

架橋ピロリドン沈殿剤を有する硝酸ウラニル配位高分子の溶解性に対する架橋アルキル鎖長の影響

Effects of Alkyl Chain Length of Bridging Moiety on Solubility of Uranyl Nitrate Coordination Polymers with Double-Headed 2-pyrrolidone Derivatives

*風間 裕行¹, 井上 翼¹, 鷹尾 康一郎¹

¹東工大 先端原研

架橋ピロリドン誘導体(NRP)は、難溶性硝酸ウラニル配位高分子の形成により U(VI)を効率的に沈殿させ得ることから、使用済み核燃料簡易再処理技術への応用が期待される。本研究では、架橋 NRP を有する硝酸ウラニル配位高分子の溶解性に対する架橋アルキル鎖長の影響を検討した。

キーワード: 再処理, 硝酸ウラニル, 沈殿, ピロリドン, 溶解度

1. 緒言 次世代原子力システムにおける使用済み燃料再処理技術の簡素化は、施設規模縮小や放射性廃棄物量低減へ繋がり得るため、重要である。近年我々が使用済み核燃料簡易再処理技術への応用のために開発を進めている架橋 NRP は、難溶性の硝酸ウラニル配位高分子 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ (L = 架橋 NRP)を形成することから、燃料溶解液からの U(VI)の高効率かつ選択的な沈殿分離が期待される。^[1] 本研究では、炭素数が 2~7 である直鎖アルキル基を架橋部位とする架橋 NRP (図 1)を沈殿剤とし、これらを含む $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の構造特性及び溶解度を評価することにより、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の溶解性に対する架橋アルキル鎖長の影響について検討した。

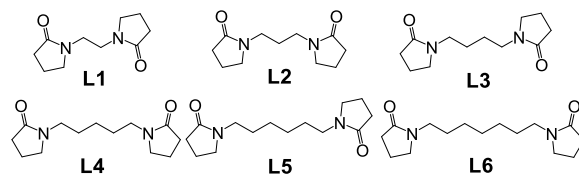


図 1. 架橋 NRP の構造式.

2. 実験 0.25 M の UO_2^{2+} を含む 1 M または 3 M 硝酸水溶液に等モル量の架橋 NRP (図 1)を加え、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の合成を行った。得られた $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ について、単結晶 X 線構造解析, IR, 元素分析を用いて同定した。さらに、各 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ を 25°C で 3 M 硝酸水溶液と接触後、上澄液に含まれる U 濃度を ICP-AES により定量することで $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の溶解度を評価した。また、L1~L6 について疎水性の尺度である水-1-オクタノール分配比($\log P_{\text{ow}}$)を ¹H NMR を用いて求めた。

3. 結果と考察 元素分析より、L1~L6 いずれの場合も $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ が得られたことを確認した。各架橋 NRP の $\log P_{\text{ow}}$ に対する $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の 3 M 硝酸水溶液中における溶解度のプロットを図 2 に示す。 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の溶解度は、架橋アルキル鎖の炭素数が偶数の場合に低く、奇数の場合に高い傾向を示すことが判明した。このような偶奇効果に加え、架橋 NRP の疎水性($\log P_{\text{ow}}$)の増加に伴って $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の溶解度が減少する傾向が確認された。これらの結果から、偶奇効果および疎水性を含めた架橋 NRP 沈殿剤の分子設計が U(VI)の効率的な沈殿分離に重要であることが明らかとなった。

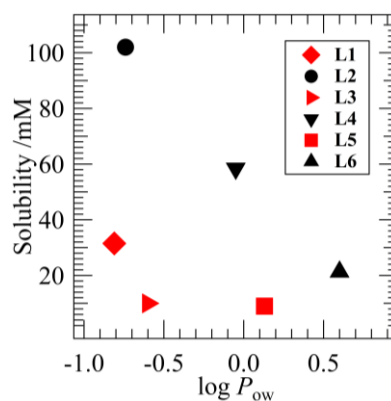


図 2. $\log P_{\text{ow}}$ に対する $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})]_n$ の溶解度のプロット.

参考文献

[1] H. Kazama, et. al, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 13530-13534.

*Hiroyuki Kazama¹, Tsubasa Inoue¹ and Koichiro Takao¹

¹LANE, TokyoTech