

令和 6 年 9 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02663

研究課題名(和文)原子力化学基盤強化のための新たなウラン酸化還元挙動に対する電子構造論的アプローチ

研究課題名(英文)Electronic Structural Approach to Novel Redox Behavior of Uranium to Explore Chemical Aspects of Nuclear Energy Systems

研究代表者

鷹尾 康一郎 (Takao, Koichiro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：00431990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：ウランの酸化還元挙動は原子力化学における重要な共通基盤である。近年配位子自体が酸化還元活性を示す金属錯体が報告されていることから、ウランの酸化還元反応を単なる中心金属の価数変化という古典的概念のみで説明することはもはや限界であり、分子構造と電子状態の相関を扱った電子構造論の導入による詳細な理解を深めることが重要である。本研究では、配位子デザイン、錯体合成・構造解析・電気化学測定などの実験と量子化学計算による理論的解析を融合することにより、レドックスアクティブ配位子を持つウラン錯体の酸化還元挙動を電子構造論に基づいて明らかにし、錯体構造中の酸化還元活性部位の決定要因を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、使用済み核燃料や放射性廃棄物の処理・処分および福島原発事故復旧といった原子力化学における重要な共通基盤であるウランの酸化還元挙動の新たな局面を切り拓くものであり、提案時に目的とした原子力化学における学術基盤強化に大きく貢献するものである。また、学術面だけに留まらず、レドックスアクティブ配位子に誘起されるウラン錯体の新規反応性開拓など更なる機能創出など劣化ウランの有効活用および資源化のための重要な技術基盤の構築にもつながる重要な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Redox behavior of uranium is one of essential fundamentals in nuclear chemistry. Recently, metal complexes in which ligand itself exhibits redox activity have been reported, implying that describing redox reactions of U complexes solely by a change in the valence of the center metal is no longer appropriate. Therefore, it is important to deepen our detailed understanding by introducing electronic structure theory, which deals with correlation between molecular structure and electronic state of a complex of interest. In this study, we have clarified redox behavior of several U complexes bearing redox-active ligands as well as determining factors of redox active sites in these molecular structures by combining experimental approach (e.g., molecular design of ligands, synthesis and characterization of U complexes, and electrochemical measurements) with theoretical analysis using quantum chemical calculations.

研究分野：アクチノイド錯体化学

キーワード：錯体化学 ウラン 酸化還元反応 ノンイノセント配位子 電子構造論

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ウランをはじめとしたアクチノイド元素は3価から6価(Puの場合7価もあり)までの多様な酸化数を取る。このため、原子力分野における上記諸課題解決の共通基盤のひとつとしてアクチノイド酸化還元挙動および各酸化数における化学的性質の理解が必須である。使用済み核燃料の硝酸への酸化溶解、アクチノイド価数調整に基づくウラン/プルトニウム相互分離の達成、地層中還元雰囲気など様々な酸素分圧条件下でのアクチノイド錯形成および環境中移行挙動把握、更に福島原発事故で発生した燃料デブリの性状把握・挙動解明・処分方針検討などの基礎としてアクチノイド酸化還元挙動は重要な役割を担う。特にウランは最も主要かつ最大量となる核燃料物質であるため、原子力化学共通基盤形成・強化におけるウラン酸化還元挙動の解明および深化はとりわけ重要である。

ウランを含む金属錯体の酸化還元反応は、中心金属イオン(M^{n+})上で起こり、 M^{n+} に結合した配位子は錯体の酸化還元には直接は関与しないと従来考えられてきた。ところが近年、Ir, Rh, Fe, Re, Zr, Cu, Ni, Coなどの遷移金属錯体で、 M^{n+} に加えて配位子も酸化還元挙動を示す例が多数報告されている。このような酸化還元活性な配位子は、総じてレドックスアクティブ(またはノンイノセント)配位子と呼ばれる。 M^{n+} だけでなく配位子の電子移動反応や化学結合形成への積極的な関与、配位子の酸化還元に誘起される M^{n+} 反応活性のON/OFFスイッチなど新たな反応性および反応場の開拓が広く期待されており、またガラクトースオキシダーゼやシトクロムP450など重要な生体酵素反応においてもレドックスアクティブ配位子が重要な役割を担うことから、新規金属錯体触媒開発や生化学反応解明などの方面で近年活発に研究が進められている。一方ウランについては、我々がウラン(VI) (ウラニル, $U^{VI}O_2^{2+}$)錯体 $U^{VI}O_2(gha)DMSO$ に含まれる gha^{2-} がレドックスアクティブ配位子となることを2014年に初めて見出した(*Inorg. Chem.* 2014, 53, 5772-5780)ものの、その後2019年の時点までに英米の研究グループから計3例($U^{VI}O_2^{2+}$ が2例, U^{4+} が1例)が報告されたのみに留まる。

2. 研究の目的

研究背景で述べた通り、金属錯体の酸化還元挙動を単純に中心 M^{n+} 上での電子授受のみで説明することはもはや限界であり、対象とする金属錯体全体の分子構造と電子状態の相関を扱う電子構造論によってその金属錯体の酸化還元挙動の正確な理解が初めて可能となる。実例がある以上ウラン錯体についてもこれは当てはまり、単に中心Uの価数が変化するという古典的な既存概念を超えて、電子構造論に基づいたウラン酸化還元挙動に対する真の理解を与えることが必要である。その核心となる目下の学術的「問い」は、ウラン錯体構造中のレドックスアクティブサイトの位置を決定するのは一体何であるのかという点である。以上に基づき、本研究ではレドックスアクティブ配位子を有するウラン錯体の合成とその酸化還元挙動の解明を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、レドックスアクティブ配位子を有するウラン錯体の酸化還元電位や各状態の吸収スペクトルなどを酸化還元挙動に関する基礎データとして実験的に取得し、密度汎関数法(DFT)による量子化学計算を用いた電子構造論に基づく理論的解析を実験事実と組み合わせることにより、ウラン錯体構造中の酸化還元活性部位の決定要因を明らかにすることを試みた。本研究で取り組んだ検討項目を以下に示す。

レドックスアクティブ配位子のデザイン

レドックスアクティブ配位子を有するウラン錯体の酸化還元挙動解明

配位子およびウラン錯体に対するDFT計算による電子構造論的解析

4. 研究成果

「レドックスアクティブ配位子のデザイン」に資する文献調査により、ウラン(VI)錯体においてレドックスアクティブとなり得る候補配位子の設計および合成経路の探索および候補となる配位子の合成を行った。その結果、分子全体にわたる共役系のために平面性の高い5座配位子である両端にフェノレート基を導入した2,6-ジイミノピリジル配位子を収率良く合成することに成功した。また、上記配位子のウラン(VI)錯体の合成およびキャラクタリゼーションを行うことに成功した。得られたウラン(VI)錯体の酸化還元挙動についても検討を行い、酸化還元電位や還元種の電子状態を反映した吸収スペクトルを取得した。加えて、実験で検討した各種ウラン(VI)錯体について密度汎関数法を用いた量子化学計算により構造最適化および電子状態評価を行った。計算結果として得られた分子軌道エネルギー準位および分子軌道分布に基づき、検討したウラン錯体における酸化還元活性部位の特定に至った。

上記検討結果を踏まえ、レドックスアクティブ配位子となりうる候補配位子骨格に各種官能基を導入し、それを配位したウラン(VI)錯体の合成を行った。得られた配位子および錯体につい

ては、NMR, IR, UV-vis, 元素分析等各種分析手法を用いて同定し、さらにウラン(VI)錯体については単結晶 X 線回折により分子構造を解析するとともにサイクリックボルタンメトリー法を用いてその酸化還元挙動を明らかにした。その結果、配位子骨格への電子求引性もしくは電子供与性官能基の導入により、錯体の酸化還元電位が大きく変化すること、またその変化はハメット則に概ね従うことを確認した。また、密度汎関数法を用いた量子化学計算による錯体構造の最適化および電子状態評価を行い、分子構造の再現性と分子軌道分布から実験結果および考察の妥当性を確認した。

レドックスアクティブ配位子内の酸化還元活性部位のより精緻な制御を目指し、電子求引性もしくは電子供与性の各種置換基を非対称に導入した配位子の開発並びにそれらを配位した各種ウラン(VI)錯体の合成およびキャラクタリゼーションを行った。得られた配位子およびウラン(VI)錯体についてはNMR, IR, UV-vis, 元素分析等各種分析手法を用いて同定し、特にウラン(VI)錯体については単結晶 X 線回折により分子構造を解析すると共にサイクリックボルタンメトリー法および分光電気化学測定法を用いてその酸化還元挙動を明らかにした。加えて、密度汎関数法を用いた量子化学計算による錯体構造の最適化および電子状態評価を行うことにより、ウラン錯体構造中における分子軌道分布および不対電子の所在を理論的に検証した。その結果、配位子骨格に導入した置換基の電子的性質により単一のウラン(VI)に配位したレドックスアクティブ配位子が混合原子価状態となること、また不対電子を配位子内の特定の部位に偏らせることが可能であることを実験・理論の両面から明らかにした

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takeyama Tomoyuki, Tsushima Satoru, Takao Koichiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Utility of redox-active ligands for reversible multi-electron transfer in uranyl(VI) complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 4028 ~ 4044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3QI00189J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Takeyama Tomoyuki, Tsushima Satoru, Gericke Robert, Kaden Peter, Maerz Juliane, Takao Koichiro	4. 巻 29
2. 論文標題 Fate of Oxidation States at Actinide Centers in Redox Active Ligand Systems Governed by Energy Levels of 5f Orbitals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202302702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202302702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Takao Koichiro, Ouchi Kazuki, Komatsu Atsushi, Kitatsuji Yoshihiro, Watanabe Masayuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Securing Reversibility of UVO ₂ ⁺ /UVIO ₂₂ ⁺ Redox Equilibrium in [emim]Tf ₂ N Based Liquid Electrolytes towards Uranium Redox Flow Battery	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202300787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202300787	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeyama Tomoyuki, Takao Koichiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Effects of coordinating heteroatoms on molecular structure, thermodynamic stability and redox behavior of uranyl(VI) complexes with pentadentate Schiff-base ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24260 ~ 24268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra04639c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Mizumachi Takumi, Sato Minami, Kaneko Masashi, Takeyama Tomoyuki, Tsushima Satoru, Takao Koichiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Fully Chelating N3O2-Pentadentate Planar Ligands Designed for the Strongest and Selective Capture of Uranium from Seawater	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6175 ~ 6181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takeyama Tomoyuki, Iwatsuki Satoshi, Tsushima Satoru, Takao Koichiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis and characterization of a uranyl(VI) complex with 2,6-pyridine-bis(methylaminophenolato) and its ligand-centred aerobic oxidation mechanism to a diimino derivative	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 6576 ~ 6586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt00325b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takeyama Tomoyuki, Tsushima Satoru, Takao Koichiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Effects of Substituents on the Molecular Structure and Redox Behavior of Uranyl(V/VI) Complexes with N3O2-Donating Schiff Base Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11435 ~ 11449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01449	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takao Koichiro, Ikeda Yasuhisa	4. 巻 2020
2. 論文標題 Coordination Chemistry of Actinide Nitrates with Cyclic Amide Derivatives for the Development of the Nuclear Fuel Materials Selective Precipitation (NUMAP) Reprocessing Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3443 ~ 3459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazama Hiroyuki, Takao Koichiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Molecular Design of Double-headed 2-Pyrrolidone Derivatives for Separation/Co-precipitation of UO ₂ ²⁺ from/with Tetravalent Actinides towards Nuclear Fuel Recycling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1201 ~ 1205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200457	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Takao, K.; Mizumachi, T.; Sato, M.; Kaneko, M.; Takeyama, T.; Tsushima, S.
2. 発表標題 Molecular Design of Pentadentate Planar Ligand and Its Coordination with UO ₂ ²⁺ towards Uranium Recovery from Seawater
3. 学会等名 ATAS-AnXAS Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeyama, T.; Tsushima, T.; Takao, K.
2. 発表標題 Effects of Substituents on the Molecular Structure and Redox Behavior of Uranyl(V/VI) Complexes with N3O2-Donating Schiff Base Ligands
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹山知志, 津島悟, 鷹尾康一郎
2. 発表標題 Experimental and Theoretical Investigation of Singly and Doubly Reduced Uranyl(VI) Complexes with Redox-active Ligands
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeyama, T.; Tsushima, S.; Takao, K.
2. 発表標題 Aerobic Oxidation of Pyridine-2,6-diamine-o-phenolate Coordinating to Uranyl(VI) Ion
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹山知志, 津島悟, 鷹尾康一朗
2. 発表標題 N302-, N203-, N202S1-型平面5座シッフ塩基配位子とウラニル(VI)イオンの錯形成挙動におけるHSAB則の検証
3. 学会等名 日本原子力学会2022年春の年会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 竹山知志, 津島悟, 鷹尾康一朗
2. 発表標題 Redox Center of Symmetric and Asymmetric Complexes of Uranyl(VI) with Pentadentate Pyridine-2,6-diimino-bis(o-phenolate) Ligands
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>2-1. ウラン錯体化学の深化：余剰ウランの資源化および有効活用法開拓 http://www.zc.iir.titech.ac.jp/~ktakao/research/research.html</p> <p>1-3. ウラン錯体化学の深化：余剰ウランの資源化および有効活用法開拓 http://www.zc.iir.titech.ac.jp/~ktakao/research/research.html</p> <p>研究内容：1-3. ウラン錯体化学の深化：余剰ウランの資源化および有効活用法開拓 http://www.lane.iir.titech.ac.jp/~ktakao/research/research.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	津島 悟 (Tsushima Satoru) (80312990)	東京工業大学・科学技術創成研究院・特任准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf		