ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理技術基盤研究 (5)エカトリアル面シス型の硝酸ウラニル配位高分子の合成と同定

Fundamental Study on Simple and Versatile Reprocessing Method for Spent Nuclear Fuels by Using Uranium-Selective Precipitant

(5) Synthesis and Characterization of *cis*-Type Uranyl Nitrate Coordination Polymers

*井上　翼[1]，風間　裕行[1]，津島　悟[1,2]，鷹尾　康一朗[1]

[1]東工大先導原子力研，[2]IRE,HZDR

ウラン選択性沈殿剤として開発を進めている架橋ピロリドン誘導体を用いて硝酸ウラニル錯体の合成を行ったところ、*o*-xylylene を架橋部位に導入した場合に UO_2^{2+}のエカトリアル面が珍しいシス型の構造をもつ硝酸ウラニル配位高分子を形成することを明らかにした。

キーワード：再処理，錯体化学，ウラン，配位高分子，構造異性

1. 緒言

沈殿法に基づく簡易再処理技術基盤研究として、ウラン選択性沈殿剤である架橋ピロリドン(NRP)の開発を進めている[1,2]。硝酸ウラニル錯体の構造的特徴として UO_2^{2+}のエカトリアル面がトランス型である場合が圧倒的に多く、シス型は我々の知る限り 2 例のみである。本研究では架橋 NRP 沈殿剤の分子設計により珍しいシス型の硝酸ウラニル錯体が得られたため、その詳細を報告する。

2. 実験

各種架橋 NRP 沈殿剤(**L**, 図 1)を含む硝酸ウラニル配位高分子 $[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L}]_n$ を合成し、単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定した。また、IR スペクトルより分子振動に関する知見を得た。

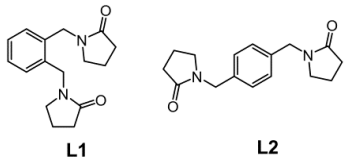

図 1. 本研究で使用した架橋 NRP 沈殿剤(**L**)の構造式.

3. 結果と考察

$[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L1}]_n$ の単結晶 X 線構造解析の結果、**L1** および NO_3^-がそれぞれエカトリアル面上でシス型に配位することを確認した(図 2 左)。U-O_{NRP} 結合距離について、シス型の$[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L1}]_n$では 2.386, 2.391 Å、トランス型の$[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L2}]_n$ (図 2 右)では 2.390 Å であり、明確な違いは見られなかった。IR スペクトルより、各硝酸ウラニル錯体に含まれる **L** の C=O 伸縮振動が、配位していない状態と比較して低波数シフトする様子が見られた。また、$[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L2}]_n$ の C=O 伸縮は 1607 cm^{-1} に 1 本のみ出現するのに対し、$[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L1}]_n$ では 1613 cm^{-1} および 1640 cm^{-1} に 2 本のピークが確認された。シス-トランス構造異性により C=O 伸縮の分裂に違いが生じるのではないかと考えられる。

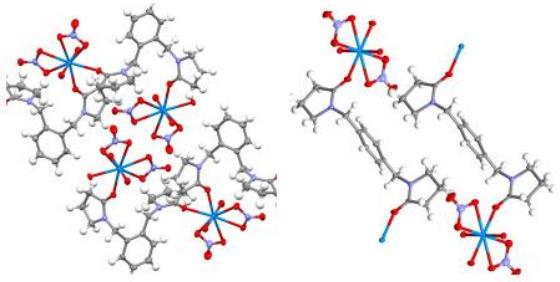

図 2. $[UO_2(NO_3)_2\mathbf{L}]_n$ (**L** = **L1**, **L2**)の分子構造. (青: U, 赤: O, 紫: N, 灰色: C, 白: H)

参考文献 [1] Kazama, H.; Tsushima, S.; Ikeda, Y.; Takao, K. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13530-13534.

[2] Takao, K.; Ikeda, Y.; Kazama, H. *Energy Procedia*, **2017**, *131*, 157-162.

---

*Tsubasa Inoue[1], Hiroyuki Kazama[1], Satoru Tsushima[1,2] and Koichiro Takao[1]

[1]Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Tokyo Institute of Technology., [2]IRE,HZDR