

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

(1) 吸着部位となる平面 5 座配位子の分子設計およびウラニル錯体の合成

Development of Advanced Adsorbent for Uranium Recovery from Seawater Based on Uranyl Coordination Chemistry

(1) Molecular Design of Planar Pentadentate Ligand and Synthesis of Its Uranyl Complex

*鷹尾 康一朗,¹ 金子 政志,² 津島 悟^{1,3}

¹東工大先導原子力研, ²JAEA, ³HZDR

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基本構造のデザインおよびそれら配位子のウラニルイオンとの錯形成について検討を行った。

キーワード: 錯体化学, 海水ウラン回収, 分子設計, 結晶構造解析

1. 緒言 海水からのウラン回収は、将来世代にわたる長期的核燃料資源確保のための有力なオプションである。日本を中心とした長年の研究開発に加え、米国 DOE による近年の取組みでも見られるように、海水ウラン回収技術開発は現在でも高い注目を集めている。アミドキシム基およびその誘導体を導入した有機高分子が海水ウラン吸着材として既に開発されているが、海水 pH (~8) 付近での急激な吸着能低下、官能基利用効率の低さ、海水中の夾雑イオンに対するウラン選択性の低さなどの課題が依然として残る。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(UO_2^{2+})が他の金属イオン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、そのウラニル錯体の合成および同定を行った。

2. 実験 1級アミンとカルボニル基の脱水縮合により、図 1 に示す平面 5 座配位子 H_2pdiop および $\text{H}_2\text{acetdien}$ を合成した。エタノールおよびアセトニトリル 1:1 v/v 混合溶媒中で各平面 5 座配位子と硝酸ウラニル 6 水和物を反応させることにより、ウラニル錯体 $\text{UO}_2(\text{pdiop})$, $\text{UO}_2(\text{acetdien})$ を合成した。NMR, IR, 単結晶 X 線回折, 元素分析により各ウラニル錯体の同定を行った。

3. 結果と考察 ウラニル錯体 $\text{UO}_2(\text{pdiop})$ は、78% の収率で暗赤色粉末として得られた。単結晶 X 線回折から得られた $\text{UO}_2(\text{pdiop})$ 錯体の分子構造を図 2 に示す。この結果より、 pdiop^{2-} が期待通り平面 5 座配位子として UO_2^{2+} に配位することが明らかとなった。IR および元素分析の結果からもこの錯体構造および組成が支持される。また、 $\text{UO}_2(\text{pdiop})$ は $\text{DMSO}-d_6$ 溶液中でも錯体構造を維持することを確認した。同様にウラニル錯体 $\text{UO}_2(\text{acetdien})$ についても合成を試みたところ、黄橙色粉末が得られたものの元素分析結果は不純物の存在を示すものであった。 DMSO 溶液からの再結晶により、 $\text{UO}_2(\text{acetdien})$ を得ることに成功した。

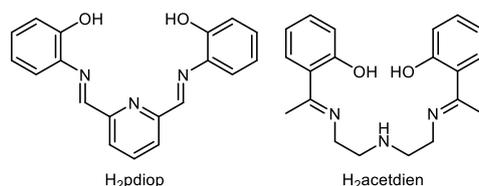


図 1. 本研究でデザインした平面 5 座配位子。

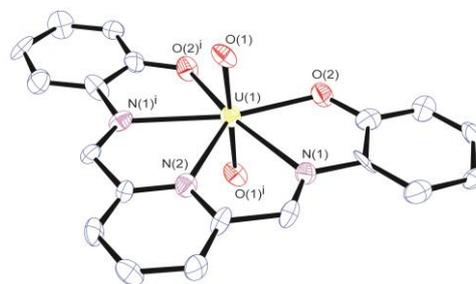


図 2. $\text{UO}_2(\text{pdiop})$ 錯体の ORTEP 図。

本研究は、文科省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東工大が実施した「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」の成果です。

*Koichiro Takao,¹ Masashi Kaneko,² Satoru Tsushima^{1,3}

¹Laboratory for Advanced Nuclear Energy, TokyoTech, ²Japan Atomic Energy Agency, ³Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf