JAEA-Review
2021-041
DOI:10.11484/jaea-review-2021-041

ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発（委託研究）

ー令和２年度　英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

Development of Tailor-made Adsorbents for Uranium Recovery from Seawater on the Basis of Uranyl Coordination Chemistry
(Contract Research)
-FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project-

福島研究開発部門　福島研究開発拠点　廃炉環境国際共同研究センター
東京工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Tokyo Institute of Technology

January 2022
Japan Atomic Energy Agency
日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（https://www.jaea.go.jp）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構　JAEA イノベーションハブ　研究成果利活用課
〒 319-1195　茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section,
JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2022

JAEA-Review 2021-041

ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発
（委託研究）
－令和２年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

日本原子力研究開発機構　福島研究開発部門　福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東京工業大学

（2021 年 10 月 5 日受理）

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和２年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和元年度に採択された「ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発」の令和２年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究では、海水中におけるウラン支配種であるウラニルイオンが他の金属にはまず見られない平面 5 座配位を好むというユニークな錯体化学的特徴を示すことに基づいて海水ウラン吸着材の吸着部位となる配位子構造をデザインし、海水ウラン回収技術における既存課題の解決およびまったく新しい海水ウラン吸着材の開発を行う。その第 1 フェーズとして、本研究ではウラニルイオンに対して特異的配位能を有する平面 5 座開環キレート配位子の開発およびその基本性能評価を行うことを目的とする。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京工業大学が実施した成果を取りまとめたものである。
廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

JAEA-Review 2021-041

Development of Tailor-made Adsorbents for Uranium Recovery from Seawater on the Basis of Uranyl Coordination Chemistry

(Contract Research)

－ FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project －

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tokyo Institute of Technology

(Received October 5, 2021)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to "the Project") in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the "Development of tailor-made adsorbents for uranium recovery from seawater on the basis of uranyl coordination chemistry" conducted in FY2020.

On the basis of deep understanding on uranyl coordination chemistry, we design molecular structures of pentadentate ligands as functional moieties for uranium adsorption from seawater and study coordination chemistry of uranyl ion with those ligands in order to resolve current problems in uranium recovery technology from seawater and to develop novel selective and efficient adsorbents for this purpose.

Keywords: Coordination Chemistry, Uranyl, Ligand, Molecular Design, Complexation, Stability, Uranium from Seawater

This work was performed by Tokyo Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要 1
2. 平成 30 年度 採択課題 2
3. 令和元年度 採択課題 5
4. 令和 2 年度 採択課題 8
付録　成果報告書 11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project 1
2. Accepted Proposal in FY2018 2
3. Accepted Proposal in FY2019 5
4. Accepted Proposal in FY2020 8
Appendix Result Report 11

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン（平成 26 年 6 月文部科学省）」等を踏まえ、平成 27 年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（以下、「本事業」という。）を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」という。）では、平成 27 年に廃炉国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター）を組織し、「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉（以下、「1F 廃炉」という。）に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム（令和元年度より新設）に再編した。

2.　平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山﨑 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邉 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム　7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム　4 課題
国際協力型廃炉研究プログラム　4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 （令和元年度まで） 大曲 新矢	産業技術総合研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2･3 号機ペデスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邉 大輔	日立 GE ニュークリア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 （令和２年度まで） 岡山大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	淺間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 （平成 30 年度まで） 竹下 健二	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和 2 年度 採択課題

令和 2 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 2 年 3 月 17 日～令和 2 年 5 月 14 日（課題解決型）
令和 2 年 5 月 13 日～令和 2 年 7 月 15 日（国際協力型）

課題数：10 課題
課題解決型廃炉研究プログラム　8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム　2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。
その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和 2 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム
【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α／β／γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邉 豊	東北大学
β、γ、X 線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の令和 2 年度の研究成果を取りまとめたものである。

共通基盤型原子力研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和２年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発

（契約番号　R02I033）

成果報告書

令和３年３月

国立大学法人東京工業大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術･人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した「ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発」の令和 2 年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略 v

1.　はじめに 1-1

2.　業務計画 2-1
2.1　全体計画 2-1
2.2　令和 2 年度の成果の目標および業務の実施方法 2-3
2.2.1　平面 5 座配位子の開発と基本性能評価 2-3
2.2.2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ 2-3
2.2.3　研究推進 2-3

3.　令和 2 年度の実施内容および成果 3-1
3.1　平面 5 座配位子の開発と基本性能評価 3-1
3.1.1　配位子合成・性能評価 3-1
3.2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ 3-6
3.2.1　最適錯体構造探索 3-6
3.3　研究推進 3-15

4.　結言 4-1

参考文献 4-2

執筆者リスト

事業代表者	国立大学法人東京工業大学	准教授	鷹尾 康一朗
連携機関	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	研究員	金子 政志

表一覧

表 3.2-1　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]の U-配位子結合距離の実験値と計算値の比較 . . 3-7
表 3.2-2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]の相互作用解析 3-8
表 3.2-3　pK_a 予測のためのベンチマーク化合物の数値および構造データ 3-10
表 3.2-4　異なる汎関数による pK_a 計算値と実験値の比較 3-11
表 3.2-5　logK_1 予測のための数値および構造データ 3-13
表 3.2-6　logK_1 計算値と実験値の比較による RMSD 値および相関係数 3-13

図一覧

図 1-1　アミドキシム樹脂による海水ウラン回収 1-1
図 1-2　本研究で開発を目指す UO_2^{2+}特異的配位能を示す平面 5 座開環キレート配位子と期待される性質 1-2
図 2.1-1　本業務の全体計画 2-1
図 2.1-2　本業務の研究実施体制 2-2
図 3.1-1　平面 5 座配位子（H_2acetodien、H_2benzdien）の合成における反応スキーム 3-1
図 3.1-2　H_2acetodien の ^{1}H NMR スペクトル 3-2
図 3.1-3　H_2acetodien の IR スペクトル 3-2
図 3.1-4　H_2benzdien の ^{1}H NMR スペクトル 3-3
図 3.1-5　H_2benzdien の IR スペクトル 3-3
図 3.1-6　H_2acetodien の加水分解反応 3-4
図 3.2-1　平面 5 座配位子 L の分子構造 3-6
図 3.2-2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の分子構造 3-7
図 3.2-3　pK_a 予測のためのベンチマーク化合物の分子構造 3-9
図 3.2-4　logK_1 予測のためのベンチマークにおける配位子の分子構造 3-12
図 3.2-5　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]の log$K$ 予測値 3-14
図 3.2-6　最安定配座および pre-oriented 異性体の構造および E^{orient} の比較 3-14

概略

本事業では、海水中におけるウラン支配種であるウラニルイオンが他の金属にはまず見られない平面 5 座配位を好むというユニークな錯体化学的特徴を示すことに基づいて海水ウラン吸着材の吸着部位となる配位子構造をデザインし、海水ウラン回収技術における既存課題の解決およびまったく新しい海水ウラン吸着材の開発を行う。その第 1 フェーズとして、本研究ではウラニルイオンに対して特異的配位能を有する平面 5 座開環キレート配位子の開発およびその基本性能評価を行うことを目的とする。

令和 2 年度における実施内容について、まず平面 5 座配位子の開発と基本性能評価のため、令和元年度に選定した配位子合成法に従い、各種平面 5 座配位子の合成を行った。得られた配位子について、NMR および赤外吸収スペクトル等を用いて同定した。

更に、UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチを行うため、令和元年度に整備した計算環境を用い、上記実験結果として得られる各種平面 5 座配位子を有する UO_2^{2+}錯体構造に基づいて分子構造最適化を行った。計算結果として得られる錯体構造が実際の構造解析結果を再現することを確認し、加えて有効電荷や電子密度の観点から UO_2^{2+}と平面 5 座配位子の錯形成相互作用を明らかにした。また、エネルギー計算結果に基づき、各 UO_2^{2+}錯体の熱力学的安定性を評価すると共に、UO_2^{2+}錯体の安定度定数との相関を明らかにした。

1. はじめに

海水中にはナトリウムをはじめとして 77 種類もの元素が溶け込んでおり、地上鉱石資源に代わる有用希少資源として注目されている。核燃料物質であるウランも非常に低濃度（3.3 ppb（= μg·kg^{-1}））ではあるものの海水中に含まれており、地上資源に代わる新たなウラン資源となり得る。特に国産資源に極めて乏しい我が国では、核燃料となるウランの海外依存度が極めて高いことに加え、今後 100 年程度と試算される地上ウラン資源の可採年数や特に途上国における原子力利用気運の高まりによるウラン価格高騰といった状況は、将来世代にわたる持続的な核燃料資源確保における大きな不安要素である。今後のエネルギーミックスにおいて電力供給の 2 割前後を原子力で賄い、また現行軽水炉から革新的原子力システムへの移行を現実的なものとするためには、燃料となるウラン資源の安定的かつ戦略的な供給経路の確保が重要である。上述の通り海水中のウラン濃度自体は非常に低いが、海水量は約 13.7 億 km^3 にも上ることから総計 45 億トンもの膨大な量のウランが海水中に存在する。これは地上鉱石中のウラン量の約 1000 倍であり、海水からのウラン回収が工学的規模で実現すれば、ウラン資源確保における課題の一挙解決が期待される。特に四方を海に囲まれた我が国では、国産ウラン資源の産出が可能となり、核燃料資源戦略における持続性および優位性が確固たるものとなる。

このような観点の下、海水ウラン吸着材の開発が長年にわたって進められている。吸着材の種類として、含水酸化チタンのような無機系吸着材および適切な官能基を有する有機系吸着材に大別される。特に後者について精力的に研究開発がなされており、放射線グラフト重合によりアミドキシム基を導入した高分子吸着材の有効性が確認されている（図 1-1）。ただし、アミドキシム樹脂のウラン吸着に対する至適 pH は 4～6 の範囲であり、海水の示す pH 8 付近では炭酸ウラニル錯体 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ の生成が支配的となるためウラン吸着量が急激に減少する点が課題である。実試験における海水ウラン回収量はアミドキシム樹脂 1 kg 当り 1～2 g 程度、すなわち吸着容量としては 4～8 × 10^{-3} mmol·g^{-1} であり、樹脂中アミドキシム基濃度が 5～8 mmol·g^{-1} 程度であることを考慮すると、樹脂中に導入したアミドキシム基のうち多く見積もっても 0.2 %未満しか機能していない計算になる。従って、海水ウラン吸着材開発には未だ検討の余地が多分に残ると考える。既往研究を確認する限り、これまでに 200 種類以上もの吸着材が検討されたが、いずれも高分子吸着材の開発・性能評価にもっぱら特化しており、回収対象であるウラニルイオン（UO_2^{2+}）の錯体化学に対する深い理解に基づく官能基すなわち配位部位の分子構造デザインから出発するテーラーメイド的なアプローチによる研究開発は見られない。我々は、錯体化学的見地に基づいた配位部位分子構造の最適化により、海水ウラン吸着材の既存課題解決および格段に高性能な吸着材開発への活路が見出せるのではないかと考える。他の金属イオンにはあまり見られない平面 5 配位構造を好むという UO_2^{2+} 特有の錯体化学的性質に基づき、本研究では新規海水ウラン吸着材研究開発の第 1 フェーズとして、図 1-2 に示す UO_2^{2+} 特異的配位能を有する平面 5 座開環キレート配位子の開発およびその基本性能評価を目的とする。

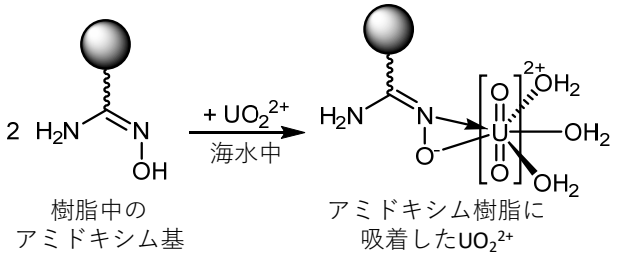

図 1-1　アミドキシム樹脂による海水ウラン回収
（錯体構造には諸説あり）

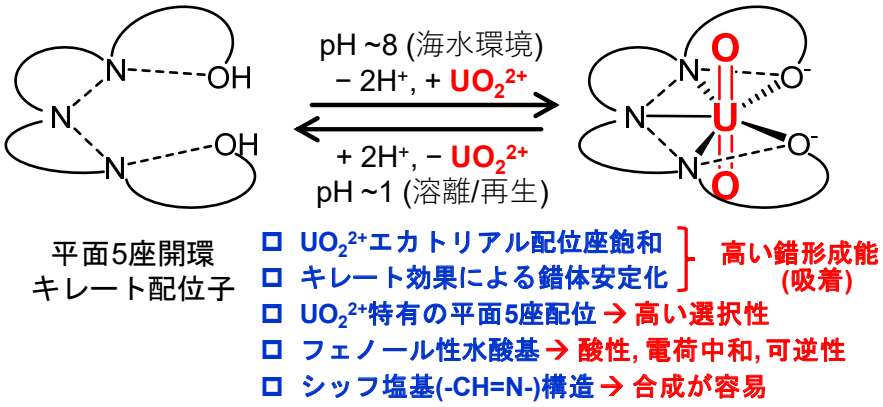

図 1-2　本研究で開発を目指す UO_2^{2+}特異的配位能を示す
平面 5 座開環キレート配位子と期待される性質

具体目標として、まず【目標①：pH 8 付近で UO_2^{2+}と支配的に錯形成し、かつ pH 1 付近で UO_2^{2+}から解離する平面 5 座配位子の開発】により、海水からの高効率 UO_2^{2+}吸着および希酸洗浄による UO_2^{2+}溶離・吸着材再生を実現し得る官能基構造を明らかにする。また、【目標②：平面 5 座配位子を有する UO_2^{2+}錯体の分子構造および電子状態の解明】により、図 1-2 で示す UO_2^{2+}錯体が期待通り得られることを確認する。また、通常 UO_2^{2+}錯体は電子遷移に基づく強い着色を示すため、目視でも UO_2^{2+}吸着を確認可能であると予想される。このような色の変化を把握するためには、その原因となる配位子および錯体の電子状態を解明する必要がある。更に、海水ウラン回収では UO_2^{2+}選択性が非常に重要であり、選択性の指標として【目標③：代表的夾雑イオン（Na、K、Fe、V 等）に対する UO_2^{2+}分離係数 10 以上】を目指す。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画および研究実施体制を図 2.1-1 および図 2.1-2 にそれぞれ示す。

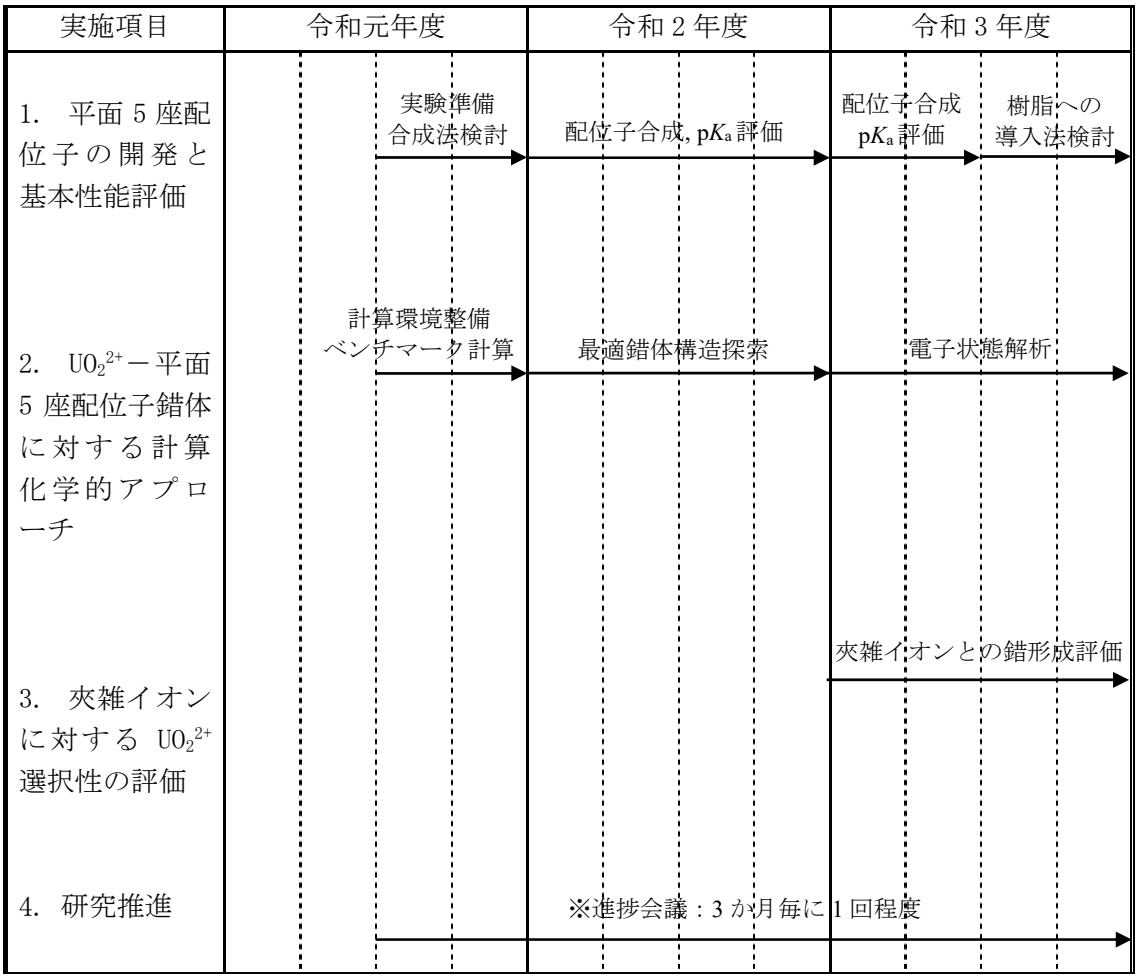

図 2.1-1　本業務の全体計画

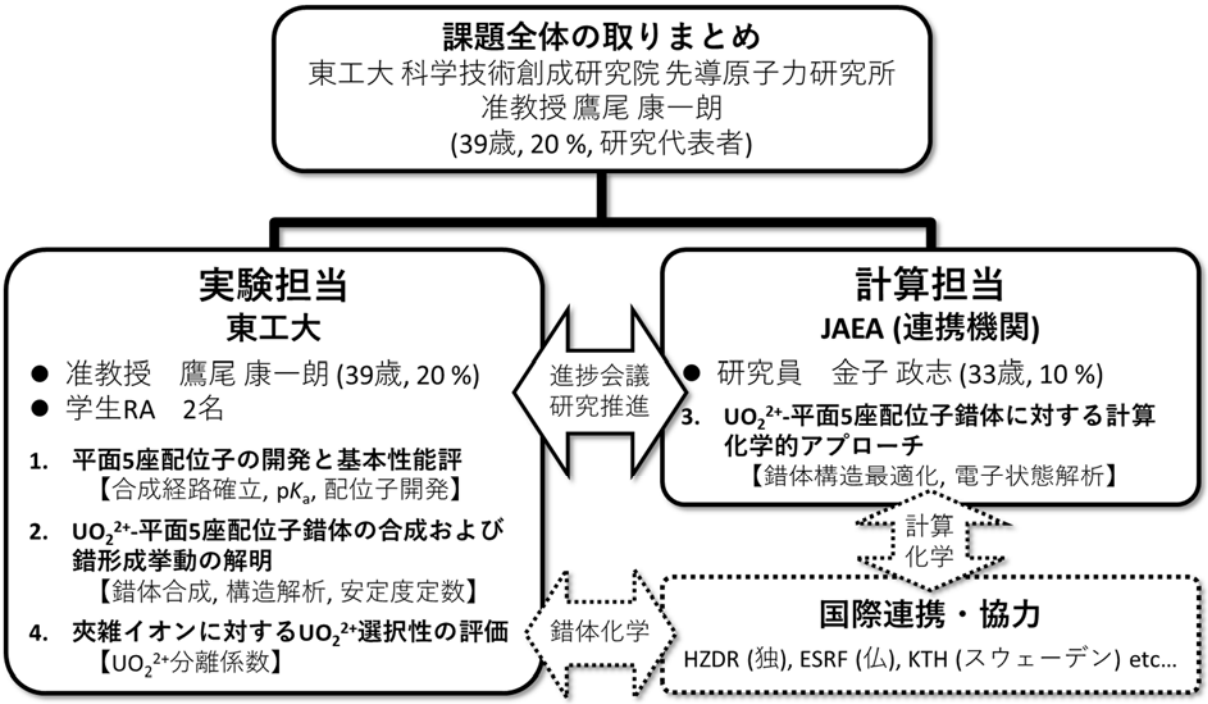

図 2.1-2　本業務の研究実施体制

2.2　令和 2 年度の成果の目標および業務の実施方法

令和 2 年度の計画の概要を以下に示す。

2.2.1　平面 5 座配位子の開発と基本性能評価

配位子合成・性能評価

令和元年度に選定した配位子合成法に従い、各種平面 5 座配位子の合成を行う。得られた配位子について、NMR、赤外吸収、元素分析等を用いて同定する。また、pH 滴定や紫外可視吸収滴定等の手法を用いることにより水溶液中における各種平面 5 座配位子の酸解離定数（pK_a）を求める。各配位子の pK_a が海水と同等の pH 8 前後となるように、電子求引基もしくは電子供与基の導入等平面 5 座配位子の改良について検討する。

2.2.2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ

最適錯体構造探索

令和元年度に整備した計算環境を用い、項目 2.2.2 で得られる各種平面 5 座配位子を有する UO_2^{2+} 錯体構造に基づいて分子構造最適化を行う。計算結果として得られる錯体構造が実際の構造解析結果を再現することを確認し、加えて有効電荷や電子密度の観点から UO_2^{2+} と平面 5 座配位子の錯形成相互作用を明らかにする。また、エネルギー計算結果に基づき、各 UO_2^{2+} 錯体の熱力学的安定性を評価すると共に、項目 2.2.2 で得られる UO_2^{2+} 錯体の安定度定数との相関を明らかにする。

2.2.3　研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

3. 令和 2 年度の実施内容および成果

3.1 平面 5 座配位子の開発と基本性能評価

3.1.1 配位子合成・性能評価

令和元年度に選定した配位子合成法に従い、各種平面 5 座配位子の合成を行った。得られた配位子について、NMR および赤外吸収スペクトル等を用いて同定した。以下にその詳細を述べる。

(1) 平面 5 座配位子の合成

令和元年度に選定した配位子合成法[1]に従い、平面 5 座配位子として H_2acetodien および H_2benzdien を図 3.1-1 に示す反応スキームに従って合成した。

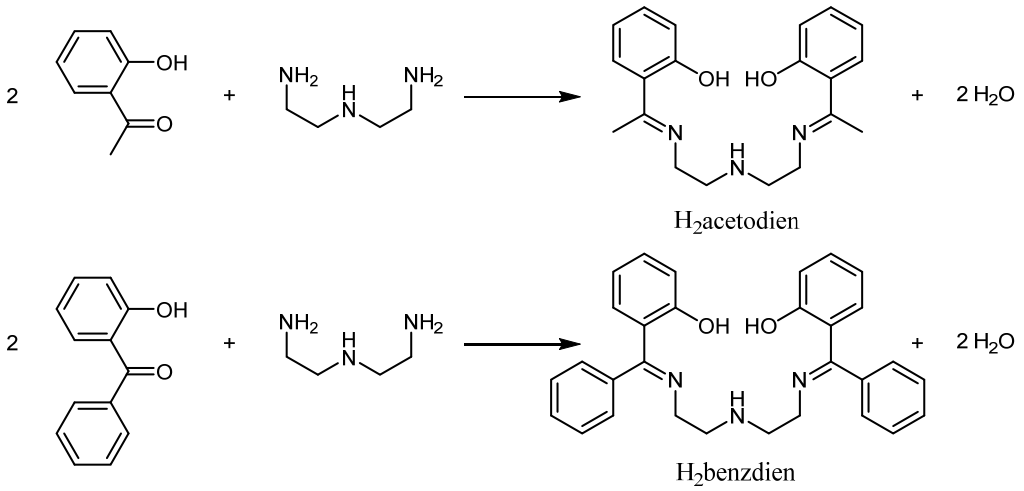

図 3.1-1 平面 5 座配位子（H_2acetodien、H_2benzdien）の合成における反応スキーム

2-hydroxyacetophenone（1.13 g）の 2-プロパノール溶液（10 mL）に diethylenetriamine（0.428 g）を滴下し、その後 2 時間還流した。反応溶液を室温まで放冷し、ロータリーエバポレータを用いて濃縮したところ、黄色微結晶沈殿が析出した。得られた沈殿をジイソプロピルエーテルに分散させた状態で吸引ろ過を用いて回収し、更にジイソプロピルエーテルを用いて洗浄した。その結果、H_2acetodien の黄色微結晶粉末 1.13 g が 81 %の収率で得られた。また、同様の手順に従い、2-hydroxybenzophenon（1.035 g）と diethylenetriamine（0.269 g）を 2-プロパノール（15 mL）中で反応させることにより、H_2benzdien の黄色結晶 1.08 g が 90 %の収率で得られた。いずれの平面 5 座配位子（H_2acetodien、H_2benzdien）についても NMR および IR スペクトルにより所望の分子構造を持つ化合物が得られたことを確認した(図 3.1-2～図 3.1-5)。

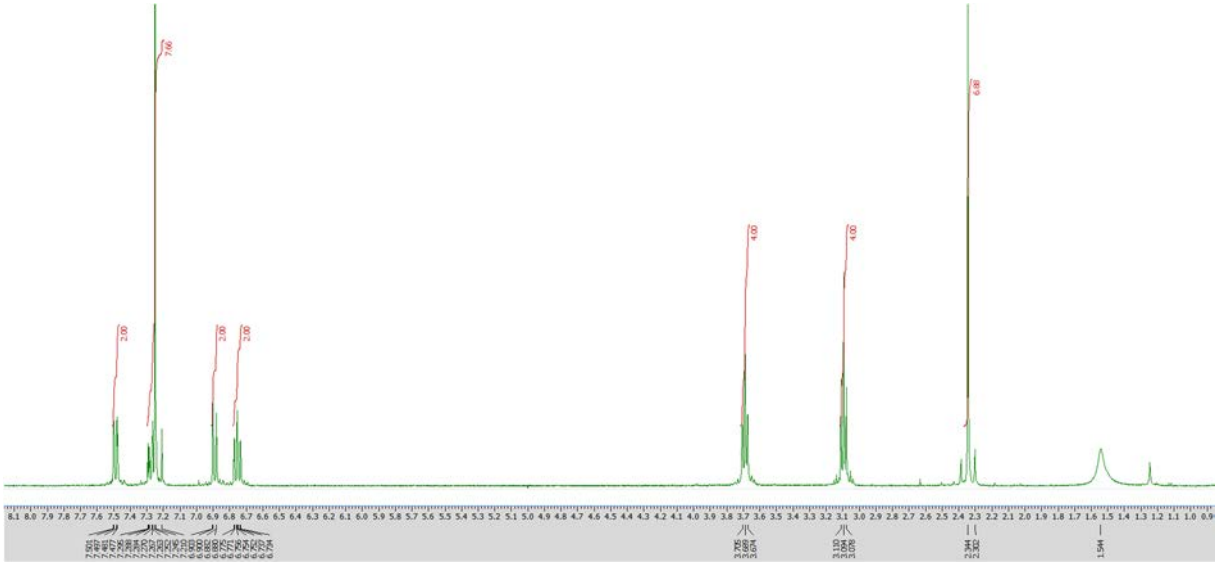

図 3.1-2　H_2acetodien の ^{1}H NMR スペクトル

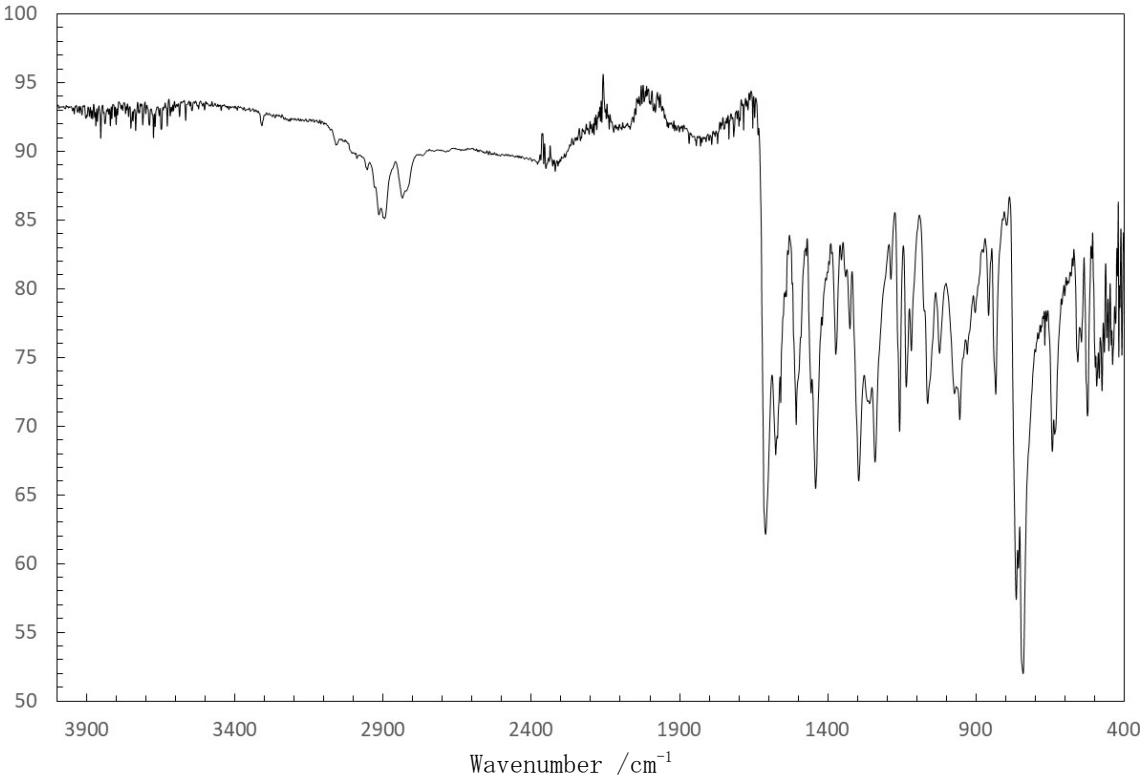

図 3.1-3　H_2acetodien の IR スペクトル

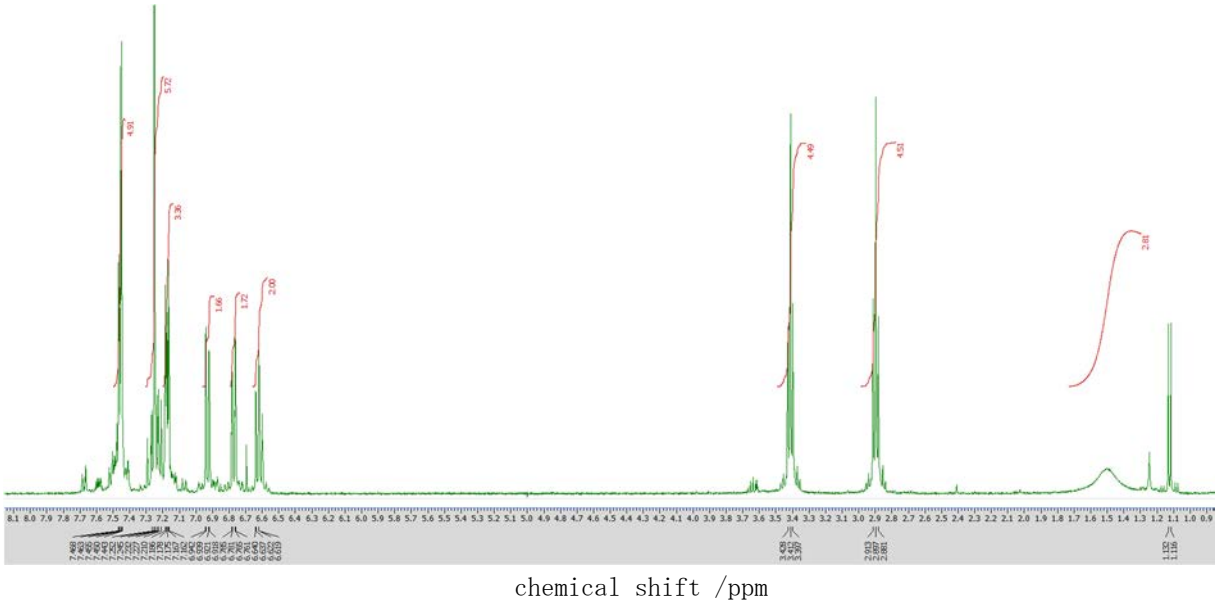

図 3.1-4　H_2benzdien の ^{1}H NMR スペクトル

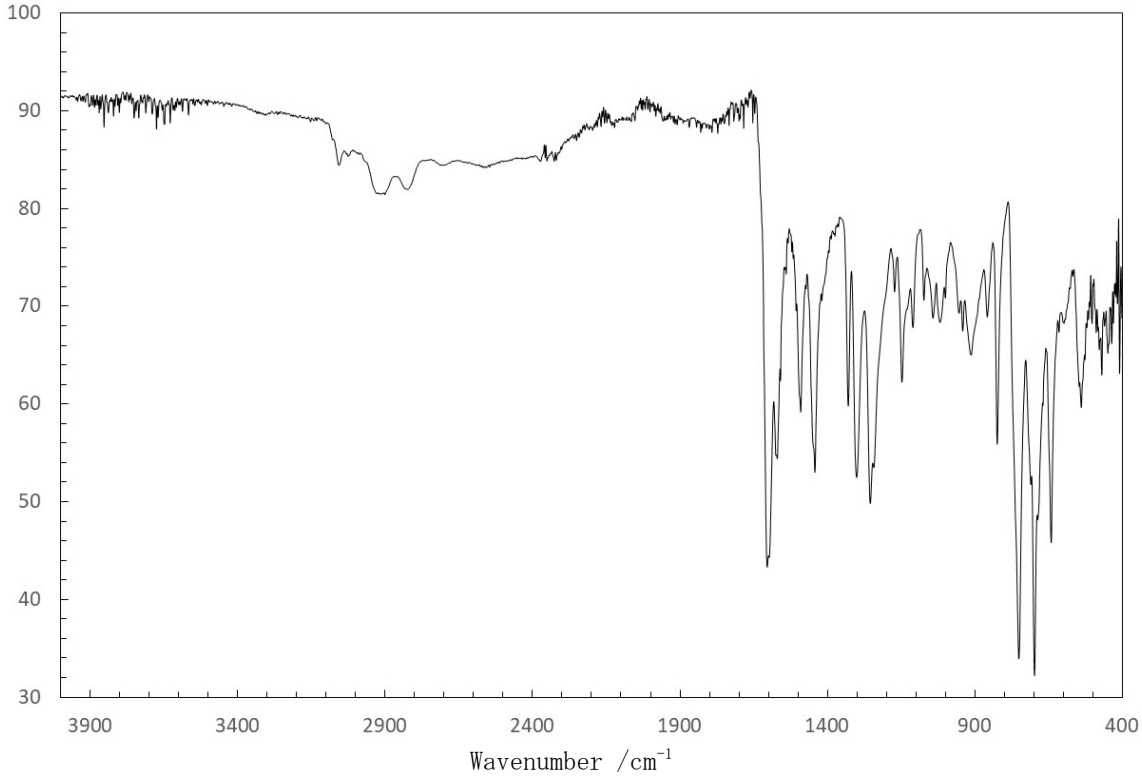

図 3.1-5　H_2benzdien の IR スペクトル

これら 2 種類のうち、H_2acetodien について、海水条件を模擬した 0.5 M NaCl、2.3 mM HCO_3^-/CO_3^{2-}、pH 8.0 の水溶液中に溶解した。その結果、溶解直後は H_2acetodien に由来する黄色い着色を示していたものの、時間の経過と共に褪色していく様子が確認された。この変化は図 3.1-6 に示す通り原料である 2-hydroxyacetophenone と diethylenetriamine へ H_2acetodien が加水分解することに対応する。また、H_2acetodien は固体状態であっても時間の経過と共に褪色していく様子が確認されており、空気中の湿気によってですら同様の加水分解が進行するものと考えられる。この分解反応は図 3.1-1 に示す H_2acetodien の合成反応の逆反応であり、すなわち出発物質と生成物の間で平衡が行き来していることを意味する。本研究で想定する海水中での使用では圧倒的に高い濃度で水が存在する条件となる。従って、図 3.1-6 に示す加水分解反応が支配的となると予想され、H_2acetodien、H_2benzdien 等の平面 5 座配位子を海水ウラン回収に直接使用することは現実的でないと考えざるを得ない。

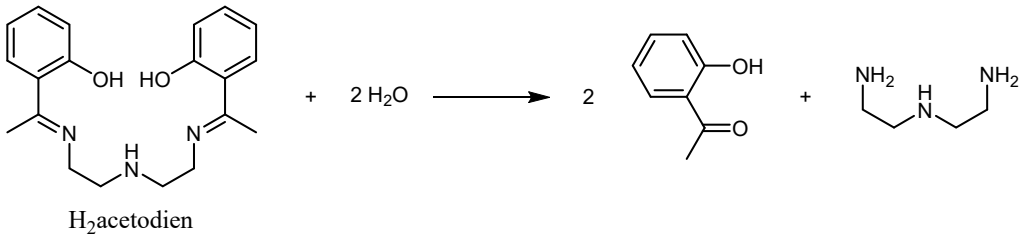

図 3.1-6　H_2acetodien の加水分解反応

(2)　まとめ

令和元年度に選定した合成法に基づいて H_2saldien 系平面 5 座配位子を合成したが、これらの化合物配位子は容易に加水分解を受けるため本来用いるべき水溶液中で安定でないことが新たに判明した。

3.2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ

3.2.1　最適錯体構造探索

令和元年度に整備した計算環境を用い、各種平面 5 座配位子を有する UO_2^{2+}錯体構造に基づいて分子構造最適化を行った。計算結果として得られる錯体構造が実際の構造解析結果を再現することを確認し、加えて有効電荷や電子密度の観点から UO_2^{2+}と平面 5 座配位子の錯形成相互作用を明らかにした。また、エネルギー計算結果に基づき、各 UO_2^{2+}錯体の熱力学的安定性を評価した。以下にその詳細を述べる。

(1)　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の分子構造最適化

3 種類の平面 5 座配位子 L^{2-} = pdiop, acetdien（図 3.3-1）と UO_2^{2+}からなる錯体[UO_2L]（図 3.2-2）の分子構造最適化を行った。計算には、令和元年度に整備した計算環境を用いた。計算条件は、令和元年度に行ったベンチマークにより高い再現性が確認された計算手法を用いた。分子構造最適化計算の初期構造には、令和元年度に得られた単結晶構造の配位構造を用いた。

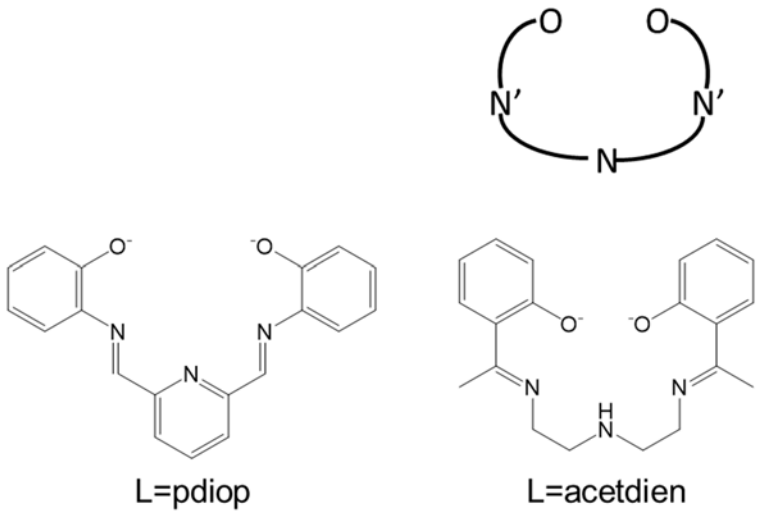

図 3.2-1　平面 5 座配位子 L の分子構造

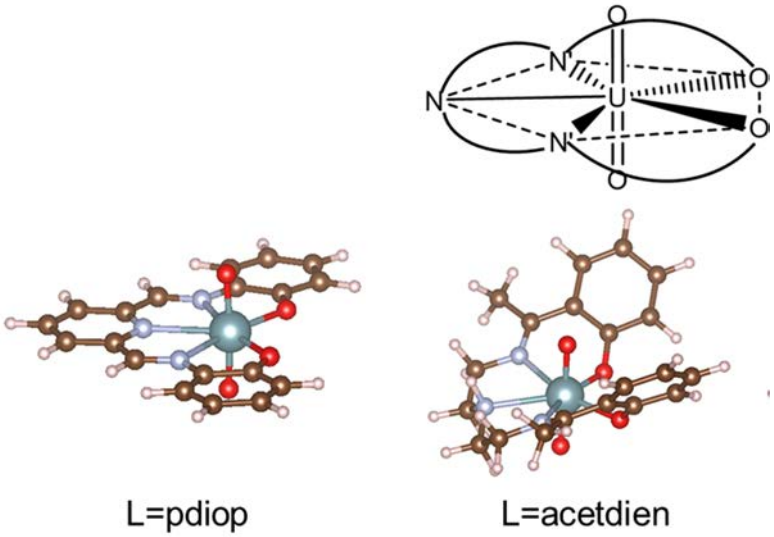

図 3.2-2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の分子構造

表 3.2-1 に UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の U-配位子間の結合距離の実験値と計算値を比較した。令和元年度のベンチマーク研究でも見られたように、単結晶中のウラニル（U=O）結合の距離を過大評価する傾向が観測された。また、U-平面 5 座配位子（U-L）結合の距離は、実験値を良く再現することに成功した。

表 3.2-1　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]の U-配位子結合距離の実験値と計算値の比較

U-配位子	L=pdiop		L=acetdien	
	Calc.（Å）	Exp.（Å）	Calc.（Å）	Exp.（Å）
$U=O_{ave}$	1.819	1.790(11)	1.827	1.771(13)
U-N	2.562	2.533(12)	2.597	2.564(19)
$U-N'_{ave}$	2.603	2.566(13)	2.616	2.587(17)
$U-O_{ave}$	2.275	2.258(10)	2.248	2.197(14)

(2)　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の錯形成相互作用解析

UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体における錯形成相互作用を結合次数および原子電荷等の電子密度解析の比較によって議論する。表 3.2-2 に[UO_2L]（L = pdiop, acetdien）の U-配位子間の結合次数または U および配位元素の原子電荷を示した。ウラニル（U=O）結合の結合次数は、いずれの錯体においてもほとんど変わらず、単結晶や計算で見られた U=O 結合距離と対応していることが分かった。また、$U-L_{total}$ 結合次数は、L = pdiop, acetdien の順に増加し、U の原子電荷もこの順に減少することから、U-L の錯形成における相互作用は、L = pdiop, acetdien の順に強くなることが示唆された。この違いは、平面 5 座配位子における N は、pdiop ではピリジン窒素、acetdien ではアミン窒素であることにあり、U とアミン窒素の相互作用が U とピリジン窒素よりも強いことが原因であることが、電子密度の解析によって示唆された。

表 3.2-2　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]の相互作用解析

相互作用解析		L=pdiop	L=acetdien
結合次数	$U=O_{ave}$	2.069	2.073
	U-N	0.167	0.265
	$U-N'_{ave}$	0.261	0.256
	$U-O_{ave}$	0.545	0.564
	$U-L_{total}$	1.777	1.905
原子電荷	U	1.631	1.583
	O^{yl}_{ave}	-0.562	-0.599
	N	-0.402	-0.577
	N'_{ave}	-0.379	-0.427
	O_{ave}	-0.644	-0.637

(3)　配位子の熱力学的安定性評価

平面 5 座配位子の開発に向けた水溶液中の UO_2^{2+}錯体の熱力学的安定性評価の一環として、まず配位子自体の熱力学的安定性の評価を可能にするための計算手法について検討した。配位子の熱力学的安定性の指標として酸解離定数 pK_a に着目した。酸解離性を有する 1 価の酸 HA の酸解離反応は、式 3.2-1 のように書ける。式 3.2-1 のギブズの自由エネルギー差 ΔG_a は pK_a と式 3.2-2 のような関係にある。Matsui らの手法[5]に倣い、実験により観測される pK_a は、ΔG_a に scaling factor s をかけたものとして表せるとした（式 3.2-2）。s は、酸解離反応における活量係数や DFT 計算の手法の違いによる誤差に相当すると考えられる。HA と A^-のギブズエネルギー差を $\Delta G_0 = G(A^-) - G(HA)$ と置き、$k = s/(RT\ln 10)$, $C_0 = sG(H^+)/(RT\ln 10)$ と定義すると、式 3.3-2 は式 3.3-3 として表せる。また、ギブズエネルギーに含まれるゼロ点振動エネルギーと熱補正項を、HA と A^-とで不変と見做す場合、SCF 計算により得られるエネルギー差 $\Delta E_{SCF} = E_{SCF}(A^-) - E_{SCF}(HA)$ を用いて近似できる[5]。

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (式 3.2\text{-}1)$$

$$pK_a = \Delta G_a/(RT\ln 10) = s\{G(A^-) - G(HA)\}/(RT\ln 10) + sG(H^+)/(RT\ln 10) \qquad (式 3.2\text{-}2)$$

$$pK_a = k\Delta G_0 + C_0 \approx k'\ \Delta E_{SCF} + C_0' \qquad (式 3.2\text{-}3)$$

本研究において設計する 5 座配位子の酸解離に関する官能基として、アミノ基、ピリジル基、フェノール基が考えられるため、アミン化合物、ピリジン化合物、フェノール化合物の pK_a を予測するためのベンチマークセットを選出した。化合物群の分子構造を図 3.2-3 に示す。1～5 はアミン化合物、6～10 はピリジン化合物、11～15 はフェノール化合物のベンチマークセットに対応している。それらの水溶液中における pK_a 実験値[2][3][4][5]および分子構造の参照データを表 3.2-3 に示す。DFT 計算は、令和元年度に整備した計算環境を用いた。すべての DFT 計算において、全電子スカラー相対論ハミルトニアンであるゼロ次正規近似ハミルトニアン、基底関数に全電子相対論分割型縮約基底関数を用い、連続誘電体モデルによる水の溶媒効果を考慮した。構造最適化には、PBE 交換相関汎関数を用いた。一点エネルギー計算には、pK_a の実験値と計算値の比較のため、5 種類の汎関数（PBE、TPSSh、B3LYP、PBE0、BHandHLYP）を用い

た。*anti*, *gauche* 回転異性体を有する分子の E_{SCF} 値は、異性体間の E_{SCF} の差に基づく Boltzmann 分布割合で重み付けした平均値として扱った。式 3.2-3 のフィッティングパラメータ（k’、C_0’）は、3 つの化合物群（アミン化合物、ピリジン化合物、フェノール化合物）でそれぞれ求め、pK_a 計算値を導出した。

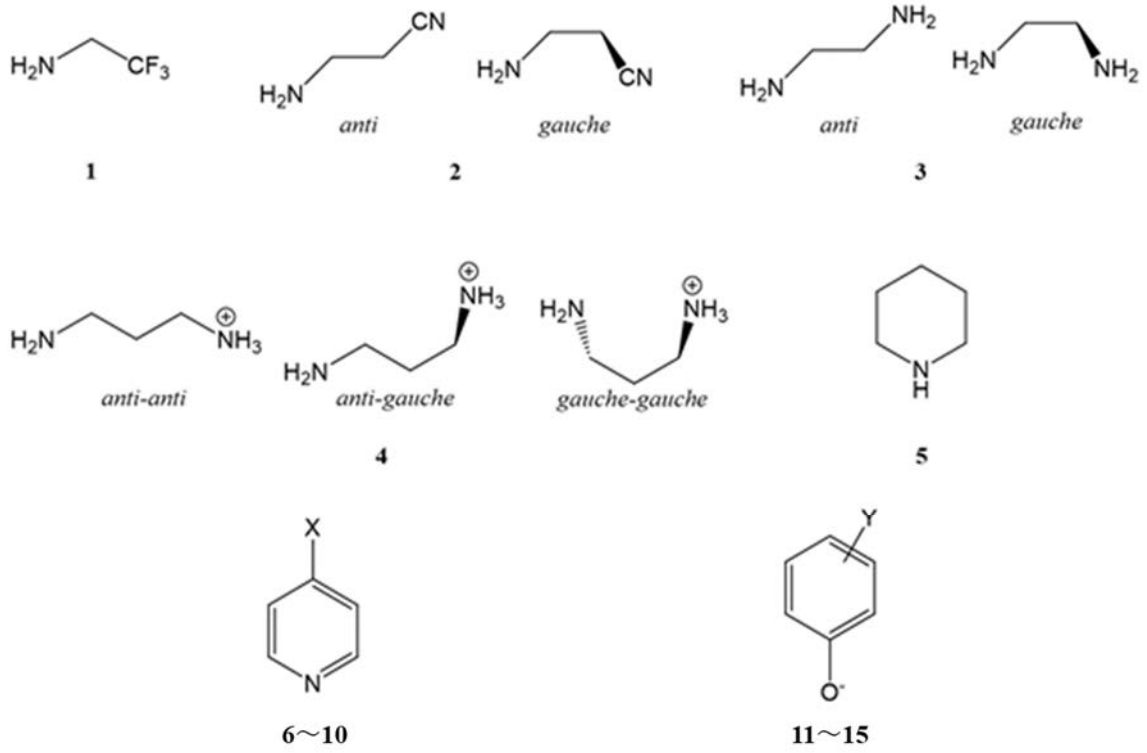

図 3.2-3　pK_a 予測のためのベンチマーク化合物の分子構造

表 3.2-3　pK_a 予測のためのベンチマーク化合物の数値および構造データ

No.	Compounds A^-	pK_a	CSD code[a]
1	$NH_2(CH_2)CF_3$	5.7 [6]	ZOZPOW
2	$NH_2(CH_2)_2CN$	7.87 [7]	JIZJUX (*anti*)
			VUHDAE (*gauche*)
3	$NH_2(CH_2)_2NH_2$	9.98 [7]	BAQRUJ (*anti*)
			CADLUP (*gauche*)
4	$[NH_2(CH_2)_3NH_3]^+$	8.59 [7]	BAYCEK (*anti-anti*)
			CIPGOY (*anti-gauche*)
			BOXWER (*gauche-gauche*)
5	piperidine	11.1 [6]	RUGCII
6	X=NO_2	1.39 [8]	NTPYRO03
7	X=CF_3	2.63 [8]	OVANEG
8	X=H	5.21 [8]	AJISUI
9	X=Me	6.03 [8]	AKOGOX
10	X=OMe	6.58 [8]	SEDBAH
11	Y=4-NO_2	7.16 [9]	AFIGED
12	Y=3-NO_2	8.39 [9]	MNPHOL02
13	Y=3-Br	8.87 [9]	LAWVEL
14	Y=H	9.98 [9]	DEVXOS
15	Y=3-Me	10.00 [9]	MCRSOL

[a] ケンブリッジ結晶構造データベース（CSD）により割り振られている単結晶構造のコード

表 3.2-4 に pK_a 計算値の結果をまとめた。汎関数の違いによる RMSD 値の改善はほとんど見られず、0.10 から 0.12 という高い精度でアミン、ピリジン、フェノール化合物の pK_a を DFT 計算によって再現できることを確認した。

表 3.2-4　異なる汎関数による pK_a 計算値と実験値の比較

No.	Exp.	PBE	PBE0	TPSSh	B3LYP	BHandHLYP
1	5.7	5.88	5.79	5.82	5.79	5.75
2	7.87	7.79	7.92	7.89	7.93	8.02
3	9.98	9.96	9.94	9.87	9.85	9.84
4	8.59	8.36	8.37	8.38	8.40	8.40
5	11.1	11.25	11.21	11.27	11.26	11.24
6	1.39	1.43	1.39	1.40	1.40	1.35
7	2.63	2.58	2.61	2.59	2.59	2.65
8	5.21	5.22	5.27	5.29	5.28	5.31
9	6.03	6.01	6.03	6.01	6.02	6.05
10	6.58	6.60	6.54	6.55	6.54	6.48
11	7.16	7.07	7.06	7.07	7.05	7.04
12	8.39	8.51	8.52	8.52	8.54	8.58
13	8.87	8.96	8.98	8.96	8.98	9.00
14	9.98	9.85	9.85	9.86	9.84	9.84
15	10.00	10.01	9.99	9.99	9.98	9.95
RMSD		0.11	0.10	0.10	0.10	0.12

(4)　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の熱力学的安定性評価

UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の熱力学的安定性の指標である安定度定数に着目し、水溶液中における UO_2^{2+}水和錯体（$[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$）と 2 価の負電荷を有する配位子（L^{2-}）の安定度定数（K_1）を予測するための手法を検討した。検討は、Bryantsev らの計算手法[10]を参考に行った。式 3.2-4 の反応を想定し、K_1を各成分の濃度比で式 3.2-5 のように定義する時、イオン強度（I）が 0 の時の $\log K_1$ は反応式 3.2-4 のギブズエネルギー差 ΔG_1 と式 3.2-6 の関係で表せる。ΔG_1 は、反応式 3.2-4 の始状態の和と終状態の和との差として表せ、式 3.2-7 のように書ける。

$$[UO_2(H_2O)_5]^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons [UO_2L(H_2O)_{5-n}] + nH_2O \quad \text{(式 3.2-4)}$$

$$K_1 = [UO_2L(H_2O)_{5-n}][H_2O]^n/([UO_2(H_2O)_5][L^{2-}]) \quad \text{(式 3.2-5)}$$

$$\log K_1{}^{I=0} = -\Delta G_1/(RT\ln 10) \quad \text{(式 3.2-6)}$$

$$\Delta G_1 = \{G([UO_2L(H_2O)_{5-n}]) + nG(H_2O) - nRT\ln[H_2O]\} - \{G([UO_2(H_2O)_5]^{2+}) + G(L^{2-})\} \quad \text{(式 3.2-7)}$$

安定度定数予測のためのベンチマークに用いた L^{2-} の分子構造を図 3.2-4 に示す。$[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ に対して、1 から 7 までは 2 座配位子(n = 2)として、8 から 10 までは 3 座配位子(n = 3)として考慮した。表 3.2-5 に、1 から 10 までの $\log K_1^{I=0}$ 実験値および UO_2^{2+} 錯体構造の参照データを示す。$\log K_1^{I=0}$ 値におけるゼロイオン強度補正は、Davies の式[12]に基づいて行った。DFT 計算は、令和元年度に整備した計算環境を用いた。すべての DFT 計算において、全電子スカラー相対論ハミルトニアンであるゼロ次正規近似ハミルトニアン、基底関数に全電子相対論分割型縮約基底関数を用い、連続誘電体モデルによる水の溶媒効果を考慮した。構造最適化には、PBE 交換相関汎関数を用いた。一点エネルギー計算には、$\log K_1$ 実験値と ΔG_1 計算値の比較のため、5 種類の汎関数（PBE、TPSSh、B3LYP、PBE0、BHandHLYP）を用いた。ΔG_1 の値は、標準ギブズエネルギー（G^o）および SCF エネルギー（E_{SCF}）の 2 つの方法に基づいて計算した。

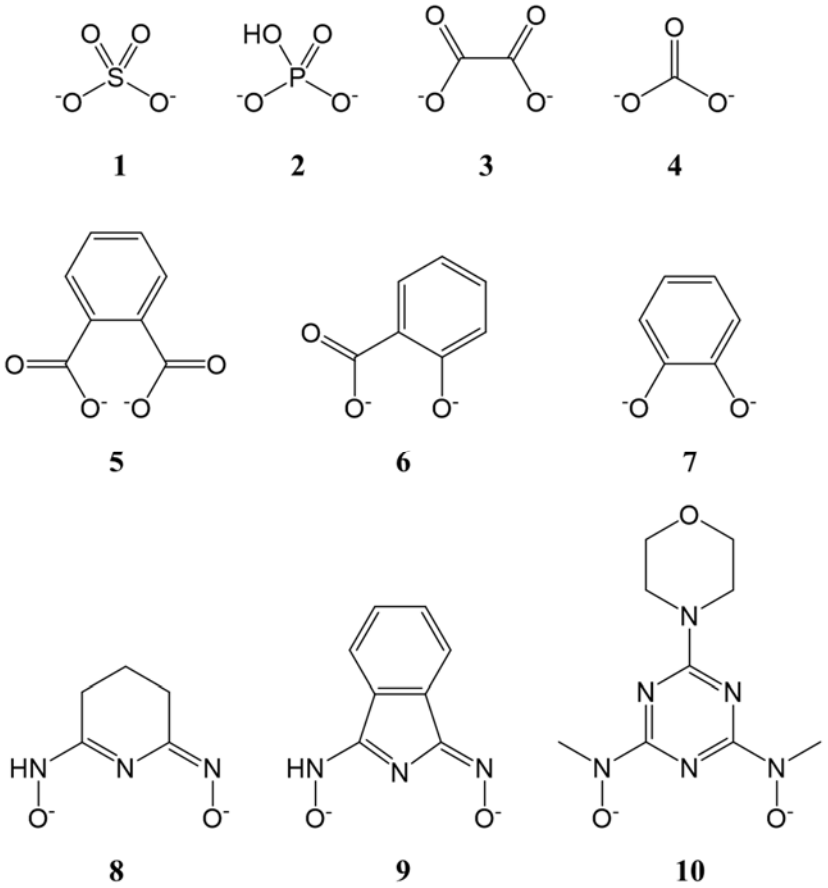

図 3.2-4　$\log K_1$ 予測のためのベンチマークにおける配位子の分子構造

表 3.2-5　$\log K_1$ 予測のための数値および構造データ

No.	L^{2-}	$\log K_1^{I=0}$	CSD code[a]
1	SO_4^{2-}	3.0 [10]	CIKQIW
2	HPO_4^{2-}	7.2 [10]	FASHOX
3	$oxalate^{2-}$	7.3 [10]	BAGXEP
4	CO_3^{2-}	9.7 [10]	FAMQIU
5	$puthalate^{2-}$	5.6 [10]	HEDBAV
6	$salicylate^{2-}$	13.0 [10]	BAGXAL
7	$catecholate^{2-}$	16.8 [10]	IMAGAE
8	$HIDO^{2-}$	19.1 [10]	YOQNUP
9	$HPIDO^{2-}$	16.8 [10]	PRGEL
10	BHT^{2-}	18.8 [11]	YEWVII

[a] ケンブリッジ結晶構造データベース（CSD）により割り振られている単結晶構造のコード

表 3.2-6 に 5 つの汎関数による $\log K_1$ 計算値と実験値との比較による RMSD 値および相関係数を示した。RMSD 値および相関係数は、汎関数による改善が見られ、BHandHLYP 汎関数が最も良い再現性を示した。これは、交換汎関数における Hartree-Fock 交換項の割合が変化し、UO_2^{2+} 錯体の電子状態が改善されたことに起因すると考えられる。また、標準ギブズエネルギー（G^o）に基づく方法よりも、SCF エネルギー（E_{SCF}）に基づく方法が、すべての汎関数の場合において再現性が増加することが分かった。これは、DFT 計算によるギブズエネルギーにおいて考慮するエントロピーの寄与、特に脱水和した H_2O 分子のエントロピーを過大評価してしまうことにより生じると考えられる。この結果により、BHandHLYP 汎関数の SCF エネルギーに基づく $\log K_1$ 計算値が、より実験値を再現可能であることが明らかとなった。

表 3.2-6　$\log K_1$ 計算値と実験値の比較による RMSD 値および相関係数

Method		PBE	PBE0	B3LYP	TPSSh	BHandHLYP
G^o	RMSD	1.762	1.709	1.596	1.669	1.505
	R	0.950	0.953	0.959	0.955	0.963
E_{SCF}	RMSD	1.503	1.386	1.265	1.336	1.137
	R	0.964	0.969	0.974	0.971	0.979

(5)　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体の熱力学的安定性予測

(4)で最適化した計算および解析方法を用いて、UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]（L = pdiop, acetdien）の $\log K$ を予測し、図 3.2-5 にその結果を示した。$\log K^{ave}$ は、配位子のすべての配座異性体をボルツマン分布による係数で重み付けしたエネルギーに基づく値であり、$\log K^{pre}$ は、配位子のドナー元素がウランに対して配向している（pre-oriented）異性体のみのエネルギーに基づく値である。

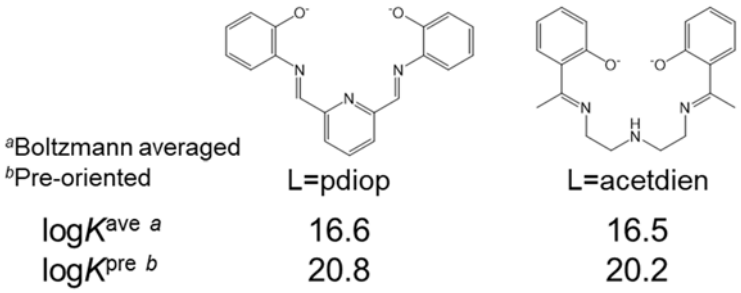

図 3.2-5　UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体[UO_2L]の log$K$ 予測値
(L = pdiop, acetdien)

図 3.2-6 に平面 5 座配位子の配座異性体の再安定配座異性体と pre-oriented 異性体のエネルギー差（E^{orient}）を示した。この相互作用により、pre-oriented 異性体が安定化し、小さな配向エネルギーとなったと考えられる。

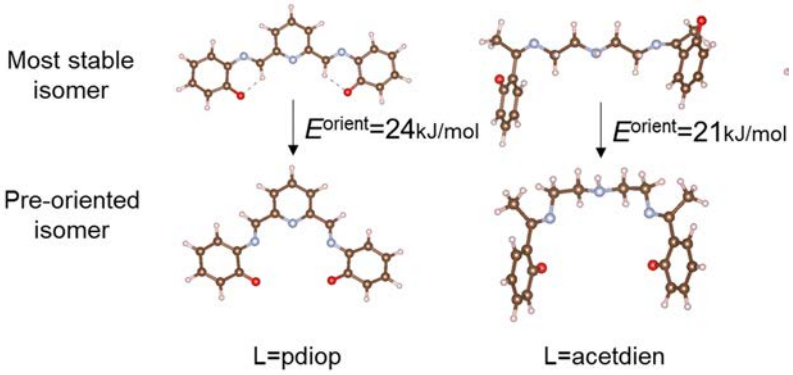

図 3.2-6　最安定配座および pre-oriented 異性体の構造および E^{orient} の比較

(6)　まとめ

令和元年度に整備した計算環境を用い、各種平面 5 座配位子を有する UO_2^{2+}錯体の単結晶構造に基づいて分子構造最適化を行い、計算結果として得られる錯体構造が、実際の単結晶構造の解析結果を良く再現することを確認した。UO_2^{2+}と平面 5 座配位子の錯形成相互作用を明らかにするため、結合次数および原子電荷を解析した結果、pdiop、acetdien の順に相互作用が強くなることが示唆された。また、エネルギー計算に基づいた解析により、配位子の酸解離定数および UO_2^{2+}錯体の安定度定数を予測する手法を検討し、高い精度で実験値を再現することに成功した。更に、UO_2^{2+}と平面 5 座配位子錯体の安定度定数を予測した結果、配座異性体の安定性の違いが、安定度定数に影響を及ぼすことが示唆された。

3.3　研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。具体的には、コロナ禍の状況に応じて連携先である原子力機構の金子政志研究員との研究実施計画に関する打合せ・進捗報告会を令和2年8月7日にオンラインで行い、研究の進捗状況についての情報交換を行うと共に計算化学的見地からの配位子分子設計に関する議論を行った。また、第2回打合せ・進捗報告会を令和3年2月18日にオンラインにて行い、研究の更なる進捗状況についての情報交換を行うと共に、現状の課題抽出や今後の展開について活発に議論した。

令和2年度はコロナ禍の影響により参加を予定していた国際会議がすべて中止もしくは延期となり、また国内の学会もすべてオンライン化されたことに基づき、対外的な学会発表は行っていない。代わりにこれまでの成果に基づいて現在論文を執筆中である。成果報告を予定していた国際会議（Pacifichem 2020）が2021年12月に延期されたため、そちらで口頭発表を行う予定である。

4. 結言

本事業では、海水中におけるウラン支配種であるウラニルイオンが他の金属にはまず見られない平面 5 座配位を好むというユニークな錯体化学的特徴を示すことに基づいて海水ウラン吸着材の吸着部位となる配位子構造をデザインし、海水ウラン回収技術における既存課題の解決およびまったく新しい海水ウラン吸着材の開発を行う。その第 1 フェーズとして、本研究ではウラニルイオンに対して特異的配位能を有する平面 5 座開環キレート配位子の開発およびその基本性能評価を行うことを目的としている。

まず、平面 5 座配位子の開発と基本性能評価において、令和元年度に選定した合成法に基づいて H_2saldien 系平面 5 座配位子を合成したが、これらの化合物配位子は容易に加水分解を受けるため本来用いるべき水溶液中で安定でないことが新たに判明した。

更に、UO_2^{2+}-平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチでは、令和元年度に整備した研究環境を用い、ZORA-PBE/SVP(COSMO)法を用いて各種平面 5 座配位子を有する UO_2^{2+}錯体構造の分子構造最適化を行った。その結果、実測値を良く再現する計算結果を得るに至り、本計算化学的アプローチの妥当性を確認した。更に、ZORA-PBE0/TZVP(COSMO)法を用いて各 UO_2^{2+}錯体における錯形成相互作用を理論的に評価し、中心 U と配位原子間の結合性相互作用の強さが pdiop^{2-} ＜ acetodien^{2-}の序列になるという結果を得た。また、各 UO_2^{2+}錯体構造に対するエネルギー計算を行い、UO_2^{2+}錯体の安定度定数を理論的に見積もった。その結果、各 UO_2^{2+}錯体の安定度定数の序列は UO_2(pdiop) ＜ UO_2(acetodien)となり、錯形成時の再配向障壁の小ささから高い安定性を与え得ることが明らかになった。

参考文献

[1] Takao, K., Kato, M., Takao, S., Nagasawa, A., Bernhard, G., Hennig, C., Ikeda, Y., Molecular Structure and Electrochemical Behavior of Uranyl (VI) Complex with Pentadentate Schiff Base Ligand: Prevention of Uranyl(V) Cation-Cation Interaction by Fully Chelating Equatorial Coordination Sites, Inorg. Chem., vol. 49, 2010, pp. 2349-2359.

[2] Sabatini, A., Vacca, A., Gans, P., Mathematical Algorithms and Computer Programs for the Determination of Equilibrium Constants from Potentiometric and Spectrophotometric Measurements, Coord. Chem. Rev., vol. 120, 1992, pp. 389-405.

[3] KTH Royal Institute of Technology, Chemical Equilibrium Diagrams, 2016-Jan, https://www.kth.se/che/medusa/chemeq-1.369367 (Visited, 26 Feb. 2021).

[4] Guilaumont, R., Fanghanel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D. A., Grenthe, I., Rand, M. H., Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands, 2003.

[5] Matsui, T., Baba, T., Kamiya, K., Shigeta, Y., An Accurate Density Functional Theory Based Estimation of pK_a Values of Polar Residues Combined with Experimental Data: from Amino Acids to Minimal Proteins, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 14, 2012, pp. 4181-4187.

[6] Morgenthaler, M., Schweizer, E., Hohhmann-Röder, A., Menini, F., Martin, R. E., Jaeschker, G., Wagner, B., Fischer, H., Bendels, S., Zimmerli, D., Schneider, J., Predicting and Tuning Physicochemical Properties in Lead Optimization: Amine Basicities, ChemMedChem, vol. 2, 2007, pp. 1100-1115.

[7] Brown, H. C., McDaniel, D. H., Häfliger, O., Determination of Organic Structures by Physical Methods, eds. by Braude, E. A. and Nachod, F. C., Academic Press, New York, USA, 1955.

[8] Taagepera, M., Henderson, W. G., Brownlee, R. T. C., Beauchamp, J. L., Holtz, D., Taft, R. W., Gas-phase Basicities and Pyridine Substituent Effects, J. Am. Chem. Soc., vol. 94, 1972, pp. 1369-1370.

[9] Espinosa, S., Bosch, E., Roses, M., Retention of Ionizable Compounds in High-performance Liquid Chromatography. 14. Acid-base pK Values in Acetonitrile-water Mobile Phases, J. Chromatogr. A, vol. 964, 2002, pp. 55-66.

[10] Vukovic, S., Hay, B. P., Bryantsev, V. S., Predicting Stability Constants for Uranyl Complexes Using Density Functional Theory, Inorg. Chem., vol. 54, 2015, pp. 3995-4001.

[11] Ivanov, A. S., Parker, B. F., Zhang, Z., Aguila, B., Sun, Q., Ma, S., Jansone-Popova, S., Arnold, J., Mayes, R. T., Dai, S., Bryantsev, V. S., Rao, L., Popovs, I., Siderophore-inspired Chelator Hijacks Uranium from Aqueous Medium, Nat. Commun., vol. 10, no. 819, 2019, 7p.

[12] Davies, C. W., 397. The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates, J. Chem. Soc., 1938, pp. 2093-2098.

[13] Van Der Waals Radius of the Elements, provided by Mathematica's ElementData function from Wolfram Research, https://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.an.html (Visited, 26 Feb. 2021).