

平成30年6月6日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06673

研究課題名(和文) 非対称性を志向した4価ウラン錯体の発光制御

研究課題名(英文) Controlling luminescence property of tetravalent uranium by asymmetric conformation

研究代表者

青柳 登 (AOYAGI, Noboru)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹

研究者番号：80446400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：4価ウラン化合物の強発光を実現するために、非対称性を基本方針とする分子設計を基にして錯体合成及び精製を行った。研究を進める過程で核燃を用いた実験が一時停止せざるを得なくなった経緯から、そのモデルとして希土類化合物の水溶液中における構造決定を行うとともにレーザー分光等によって分子内エネルギー移動の光物性の観測を行うなど研究を継続した。その結果、モデル物質において、錯体が溶液中で多核化するに従い、多様化するスペクトル変化を観測できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Synthesis and purification of uranium(IV) and related lanthanide complexes were performed to demonstrate the intense luminescence based on asymmetric design of the molecules. The coordination structure in aqueous solutions was determined by spectroscopic techniques as well as photochemical properties such as energy migration. The experimental results shows spectral change due to the formation of polynuclear species.

研究分野：アクチノイドの光化学

キーワード：ウラン(IV)錯体 ランタノイド錯体 多核錯体 構造化学 レーザー分光

## 1. 研究開始当初の背景

ウラン化合物の呈色や発光は広く知られているものの、我々は未だにこれらの化合物と色の関係を掌握しているとは言い難い。例えば、6価ウラニルのアコイオン  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  は鮮やかな黄色を示すが、不活性なアルゴンガス中(湿度・酸素濃度ともに 10 ppm 未満)では  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  や  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  などの無水塩はオレンジ色に近い。4価化合物に関してはさらに変化に富み、例えば、緑色、水色、茶色又は黒色というように広く一般には知られていない発色であることが我々の予備検討により示された。その他にも、原子力分野に馴染みのある六フッ化ウラン( $\text{UF}_6$ )も純度が高いものは白色であることなどが典型的なウラン化合物の発色を理解する例として重要となろう。また、発光色に関しては、6価が緑色を示すことが、19世紀以前から知られているが、4価に関しては光物性が分かっておらず、特に、溶液中の挙動に関しては、未だに研究例が数報に留まっている。こうした中、2003年に東北大学と原研(当時)のグループにより、それまで発光を示さないと考えられた4価ウランのアコイオンも  $\lambda_{\text{ex}}=245\text{ nm}$  による光励起によって発光することが報告され、その後の4価ウランの発光研究が加速した。

このように、基本的な物質(ここでは錯体合成の出発物質となる原料に相当する)であっても、我々の常識を覆す事実と直面することが多い。そこで、溶液中で安定な新たな4価ウラン化合物を作製することがアクチノイド化合物の酸化状態及び配位形態と色の相関関係を知る手がかりになると考えた。本研究では、この色を担う根本的な原因が分子の対称性に起因すると仮定し、対称性が高い出発物から、対象性が低い生成物を得る過程で起こる構造と分光スペクトルの相関関係を明らかにすることを目指す。具体的には、分光学的にデータ整備が遅れている4価ウランのハロゲン化物を始めとし、構造化学的観点を深めるために3価ランタノイド-有機配位子錯体との関係についても研究対象とした。

構造化学的に対称性を自在に変化させる有機配位子としては、クエン酸を選んだ。クエン酸は柑橘類などに多く含まれるヒドロキシカルボン酸であり、生化学反応上重要なTCA回路(Tricarboxylic acid cycle)にかかわる重要な有機物である。そのため動植物に多く含まれ人骨などにもクエン酸カルシウムが多く含有される。また、土壌中にも多く分布し環境化学の分野で代表的な配位子として扱われることが多い。金属イオンに対する典型的キレート配位子であり洗浄剤にも用いられる。fブロック元素の金属イオンとの錯体研究も盛んに行なわれている。ランタノイドとはポリマー体系を構築する。またアクチノイドについてはM-EDTA-Citのような3元錯体は錯体の溶解度増加をもたらすので原子力分野の関心を集めている。

ランタノイド-クエン酸錯体は *in vivo* 条件(pH 7.4)に関する研究があり、1:1錯体の単結晶構造は知られているが、複核反応についてはネオジウム(Nd)とアメリカシウム(Am)について研究例がある。ウランの場合  $[(\text{UO}_2)_2\text{Cit}_2]^{2-}$ 、 $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2\text{Cit}_2]^{2-}$ 、 $[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_2\text{Cit}_4]^{6-}$  が知られている。またこの系は可視光に暴露されることで  $\text{UO}_2^{2+}$  が  $\text{U}^{\text{IV}}$  へ還元されることが知られている。他にはAlと  $[\text{Al}_3(\text{OH})(\text{H}_4\text{Cit})_3\cdot(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$  の複核錯体が知られており、このようにクエン酸は種々の金属イオンと複核錯体を生成する。

したがって、構造決定を目的として、可視光領域で発光する中希土類でも同様の組成のものが生成すれば、複核錯体の構造を光によって診断することが可能になる。一般に、複核錯体では金属-金属(M-M)間距離の発光準位が近接し、逆遷移が脱励起と競合しておこるため全体として発光強度が強くなるような利点はなく、むしろ消光効果が起こると考えられている(交差失活 or 濃度消光)。しかし、これはM-M間距離が近い場合の話であって、共鳴エネルギー移動は10 Å前後の遠い距離でも起こることが知られているので、複核錯体でもM-M距離を適度に保つことができれば、強度を弱めることなく発光スペクトルを観測することができる可能性が高い。このような事実注目して、fブロック元素を複核として取り込む分子を研究対象とした。

## 2. 研究の目的

対称性及び非対称性を分子デザインの基軸とした4価ウラン化合物を合成する。得られた合成物の精製法を確認するとともに、電子スペクトルによるキャラクタリゼーションを行う。

本研究では複核錯体が生成される条件を明らかにして、この構造決定をすることを目的としている。さらに複核錯体内のエネルギー移動を利用して錯体内における金属の配置を探る蛍光プローブとして活用することを目指している。また、アクチノイド元素が複核錯体に取り込まれる様子を蛍光で診断できるかどうかを検討している。

## 3. 研究の方法

4価ウラン化合物の強発光を実現するために、研究の流れを3年・3段階のプロセスで構築する。①中心金属近傍の対称性を意識した分子設計および錯体合成(出発物質の合成)、②構造決定、③先進レーザー計測による電子スペクトル・分子内エネルギー移動の観測、である。初年度にはシンプルな小分子で組み上がるが可能な限り対称性の低い錯体を合成することを目指す。これによりパリ

ティ禁制が解かれ、構造対称性とスペクトルの関係が示される。合成した錯体は次年度に熱分析・結晶構造解析などの基礎物性データによるキャラクタリゼーションを行うことで最終年度の超短パルスを用いた分光実験への検討材料となる。レーザー分析は過渡吸収分光・発光寿命解析によってエネルギー移動の経路を明らかにするために用いる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 出発物質の合成

出発物質に用いる四塩化ウラン(IV)合成及び昇華精製方法の再現性を検討した。合成・昇華精製は、代表者らが報告している、酸化ウランと  $\text{CCl}_4$  の高温下における接触反応(*J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2015**, 303, 1095-1098.)によって行った。この方法は、アンプル管内の圧力や温度勾配をバッチごとに一定に保つことが難しく、昇華精製条件は必ずしも一定にならないことがわかった。すなわち、昇華後に石英管の壁面上に発色の異なる固体が析出し、それらが塩化物イオンの配位数の異なる  $\text{UCl}_n$  ( $n = 5, 6$ )に対応すると見られるが、それぞれの収量は均一ではない。したがって、光学純度の高い出発物質を十分な量製造するのは、限られた酸化ウランの量では容易ではない。少量得られた  $\text{UCl}_4$  を有機溶媒に溶解して、時間分解型レーザー誘起蛍光分光法によって、蛍光スペクトル及び蛍光寿命を取得した。蛍光スペクトルは、77 Kにおいて、438 nm, 473 nm, 528 nm にピークがあり、発光寿命は 2 ns 未満であった。これは昇華精製を行わない試料に対して、1桁弱小さい値であり、4価ウランは有機溶媒中で ns 程度の非常に短い蛍光寿命を持つことを示している。これに対し、既往の報告では、水溶液中では室温で 2.69 ns、77 K で 149 ns となり、低温においては2桁以上長い蛍光寿命を有する。このことから、水分子よりも強いクエンチャーの配位によって有機溶媒中でウランの蛍光寿命が短くなると考えられる。

##### (2) 構造決定

最終年度に大洗燃研棟の事故によって核燃を用いた実験が停止せざるを得なくなった経緯から、模擬物質としてランタノイドを用いた分光実験を検討した。

電位差滴定の結果、ルテチウム濃度の3倍程度の小過剰クエン酸存在下で pH 9 -11 程度にすると3核錯体  $[\text{Lu}_3(\text{OH})_4(\text{Cit})_4]^{7-}$  が支配的な化学種として存在することが分かった。この条件で  $^1\text{H NMR}$  及び  $^{13}\text{C NMR}$  測定をした結果、前者では多極によってピークの帰属は困難であったが、後者では4つの配位子の持つ12個のカルボキシル基の帰属が可能になった。構造は図1の通り決定された(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**.)。

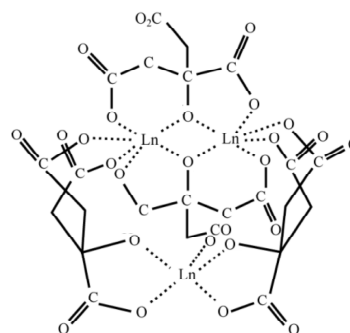


図1.  $[\text{Ln}_3(\text{OH})_4(\text{Cit})_4]^{7-}$ の構造。電荷と水和水は省略。

##### (3) 先進レーザー計測による電子スペクトル・分子内エネルギー移動の観測

距離に依存した分子内エネルギー移動効率の大小関係で3核錯体内の金属の位置情報をより明確にすることがこの方法の目的である。これを単核種と異核種をそれぞれ別のバッチで3核錯体として発光測定し、励起波長を変えて発光核種を選択的にプローブし得られた発光特性を比較した。Nd, Lu 及び Eu で3核錯体の生成が確認され、異核の場合安定に複核錯体を生じるのかどうか懸念されるが、以下に示す発光スペクトルがプロフィールを変えないことから、別の構造の複核錯体を生じているとは考えにくい。

単核種の  $[\text{Eu}_3(\text{OH})_4(\text{Cit})_4]^{7-}$  を  $\text{Eu}^{3+}$  の直接励起 ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ) で観測した場合、得られる室温における発光スペクトルを 77 K のスペクトルと比較した結果、低温下では、多核錯体中のユウロピウムのピークが分裂することが分かった。この錯体において水溶液中にお

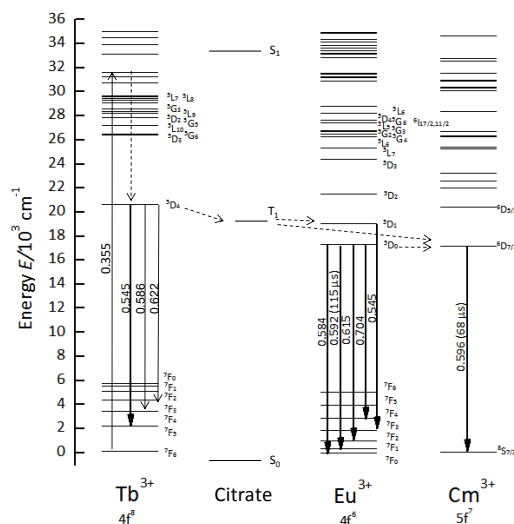


図2.  $\text{Tb}^{3+}$ からのエネルギー移動とfブロック元素のエネルギー準位。

ける全ランタノイドイオンの濃度 ( $C_{\text{Ln}}$ ) を固定したまま Eu の相対濃度を下げ、Lu 又は Tb の濃度を増加させると、発光スペクトルの形

を保持したまま強度が弱くなる。Eu<sup>3+</sup>以外の核種の発光スペクトルは観測されない。

この時に起こるエネルギー移動を

$$\eta = 1 - t/t_0 = [1 + (R/R_0)^6]^{-1}$$

によって見積もったところ、

$$\eta = 1 - 1.104/1.331 = 0.1705 \rightarrow 17.1\%$$

と評価された。

以上をまとめると、多核化生成が進み、錯体の対象性が低くなるのに従って、発光スペクトルが分裂する様子が観測された。この時、多核錯体中のランタノイドイオン当たりの水和数を決定すると同時に、発光寿命の変化から、ランタノイドイオン間のエネルギー移動効率を求めた。水溶液中において、単純な配位子を用いて強発光を実現するとともに、非対称性を保つためには構成物の存在比だけでなく、化学種分布を併せて明らかにすることが重要であることが示された。この結果は、加水分解反応が重要な役割を果たすことからもたらされたもので、ランタノイドだけでなく、ウラン化合物ではより複雑になることが考えられる。

## 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 1 件)

“Optical properties of trinuclear citrate complexes containing 4f and 5f block metals”, Noboru Aoyagi, Giuseppe Palladino, Shinya Nagasaki, Takaumi Kimura, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2018, 91, 882-890. 査読有り

doi:10.1246/bcsj.20170419

[学会発表] (計 1 件)

“Time-dependent density functional study on tetravalent uranium halides in tetrahydrofuran solution”, Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Noboru Aoyagi, ACTINIDES 2017, Jul. 2017, Sendai, Japan.

[その他]

ホームページ等

<https://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/interfacial0/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

青柳 登 (AOYAGI, Noboru)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹

研究者番号：80446400

### (2)研究協力者

佐藤 修彰 (SATO, Nobuaki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70154078