

アクチニド系化合物における 分子軌道法に関する研究 (Ⅲ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1997年3月

名古屋大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology
Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

アクチニド系化合物における分子軌道法に関する研究(III)

巽 和行*

要 旨

本研究は、拡張ヒュッケル法を用いてアクチニド錯体の化学状態を理論的に把握することを目的とする。核燃料リサイクルの基礎研究において、積極的に理論化学および計算化学の手法を導入する試みに挑戦することが重要で、原子力基盤技術としての理論計算化学を構築することが不可欠である。この観点に立ち、平成6年度はアクチニドおよび密接に関連したランタニドの拡張ヒュッケル用計算パラメーターの決定を行なった。引き続き平成7年度には代表的なアクチニド化合物の電子状態計算を行ない、結合の性質と反応性に関する理論解析に成功した。本年度はランタニド錯体を主にとりあげ、その電子状態を拡張ヒュッケル法で計算するとともに、関連アクチニド錯体の電子状態と比較した。さらにこの結果を利用して、溶液中に共存するランタニドイオンとウラニルイオンとの分離を試みた。

分子軌道計算を行なったランタニド錯体はサマロセンとその誘導体で、ランタニドと種々の炭素供与型配位子および窒素分子との相互作用を調べた。その結果、 Cp_2Sm が異常に屈曲した幾何構造をとる電子的原因が明らかになった。また、配位子との結合が主にランタニドの5d, 6s, 6p軌道によって形成されることを見いだした。結合に対するランタニド4f軌道の関与は対応するアクチニド5f軌道に比べてずっと小さい。さらに、サマリウムとアルキル配位子、アルカン、アルケン、アルキン、窒素分子などとの共有結合的相互作用は弱く、一般にランタニド-配位子結合のイオン性がアクチニド錯体よりも高いことを示した。配位子とランタニドおよびアクチニドとのイオン結合性の違いを念頭において、溶液中に共存するランタニド(III)硝酸塩とウラニルイオン(2+)硝酸塩との分離実験を行なった。分離用多座N供与性配位子をデザインし、ビタミンB1から安価に合成できる新規ピリミジン環状6量体を合成した。この配位子を用いると、La(III)とウラニルが高効率に分離できることが明らかになった。Ce(III), Pr(III), Nd(III)でもウラニルと効率良く分離されるが、Gd(III)や重ランタニドでは分離能が悪くなる。

本報告は、巽和行が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080D0113

事業団担当部課室及び担当者：核燃料技術開発部 先端技術開発室 小田好博

*：名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

Molecular Orbital Studies on Actinide Compounds and Related Elements (III)

Kazuyuki Tatsumi*

Abstract

The aim of this research project is to obtain theoretical insights into electronic structures and bonding of actinide complexes. Development of technology for treatment of high-level spent fuel from nuclear reactors has demanded enormous amounts of money and time, and it is inevitable to combine theory and experiments in order to carry out effectively future research in this field. To this end, we have developed a theoretical methodology for molecular orbital calculations on actinide compounds and related elements. In the fiscal year of 1994, extended Hückel parameters were established for the calculations on 4f and 5f elements. In 1995, electronic structures of some important actinide complexes were successfully analyzed. This fiscal year has been devoted to the theoretical analysis of lanthanide complexes, and to comparison of electronic structures between actinide complexes and lanthanide complexes. Furthermore, with the results of the theoretical study in hands, we have developed an effective method for fractional precipitation of lanthanide(III) ions from the $\text{UO}_2(2+)/\text{Ln(III)}$ mixture in solution.

The extended Hückel molecular orbital calculations were carried out on samarocene and its derivatives. The electronic origin for the unusual bet structure of samarocene was clarified, and the Sm-ligand bonding was found to be formed through interactions with Ln 5d, 6s, and 6p orbitals. The lanthanide 4f orbital participation in bonding is very small, smaller than the contribution of 5f orbitals to actinide bonding. It was also found that lanthanide-ligand bonds were more ionic than actinide-ligand bonds. Based on the theoretical analysis, we designed a system by which uranyl ion is effectively separated from the solution containing $\text{UO}_2(2+)$ and Ln(III). Use of pyrimidinium-crown 6 was particularly effective for this purpose, and we achieved selective precipitation of early lanthanide ions.

Work performed by Kazuyuki Tatsumi under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Nuclear Fuel Cycle Development Division

*: Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University

1 研究目的

ウランや超ウラン元素を取り扱う実験研究においては、環境的および社会的な制約が大きいことは言を待たない。試行錯誤を繰り返す研究方針では莫大な時間と資金を費やすだけではなく、思わぬ事故が発生する危険度が高い。最近、原子力政策に対する社会の目はますます厳しくなっており、研究方針の改革が必要である。資源を持たない日本における将来のエネルギー問題を解決するには、好むと好まざるに拘わらず、核開発はを継続しなければならないと考えられるが、合理的な研究推進のためには理論的手法の導入が望まれる。あらゆる化学分野の基礎研究において理論の重要性が認識されており、その適用が強力に推進されている。

このような観点から、核燃料リサイクルの基礎研究においても、積極的に理論化学および計算化学の手法を用いた方法を加える必要がある。アクチニド元素は電子数が多く、またf軌道の取り扱いも必要なため、その理論研究は決して容易ではない。そのため、これまでの動力炉・核燃料開発事業団の膨大な開発研究で得られたアクチニド元素の再処理技術および核燃料製造技術の経験を生かしつつ、量子化学的側面より化学現象を解明し、原子力基盤技術としての計算機化学の構築を積極的に進める姿勢が重要である。

このような状況を鑑み、本プロジェクトを平成5年度に開始した。核燃料技術に対する理論研究の可能性と将来性について調べることを目的とし、1) アクチニド化合物を取り扱う理論計算手法の探索、2) 重元素であるアクチニドおよびランタニドの電子状態における相対論効果の影響の検討、3) アクチニド元素とランタニド元素の分離を念頭においた、これらf遷移金属元素間の化学特性の違いの検討、を中心課題として設定した。

初年度は、分子軌道計算法として使用しうる第一候補として拡張ヒュッケル法を取り上げ、その計算を行なうために必要なフォーマリズムの設定とアクチニド元素およびランタニド元素の計算パラメーターの決定を行なった。また、具

体的に幾つかのアクチニド化合物の電子状態を解析し、拡張ヒュッケル分子軌道計算法が十分にアクチニド錯体の計算に使用できることを明らかにした。

平成6年度は主として、シクロペンタジエニル配位子を持つ一連のウラン錯体とトリウム錯体の結合と電子状態、およびその反応性について調べた。例えば、 $U(C_5H_5)_2(CONMe_2)_2$ や $U(C_5H_5)_2(pyrazolate)_2$ などの有機アクチニド錯体の計算を行なった。その結果、本研究で提出したフォーマリズムが複雑なf遷移金属錯体に対して、十分に有効であることを明らかにした。

本年度は、まずランタニド錯体の代表例となるサマロセンとその誘導体の分子軌道計算を行なった。ランタニドと種々の炭素供与型配位子および窒素分子との相互作用を調べ、 Cp_2Sm が異常に屈曲した幾何構造をとる電子的原因を明らかにした。また、配位子との結合が主にランタニドの5d, 6s, 6p軌道によって形成されること、ランタニド4f軌道の関与は極めて小さいことが解かった。ランタニド4f軌道は対応するアクチニド5f軌道に比べて空間的拡がりも小さく、またエネルギー準位も低いため、配位子との結合には関与しにくいものと考えられる。さらに、サマリウムとアルキル配位子、アルカン、アルケン、アルキン、窒素分子などとの共有結合的相互作用は弱く、一般にランタニド-配位子結合のイオン性がアクチニド錯体よりも高いことを示した。

上記理論研究から示唆された、配位子とランタニドおよびアクチニドとのイオン結合性の違いを念頭において、溶液中に共存するランタニド(III)硝酸塩とウラニルイオン(2+)硝酸塩との分離実験を行なった。分離用多座N供与性配位子として、ビタミンB1から安価に合成できる新規ピリミジン環状6量体を用いて、La(III)とウラニルの分離を行なった。また、軽ランタニドであるCe(III), Pr(III), Nd(III)や、Gd(III)を始めとする重ランタニドとウラニルとの分離も検討した。

2 研究方法

2-1 拡張ヒュッケル分子軌道計算

分子軌道計算には拡張ヒュッケル型分子軌道法を用いる。アクチニドやランタニド計算に適したアルゴリズムは本研究ですでに完成されている。拡張ヒュッケル法のハミルトニアンは一電子演算子で近似するため、二電子積分項を評価する必要がなく、多くの電子をからなる重いアクチニド原子の化合物でも比較的少数のパラメーターを決めるだけで計算ができる。また、重原子の計算で重要な相対論効果も含めたパラメーター決定法が我々によって確立されている。

本研究においては、f 軌道まで計算が可能な拡張ヒュッケル分子軌道計算プログラム ("spdf" と呼ぶ)、アクチニドと配位子結合の電荷の片よりを調整するための SCC (Self-Consistent-Charge) 手順を組み込んだ拡張ヒュッケル分子軌道計算プログラム ("ite-spdf" と呼ぶ) を用いる。"spdf" と "ite-spdf" は本研究者によって開発されたものである。アクチニドとランタニドの計算パラメーター決定用の精密な原子軌道計算には既存の "HEX" プログラムを採用した。これらは FORTRAN77 言語で書かれており、計算機には名古屋大学大学院理学研究科無機化学グループ所有の DEC3000 ワークステーションを使用する。計算手法の詳細については、これまでの研究成果報告に述べてある。

2-2 ランタニド用分子軌道計算パラメーター

ランタニド原子の計算パラメーターは相対論効果をも含む、厳密な Dirac-Fock および Dirac-Slater 原子軌道計算より決定したが、実際の分子軌道計算には後者のパラメーターを用いた。これらの方法は、固有値問題を数値的に解くところに特徴があり、原子軌道を精度良く求めることができる。固有関数 (原子軌道関数) を解析的に表現するためには多数の関数の線形結合であらわす必要があるが、数値的な解として原子軌道を求めると、正確な波動関数を直接得ることができる。Dirac-Fock 計算は J. P. Desclaux (Atomic Data and Nuclear Data Tables, 12, 311-406(1973)) によって発表されている。Dirac-Slater 式では電子交換積分を local な電子密度で表現し (X α 法)、Dirac の一電子演算子を採用するので、計算が比較的簡単になる。特に、SCC 計算用の A, B, C パラメーターを評価するためには任意 (非整数の場合もある) の電子数をあてがうこ

とがあるので、Dirac-Slater式でないと計算ができない。計算には"HEX"プログラムを使用した。このプログラムからは、数値的に表現した動径波動関数、ポテンシャル関数、軌道エネルギー、全電子エネルギー等が得られる。本研究では、 $\alpha=0.72$ で統一してアクチニドとランタニドの原子軌道計算を実際に行なった。その結果から必要な拡張ヒュッケルパラメータを決定した。

各原子価軌道の相対論的および擬相対論的Slater型関数パラメータを表1、表2に示す。

表1 ランタニドのDirac-Slater相対論原子軌道のSlater関数パラメータ

		ζ_1	ζ_2	C_1	C_2
Ce	$4f_{7/2}$	6.580	2.662	0.6286	0.5616
	$4f_{5/2}$	6.642	2.698	0.6267	0.5623
	$5d_{5/2}$	2.256	1.097	0.7404	0.3984
	$5d_{3/2}$	2.295	1.121	0.7453	0.3908
	$6s_{1/2}$	1.421			
Gd	$4f_{7/2}$	8.099	3.320	0.6408	0.5442
	$4f_{5/2}$	8.198	3.380	0.6385	0.5446
	$5d_{5/2}$	2.535	1.156	0.6997	0.4713
	$5d_{3/2}$	2.596	1.195	0.7068	0.4593
	$6s_{1/2}$	1.556			
Lu	$4f_{7/2}$	9.555	3.855	0.6622	0.5264
	$4f_{5/2}$	9.730	3.969	0.6572	0.5280
	$5d_{5/2}$	2.723	1.132	0.6690	0.5415
	$5d_{3/2}$	2.835	1.201	0.6756	0.5269
	$6s_{1/2}$	1.711			

表 2 ランタニドのDirac-Slater擬相対論原子軌道のSlater関数パラメータ

		ζ_1	ζ_2	C_1	C_2
Ce	4f	6.607	2.677	0.6278	0.5619
	5d	2.272	1.107	0.7424	0.3953
	6s	1.421			
Gd	4f	8.142	3.346	0.6399	0.5444
	5d	2.560	1.172	0.7025	0.4665
	6s	1.556			
Lu	4f	9.630	3.904	0.6600	0.5271
	5d	2.768	1.159	0.6716	0.5357
	6s	1.711			

極性の高い結合をもつランタニド錯体では電荷分布を最適化することが重要で、そのためのSCC計算用A, B, Cパラメーターを表3に示す。ランタニドのA, B, Cパラメータとして、 $(f^{n-3}d^1s^2)^0$, $(f^{n-3}d^1s^2)^{1+}$, $(f^{n-3}d^1s^2)^{2+}$ の軌道準位から求めた"Set A"と、 $(f^{n-2}d^0s^2)^0$, $(f^{n-2}d^0s^2)^{1+}$, $(f^{n-2}d^0s^2)^{2+}$ の組から得た"Set B"とがあるが、表3には実際に分子軌道計算に用いた"Set B"のみを示す。fおよびd軌道のA, Bは $4f_{5/2}$ および $5d_{3/2}$ の値を共通に使い、パラメータCで $4f_{5/2}$ と $4f_{7/2}$ および $5d_{3/2}$ と $5d_{5/2}$ を区別する。擬相対論計算の時はCパラメータを加重平均するが、6s (6p)軌道はSCC過程には含めない。

表3 Dirac-Slater法より求めたランタニドの擬相対論計算用
A, B, Cパラメータ(eV) : "Set B"

		A	B	C
Ce	4f	-1.01	-3.64	-1.43
	5d	-0.863	-3.40	-2.67
Sm	4f	-1.01	-4.10	-3.15
	5d	-0.930	-3.54	-2.38
Gd	4f	-1.05	-4.21	-3.67
	5d	-1.02	-3.44	-2.23
Yb	4f	-1.11	-4.55	-4.08
	5d	-1.25	-3.10	-1.87

表3のA, Bパラメーターは各原子であまり大きく変化しないので, 表中で抜けているランタニド原子に対しては近傍の原子のパラメーターを流用することができる。ただし, Cパラメーターは各ランタニド原子の性質を記述するために重要であり, その値を表4にまとめる。

表4 Dirac-Slater法より求めたランタニドの擬相対論計算用
Cパラメーター(eV)

		Set A	Set B
La	4f	-5.44	-0.962
	5d	-3.57	-2.81
	6s	-4.40	-4.17
Ce	4f	-6.45	-1.43
	5d	-3.56	-2.67
	6s	-4.47	-4.20
Pr	4f	-7.25	-1.99
	5d	-3.51	-2.60
	6s	-4.55	-4.25
Nd	4f	-7.93	-2.48
	5d	-3.47	-2.53
	6s	-4.63	-4.31
Pm	4f	-8.49	-2.85
	5d	-3.41	-2.45
	6s	-4.70	-4.37
Sm	4f	-8.96	-3.15
	5d	-3.34	-2.38
	6s	-4.78	-4.43
Eu	4f	-9.34	-3.45
	5d	-3.27	-2.31
	6s	-4.86	-4.49

Gd	4f	-9.73	-3.67
	5d	-3.20	-2.23
	6s	-4.94	-4.55
Tb	4f	-10.04	-3.84
	5d	-3.12	-2.16
	6s	-5.02	-4.60
Dy	4f	-10.30	-3.97
	5d	-3.03	-2.09
	6s	-5.09	-4.66
Ho	4f	-10.53	-4.05
	5d	-2.96	-2.03
	6s	-5.18	-4.72
Er	4f	-10.70	-0.962
	5d	-2.89	-1.97
	6s	-5.30	-4.09
Tm	4f	-10.84	-4.10
	5d	-2.81	-1.91
	6s	-5.36	-4.84
Yb	4f	-10.96	-4.08
	5d	-2.73	-1.87
	6s	-5.43	-4.90

3 研究結果

3. 1. ランタニド錯体の電子状態

3.1.1 ランタニド軌道準位と軌道サイズ

Dirac-FockおよびDirac-Slater計算からは、電子配置や計算方法の違いによって幾つかの異なった原子軌道が得られる。ここでは、Dirac-Slater式より求めた原子軌道関数を用いてランタニド原子の軌道準位と軌道サイズを比較し、これら原子軌道の性質について考察する。

<軌道準位>

$X\alpha$ 近似したDirac-Slater法では原子軌道準位にKoopmans定理が成り立たない。そのため、"遷移状態近似"で求めたランタニドの原子価軌道準位を図1に示す。ここでは、一貫して $(f^{n-3} d^1 s^2)$ 電子配置を仮定しており、例えば、Laは $f_{5/2}^0 d_{3/2}^1 s_{1/2}^2$ 、Ceは $f_{5/2}^1 d_{3/2}^1 s_{1/2}^2$ 、Gdは $f_{5/2}^6 f_{7/2}^1 d_{3/2}^1 s_{1/2}^2$ 、Luは $f_{5/2}^6 f_{7/2}^8 d_{3/2}^1 s_{1/2}^2$ などで、Laのf軌道準位は求めていない。 $5d_{5/2}$ と $5d_{3/2}$ のエネルギー差、また、 $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ のエネルギー差は各々スピン-軌道結合定数に相当する。分子軌道計算にはこれらスピン-軌道分裂した軌道を平均化した擬相対論的原子軌道を用いていることに注意。

これらの原子価軌道準位の特徴は以下のとおりである。

- 1) 5d軌道はLaからLuへと、わずかに不安定化するのに対し、6s軌道は少し安定化する。
- 2) 4f軌道は原子番号が増大するにつれ、大きく安定化される。
- 3) $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ のエネルギー差、すなわちf軌道のスピン-軌道結合定数も原子番号大きくなるにつれ増加する。
- 4) 一般に5ds軌道および6s軌道に比べ、4f軌道のエネルギー準位が顕著に低いことがランタニド原子軌道の特徴である。
- 5) 計算には含めていないが、6p軌道はほぼ6s軌道と同様な振る舞いをすると考えられる。

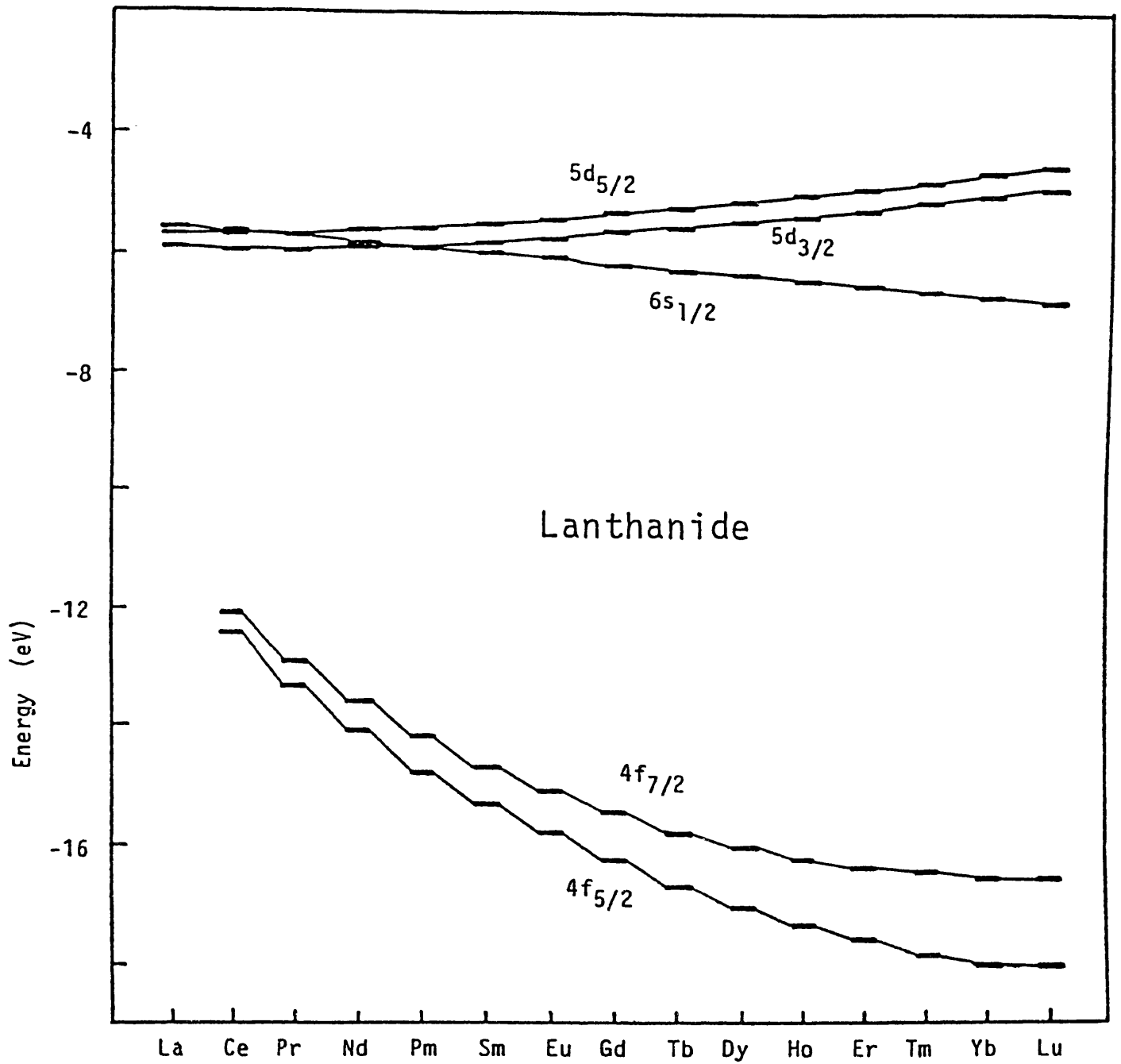


図1 ランタニド原子の原子価軌道準位

<軌道サイズ>

ランタニド軌道の空間的拡がり（大きさ）をDirac-Fock原子軌道計算で求めたradius of maximum radial density (R_{\max}) で比較する。その結果を表5にまとめる。因みに、水素原子1s軌道の R_{\max} は 0.5292\AA ($=1 a_0$)である。Dirac-Slater原子軌道計算で求めた R_{\max} 値もほぼ同様である。

表5によると、すべての原子価軌道においてLaからLuへとサイズが小さくなる傾向が読み取れる。特に、原子番号に対する $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ 軌道の収縮が顕著で、Lu4f軌道はCe4f軌道よりもずっと小さい。興味深いことに、全体として、 $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ 軌道サイズは水素1s軌道よりもずっと小さい。逆に、 $5d_{5/2}$ と $5d_{3/2}$ 軌道は空間的拡がりが大きく、水素1s軌道のほぼ2倍のサイズをもつ。外殻の $6s_{1/2}$ 軌道はさらに大きく、5d軌道の2倍の R_{\max} 値を示す。これらの事実から、ランタニド化合物では、4f軌道はほとんど結合に関与しないことが予想される。配位子との結合には5dや6s軌道、また、表には示していないが6p軌道も重要な役割を担うと思われる。

3.1.2 ランタニド錯体の分子軌道計算

形式的に d^0 電子配置をとるランタニド元素は、同じく d^0 の高原子価前周期d遷移金属元素よりも酸性度が高いため、 π 受容性配位子との錯形成は困難であることが予想される。ところが、オレフィンおよびアルキン類のランタニド錯体が単離された。これらの π 受容性配位子が d^0 遷移金属と結合した報告例はなく、ランタニドに特異な化合物である。本研究では、サマロセン骨格を持つアルキン錯体等をモデルとした分子軌道解析を行ない、ランタニド結合の特長について検討した。

ランタニド錯体の結合と電子状態を理解するために、我々は簡便な拡張ヒュッケル型分子軌道を適用する。そのために必要な計算パラメーターは、相対論効果(スピン-軌道相互作用を含む)を考慮した正確なDirac-Slater原子軌道計算によって求めた原子軌道関数とそのエネルギー値を用いて算出した。軌道エネルギーは自己無撞着電荷(SCC)法で決めるが、錯体内の電荷の片よりをより正確に求めるために、ランタニド4f準位と5d準位は

表5 ランタニド原子価軌道の R_{\max} 値 (\AA)

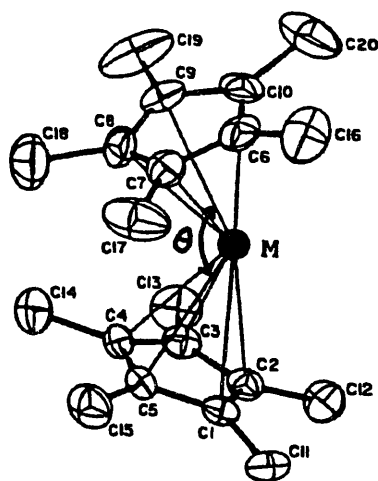
	電子配置	$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$5d_{5/2}$	$5d_{3/2}$	$6s_{1/2}$
La	$5d6s^2$	-	-	1.19	1.17	2.11
Ce	$4f5d6s^2$	0.380	0.377	1.17	1.15	2.07
Pr	$4f^36s^2$	0.373	0.370	-	-	2.15
Nd	$4f^46s^2$	0.357	0.354	-	-	2.11
Pm	$4f^56s^2$	0.343	0.340	-	-	2.08
Sm	$4f^66s^2$	0.330	0.327	-	-	2.05
Eu	$4f^76s^2$	0.319	0.316	-	-	2.02
Gd	$4f^75d6s^2$	0.304	0.302	1.07	1.04	1.88
Tb	$4f^96s^2$	0.299	0.296	-	-	1.97
Dy	$4f^{10}6s^2$	0.290	0.287	-	-	1.94
Ho	$4f^{11}6s^2$	0.282	0.279	-	-	1.92
Er	$4f^{12}6s^2$	0.274	0.271	-	-	1.89
Tm	$4f^{13}6s^2$	0.267	0.264	-	-	1.87
Yb	$4f^{14}6s^2$	0.260	0.257	-	-	1.84
Lu	$4f^{14}5d6s^2$	0.252	0.249	1.01	0.978	1.71

$H_{ii} = Aq^2 + Bq + C$ (q は原子上の電荷) の式で定義し, 複数個のイオン状態のDirac-Slater原子軌道計算を行なうことによってA, B, Cパラメータを決めた。これらの計算パラメータについては本報告の研究方法の項で詳しく述べた。

3.1.3 屈曲形 Cp_2Sm の電子状態

d^6 電子配置のフェロセンは平行サンドイッチ構造が安定であるが, 2価ランタニド錯体 Cp^*_2Ln ($Ln=Sm, Eu, Yb$)は他の配位子がなくとも屈曲構造をとることが知られている(表6参照)。興味深いことに, THF2分子が結合した $Cp^*_2Sm(THF)_2$ の $Cp-Sm-Cp$ 角と Cp^*_2Sm の屈曲角とにあまり差が無い。また, マグネシウムやカリウムの類似錯体も屈曲構造をとることが知られている。

表6 屈曲構造をとる Cp^*_2Ln ($Ln=Sm, Eu, Yb, Mg, Ca$)



M	θ
Sm	140.1°
Eu	140.3°
Yb	158°
Mg	180° (fixed)
Ca	154°
cf. $Cp^*_2Sm(thf)_2$	136.7°

W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa (1984, 1986)

R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.L. Burns, R. Blom,
A. Haaland, H.V. Volden (1986)

フェロセン(Cp_2Fe), ジルコノセン($\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}$), サマロセン(Cp_2Sm)のCp-M-Cp角 θ を変化させたポテンシャルエネルギー曲線を計算した。その結果を図2にまとめる。明らかにフェロセンは平行サンドイッチ構造を好むのに対し, Cp_2Sm のエネルギー曲線はなだらかで, $\theta=130^\circ-140^\circ$ に浅い極小点を持つ。一方, 同じ d^0 電子配置をもつ $\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}$ の場合はさらに屈曲構造を好む。

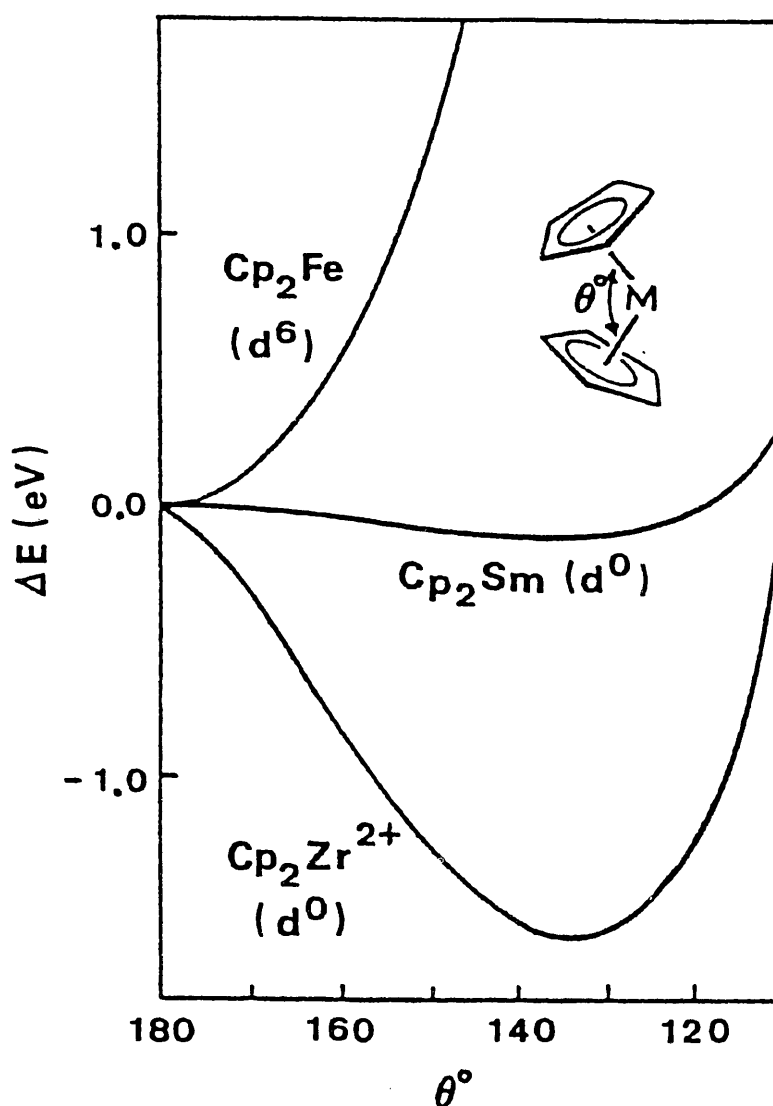


図2 Cp_2Fe , $\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}$, Cp_2Sm のCp-M-Cp角 θ に対するポテンシャルエネルギー曲線

この理由を明らかにするために $Cp_2Zr(2+)$ のWalsh Diagramを図3に示す。上部の3分子軌道は主に金属d軌道からなっており、 $d^6 Cp_2Fe$ では占有軌道となる。これらの中で高エネルギー準位の a_1 と b_2 は屈曲するにつれて強く不安定化し、 Cp_2Fe が平行サンドイッチ構造をとる要因となっている。中央の a_1 と b_2 軌道は金属d軌道とCpの π 軌道との結合性分子軌道で、屈曲構造をとると逆に安定化される。 $d^0 Cp_2Zr$ は中央の a_1 と b_2 軌道まで電子が占有され、屈曲構造が安定化されることがわかる。これらの軌道の位相関係を図4に示す。 d^0 サマロセンが屈曲構造をとる理由はジルコノセン

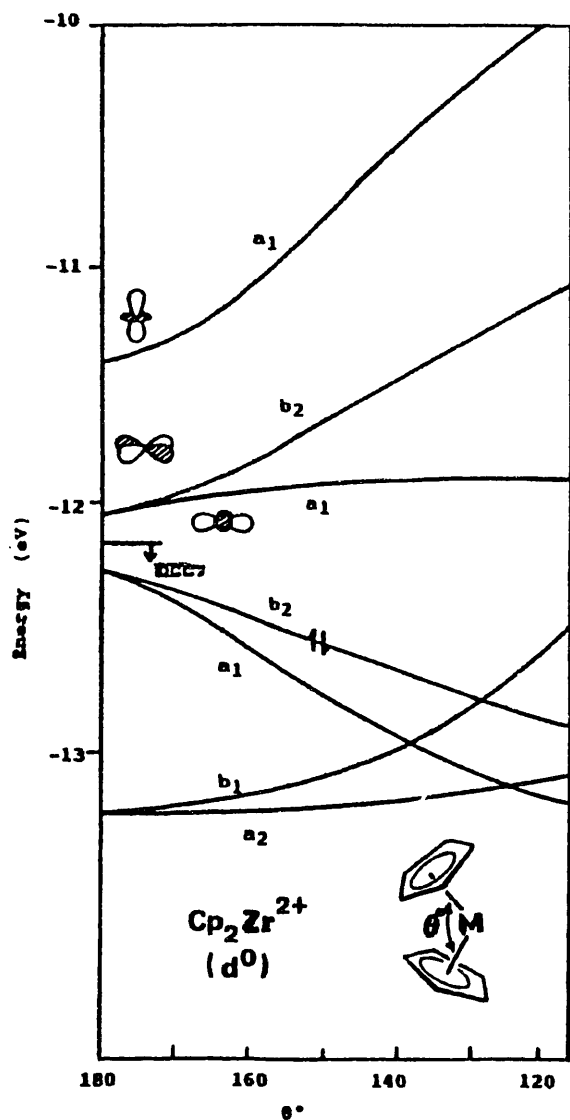


図3 Cp_2M の屈曲変形に対するWalsh Diagram

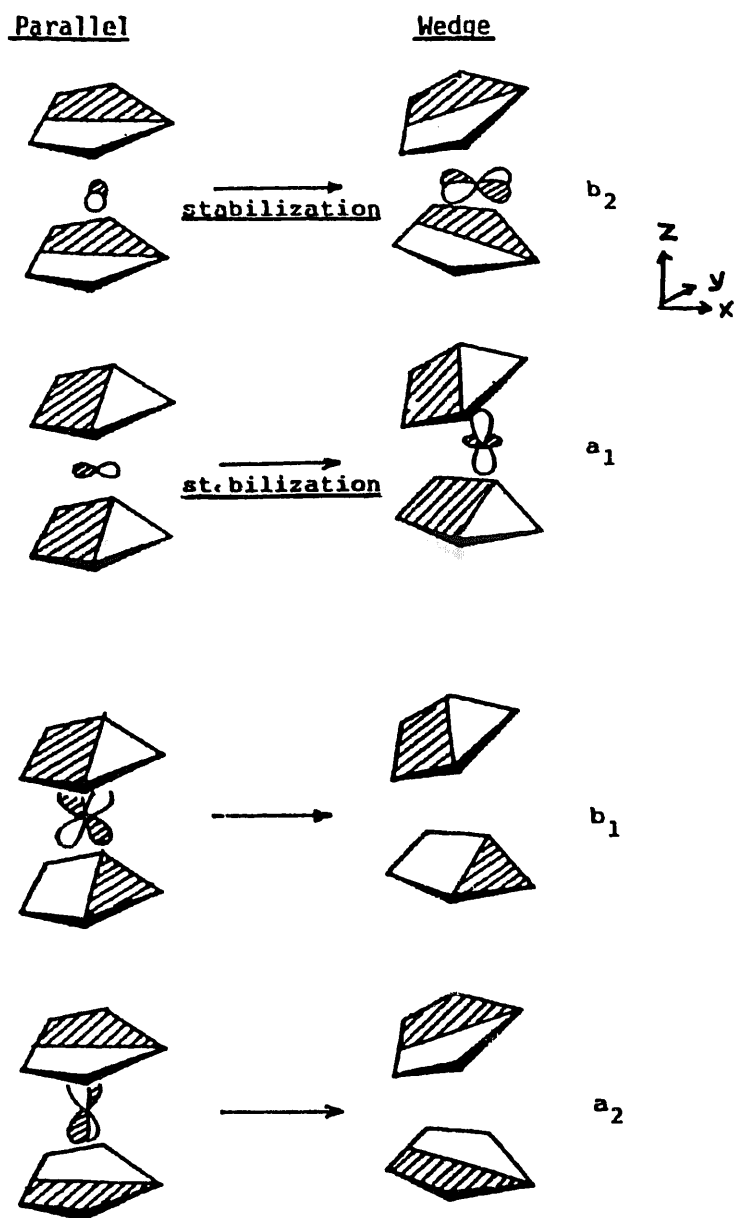


図4 屈曲サマロセンの軌道相互作用

の場合と同じで，Sm 5d軌道が非占有軌道となり， xy ， z^2 と占有Cp π_2 との結合性分子軌道（中央の a_1 と b_2 軌道）が安定化することによる。ただし，サマロセンではCpとの相互作用がかなりイオン結合的で5d軌道の結合への関与はジルコニウムよりも低いため，屈曲構造にはなるがエネルギー曲線はなだらかとなる。

サマロセンとジルコノセンは共に屈曲構造をとるが，屈曲形 $Cp_2Zr(2+)$ は不安定で，そのままでは存在できない。これは，ジルコニウム4dのエネルギー準位がサマリウム5dよりもずっと低いため，求核試剤との相互作用が強く極めて高い反応性を示すことによる。サマリウム5d軌道はシクロペ

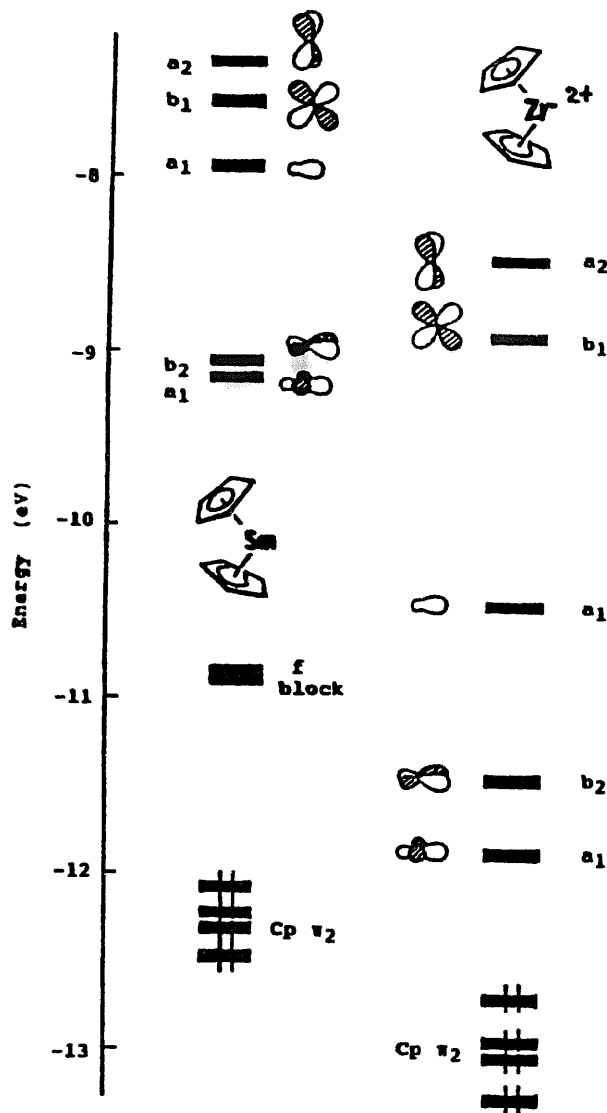
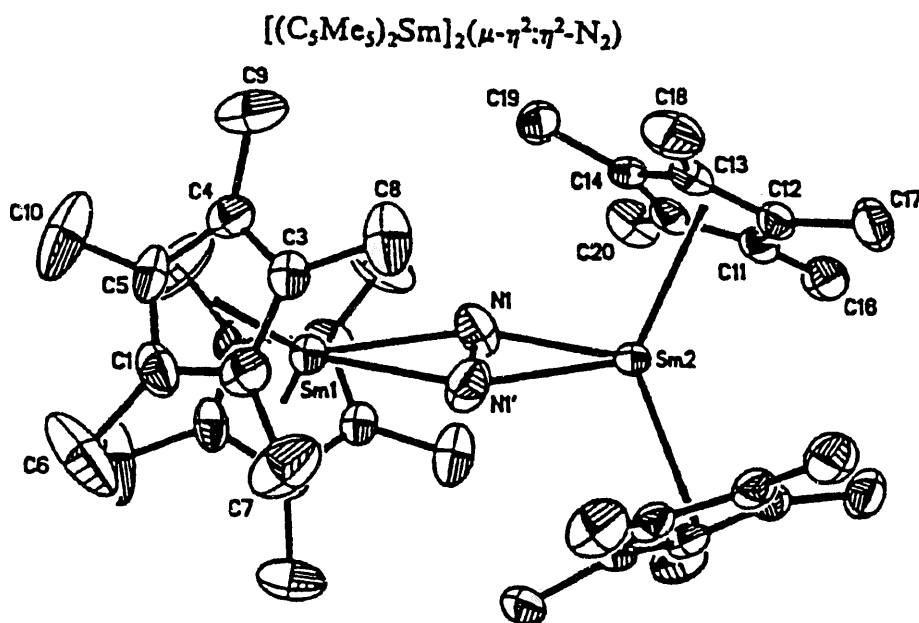


図5 Cp₂ZrとCp₂Smの分子軌道準位の比較

ンタジエニルと屈曲構造になる程度の相互作用を持つが、単離できないほどの強い親電子性は示さない。この様子は図5に示した Cp_2Zr と Cp_2Sm の分子軌道準位の比較より明らかであろう。 Cp_2Sm の空d軌道は-9.2 eVから-7.0 eVのエネルギー領域にあるのに対し $\text{Cp}_2\text{Zr}(2+)$ の空d軌道準位は-12 eVから-8.5 eVと低い。サマリウムの4f軌道は-11 eVあたりに位置するが、その分裂幅は0.02 eVと小さく、Cpとの結合にはほとんど関与しないことが明らかとなった。屈曲形 Cp_2Yb でもf電子が加わるだけで、軌道図の様子やエネルギー曲線の性質については Cp_2Sm の場合と同様である。

3.1.4 屈曲形 Cp_2Sm と窒素分子との相互作用

屈曲形 Cp^*_2Sm は窒素雰囲気下、窒素分子を取り込んで $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\text{N}_2)$ 錯体を与える。その構造を図6に示す。窒素分子は Cp^*_2Sm フラグメント2個の間に $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ 形式で結合し、 Sm_2N_2 骨格は平面構造でSm-SmベクトルとN-Nベクトルは直交する。N-N結合距離は1.088 Åとフリーな窒素分子の窒素間距離とほとんど変わらず、窒素分子は可逆的にサマリウムに付加・脱離を繰り返す。また、2つの Cp^*_2Sm フラグメントはお互いに約45° 振れた配置をとっている。



W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller (1988)

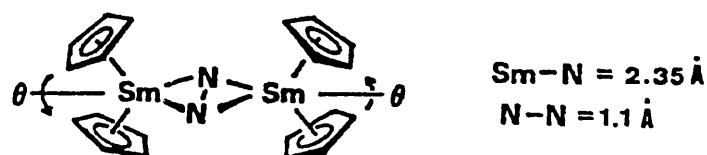
N-N = 1.088(12) Å Sm-N = 2.347(6), 2.368(6) Å

図6 $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\text{N}_2)$ の構造

(Cp₂Sm)₂(N₂)錯体のCp₂Smフラグメントが振れ角0°, 45°, 90°となる構造について分子軌道計算を行なった。エネルギー値およびpopulation analysisの結果を表7にまとめる。この錯体の特徴の一つとして、振れ角0°と45°との間のエネルギー変化が小さいことが挙げられる。この振れによって、窒素分子の配位面はCp₂Smフラグメントのequatorial面からずれるが、サマリウムと窒素分子との相互作用はOverlap Population P(Sm-N)値を見るかぎり大きな変化はない。これは、一般の屈曲メタロセン型のd遷移金属錯体での結合の様子とは大きく異なり、ランタニド(そしてアクチニド)化合物の特徴と思われる。(Cp*₂Sm)₂(N₂)錯体でCp*₂Smフラグメントがお互いに約45°振れた配置をとる理由は、隣接したCp*配位子間の立体反発によるものであろうが、その結果としてSm-N₂間の結合が弱まることはない。

窒素原子間のOverlap Population P(N-N)値は(Cp₂Sm)₂(N₂)錯体でもフリーの窒素分子でもあまり変化がなく、錯形成によるサマリウムから窒素への逆供与はほとんど無い事を示唆している。もし、逆供与相互作用が強ければ電子がN-N反結合性π*軌道に入り、P(N-N)値が大きく減少するはずである。事実、錯

表7 (Cp₂Sm)₂(N₂)錯体の分子軌道計算結果



$\theta = 0^\circ$ $\theta = 45^\circ$ $\theta = 90^\circ$

ΔE ; eV	0.0	+0.047	+0.287		
P(Sm-N)	0.148	0.142	0.140		
Q(Sm)	+1.337	+1.289	+1.244	(N ₂)	(N ₂ ²⁻)
P(N-N)	1.670	1.687	1.695	1.725	0.951
Q(N)	+0.094	+0.116	+0.129	0.0	-1.0

P; Overlap Population. Q; Atomic Charge

体中の N_2 電荷は $+0.116 e$ と正となっており、供与性相互作用の方が逆供与相互作用よりも強いことがわかる。 $Sm(III)$ は $5d^0 4f^6$ の電子配置をとっており、 d 軌道からの逆供与は期待できず、また f 軌道からの逆供与は $Sm f - N_2 \pi^*$ 間相互作用が弱いために起こらないと考えられる。

(Cp_2Sm) $_2(N_2)$ 錯体における Cp_2Sm と N_2 の軌道相互作用を図 7 に描く。左側の Cp_2Sm フラグメント軌道は図 5 に示した分子軌道を 2 倍にしたものである。窒

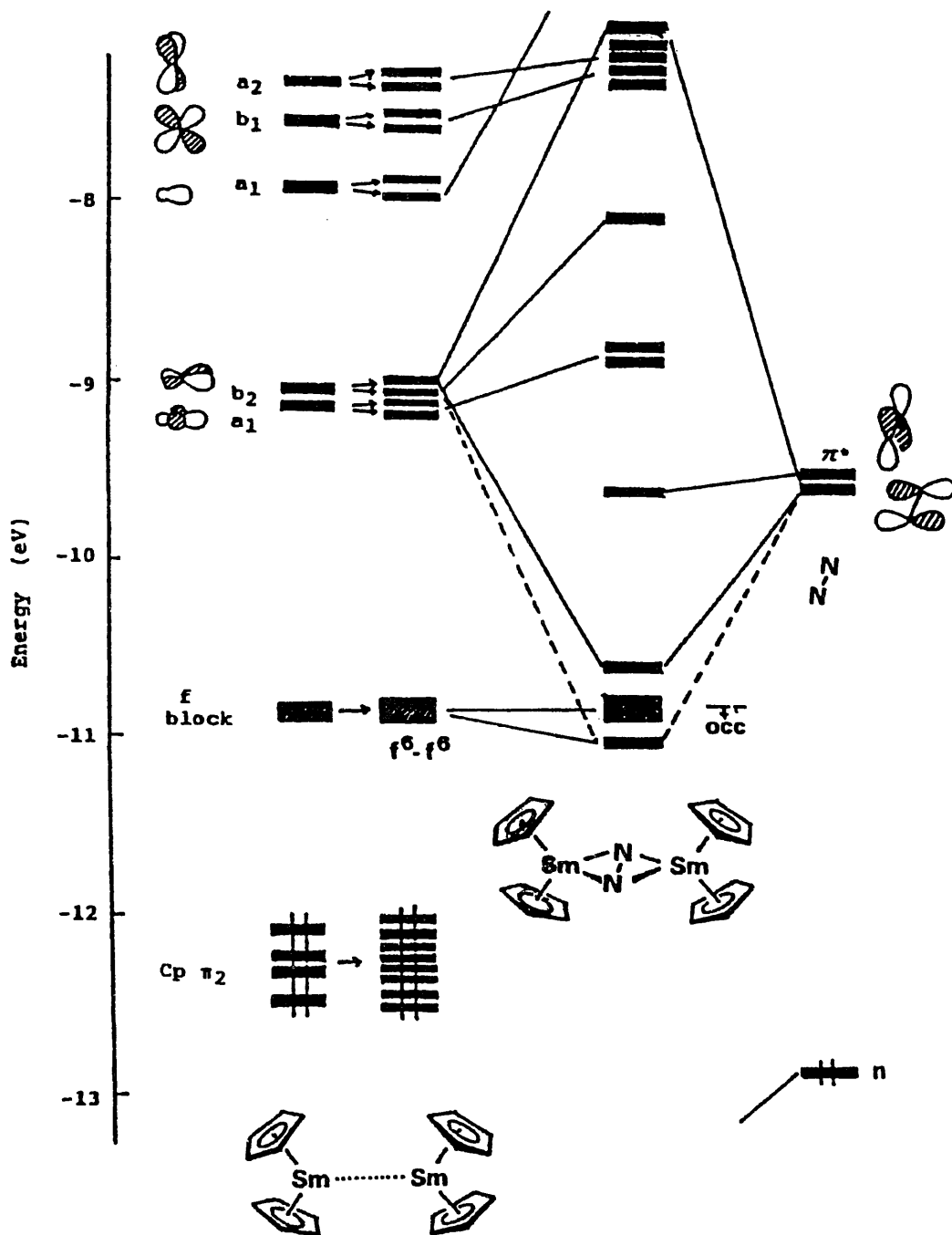


図 7 (Cp_2Sm) $_2(N_2)$ の軌道相互作用図

素分子の面上 π^* は Cp_2Sm の b_2 組軌道と強く相互作用するが、電子が占有されないために結合への関与はない。 Sm 4f 軌道との弱い相互作用が認められるが、それでも逆供与は先に述べたようになりに少ない。

サマリウムと窒素供与性配位子との相互作用をより深く理解するために、さらにアミド錯体 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{NMe}_2)$ の電子状態を計算した。表 8 その Population Analysis の結果を $(\text{Cp}_2\text{Sm})_2(\text{N}_2)$, Cp_2Sm , $\text{Cp}_2\text{Sm}(+)$ と比較した。表中 Overlap Population $P(\text{Sm}-\text{N})$ を Sm 5d および Sm 4f 軌道からの寄与に分解するとともに、 N_2 π 軌道からの寄与も垂直成分と平行成分とに分解した。

アミド配位子は(-1)価の酸化数を持ち、 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{NMe}_2)$ のサマリウムは3価となる。事実、計算でも4f電子数は $\text{Sm}(\text{III})$ の f^5 に近く、サマリウム原子上の電荷 $Q(\text{Sm})$ も $\text{Cp}_2\text{Sm}(+)$ の値に似ている。これと比較して、 $(\text{Cp}_2\text{Sm})_2(\text{N}_2)$ は $\text{Sm}(\text{II})$ の f^6 電子配置をとり、電荷 $Q(\text{Sm})$ は中性 Cp_2Sm に近い。したがって、配位した N_2 分子もほぼ中性で、 $P(\text{Sm}-\text{N})$ 値も $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{NMe}_2)$ の場合よりも小さい。窒素分子が可逆的にサマリウムに配位する状況がよく理解できる。表 8 下部に示し

表 8 $(\text{Cp}_2\text{Sm})_2(\text{N}_2)$, $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{NMe}_2)$, Cp_2Sm および $\text{Cp}_2\text{Sm}(+)$ の Population Analysis の結果の比較



$Q(\text{Sm})$	+1.337	+1.401	+2.394	+2.131
$D(4f)$	5.79	6.04	5.05	5.06
$P(\text{Sm}-\text{N})$	0.148	—	—	0.364
d	0.101			0.223
f	0.009			0.009
π_{\perp}	0.021			0.065
π_{\parallel}	0.083			

Q ; Atomic Charge. D ; Density. P ; Overlap Population



たP(Sm-N)の各成分への分解によれば、Sm-N結合へのSm 4f 軌道の関与は両錯体ともに極めて少ない。結合への寄与が主としてSm 5d軌道からなっていることがわかる。Cp₂Sm(NMe₂)錯体におけるSm-N結合は(Cp₂Sm)₂(N₂)錯体よりもずっと強いが、これはSm-N σ結合の強さの差であって、π相互作用はアミド錯体でもそれほど強くはない。金属-配位子間のπ結合相互作用が小さいのは、ランタニド錯体の特徴で、アクチニド錯体においても似た傾向を示すものと考えられる。

3.1.5 屈曲形Cp₂Smと不飽和炭化水素との相互作用

一般にd⁰電子配置をとるd遷移金属はオレフィンやアルキンとは安定な結合を作らない。これは逆供与結合が作れないためであり、反応中間体や準安定構造としてのオレフィン錯体やアルキン錯体の存在はしばしば認められるが、これらの錯体を単離・構造決定した例はない。同じd⁰電子配置をとるランタニドやアクチニドでも状況は同じと考えられるが、興味深いことに、Cp*₂Yb(MeC≡CMe)とCp*₂Yb(H₂C=CH₂)Pt(PPh₃)₂の単離が報告され、構造決定もなされた。また、Cp*₂EuとH₂C=CH₂との錯形成を示唆する実験結果も得られている。特に、Cp*₂Yb(H₂C=CH₂)Pt(PPh₃)₂の場合、白金に配位したエチレンが白金と反対側でイットリビウムと結合している。

我々はCp₂Smとその誘導体の電子状態を解析する一環として、上記イットリビウムのオレフィン錯体やアルキン錯体のモデルとなるサマリウム錯体Cp₂Sm(HC≡CH)、Cp₂Sm(H₂C=CH₂)、Cp₂Sm(H₂C=CH₂)Pt(PH₃)₂の分子軌道計算を行なった。これまでの理論解析から、ランタニド錯体の結合に対する4f軌道の関与は大変小さいことが分かっているので、f電子数の異なるランタニド原子をモデル錯体に用いても結合に関する記述に大きな違いはないと判断される。

まず、アルキン錯体について計算を行なった。通常のd遷移金属錯体への配位に際し、アルキン配位のC-R(H)結合は金属原子と反対方向に屈曲する。このC-R(H)結合屈曲の大きさは逆供与結合の強さに比例することが予想できる。そこで、Cp₂Sm(HC≡CH)のH-C-C角θに対するエネルギー

一曲線を求め、 $d^2 \text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ の同様なエネルギー曲線と比較した。結果を図 8 にまとめる。サマリウム錯体では H-C-C 角 θ がほぼ 0° の時に安定となり（厳密に $\theta=3^\circ$ でエネルギー極小点をもつ）、配位アルキンがほとんど屈曲しないことがわかる。これに対し d^2 チタン(II)錯体では、 $\theta=38^\circ$ に極小点が現われて配位アセチレンは強く屈曲することが示される。しかも、後者ではアルキンが屈曲することによって得られる安定化エネルギーは約 1 eV と大きい。

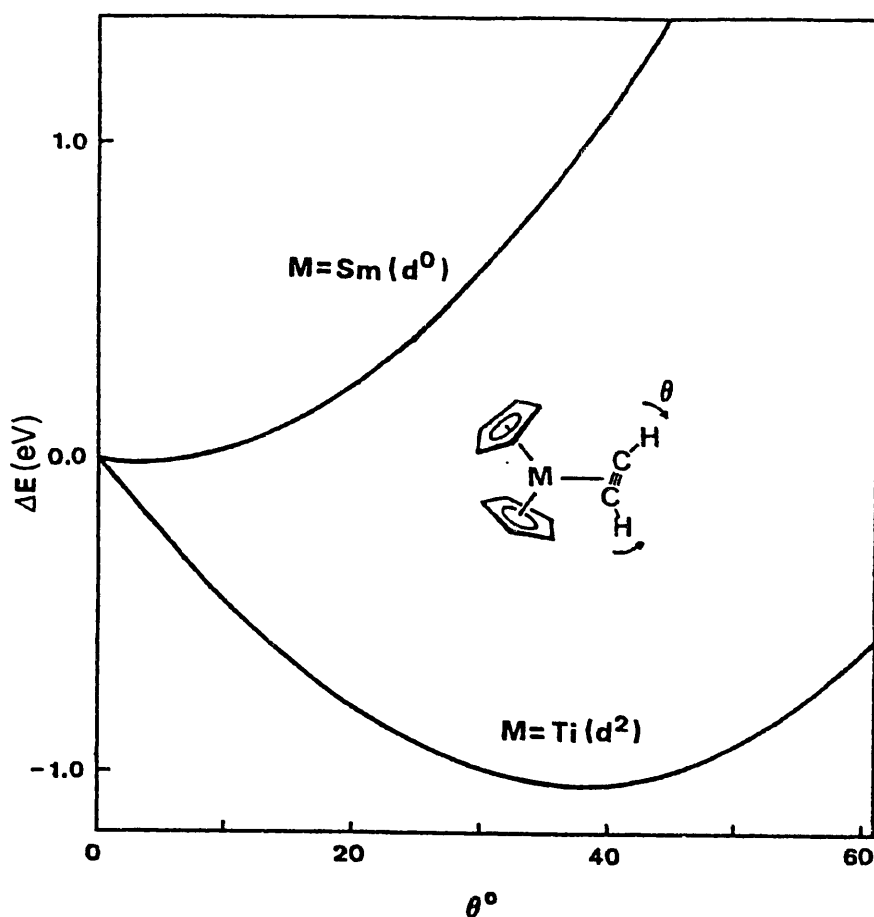


図 8 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ と $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ の H-C-C 角 θ に対するエネルギー曲線

図 9 に $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ の H-C-C 角 θ に対する Walsh Diagram を与える。 θ が大きくなるにつれて HOMO 軌道が安定化することが示される。この軌道は金属 $d\pi$ 軌道からアルキン π^* 軌道への逆供与相互作用に対応する。アルキンが屈曲するにつれて逆供与が強くなって軌道準位が下がるが、この

効果が図 8 に示した $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ のエネルギー曲線の振る舞いを支配する要因の一つになる。

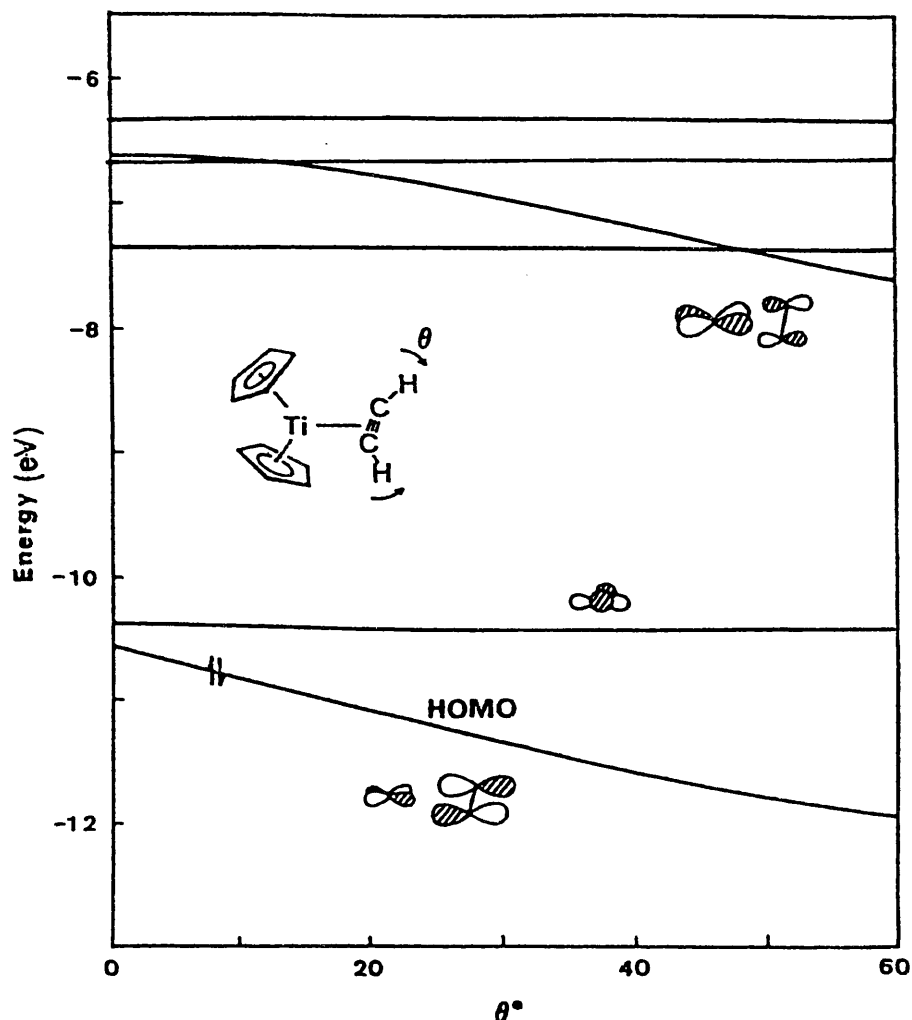


図 9 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ の H-C-C 偏角に対する Walsh Diagram

上に述べたアルキン配位の様子は表 9 にまとめた Population Analysis の結果からも支持される。d π からアルキン π^* への逆供与が可能な Ti(II) 錯体では配位アセチレンは大きく屈曲し、強い Ti-C 結合を作る。したがって、Ti-C 結合の Overlap Population も $P(\text{Ti-C})=0.287$ と大きい。一方、Sm 錯体ではアセチレンはほとんど変形せず、 $P(\text{Sm-C})$ は 0.040 と小さい。Sm-アセチレン結合が極めて弱いことがわかる。事実、単離・構造決定されたイッテルビウム錯体 $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$ の Yb-C 距離は長く、アルキンは容易に脱離することが知られている。 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ の $P(\text{C-C})$

は 1.902 とフリーのアセチレン P(C-C) 値に近く、配位によってアルキン C-C 結合がほとんど伸びないことがわかる。また、Q(HC-CH) および Q(C) の値から、チタン錯体では逆供与によってアルキンが強く負に荷電するのに対し、サリウム錯体ではアルキンがほとんど中性のままであることが明確に示される。

表 9 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ と $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ の Population Analysis



	($\theta=2.5^\circ$)	($\theta=38^\circ$)
P(Sm-C)	0.040	P(Ti-C) 0.287
P(C≡C)	1.902	1.607
Q(Sm)	+1.335	Q(Ti) +1.294
Q(C)	-0.070	-0.345
Q(HC≡CH)	+0.091	-0.539

Sm-C; 2.8 Å Ti-C; 2.2 Å C≡C; 1.2 Å

次に、 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ および $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ と $\text{Pt}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PH}_3)_2$ の分子軌道計算を行なった。アルキン錯体の場合と同様に d 遷移金属に配位したエチレンは金属と反対の方向に屈曲するのが一般的である。これも、d 遷移金属からエチレンへの逆供与の結果である。

図 10 にエチレンの偏角 θ を関数とする $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ および $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ のポテンシャルエネルギー曲線を描く。前者の錯体では (図 10 左) ほとんどエチレンは変形せず、エネルギー極小点は偏角 $\theta=4^\circ$ にあらわれる。一方、後者の錯体 (図 10 右) では配位エチレンの屈曲は白金原子の反対側、すなわちサマリウム原子側におこる。エネルギー極小点は $\theta=20^\circ$ とサマリウム側に大きく変形していることになる。

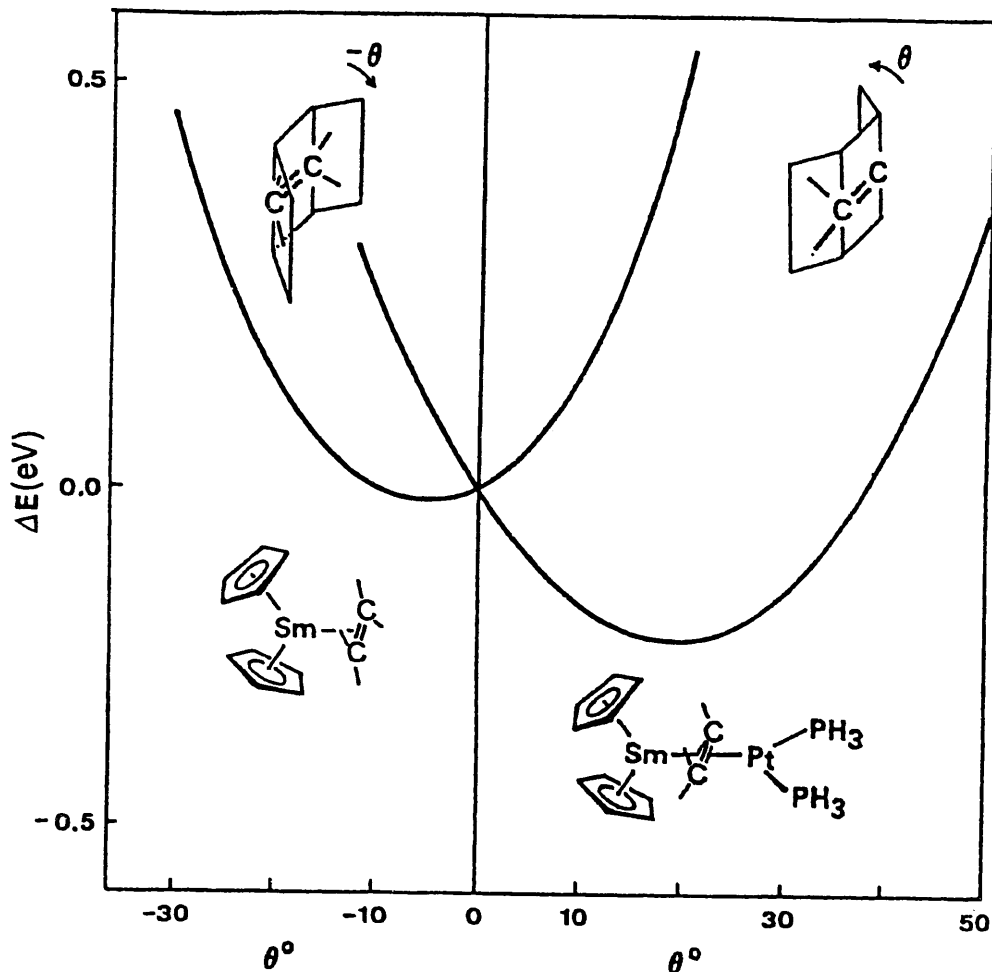


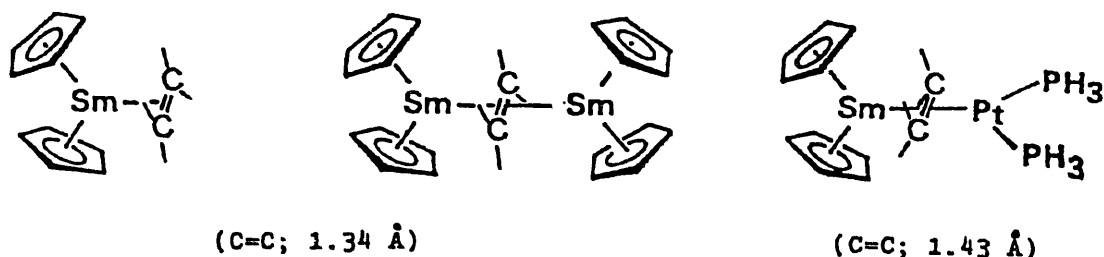
図 10 $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ および $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ のエチレン偏角 θ を関数とするポテンシャルエネルギー曲線

表 10 にまとめた Population Analysis によると、 $P(\text{Sm}-\text{C})$ はそれぞれ 0.018 と 0.016 で相互作用は弱い。しかし、興味深いことに $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ では Pt からの $d-\pi^*$ 逆供与を受けたエチレンが C-H 結合を Sm の方向に大きく屈曲するにもかかわらず、エチレンは Sm と弱く相互作用できる。 $P(\text{Sm}-\text{C})$ の計算値は $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ と $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ とでほぼ等しい。

$\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ や $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ における Sm-エチレン相互作用も弱く、 $P(\text{Sm}-\text{C})$ はそれぞれ 0.018 と 0.016 である。興味深いことに $P(\text{Sm}-\text{C})$ の計算値は $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ の場合とほぼ等しい。さらに仮想的な $(\text{Cp}_2\text{Sm})_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ でも、同程度の大きさ (かなり小さいが) の $P(\text{Sm}-\text{C})$ 値が得られる。アルキン錯体の場合と同じく、サマリウムからエチレンへの逆供与は少なく、配位エチレンはほぼ中性のままとなる。ま

た、 $P(C=C)$ の値もフリーのエチレンに近く、配位によるC-C結合の伸張も認められない。 $Cp_2Sm(H_2C=CH_2)Pt(PH_3)_2$ におけるエチレンの電荷は $Q(CH_2=CH_2)=-0.245$ で、 $Pt(H_2C=CH_2)(PH_3)_2$ の $Q(CH_2=CH_2)=-0.302$ よりも負電荷が小さく、白金からの逆供与が弱められたように見える。しかし、 $P(Pt-C)$ は $Pt(H_2C=CH_2)(PH_3)_2$ で0.310であるのに対し、 $Cp_2Sm(H_2C=CH_2)Pt(PH_3)_2$ では0.322となり、後者の錯体の方が白金とエチレンの結合が強くなっている。すなわち、 $Cp_2Sm(H_2C=CH_2)Pt(PH_3)_2$ で $Q(CH_2=CH_2)$ の負電荷が減少したのは酸性度の高い Cp_2Sm へとエチレンの電子が流れたためで、白金からの逆供与は却って強められたと考えられる。

表 1 0 $Cp_2Sm(H_2C=CH_2)$ および $Cp_2Sm(H_2C=CH_2)Pt(PH_3)_2$ のPopulation Analysis



	($\theta=-4^\circ$)	($\theta=0^\circ$)	($\theta=20^\circ$)
$P(Sm-C)$	0.018	0.036	0.016
$P(Pt-C)$	—	—	0.322
$P(C=C)$	1.278	1.244	0.982
$Q(Sm)$	+1.365	+1.346	+1.342
$Q(Pt)$	—	—	-0.582
$Q(C)$	-0.045	+0.013	-0.183
$Q(H_2C=CH_2)$	+0.063	+0.164	-0.245

$Sm-C$; 2.80 Å

$Pt-C$; 2.11 Å

3. 2. 環状24-ピリミジウムクラウン-6によるランタン(III)イオンと ウラニル(2+)の分離

チアミン (ビタミンB1)の縮合 6 量体反応で生成する環状オリゴマー,
[24-ピリミジニウムクラウン-6] (6+)カチオンは安価なチアミンを用いて
大量に合成することができる。この反応を図 1 1 に示す。環状ポリピリミ
ジニウムイオンには, この[24-ピリミジニウムクラウン-6] (6+)と[16-ピ
リミジニウムクラウン-4] (4+)が見いだされているが, 後者の空洞部分の
直径は約 2 Åと小さい。一方, 6 量体オリゴマーの空洞部分の直径は約 4
Åで, これまでヨウ素イオン等の取り込みが知られている。我々は

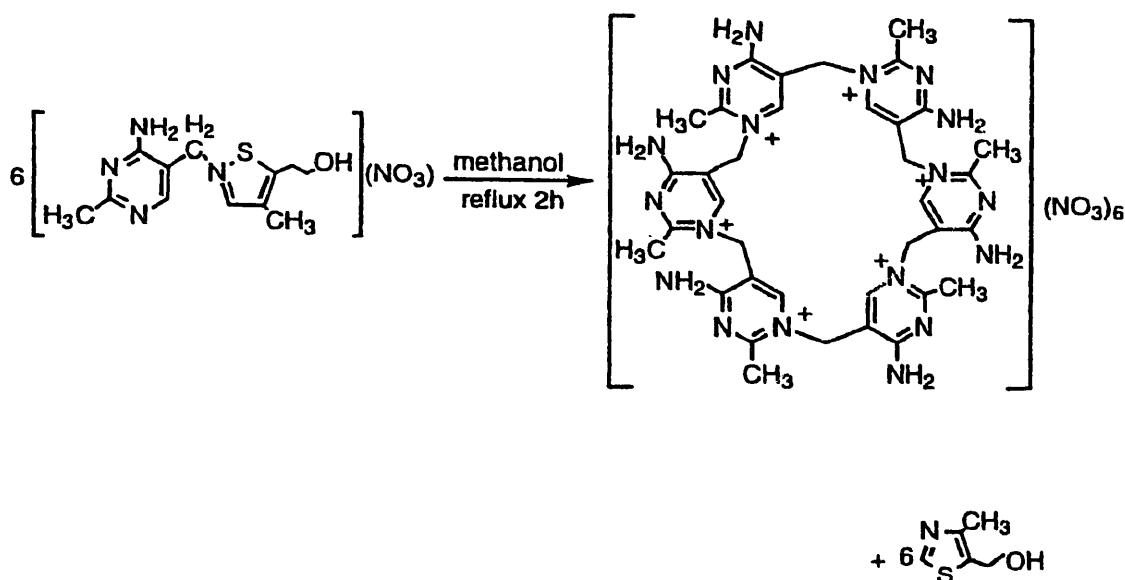


図 1 1 環状24-ピリミジウムクラウン-6の合成

[24-pyrimidiniumcrown-6] (NO₃)₆(H₂O)_nの構造をX線解析で決定した
ところ, NO₃イオンは環の外部に位置し, 環内には水分子が取り込まれて
いることが明らかになった。ここではその詳細は省略する。

一方, La(NO₃)₃·6H₂O水溶液と[24-pyrimidiniumcrown-6](NO₃)₆
(H₂O)_nの水溶液を2層に積み, 無色の結晶を得た。蛍光X線により, こ
の結晶はランタンを含むことが分かった。またIRで1271cm⁻¹に新たなピ
ークが現われ, [24-ピリミジニウムクラウン-6] (6+)カチオンが何らか

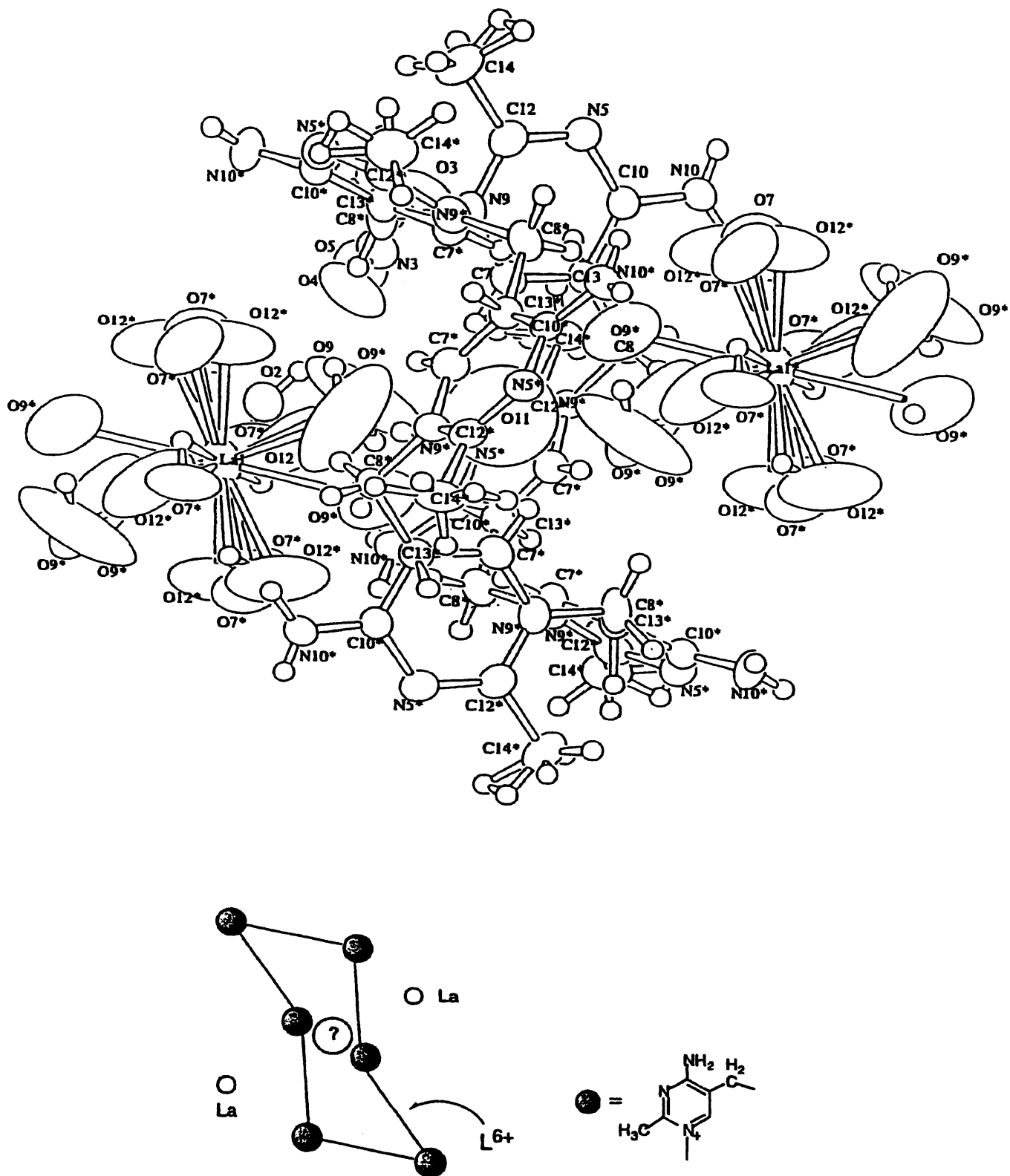


図 1 2 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ を含むと思われる環状24-ピリミジウムクラウン-6のX線解析構造（解析途中結果）

の相互作用をしていることが示唆された。結晶中では24-ピリミジニウムクラウン-6は椅子型コンフォーメーションをとっており、環内部に複数の分子（たぶん水と思われる）が取り込まれている。これらは高度にdisorderしており、構造はまだ完全には決定できない。不完全であるが、解析途中の構造を図12に示す。さらにその構造の概念図を図12下部に加える。

[24-pyrimidiniumcrown-6] (NO₃)₆を含む水溶液にLa(NO₃)₃とUO₂(NO₃)₂を加えても、包接による沈殿はおこらなかった。しかし、メタノールを溶媒として用いると選択的にランタン化合物が沈殿することを見いだした。得られた沈殿物にはLa, [24-pyrimidiniumcrown-6], NO₃の各イオンが含まれており、IRスペクトルによると、N-O(1384 cm⁻¹)シグナルが変形するとともに、1330 cm⁻¹に新しいN-Oシグナルがあらわれた。ウラニルイオンのシグナルIR吸収は測定されず、また、蛍光X線測定によっても沈殿物にはウランは存在しないことを確認した。

このメタノール不溶の固体は水に溶けてLa(NO₃)₃と[24-pyrimidiniumcrown-6](NO₃)₆に解離し、再結晶によってそれぞれを分離することができる。重量分析の結果、メタノール中ランタンイオンに1倍当量の[24-ピリミジニウムクラウン-6] (6+)を加えると約80%のランタンイオンを回収され、2倍当量ではほぼ100%が回収された。興味深いことに同条件下では、Nd(3+), Gd(3+)と重ランタニドになるほど沈殿が生成しにくく、この方法はウラニルとランタンの分離だけでなく、軽ランタニドと重ランタニドの分離にも用いることが可能と思われる。

この成果を踏まえ、次年度には[24-pyrimidiniumcrown-6] (NO₃)₆によるウラニルとランタニドイオンとの分離についてさらに詳細に検討する予定である。[24-pyrimidiniumcrown-6](6+)による種々の遷移金属イオンの取り込みも検討している。例えば、Na₃[Co(C₂O₄)₃]との反応（水溶液中）ではコバルトオキザレート錯体が2分子取り込まれた化合物[24-pyrimidiniumcrown-6][Co(C₂O₄)₃]₂が緑色結晶として収率88%で単離された。この構造解析や他の遷移金属イオンの取り込みとウラニルとの分離についても今後検討を加える予定である。