

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02738

研究課題名(和文) 配位子の構造柔軟性がもたらす多様な平衡を利用するfブロック金属の高選択的結晶化

研究課題名(英文) Highly Selective Crystallization of f-Block Metals Utilizing Various Equilibria Induced by Structural Flexibility of Ligands

研究代表者

鈴木 敦子 (Masuya-Suzuki, Atsuko)

山口大学・大学院創成科学研究科 ・助教

研究者番号：10633464

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、高レベル放射性廃液の処理において、互いに化学的性質が似ているアクチノイド(An)とランタノイド(Ln)を分離する技術が求められている。本研究では、三脚型シッフ塩基配位子との錯体を生成して結晶化させることを利用し、AnとLnを分離する方法を開発することを目指し検討を行なった。その結果、一回の結晶化で二種類のLnが共存する溶液から、一方のLn錯体のみを高選択的に結晶化させることに成功し、AnとLnの相互分離法を設計する上での基礎となる知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、An/Ln分離に向けた基礎的な知見となる。また、近年の情報社会の発展に伴い、スマートフォンやパソコンなど電子機器の生産量・廃棄量が世界的に増加している。これらの電子機器には、LnであるNdとDyを含むネオジム磁石が使用されている。この研究成果は、ネオジム磁石からNdとDyを分離回収して再利用するための基礎技術として用いることができると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Recently, in the treatment of high-level radioactive liquid waste, there is a need for a technology to separate actinides (An) and lanthanides (Ln), which have similar chemical properties. The purpose of this study is to develop a method to separate An and Ln by crystallization of a complex with a tripodal Schiff base ligand. We have succeeded in highly selective crystallization of only one of the Ln complexes from a solution containing two kinds of Ln by a single-step crystallization. This result would be basic knowledge for designing a method for mutual separation of An and Ln.

研究分野：分析化学 錯体化学

キーワード：ランタノイド アクチノイド 分離 結晶

## 1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃液は、放射線毒性が低下するまでに数万年以上の期間が必要になるという特殊性のため、処理方法に関する社会的合意の形成が難しい廃棄物である。現在最も実現性が高い処分法は地層処分だが、長期間の安定的貯蔵を保證できるかという懸念がある。近年、地層処分の貯蔵年数を大幅に減らすことができる技術として、高レベル放射性廃液に含まれる長寿命核種群アクチノイド (An) を短寿命核種や安定核種に変換する分離核変換技術が研究されている。これを実現するためには、高レベル放射性廃液から An を分離する必要がある。特に、中性子線を照射して An を核変換する際にランタノイド (Ln) が共存すると核変換効率が低下してしまうため、An と Ln を分離することが必要になる。

f ブロック元素である An と Ln は互いに類似した化学的性質を持ち、相互分離が容易ではない。現在、f ブロック元素の相互分離法の主流は溶媒抽出である。溶媒抽出では、抽出剤となる配位子との錯体生成定数に基づき金属イオンを分離する。これまでに多くの配位子が設計されてきたが、f ブロック金属イオン間での生成定数の差が小さいため分離係数が小さい。したがって、分離能を高めるためには多段階抽出操作が必要となり、工業規模で分離設備を設計する際には、設備の大型化や分離に要する時間が長くなるなど課題がある。一段階で、従来よりも高度に分離する手法を分子レベルで設計することができれば、高レベル放射性廃液処理に適した簡素な分離プロセスの設計につながる。

## 2. 研究の目的

f ブロック金属イオンを高選択的に相互分離する新たな分離法を確立することを研究目的とする。これまでに我々は、三脚型シッフ塩基配位子 ( $H_3L$ , 図 1a) と Ln から成る錯体 ( $LnL$ , 図 1b) の結晶に関して研究し、Ln の種類によって結晶化のしやすさに違いがあることを見出していた。本研究では、三脚型シッフ塩基配位子との錯体を生成し結晶化させることを利用し、An と Ln の相互分離を実現することを目指す。

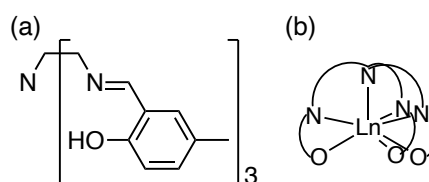


図 1. (a) 三脚型シッフ塩基配位子 ( $H_3L$ ) の構造と (b) 7 配位 Ln 錯体  $LnL$  の概形。

## 3. 研究の方法

本研究では、はじめに放射性がなく取り扱いが容易な Ln を対象とし、以下の(1)-(4)の検討を行った。

- (1) 三脚型シッフ塩基配位子と Ln ( $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) を混合した溶液中で錯体が生成する際の生成定数を、分光光度法により決定した。
- (2) 生成した錯体の構造を、単結晶を生成し X 線構造解析を行うことで明らかにした。
- (3) 生成した錯体の溶解度を決定した。
- (4) 二種類の Ln と三脚型シッフ塩基配位子を混合し結晶を生成させた。その際、一方の Ln 錯体の生成定数がもう一方の Ln 錯体の生成定数より小さく、同時に、一方の Ln 錯体の溶解度がもう一方の Ln 錯体の溶解度より大きくなるよう条件を設定した。

以上の検討から得た知見を基に An と Ln の分離を行った。

## 4. 研究成果

- (1) 溶液内での錯体生成平衡を検討するために  $LnL$  の吸光特性、発光特性を検討した。その過程において、Ln の中で近赤外発光を示す性質を持つ Yb の錯体が配位子増感発光を示すことを見出した。また、この近赤外発光スペクトルの形状が錯体の配位環境の違いを反映して変化することを見出し、溶液内で生成する錯体の構造を検討するための手がかりとなることが分かった。<sup>1,2</sup>

(2) Ln の中でも Nd と Dy に関して,  $H_3L$  と反応させた際に生成する錯体の構造, 溶解度, 生成定数を詳細に調べた. その結果, どちらの金属イオンを用いた場合も 7 配位錯体 (NdL, DyL) が生成することが明らかになった. さらに, NdL の溶解度が DyL の溶解度より約 10 倍大きくなる溶液条件を見出した. この溶液条件においては, NdL の生成定数が DyL の生成定数より小さいことが分かった. 以上の結果から, この溶液条件では錯体生成と結晶化が協働的に働き DyL が選択的に結晶化すると考え (図 2), Nd/Dy 分離を行なった. 図 3 に示す手順で Nd, Dy,  $H_3L$  が共存する溶液から結晶を生成したところ, Dy の純度が 99%に達する結晶を得ることに成功した. 分離能を示す分離係数は 300 に達し, 一段階の溶媒抽出による Nd/Dy 分離の分離係数 (< 50) より高いことが分かった.<sup>3</sup>

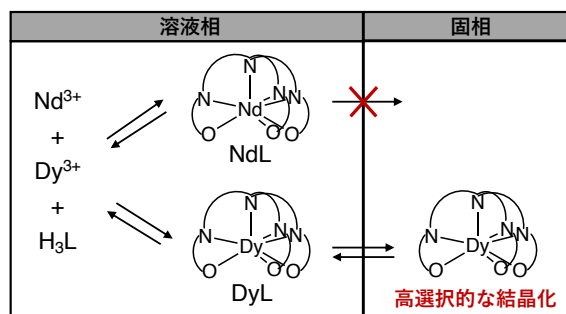


図 2. 錯体生成と結晶化の協働に基づく DyL の選択的結晶化の機構.

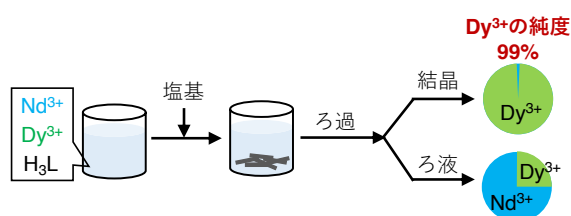


図 3. DyL の選択的結晶化の操作の概要.

この結果は, An/Ln 分離に向けた基礎的な知見となる. また, 近年の情報社会の発展に伴い, スマートフォンやパソコンなど電子機器の生産量・廃棄量が世界的に増加している. これらの電子機器には, Nd と Dy を含むネオジム磁石が使用されている. この研究成果は, ネオジム磁石から Nd と Dy を分離回収して再活用するための基礎技術として用いることができるかと期待できる.

(3) 放射性同位体である  $^{241}Am(III)$  と  $^{152}Eu(III)$  が  $10^{-8}$  M レベル, 安定同位体である  $Eu(III)$  が  $10^{-3}$  M レベルの溶液を調製した. この溶液に三脚型シッフ塩基配位子を添加し,  $25^{\circ}C$  で一晩静置した. この操作により金属錯体の結晶が生成した. 遠心分離を行なった後, 上澄に含まれる  $^{241}Am(III)$  と  $^{152}Eu(III)$  の量を  $\gamma$  線計測により決定した. その結果,  $Am(III)$  の結晶化率は 92.1%,  $Eu(III)$  の結晶化率は 87.8% であることが分かった. 今後  $Eu/Am$  分離に向けて, 結晶化条件を最適化する必要がある.

<引用文献>

1. A. Masuya-Suzuki, S. Goto, T. Kambe, R. Karashimada, Y. Kubota, N. Iki, *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 46–55.
2. A. Masuya-Suzuki, S. Goto, R. Nakamura, R. Karashimada, Y. Kubota, R. Tsunashima, N. Iki, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 30598–30604.
3. A. Masuya-Suzuki, K. Hosobori, R. Sawamura, Y. Abe, R. Karashimada, N. Iki, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2283–2286.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masuya Suzuki Atsuko, Goto Satoshi, Kambe Takafumi, Karashimada Ryunosuke, Kubota Yasuhiro, Iki Nobuhiko	4. 巻 10
2. 論文標題 Short Radiative Lifetime and Non Triplet Sensitization in Near Infrared Luminescent Yb(III) Complex with Tripodal Schiff Base	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 46 ~ 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.202000224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Karashimada Ryunosuke, Kambe Takafumi, Igarashi Chikai, Masuya-Suzuki Atsuko, Iki Nobuhiko	4. 巻 50
2. 論文標題 Enhanced Tb(III)-centered Luminescence due to Elongated Methylene Arms of Tripodal Schiff Base Ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1382 ~ 1384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masuya-Suzuki Atsuko, Hosobori Koji, Sawamura Ryota, Abe Yumika, Karashimada Ryunosuke, Iki Nobuhiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Selective crystallization of dysprosium complex from neodymium/dysprosium mixture enabled by cooperation of coordination and crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2283 ~ 2286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc06174g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsunashima Ryo, Fujikawa Naomi, Shiga Misaki, Miyagawa Sayu, Ohno Shiori, Masuya-Suzuki Atsuko, Akutagawa Tomoyuki, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Nishihara Sadafumi	4. 巻 24
2. 論文標題 Slider-crank mechanism in a molecular crystal: conversion of linear thermal expansion of a lattice to circular rotation of a coordination chain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5865 ~ 5869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ce00768a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masuya-Suzuki Atsuko, Goto Satoshi, Nakamura Rika, Karashimada Ryunosuke, Kubota Yasuhiro, Tsunashima Ryo, Iki Nobuhiko	4. 巻 12
2. 論文標題 Emergence of the super antenna effect in mixed crystals of ytterbium and lutetium complexes showing near-infrared luminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 30598 ~ 30604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra06007h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sawamura Ryota, Masuya-Suzuki Atsuko, Iki Nobuhiko	4. 巻 51
2. 論文標題 Development of a Diradical-platinum(II) Complex Equipped with a Linker Conjugatable to a Targeting-materials for Cancer-selective Imaging and Therapy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1157 ~ 1159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iki Nobuhiko, Nakane Ryuta, Masuya-Suzuki Atsuko, Ozawa Yoshikazu, Maruoka Takako, Iiyama Megumi, Sumiyoshi Akira, Aoki Ichio	4. 巻 -
2. 論文標題 MRI Contrasting Agent Based on Mn-MOF-74 Nanoparticles with Coordinatively Unsaturated Sites	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecular Imaging and Biology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11307-023-01801-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 細堀浩司、安部佑美佳、唐島田龍之介、鈴木敦子、壹岐伸彦
2. 発表標題 NdとDyの相互分離を志向したLn-三脚型シッフ塩基錯体の選択的結晶化
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細堀浩司、安部佑美佳、唐島田龍之介、鈴木敦子、壹岐伸彦
2. 発表標題 NdとDyの相互分離を志向したLn-三脚型シッフ塩基錯体の選択的結晶化
3. 学会等名 みちのく分析化学シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤慧、唐島田龍之介、鈴木敦子、壹岐伸彦
2. 発表標題 三脚型シッフ塩基を配位子とするYb(III)錯体の発光特性に関する調査及びLu(III)錯体との共結晶化によるYb(III)発光の増強
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細堀浩司、唐島田龍之介、鈴木敦子、壹岐伸彦
2. 発表標題 Ln-三脚型シッフ塩基錯体の選択的結晶化を利用したNdとDyの相互分離
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木敦子、細堀浩司、安部佑美佳、唐島田龍之介、壹岐伸彦
2. 発表標題 ランタニド-シッフ塩基配位子錯体の結晶化を利用するネオジウムとディスプロシウムの分離
3. 学会等名 第18回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村理香、鈴木敦子、後藤慧、唐島田龍之介、壹岐伸彦
2. 発表標題 三脚型シッフ塩基配位子の置換基がYb(III)錯体の発光特性に与える影響の検討
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木敦子、細堀浩司、安部佑美佳、唐島田龍之介、壹岐伸彦
2. 発表標題 シッフ塩基の多様な配位能を利用する結晶化によるネオジムとディスプロシウム分離
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木敦子、中村理香、後藤慧、唐島田龍之介、壹岐伸彦
2. 発表標題 Yb <sup>3+</sup> - 三脚型シッフ塩基配位子錯体が示す近赤外発光の励起過程
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小松真子、益子直己、鈴木敦子、壹岐伸彦
2. 発表標題 テルビウム-二脚型シッフ塩基錯体の構造多様性と発光特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masuya-Suzuki Atsuko、Hosobori Koji、Iki Nobuhiko
2. 発表標題 Selective Crystallization of Dy <sup>3+</sup> Complex from Nd <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup> Mixture Enabled by Cooperation of Coordination and Crystallization
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masuya-Suzuki Atsuko、Goto Satoshi、Iki Nobuhiko
2. 発表標題 Short Radiative Lifetime and Non-triplet Sensitization in Near-Infrared-luminescent Ytterbium Complex with Schiff Base Ligand
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 錯体生成と結晶化によるネオジムとジスプロシウムとの分離方法	発明者 鈴木 敦子、壹岐 伸彦、細堀 浩司	権利者 山口大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-093944	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	唐島田 龍之介 (Karashimada Ryunosuke) (40783303)	東北大学・環境科学研究科・助教  (11301)	
研究分担者	壹岐 伸彦 (Iki Nobuhiko) (50282108)	東北大学・環境科学研究科・教授  (11301)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	原賀 智子  (Tomoko Haraga)  (80715227)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 バックエンド技術部・研究主幹     (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関