

新規低原子価ウラン錯体の光化学的性質の解明

研究代表者名

金沢大学・理工研究域・中井英隆

研究分担者名

金沢大学・理工研究域・磯辺清

東北大学・金属材料研究所・山村朝雄、佐藤伊佐務

1. はじめに

アクチノイド元素の化学は、「The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements」シリーズ（2006年出版、全5巻）としてまとめられているが、この分野の「錯体化学」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されている。本研究の目的は、吸光係数の高い縮合多環式芳香族基で化学修飾した「集光配位子」を用いて、新規な発光性低原子価ウラン錯体を創製することである。すなわち、*5f*軌道由来の発光を集光配位子によって制御することを目指している。本年度は、ウランの模擬物質となるランタニド（*4f*軌道を有する）を用いた強発光性のテリビウム錯体の合成に成功し、その光機能を解明することができた。さらに、電解合成法で調整した塩化ウラン（U(III)Cl₃）が、低原子価ウラン錯体の出発原料として有用であることを明らかにした。

2. 研究経過

ヨウ化テリビウム（Tb(III)I₃）と独自に開発したフェニルカルbazリル基を導入した集光配位子 Cp^{PhCar}（ η^5 -C₅Me₄CH₂C₁₈H₁₂N）のカリウム塩とをテトラヒドロフラン（THF）中、室温で12時間攪拌することにより、目的とするテルビウム錯体[Tb(Cp^{PhCar})₂(THF)]（**1**）を白色粉末として収率83%で得た。得られた白色粉末をジエチルエーテルより再結晶し、単結晶X線構造解析に適した結晶を得た。また、結晶をTHFに溶解し、吸収および発光スペクトルを測定した。塩化ウラン（UCl₃）は、山村、白崎らが最近開発した簡便な電解合成法によって調整した。

3. 研究成果

図には、新規に合成したテリビウム錯体**1**の分子構造およびそのX線構造解析の結果を示した。テリビウム周りの配位環境は、集光配位子が二つとヨウ素およびTHFの酸素原子が配位した8配位の歪んだ擬四面体構造であることがわかった。元素分析の結果は、計算値（C₆₀H₆₀IN₂OTb: C, 64.87; H, 5.44; N, 2.52）と実測値（C, 64.69; H, 5.72; N, 2.66）が一致した。吸収スペクトルからは、296, 331, 345 nmに導入した集光配位子の¹ π - π^* 遷移に基づく吸収が観測できた。それぞれ波長におけるモル吸光係数は、 4.56×10^4 , 0.88×10^4 , 0.84×10^4 M⁻¹ cm⁻¹であった。これらの吸収帯を励起すると、Tb(III)の⁵D₄→⁷F_J（*J* = 6-3）遷移に由来する特徴的な緑色の*f-f*発光が観察された。驚くべきことに、その発光量子収率は0.62であった。すなわち、集光配位子からテリビウム金属中心への効率の良いエネルギー移動が達成されている。一方、電解合成法で調整した塩化ウラン（U(III)Cl₃）と集光部位を導入していない配位子 Cp*（ η^5 -C₅Me₅）との反応により、既知錯体[U(Cp*)₂Cl(THF)]（**2**）の合成を試みた。元素分析、単結晶X線構造解析の結果より、前述のテルビウム錯体**1**と類似の配位構造を有する低原子価ウラン錯体**2**が合成できていることを確認した。これまで知られている方法では、錯体**2**を得るためには4価ウランを原料として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。

4. まとめ

平成21年度の共同研究を通して、低原子価発光性ウラン錯体の創製に向けた、「集光配位子の機能」および「出発原料の反応性」に関する重要な知見を得ることができた。

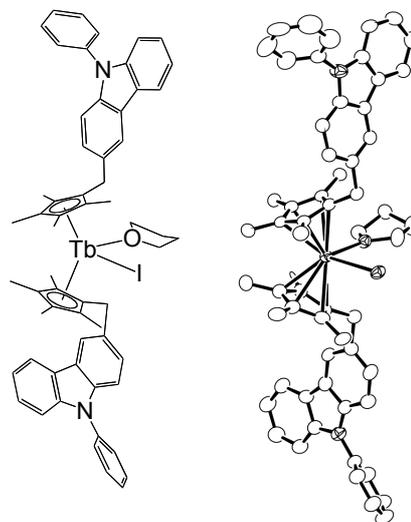


図 集光配位子を有するテリビウム錯体**1**の分子構造とそのORTEP図。