

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18351

研究課題名(和文)多座N,Oハイブリッドドナー配位子によるf元素イオン認識機構の解明と高度分離

研究課題名(英文)Study on recognition and separation of f-block elements by multidentate N, O-hybrid donor ligands

研究代表者

中瀬 正彦(Nakase, Masahiko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：70744332

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文): 合成したN,O-ハイブリッドドナー配位子-ランタノイド錯体の単結晶構造と溶液中の錯体構造をXRDとXAFSで調べた。併せてUV滴定による酸乖離定数、錯形成定数取得、溶媒抽出実験により錯体構造と配位強さの相関を調査した。対称/非対称構造の配位子を比較したところ、対称な配位子ではランタノイドイオン半径収縮に伴う配位元素との元素間距離縮小と共に錯形成定数は単調増加したが、非対称な配位子では錯体量論比や元素間距離変化と共に錯形成定数に極大値が見られた。特定f元素を認識・分離する配位子設計には三次元的視点からの配位元素や官能基の配置が必要である。合成スケールアップと遠心抽出器整備まで実施した。

研究成果の概要(英文): In the treatment of high-level radioactive waste, the separation of trivalent lanthanides (Ln(III)) from trivalent actinides (An(III)) is effective to minimize the burden for vitrification and deep geological disposal. In this study, crystallography, extended X-ray absorption fine structure and UV titration were performed to elucidate the relationship between complex structure and coordination strength to develop appropriate ligands for specific f-block elements. In case of symmetrical 2,2'-bipyridyl(Bpy) and 1,10-phenanthroline(Phen), the decreasing ionic radius from light to heavy Ln led to decreases in the Ln-N(Bpy) and Ln-N(Phen) distances, while log $\beta$  simply increased. However, unsymmetrical N-methyl-N-tolyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide(MeTol-PTA) showed a local maximum in log $\beta$  and the crystal structures indicated that the bulky phenanthroline moiety of MeTol-PTA may not allow N(MeTol-PTA) to come close to Ln which resulted in suitable arrangement of N and O for specific Ln.

研究分野：原子力化学

キーワード：溶媒抽出 有機合成 単結晶X線構造解析 放射光EXAFS f元素 アクチノイド ランタノイド

### 1. 研究開始当初の背景

今後の原子力政策に関わらず、発生した使用済み核燃料の安定な処理は重要である。ウランも限りある資源であり、使用済み核燃料中に大量に残された核分裂性のウラン(U)、プルトニウム(Pu)を再利用すればエネルギーセキュリティは格段に高まる。核燃料サイクルの先進湿式再処理では U と Pu を回収しつつ、使用済み核燃料再処理で発生する高レベル廃液中に大量に存在するランタノイド(Ln)からのマイナーアクチノイド(MA;少量でも高放射毒性、高発熱性のアクチノイド(An)のこと、ネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am)、キュリウム(Cm))の分離によって廃棄物減容化・低毒化、最終処分への負荷低減が可能となる。このため、MA/Ln 分離の達成は世界的な課題となっている。Ln や An といった f 元素は最外殻電子数が同一で内殻軌道の f 電子数が異なる元素群でイオン半径が異なる以外は化学的性質が類似している。このため錯体形成能と錯体の溶解度の差を利用する湿式再処理による f 元素分離は困難である。特に 3 価同士の Am(III)/Ln(III)、Am(III)/Cm(III) といった高度分離が求められるが、要求を十分に満たす性能の配位子は報告されていない。MA/Ln 分離は、既往の研究では Hard Soft Acid and Base (HSAB) 則、即ち電荷密度が高く分極しにくい性質を有する酸と塩基、電荷密度が小さく分極しやすい性質を有する酸と塩基が相互作用しやすいという経験則に基づき f 元素分離用配位子は設計されることが多い。近年では僅かなサイズの差を認識して分離するなど新しい概念の提案も為されつつある。N ドナー配位子は、4f/5f 系元素の相互分離において高選択性を有するものの、高酸性条件下でプロトン化し配位能力が低下する。一方で O ドナーは高酸性領域で Ln や MA と強く配位するが、An にも Ln にも高い親和性を示すために、分離性は劣る場合が多い。これまでに多数の配位子が研究開発されている。ソフトな N ドナーとハードな O ドナーの性質を協奏的に利用して高酸濃度領域でも抽出剤として働き、かつ高い選択性を得ることを目指し、O,N ハイブリッドドナー配位子等が開発され、その物性や錯形成挙動、分離性能が報告されている。f 元素分離には配位子による f 元素のイオン半径の微妙な違いの高度な認識が重要だが、f 元素と配位子のドナーとの相互作用や化学結合状態、錯体構造と配位強さの相関といった直接的な手法による基礎的知見は限られており、拡充が求められている。

### 2. 研究の目的

以上のような研究背景において、本研究では錯体の単結晶構造、溶液中での錯体構造と配位強さ、イオン分配挙動の相関を調査することで高度な f 元素分離のための配

位子設計の指標を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

これまでに数多く報告されている MA/Ln 分離用配位子の構造を見ると、共通する構造が見られる。例えば 2,2'-ピピリジル(Bpy)、1,10-フェナントロリン(Phen)が挙げられる。また配位子構造の対称・非対称がイオン認識に重要な役割を果たすと考え、非対称な構造な N,O-ハイブリッドドナー配位子を幾つか合成して錯体構造と配位強さの相関を調べた(Fig.1)。一連の Ln と配位子との単結晶を合成し、X 線構造解析によってその錯体構造を調べ Fig.2 のように構造パラメータを取得した。併せてこれら配位子の溶液中の錯体構造を放射光 XAFS と理論フィッティングによって調査した。これら錯体構造情報と合わせて、UV 滴定によって酸解離定数と錯形成定数を取得しイオン認識性について考察した。錯形成定数はそのイオンとの配位強さを示す指標となる。加えて溶媒抽出によってイオン分配挙動を調べた。既往の配位子開発研究とはアプローチが異なり、配位子と f 元素の錯体構造、配位空間と結合強さの相関といったより根本的な部分から解明し、その基礎的知見の蓄積に基づいて配位子設計指針を取得する点が特色である。

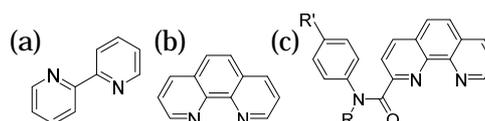


Fig. 1 (a) Bpy, (b) Phen, and (c) PTA.

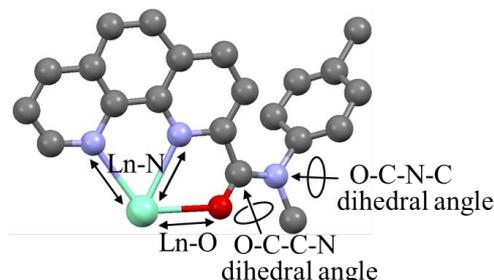


Fig. 2 Structural parameters of MeTol-PTA.

### 4. 研究成果

実験に用いる配位子の合成から開始した。主要な配位子である N-methyl-N-tolyl-1,10-phenanthrolineamide (MeTol-PTA)の合成スキームを Fig.3 に示す。

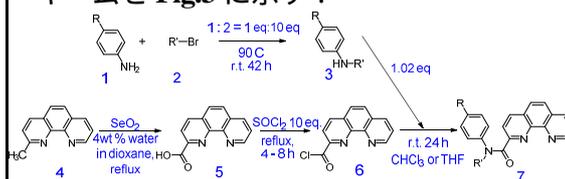
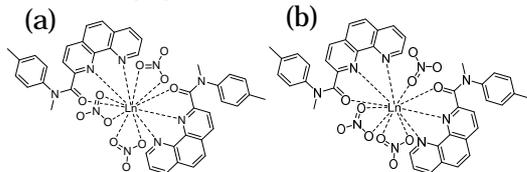


Fig. 3 Synthetic scheme of MeTol-PTA.

<錯体構造と配位強さの相関>

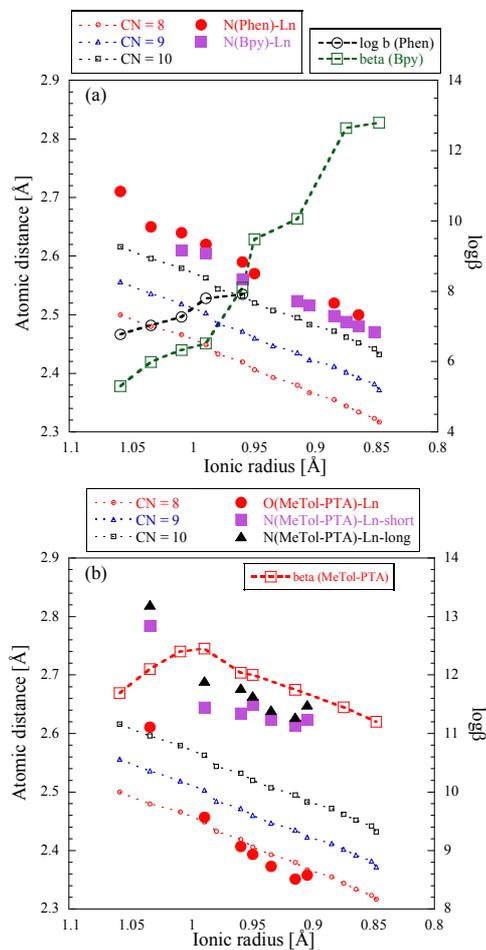
次に、配位子と Ln(III)で単結晶を合成して X 線で構造解析し、構造に関するパラメータを取得した Fig. 4 に MeTol-PTA と Ln(III) の錯体構造を示した。得られた結晶は元素番号が小さくイオン半径が大きい Ln(III) については硝酸根が 2 つの酸素で配位したものが 3 つ存在したのに対し、元素番号が大きくイオン半径が小さい Ln(III) では 2 つの硝酸根は 2 つの酸素で、もう 1 つの硝酸根は一つの酸素が配位した。これは、微小なイオン半径の変化によると考えられる。Phen と Bpy では錯体の量論比、配位様式は一連の Ln(III) で変化はなかった。



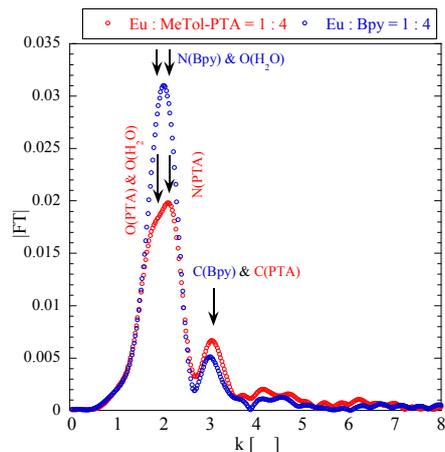
**Fig. 4** Structures of the Ln–MeTol-PTA–nitrate complexes: (a) three nitrates coordinating via two oxygens each, (b) two nitrates coordinating via two oxygens each and one nitrate coordinating via one oxygen.

Fig. 5 に(a)対照構造の Bpy, Phen と(2)非対称構造の MeTol-PTA と Ln(III)に錯体の単結晶について、Ln(III)イオン半径と元素間距離(Ln–N, Ln–O)の関係を 8, 9, 10 水和 Ln(III)錯体のイオン半径と併せてプロットした。併せて、UV 滴定(溶媒:メタノール)で取得した錯形成定数(logβ; Ligand : Ln = 2 : 1)をプロットした。結果 Ln は元素番号が大きくなるにつれて内殻に電子が充填されイオン半径は収縮していくため、これに伴い元素間距離は短くなった。しかし、対称・非対称構造の配位子で錯体構造と配位強さの関係に異なる傾向が見られた。Bpy と Phen では、N–Ln 元素間距離は Ln(III)イオン半径減少と同様な傾きで減少して logβ は単調減少したが、MeTol-PTA では Ln–N は緩慢に、Ln–O はより急に変化し、logβ は極大値を持った。これは MeTol-PTA に非対称に付したアミド O が N より近距離で強く Ln(III)と錯形成し、また MeTol-PTA の N が嵩高く剛直な Phen 骨格に存在しているため Bpy や Phen ほど N と Ln(III)が接近できない。よって、MeTol-PTA の基本骨格構造の剛直さや配位点の三次元的配置によって、最も強く錯形成する最適なイオンサイズが存在し、logβ が極大値を持ったと考えられる。

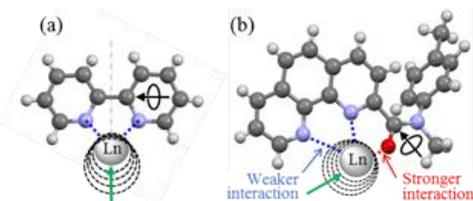
溶液中での Bpy と MeTol-PTA の Eu-錯体の動径構造関数を SPring-8 BL11XU で取得して比較したところ、Fig. 6 に示すように対称な Bpy では第一ピークがほぼ対照的な形をしているのに対して、非対称構造を有する MeTol-PTA では肩を持ちこれは即ち非対称な配位を示している。理論フィッティングによる元素間距離でも同じ傾向が示された。以上を纏めると Fig. 7 のようになる。



**Fig. 5** Dependences of the bonding distance and stability constant on Ln ionic radius for (a) Bpy and Phen, and (b) MeTol-PTA.



**Fig. 6** Comparison of radial structural function of Bpy and MeTol-PTA.



**Fig. 7** Relationship between Ln ionic radius and geometric ligand orientation

#### < 新型錯化剤研究 >

錯体構造と配位強さの相関を調べるために N,O-ハイブリッドドナーを合成したが、更に同様に CHON で構成されるアミノポリカルボン酸型錯化剤の Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) 誘導体や Diethylenetriaminepentaacetic Acid (DTPA) 誘導体を新規合成し、その酸乖離定数 (pKa) や一連の Ln(III) との錯形成定数 ( $\log\beta$ ) といった熱力学データ取得と溶媒抽出実験によって MA/Ln 分離の高度化を目指した。これら錯化剤は原子力化学で Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus-Reagent Extraction from Aqueous Komplexes (TALSPEAK 法) 用で頻用される錯化剤である。リン酸系の抽出剤と水溶性錯化剤、バッファー存在下で Ln(III) を有機相に分配し、Am(III) は水相に保持することで高度に MA 分離する手法である。本手法は効果的な手法だが高い pH 領域でしか働かないこと、pH に敏感であるため大量の緩衝剤が必要があること、錯化剤のカイネティクスが遅いといった課題がある。そこで少しでも高い酸濃度で働く新型錯化剤を目指した。ビスアミド型の EDTA と DTPA 合成と精製を行い、電位差滴定により一連の Ln(III) との pKa と  $\log\beta$  を取得した。抽出実験はトレーサーの Am(III), Eu(III), Ce(III) を用い、(2-ethylhexyl) phosphonic acid mono(2-ethylhexyl) ester ([HEH]EHP) を抽出剤、グリシンを pH 緩衝剤として用い、ドデカン/硝酸系で行った。イオン強度は硝酸ナトリウムを用いて調整した。グラン滴定法で電極の校正を行い、pH ではなく  $pC_H$  を用いて正確に溶液調整した。まず、錯化剤の濃度と  $pC_H=2$  で固定し、抽出剤の HEHEP 濃度依存性を調べ、その上で最も高い Am と Eu の分離係数が得られた条件で、今度は  $pC_H$  依存性を調べた。抽出実験の結果、従来より高い酸濃度で高い Am/Eu 分離係数(最大で SF(Am/Eu) = 80 程度)が得られた。これらの実験はアイダホ国立研究所で行った。

#### < 今後の展開 >

今後はさらに多くの対称・非対称な構造の配位子を合成し、構造と配位強さの相関を調査する。単結晶 X 線構造解析や溶液 XAFS での錯体構造調査、錯形成定数取得に加え、量子化学計算による錯体のエネルギーや電子状態、結合状態解析を用いてイオン認識メカニズムを探り、より高度に MA/Ln 分離が可能な配位子を開発したい。併せて実際の抽出プロセスへの適用も検討する。試験管スケールから抽出器を用いた抽出プロセスに展開するため、本研究の中でも抽出器による連続抽出プロセス実験結果も行って国際会議並びに論文で報告した。また、抽出速度と錯体構造の相関、即ち錯形成速度と錯体の異相間物質輸送速度との相関の解明などにもチャレンジしたい。得

られた知見を別の難分離性の化学種分離や同位体分離など様々な方面に応用させたい。

#### 5. 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] (計 4 件)

- (1) T. Grimes et al. (8人7番目), Thermodynamic, Spectroscopic and Computational Studies of f-Element Complexation by N-hydroxyethyl-diethylenetriamine-N,N',N'',N'''-tetraacetic Acid, *Inorg Chem*, 56 (3), pp 1722-1733, 2017, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02897
- (2) M. Nakase et al., Unique Separation Based on Extraction Kinetics Using a Liquid-liquid Countercurrent Centrifugal Contactor with Taylor Vortices, *Proc of ISEC 2017*, 187-193, 2017. 査読有
- (3) M. Nakase et al., Modified flow geometry for higher extraction performance with a liquid-liquid centrifugal contactor with Taylor vortices, *J Nucl Sci Technol*, 2018. Published online, DOI: 10.1080/00223131.2018.1439414
- (4) M. Nakase et al., Extended X-ray absorption fine structure study on gel/liquid extraction of f-block elements, *Progress in Nuclear Science and Technology*, 2018 (accepted)

[ 学会発表 ] (計 8 件)

- (1) M. Nakase et al., Some insights for gel/liquid extraction of f-block elements, 41th Actinide Separations Conference, Chicago, Illinois, US, 23-25 May 2017 (poster)
- (2) M. Nakase et al., Extended X-ray absorption fine structure study on gel/liquid extraction of f-block elements, Actinide 2017, Sendai, Japan, 9-14, July, 2017 (oral)
- (3) T.S.Grimes, C.Heathman, S.Jansone-Popova, V.S.Bryantsev, S.G.Srinivasan, M.Nakase, P.R. Zalupski, Modified aqueous holdback reagents for improved actinide/lanthanide separations, 72nd Annual Northwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Corvallis, US, Jun. 25-28, 2017 (oral)
- (4) M. Nakase et al., Development of compact, rapid and highly efficient separation process based on a liquid-liquid countercurrent centrifugal contactor with Taylor vortices, EU-USA-Japan Symposium on Back-End Systems for Reduction of Radiotoxicity and Final Volume, Tokyo, Japan, 1-2 Nov, 2017 (oral)
- (5) M. Nakase et al., Unique Separation Based on Extraction Kinetics Using a Liquid-liquid Countercurrent Centrifugal Contactor with Taylor Vortices, International Solvent Extraction Conference 2017, Miyazaki, Japan,

5-9, Nov, 2017 (oral)

(6) 【招待講演】中瀬正彦, f 元素認識・高度分離用配位子の開発と錯体構造制御による化学種分離アプローチへの挑戦, ぎんぎんセミナー, Aug. 2016 (oral)

(7) 中瀬正彦, Some approaches toward recognition and separation of f-elements by N,O-hybrid donor ligands, 平成 28 年度第 24 回先導原子力研コロキウム, 放射性物質分離技術の最近の進展, Oct, 2016 (oral)

(8) 【Invited】M. Nakase, et al., N,O-hybrid donor ligands for separation of f-elements by solvent Extraction, EMN Meeting on Actinide, Orlando, Florida, US, Dec. 2016 (oral)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

中瀬 正彦 (NAKASE Masahiko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号 : 70744332