

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Redox Behavior of Uranyl(VI) Complexes with Redox-Active/Inactive Ligands
著者(和文)	竹山知志
Author(English)	Tomoyuki Takeyama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12346号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鷹尾 康一郎,村橋 哲郎,塚原 剛彦,原田 琢也,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12346号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文の要約

論文題目：“Redox Behavior of Uranyl(VI) Complexes with Redox-Active/Inactive Ligands”

原子力発電に利用する核燃料の製造や使用済み核燃料の再処理プロセスにおいて、ウランの錯体化学と酸化還元反応は、重要な役割を担っている。遷移金属錯体では、錯体の酸化還元反応は中心金属でのみ起こるのではなく、配位子も酸化還元に関与しうる。そのため金属錯体の酸化還元反応を単に中心金属の酸化数変化として理解することは必ずしも適切ではなく、錯体全体の反応として捉える必要がある。しかしながらウラン錯体の酸化還元反応では、未だに中心金属の酸化数変化のみに注目しているのが現状である。本論文では、実験的手法と計算化学的手法を組み合わせ、ウラニル(VI)錯体の酸化還元反応を錯体全体の反応として理解することを目的として、配位子の分子設計、ウラニル(VI)錯体の合成とキャラクタリゼーション、電気化学および分光電気化学的手法を用いた酸化還元挙動の解明、および新規反応性の創出を行った。その結果、ウラニル(VI)錯体は「ウラン上で酸化還元が起こり得る錯体」と「配位子上で酸化還元が起こり得る錯体」に大別でき、これら両方の酸化還元挙動を包括的に調査することで、ウラニル(VI)錯体の酸化還元中心を決定する要因を明らかにした。また、配位子に適切な置換基を導入することで、錯体の酸化還元中心をコントロール可能であることを見出した。さらに、配位子上で起こる酸化還元反応に基づく新たな物質変換系の構築にも至り、ウラニル(VI)錯体の酸化還元反応の新たな側面を切り拓いた。本論文は全7章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

Chapter 1. General Introduction

本研究の背景として、まず初めに原子力システムにおけるウランの役割と核燃料サイクルにおけるウランの錯体化学および酸化還元反応の重要性に触れた。その後、これまでに行われてきたウラン錯体の酸化還元反応に関する研究について概説し、現状のウラン錯体の酸化還元反応に関する研究では、中心金属であるウランの酸化数変化のみがもっぱら扱われる傾向にあることを指摘した。一方遷移金属錯体の場合は、酸化還元反応が中心金属でのみ起こるわけではなく、酸化還元反応に関与しうる配位子(レドックスアクティブ配位子)の存在が認知されており、ウランをはじめとしたアクチノイド錯体においても酸化還元反応を錯体全体の反応として捉えることの重要性について言及した。アクチノイド以外の金属元素では、レドックスアクティブ配位子を有する金属錯体が数多く報告されている一方、ウラン錯体では報告例が極めて限られていることを踏まえ、ウラン錯体の酸化還元反応の捉え方を早急かつ抜本的に変革する必要があることを指摘した。これらの現状を打破すべく、本研究では中心金属上で酸化還元が起こるウラニル(VI)錯体と、配位子上で酸化還元が起こるウラニル(VI)錯体の両方の酸化還元挙動を包括的に調査することで、何がウラニル(VI)錯体の酸化還元中心を決定する要因であるのかを解明することを目的とした。また、配位子上で起こる酸化還元反応を利用したウラニル(VI)錯体の新たな反応性の創出についても検討することとした。

Chapter 2. Effect of Uranyl(VI)-Heteroatom Bonds on Thermodynamic Stability

研究の主目的であるウラニル(VI)錯体の酸化還元挙動の解明に取り組むためには、酸化還元に耐えうる安定なウラニル(VI)錯体を設計することが重要である。本章では、共通した配位子骨格系において窒素(N)、酸素(O)、硫黄(S)によるウラニル(VI)イオンへの配位結合の強さを評価することにより、上記要求を満たす配位子設計指針の獲得を目的とした。まず、 N_3O_2^- , N_2O_3^- , $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_1$ -5座ビス(フェノラト)シッフ塩基配位子(saldien- X^{2-} , N=O, NH, S)が、ウラニル(VI)イオンのエクアトリアル平面に結合した錯体 $\text{UO}_2(\text{saldien-X})$

の合成と同定を行った。単結晶 X 線構造解析により一連の錯体の分子構造を明らかにし、得られた結合長から類似の配位環境下で形成される各 U-X 結合の強さを見積もった。その結果、結合距離は $U-O \approx U-NH > U-S$ となり、特に U-O と U-NH 間で有意な差が見られないことが分かった。一方、各錯体の安定度定数の観点から検討した結果、 $U-NH > U-O > U-S$ の順に減少することが明らかになった。熱力学的安定性におけるこの序列は、Pearson の HSAB 則から予想されるもの($U-O > U-NH > U-S$)とは異なっており、塩基性の寄与が錯形成においてより支配的であることを示している。よって、今回検討した 3 種の配位子のうち、 N_3O_2 -5 座ビス(フェノラト)シッフ塩基である *saldien*- NH^2 -系配位子が安定なウラニル(VI)錯体の形成に最適であると結論づけた。

Chapter 3. Substituents Effect on Redox Behavior of Uranyl(VI) Complexes with Redox-Inactive Ligands

本章では、配位子に導入する置換基がウラニル(VI)錯体の酸化還元挙動に及ぼす影響について理解することを目的とした。第 2 章で得られた知見に基づいて *saldien*- NH^2 -系配位子(以下単に *saldien*²⁻と表記)を採用し、そのフェノレート部位に様々な置換基(R_1 , R_2)を導入したウラニル(VI)錯体 $UO_2(R_1, R_2-Me\textit{saldien})$ を計 9 種類合成および同定し、その分子構造を明らかにした。電気化学および分光電気化学測定により酸化還元挙動を調べたところ、全てのウラニル(VI)錯体は準可逆な 1 電子還元を経て対応するウラニル(V)錯体を生成することが分かった。また、これらの系におけるウラニル(V/VI)の酸化還元電位は、配位子に導入した置換基の性質に大きく依存し、電子供与性置換基の導入により負側に、電子求引性置換基の導入により正側にそれぞれシフトすることが明らかになった。よって配位子への置換基の導入により、ウラニル(V/VI)の酸化還元電位をコントロールできることが分かった。一方、今回検討した限りは、如何なる置換基(R_1 , R_2)を導入した場合においても、 $R_1, R_2-Me\textit{saldien}^{2-}$ 配位子はレドックスアクティブにはならないことが明らかになった。

Chapter 4. Redox Behavior of Uranyl(VI) Complexes with Redox-Active Ligands

本章では、レドックスアクティブ配位子骨格としてよく知られている「 α -ジイミン」、「オルトフェニレンジイミン」、「2,6-ジイミノピリジン」部位をそれぞれ導入したウラニル(VI)錯体の合成と同定を行った。得られた 3 つの錯体の酸化還元挙動を調査したところ $-0.79 \sim -2.02$ V (vs. $Fe^{0/+}$) の範囲内に 2 つの 1 電子還元過程が観測され、それぞれ 1 電子還元体および 2 電子還元体を生成することが分かった。分光光学と量子化学計算を組み合わせることで、これら 2 つの 1 電子還元過程がいずれも配位子側のみで起こり、ウランの酸化数は常に +VI 価に保たれることを明らかにした。当初の期待通り、配位子がレドックスアクティブとなるウラニル(VI)錯体の合成に成功したため、これらの酸化還元挙動を類似の配位子を有する他の金属イオンの錯体や、ウラン上で酸化還元反応が起こる既知のウラニル(VI)錯体と比較した。その結果、一部例外は見られるものの、主としてウランの 5f 軌道と配位子の π^* 軌道のどちらが LUMO を構成するかを理解することで当該ウラニル(VI)錯体の酸化還元中心位置を予測できることが分かった。

Chapter 5. Control of Redox Center of Uranyl(VI) Complexes with Redox-active Ligands

本章では、レドックスアクティブ配位子を有するウラニル(VI)錯体の酸化還元中心を、配位子に置換基を導入することによって制御することを目指した。2,6-ジイミノピリジン部位は、酸化還元中心として機能するピリジリイミノ基を 2 つ持つため、単一の配位子内に 2 つの酸化還元活性サイトを有する。ここでは、2,6-ジイミノピリジン部位を有するビス(オルトイミノフェノラト)ピリジン配位子のフェノレート部位に様々な置換基を導入したウラニル(VI)錯体を合成・同定した。得られた錯体の酸化還元挙動を調査したところ、錯体の 1 電子還元反応は常に配位子上で起こり、配位子がアニオンラジカル種になること

が分かった。また、多くの錯体でアニオンラジカルの不対電子は、配位子全体に分布し非局在化していた。一方で、配位子両端のフェノレート部位のうち片方に電子供与性、もう一方に電子求引性の置換基をそれぞれ導入した非対称ビス(オルトイミノフェノラト)ピリジン配位子を持つウラニル(VI)錯体の場合、ラジカルの不対電子は電子求引性の置換基を有する配位子側に局在化した。このように、フェノレート部位に導入する置換基の電子的効果により、配位子上に存在するラジカルの不対電子の分布度合いを制御することに成功した。

Chapter 6. Ligand-Centered Aerobic Oxidation of Uranyl(VI) Complexes with Redox-Active Ligands

本章では、レドックスアクティブ配位子を有するウラニル(VI)錯体を利用した新規反応性の創出を目指した。ここでは、ビス(オルトアミノメチルフェノラト)ピリジン配位子に注目し、この配位子を有するウラニル(VI)錯体の合成および同定を行った。この錯体の溶液を室温下大気中で静置したところ、配位子の2つのアミノメチル部位が定量的にイミノ基に酸化されることを見出した。この酸化反応の酸素分圧依存性から、大気中の酸素が酸化剤であることが分かった。反応速度論解析や量子化学計算を組み合わせ、詳細な反応メカニズムについて検討したところ、アミノメチル基の N-H 結合の酸素分子による活性化が反応の律速段階であることが明らかになった。この結果はウラニル(VI)錯体においてレドックスアクティブ配位子を巧みに利用することで、温和な条件下で物質変換を達成した初めての例であり、ウランを用いた分子触媒の創成に新たな設計指針を提案した。

Chapter 7. Conclusion

各章によって得られた結果を総括し、本論文の結論とした。