

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420908

研究課題名(和文) +5価ウランの化学的性質解明のための酸化状態安定化法の開発

研究課題名(英文) Development of the method for stabilization of uranium with the +5 oxidation state for elucidation of chemical properties

研究代表者

吉村 崇 (Yoshimura, Takashi)

大阪大学・ラジオアイソトープ総合センター・教授

研究者番号：90323336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：シッフ塩基配位子が配位した8配位構造をもつ+4価および+5価のウラン錯体について、2つの異性体を合成し、構造を同定した。+5価錯体は、固体状態で空気中で安定であることを確認した。2つの異性体のうち、+4価錯体では4方逆プリズム構造のほうが安定であったが、+5価ウラン錯体では12面体構造のほうが安定であることが分かった。従って、+4価および+5価ウラン錯体において、同形構造であるが安定な異性体構造が異なることが判明した。複核ウラン(IV)錯体を合成し、その酸化還元挙動と構造変化の関係を明らかにした。さらに、3核ウラン(VI)錯体を合成し、プロトン交換反応について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The eight-coordinate uranium complexes with +4 or +5 oxidation state including two geometrical isomers were synthesized and structurally characterized. Both two geometrical isomers of U(V) were stable in air. It was found that the square-antiprism geometry was more stable than the dodecahedral structure in the U(IV) complexes. On the other hand, the dodecahedral structure was more stable than the square-antiprism geometry in the U(V) complexes. Thus, we found that the stable geometry is different by the oxidation state of uranium center in the U(IV) and U(V) complexes. The dinuclear uranium(IV) complex was synthesized and characterized the redox and structural transformation. Moreover, the trinuclear uranium(VI) complexes were synthesized and the proton exchange reaction between the complexes was investigated.

研究分野：無機化学

キーワード：ウラン アクチノイド 構造変化 異性体 平衡反応

1. 研究開始当初の背景

アクチノイドはランタノイドや遷移金属とも異なる化学的な性質をもち、f軌道およびf電子の性質を知るうえでとても重要な元素群である。しかしながら、ウラン(V)は、不安定であり、特定の構造、配位子をもつ錯体以外は、ほとんど研究されていなかった。

2. 研究の目的

(1) 剛直な4座配位子を用いてウランの周囲を保護することにより酸素や水との反応を防ぎ、空気中で+5価を安定にとる8配位ウラン錯体を合成する手法を開発する。

(2) 4座配位子と3座配位子の組み合わせにより得られる化合物を特定し、その性質を明らかにする。

(3) 3座配位子を用いて得られる化合物を特定し、その性質を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 8配位構造をもつウラン(IV)錯体を合成し、単結晶X線結晶構造分析によりその構造を特定する。ウラン(IV)を1電子酸化することによって、ウラン(V)へ酸化し、分子構造変化を電気化学的手法及び分光学的手法等を用いて特定する。

(2) 3座及び4座配位子を混合したウラン錯体を合成、単結晶X線構造分析により、分子構造を特定する。さらに1電子酸化した化合物を分光学的手法により明らかにする。

(3) 3座配位子が配位したウラン錯体を合成し、単結晶X線構造分析により、分子構造を特定する。

4. 研究成果

(1) THF中、 UCl_4 と2当量のサロフェン型配位子(図1)を窒素雰囲気下で加熱還流した後、 CH_2Cl_2 から再結晶すると、**1a**が得られた。一方、THFから再結晶すると**1a**とともに**1b**が得られた。**1b**については、得られた単結晶を取り分けて単離した。単結晶X線測定の結果、**1a, 1b**ともにU(IV)の酸化数を取り、**1a**では、ウランは四方逆プリズム構造、**1b**ではウランは12面体構造をとっていた。 CD_2Cl_2 溶液中の室温下での 1H NMRスペクトルは**1a, 1b**ともにシグナルはブロードであり、反磁性領域を超えた位置にシグナルが観測されたことから、不対電子をもっていることが分かった。**1a**と**1b**のサイクリックボルタンメトリー(CV)を CH_2Cl_2 中で測定すると、**1a, 1b**はそれぞれ

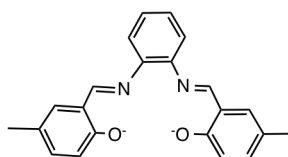


図1. サロフェン型配位子

-0.31 V、-0.43 V vs. Fc^+/Fc にU(V/IV)の1電子の酸化還元波を示した。これらの酸化還元波の強度は時間とともに変化し、最終的に同一波形となった。この波形は**1a, 1b**の足し合わせになっており、**1a**と**1b**の異性体間の平衡があることが分かった。この平衡は、 1H NMR測定からも確認された。平衡定数を式1から算出すると、

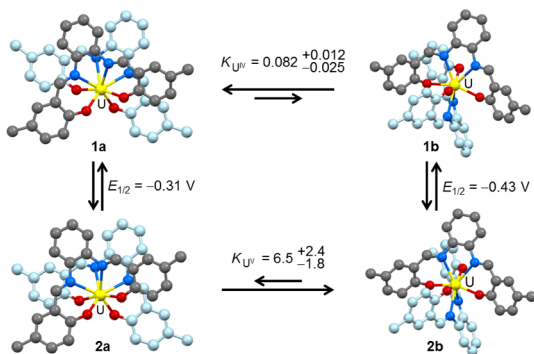
$$K_{U^{IV}} = \frac{[1b]}{[1a]} \quad (1)$$

$K_{U^{IV}} = 0.082$ となり、4方逆プリズム構造を持つ**1a**のほうが熱的に安定であることが分かった。 CH_3CN , THF, およびacetone溶液中での両異性体間の平衡定数についても算出したところ、その値は、溶媒の種類によって異なっているが、何れの溶媒についても**1a**のほうが熱的に安定であることが分かった。

(2) CH_2Cl_2 中で**1a**を $Fc(PF_6)$ を用いて化学的に1電子酸化した後、数日間攪拌するとウラン中心が12面体構造を持つ**2b**が得られた。一方、1電子酸化した後、すぐに結晶を得たところ**2a**が得られた。X線結晶構造解析の結果、**2a**におけるウラン中心は4方逆プリズム構造をとっていることが分かった。**2a, 2b**ともに、錯体の構造は**1a, 1b**とそれぞれ同形であった。ただし、U-O結合距離は**2a, 2b**のほうが、**1a, 1b**に比べて約0.1 Å短くなっていた。また、**2a, 2b**ともに結晶中でウラン錯体あたり1分子の PF_6^- イオンが含まれていることから、**2a**および**2b**はU(V)の酸化数をとっていると同定した。 CD_2Cl_2 溶液中、室温下での 1H NMRスペクトルは、両錯体ともにシグナルはブロードであり、反磁性領域を超えた位置にシグナルが観測されたことから、不対電子をもっていることが分かった。 CH_2Cl_2 中でのCV測定により、**2a**と**2b**のU(V/IV)の酸化還元電位はそれぞれ**1a, 1b**と等しく-0.31 V及び-0.43 V vs. Fc^+/Fc に観測された。従って、CVのタイムスケールでは、U(V/IV)の酸化還元反応は同一構造間でほぼ可逆に起こることが明らかになった。**2a, 2b**も**1a, 1b**と同様に溶液中で異性化することがCVおよびDPVでの波形の時間変化から分かった。その反応における平衡定数を式2に従って算出したところ

$$K_{U^{V}} = \frac{[2b]}{[2a]} \quad (2)$$

$K_{U^{V}} = 6.5$ となり、平衡は**2b**側に大きく偏っており、U(V)錯体では12面体構造のほうが熱的に安定なことが明らかになった。この傾向は、 CH_3CN 及びTHF溶液中でも観測された。今回の研究は、同形構造でもウランの酸化数の違いで安定構造が変化する興味深い結果が得られた。今回得られた錯体の酸化還元反応と異性化反応をまとめたものをスキーム1に示す。



スキーム 1. U(V/IV)酸化還元反応と両異性体間の平衡定数

4方逆プリズム構造と12面体型構造の間の酸化還元電位の差は、U(V)およびU(IV)錯体で得られた平衡定数の値を用いてNernstの式に当てはめた場合、誤差の範囲内で一致していることがわかった。

(3) 図2に示す3座配位子とサロフェン型配位子を1:1の比で混合し、さらにそれぞれの配位子に対して1当量のUCl₄との反応を行ったところ、ウラン(IV)複核錯体**3**が得られた。単結晶X線構造を図3に示す。この錯体では、4座配位子と3座配位子でウランをサンドイッチし、さらに3座配位子のフェノール部位が隣のウランと結合して複核錯体となっている。ウラン中心は八配位四方逆プリズム構造をとっていた。U-O、U-N結合距離は、それぞれU-O = 2.217 Å、U-N = 2.589 Åであった。これらの値は、**1a**や**1b**で観測された値と似ている。**3**のCH₂Cl₂溶液中のCVはウラン中心に帰属される2段階の1電子酸化還元波が、-0.25 および +0.14 V vs. Fc⁺/Fcに観測された。両酸化還元電位の差は390 mVでかなり大きいため、**3**の1電子酸化体は、混合原子価状態となっていると考えられる。**3**と1当量のFc(PF₆)との反応により、**3**を1電子酸化したところ、50%の収率で**2b**が得られた。この原因は、1電子酸化されると錯体構造が12面体配置のほうが安定になり、

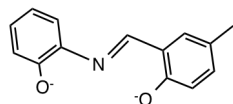


図 2. 3座配位子

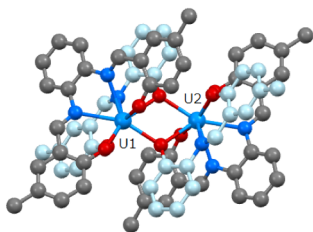


図 3. 複核ウラン(IV)錯体

その構造では複核の状態を保てないため、配位子の交換反応が起こって単核の12面体錯体となったのではないかと考えている。

(4) ウラン(IV)と図4に示す3座配位子(tBusap)との反応をおこなったところ、ウラン中心が酸化されたウラニル(VI)の3核錯体が生成した。この形の錯体の性質を調べるために、UO₂(NO₃)₂ · 6H₂Oに対して、1当量のtBusapH₂と3当量のEt₃NをTHF中で混合した後、ヘキサンを加えることによって、同形の赤色の結晶**4**が得られた。また、UO₂(NO₃)₂ · 6H₂Oに対して、1当量のtBusapH₂と2当量のEt₃NをTHF中で混合した後、ヘキサンを加えることによって、同形の赤褐色の結晶が得られた。**4**および**5**の単結晶X線構造をそれぞれ図5および6に示す。**4**、**5**ともに3つのUO₂(tBusap)ユニットから成っており、tBusapのフェノキシがU(VI)を架橋している。さらに1つの酸素原子(μ₃-O)が3つのU(VI)に配位している。**4**では、U···U距離は3.83 Å、**5**では3.97 Åであった。U-μ₃-O距離は**4**では、2.23 Å、**5**では2.43 Åと大きく異なっていた。U-μ₃-O-U角は**4**では117~119°でsp²型を示すことが分かった。さらに対カチオンである(Et₃NH)⁺の数は**4**では2、**5**では1であることから、**5**は-1の電荷をもつ錯体すなわち、**4**のμ₃-O部位にプロトンが付加したμ₃-OHタイプの錯体と同定した。両錯体についてDFT計算により構造最適化したところ、μ₃-Oでは、構造は**4**に類似した。一方、μ₃-OHでは、構造は**5**とよく似ていることが分かった。ウラニル(VI)が酸素原子で架橋された多核錯体は、数多く報告されているが、同形構造でO²⁻架橋とOH架橋を作り分けた例は、ほとんど無い。これらの錯体では、ウラン中心を架橋する配位子がO²⁻

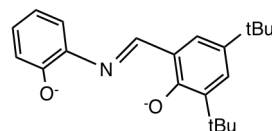


図 4. tBusap

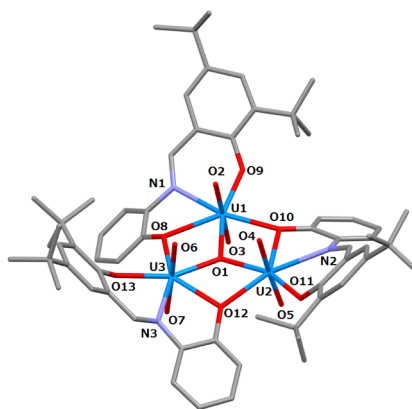


図 5. **4**の構造

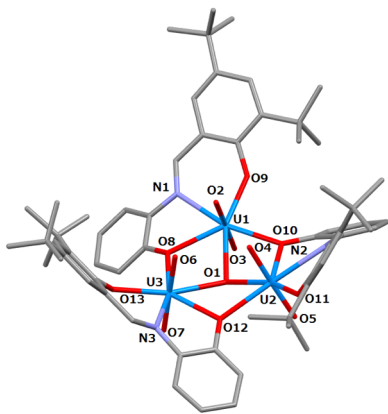


図 6. 5 の構造

かOHの違いで同形構造にも関わらず、結合角、結合距離が大きく異なる錯体になることが分かった。さらに、**4**と**5**の間でのプロトン交換反応速度定数を¹H NMRのラインブロードニング法により導出し、その活性化エンタルピー(ΔH^\ddagger)および活性化エントロピー(ΔS^\ddagger)を算出した。その結果、 $\Delta H^\ddagger = 23 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -77 \pm 5 \text{ J/Kmol}$ であった。 ΔH^\ddagger の値は、一般的な水素結合の解離エネルギーの値と同等であり、 ΔS^\ddagger の値は負であったため、一分子ずつの**4**と**5**が会合した上でプロトン交換反応が起こっているものと考えられる。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 中口将行、森本佳祐、吉村 崇、シクロウラニル(VI)錯体のプロトン付加-脱離による構造変化、第59回放射化学討論会、仙台、2015年9月
- (2) 吉村 崇、森本佳祐、シッフ塩基が配位したU(IV)およびU(V)錯体の安定構造の特定、第59回放射化学討論会、仙台、2015年9月
- (3) 森本 佳祐、松田佳恵、中塚 和人、篠原厚、吉村 崇 サロフェン型配位子をもつ八配位ウラン(V)およびウラン(IV)錯体における安定構造の変化、第58回放射化学討論会、名古屋、2014年9月
- (4) 森本 佳祐、中塚 和人、篠原 厚、吉村 崇 サロフェン型配位子をもつウラン(V)錯体の構造異性、第63回錯体化学討論会、那覇、2013年11月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 崇 (Takashi Yoshimura)

大阪大学ラジオアイソトープ総合センター・教授

研究者番号：90323336