

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561046

研究課題名(和文)有機ウラン骨格形成を利用したイオン液晶の合成

研究課題名(英文)Synthesis of Ionic Liquid Crystals Based on Organouranium Interaction

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・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究員

研究者番号：80446400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ウランと窒素ドナー配位子の錯生成を利用して、新たな光物性をもつイオン液体を合成した。出発物質である四ハロゲン化ウラン(UX₄)を固気反応によって合成した。四ハロゲン化物はUF₄(水色)、UCl₄(緑色)、UBr₄(深緑色)、UI₄(暗紫色)と顕著な発色を有する粉体として得られた。これを種々の有機溶媒やイオン液体に溶解し、液相内での光物性が未解明のU(IV)錯体の電子スペクトルをUV-Vis-NIR吸収分光と時間分解型レーザー誘起発光(TRLFS)によって得た。ウランがイオン液体相に取り込まれることで発光特性が有機溶媒とくらべて大きく異なることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Synthesis and photo-physical properties of uranium-containing ionic liquids based on the interaction among uranium-nitrogen donors are studied. The uranium tetrahalides (UX₄) were obtained by the reaction of uranium oxides with vapor CCl₄ and corresponding materials at the elevated temperature, affording colored powders such as light blue (UF₄), green (UCl₄), dark green (UBr₄), and dark purple (UI₄). The dissolution of these compounds in organic solvents or ionic liquids enables us to make in-depth understanding of luminescence of U(IV) complexes in solutions by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy and time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Remarkable differences of photo-properties were found in ionic liquids other than organic solvents.

研究分野：アクチノイドの光化学

キーワード：ウラン錯体 レーザー分光 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

劣化ウランの機能性物質としての利用に関する研究は、MOメモリ、レドックスフロー電池、メタロメソゲン液晶、超伝導体、CO₂固定化などの触媒があり、ウランはエネルギー利用以外にも実に幅広い用途が可能な金属元素であると言える。さらに、近年特に注目されているのが、多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)あるいは金属有機骨格(MOF: Metal Organic Framework)と呼ばれる物質群の創成と有機アクチノイド錯体(Organoactinides)の触媒としての利用である。これらは、独特の配位構造や配位空間の設計思想、あるいは合成反応における経路の開拓に基づき、ウラン化合物の新たな利用を提示している。しかしながら、ウラン化合物でなければ見られない物性や現象というものには依然として少なく、エネルギー利用を上回る需要が生まれるようなものは創出されていない。生産量では劣化ウランの方が濃縮ウランよりも圧倒的に多いために、相対的に安価であるこの物質の利用法を考えることは有意義であるにもかかわらず、研究例が少ない。より一層の基礎研究の発展が新たな平和的かつ建設的利用への需要を生み出すであろう。

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。

研究代表者は、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_nmim]₃[UO₂(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。特筆すべきは、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。こうした錯体の対称性を分析する手法として、研究代表者は10年にわたり時間分解型レーザー蛍光分光法(TRLFS)に注目してきた。

連携研究者と共同で、近年これを発展させて試料から発せられる化学種の発光スペクトルと発光寿命を因子分析することで化学種の定量に関する恣意性を排除した分析手法を構築した。こうした取り組みがこの結果にも反映されている。

2. 研究の目的

「有機アクチノイド骨格に基づくイオン液体・液晶の形成」について研究する。研究の柱はウランを中心金属とした有機合成および錯体合成である。大気雰囲気安定なウランの代表的酸化状態には4価と6価が代表的であるが、価数によって配位構造は大きく異なり、錯体の呈色も全く違う。この性質に着目し、4価のウラン錯体で高配位数に基づく3次元的錯体生成を利用して、発光スペクトル特性と液性の相関について研究する。一連の新規アクチノイド化合物を創製し、あらたなアクチノイド光化学を開拓する。

さらに、重金属元素に特有の凝集形態の変化に基づく発光特性を研究するために、擬1次元的金(I)錯体を合成し、この分光特性をTRLFSにより分析する。光励起状態における構造の変化は単結晶X線回折や放射光XASで分析し、重金属の光励起に伴う構造変化を観測する。これによって電子状態と構造の関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

酸化ウラン(U₃O₈)をアルゴン雰囲気下で四塩化炭素(CCl₄)と反応させ(420℃, 2時間)行い、黒緑色のUCl₄粉末を得た後、減圧下で昇華精製(542℃, 6時間)により、濃緑色結晶のUCl₄を単離した。結晶粉末はXRD測定によってピーク帰属し、結晶相を同定した。同様に他の四ハロゲン化ウラン(UX₄)も合成した。得られたUX₄を[C_nmim][SCN](1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナト)に溶解し、UV-Vis-NIRスペクトルを測定した。分光特性の比較のためにテトラヒドロフラン(THF)、1,4-ジオキサンといった有機溶媒についても同様の試験を行なった。これらの溶媒中における時間分解蛍光スペクトルを取得した。

重金属錯体の光との相互作用を研究するために、金原子間の引力的相互作用をもたらす金(I)含有イオン液体[C_nmim][Au(SCN)₂](n=1, 2, 4, 6)を合成し、光物性を調べた。n=1の単結晶構造とn=2, 4, 6の液相中における構造をX線構造解析と放射光XASによって比較した。紫外光照射に伴う構造変化もこれらの方法によって分析した。また、低温における時間分解リン光スペクトルを取得した。

TRLFS(時間分解型レーザー誘起蛍光分光法)測定用にはセプタムキャップしたリン光セルを用いた。励起光には増幅再生アンプ付きチタンサファイアレーザー(Tsunami-Spitfire, スペクトラ・フィジックス製)からの基本波をTOPAS™ Prime(自動

波長可変オプティカルパラメトリックアンブ)に変換し, NirUVis によって不要な波長成分を除去し, 波長 394 nm, パルス幅 130 fs, 繰り返し数 1 kHz, パワー約 10 mW の光源を得た. 発光寿命・発光スペクトルの計測は Andor Technology 製 Czerny-Turner 分光器-ICCD システム(Shamrock RS303i) を用いた.

4. 研究成果

UV-Vis-NIR 吸収スペクトルは, 鋭い $5f \rightarrow 5f$ 遷移がジオキサン中で $6,000\text{--}10,000 \text{ cm}^{-1}$ に, $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ 遷移が $16,000\text{--}37,000 \text{ cm}^{-1}$ に観測された. これらのスペクトル項は, 既往の研究との比較で帰属が可能である. 前者の $5f \rightarrow 5f$ 遷移はイオン液体中では, より高エネルギー側にまで見られた. 有機溶媒中とイオン液体中では化学組成が異なる ($\text{UX}_4(\text{diox})_2$ と $\text{U}(\text{NCS})_8^{4-}$ と推定している)結果, 配位数もそれぞれ 6 および 8 をもつと考えられ, この状況下で特にイオン液体中では配位子の影響により空間的に軌道が広がっていると考えられる.

TRLFS のスペクトルは, 同一試料からであっても, 励起パルスからの遅延時間により変化することがわかる. これはナノ秒オーダーの発光寿命の 4 価錯体と数百マイクロ秒オーダーの 6 価錯体が混在することによる. 4 価ウラン錯体の発光寿命はジオキサン中で 12.8 ns, イオン液体中では 18.6 ns となり, 1.5 倍程度長くなっていることから, 発光準位と基底状態のエネルギー準位における差の増大が示唆される.

一方, 金(I)チオシアナト錯体の固体および液体中における配位構造を決定した. 結晶中では Au-Au が擬 1 次元的に配列することがわかった. この超分子錯体と光励起状態における励起錯体の配位構造を単結晶構造解析および放射光 XAS によって解析した. 基底状態と光励起状態における Au-S および Au-Au の結合距離を比較した. 紫外光の照射に伴って, 励起錯体の相互作用は強まり, Au-Au 間の距離が縮まった. 1 次元鎖からはブロードな発光スペクトルが観測された. 時間分解発光スペクトルは凝集形態のことなるオリゴマーの存在を示した. さらに EXAFS は光刺激によって Au-S の距離が変化することを示した. 光励起錯体の歪みは液体中では有意に観測されなかった. これは錯体のフレキシブルな構造が原因であると思われる. 結果として, 擬 1 次元構造をもつ錯体は, 光励起によって超分子ネットワークの結合距離を制御できることがわかった.

以上により, 配位子と金属の骨格・結合に基づくイオン液体相の形成を行い, 低酸化数のウランや金の錯体・化合物についてあらたな光物性を開拓することができた.

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 10 件)

Noboru Aoyagi, Yusuke Shinha, Atsushi-Ikeda Ohno, Yoshinori Haga, Kojiro Shimojo, Neil R. Brooks, Akira Izuoka, Hirochika Naganawa, Takaumi Kimura, Koen Binnemans,

“Photophysical property of catenabis(thiocyanato)aurate(I) complexes in ionic liquids”

Crystal Growth & Design, 査読有, 15, **2015**, 1422-1429.

DOI: 10.1021/cg501792m

Noboru Aoyagi, Masayuki Watanabe, Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Takaumi Kimura, “Optical properties of tetravalent uranium complexes in non-aqueous media”

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 査読有, 303, **2015**, 1095-1098.

DOI: 10.1007/s10967-014-3616-x

青柳 登, 齊藤 拓巳, 木村 貴海, 「レーザー分光を用いたアクチノイドの状態分析」

ぶんせき, 査読無, 9, **2013**, 536-54

N. Aoyagi, T. Toraiishi, S. Nagasaki, S. Tanaka,

“Luminescence and potentiometric studies of the complexation of europium(III) by picolinate in aqueous solution”

Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling, 1, 査読有, **2012**, 146-155.

DOI: 10.1016/j.jcis.2012.01.060

・ その他共著 6 報

[学会発表](計 13 件)

N. Aoyagi, M. Watanabe, T. Kimura, A. Kirishima, N. Sato,

“Synthesis and laser spectroscopy of uranium(IV, VI) complexes in ionic liquids”

2nd International workshop on Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy 2014 (ATAS 2014).

3rd – 7th Nov. 2014, Dresden (Germany).

青柳 登, 渡邊 雅之, 木村 貴海, 桐島 陽, 佐藤 修彰,

「ウラン化合物を含有するイオン液体の合成と分光特性」

第 58 回放射化学討論会

2014 年 9 月 11 日～13 日, 名古屋.

N. Aoyagi, M. Watanabe, A. Kirishima, N. Sato, T. Kimura,

“Spectroscopic study on tetravalent uranium compounds in non-aqueous solutions”

日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋.

N. Aoyagi, K. Shimojo, M. Watanabe, N. R

Brooks, K. Binnemans, T. Kimura,
“Chromic materials based on uranium
materials”

Plutonium Futures 2012, 15th-20th Jul. 2012,
Cambridge (UK).

青柳 登, 榛葉 祐介, 池田 篤史, 芳
賀 芳範, 下条 晃司郎, 渡邊 雅之,
N. R. Brooks, 泉岡 明, 長縄 弘親,
K. Binnemans, 木村 貴海,

「金(I)-チオシアン錯体のカートネーシ
ョンと励起多量体」

第24回配位化合物の光化学討論会 2012
年8月6日～8日, 生産研, 駒場.

- ・ その他共著 8 報

〔図書〕(計1件)

N. Aoyagi, T. Saito

Edited by J. Lawrence and D. G. Waugh,
Chapter 26“Luminescence spectroscopy of
f-block metal complexes at solid-water
interfaces”, *Laser Surface Engineering:
Processes and Applications*
Woodhead Publishing, Ltd. 2015.

〔産業財産権〕

取得状況 (計1件)

名称: 金() 錯塩とその製造方法および溶
媒の識別方法ならびに発光性液体

発明者: 青柳登, 下条晃司郎, 長縄弘親

権利者: 独立行政法人日本原子力研究開発機
構

番号: 特許第 5522352 号

出願年月日: 2009/05/13

取得年月日: 2014/04/18

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://nsec.jaea.go.jp/Radiochem/Welcome.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
子力科学研究部門 原子力基礎工学研究
センター・研究員

研究者番号: 80446400