

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750059

研究課題名（和文） 新規ウラン3価錯体の光機能探求

研究課題名（英文） Research on Photofunctional Uranium(III) Complexes

研究代表者

中井 英隆 (NAKAI HIDETAKA)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70377399

研究成果の概要（和文）：

光機能性ウラン3価錯体の創製を目指して、「集光配位子の開発・評価」および「ウラン3価錯体の合成法の確立」を中心に研究を進め、以下の成果を得た。(1) トリアザシクロノナン (TACN) を基本骨格とする新規集光配位子の開発に成功した。(2) ウランの模擬物質として合成したテルビウム錯体の光物性を解明し、集光配位子の設計指針を得た。(3) ウラン3価錯体の簡便な合成ルートを開発した。

研究成果の概要（英文）：

An aim of this project is creation of photofunctional uranium(III) complexes. In order to achieve the aim, the research was focused on “the evaluation and development of photofunctional ligands” and “the establishment of synthetic methods of uranium(III) complexes”. The obtained results are as follows:

- (1) Novel photofunctionalized triazacyclononane (TACN) ligands were successfully synthesized.
- (2) The terbium(III) complexes, which are mock complexes of the aimed uranium(III), were photo-physically characterized and valuable guidelines on how to design the ligands were obtained.
- (3) A convenient synthetic route of uranium(III) complexes was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：有機金属化学、金属錯体化学、光物性

1. 研究開始当初の背景

アクチノイド元素の化学は教科書を開いてみてもわかるように学問領域として確立しておらず、膨大な研究例のある遷移金属元素を対象とした化学に比べて、記述も極僅かである。そのためこの領域の化学は、基礎的な理論の構築のみならずその応用への可能性も含めて未知でチャレンジングな研究領域

として残っている（ウラン(VI)：ウラニル錯体の化学が知られている程度である）。配位子によって制御可能な結合性の f 軌道を有するアクチノイド金属錯体を用いれば、現在、材料分野で注目されているランタニド化合物では達成することのできない、発光波長や反応性の自在制御が可能な光機能性 f ブロック錯体の構築が可能になると考えている。さら

に近年、低原子価ウラン(III)錯体がその反応性において、遷移金属錯体には見られない様々な興味ある性質を示すことがわかってきた。例えば、特異な反応性の開発研究として、研究代表者も一端を担った新しい配位形態の二酸化炭素錯体の発見 (*Science* **2004**, *305*, 1757) や C-H 結合活性化反応の重要な中間体である金属-アルカン付加体の単離 (*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15734) などがある。ところが、このような低原子価ウランが有する特異な性質を積極的に機能物質(材料・触媒)の創成へと応用しようという研究は皆無に近い。これは、同じ f 軌道を有するランタニド元素の化学においては、孤立した 4f 電子の特徴を生かした機能性物質(発光材料・反応試剤)の開発が積極的に行われているのとは対照的である。

2. 研究の目的

本研究は、ウラン金属錯体を集光配位子により光機能化し、発光挙動および光反応性の制御を目的としたものである。発光性の f 軌道および低原子価アクチニド金属が有する高い還元力を光制御し、新規な発光分子および不活性小分子の新規な活性化反応を開発する。すなわち、ランタニドにはないアクチニドに特有な「化学結合に寄与することができる f 軌道(ランタニドの f 軌道は孤立した電子系である)」のエネルギー準位を集光配位子によって制御し、新奇な発光現象、還元能力の発現へと繋げる。具体的には、集光配位子を用いた低原子価ウラン(III)錯体を合成し、新規な発光材料、窒素、酸素や二酸化炭素の活性化を利用した新規な変換反応(窒素固定、酸素固定、二酸化炭素固定)の開発を目指す。

本研究の特色は、アクチニドの 5f、6d 電子が光機能および反応に関与出来る様に新規な集光配位子と低原子価ウラン(III)を用いるところにあり、しかも材料としての応用を強く意識し、世界に先駆けて光機能探求型の研究を展開しようという点にある。

3. 研究の方法

研究を効率的に進めるために、次の2つの課題を中心に研究を進めた。

(1) 集光配位子の開発・評価：新規な集光配位子の開発を行うとともに、f-f 発光の増感における集光配位子の機能・役割を明らかにする。

(2) ウラン3価錯体の合成法の確立：貴重なウランの原料錯体を有効に使うため、簡便かつ効率の良い合成ルートを開拓する。

4. 研究成果

(1) 集光配位子の開発・評価

集光配位子の開発に関しては、既に開発に

成功していたアニオン性のペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp*)を基本骨格とする配位子に加えて、中性のトリアザシクロノナン(TACN)に集光基(縮合多環式芳香族化合物)を導入する方法を確立することができた(図1)。

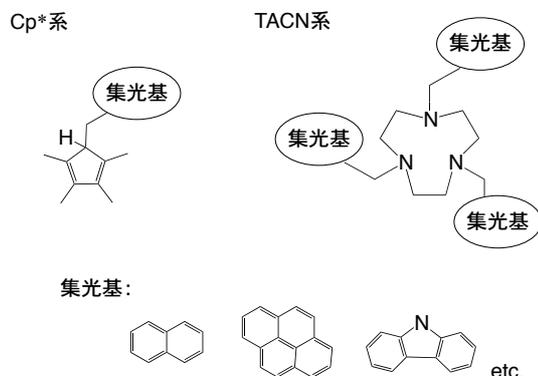


図1 Cp*系および TACN 系の集光配位子。

集光配位子の評価に関しては、ウラン(5f 軌道を有する)の模擬物質となるランタニド(4f 軌道を有する)を用いて以下の成果を得た。非発光性のランタニドであるガドリニウム(Gd(III))を用いた錯体を合成し、そのリン光スペクトルより、集光配位子の三重項エネルギー準位を算出することができた。得られた知見を利用して、フェニルカルbazil基を導入した Cp*系の集光配位子 Cp^{PhCar}(η^5 -C₅Me₄CH₂C₁₈H₁₂N)を用いることで、0.67 という非常に高い量子収率、 $4.56 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (at 296 nm) という高いモル吸光係数を示す強発光性のテレビウム錯体 [Tb(III)(Cp^{PhCar})₂(THF)] (**1**) の合成に成功した(図2)。

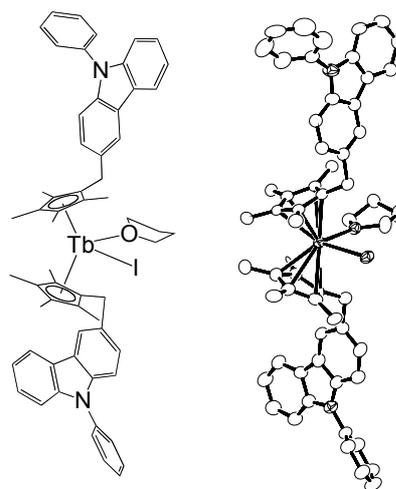


図2 Cp*系の集光配位子を有するテレビウム3価(ウランの模擬物質)錯体 **1** の分子構造と X 線構造解析より得られた ORTEP 図。

さらに、様々な集光基を有する Cp*系の集光配位子を用いて、テリビウム錯体を合成し、集光配位子の機能・役割を系統的に調べた(図3)。その結果、ランタニド金属中心からの f-f 発光を効率的に増感するためには、単純に吸光係数の大きな集光基を導入すればいいのではなく、「集光配位子の励起三重項エネルギー準位」と「金属中心の発光準位」のエネルギーギャップが重要なパラメーターとなることを明らかにした。すなわち、エネルギーギャップが小さすぎると、エネルギー移動過程よりも配位子からの無輻射失活過程が優先されることが明らかとなった。また、集光配位子が効果的に機能するためには、メチレン架橋による Cp*と集光基の連結が必須であることもわかった。

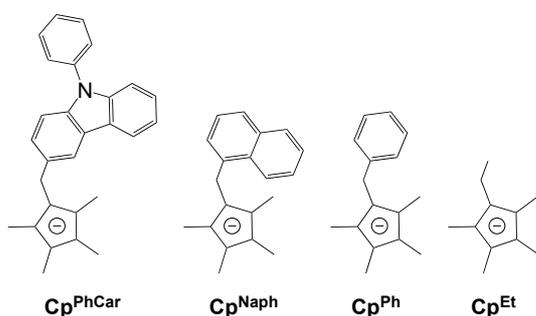


図3 種々の集光基を有する Cp*系の集光配位子.

驚くべきことに、TACN 系の集光配位子 H₃TACN^{Naph} (1,4,7-tris[2-(1-hydroxynaphthyl)methyl]-1,4,7-triazacyclo-nonane) を用いて、Gd(III) 錯体 [Gd(TACN^{Naph})(MeOH)] (2) を合成したところ、室温で集光基由来のリン光が観測できることを発見した(図4)。本来の目的とは異なるが、新規な発光材料として、更なる展開が期待できる。

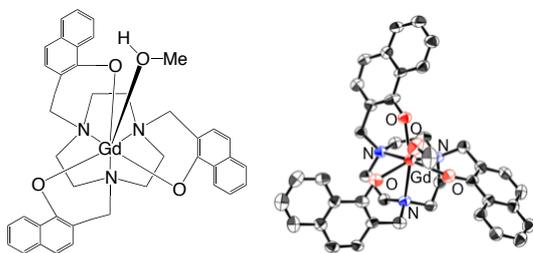


図4 TACN 系の集光配位子を有するガドリニウム錯体2の分子構造と X線構造解析より得られた ORTEP 図.

(2) ウラン3価錯体の合成法の確立

ウラン3価錯体を合成するにあたって、原料錯体の選択は重要である。本研究においては、塩川・山村ら(東北大、金属材料研究所)

が最近開発した電解合成法で調整した塩化ウラン(U(III)Cl₃)を用いた。この原料錯体と集光基を導入していない配位子 Cp* (η⁵-C₅Me₅)との反応により、既知のウラン3価錯体 [U(Cp*)₂Cl(THF)] (3) が合成できることを確認した。これまで、錯体3を得るためには、ウラン4価錯体を原料として3段階の合成ステップを必要としたが、簡便な合成ルートを見つけることができた。また、U(III)Cl₃と Cp*系の集光配位子を反応させる場合、配位子の前駆体としては、カリウム塩よりもナトリウム塩を用いた方が収率・操作性の観点から適していることがわかった。さらに、種々の集光配位子と U(III)Cl₃との反応を行った。色変化、各種スペクトルデータは、ウラン錯体の生成を示唆している。生成物の単離・精製と単結晶 X線構造解析による分子構造の決定が、今後の課題である。

以上、本研究を通して得られた知見は、光機能性ウラン3価錯体の創製に向けた基礎となるものである。本研究を通して得られた成果は、PACIFICHEM 2010 を含めた学会、討論会で発表した(国際会議3件、国内6件:内2件はポスター賞を受賞)。また、上記成果およびその遂行に伴い派生した成果を、4報の学術論文および1件の図書(1章を執筆)としてまとめるとともに、1件の特許出願を行った。

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4件)

① Hidetaka Nakai, Saori Nakano, Shunsuke Imai, Kiyoshi Isobe, Extraction of Hydrogen from Alcohols by a Methylene-Bridged Iridium(I) Dinuclear Complex Having a Short Ir-Ir Double Bond, *Organometallics*, 29, 4210-4212, 2010, 査読有

② Takeshi Yatabe, Hidetaka Nakai, Koichi Nozaki, Tomoo Yamamura, Kiyoshi Isobe, Photofunctionalization of a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand with the N-Phenylcarbazolyl Group To Prepare a Highly Luminescent Tb³⁺ Complex Having a Fast Radiation Rate, *Organometallics*, 29, 2390-2393, 2010, 査読有

③ Hidetaka Nakai, Kiyoshi Isobe, Photochromism of Organometallic Compounds with Structural Rearrangement, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2652-2662, 2010, 査読有

④ Hidetaka Nakai, Mayu Hatake, Yousuke Miyano, Kiyoshi Isobe, The Absolute

Asymmetric Photoisomerization of a Photochromic Dithionite Complex in Chiral Crystals, *Chem. Commun.*, 2685-2687, 2009, 査読有

[学会発表] (計 9 件)

① Takeshi Yatabe, Hidetaka Nakai, Koichi Nozaki, Kiyoshi Isobe, A Highly Luminescent Terbium(III) Complex Having N-Phenyl-carbazolyl-Functionalized Pentamethylcyclopentadienyl Ligands, PACIFICHEM 2010 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), December 18, 2010, Honolulu, Hawaii (USA)

② Takeshi Yatabe, Hidetaka Nakai, Koichi Nozaki, Kiyoshi Isobe, Luminescence Behavior of Terbium Complexes Having Photo-Functionalized Pentamethylcyclopentadienyl Ligands, ISPPCCS (Second International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems, December 13, 2010, Keauhou Beach Resort, Kona, Hawaii (USA)

③ 原田 智広、村井 萌美、中井 英隆、林 宜仁、磯辺 清、金属原子間に二重結合を持つイリジウム二核錯体とイソシアネートおよびイソチオシアネートとの反応、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 29 日、大阪国際交流センター (大阪市)

④ 谷田部 剛史、中井 英隆、林 宜仁、磯辺 清、集光配位子を有する 2 価のランタニド錯体の合成と反応性、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 29 日、大阪国際交流センター (大阪市)

⑤ 中森春崇、菅田 哲也、中井 英隆、野崎 浩一、林 宜仁、磯辺 清、ピレニル基を有する 1, 4, 7-トリアザシクロノナン配位子を用いた新規ランタニド錯体の合成とその発光挙動、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター (大阪市)

⑥ 中森春崇、加藤 裕二、中井 英隆、磯辺 清、ナフチル基を有する 1, 4, 7-トリアザシクロノナン配位子を用いた新規ランタニド錯体の合成とその発光挙動、第 22 回配位化合物の光化学討論会、2010 年 8 月 5 日、富山国際ホテル (富山市)

⑦ 谷田部剛史、中井 英隆、野崎 浩一、磯辺 清、ペンタメチルシクロペンタジェニル配位子を有するテルビウム錯体の発光挙動、第 22 回配位化合物の光化学討論会、2010 年 8 月 4 日、富山国際ホテル (富山市)

⑧ 谷田部剛史、中井 英隆、野崎 浩一、林 宜仁、磯辺 清、テルビウム錯体の発光に及ぼす集光配位子の効果、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎大学 (長崎市)

⑨ Takeshi Yatabe, Hidetaka Nakai, Koichi Nozaki, Kiyoshi Isobe, Synthesis and Luminescence Property of Novel Lanthanide Complexes Having Photosensitizing Ligands, 18th ISPPCC (18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds), July 5, 2009, Gateaux Kingdom Sapporo (Sapporo)

[図書] (計 1 件)

① Hidetaka Nakai, Kiyoshi Isobe, Reaction Dynamics Studies on Crystalline-State Photochromism of Rhodium Dithionite Complexes, Chapter 25 in *Molecular Nano Dynamics Volume 2: Active Surfaces, Single Crystals and Single Biocells* (H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, and K. Uosaki eds.); Wiley-VCH: Weinheim, 487-503, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：針状単結晶及びその製造方法
発明者：中井 英隆、磯辺 清、秋本 将臣
権利者：国立大学法人金沢大学
種類：特許
番号：特願 2009-138545
出願年月日：2009 年 6 月 9 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://web.cstm.kyushu-u.ac.jp/ogo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中井 英隆 (NAKAI HIDETAKA)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70377399

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし