

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24年 5月29日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760679

研究課題名（和文） ウランを内含した多孔質金属有機骨格の創成と機能

研究課題名（英文）

Synthesis and physical property of uranium-containing porous coordination polymer

研究代表者 青柳 登(AOYAGI Noboru)

独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 研究員

研究者番号：80446400

研究成果の概要（和文）：

多価金属であるアクチノイド元素（ウラン、ネプツニウム、プルトニウムなど4価以上の酸化数をとるもの）には、溶媒和したイオンが溶液中で一定濃度以上の場合、原子価に応じて鮮やかな色彩を帯びるものが多い。ウラニル錯体は発光性も有する。このことはこれらがクロミック物質であることやエレクトロルミネセンス材料として候補材料となりうることを暗に示唆するものであるが、そのような報告はこれまでなかった。

3価ランタノイド錯体のチオシアン酸錯体が鮮やかに呈色するという報告に着想を得て、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム ウラニルペンタキスイソチオシアナト塩 ($[C_n\text{mim}]_3[\text{UO}_2(\text{NCS})_5](n=2,4)$)を合成しこの化合物群が変色現象（サーモクロミズム）を示すことを発見した。この錯体では、ウラニルの赤道面状に配位したイソチオシアナト基への結合に関して、結合距離の異方性と配位数変化がクロミズムに関係しているということを明らかにした。特徴的であるのは、この5配位錯体の中で、ウラニルが等価な4配位、5配位、6配位の時のU-N結合距離を全て有するという独特の構造である。

この結合距離の異方性こそがクロミズムと関係しており、フレキシブルな構造変化を温度変化によって引き起こすことが示された。この異方性は、おそらくは、イミダゾリウムカチオンとチオシアン酸配位子の水素結合的相互作用によって配位子の配座環境が変化した結果もたらされると考えられる。ウラン化合物で予想されなかった現象が見出された点が意義深く、新たな概念の創出を狙ったアクチノイド研究はますます重要となるであろう。

研究成果の概要（英文）：

The colors of the multi-valent complexes of uranium, neptunium and plutonium strongly depend on the oxidation state of the metal ion, and it is often possible to determine the oxidation state of the metal ion from the color of its solutions. Given the fact that uranium is only weakly radioactive due to the long half-lives of its naturally occurring isotopes, uranium-containing compounds could find some applications as advanced materials.

In the present study, temperature-dependent yellow-to-red colour changes of uranyl thiocyanate complexes with 1-alkyl-3-methylimidazolium cations have been studied by different spectroscopic methods and this phenomenon is attributed to changes in the local environment of the uranyl ion, including the coordination number, as well as to cation-anion interactions.

The structure contained disorder in three of the NCS^- anions and one C_2mim^+ cation. The U-O bond distances (1.766(8), 1.765(9) Å) and the O-U-O bond angle (171.2(9)°) are in the range expected for the uranyl moiety. The mean U-N distance is 2.45 Å which is close to that seen in $[\text{DPSH}]_3[\text{UO}_2(\text{SCN})_5]$ (DPSH = 2-pyridylthio-2-pyridinium) and $\text{Cs}_3[\text{UO}_2(\text{SCN})_5]$ which both have mean U-N distances of 2.45 Å. However, in this structure there are large variations from the mean with much shorter distances (U-N = 2.398(11) Å) and large distances (U-N = 2.513(10) Å). Time-resolved luminescence spectra, at 77 K, of neat uranyl which have not been known for uranyl-thiocyanates. The anisotropic structure could play

an important role in the chromic reactions. Due to the weak interaction between the thiocyanate and imidazolium cation, labile and flexible coordination geometries for thiocyanate are allowed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：ウラニル錯体，イオン液体，クロミック材料，レーザー分光

1. 研究開始当初の背景

構成物中に水素結合や配位結合あるいは種々の配位子間相互作用などを有する，三次元骨格が自己組織化された超分子錯体が注目され，今日では実に多くの化学者がこの分野に関わる状況に至っている．自己集合することで単一の分子では見られない「分子を超える」機能を発現することがこれらの錯体創成に期待されることであるが，ビルドアップによる化学的手法で分子を組み立てる際に材料として容易に使用できるまでの大きさに成長させることが難しいことと，合成技術が高度化されるにしたがって大量合成に関する問題が積みまとうこと，などがこれら超分子材料が「使われる材料」となるために克服すべき課題である．こうしたなか，特段の高度な合成技術を必要せずに，量産が可能な物質群としてナノ空間を構造中に有する多孔性 MOF が近年非常に注目を集めている．市販の試薬として手に入るものでは Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} を 1,3,5-トリス (4-カルボキシフェニル) ベンゼン (BTB) などのリンカーと錯生成させた MOF で，その中で最も広い表面積 ($4500 \text{ m}^2/\text{g}$) を持つ MOF-177 は 70 気圧, 77K で 7.5 wt% の水素吸蔵するという性質をもつ．

研究代表者はこれまで金属錯体に関するレーザー分光分析を研究の軸にして，光機能と構造の関係を明らかにしてきた．最近では，金属含有イオン液体を合成し，常磁性-反強磁性相の観測・溶媒感光発光などの単分子では通常の有機溶媒では見られない現象の観測に成功した．さらにイオン液体相 (カチオンとアニオンから構成される室温で熔融する有機・無機塩の総称) や種々の有機溶媒相および水相における f 元素錯体の化学種の溶存状態の評価方法をフェムト秒レーザーを用いた複合分析システムによって確立した．機能性イオン液体の合成は，発光性や磁性などの目的とする機能に合わせてイオン液体をデザインすることで達成できる．こうした

合成の戦略を立てるなかで，応募者は発光色による分子認識を可能にするイオン液体の合成に成功した．そして，金属有機錯体のもつ高い機能性と f 元素の持つ発光・発色特性に注目して， UO_2^{2+} を有機ウラン錯体として用いた場合，特異な平面構造をもつ機能材料が創成できるのではないかと考えられる．

2. 研究の目的

UO_2^{2+} は結晶中あるいは水溶液中で鮮やかに緑色発光する．同類の配位子を有するランタニド錯体に比べて量子収率の直接測定データは極めて少なく，発光準位の明確な帰属が得られているものも少ない．しかしながら， UO_2^{2+} の有機配位子錯体ではランタノイドと比べて，液体窒素温度以下の低温において発光測定すると，励起状態にある U(VI) の価電子のエネルギーが $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$ 中の $\text{U}=\text{O}$ の振電相互作用における電荷移動帯へ移動する失活過程が減少するため量子収率が劇的に上昇し，検出感度が大幅に増大する (3 桁程度濃度を下げることができる)．一般的に UO_2^{2+} アコ錯体は水溶液中では D_{3h} 対称性を有しており，手の 5 本指に似たスペクトルを示すことが知られているが，有機配位子との錯形成によって配位子場や対称性が変化すると，これらのピーク位置のシフトや強度の増減をもたらす．研究代表者のこれまでの研究でウラニル錯体含有イオン液体中においては指の間に「水かきのある」指に似たスペクトルを示すことが分かった．ウラン内含機能材料ではビルディングブロックで組み上げた際，つがいである UO_2^{2+} は特異的なスペクトル構造を呈することが期待される．また，配位子-金属間の電荷移動 (LMCT) のプロセスにより， UO_2^{2+} の直接励起とピラー配位子励起の区別をすることで化合物中の選択的な状態分析が可能となる．

ウラン内含機能材料に関しての報告例は非常に希少であり，MOF で報告されている同一グループの合成報告がある他はほとん

ど知られていない。こうした研究に刺激を受けて、応募者は研究機関内に、

- 1) 有機ウラン錯体の合成、
- 2) 外部刺激応答をみせる機能の発現を達成することを目指した。

3. 研究の方法

本応募研究は平成 22 年・23 年の 2 年間の計画で行なった。合成研究を柱に、得られた生成物を粉末 X 線回折や単結晶回折、NMR 計測を行ない、構造を明らかにした。ウラニル内含機能材料の合成にはイミダゾリウム誘導体を対カチオン用いたチオシアン酸塩を使用した。

合成物が機能している際の状態分析にはチタンサファイアレーザーのフェムト秒パルスを用いて紫外光領域の波長で励起し短寿命の LMCT 発光を観測した。¹⁵N NMR によって結晶構造の変化と電子状態の相関を明らかにする。さらに結晶の格子振動のモードを液体窒素温度における時間分解分光によって観測し、対称性の変化を観測した。

4. 研究成果

1-アルキル-3 メチルイミダゾリウム ウラニルペンタキスイソチオシアナト塩 ($[C_n\text{mim}]_3[\text{UO}_2(\text{NCS})_5](n = 2,4)$) を合成しこの化合物群が液体窒素温度から 100 °C 程度の領域でサーモクロミズムを示すことを発見した。この錯体では、ウラニルの赤道面状に配位したイソチオシアナト基への結合に関して、結合距離の異方性と配位数変化がクロミズムに関係しているということを明らかにした。特徴的であるのは、この 5 配位錯体の中で、ウラニルが等価な 4 配位、5 配位、6 配位の時の U-N 結合距離を全て有するという独特の構造であるということがわかった。この結合距離の異方性こそがクロミズムと関係しており、フレキシブルな構造変化を温度変化によって引き起こすことが示された。この異方性は、おそらくは、イミダゾリウムカチオンとチオシアン酸配位子の水素結合的相互作用によって配位子の配座環境が変化した結果もたらされると考えられる。

ウラン含有の金属有機錯体を合成し、機能を見出すことまでは、申請書の内容であった。ここまでは十分に達成されたが、得られた物質は最終的には多孔質ではなく、サーモクロミズムを有するものであった。ウラン錯体の予想もしないあらたな機能を見いだせたことは当初の計画を上回る結果であった。本研究課題で明らかにされたウラン錯体のクロミック特性というあらたな機能をより展開しあらたなアクチノイド化学を切り拓くことが期待される。

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 6 件)

[1] S. Lukman, T. Saito, N. Aoyagi, T. Kimura, S. Nagasaki, “Speciation of Eu^{3+} Bound to Humic Substances by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) and Parallel Factor Analysis (PARAFAC)”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, **88**, 199-215 (2012). DOI :10.1016/j.gca.2012.04.023

[2] H. Okamura, H. Sakae, K. Kidani, N. Hirayama, N. Aoyagi, T. Saito, K. Shimojo, H. Naganawa, H. Imura, “Laser-induced fluorescence and infrared spectroscopic studies on the specific solvation of tris(1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)-europium(III) in an ionic liquid”, *Polyhedron*, 査読有, **31** (1), 748-753 (2012). DOI :10.1016/j.poly.2011.10.031

[3] K. Ishida, T. Saito, N. Aoyagi, T. Kimura, R. Nagaishi, S. Nagasaki, S. Tanaka, “Surface speciation of Eu^{3+} adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 査読有, **374**, 258-266 (2012). DOI :10.1016/j.jcis.2012.01.060

[4] N. Aoyagi, K. Shimojo, N. R. Brooks, R. Nagaishi, H. Naganawa, K.V. Hecke, L.V. Mervelt, K. Binnemans and T. Kimura, “Thermochromic properties of low-melting ionic uranyl isothiocyanate complexes”, *Chemical Communications*, 査読有, **47**, 4490-4492 (2011). DOI:10.1039/c0cc05550f

[5] R. N. Collins, T. Saito, N. Aoyagi, T. E. Payne, T. Kimura and T. D. Waite, “Applications of time-resolved laser fluorescence spectroscopy to the environmental biochemistry of actinides”, *Journal of Environmental Quality*, 査読有, **40**, 719-730 (2011). DOI 10.2134/jeq2010.0166

[6] T. Saito, H. Sao, K. Ishida, N. Aoyagi, T. Kimura, S. Nagasaki and S. Tanaka, “Application of parallel factor analysis for ti

me-resolved laser fluorescence spectroscopy: Implication for metal speciation study”, *Environmental Science and Technology*, 査読有, **44**, 5055-5060 (2010).
DOI: 10.1021/es9036995

[学会発表] (計 7 件)

[1] N. Aoyagi, K. Shimojo, A. Ikeda-Ohno, M. Watanabe, N. R. Brooks, K. Binnemans, T. Kimura,
“On the structure of gold(I)-thiocyanate exciplexes”,
243rd ACS National Meeting & Exposition,
March 25th, 2012, San Diego, CA

[2] N. Aoyagi, K. Shimojo, R. Nagaishi, H. Naganawa, T. Kimura,
“Thermochromism in uranyl thiocyanate complexes”,
Pacificchem 2010, 2010年12月16日, コンベンションセンター (ハワイ), 米国.

[3] 上田健揚, 佐々木隆之, 斉藤拓巳,
青柳登, 木村貴海, 舘幸男,
「Na型モンモリロナイトに対するEu(III)の
収着分配係数の測定と解釈」
日本原子力学会 2012春の年会, 2012年3月19日, 福井大学.

[4] 永石隆二, 熊谷友多, 青柳登, 山岸功
「放射性汚染水処理における放射線効果に関する研究」
日本原子力学会 2012春の年会, 2012年3月19日, 福井大学.

[5] R. Nagaishi, T. Kondoh, N. Aoyagi, M. Taguchi, J. Yang, Y. Yoshida,
“Pulse Radiolysis Studies of Mixed Ionic Liquids containing Thiocyanate Ion”
RENT2, 2012年2月29日, 東京大学.

[6] T. Saito, S. Lukman, N. Aoyagi, T. Kimura, S. Nagasaki,
“Complexation of Eu^{3+} with humic substances studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis”,
Goldschmidt 2011, August 18th, 2011, Prague, Czech Republic.

[7] R. N. Collins, N. Aoyagi, T. Saito, T. E. Payne, T. Kimura, T. D. Waite,
“A low temperature (77 K) time-resolved laser fluorescence spectroscopy study on the aqueous speciation of U(VI) in the presence of ferrihydrite and citrate”,
Migration 2011, September 20th, 2011, Beijing.

[その他]
ホームページ等
<http://nsed.jaea.go.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青柳 登 (AOYAGI NOBORU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員

研究者番号：80446400