

JAEA-Review 2022-028 DOI:10.11484/jaea-review-2022-028

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3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

Development of Tailor-made Adsorbents for Uranium Recovery from Seawater on the Basis of Uranyl Coordination Chemistry (Contract Research) -FY2021 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

November 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) 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(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) 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 (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>).

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

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3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

(2022年8月31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3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始めとした原 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」の令和元年度から令和3年度の研究成果について取りまとめ たものである。本課題は令和3年度が最終年度となるため3年度分の成果を取りまとめた。

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し各種研究開発を行った。「平面5座配位子の開発と性能評価」、「U0₂²⁺一平 面5座配位子錯体の合成および錯形成挙動の解明」、「U0₂²⁺一平面5座配位子錯体に対する計算化 学的アプローチ」および「夾雑イオンに対する U0₂²⁺選択性の評価」について検討を行った結果、

「pH 8 付近で U02²⁺と支配的に錯形成し、かつ pH 1 付近で U02²⁺から解離する平面 5 座配位子の開発」、「平面 5 座配位子を有する U02²⁺錯体の分子構造および電子状態の解明」および「代表的夾雑 イオンに対する U02²⁺分離係数 10 以上」という当初目標すべてを達成することに成功した。

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

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

(Contract Research)

FY2021 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 August 31, 2022)

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 FY2021.

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 from FY2019 to FY2021. Since the final year of this proposal was FY2021, the results for three fiscal years were summarized.

The present study aims to develop a new ligand class for efficient and selective capture of uranium from seawater. 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 fundamental 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. Based on the unique 5-fold equatorial coordination of uranyl ion, water-compatible pentadentate planar ligands were successfully designed. In the simulated seawater condition, these ligands show the strongest complexation with uranyl ion, which is more than 10 order of magnitude greater than known amidoxime-based or -inspired ligand systems most commonly employed for uranium capture from seawater. Good selectivity for uranyl ion from other concomitant metal ions present in seawater was also demonstrated.

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	L
2.	平成 30 年度 採択課題	2
3.	令和元年度 採択課題 5	5
4.	令和2年度 採択課題 8	3
5.	令和3年度 採択課題 10)
付約	録 成果報告書	3

Contents

1.	Outline o	f Nuclear	Energy	Science	& Techn	ology	and	Human	Resource	Developmen	t Proje	ect
		• • • • • • • • • •					••••		•••••		•••••	. 1
2.	Accepted	Proposal	in FY20	18	•••••							. 2
3.	Accepted	Proposal	in FY20	19	•••••							. 5
4.	Accepted	Proposal	in FY20	20	•••••							. 8
5.	Accepted	Proposal	in FY20	21								10

Appendix Result Report 1

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。

- 1 -

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
ー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 (~R2.3.31) 大曲 新矢 (R2.4.1~)	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 (~R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1~)	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 (~R3.3.31) 岡山大学 (R3.4.1~)

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 (~R2.3.31) 竹下 健二 (R2.4.1~)	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

JAEA-Review 2022-028

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 (~R4.7.31) 村上 健太 (~R4.8.1)	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
	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

5. 令和3年度 採択課題

令和3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3年3月16日~令和3年5月17日(課題解決型) 令和3年4月13日~令和3年7月1日(国際協力型日英共同研究) 令和3年7月12日~令和3年8月18日(国際協力型日露共同研究)

課題数:12課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題	
国際協力型廃炉研究プログラム	2課題(日英)、2課題(日露	})

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・日露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)会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を 活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性 評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブ リの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明 と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性デー ターベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び 安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの 性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分 析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発 研究	人見 啓太朗	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニ タリング手法の開発	安原 亮	自然科学 研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハ イブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構 築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性 エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4.1.31) 三輪 修一郎 (R4.2.1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレー タのナビゲーションおよび制御	淺間 一	東京大学

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
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基 づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状 況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業 大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の 高度化	小原 徹	東京工業 大学

本報告書は、以下の課題の令和元年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和3年度が最終年度となるため3年度分の成果を取りまとめた。

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

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3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 R03I018)

成果報告書

令和4年3月

国立大学法人東京工業大学

JAEA-Review 2022-028

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」の令和元年度から令和3年度の研究成果 を取りまとめたものです。

目次

概晰	۶ ۱	v
1.	はじめに	1
2.	業務計画	3
2	1 全体計画	3
2	2 実施体制	4
2	3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法	4
	2.3.1 平面5座配位子の開発と基本性能評価	4
	2.3.2 U022+-平面 5 座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明	4
	2.3.3 U022+-平面5座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ【連携先:原子力機構	. 5
	2.3.4 夾雑イオンに対する UO2 ²⁺ 選択性の評価	5
	2.3.5 研究推進	5
3.	実施内容及び成果	6
3	1 平面 5 座配位子の開発と基本性能評価	6
	3.1.1 令和2年度までの実施内容及び成果(概要)	6
	3.1.2 令和3年度実施内容及び成果	6
	3.1.3 まとめ	17
3	2 U02 ²⁺ -平面 5 座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明	18
	3.2.1 令和2年度までの実施内容及び成果(概要)	18
	3.2.2 令和3年度実施内容及び成果	18
	3.2.3 まとめ	20
3	3 UO2 ²⁺ -平面 5 座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ【連携先:原子力機構】.	21
	3.3.1 令和2年度までの実施内容及び成果(概要)	21
	3.3.2 令和3年度実施内容及び成果	21
	3.3.3 まとめ	24
3	4 夾雑イオンに対する UO2 ²⁺ 選択性の評価	25
	3.4.1 令和3年度実施内容及び成果	25
	3.4.2 まとめ	27
3	5 研究推進	28
4.	結言	29
参考	文献	32

執筆者リスト

事業代表者

国立八宁仏八水が上木八宁 "田秋汉 鳫柁冰

連携先

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

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
図 1-2	本研究で開発を目指すU02 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2
図 2.1-1	本業務の全体計画
図 2.2-1	本業務の研究実施体制
図 3.1-1	H ₂ saldian及びH ₂ saldian-R (R = OCH ₃ 、CF ₃)の構造式7
図 3.1-2	H ₂ saldian-OCH ₃ の合成スキーム7
図 3.1-3	H_2 saldian-OCH ₃ の ¹ H NMR スペクトル (溶媒: CDC1 ₃)8
図 3.1-4	H_2 saldian-OCH ₃ の ¹³ C NMR スペクトル (溶媒: CDCl ₃)9
図 3.1-5	H ₂ saldian-OCH ₃ のIR スペクトル9
図 3.1-6	H ₂ saldian-CF ₃ の合成スキーム10
図 3.1-7	H_2 saldian-CF ₃ の ¹ H NMR スペクトル (溶媒: DMSO- d_6)11
図 3.1-8	H_2 saldian-CF ₃ の ¹⁹ F NMR スペクトル (溶媒: DMSO- d_6)12
図 3.1-9	H ₂ saldian-CF ₃ の IR スペクトル12
図 3.1-10	0.5 M NaCl 水溶液中における H ₂ saldian-OCH ₃ (0.1 mM) の紫外可視吸収スペクトル
	の pH 依存性13
図 3.1-11	0.5 M NaCl 水溶液中における H ₂ saldian-OCH ₃ の酸解離挙動の pH 依存性13
図 3.1-12	0.5 M NaCl 水溶液中における H ₂ saldian-CF ₃ (0.02 mM) の紫外可視吸収スペクトル
	の pH 依存性14
図 3.1-13	0.5 M NaCl 水溶液中における H ₂ saldian-CF ₃ の酸解離挙動の pH 依存性14
図 3.1-14	H ₂ saldian-CH ₂ Cl の合成スキーム15
図 3.1-15	H ₂ saldian-CH ₂ OH の合成スキーム16
図 3.1-16	H ₂ saldien-CH ₂ OH の IR スペクトル16
図 3.1-17	H ₂ saldien-CH ₂ OH の ¹ H NMR スペクトル (溶媒: DMSO- d_6)17
図 3.2-1	UO ₂ ²⁺ の添加に伴う H ₂ saldian-OCH ₃ (0.1 mM) を含む模擬海水溶液の紫外可視吸収ス
	ペクトル変化19
図 3.2-2	UO_2^{2+} の添加に伴う H_2 saldian-CF ₃ (0.01 mM) を含む模擬海水溶液の紫外可視吸収ス
	ペクトル変化
図 3.3-1	平面 5 座配位子 saldian の分子構造と UO ₂ ²⁺ との錯体構造 22
図 3.3-2	UO ₂ (saldian)のUV-Vis吸収スペクトル計算値22
図 3.3-3	電子遷移に係る UO ₂ (saldian)の分子軌道表面図 24
図 3.4-1	H ₂ saldian 及び H ₂ acetdian の構造式25
図 3.4-2	各夾雑イオン ((a) $A1^{3+}$ 、(b) Ni^{2+} 、(c) Cu^{2+} 、(d) Zn^{2+} 、(e) Cd^{2+} 、(f) $V0_2^{+}$) の添加
	に伴うH ₂ saldian (0.1 mM) を含む模擬海水溶液の紫外可視吸収スペクトル変化 26

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及びま 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及びその基本性能評価を 行うことを目的とする。

令和元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の準 備段階として、既往の研究報告に関する文献調査を行い、最も合理的と思われる平面 5 座配位子 合成経路を検討した。いくつかの平面 5 座配位子については予備的に合成を試み、NMR 等を用い た同定を行った。配位子合成経路を精査・改善すると共に、平面 5 座配位子の pKa評価等を実施す るための分析機器等、研究環境を整備した。また、U02²⁺一平面 5 座配位子錯体の合成及び錯形成挙 動の解明のための準備段階として、既往の研究報告に関する文献調査を行い、最も合理的と思わ れる U02²⁺錯体合成経路を検討した。得られた平面 5 座配位子について、U02²⁺錯体の合成を予備的 に試みた。平面 5 座配位子を有する U02²⁺錯体の構造解析及び水溶液中における錯形成挙動解明の ために必要となる分析機器等、研究環境を整備した。更に、U02²⁺一平面 5 座配位子錯体に対する計 算化学的アプローチのための準備段階として、既往の研究報告に関する文献調査を行った。また、 平面 5 座配位子を有する U02²⁺錯体の分子構造最適化及び電子状態解析を実施するために必要とな る計算環境を整備した。整備した計算環境のベンチマークとして文献よりピックアップした既知 の U02²⁺錯体の分子構造最適化及び電子状態解析を実施した。

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、核磁気共鳴(NMR)及び赤外吸収分光(IR)等を用いて同定した。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 (pKa)を求めた。各配位子の pKa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した。また、U022+-平面5座配位子錯体の合 成及び錯形成挙動の解明のため、令和元年度に選定した錯体合成法に従い、各種平面 5 座配位子 を有する UO2²⁺錯体の合成を行った。得られた UO2²⁺錯体については NMR、赤外吸収、元素分析等を 用いて同定すると共に単結晶 X 線回折により構造解析を行った。錯体合成及び構造解析の結果に 基づき、期待される平面5配位構造が見られた配位子系を選定し、pH 滴定や紫外可視吸収滴定等 により水溶液中での当該 U022+錯体の安定度定数を求めた。更に、U022+-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 U0🥺 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 U02²⁴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U022+錯体の熱力学的安定性を評価すると共に、実験事実として得られたU022+ 錯体の安定度定数との相関を明らかにした。

令和3年度における実施内容について、平面5座配位子の開発と基本性能評価における配位子 合成・性能評価では、令和2年度までに得られた成果に基づき、海水ウラン回収により適する平 面5座配位子の合成及び pKa評価を行った。また、更なる海水ウラン吸着材開発に向けた次フェ ーズの準備段階として、高分子鎖への平面5座配位子導入法について文献調査及び予備検討を行 った。その結果に基づき、配位部位を導入したモノマー合成等を試験的に実施した。U02²⁺-平面5 座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明における錯体合成・構造解析・安定度定数評価では、 令和2年度までの成果に基づいて合成された海水ウラン回収により適する平面5座配位子につい て、pH滴定もしくは紫外可視吸収滴定により、当該UO₂²⁺錯体の水溶液中での安定度定数を求めた。 UO₂²⁺一平面5座配位子錯体に対する計算化学的アプローチにおける電子状態解析では、各種平面5 座配位子を有するUO₂²⁺錯体構造に基づいて電子状態解析を行った。分子軌道分布及び各状態間の 遷移エネルギー及び遷移確率を計算することにより、UO₂²⁺の平面5座配位子との錯形成反応に伴 う吸収スペクトル形状の変化に対する理論的説明を与えた。夾雑イオンに対するUO₂²⁺選択性の評 価における夾雑イオンとの錯形成評価では、海水中に溶存するUO₂²⁺以外の夾雑イオンのうち、ア ルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属について、平面5座配位子との錯形成反応における 安定度定数を紫外可視吸収滴定によって求めた。得られた各安定度定数の値をUO₂²⁺錯体の値と比 較することにより、各夾雑イオンに対するUO₂²⁺分離係数を求めた。

令和2年度までの成果報告書:

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); 令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2020-026, 41p, 2020, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-026

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, JAEA-Review 2021-041, 42p, 2022, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-041 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 km³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 ける持続性及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及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)。



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)

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[U0₂(C0₃)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(U0₂²⁺)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及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U02²⁺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に示すように、U02²⁺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及びその基本性能評価を目的とする。



図 1-2 本研究で開発を目指す UO2²⁺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

具体的目標として、まず【目標①: pH 8 付近で U0₂²⁺と支配的に錯形成し、かつ pH 1 付近で U0₂²⁺ 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 U0₂²⁺吸着及び希酸洗浄による U0₂²⁺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 U0₂²⁺錯体の分子構造及び電子状態の解明】により、図 1-2 で示す U0₂²⁺錯体が期待通り得 られることを確認する。また、通常 U0₂²⁺錯体は電子遷移に基づく強い着色を示すため、目視でも U0₂²⁺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 なる配位子及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 U0₂²⁺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 U0₂²⁺分離係数 10 以上】を目指す。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画を図 2.1-1 示す。

実施項目	令和元年度	令和2年度	令和3年度	
 平面 5 座配位 子の開発と基 本性能評価 	実験準備 合成法検討	配位子合成、pKa評価	配位子合成 p.K。評価 導入法検討	
 U02²⁺-平面 5 座配位子錯体 の合成及び錯 形成挙動の解 明 	実験準備 合成予備検討	U02 ²⁺ 錯体合成、構造解析 安定度定数評価	U0₂ ²⁺ 錯体合成、構造解析 安定度定数評価	
 U02²⁺-平面 5 座配位子錯体 に対する計算 化学的アプロ ーチ(原子力機 構) 	計算環境整備 ベンチマーク計算	最適錯体構造探索	電子状態解析	
4. 夾雑イオンに 対する UO ₂ ²⁺ 選 択性の評価			夾雑イオンとの錯形成評価	
5. 研究推進	※進捗会議:	3か月毎に1回程度		

図 2.1-1 本業務の全体計画

2.2 実施体制

本業務の研究実施体制を図 2.2-1 に示す。



図 2.2-1 本業務の研究実施体制

- 2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法
- 2.3.1 平面5座配位子の開発と基本性能評価
 - (1)配位子合成·性能評価

令和2年度に得られた成果に基づき、海水ウラン回収により適する平面5座配位子の合成 及びpKa評価を行う。また、更なる海水ウラン吸着材開発に向けた次フェーズの準備段階とし て、高分子鎖への平面5座配位子導入法について文献調査及び予備検討を行う。その結果に 基づき、配位部位を導入したモノマー合成等を試験的に実施する。

(2)樹脂導入法の検討

次フェーズで予定する高分子吸着材開発へ向けて、配位部位の樹脂への導入法についても予備的に検討する。

2.3.2 UO2²⁺-平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明

錯体合成・構造解析・安定度定数評価

令和2年度までの成果に基づいて【平面5座配位子の開発と基本性能評価】で合成される 海水ウラン回収により適する平面5座配位子について、pH滴定もしくは紫外可視吸収滴定に より当該 U02²⁺錯体の水溶液中での安定度定数を求める。 2.3.3 U02²⁺-平面5座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ【連携先:原子力機構】 電子状態解析

令和2年度に引き続き、平面5座配位子を有するU02²⁺錯体構造に基づいて電子状態解析を 行う。分子軌道分布及び各状態間の遷移エネルギー及び遷移確率を計算することにより、 【U02²⁺-平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明】で得られる紫外可視吸収滴定にお けるU02²⁺の平面5座配位子との錯形成反応に伴う吸収スペクトル形状の変化に対する理論的 説明を与える。

2.3.4 夾雑イオンに対する UO2²⁺選択性の評価

夾雑イオンとの錯形成評価

海水中に溶存する U0₂²⁺以外の夾雑イオンのうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移 金属について、平面 5 座配位子との錯形成反応における安定度定数を pH 滴定や紫外可視吸収 滴定等の手法によって求める。得られた各安定度定数の値を U0₂²⁺錯体の値と比較することに より、各夾雑イオンに対する U0₂²⁺分離係数を求める。

2.3.5 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. 実施内容及び成果
 - 3.1 平面5座配位子の開発と基本性能評価
 - 3.1.1 令和2年度までの実施内容及び成果(概要)

令和元年度の検討において、平面 5 座配位子の合成方法について文献調査を行った結果、1 級アミンとケトンもしくはアルデヒドなどに含まれるカルボニル基との脱水縮合により、主た る平面 5 座配位子の1 種であるシッフ塩基配位子を合成可能であることが明らかとなった。実 際に 2-ヒドロキシアセトフェノンとジェチレントリアミンをエタノール中で 2 時間還流した ところ、目的とする平面 5 座配位子 H2acetdien を 99 %以上の高収率で合成することに成功し た。また、2,5-ピリジンジカルボキシアルデヒドと のアミノフェノールを出発物質とする別の 平面 5 座配位子をエタノール中で反応させたところ、こちらも 98 %の高収率で目的の平面 5 座 配位子 H2pdiop を得ることに成功した。合成した各種平面 5 座配位子については NMR、IR 及び 元素分析により同定した。以上をもって基本となる配位子合成経路を確立するに至ったが、今 後様々な置換基を導入した際に平面 5 座配位子の合成が進行しにくいケースも想定され得る。 これに対応するため文献調査を行い、ピリジン類の添加により反応が促進されるという知見を 得た。また、平面 5 座配位子の pKa評価等を実施するための光ファイバースペクトロメーター 及び光源を整備した。

令和2年度の検討において、令和元年度に選定した合成法に基づいて H₂saldien 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。このため、令和2年度はH₂saldien に含まれるア ゾメチン結合の還元により安定化を施した改良型平面5座配位子 H₂saldian を合成し、その同 定を行った。また、海水模擬水溶液(0.5 M NaCl、2.3 mM HCO₃^{-/}CO₃²⁻、pH 8.0)中でのH₂saldian の紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性から H₂saldian の酸解離定数 (pK_a)を求めたところ、 pK_{a1} = 8.38、pK_{a2} = 10.50 という値が得られた。また、H₂saldian 骨格にメチル基を導入した H₂acetdian についても同様の検討を行ったところ、pK_{a1} = 8.30、pK_{a2} = 11.00 という値が得ら れた。いずれの平面5座配位子についても pK_{a1}の値が海水と同等の8前後の値となっており、 目標値を達成した。

3.1.2 令和3年度実施内容及び成果

令和2年度までに得られた成果に基づき、海水ウラン回収により適する平面5座配位子の合成及び pK 評価を行った。また、更なる海水ウラン吸着材開発に向けた次フェーズで予定する 高分子吸着材開発に向けた準備段階として、高分子鎖への平面5座配位子導入法についての文 献調査及び予備検討を行った。その結果に基づき、配位部位を導入したモノマー合成等を試験 的に実施した。以下にその詳細を述べる。

令和2年度までの研究成果として、図3.1-1に示すH₂saldian系平面5座配位子が海水条件 下でU0₂²⁺に対して強力かつ選択的に錯形成することが明らかとなった。令和3年度は、海水ウ ラン回収により適すると期待される平面5座配位子を開発するため、電子供与性置換基である メトキシ基(-OCH₃)もしくは電子求引性置換基であるトリフルオロメチル基(-CF₃)のH₂saldian 骨格への導入を試みた。



図 3.1-1 H₂saldian 及び H₂saldian-R (R = OCH₃、CF₃)の構造式

電子供与基であるメトキシ基を導入した H₂saldian 系平面 5 座配位子(H₂saldian-OMe)を図 3.1-2 に示すスキームに従って合成した。テトラヒドロフラン(THF、10 mL)に 2-ヒドロキシ 5-メトキシベンズアルデヒド(0.430 mL、3.45 mmol)、ジエチレントリアミン(0.1873 mL、 1.725 mmol)を加え、1 時間還流した。別のフラスコ中で 6 等量の水素化ホウ素ナトリウム (0.391 g、10.33 mmol)の THF 溶液に、酢酸(1.775 mL、31.05 mmol)を10回に分けて滴下 し、1 時間撹拌することによりトリアセトキシ水素化ホウ素ナトリウムの懸濁液を得た。還流 後の反応溶液に上記懸濁液を少しずつ加え、一晩撹拌した。その後蒸留水(5 mL)と 25 wt%水 酸化ナトリウム水溶液(5 mL)を加え、pH 11~12付近に調整した。ロータリーエバポレータ ーによって減圧濃縮後、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機相を硫酸ナトリウム、及び 硫酸マグネシウムで乾燥し、その濾液を再度減圧濃縮して黄色いオイル状の目的物を得た(収 率:90%)。得られた物質について¹H NMR、¹³C NMR、フーリエ変換赤外吸収分光(FT-IR)を用 いて同定を行った。



図 3.1-2 H₂saldian-OCH₃の合成スキーム

図 3.1-3、図 3.1-4、図 3.1-5 に H₂saldian-OCH₃の ¹H NMR、¹³C NMR、IR スペクトルをそれぞ れ示す。¹H NMR スペクトル(図 3.1-3) において、ベンゼン環の水素原子(a、b、c)のシグナ ルは一般に 6.5-8.0 ppm に現れる。電気陰性度の大きい 0 原子に接近しているほど低磁場側に シフトするため、6.8 ppm のシグナルを a、6.77 ppm のシグナルを b、6.6 ppm のシグナルを c に帰属した。dのメチレン基由来の 1 重線を 3.99 ppm に観測した。窒素間を結ぶエチレン部位 のメチレン基に由来する 3 重線は見られなかったが、面積比の値から 2.8 ppm を e、f に帰属 した。また置換基であるメトキシ基由来のシグナルを 3.71 ppm に観測した。各ピーク面積比 も H₂saldian-OCH₃に含まれる各部位の H 数と一致していることから、目的の配位子が合成され たことを確認した。なお、7.26 ppm に溶媒である CDCl₃のシグナル、5.30 ppm に CHCl₂、1.85 ppm に THF のシグナルが確認された。また ¹³C NMR スペクトル (図 3.1-4) においても、フェニ ル基に含まれる各炭素 (115 ppm 付近)、各メチレン基 (50 ppm 付近)、メトキシ基 (30.80 ppm) が観測され、同様に H₂saldian-OCH₃ が正しく合成されたことを示した。また IR スペクトル (図 3.1-5) において、3000 cm⁻¹ 付近の幅広い吸収は ν (-OH) のピークであり、2900 cm⁻¹ 付近に メトキシ基由来の ν (-CH₃)の C-H 伸縮振動を確認した。また ν (C-N) が 1100 cm⁻¹ に確認され たことから、目的とする H₂saldian-OCH₃ が得られたと結論付けた。



図 3.1-3 H₂saldian-OCH₃の¹H NMR スペクトル(溶媒: CDCl₃) (A) スペクトル全体、(B) 6.85~6.54 ppm 及び4.14~2.70 ppm の拡大図



図 3.1-4 H₂saldian-OCH₃の¹³C NMR スペクトル (溶媒: CDCl₃)



図 3.1-5 H₂saldian-OCH₃の IR スペクトル

次に、電子求引基であるトリフルオロメチル基を導入した H₂saldian 系平面 5 座配位子 (H₂saldian-CF₃)を図 3.1-6 に示すスキームに従って合成した。5-トリフルオロメチルサリチ ルアルデヒド(0.62 mmol)とジエチレントリアミン(0.31 mmol)をメタノール溶液(5 mL) に加え、2時間還流した。室温に戻したあと、水素化ホウ素ナトリウム(1.58 mmol)を少量ず つ加え、一晩撹拌した。反応溶液に蒸留水(5 mL)を加え、ロータリーエバポレーターにて減 圧濃縮し、ジクロロメタンで抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥したあと、濾液を再度 減圧濃縮することにより薄黄色の固体を得た(収率:57 %)。得られた物質について¹H NMR、 ¹⁹F NMR、FT-IR を用いて同定を行った。



図 3.1-6 H₂saldian-CF₃の合成スキーム

図 3.1-7、図 3.1-8、図 3.1-9 に H₂saldian-CF₃の¹H NMR、¹⁹F NMR、IR スペクトルをそれぞ れ示す。¹H NMR スペクトル(図 3.1-7)において、ベンゼン環の水素原子(a、b、c)のシグナ ルは一般に 6.5-8.0 ppm に現れ、1 重線である 7.43 ppm のシグナルを c、2 重線である 7.38 ppm のシグナルを b、同様に 6.8 ppm のシグナルを a に帰属した。d のメチレン基由来の1 重線 を 3.99 ppm に観測し、窒素間を結ぶエチレン部位のメチレン基に由来する 3 重線は見られな かったが、面積比の値から 2.63 ppm を e、f に帰属した。各ピーク面積比も H₂saldian(3-CF₃) に含まれる各部位のH数と一致していることから、目的の配位子が合成されたことを確認した。 なお、2.50 ppm に溶媒である DMSO のシグナル、3.45 ppm に H₂O、5.76 ppm に CH₂Cl₂のシグナ ルが確認された。また¹⁹F NMR スペクトル(図 3.1-8)において、トリフルオロメチル基由来の スペクトルを1本 -59.9 ppm に確認したことからも、H2saldian(3-CF3)が正しく合成されたこ とが示された。また、IR スペクトル(図 3.1-9)において、3000 cm⁻¹付近の幅広い吸収は v (-OH)のピークであり、また ν (C-N) は 1100 cm⁻¹に確認され、還元されていることが確認 できた。また導入したトリフルオロメチル基の ν (-CF₃) が 1325 cm⁻¹に観測されたことから、 目的のH₂saldian-CF₃が得られたことを確認した。



図 3.1-7 H₂saldian-CF₃の¹H NMR スペクトル (溶媒:DMSO-d₆) (A) スペクトル全体、(B) 7.54~6.66 ppm の拡大図、(C) 4.01~2.30 ppm の拡大図



図 3.1-8 H_2 saldian-CF₃の¹⁹F NMR スペクトル (溶媒: DMSO- d_6)



図 3.1-9 H_2 saldian-CF₃の IR スペクトル

合成した H₂saldian-R (R = 0CH₃、CF₃)の酸解離定数を求めるために、H₂saldien-R (0.1 mM) を含む 0.5 M NaCl 溶液(海水模擬条件)を調製し、pH を 2~12 に変化させた場合の各紫外可 視吸収スペクトルを測定した。H₂saldian-OCH₃を用いた場合の紫外可視吸収スペクトルを図 3.1-10 に示す。pH の変化に対するスペクトルの変化が確認された。平衡解析プログラムであ る HypSpec を用いて、紫外可視吸収スペクトルから、反応式 3.1-1 から反応式 3.1-3 における 酸解離定数 (p K_{an} , n = 1-3)を求めたところ、p $K_{a1} = 8.85$ 、p $K_{a2} = 10.86$ 、p $K_{a3} = 15.69$ であっ た。これらの値に基づき、H₂saldian-OCH₃の酸解離挙動の pH 依存性は図 3.1-11 のようになっ た。





図 3.1-10 0.5 M NaCl 水溶液中における H₂saldian-OCH₃ (0.1 mM) の紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性



図 3.1-11 0.5 M NaCl 水溶液中における H₂saldian-OCH₃の酸解離挙動の pH 依存性

同様の検討を H₂saldian-CF₃についても行った。得られた紫外可視吸収スペクトルを図 3.1-12 に示す。やはり pH の変化に対するスペクトルの変化が確認された。HypSpec を用いて、紫 外可視吸収スペクトルから、反応式 3.1-4 から反応式 3.1-6 における酸解離定数 (pK_{an} 、n = 1-3)を求めたところ、 $pK_{a1} = 8.00$ 、 $pK_{a2} = 10.00$ 、 $pK_{a3} = 15.00$ であった。これらの値に基づき、 H₂saldian-CF₃の酸解離挙動の pH 依存性は図 3.1-13 のようになった。

: p <i>K</i> _{a1}	(反応式 3.1-4)
: p <i>K</i> _{a2}	(反応式 3.1-5)
: p <i>K</i> _{a3}	(反応式 3.1-6)
	: pK _{a1} : pK _{a2} : pK _{a3}



図 3.1-12 0.5 M NaCl 水溶液中における H₂saldian-CF₃ (0.02 mM) の紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性



図 3.1-13 0.5 M NaCl 水溶液中における H₂saldian-CF₃の酸解離挙動の pH 依存性

上記検討に加え、更なる海水ウラン吸着材開発に向けた次フェーズの準備段階として、 H₂saldian 系平面 5 座配位子の高分子鎖への導入方法についても検討を行った。樹脂に対する アンカー部位となる置換基としてクロロメチル基(-CH₂Cl)を H₂saldian 骨格両端のフェニル 基に導入することが適当と考え、その出発物質の合成についての文献調査を行うと共に図 3.1-14 のスキームに従って H₂saldian-CH₂Cl の合成について検討した。



図 3.1-14 H₂saldian-CH₂Cl の合成スキーム

Razi らの報告[1]に基づき、まず出発物質である 5-クロロメチルサリチルアルデヒドの合成 を行い、次いで-CH₂Cl を導入した H₂saldian 系平面 5 座配位子の合成を試みた。氷浴中の 37 % ホルムアルデヒド水溶液(3.2 mL、3.48 g、2.8 mmol)に、撹拌しながら少しずつ塩酸(50 mL) を加えた。更に撹拌しながらサリチルアルデヒド(5 mL、 5.86 g、48.0 mmol)を加えた。反 応溶液を氷浴から取り出し、室温で 24 時間撹拌したところ白色沈殿が生じた。吸引濾過によ り沈殿物を取り出し、これを CH₂Cl₂(50 mL)に溶解して塩水(30 mL)で洗浄した。MgSO4を加 えて脱水後吸引濾過し、濾液をロータリーエバポレーターによって減圧濃縮した。へキサン (300 mL/回)を用いて再結晶を 2 回行い、5-クロロメチルサリチルアルデヒドを白色粉末と して得た(3.13 g、18.3 mmol、収率 43 %)。図 3.1-14 下段の反応式に従い、得られた 5-クロ ロメチルサリチルアルデヒドをトリエチルアミンと混合したところ、不溶性黄色固体が析出し た。この化合物はいかなる溶媒にも溶解しなかったため同定には至っていないが、図 3.1-14 に おける目的物である H₂saldian-CH₂Cl の合成をこれ以上進めることは困難と判断した。

この状況を受け、クロロメチル基の代わりにヒドロキシメチル基(-CH₂OH)の H₂saldian 骨格への導入について検討した。合成スキームを図 3.1-15 に示す。Sfrazzetto らの報告[2]に基づき、まず出発物質である 5-ヒドロキシメチルサリチルアルデヒドの合成を行い、次いで-CH₂OH を導入した H₂saldian 系平面 5 座配位子の合成を試みた。5-クロロメチルサリチルアル デヒド(3.13 g、18.3 mmol)の DMSO (25 mL)溶液に、撹拌しながら CuSO₄ (2.93 g、18.4 mmol)を含む水溶液(12.5 mL)を加えた。この反応溶液を 110 ℃のオイルバス中で 2 時間撹拌した。 室温まで放冷後、水(30 mL)で希釈した。この溶液から CH₂Cl₂ (60 mL)を用いて抽出し、分離した有機相を塩水(40 mL)で洗浄した。MgSO₄を加えて脱水後吸引濾過し、濾液をロータリ ーエバポレーターによって減圧濃縮した。更に真空デシケーター中で一晩乾燥させることにより、5-ヒドロキシメチルサリチルアルデヒドの粗結晶を淡黄色粉末として得た(2.20 g)。この一部(0.620 g)を、酢酸エチル/ヘキサンの1:1 混合溶媒を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、5-ヒドロキシメチルサリチルアルデヒドの白色粉末を得た (0.301 g、1.98 mmol、収率 38 %)。次いで、5-ヒドロキシメチルサリチルアルデヒド(0.300 g、1.97 mmol)のエタノール(10 mL)溶液に、ジエチレントリアミン(107 µL、0.102 g、0.987 mmol)を撹拌しながら滴下した。この反応溶液を 80 ℃のオイルバス中で 2 時間還流し た。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターによって減圧濃縮した。さらに真空デシケー ター中で一晩乾燥させることにより、H₂saldien-CH₂OHを黄色オイル状の物質として得た(0.364 g、0.987 mmo1、収率100 %)。この生成物について¹H NMR 及び IR スペクトルを用いて同定し た。



図 3.1-15 H₂saldian-CH₂OH の合成スキーム

H₂saldien-CH₂OHのIRスペクトルを図 3.1-16、¹HNMRスペクトルを図 3.1-17 に示す。IRス ペクトル(図 3.1-16)において、1631 cm⁻¹に C=N 伸縮に帰属される特徴的なピークが見られ る。この結果は脱水縮合が正常に進行したことを意味する。¹H NMR スペクトル(図 3.1-17)に おいて H₂saldien の帰属を基に、6.7-7.4 ppm をベンゼン環由来、2.7-3.8 ppm をアルキル鎖由 来、8.51 ppm を C=N 結合部位由来のピークに帰属した。また、いずれのピーク面積比も各部位 のH原子数の比に一致する。以上の結果からH2saldien-CH2OHが得られたことを確認した。



図 3.1-16 H₂saldien-CH₂OHのIRスペクトル



図 3.1-17 H_2 saldien-CH₂OH の ¹H NMR スペクトル (溶媒: DMSO- d_6)

更に、H₂saldien-CH₂OH を氷酢酸(2 mL、2.10 g、34.9 mmol)に溶解した。スパーテル1杯 分の NaBH₄を加えたあと、2 mL のメタノールで希釈した。この溶液に少量ずつ NaBH₄(0.111 g、 2.93 mmol)を撹拌しながら添加した。2 時間ほど撹拌したあと、水(15 mL)を加えた。この 溶液をロータリーエバポレーター及び真空デシケーターで乾燥させることにより、H₂saldian-CH₂OH を含む淡黄色オイル状物質を得た。H₂saldian-CH₂OH の単離が困難であったためその同定 には至っていないが、これまでに実施した類似反応例及び試料の性状から考えて図 3.1-15 に おける最終目的物である H₂saldian-CH₂OH が得られたと判断して差し支えないと思われる。

3.1.3 まとめ

海水ウラン回収により適する平面 5 座配位子の合成及び pKa評価を行った。その結果、電子 供与基である-OCH₃を導入した H₂saldian-OCH₃の酸解離定数は pKa1 = 8.85、 pKa2 = 10.86、 pKa3 = 15.69 となり、電子求引基である-CF₃を導入した H₂saldian-CF₃の酸解離数は pKa1 = 8.00、 pKa2 = 10.00、 pKa3 = 15.00 となった。導入した置換基の電子求引性の増大に伴う酸解離定数の 減少、すなわち酸性度の増加が確認されており、これは一般的な傾向とよく一致する。また、 更なる海水ウラン吸着材開発に向けた次フェーズの準備段階として、高分子鎖への平面 5 座配 位子導入法に関する文献調査を行うと共に予備検討として出発物質及び配位部位を導入した モノマーの合成を試みた。結果として、H₂saldian 骨格両末端のフェニル基の 5 位にヒドロキ シメチル基を導入した H₂saldien-CH₂OH モノマー前駆体の合成に成功した。また、単離には至 らなかったもののモノマーである H₂saldian-CH₂OH についても得られたと考えられる。

- 3.2 U02²⁺-平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明
- 3.2.1 令和2年度までの実施内容及び成果(概要)

令和元年度の検討において、平面5座配位子を有するU02²⁺錯体の合成経路について文献調査 を行った結果、エタノール等親水性有機溶媒中で平面5座配位子と硝酸ウラニル6水和物を 1:1のモル比で反応させることにより目的とするU02²⁺錯体を合成可能であることが明らかとな った。実際、合成したH2acetdien及びH2pdiopを有するU02²⁺錯体の合成をエタノール溶液中で 試みたところ、目的のU02²⁺錯体であるU02(acetdien)(黄橙色結晶)及びU02(pdiop)(暗赤色 結晶)をそれぞれ72%及び79%の収率で得ることに成功した。得られた各U02²⁺錯体について NMR、IR及び単結晶X線構造解析を行い、脱プロトンを経て生成したacetdien²⁻及びpdiop²⁻が U02²⁺に対して期待通り平面5座配位していることを確認した。また、平面5座配位子を有する U02²⁺錯体の構造解析及び錯形成挙動解明のために必要となる単結晶X線回折装置及び分光光度 計など分析装置類ならびに核燃料物質使用にあたっての研究環境を整備した。

令和2年度の検討において、 $U0_2^{2+}$ -平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明におい て、令和元年度に選定した合成法に従い、平面5座配位子H₂saldianと硝酸ウラニル6水和物 をエタノール中で反応させたところ、 $U0_2$ (saldian)錯体の黄橙色結晶性粉末を得た。得られた $U0_2$ (saldian)錯体について各種分析手法を用いて同定すると共に、単結晶 X線回折により構造 解析を行い、 $U0_2$ (saldian)錯体が五方両錐型の典型的な錯体構造を示しており saldian²⁻が期待 通り平面5座配位子として機能することを明らかにした。これら錯体合成及び構造解析の結果 に基づいて、海水模擬水溶液中で $U0_2^{2+}$ との錯形成反応を示し得る平面5座配位子として H₂saldian を選定した。水溶液中での $U0_2$ (saldian)錯体の安定度定数を求めるための手法とし て紫外可視吸収滴定が最適であるという判断に基づき、同手法を用いて当該錯体の安定度定数 を求めた。その結果、海水模擬水溶液(0.5 M NaCl、2.3 mM HCO₃⁻/CO₃²⁻、pH 8.0)中での $U0_2$ (saldian)錯体の安定度定数(log β_{11})として 27.5という値を得た。

3.2.2 令和3年度実施内容及び成果

令和2年度までに得られた成果に基づいて3.1節で合成された海水ウラン回収により適する 平面5座配位子について、pH滴定もしくは紫外可視吸収滴定により、当該UO₂²⁺錯体の水溶液 中での安定度定数を求めた。以下にその詳細を述べる。

3.1節で開発した電子供与基である OCH₃基を導入した H₂saldian-OCH₃について、模擬海水条 件下における UO₂²⁺との錯形成反応について紫外可視吸収滴定により、検討した。海水を模擬し た 0.5 M NaC1 + 2.3 mM HNO₃^{-/}CO₃²⁻、pH 8.00±0.03 の水溶液中に H₂saldian-OCH₃ (0.10 mM) を溶解し、UO₂²⁺ストック溶液を段階的に加えて行った際に得られた紫外可視吸収スペクトルを 図 3.2-1 に示す。いずれのスペクトル群においても UO₂²⁺濃度の増加に伴って、370 nm 及び 470 nm 付近の吸光度の増大が観測された。図 3.1-10 に示した通り、H₂saldian-OCH₃は pH 8 付近で この波長領域に特徴的な吸収帯を持たない。また、通常の海水模擬条件下において UO₂²⁺は炭酸 ウラニル錯体 (UO₂(CO₃)₃⁴⁻) として存在することが熱力学的に明らかである[3]。しかしながら、 この波長領域における UO₂(CO₃)₃⁴⁻のモル吸光係数は最大でも 24 M^{-1.} cm⁻¹ (λ = 450 nm) である ことから今回の濃度条件 (UO₂²⁺濃度: 0-0.07 mM) において UO₂(CO₃)⁴⁻として期待可能な吸光度 は最大でも 0.0017 である。一方、実際の吸光度は 450 nm において 0.1 程度とこれをはるかに 上回る値であるため、UO₂(CO₃)₃⁴⁻の吸収に帰属することはできない。以上の結果から、UO₂²⁺と H₂saldian-OCH₃の間で反応式 3. 2-1 に示す錯形成反応が進行し、目的の錯体 UO₂(saldian-OCH₃) が生成したと考えられる。



図 3.2-1 UO₂²⁺の添加に伴う H₂saldian-OCH₃ (0.1 mM) を含む模擬海水溶液の紫外可視吸収 スペクトル変化

図 3. 2-1 で得られた紫外可視吸収スペクトルの UO_2^{2+} 添加量依存性から、HypSpec ソフトウェ ア[4]を用いて海水模擬条件下における UO_2 (saldian-OCH₃)錯体の安定度定数(log β_{11})を求 めたところ、log β_{11} = 24. 81 という値を得た。

電子求引基である CF₃基を導入した H₂saldian-CF₃についても、模擬海水条件下における U0₂²⁺ との錯形成反応について紫外可視吸収滴定により、検討した。海水を模擬した 0.5 M NaCl + 2.3 mM HN0₃^{-/}CO₃²⁻、pH 8.00±0.03 の水溶液中に H₂saldian-CF₃ (0.01 mM) を溶解し、U0₂²⁺ス トック溶液を段階的に加えて行った際に得られた紫外可視吸収スペクトルを図 3.2-2 に示す。 H₂saldian-OCH₃の系 (図 3.2-1) と比べて変化は小さいものの、やはり U0₂(CO₃)₃⁴⁻に由来するも のではないスペクトル変化が確認された。このことから、U0₂²⁺と H₂saldian-CF₃ の間で反応式 3.2-2 に示す錯形成反応が進行し、目的の錯体 U0₂(saldian-CF₃)が生成したと考えられる。図 3.2-2 で得られた紫外可視吸収スペクトルの U0₂²⁺添加量依存性から、HypSpec ソフトウェア[4] を用いて海水模擬条件下における U0₂(saldian-CF₃)錯体の安定度定数 (log β_{11})を求めたと ころ、log β_{11} = 23.50 という値を得た。



図 3.2-2 UO₂²⁺の添加に伴う H₂saldian-CF₃ (0.01 mM) を含む模擬海水溶液の紫外可視吸収 スペクトル変化

3.2.3 まとめ

3.1節で開発した電子供与基(-OCH₃)もしくは電子求引基(-CF₃)を導入した H₂saldian 系 平面 5 座配位子について、紫外可視吸収滴定により、当該 UO₂²⁺錯体の水溶液中での安定度定数 を求めた。結果としていずれの平面 5 座配位子を用いた場合においても海水模擬条件下で UO₂²⁺ との錯形成反応が進行することが確認された。各 UO₂(saldian-R)錯体(R = OCH₃、CF₃)の安定 度定数の対数値(log β_{11})はそれぞれ 24.81及び 23.50 であり、導入した置換基の性質が log β_{11} に与える影響はそれほど大きくないものの、電子供与性の増大と共に錯形成能力が向上す る傾向が確認された。 3.3 U02²⁺-平面5座配位子錯体に対する計算化学的アプローチ【連携先:原子力機構】

3.3.1 令和2年度までの実施内容及び成果(概要)

令和元年度の検討において、U02²⁺錯体の計算化学に関する文献調査を行った結果、相対論を 考慮した密度汎関数法がU02²⁺錯体の電子状態計算に適していることが明らかとなった。相対論 としてゼロ次正規近似(ZORA)法を用いてU02²⁺錯体の密度汎関数計算が実行可能であることを 確認したあと、既知の平面5座配位子 saldien²⁻が配位したU02²⁺錯体U02(saldien)の構造最適 化及び電子状態解析を実施し、単結晶構造や赤外吸収スペクトルをよく再現することに成功し た。また、U02²⁺-平面5座配位子錯体に対する計算化学的アプローチのための必要となる分子 構造モデリングソフトウェア及び電子状態解析用ツールなどの計算環境を整備した。

令和2年度の検討において、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UO₂²⁺錯体構造の分子構造最適化を行った。その結果、 実測値をよ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UO₂²⁺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pdiop²⁻ < saldian²⁻ < acetodien²⁻の序 列になるという結果を得た。また、各UO₂²⁺錯体構造に対するエネルギー計算を行い、UO₂²⁺錯体 の安定度定数を理論的に見積もった。その結果、各UO₂²⁺錯体の安定度定数の序列はUO₂(pdiop) < UO₂(acetodien) < UO₂(saldian)となり、錯形成時の再配向障壁の小ささからUO₂(saldian)錯 体が最も高い安定性を示すことが明らかになった。

3.3.2 令和3年度実施内容及び成果

令和2年度に引き続き、平面5座配位子の開発と基本性能評価及びU02²⁺-平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明で得られた各種平面5座配位子を有するU02²⁺錯体構造に基づいて電子状態解析を行った。分子軌道分布及び各状態間の遷移エネルギー及び遷移確率を計算することにより、平面5座配位子の開発と基本性能評価及びU02²⁺-平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明で実施された紫外可視吸収滴定におけるU02²⁺の平面5座配位子との錯形成反応に伴う吸収スペクトル形状の変化に対する理論的説明を与えた。以下にその詳細を述べる。

平面 5 座配位子 saldian²⁻と UO₂²⁺との錯体[UO₂L(saldian)](図 3.3-1)の分子構造を用いて、 UV-Vis エネルギー領域における吸収スペクトルの計算を行った。計算には、令和元年度に整備 した計算環境を用い、同年度に検討したスカラー相対論ハミルトニアンである 0 次正規近似ハ ミルトニアン[5][6]を用いた密度汎関数計算を行った。基底関数には全電子相対論分割型縮約 基底関数[7]、交換相関汎関数には PBE 汎関数[8]を用い、連続誘電体モデル[9]による水の溶 媒効果を考慮した。



図 3.3-1 平面 5座配位子 saldian の分子構造と UO2²⁺との錯体構造

図 3.3-2 に、計算によって得られた UO₂(saldian)の電子遷移エネルギーを正規分布 (σ = 20 nm) させたものを示した。実験によって得られた UO₂(saldian)の UV-Vis スペクトルでは、UO₂²⁺ と saldian²⁻との錯形成により出現した 2 つのピーク 375 nm、480 nm が観測されており、計算 によるピーク位置 350 nm、424 nm とよく一致することが分かった。更に、スペクトルの形状 も実験値とよく合致することから、本計算によって UO₂²⁺-平面 5 座配位子錯体 UO₂(saldian)の UV-Vis 吸収スペクトルを再現することに成功した。



図 3.3-2 UO₂(saldian)のUV-Vis 吸収スペクトル計算値

続いて、U0₂(saldian)のUV-Vis 吸収スペクトルの計算結果について、分子軌道解析を行い、 得られたピークの帰属を行った。表 3. 3-1 に U0₂(saldian)の代表的な 5 つの電子遷移における 遷移エネルギー、振動子強度及び遷移ベクトルを示した。加えて、図 3. 3-3 にこれら 5 つの電 子遷移に係る分子軌道の表面図を示した。それぞれの分子軌道を帰属するため、U0₂(saldian) を U0₂²⁺(D_{∞h})と saldian²⁻(C_{2v})の部分に分け、既約表現で表した。その結果、図 3. 3-2 における ピーク B に相当する 23000~24000 cm⁻¹の電子遷移は、saldian²⁻(b₁, b₂)-to-U(5f ϕ_u)の遷移に相 当し、ligand-to-metal charge transfer (LMCT) 遷移として帰属できることが示唆された。ま た、図 3. 3-2 におけるピーク A に相当する 27000~28000 cm⁻¹の電子遷移は、U0₂²⁺(σ_u)-to-U(5f ϕ_u)と saldian²⁻(b₂)-to-U(5f ϕ_u)の遷移に相当し、LMCT 遷移と f-f 遷移の混合によって表 されることが示唆された。

遷移エネルギー	振動子	遷移ベクトル				
(cm^{-1})	強度	始状態		終状態	割合(%)	帰属
22470 4	0.012	mo131	->	mo139	52.1	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
23470.4		mo133	->	mo140	39.5	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
	0.019	mo133	->	mo140	37.2	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
23777.9		mo131	->	mo139	35.5	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
		mo131	->	mo140	8.7	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
24303.7	0.015	mo137	->	mo143	86.9	saldian ²⁻ (b ₁)-to-U0 ₂ ²⁺ (π _g)
	0.072	mo129	\rightarrow	mo140	47.1	$\mathrm{UO_2^{2+}}(\sigma_\mathrm{u})$ -to-U(5f ϕ_u)
27688.3		mo133	->	mo141	31.6	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
	0. 020	mo131	->	mo141	36.4	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f $\boldsymbol{\phi}_{u}$)
28422.8		mo133	->	mo141	33.9	saldian ²⁻ (b ₂)-to-U(5f ϕ_u)
		mo129	->	mo140	9.0	$U0_2^{2+}(\sigma_u)$ -to-U $(5f\phi_u)$

表 3.3-1 UO₂(saldian)の代表的な電子遷移とその帰属



図 3.3-3 電子遷移に係る UO₂(saldian)の分子軌道表面図

3.3.3 まとめ

本事業で整備した計算環境及び検討した計算条件を用い、U02²⁺-平面 5 座配位子錯体である U02(saldian)の電子状態遷移の計算を行い、UV-Vis吸収スペクトルにおける電子遷移の帰属を 行った。計算によって得られたスペクトルは、実験のスペクトルのピーク位置及び形状を良く 再現した。また、分子軌道解析によって、代表的な電子遷移の遷移ベクトルを帰属した結果、 実験によって観測された吸収ピークは、LMCT 遷移及び f-f 遷移に相当することが示唆された。 3.4 夾雑イオンに対する UO2²⁺選択性の評価

3.4.1 令和3年度実施内容及び成果

海水中に溶存する UO₂²⁺以外の夾雑イオンのうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金 属について、平面 5 座配位子との錯形成反応における安定度定数を紫外可視吸収滴定によって 求めた。得られた各安定度定数の値を UO₂²⁺錯体の値と比較することにより、各夾雑イオンに対 する UO₂²⁺分離係数を求めた。以下にその詳細を述べる。

ここでは海水中に多量もしくは $U0_2^{2+}$ と同程度 ($10^{-9}-10^{-8}$ M) の濃度で含まれるアルカリ金属 (Na^+ 、 K^+)、アルカリ土類金属 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})、 $A1^{3+}$ 、遷移金属 ($V0_2^+$ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zr^{4+} (Ti^{4+} の模擬)、 $Mo0_4^{2-}$)の各イオンを検討対象の夾雑イオンとして選定した。Fe³⁺は海 水模擬条件下で著しく加水分解して Fe (OH) $_3$ として沈殿するため、直接検討することは困難で あった。また、配位子としては本研究開発における最も基本となる H₂saldian (図 3.4-1)を採 用し、3.2 節と同様の要領で模擬海水条件下における紫外可視吸収滴定を行った。その結果、上記夾雑イオンのうちアルカリ金属 (Na^+ , K^+)、アルカリ土類金属 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})、 Zr^{4+} 及び $Mo0_4^{2-}$ については吸収スペクトルに変化が見られなかった。従って、これらの夾雑イオン については模擬海水条件下で H₂saldian と錯形成しないことが明らかとなった。一方、 $A1^{3+}$ 、 $V0_2^+$ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} については、図 3.4-2 に示した通り各夾雑イオン濃度の増加に伴っ て吸収スペクトルの変化が確認された。従って、これら夾雑イオンは H₂saldian との錯形成を示す。HypSpec プログラムを用いてこれら金属イオンと saldian²⁻からなる各錯体の安定度定数 の対数値 ($1og \beta_{11}$)をそれぞれ求めたところ、表 3.4-1 に示す通りとなった。



H₂saldian

H₂acetdian

図 3.4-1 H₂saldian 及び H₂acetdian の構造式

表 3.4-1	各種金属イオンと saldian ²⁻ 系平面 5 座配位子	(saldian ²⁻ 、	acetdian ²⁻)	の安定度
	定数及び UO2 ²⁺ に対する分離係数			

	saldian ²⁻		acetdian ²⁻		
$M^{\prime 2^{+}}$	安定度定数	分離係数	安定度定数	分離係数	
(海水中濃度/M)	$\log \beta_{11}$	$SF_{\rm U/M}$	$\log \beta_{11}$	$SF_{ m U/M}$	
$U0_2^{2+}$ (1.4E-8)	27.5	_	27.9	_	
A1 ³⁺ (3.7E–8)	24.1	2500 (940)	n. d.	-	
VO_2^+ (3. 7E-8)	26.4	13 (4.7)	26.2	50 (19)	
Ni ²⁺ (1.1E-7)	19.7	6.3E7 (7.8E6)	19.3	4.0E8 (4.9E7)	
Cu ²⁺ (1.4E-8)	20.8	5.0E6 (4.9E6)	22.0	7.9E5 (7.8E5)	
Zn ²⁺ (7.7E–8)	19.6	7.9E7 (1.4E7)	18.6	2.0E9 (3.6E8)	
Cd^{2+} (9.8E-10)	18.8	5.0E8 (7.1E9)	17.8	1.3E10 (1.8E11)	



図 3.4-2 各夾雑イオン ((a) Al³⁺、(b) Ni²⁺、(c) Cu²⁺、(d) Zn²⁺、(e) Cd²⁺、(f) VO₂⁺)の 添加に伴う H₂saldian (0.1 mM) を含む模擬海水溶液の紫外可視吸収スペクトル 変化

結果として、A1³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、V0₂⁺は saldian²⁻との錯形成を示すものの、それらの log β_{11} はU0₂²⁺の値と比べていずれも小さいため、saldian²⁻はU0₂²⁺選択性を有すると判断 される。実際、各 log β_{11} の値に基づいてU0₂²⁺と各夾雑イオンの分離性能を見積もったところ、表 3.4-1に示した通り最も分離の悪いV0₂⁺で13、最も分離の良いCd²⁺で5.0×10⁸という分離係数が得られた。V0₂⁺及び A1³⁺に対する分離性能が比較的低いものの、それ以外の夾雑イオンについては10⁶~10⁸ものU0₂²⁺選択性があることが判明した。Fe³⁺については、上述理由から

直接検討することはできなかったが、同じ価数のAl³⁺と同様の錯形成挙動及び分離性能を示す ものと思われる。

H₂saldian 系平面 5 座配位子の分子構造が分離性能に与える影響を評価するため、H₂acetdian (図 3. 4-1)についても紫外可視吸収滴定を用いた同様の検討を行った。得られた結果を表 3. 4-1 にまとめる。H₂saldian のベンジル位にメチル基を導入した H₂acetdian を用いることにより、 Al³⁺がまったく錯形成しないことが確認された。Al³⁺が saldian²⁻系配位子とどのような構造の 錯体を形成するかの詳細については明らかでないが、ベンジル位へのメチル基の導入に伴う立 体障害により Al³⁺との錯形成が阻害されたものと考えられる。この結果に基づき、H₂acetdian を用いることにより UO₂²⁺を Al³⁺から分離することが可能となる。また、Cu²⁺以外の夾雑イオン についても多かれ少なかれ分離の改善が認められた。

3.4.2 まとめ

海水中に溶存する UO_2^{2+} 以外の夾雑イオンのうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金 属について、平面 5 座配位子との錯形成反応における安定度定数を紫外可視吸収滴定によって 求めた。その結果、アルカリ金属 (Na⁺、K⁺)、アルカリ土類金属 (Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺)、Zr⁴⁺ 及び MoO₄²⁻については模擬海水条件下で H₂saldian と錯形成しないことが明らかとなった。 方、A1³⁺、VO₂⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺については saldian²⁻との錯形成が確認されたものの、そ の安定度定数 (log β_{11}) は UO₂²⁺には及ばないことから saldian²⁻が UO₂²⁺に対して強力かつ選択 的に錯形成することが実証された。また、得られた各安定度定数の値から各夾雑イオンに対す る UO₂²⁺分離係数を求めることにより、本研究で開発した新規平面 5 座配位子の UO₂²⁺分離性能 を評価した。更に、平面 5 座配位子の分子設計により分離性能の更なる改善が可能であること を確認した。 3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びに 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わ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3年4月12日、9月9日、9月28日、10月20日、11月26日、令和4年1月7日、2月17日、 3月7日、3月29日にオンラインにて開催し、研究の進捗状況についての情報交換を行うととも に実験結果に基づく UO2²⁺分離性能や計算化学的見地からの UO2(saldian)系錯体の電子状態等に関 する議論を行った。

令和3年度までに得られた研究成果に基づき、以下の内容にて学会ロ頭発表、原著論文、特許 出願をそれぞれ行った。

学会口頭発表:

 水町匠,佐藤みなみ,金子政志,竹山知志,津島悟,鷹尾康一朗,「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(2)ウラン選択性平面5座配位子の開発と性 能評価」,日本原子力学会2022年春の年会,オンライン,3104(2022).

原著論文:

- Takeyama, T. Tsushima, S. Takao, K., Effects of Substituents on the Molecular Structure and Redox Behavior of Uranyl(V/VI) Complexes with N₃O₂-Donating Schiff Base Ligands, Inorg. Chem., vol. 60, no. 15, 2021, pp. 11435-11449. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01449.
- Mizumachi, T. Sato, M. Kaneko, M. Takeyama, T. Tsushima, S. Takao, K., Fully Chelating N₃O₂-Pentadentate Planar Ligands Designed for Strongest and Selective Capture of Uranium from Seawater, Inorg. Chem., vol.61, no.16, 2022, pp.6175-6181. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c00306.

特許出願:

1. 鷹尾康一朗,水町匠,佐藤みなみ,竹山知志,津島悟,海水ウラン捕集用配位子、海水ウラン 捕集方法及びウラン原料の製造方法,特願 2022-006748. 4. 結言

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 及びまったく新しい海水ウラン吸着材の開発を行った。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及びその基本 性能評価を行うことを目的とし各種研究開発を行った。以下に各検討項目における成果をまと める。

【1. 平面 5 座配位子の開発と基本性能評価】では、海水ウラン回収により適する平面 5 座配 位子の合成及び p_{A_a} 評価を行った。その結果、電子供与基である-OCH₃を導入した H₂saldian-OCH₃ の酸解離定数は $p_{A_a1} = 8.85$ 、 $p_{A_a2} = 10.86$ 、 $p_{A_a3} = 15.69$ となり、電子求引基である-CF₃を導入 した H₂saldian-CF₃の酸解離数は $p_{A_{a1}} = 8.00$ 、 $p_{A_{a2}} = 10.00$ 、 $p_{A_{a3}} = 15.00$ となった。導入した置 換基の電子求引性の増大に伴う酸解離定数の減少、すなわち酸性度の増加が確認されており、こ れは一般的な傾向とよく一致する。また、更なる海水ウラン吸着材開発に向けた次フェーズの準 備段階として、高分子鎖への平面 5 座配位子導入法に関する文献調査を行うと共に予備検討と して出発物質及び配位部位を導入したモノマーの合成を試みた。結果として、H₂saldian 骨格両 末端のフェニル基の 5 位にヒドロキシメチル基を導入した H₂saldien-CH₂OH モノマー前駆体の合 成に成功した。また、単離には至らなかったもののモノマーである H₂saldian-CH₂OH についても 得られたと考えられる。

【2. $U0_2^{2+}$ -平面5座配位子錯体の合成及び錯形成挙動の解明】では、項目1で開発した電子 供与基(-OCH₃)もしくは電子求引基(-CF₃)を導入したH₂saldian 系平面5座配位子について、 紫外可視吸収滴定により、当該 $U0_2^{2+}$ 錯体の水溶液中での安定度定数を求めた。結果としていず れの平面5座配位子を用いた場合においても海水模擬条件下で $U0_2^{2+}$ との錯形成反応が進行する ことが確認された。各 $U0_2$ (saldian-R)錯体(R = OCH₃、CF₃)の安定度定数の対数値(log β_{11}) はそれぞれ 24.81及び 23.50であり、導入した置換基の性質が log β_{11} に与える影響はそれほ ど大きくないものの、電子供与性の増大と共に錯形成能力が向上する傾向が確認された。

【3. U0²⁺-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、本事業で整備した計 算環境及び検討した計算条件を用い、U0²⁺-平面5座配位子錯体であるU0²(saldian)の電子状態 遷移の計算を行い、UV-Vis 吸収スペクトルにおける電子遷移の帰属を行った。計算によって得 られたスペクトルは、実験のスペクトルのピーク位置及び形状をよく再現した。また、分子軌道 解析によって、代表的な電子遷移の遷移ベクトルを帰属した結果、実験によって観測された吸収 ピークは、LMCT 遷移及び f-f 遷移に相当することが示唆された。

【4. 夾雑イオンに対する UO₂²⁺選択性の評価】では、海水中に溶存する UO₂²⁺以外の夾雑イオン のうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属について、平面 5 座配位子との錯形成反応 における安定度定数を紫外可視吸収滴定によって求めた。その結果、アルカリ金属(Na⁺、K⁺)、 アルカリ土類金属(Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺)、Zr⁴⁺及び MoO₄²⁻については模擬海水条件下で H₂saldian と錯形成しないことが明らかとなった。一方、A1³⁺、VO₂⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺については saldian²⁻ との錯形成が確認されたものの、その安定度定数(log β_{11})は $U0_2^{2+}$ には及ばないことから saldian²⁻が $U0_2^{2+}$ に対して強力かつ選択的に錯形成することが実証された。また、得られた各安 定度定数の値から、各夾雑イオンに対する $U0_2^{2+}$ 分離係数を求めることにより、本研究で開発し た新規平面 5 座配位子の $U0_2^{2+}$ 分離性能を評価した。更に、平面 5 座配位子の分子設計により分 離性能の更なる改善が可能であることを確認した。

本研究開発の提案時点において、以下の3点を当初目標として掲げた。

- pH 8 付近で U02²⁺と支配的に錯形成し、かつ pH 1 付近で U02²⁺から解離する平面 5 座配位子の 開発
- ② 平面5座配位子を有する UO2²⁺錯体の分子構造及び電子状態の解明
- ③ 代表的夾雑イオンに対する UO₂²⁺分離係数 10 以上

全3ヵ年の研究成果に基づき、これら3つの目標すべてを達成することに成功した。特に、本研究で開発したH₂saldian系平面5座配位子は、アミドキシム等既存の海水ウラン吸着用配位子をはるかに凌駕する強さでUO₂²⁺に配位し、海水ウラン吸着材用の配位子としては現時点で最大の熱力学的安定性を示すと同時に海水中夾雑イオンに対しても圧倒的に高いUO₂²⁺選択性を示すことを実証するに至っている。

ここで得られた「強力な錯形成」と「選択性」はいずれも海水からのウラン回収を実用化する ために最も基本かつ重要であり、本研究で開発したH₂saldian 系平面 5 座配位子は両性能におい て現時点で世界最高を誇る。従来型アミドキシム吸着材の海水ウラン回収性能は 1-2 g-U/kgresin 程度であるが、吸着材に導入した吸着サイトすべてにウランを捕集させることができれば 2 桁近い回収性能向上が見込めるはずである。錯体安定度定数(log β)の比較から、H₂saldian 系平面 5 座配位子はそれを期待させるに十分である。これまでラボスケールでの検討を進めて きた限り、最も基本となる原理である錯体化学における大きな課題は特に見当たらないと思わ れるが、今後海水ウラン吸着材の実用化に向けた開発を推進するためにはH₂saldian 系平面 5 座 配位子の樹脂骨格への導入の実証ならびに得られた吸着材の性能評価を行う必要がある。樹脂 への導入方法について本研究で予備的に検討しており、合成戦略の見通しが既に得られている。 また、今後更に起こり得る懸念として、我々の目指す海水ウラン吸着材は有機の高分子であるこ とからそのままでは比較的濡れ性が悪いために海水が浸透しにくく、ウラン吸着効率もしくは 吸着速度が低下する可能性が考えられる。このような課題が生じた際には、親水性官能基の導入 などの工夫を施すことによりその解決を試みる。

本研究開発において得られた成果に基づき、第2フェーズとして H₂saldian 系平面 5 座配位子 を吸着サイトとする樹脂吸着剤の開発ならびにその性能評価を引き続き行う予定である。当該 研究は「海洋ウラン資源開拓のためのテーラーメイド型新規海水ウラン吸着回収技術の開発」と して現在申請中であり、新規ウラン吸着材の開発、模擬海水条件下での選択的ウラン吸着能の実 証、吸着機構の解明及び配位部位高度化指針獲得を4ヵ年計画で実施する予定である。第1及び 第2フェーズを経て海水ウラン回収技術の最も基本となる吸着材開発が達成された更に次のス テップとして、実海水からのウラン回収実証や自然環境下での耐久性も含めたサイクル特性評 価、経済性試算など実用化・事業化に向けた検討を順次進めていく。ウラン資源に対する実際の ニーズといった点にも左右されるため、実用化までに要するトータルの時間スケールを現時点 で明確に述べることは容易ではないが、2030年を1つの目処として各種研究開発を進める所存 である。また、海水中にはウランだけでなく様々なレアメタルも含まれており、本研究を発端と する海水ウラン回収技術開発で得られた成果を応用することにより、更なる海洋資源開拓に発 展させることも可能である。

参考文献

- [1] Razi, S. S. et al., A Selective Quinoline-derived Fluorescent Chemodosimeter to Detect Cyanide in Aqueous Medium, Tetrahedron Lett., vol. 55, no. 5, 2014, pp. 1052-1056, https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.12.080.
- [2] Sfrazzetto, G. T. et al., Nerve Gas Simulant Sensing by a Uranyl-Salen Monolayer Covalently Anchored on Quartz Substrates, Chem. Eur. J., vol. 23, no. 7, 2017, pp. 1576-1583, https://doi.org/10.1002/chem.201602292.
- [3] Guillaumont, R. et al., Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands, 2003.
- [4] Sabatini, A. et al., 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, https://doi.org/10.1016/0010-8545(92)80060-5.
- [5] van Wüllen, C. J., Molecular Density Functional Calculations in the Regular Relativistic Approximation: Method, Application to Coinage Metal Diatomics, Hydrides, Fluorides and Chlorides, and Comparison with First-order Relativistic Calculations, J. Chem. Phys., vol. 109, no. 2, 1998, pp. 392-399, https://doi.org/10.1063/1.476576.
- [6] Reiher, M., Wolf, A., Relativistic Quantum Chemistry -the Fundamental Theory of Molecular Science, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA: Weinheim, 2009, 690p.
- [7] Pantazis, D. A., Neese, F., All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Actinides, J. Chem. Theory Comput., vol. 7, no. 3, 2011, pp. 677-684, https://doi.org/10.1021/ct100736b.
- [8] Perdew, J. P. et al., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., vol.77, no.18, 1996, pp. 3865-3868, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [9] Klamt, A., Schüümann, G., COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1993, no. 5, pp. 799-805, https://doi.org/10.1039/P29930000799.