Yamamura, K. Shirasaki, I. Satoh, T. Shikama, Convenient materials of UCl₃ for preparing trivalent uranium complex, Pu Futures --- The Science 2010, September 20, 2010, Denver, Colorado, USA
- ⑩ 白崎謙次, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 富安博, 超臨界水中でのウラン酸化物 UO_{2+x} ナノ粒子の製造と FP 分離 (2), 日本原子力学会「2010 年秋の大会」、2010 年 9 月 16 日、北海道大学
- ⑪ 大田卓, 山村朝雄, 李徳新, 本間佳哉, 四竈樹男, 水熱合成により調製された UO₂

- の磁性、日本原子力学会「2010年秋の大会」、2010年9月16日、北海道大学
- ⑫ 青田晃明, 山村朝雄, 大田卓, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 杉山亘, 炭酸を含む超臨界水におけるハフニウム基金属ガラスの靱性評価、日本原子力学会「2010年秋の大会」、2010年9月16日、北海道大学
- ⑬ 山村朝雄, 大田卓, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 松村達郎, 富安博, 藤本喜久, 燃えない溶媒「ハイドロフルオロカーボン」の再処理および廃棄物処理への利用(5) CMPOによる抽出、日本原子力学会「2010年秋の大会」、2010年9月15日、北海道大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

- ①
名称: バナジウムレドックス電池及びその運転方法
発明者: 山村朝雄, 坂本 清志, 吉田茂樹
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2013- 073613
出願年月日: 2013年03月29日
国内外の別: 国内
- ②
名称: バナジウムレドックス電池及びその運転方法
発明者: 山村朝雄, 坂本 清志, 弦巻武久, 吉田茂樹
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2013- 073614
取得年月日: 2013年03月29日
国内外の別: 国内
- ③
名称: 固体活物質を含むバナジウム電池
発明者: 山村朝雄
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-074806号
取得年月日: 2012年3月28日
国内外の別: 国内
- ④
名称: 二次電池
発明者: 山村朝雄, 佐藤伊佐務
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-038057号
取得年月日: 2012年2月23日
国内外の別: 国内
- ⑤
名称: 二次電池

発明者: 山村朝雄, 佐藤伊佐務
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-007709号
取得年月日: 2012年1月18日
国内外の別: 国内

⑥
名称: 電池及びその方法
発明者: 山村朝雄, 佐藤伊佐務
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-007125号
取得年月日: 2012年1月17日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 伊佐務 (SATOH ISAMU)
東北大学・金属材料研究所・技術補佐員
研究者番号: 20005987

(2)研究分担者

山村 朝雄 (YAMAMURA TOMOO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 20281983
李 徳新 (LI DEXIN)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 40281985
梶原 孝志 (KAJIWARA TAKASHI)
奈良女子大学・自然科学系・教授
研究者番号: 80272003