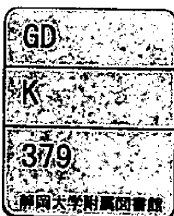


理工学研究科;島



0004502852

R

3 価アクチノイドに対する抽出剤の開発と その抽出機構の解明



島田 亜佐子

静岡大学

大学院理工学研究科

物質科学専攻

平成 15 年 12 月

目次

第一章	序論	1
	1-1 研究目的と方針	2
	1-2 日本のエネルギー事情と原子力	5
	1-3 再処理と分離・変換技術	8
	1-4 ジアミド化合物と新規抽出剤の開発	10
	1-5 過去の研究と実験内容	14
	1-6 本論文の概要	16
第二章	ジアミドによる Am(III)と 3 価ランタノイドの溶媒抽出	20
	2-1 緒言	21
	2-2 実験	23
	2-2-1 試薬	23
	2-2-2 配位子の合成	23
	2-2-3 抽出実験	30
	2-3 結果と考察	33
	2-3-1 配位子の開発	33
	2-3-1-1 基本骨格依存性	33
	2-3-1-2 側鎖依存性	35
	2-3-1-3 分配比の金属濃度依存性	37
	2-3-2 DMDPhPDA の抽出機構	40
	2-3-2-1 配位子の分配	40
	2-3-2-2 硝酸の抽出	40
	2-3-2-3 Ln(III)の分配比の硝酸濃度依存性	43
	2-3-2-4 硝酸系、硝酸リチウム系、硝酸ナトリウム系の 分配比の比較	45
	2-3-2-5 分配比の抽出剤濃度依存性	52
	2-3-2-6 対イオンの効果	60
	2-4 結論	66
第三章	錯体構造の解析	70
	3-1 緒言	71
	3-2 実験	72
	3-2-1 [La(NO ₃) ₃ (DMDPhPDA) ₂]の単結晶の作成	72
	3-2-2 元素分析	72
	3-2-3 単結晶 X 線回折実験による結晶構造の決定	73
	3-2-4 広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の測定と解析	74
	3-2-5 紫外線吸収スペクトルの測定	75

3-2-6	核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定	75
3-3	結果と考察	77
3-3-1	[La(NO ₃) ₃ (DMDPhPDA) ₂]の単結晶構造解析	77
3-3-2	[La(NO ₃) ₃ (DMDPhPDA) ₂]の単結晶と溶液の動径構造関数	82
3-3-3	UV 滴定による逐次生成度定数の決定	82
3-3-4	NMR による溶液内構造の推定	88
3-3-4-1	Ln-DMDPhPDA 単相溶液	88
3-3-4-2	Lu-DMDPhPDA アセトニトリル溶液	88
3-3-4-3	抽出錯体の NMR スペクトル	95
3-3-4-4	抽出錯体の NMR スペクトルの温度依存性	98
3-4	結論	100
第四章	結論	103
	謝辞	107
別添	シッフファイル	

第一章 序論

第一章 序論

1-1 研究目的と方針

著者は、純粋科学が人間の好奇心を満たし、物質的な意味だけでなく人を豊かにすることを疑わない。先年ノーベル物理学賞を受賞された小柴博士のニュートリノの研究などはその最たるものであろう。しかし、著者は現在を生きる一人の人間として世の中の現状を見つめ、そこにアプローチするための科学を志したいと思う。できることはあまりにも微力であるが、現代の社会が抱える課題に取り組んでいけたらと願う。本研究では、そうした課題の一つである、原子力発電の使用済燃料を再処理した後に残る高レベル放射性廃液の処理を念頭に置き、溶媒抽出という物質分離の化学操作において、なぜ金属イオンが分離されるか、何が起きているかの解明と、金属を分離する新しい抽出剤の開発とを試みた。

本研究は高濃度硝酸溶液から 3 価アクチノイドと 3 価ランタノイドを分離する抽出剤の開発と、その抽出剤による Am(III)と 3 価ランタノイドの抽出機構の解明を目的として行った。一般に金属イオンの化学的挙動は価数とイオン半径によって大きく支配される。アクチノイド(An)とランタノイド(Ln)は最外殻電子配置が似通っており、またイオン半径も同程度であるために類似した化学的挙動を示す(表 1-1 参照)[1, 2]。このため相互分離が非常に難しい。しかし、Ln では 4f 軌道が 5d、6s 軌道の内側深くにあり、化学結合に影響しないと考えられるのに対し、An では 5f 軌道が 4f 軌道に比べやや広く分布し、また 5f→6d の昇位エネルギーが 4f→5d に比べ小さいために化学結合に関与すると考えられている[3]。そして、この 5f 軌道の広がりのために An は Ln と比較して若干‘軟らかい’酸となる。一般に、軟らかい酸は軟らかい塩基と、硬い酸は硬い塩基とより強く相互作用することが知られている[4, 5]。そこで、この僅かな軟らかさの差を利用して、An(III)と Ln(III)を分離すべく、酸素 O と比べやや軟らかい塩基である窒素 N をドナー原子として含む配位子を合成し、溶媒抽出により分離を試みた。

表 1-2 に Ln と An の酸化状態についてまとめた。Ln では Ce の 4 価、Eu の 2 価をはじめいくつかの元素は 3 価以外の価数をとるが、すべての Ln を通じて 3 価が最も安定な価数である。一方、An では特に U、Np、Pu、Am では 3 価から 6 価、高アルカリ条件で Np、Pu は 7 価までの価数をとることができ、Th、Pa、U、Np、Pu では 3 価以外の価数が最も安定となる。使用済燃料中における存在量とその安定な価数から、分離対象とされ、かつ、Ln との分離が困難になる核種は Am と Cm である。そこで、本研究では特に Am(III)に着目した。

表 1-1 ランタノイドとアクチノイドのイオン半径(3価) / ppm と最外殻電子配置

La 1.06 5d ¹ 6s ²	Ce 1.03 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Pr 1.01 4f ³ 6s ²	Nd 0.99 4f ⁴ 6s ²	Pm 0.98 4f ⁵ 6s ²	Sm 0.96 4f ⁶ 6s ²	Eu 0.95 4f ⁷ 6s ²	Gd 0.94 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Tb 0.92 4f ⁹ 6s ²	Dy 0.91 4f ¹⁰ 6s ²	Ho 0.89 4f ¹¹ 6s ²	Er 0.88 4f ¹² 6s ²	Tm 0.87 4f ¹³ 6s ²	Yb 0.86 4f ¹⁴ 6s ²	Lu 0.85 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Ac 1.11 6d ¹ 7s ²	Th ... 6d ² 7s ²	Pa ... 5f ² 5f ¹ 6d ¹ 6d ² 7s ² 7s ²	U 1.03 5f ³ 6d ¹ 7s ²	Np 1.01 5f ⁵ 7s ²	Pu 1.00 5f ⁶ 7s ²	Am 0.99 5f ⁷ 7s ²	Cm 0.985 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	Bk 0.98 5f ⁹ 5f ⁸ 6d ¹ 7s ² 7s ²	Cf 0.977 5f ¹⁰ 7s ²	Es 5f ¹¹ 7s ²	Fm 5f ¹² 7s ²	Md 5f ¹³ 7s ²	No 5f ¹⁴ 7s ²	Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

表 1-2 ランタノイドとアクチノイドの酸化状態

ランタノイド														
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
<u>3</u>	<u>3</u> 4	<u>3</u> 4	(2) <u>3</u> 4	<u>3</u>	2 <u>3</u>	2 <u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u> 4	<u>3</u> (4)	(2) <u>3</u>	(2) <u>3</u>	<u>3</u>	(2) <u>3</u>	2 <u>3</u>
アクチノイド														
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
<u>3</u>	(3) <u>4</u>	(3) 4 <u>5</u>	3 4 5 <u>6</u>	3 4 <u>5</u> 6 7	3 <u>4</u> 5 6 7	(2) <u>3</u> 4 5 6 7	<u>3</u> 4	<u>3</u> 4	(2) <u>3</u>	2 <u>3</u>	2 <u>3</u>	2 <u>3</u>	<u>2</u> 3	<u>3</u>

*アンダーラインは最も安定な価数を示す。

加えて、使用済燃料の再処理等では比較的腐食性の小さいことを理由に硝酸が用いられることを考慮し、硝酸溶液をベースとして抽出挙動を考察した。

本研究では An(III) と Ln(III) の分離に溶媒抽出法を用いた。溶媒抽出法が物質分離の有力な手段であることは疑う余地のないことであるが、抽出操作は水相と有機相という 2 相間での反応となるために、その反応は単相溶液に比べ複雑であり、様々な因子が関与する。本研究では、水溶液の濃度や種類、有機相中の配位子濃度などの因子を変えた時の分配比の変化を追い、また、抽出錯体の構造について知見を得るために分光学的実験を行うことでメカニズムについて考察した。

本章では、2 節と 3 節において本研究の動機と位置付けについて述べ、4 節で抽出剤に関することを、5 節で本研究でのアプローチを記した。また、6 節でまとめも兼ねて本論文の概要を示した。

1-2 日本のエネルギー事情と原子力

図 1-1 に示すように日本の最終エネルギー消費は 1973 年度では石油換算で 285 百万 kl であったのに対し、2002 年度では 404 百万 kl と約 30 年間で 1.4 倍以上になった[6, 7, 8]。しかし、日本は資源が乏しく、エネルギー自給率は 1999 年の時点で、水力、地熱、わずかに産出する化石燃料によって 4%、供給安定性に優れる原子力をこれに加えても 20% でしかない。現在、一次エネルギーとして約 50% を石油に依存しているが、1973 年と 1979 年の 2 度にわたる石油ショックの教訓からも、ひとつのエネルギー源に頼るのではなく様々なエネルギー源を組み合わせることでバランスをとることが、安定したエネルギー供給に必要不可欠である。

現在、日本ではエネルギー資源の約 4 割が電力供給の目的で使われている。表 1-3 に示すように、2002 年度の電源別発電電力量は、石油が 9%、液化天然ガス 25%、石炭 24%、水力 9%、原子力 32%、その他 1% となっており、石油ショック以前に比べて石油の割合が減り、石炭、液化天然ガス、原子力の発電量が増加した[6, 7, 8]。特に原子力発電は、1963 年に日本原子力発電・東海発電所が日本で初めて発電を行って以降、着実に発電量を増加させ、1986 年には主力電源となった。原子力発電には、エネルギー密度が非常に大きい、地球温暖化ガスである CO₂ を排出しない、ウラン燃料の再利用が可能等の利点がある。エネルギー密度の大きさを例示すると、100 万 kW の発電所を 1 年間運転するのに、火力発電では石炭 220 万 t、石油 140 万 t、天然ガス 110 万 t を必要とするのに対して、原子力発電ではわずか 30 t の核燃料で済む。また、加圧水式軽水炉で 3.9% 濃縮ウランを 4500 MWd/t の燃焼度で燃焼された使用済燃料の組

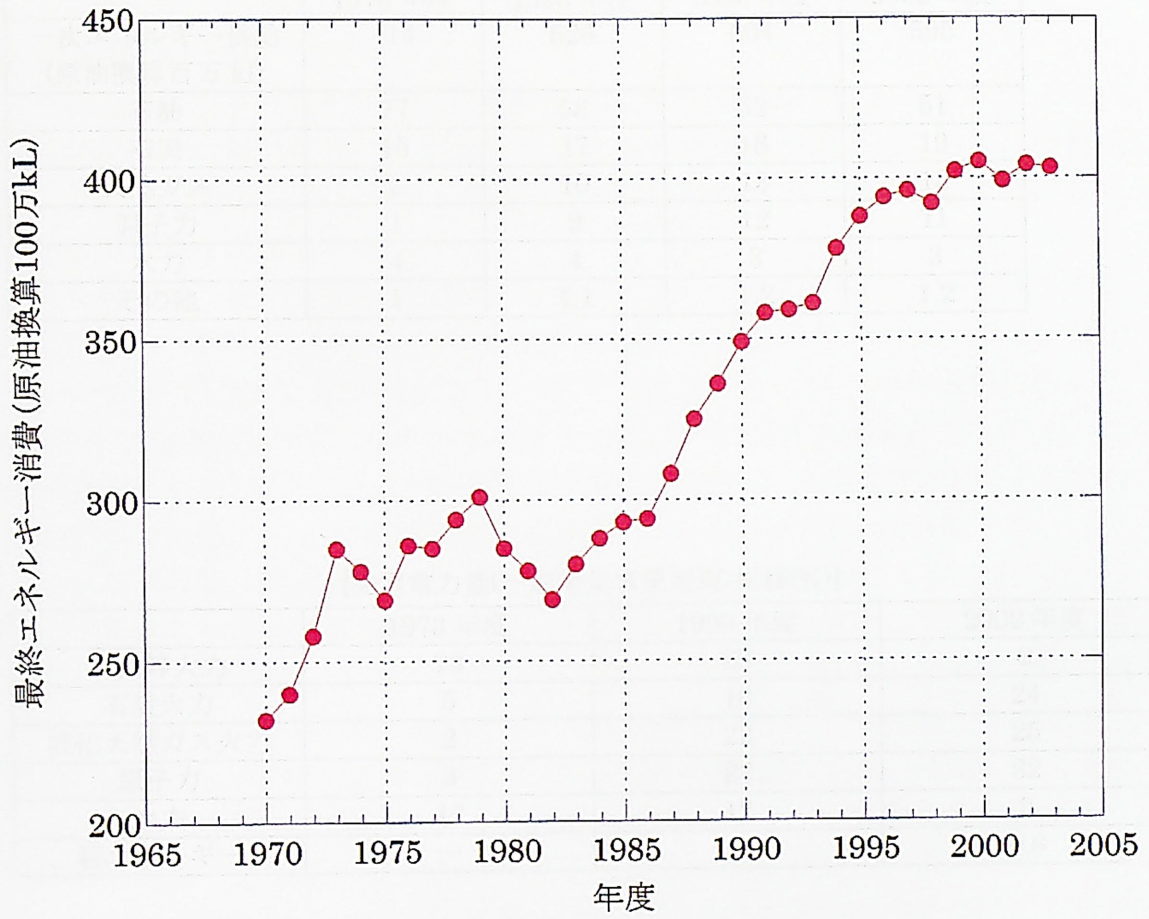


図 1-1 最終エネルギー消費の推移

[一次エネルギー供給の推移(%)]

	1973年度	1990年度	2000年度	2002年度
一次エネルギー供給 (原油換算百万kl)	414	526	604	595
石油	77	58	52	51
石炭	15	17	18	19
天然ガス	2	10	13	13
原子力	1	9	12	11
水力	4	4	3	3
その他	1	1.1	1.2	1.2

[発電電力量(一般電気事業用)の推移(%)]

	1973年度	1990年度	2002年度
石油等火力	73	29	9
石炭火力	5	10	24
液化天然ガス火力	2	22	25
原子力	3	27	32
水力	17	12	9
新エネルギー	---	---	0.6

表 1-3 一次エネルギー供給の推移と発電電力量の推移

成の約94%はUであり[9, 10]、このUと新たに生成した燃料のPuを再処理によって回収し、再利用することで、同じ量のU資源からより多くのエネルギーを生み出すことができる。この核燃料サイクルが確立すれば、数世紀にわたりU資源によりエネルギー供給できる見通しである。石炭を除く化石燃料はあと半世紀ほどで枯渇することが予想されており、核燃料サイクルを含めた原子力の利用が今後のエネルギー源として重要な位置を占める。

1-3 再処理と分離・核変換技術

このように原子力発電は非常に有用な電力源であるが、表1-4に示すように使用済燃料には発熱核種や長寿命核種など様々な核種が含まれており、再処理によりUとPuを回収した残りの高レベル放射性廃液(HLW)をどのように処分するかが重要な課題である。

再処理では、使用済燃料を硝酸に加熱溶解させ、そこからリン酸トリブチル(TBP)を用いてUとPuを抽出する溶媒抽出法・PUREX法が主流である。日本においてもPUREX法が採択されており、核燃料サイクル開発機構において1977年から現在までに1000tを超える使用済燃料が再処理された[11-14]。この再処理後のHLWは、Uの核分裂生成物(FP)や超ウラン元素(TRU)などを含む硝酸溶液である。ここで硝酸が用いられるのは、材料腐食が比較的小さい、リサイクルが容易、脱硝操作により分解(気化)できる等の理由による[15]。

国の策定した原子力長期計画では、HLWはガラス固化処理して深い地層に埋設処分する方針が採られているが、その一方で、HLWの資源化と処分に伴う環境への負荷の低減の観点から分離・核変換技術に係る研究開発が、日本原子力研究所(原研)などを中心に推進されている[16]。分離技術とは、HLWに含まれる様々な核種を性質や用途によっていくつかのグループに分別する技術であり、廃棄物の減容や、資源の有効利用が見込まれる。核変換技術とは、分離された長寿命核種に中性子を照射して短寿命核種へ核変換する技術で廃棄物の管理期間の短縮が期待される。分離技術の対象として下記のような仕分けが考案されている[17, 18]。

- ・ アクチノイド(An)：長寿命核種を含み、また、 α 放射体であるため放射線毒性が高い。核変換により短寿命核種に変換して長期的な放射能インベントリを減らす。または、核分裂エネルギーとして利用する。
- ・ Cs、Sr：発熱量の大きい核種を含み、これらの分離によりHLWの減容やその貯蔵期間の短縮あるいは定置面積の減少が見込まれる。
- ・ 白金族、Mo等：白金族は希少価値が高く、資源としての活用が期待される。また、白金族、Moなどの電気伝導性の高い核種の分離はガラス固化プロセスの負担を軽減できる可能性がある。

表 1-4 使用済燃料に含まれる主な元素及び特性

PWR 使用済燃料 1 トンあたり

ORIGEN2, 3.9%EU, 4500MWd/t, 37.5 MW/t, 5 y

元素	存在量 /g	放射能量 /Bq	発熱量 /W	元素量 /mol	HLW への 移行率例
Ge	8.83×10^{-1}	0	0	1.17×10^{-2}	1
Se	7.61×10^1	2.04×10^{10}	1.37×10^{-4}	9.40×10^{-1}	1
Br	2.89×10^1	0	0	3.57×10^{-1}	0.01
Kr	4.90×10^2	3.33×10^{14}	1.35×10	5.77	0
Rb	4.71×10^2	1.07×10^5	2.41×10^{-8}	5.45	1
Sr	1.11×10^3	3.21×10^{15}	1.01×10^2	1.25×10	1
Y	6.17×10^2	3.21×10^{15}	4.81×10^2	6.93	1
Zr	4.84×10^3	9.03×10^{10}	3.04×10^{-4}	5.19×10	0.8
Nb	4×10^{-3}	2.53×10^{10}	1.65×10^{-4}	4.29×10^{-5}	1
Mo	4.53×10^3	0	0	4.64×10	0.8
Tc	1.01×10^3	6.35×10^{11}	8.6×10^{-3}	1.02×10	0.9
Ru	3.02×10^3	8.24×10^{14}	1.33	2.96×10	0.5
Rh	5.62×10^2	8.24×10^{14}	2.14×10^2	5.45	0.6
Pd	1.96×10^3	5.76×10^9	9.23×10^{-6}	1.86×10^{-1}	0.9
Ag	9.98×10^1	1.55×10^{12}	6.93×10^{-1}	9.16×10^{-1}	1
Cd	1.59×10^2	2.34×10^{12}	1.07×10^{-1}	1.43	1
In	2.58	3.37	2.53×10^{-13}	2.25×10^{-2}	1
Sn	1.20×10^2	1.17×10^{11}	3.36×10^{-3}	9.85×10^{-1}	1
Sb	2.89×10^1	1.94×10^{14}	1.64×10	2.36×10^{-1}	1
Te	6.52×10^2	4.74×10^{13}	1.08	5.04	0.9
I	3.11×10^2	1.55×10^9	1.94×10^{-5}	2.42	0.01
Xe	7.24×10^3	3.22×10^{-6}	1.60×10^{-19}	5.40×10	0
Cs	3.38×10^3	6.32×10^{15}	6.01×10^2	2.51×10	1
Ba	2.23×10^3	4.38×10^{15}	4.65×10^2	1.62×10	1
La	1.65×10^3	4.87	9.66×10^{-13}	1.19×10	1
Ce	3.21×10^3	5.68×10^{14}	1.02×10	2.28×10	1
Pr	1.51×10^3	5.75×10^{14}	1.13×10^2	1.07×10	1
Nd	5.49×10^3	8.35×10	0	3.79×10	1
Pm	4.03×10^1	1.38×10^{15}	1.34×10	2.74×10^{-1}	1
Sm	1.11×10^3	1.51×10^{13}	4.78×10^{-2}	7.42	1
Eu	2.03×10^2	5.92×10^{14}	1.02×10^2	1.32	1
Gd	1.93×10^2	1.36×10^{10}	3.32×10^{-4}	1.24	1
Tb	3.64	1.37×10^6	3.03×10^{-7}	2.29×10^{-2}	1
Dy	2.02	0	0	1.25×10^{-2}	1
U	9.43×10^5	1.83×10^{11}	6.16×10^{-2}	3.96×10^3	0.005
Np	7.10×10^2	1.23×10^{12}	9.45×10^{-2}	3.00	1
Pu	9.84×10^3	4.65×10^{15}	1.84×10^2	4.10×10	0.005
Am	5.19×10^2	4.69×10^{13}	4.15×10	2.15	1
Cm	5.29×10^1	1.5×10^{14}	1.42×10^2	2.17×10^{-1}	1
計	1.00×10^6	2.73×10^{16}	2.50×10^3	4.40×10^3	

この仕分けにより、廃棄物の量は約 1/5 から 1/10 に減容される可能性がある
と見通されている。

An(III)の HLW からの分離は、原研やフランス原子力庁(CEA)などにより精力的に研究されている。手法としては大量処理が可能な溶媒抽出法が主である。ここで抽出剤には、An(III)に対する高い抽出能、他の元素の除染能力、有機溶剤に対する十分な溶解度等の特性が求められる。現在開発されている抽出剤として、カルバモイルリン酸 (CMPO) などのリン酸系配位子や[19-25]、マロンアミド(MA)[26-32]、ジグリコールアミド (DGA) [33-37]などのジアミド系配位子が挙げられる。CMPO はアクチノイドに対し非常に高い親和性を持つ。しかし、一方でリンを含むため焼却処分の際に分解して P_2O_5 や H_3PO_4 を生じ、これが燃えきらずに残るため、新たに 2 次廃棄物を生成するという問題点がある。それに対し、ジアミド系の配位子は C、H、O、N のみからなるために完全焼却処分が可能と予想され、2 次廃棄物の低減につながる可能性があり、研究が進められている。

1-4 ジアミド化合物と新規抽出剤の開発

ジアミド系配位子である MA と DGA は図 1-2 に示すような基本骨格をもつ配位子であり、高濃度硝酸溶液中から An(III)を抽出することが報告されている。ジアミド化合物は比較的合成が簡単であり、また、 R_1 、 R_2 、 R_3 に様々な置換基を導入しやすい。この置換基により配位子の有機相への溶解度や金属の抽出特性が変化する。MA の性質に対する置換基の影響として次のようなことが報告されている[26, 27, 29, 32]。

- ・ R_1 と R_3 への長いアルキル基の導入により、*n*-ドデカンや TPH などの脂肪族の有機溶剤に溶解し易くなる。
- ・ R_2 へのメチル基導入により、錯形成時の立体的障害が減少し、An(III)を抽出し易くなる。
- ・ R_3 への長いアルキル基の導入により第 3 相生成が抑えられる。
- ・ R_3 へのエーテル酸素を含むアルコキシル基の導入により、分配比が高くなる。(これはエーテル酸素の導入により抽出剤の塩基性が低くなるためであり、 R_3 のエーテル酸素は金属に配位していない。)

また、DGA について報告されている抽出特性の変化は次のとおりである[27-31]。

- ・ R_1 、 R_2 への長いアルキル基の導入により、脂肪族有機溶剤に溶解し易くなる。
- ・ R_1 、 R_2 への長いアルキル基の導入により、分配比が減少する。
- ・ R_1 、 R_2 への短いアルキル基の導入により、極性溶媒への溶解度が増し、脂肪族有機溶剤への溶解度が減少する。

なお、分配比(D)とは有機相の金属イオン濃度を水相の金属イオン濃度で除した

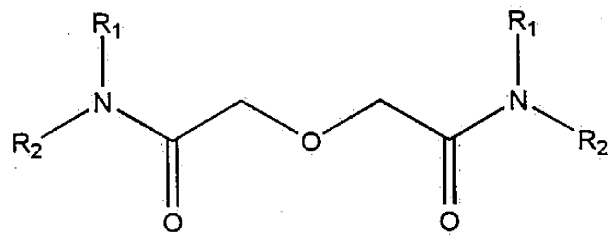
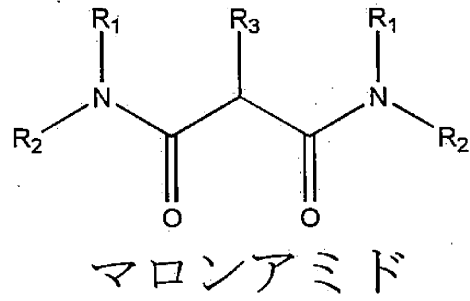


図 1-2 マロンアミドとジグリコールアミドの基本構造
 R_1, R_2, R_3 は置換基

ものである。このように、DGA への長いアルキル基の導入には、有機溶剤への溶解度の増大と分配比の減少という長所と短所がある。折衷点として炭素数 8 のオクチル基を導入した *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide (TODGA) が有力視され、これを用いる ARTIST プロセスが考案されている[9, 10]。また、DGA による An(III)の分配比は MA によるものよりも遥かに大きい。ドナー原子が 1 つ増え、かつその位置が適切であったために配位能力が高まったと考えられる。

MA や DGA は HLW からの An(III)抽出剤として有力な候補であるが、これらは An(III)とともにランタノイド(Ln)も抽出する。Ln には Gd、Sm、Eu、Dy など中性子捕獲断面積の大きい元素が含まれており、An の核変換を妨害する。このため、Ln は An から分離されなければならない。しかし、An と Ln は最外殻電子配置が同じであり、かつイオン半径が同程度であるために類似した化学的挙動をとる。加えて、図 1-3 に示すように、HLW 中には An の約 10 倍量の Ln が含まれており、この分離は容易でない。An(III)と Ln(III)の分離には、僅かなソフト性・ハード性の差を利用して、S や N などのソフトドナーを含む抽出剤により分離する研究がなされており、2 桁から 3 桁の Am(III)の Eu(III)に対する高い分離係数(D_{Am}/D_{Eu})が得られている。しかし、特殊な条件が必要となる場合や、抽出剤の安定性に問題がある場合など、解決されるべき点も残されている[38-47]。また、An(III)と Ln(III)の分離に有効な抽出剤は一般に酸に弱く、pH1-5 程度の弱酸性水溶液に対しては高い分配比と分離係数を示すが、HLW のような 3-5 M の硝酸溶液に対しては硝酸との錯形成が優位になり金属の抽出能力を失ったり、水相に溶解したりして、使用に耐えない。つまり、HLW から直接 An(III)と Ln(III)を分離できる抽出剤は開発されていない。そこで、本研究では HLW から直接 An(III)を Ln(III)と分離できる抽出剤の開発を行った。

一般に、配位子が金属に配位した時に作られるキレート環は、5 員環、6 員環が安定であるとされている[48]。これは炭素-炭素の結合角によって説明され、単結合の場合は結合角が約 110° になるため 5 員環が、二重結合を含むものは約 120° になるため 6 員環がより安定になると考えられている。また、An(III)の高い分配比を示した DGA においても配位により 2 つの平面的な 5 員環を形成している[36]。そこで、配位部位の基本骨格が配位により 2 つの 5 員環を作ると考えられるジアミド系抽出剤で、かつ、An(III)と Ln(III)の分離に影響すると考える N をドナー原子として含む抽出剤として *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-3-butylaminopentane diamide (DMDPhBuDA)と *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl pyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA)を合成した。また、DMDPhPDA の N の働きについて理解を深める目的で、DMDPhPDA のピリジン環をベンゼン環に置き換えた構造の *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylisophtaldiamide

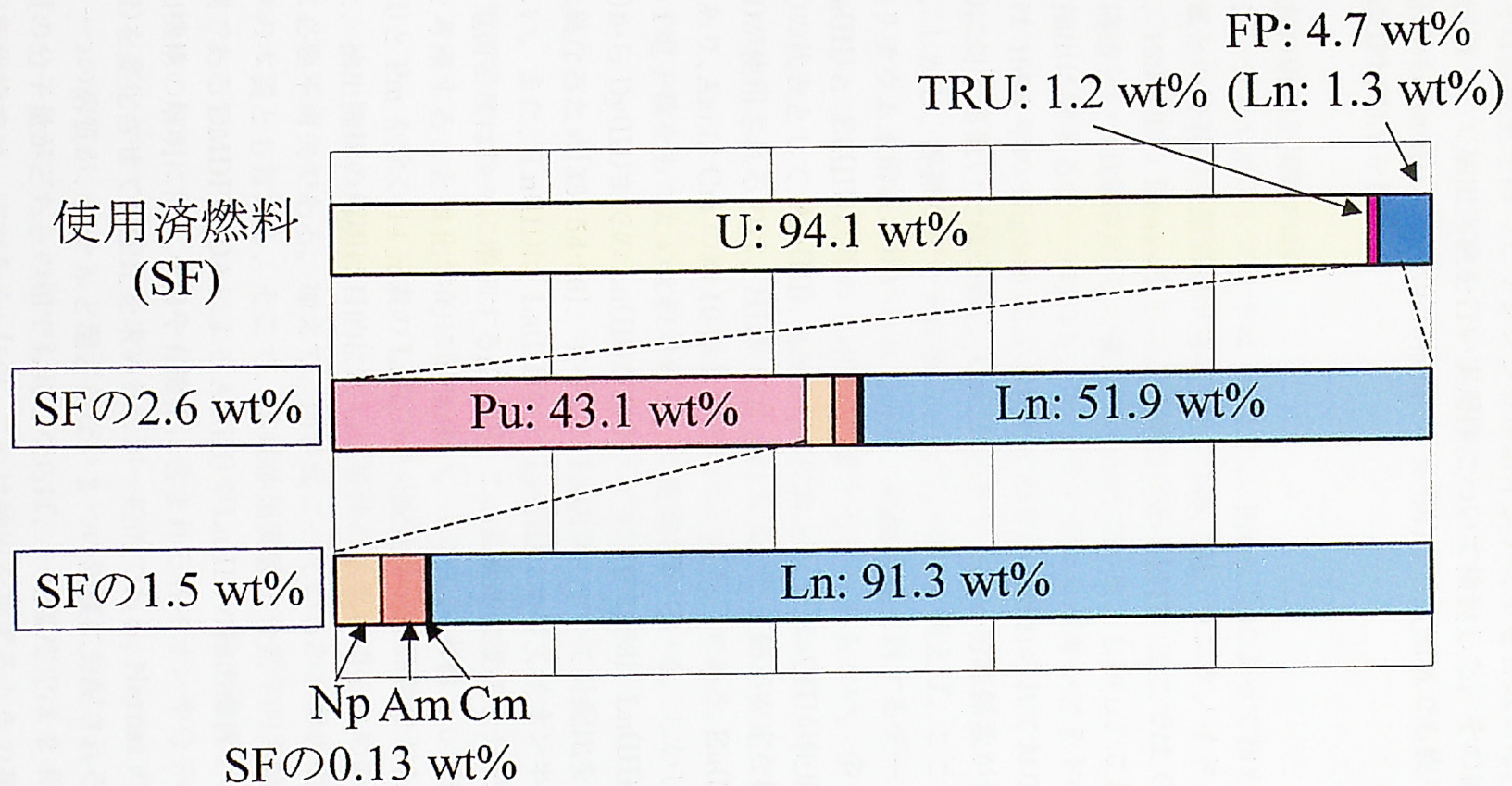


図 1-3 使用済燃料中に含まれる元素の組成比
 PWR使用済燃料1トンあたり
 ORIGEN2, 3.9%EU, 4500MWd/t, 37.5 MW/t, 5 y

(DMDPhPDA)も合成した。さらに、側鎖による抽出挙動の影響を考察するために様々な置換基を持つピリジンジカルボキシアミドを合成した。そしてこれらの抽出剤について抽出実験を行い実用性について検討した。その結果、高濃度硝酸溶液から Am(III)を選択的に抽出し、実用的な濃度領域でも使用可能な抽出剤、DMDPhPDAを得た。

1-5 過去の研究と実験内容

ピリジンジカルボキシアミドは 1974 年に Preez らによって初めて合成され、遷移金属との特異的な錯形成が報告された[49, 50]。ランタノイドとの錯形成の研究は、1997 年の Renaud らによる報告がある[51]。ここでは C_3 軸を持つ 3 重らせん構造という比較的珍しい構造が得られている。しかし、これらの研究では溶媒抽出に関するデータはない。ピリジンジカルボキシアミドの溶媒抽出への応用は 1995 年の Nigond による報告でわずかに触れられており、Am(III)の Eu(III)に対する低い分離係数と Ce(III)に対する高い分離係数が報告されている[52]。しかし、詳細なデータは報告されていない。例えば、ここでは水相として硝酸リチウム水溶液が用いられており、硝酸溶液に対するデータはない。また、Ce(III)と Eu(III)以外の Ln(III)に関するデータもない。多くの報告では An(III)の代表として Am(III)、Ln(III)の代表として Eu(III)が使用されている。Am(III)が使用されるのは、HLW に含まれる An で 3 価が安定な核種は Am と Cm であり、Am は Cm の約 10 倍量含まれているからである。Eu(III)は Am(III)と同じ f 電子数をもつため比較対象として使用されている。しかし、HLW には La(III)から Dy(III)までの Ln(III)が含まれており[32, 53]、Ln(III)の分配比はそれぞれ異なるため[33, 54-56]、すべての Ln(III)について分配比を求めることが望ましい。また、Ln(III)は La(III)から Lu(III)にかけてイオン半径が徐々に減少し、電荷密度は徐々に増加する[2, 57]。この系統的な変化と分配比の変化との関係を考察することは化学的に興味深い。そこで、水相として硝酸を用い、Am(III)と Pm を除く 14 元素の Ln(III)の分配比や分離係数などを求めた。

また、抽出機構の解明は目的に応じた最良の結果を得るためのパラメータ最適化に必要不可欠である。加えて、何が起きているかを解き明かすことは自然科学の本質とも言える。そこで、溶媒抽出実験と分光学的実験を行い、新規抽出剤である DMDPhPDA による An(III)や Ln(III)の抽出機構を明らかにした。

抽出機構の解明には、水相や有機相に含まれる各イオンや分子の濃度(厳密には活量)を変化させて分配比を求めるのが一般的である。Nernst の分配律によると、「一つの溶質が、ほとんど混ざらない 2 つの溶媒に分配される場合には、その溶質の分子量がどちらの相でも同じならば、一定温度では 2 相の溶質濃度の比は平衡状態では一定である」[56]。これは抽出を論ずるときの基本原理である

が、この分配律だけがそのまま適用される例は極めて少ない。一般には、溶質が複数存在し、さらに化学反応を伴うため、自由度が大きくなる。このため、条件を固定し、一つのパラメータを動かしたときの変化を追い、抽出の前後の状態から抽出平衡を明らかにする。ここでは、硝酸濃度、DMDPhPDA 濃度、金属濃度をパラメータとして変化させ分配比を求めた。また、水素イオンの影響について議論するために陽イオンをリチウムイオンやナトリウムイオンに換え、硝酸イオンの影響について議論するために陰イオンを塩化物イオンや過塩素酸イオン、チオシアン酸イオンに換え、分配比を求めて比較した。

また、抽出機構の解明に分光法は欠かせない。なぜなら、抽出機構の解明には化学種の特定が必要であり、分光法は化学種の特定に有力な手法だからである。我々は試料に光(電磁波)をあてその後の変化を追うことで物質の構造や化学反応、電子状態などに関する実に様々な情報を得ることができる。電磁波は波長が 10^{-7} mm ほどの γ 線から波長が数 1000 km にも及ぶ極低周波まで様々であり、波長により見えてくるものが異なる。このため複数の分光法を用いることでより正確に対象を捕らえることができる。

ここでは X 線回折、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)、紫外線(UV)吸収スペクトル、核磁気共鳴(NMR)により DMDPhPDA の Ln(III)錯体の化学種や構造に関する情報を得た。X 線回折は 1912 年のラウエによって発見され、続いてブラッグにより塩化ナトリウムの結晶構造が決定された。これらの業績から 100 年あまり、現在、X 線回折は化合物の構造を知る上で最も有力な手法の一つとなった。特に単結晶は物質の単位となる原子や分子、イオン対などが 3 次元的に整然と積み重なっているため、入射した X 線を特定の方向に散乱する。その散乱の方向と強度を調べ解析することで単位胞に含まれる原子の位置を精密に決定できる。ここでは、 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ の単結晶を作成し、X 線回折により構造を決定した。

また、溶媒抽出現象は溶液内反応である。よって、これを解明するには溶液中での化学種の特定が必須となる。溶液中の反応や構造は固体と異なり原子や分子の運動が大きいため揺らぎが大きい。加えて、抽出現象は 2 相間での反応であり、化学種や構造を支配する因子が多いため複雑になる。そこで、個体と単相溶液内構造の比較、単相溶液内構造と抽出溶液の構造の比較というステップを踏み抽出錯体の化学種と構造を考察した。

1-6 本論文の概要

第二章において、抽出剤の開発を目的に 9 種類のジアミド化合物を合成あるいは購入し、課題に適した配位子を抽出実験により選定した。その結果、*N,N*'-dimethyl-*N,N*'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA) を

得た。そこで、DMDPhPDA による Am(III)と Ln(III)の抽出機構を明らかにするために様々な因子を変えて抽出実験を行い、分配比の変化から抽出機構を考察した。

第三章では、単結晶 X 線回折、X 線吸収微細構造、紫外線吸収スペクトル、核磁気共鳴などの手法を基に DMDPhPDA と Ln の錯体構造について考察した。

第四章では第二章と第三章の結果を総括し、DMDPhPDA による Am(III)と Ln(III)の抽出機構について得られた結果をまとめた。

参考文献

- [1] F. A. コットン、G. ウィルキンソン、P. L. ガウス共著、中原勝儼：基礎無機化学、培風館（1979）
- [2] R. D. Shannon, C. T. Prewitt : *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969).
- [3] Y. Nagame, M. Hirata, and H. Nakahara : Production and Chemistry of Transuranium Elements, *Hundbook of Nuclear Chemistry*, Vol. 2, Chapter 7, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 2003.
- [4] R. G. Pearson : *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1963).
- [5] R. G. Pearson : *J. Chem. Ed.*, 45, 581 (1968).
- [6] 資源エネルギー庁編：核燃料サイクルのエネルギー政策上の必要性；私たちの生活を支えるエネルギーを将来に向かってより安定なものとするために 2002年
- [7] 原子力安全委員会編：核燃料サイクルについて；公開討論・核燃料サイクル政策を考える 報告書 2003年8月。
- [8] 経済産業省編：第28回総合エネルギー対策推進閣僚会議資料 2002年。
- [9] 館盛勝一、鈴木伸一、佐々木祐二：アミド系抽出剤を用いた TRU 暫定備蓄を伴う使用済み核燃料処理プロセス、*J. At. Energy Soc. Japan*, 43(12), 1235 (2001).
- [10] 館盛勝一：ARTIST プロセス—使用済み核燃料の新規処理プロセス—、JAERI-Research 2001-048 (2001).
- [11] 杉山俊英、榎 彰、山本徳洋、中井俊郎：動燃技報、No.100, 183 (1996).
- [12] 東海事業所再処理工場処理部、東海事業所技術開発部：動燃技報、No.63, 335 (1997).
- [13] 宮本陽一、持地敏郎：動燃技報、No.49, 179 (1984).
- [14] 外井仁一：動燃技術小論、No.58, 272 (1986).
- [15] 東海事業所再処理工場処理部化学処理第1課：No.55, 17 (1985).
- [16] 高野秀機：RIST ニュース、No.35, 2 (2003).
- [17] C. Madic, M. J. Hudson : High-level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extractants, *Nuclear Science and Technology*, European Commission (1998).
- [18] M. Skalberg, J.-O. Liljenzin : Partitioning and transmutation. A review of the current state of the art, SKB technical report 92-19 (1992).
- [19] B. Weaver, F. A. Kappelmann : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 263 (1968).
- [20] M. Ozawa, Y. Koma, K. Nomura, Y. Tanaka : *J. Alloy Compounds*, 271-273, 538 (1998).
- [21] E. P. Horwitz, K. A. Martin, H. Diamond, L. Kaplan : *Solv. Extr. Ion*

- Exch.*, 4(3), 449 (1986).
- [22] E. P. Horwitz, A. C. Muscatello, D. G. Kalina, L. Kaplan : *Sep. Sci. Technol.*, 16(4) 417 (1981).
- [23] A. M. Rozen, Z. I. Nikolotova, N. A. Kartasheva : *Radiokhimiya*, 28(3), 407 (1986).
- [24] A. M. Rozen, A. S. Nikiforov, Z. I. Nikolotova, N. A. Kartasheva : *Atomnaya Energiya*, 59(6), 413 (1985).
- [25] Y. M. Kulyako, D. A. Malikov, M. K. Litvina, B. F. Myasoedov : *J. Alloy Compounds*, 271-273, 760 (1998).
- [26] L. Spjuth, J. O. Liljenzin, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, P. B. Iveson, C. Madic : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 18(1), 1 (2000).
- [27] C. Cuillerdier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond, X. Vitart : *Sep. Sci. Technol.*, 26(9), 1229 (1991).
- [28] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 12(2), 297 (1994).
- [29] C. Musikas, H. Hubert : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 5(5), 877 (1987).
- [30] C. Musikas, H. Hubert : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 5(1), 151 (1987).
- [31] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 12(2), 261 (1994).
- [32] C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj : New Partitioning Techniques for Minor Actinides, Nuclear Science and Technology, European Commission (2000).
- [33] H. Narita, T. Yaita, K. Tamura, S. Tachimori : *Radiochim. Acta*, 81, 223, (1998).
- [34] Y. Sasaki, S. Tachimori : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 20(1), 21, (2002).
- [35] Y. Sasaki, y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 19(1), 91 (2001).
- [36] 成田弘一 : ジアミドランタノイド(III)錯体の抽出特性及び構造化学的研究、博士論文、(1999).
- [37] 佐々木祐二 : ジアミド系抽出剤を用いるアクチノイドの溶媒抽出に関する基礎研究、*JAERI-Review*, 98-021, (1998).
- [38] C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, Y. Tanaka : proceedings of GLOBAL'97, Yokohama, Japan in October 5-10. (1997).
- [39] Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 14(1), 61 (1996).
- [40] Z. Kolarik, U. Mullich : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 15(3), 361 (1997).

- [41] M. Watanabe, R. Mirvaliev, S. Tachimori, K. Takeshita, Y. Nakano, K. Morikawa, R. Mori : *Chem. Lett.*, **2002**(12), 1230 (2002).
- [42] P. Y. Cordier, C. Hill, P. Baron, C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin : *J. Alloys Compounds*, **271-273** 738 (1998).
- [43] M. G. B. Drew, P. B. Iveson, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, L. Spjuth, P. Y. Cordier, A. Enarsson, C. Hill, C. Madic : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **821** (2000).
- [44] Z. Kolarik, U. Mullich, F. Gassner : *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**(1), 23 (1999).
- [45] Z. Kolarik, U. Mullich, F. Gassner : *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**(5), 1155 (1999).
- [46] M. P. Jensen, L. R. Morss, J. V. Beitz, D. D. Ensor : *J. Alloys Compounds*, **303-304**, 137 (2000).
- [47] K. Nash : *Solv. Extr. Ion Exch.*, **11**(4), 729 (1993).
- [48] 赤岩英夫 : 講談社現代の化学シリーズ 15、抽出分析法、p60 (1976).
- [49] J. G. H. Preez, B. V. Brecht, J. F. Wet, J. Koorts : *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **10**, 935 (1974).
- [50] J. G. H. Preez, B. V. Brecht : *Inorganica Chimica Acta*, **162** 49 (1989).
- [51] F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. G. Bunzil, G. Hopfgartner : *Chem. Eur. J.*, **10**(3), 1646 (1997).
- [52] Nigond, N. Condamines, P. Y. Cordier, J. Livet, C. Madic, C. Cuillerdier, C. Musikas : *Sep. Sci. Technol.*, **30**(7-9), 2075 (1995).
- [53] 藤原武、白橋浩一 : *JAERI-M*90-178 (1990).
- [54] T. Yaita, S. Tachimori : *Radiochim. Acta*, **73**, 27 (1996).
- [55] Y. Koma, T. Koyama, Y. Tanaka : *J. Nucl. Sci. Technol.*, **36**(10), 934 (1999).
- [56] 田中元治、赤岩英夫 : 溶媒抽出化学(裳華房) 付録 (2000).
- [57] R. D. Shannon : *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).

第二章 ジアミドによる Am(III)と 3価ランタノイドの溶媒抽出

第二章 ジアミドによる Am(III)と 3 価ランタノイドの溶媒抽出

2-1 緒言

溶媒抽出は、1つの溶質がお互いにほとんど混じりあわない2つの液相間に分配する現象を利用した物質分離のための操作である。多くの場合1相が水溶液、他相が有機溶媒の溶液である。そして、抽出で水相に溶存している化学種を有機物との錯形成など何らかの方法で有機相に移すことが一般的である[1, 2]。

溶媒抽出は、有機化合物の分離を目的として古くから用いられてきた。一方、無機化合物の抽出は、1842年、Peligot がエーテルによってウランが硝酸溶液から抽出されることを発見したのが始まりであり[3]、その後半世紀以上の時を経た1900年に Cazeneuve によって有機配位子による金属の抽出が導入された[4]。以後、多くの研究者によって金属錯体の定量分析や抽出平衡理論が研究され、体系付けられてきた。この体系付けによって、今日我々は、多くの場合、抽出実験の結果を予測することや、希望する結果を得られるよう系統的に因子を変えることができる。また、溶媒抽出はトレーサーからマクロ量あるいは工業的規模でも行うことができ、なおかつ簡便であるために、物質の分離・精製の最も有効な手段の一つとなっている。その用途は、鉱物からの金属の精製、使用済燃料の再処理など多岐に渡る。

抽出を支配する要因はいくつもあるが、特に、高レベル放射性廃液などの多種の金属イオンが含まれる系から特定の金属イオンを選択的に抽出する場合は、配位子の選択が最も重要であると考えられる。

金属イオンと配位子の親和力を定性的に示す概念として、Pearson は硬い酸は硬い塩基と、軟らかい酸は軟らかい塩基とより強い親和性を示すという **hard and soft acids and bases**、HSAB 則を提案した[5, 6]。これによると、高い静電荷を有し、体積が小さく分極率の小さいアクチノイド(An)やランタノイド(Ln)は硬い酸であり、硬い塩基である酸素などをドナー原子とする配位子と強い親和性を示すことが予想される。実際、酸素ドナーのジアミド系配位子やリン酸系配位子などは An(III)や Ln(III)との親和性が高く、高レベル放射性廃液から選択的にこれらの核種を抽出する試薬として注目を集めている。

一方、An(III)と Ln(III)の相互分離には、窒素ドナー配位子や硫黄ドナー配位子など、酸素と比べ軟らかい塩基を含む配位子が効果をあげている[7-14]。これは、An(III)も Ln(III)も硬い酸であるが、An(III)では、やや f 軌道が外に広がり、いくらか結合にも関与するために Ln(III)と比べると軟らかいことが知られている。この僅かな軟らかさの差で An(III)は軟らかい塩基とより強く結合する[15]。

ここでは、An(III)と Ln(III)の両方に強い親和性を有すると考えられる酸素ドナーのジアミドに、An(III)に選択性を示す可能性のある窒素ドナーを加えたピ

リジンジカルボキシアミドとブチルアミノペンタンジアミドを配位子として合成し、抽出実験を行った。このとき、高レベル放射性廃液は 3-4 M の硝酸溶液であることが多いため、水相として 4 M の硝酸溶液を用いた。これら 2 種類のジアミドは同じ炭素数を持つが、ピリジンジカルボキシアミドはピリジン環により平面的で固定された構造をとるのに対し、ブチルアミノペンタンジアミドは比較的柔軟性のある構造をとる。また、ドナー窒素の混成(sp^2 と sp^3)の違いによる抽出への影響について考察することも期待した。しかし、実際にはブチルアミノペンタンジアミドは酸性水溶液に対する溶解度が高く、抽出剤としては不適であった。また、2 つのカルボニル酸素による抽出と、ピリジン窒素が加わった抽出とを比較するために、ほぼ同じ構造をとる化合物として、ピリジン環をベンゼン環に置き換えたイソフタルジアミドも合成し、抽出挙動を比較した。

また、アミド化合物は、アミドのカルボニル炭素や窒素を装飾する側鎖によってその抽出特性が大きく変化することも知られている。モノアミドの場合、カルボニル炭素側と窒素側両方に直鎖のアルキル基が導入されているものは、4 価と 6 価の An を抽出するが、この直鎖のアルキル基を枝分かかれしたアルキル基に変えると、立体障害が生じ、An(IV)の抽出が抑制される[16-20]。適切な枝分かかれを導入された配位子は 6 価のみを選択的に抽出し、4 価や 3 価のアクチノイドは抽出しない。

マロンアミドの場合は、長いアルキル基を導入することで親油性が増し、また、窒素につく側鎖のうちの一つをメチル基にすることで立体障害が抑制され、3 価のランタノイドやアクチノイドの分配比が増加する。単座配位のモノアミドと違い、2 座配位のマロンアミドは、3 価ランタノイドに対して高い分配比を示す[21-27]。

ジグリコールアミドの場合も、窒素に導入するアルキル基を長くするほど親油性は増す。しかし、分配比はアルキル基が長くなるにつれ減少する。三座配位子のジグリコールアミドの分配比は二座配位マロンアミドに比べて遥かに大きく、窒素に導入されたアルキル基が 2 つとも長鎖のものも高い分配比を示しており、マロンアミドの場合のようにメチル基を導入することはそれほど重要ではないと考えられる[28]。

ここでは、上述の結果を参考にし、アミド基の窒素に異なる側鎖を導入したピリジンジカルボキシアミドを 7 種類合成あるいは購入して抽出実験を行い、側鎖の効果について考察した。

この実験の中で最もよい抽出実験の結果を示した *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA)を用い、硝酸濃度の影響や、分配比の配位子濃度依存性、対イオンの影響、金属の初期濃度の影響などを調べ、抽出機構についての知見を得た。

2-2 実験

2-2-1 試薬

2,6-pyridinedicarbonyl dichloride(97%)、Isophthaloyl dichloride(98%)、Chloroacetyl chloride(98%)、*N*-methylhexylamine(96%)はアルドリッチから、triethylamine(98%)、di-*n*-octylamine(95%)、*N*-methylaniline(98%)、diphenylamine(98%)、ethylacetate(99.5%)、*n*-hexane(96%)は関東化学から購入した。

^{241}Am は Amersham International から硝酸溶液として購入した。 ^{152}Eu は Eu_2O_3 の中性子照射により作成した。これは放射性核種である ^{152}Eu 以外に非放射性核種の Eu を含む。1995年1月に、 $415\text{ kBq/ml}=4.17\times 10^{-8}\text{ M}$ 、全 Eu 濃度= $3.9\times 10^{-5}\text{ M}$ であることが確認されている。これに基づき、ベートマンの減衰の関係式から ^{152}Eu の減衰を計算し、全 Eu の量的関係を求めた。

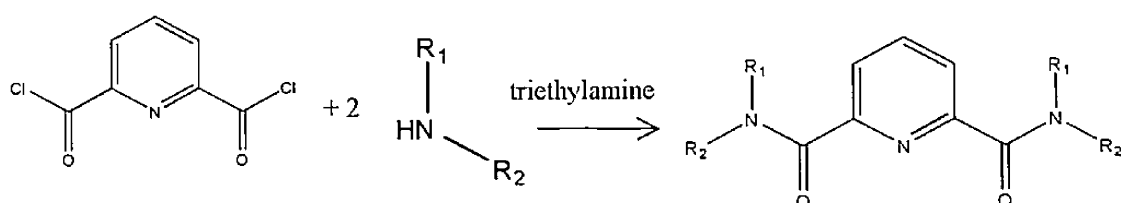
ランタノイド 14 元素(La-Nd, Sm-Lu)の原子吸光用標準溶液(1000 ppm, 1 M HNO_3 溶液)は和光純薬から購入した。ランタノイドの硝酸塩、塩酸塩、酸化物は純度が 99.9%のものをレアメタルから購入した。

これら以外の試薬はすべて特級試薬を購入し、精製はせずそのまま用いた。

2-2-2 配位子の合成

pyridinedicarboxamide 系(4種)

ピリジンジカルボキシアミドは triethylamine 存在下で 2,6-pyridinedicarbonyl dichloride を各 2 級アミンと反応させることにより合成した。反応式は下記のとおりである。



2,6-pyridinedicarbonyl dichloride は水と反応してカルボン酸にかわるため、反応系に水分が存在すると収率が低下する。このため、クロロホルムは粒子状の CaCl_2 により乾燥して用いた。*N*-methylaniline と triethylamine には毒性と刺激性、2,6-pyridinecarbonyl dichloride には腐食性と催涙性があるので実験操作はドラフト内で行った。

製法

1、三口フラスコに攪拌子、1 当量の 2,6-pyridinedicarbonyl dichloride、乾燥

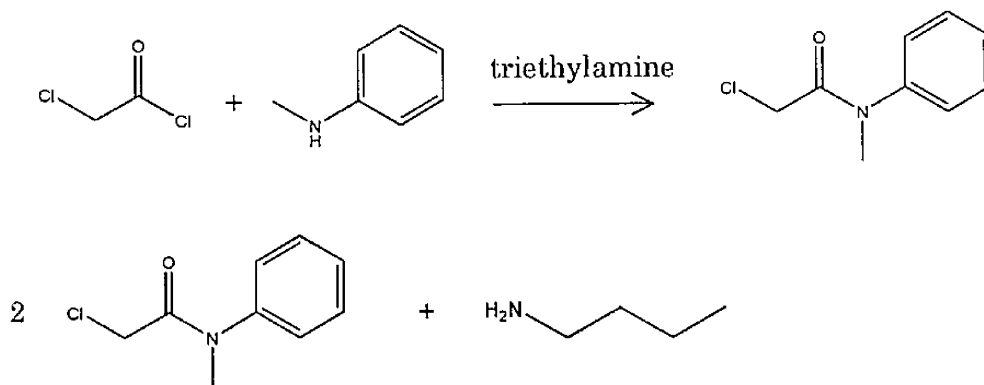
- クロロホルムを入れた。
- 三口フラスコの口に滴下漏斗、温度計、CaCl₂管付ジムロート冷却管を取り付けた。
滴下漏斗に2当量の triethylamine、2.2 当量の 2 級アミン、十分量の乾燥クロロホルムを入れた。
 - 三口フラスコをアイスバスで冷却し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、滴下漏斗で triethylamine・2 級アミンを含む乾燥クロロホルム溶液を少しずつ滴下した。このとき、温度が 5°C を超えないように注意した。
 - 三口フラスコをオイルバスにつけ、反応系を 2 時間ほど還流した。反応の進行具合を TLC によりモニターした。
 - 反応終了後室温まで冷却し、反応系を分液漏斗に移した。0.5 M の HCl で 1 回、純水で 2 回分配した。この操作により、トリエチルアミンの塩酸塩や未反応の 2 級アミンは水相へ除去され、クロロホルム相にはピリジンジカルボキシアミドが残された。
 - クロロホルム相を Na₂SO₄ で乾燥させた後、留去した。
 - ピリジンジカルボキシアミドが固体の場合は酢酸エチルから再結晶した。
 - ピリジンジカルボキシアミドが液体の場合はカラムクロマトグラフィーにより分離精製した。展開溶液として酢酸エチル：n-ヘキサン 2：1 あるいは 3：1 の混合溶媒を用いた。

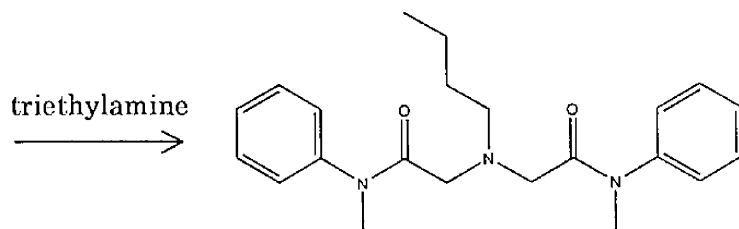
*N,N'*dimethyl-*N,N'*diphenylisophthaldiamide

反応、製法はピリジンジカルボキシアミドと同様である。ただし、酸クロライドとして 2,6-pyridinedicarbonyl dichloride ではなく、Isophthaloyl dichloride を用いた。Isophthaloyl dichloride は腐食性、催涙性を有するので取扱に注意した。

*N,N'*dimethyl-*N,N'*diphenyl-3-butylaminopentanediamide

反応は下記に示すとおりである。





Chloroacetyl chloride は腐食性と催涙性があるのでドラフト内で取り扱った。

製法

1 段目 (*N*-methylphenyl-2-chloroacetamide)

- 1、三口フラスコに攪拌子、1.1 当量の *N*-methylaniline、1 当量の triethylamine、乾燥クロロホルムを入れた。
- 2、三口フラスコの口にジムロート冷却管、滴下漏斗、温度計を取り付けた。滴下漏斗に乾燥クロロホルムで希釈した 1 当量の chloroacetyl dichloride を加えた。
- 3、三口フラスコをアイスバスで冷却し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、滴下漏斗で chloroacetyl dichloride のクロロホルム溶液を少しずつ滴下した。このとき、温度が 5°C を超えないように注意した。
- 4、三口フラスコをオイルバスにつけ、反応系を 2 時間ほど還流した。反応の進行具合を TLC によりモニターした。
- 5、反応終了後室温まで冷却し、反応系を分液漏斗に移した。純水で 3 回以上分配した。ここで HCl を使用すると、目的化合物が水相に移行してしまうため、HCl は使用してはならない。
- 6、クロロホルム相を Na₂SO₄ で乾燥させた後、留去した。エタノールからを再結晶して *N*-methylphenyl-2-chloroacetamide を得た。

2 段目 (*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-3-butylaminopentanediamide)

- 1、二口フラスコに攪拌子、2.2 当量の *N*-methylphenyl-2-chloroacetamide、1 当量の *n*-butylamine と極少量のトルエンを加えた。ここでトルエンを用いたのは還流の温度を高くするためである。しかし、トルエンの量はできるだけ少量の方がよい収率が得られた。攪拌がスムーズに行われる程度の量のトルエンで、溶解させるのに近い形で反応させるとよい。
- 2、二口フラスコに CaCl₂ 管付レービツヒ冷却管を取り付け、もう一方の口に

- 栓をした。
- 3、 二口をオイルバスにつけ、マグネチックスターラーで攪拌した。
冷却管に水を流した。投げ込みヒーターをもちいてオイルバスの温度を上げた。TLC で反応の進行具合を確認した。
 - 4、 反応終了後ベンゼンを加え、水と分配した。
 - 5、 ベンゼン相を Na_2SO_4 で乾燥させた。
 - 6、 ベンゼンを留去し、残った反応物をエタノールから再結晶した。

その他の配位子

上記の方法に従って合成した 4 種類のピリジンジアミドとイソフタノイルアミド、ブチルアミノペンタンジアミド以外に、茨城大学の仲野教授より *N,N'*-dibutyl-*N,N'*-dimethylpyridine-2,6-dicarboxamide (DBDMPDA) と *N,N,N',N'*-dimorpholinepyridine-2,6-dicarboxamide (DMorPDA) を環境化学センターより *N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)pyridine-2,6-dicarboxamide (T2EHPDA) を合成していただきそれを実験に用いた。

合成あるいは購入した抽出剤の構造式を図 2-1 にまとめた。

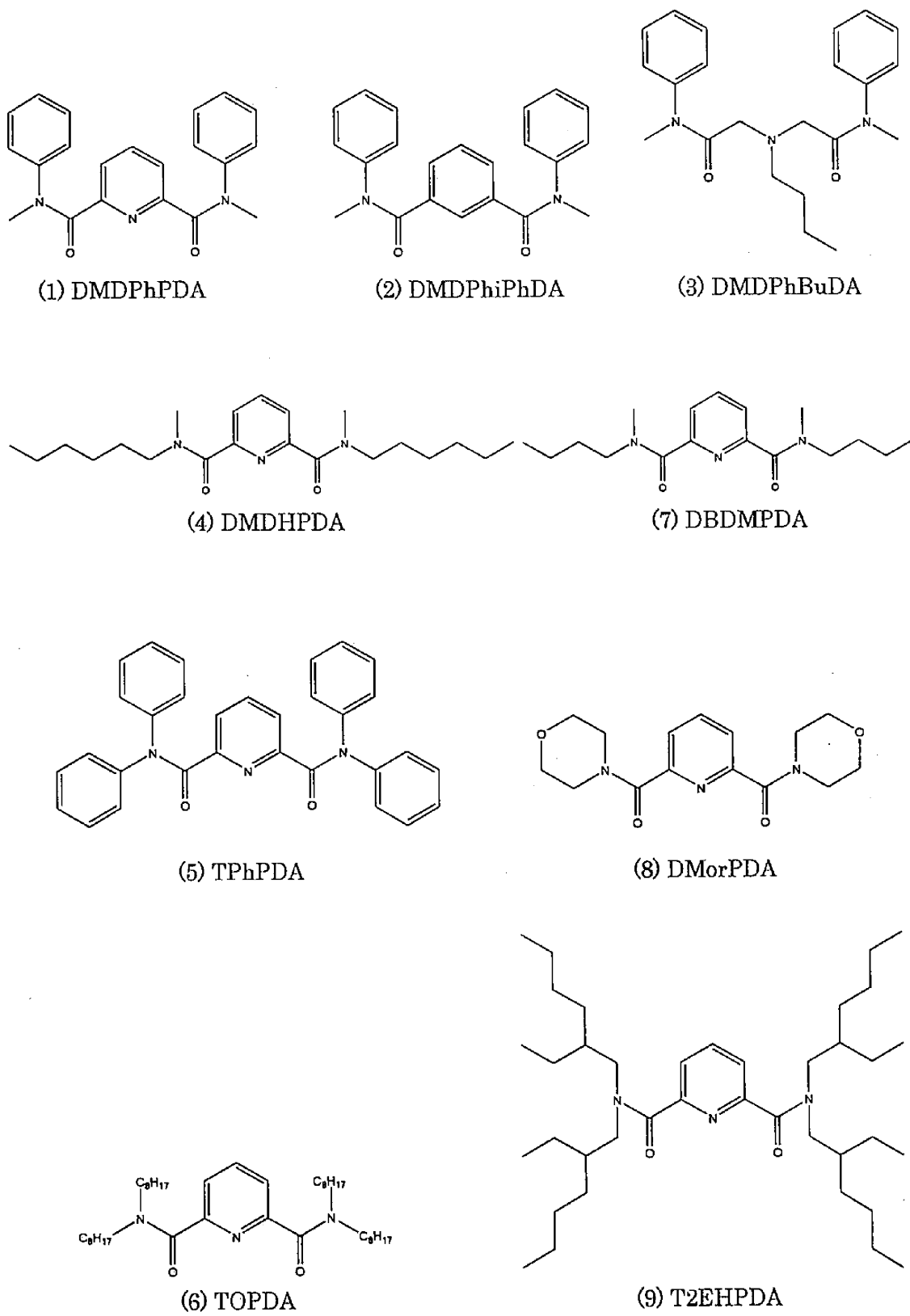


図 2-1 合成した配位子の構造式

各データ

(合成試薬)

(1) *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide(DMDPhPDA)

¹H-NMR(CDCl₃): δ 6.9-7.4(13H, br, py-H, Ph-H), 3.44(6H, CH₃)

¹³C-NMR(CDCl₃): δ 167.7(NCOC), 152.9(py-2,6), 144.2(N-Ph), 136.4(py-4), 129.0(ph-m), 126.8(ph-p), 126.6(ph-o), 124.1(py-3,5), 38.1(CH₃)

IR(KBr): ν(cm⁻¹), 546(w), 696(s), 762(m), 842(w), 1103(m), 1298(m), 1372(s), 1495(m), 1595(m), 1643(vs)

Elemental analysis: % found C 73.0598 H 5.4457 N 12.0926, calc for C 73.03 H 5.44 N 12.09

M.W. = 345.39

m.p. = 158-159°C

収率 : 78%

純度 : 99.5%

(2) *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylisophthaldiamide(DMDPhiPhDA)

¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.35(1H, t, COCCHCCO), 7.22(4H, m, Ph-m), 7.16(2H, m, ph-p), 7.11(2H, m, i-ph-4), 6.92(1H, t, i-ph-5), 6.90(4H, t, ph-o), 3.43(6H, s, CH₃)

¹³C-NMR(CDCl₃): δ 169.83(CO), 144.66(NCCH), 135.76(COC), 129.70(i-ph-4), 129.40(i-ph-5), 129.20(ph-o), 127.10(i-ph-2), 126.98(ph-m), 126.57(ph-p), 38.26(CH₃)

Elemental analysis: % found C 76.5 H 5.75 N 7.80, calc for C 76.7 H 5.85 N 7.80

FW=344.41

純度 : 99.9%

(3) *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyl-3-butylaminopentanediamide

(DMDPhBuDA)

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.38(4H, t, ph-m), 7.30(2H, t, ph-p), 7.16(4H, d, ph-o), 3.30(4H, s, NCH₂CO), 3.21(6H, s, NCH₃), 2.57(2H, s, NCH₂CH₂), 1.18(4H, s, CH₃CH₂CH₂CH₂), 0.83(3H, t, CH₃CH₂)

IR(KBr): ν(cm⁻¹), 556(s), 680(s), 704(s), 774(s), 964(w), 1036(m), 1119(m), 1272(m), 1496(w), 1595(m), 1652(s)

Elemental analysis: % found C 72.1 H 7.81 N 11.2, calc for C 71.9 H 7.98 N 11.4

FW=367.48

収率：(1段目)40%、(2段目)55%

純度：98.6%

(4) *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dihexylpyridine-2,6-dicarboxamide(DMDHPDA)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.88(1H, t, py-4), 7.65(2H, m, py-3,5), 3.54(2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.32(2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.10(2H, d, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 3.01(2H, d, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.67(2H m, ${}_2(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59(2H m, ${}_2(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35(6H, s, NCH_3), 1.26-1.16(8H, m, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.905-0.839(6H, m, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$)

FW = 361.52

(5) *N,N,N',N'*-tetraphenylpyridine-2,6-dicarboxamide(TPhPDA)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.64(3H, m, py-H), 7.0-7.3(20H, m, br, Ph-H)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 167.5(NCOC), 152.2(py-2,6), 143.4(N-ph), 137.1(N-ph), 128.9(ph-m), 127.3(py-3,5), 126.5(ph-p), 125.1(ph-o)

IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$, 617(w), 697(s), 759(s), 1366(s), 1491(s), 1591(m), 1660(vs).

Elemental analysis: % found C 78.2 H 4.85 N 8.70, calc for C 79.3 H 4.94 N 8.95

FW = 469.54

m.p. = 185-187°C

収率：28%

純度：99.8%

(6) *N,N,N',N'*-tetraoctylpyridine-2,6-dicarboxamide(TOPDA)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.84(1H, t, py-4), 7.60 (2H, d, py-3,5), 3.47(4H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 3.29(4H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.67(4H, s, br, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.55(4H, qui, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.1-1.4(40H, m, br, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 0.87(12H, m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$)

IR(liq firm): $\nu(\text{cm}^{-1})$, 754(m), 837(w), 1123(s), 1163(w), 1316(w), 1375(m), 1464(s), 1583(w), 1639(vs), 2925(vs).

FW = 613.98

収率：82%

純度：79.2%

購入試薬(茨城大)

(7) *N,N'*-dibutyl-*N,N'*-dimethylpyridine-2,6-dicarboxamide(DBDMPDA)

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.88(1H, t, py-4), 7.63(2H, d, py-3,5), 3.54(2H, t, CH₂(CH₂)₂CH₃), 3.33(2H, q, CH₂(CH₂)₂CH₃), 3.10(3H, s, NCH₃), 3.00(3H, s, NCH₃), 1.61(4H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.41(2H, six, (CH₂)₂ CH₂CH₃), 1.18(2H, m, (CH₂)₂ CH₂CH₃), 0.98(3H, t, (CH₂)₃ CH₃), 0.88(3H, q, (CH₂)₃ CH₃).

IR (liq. Film): ν (cm⁻¹), 639(w), 755(m), 838(m), 1078(m), 1117(m), 131(w), 1403(w), 1492(w), 1638(vs), 2958(s)

FW=305.42

収率 : 29%

(8) *N,N'*-dimorpholino-pyridine-2,6-dicarboxamide(DMorPDA)

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.94 (1H, t, py-4), 7.73 (2H, d, py-3,5), 3.81(8H, s, NCH₂CH₂O), 3.66 (4H, t, NCH₂CH₂O), 3.59(4H, t, NCH₂CH₂O).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 166.3(OCH₂CON), 151.9(py-2,6), 138.2(t, py-4), 124.7(py-3,5), 66.5(qui, NCH₂CH₂O), 47.5(NCH₂CH₂O), 42.6(NCH₂CH₂O).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) 596(m), 752(m), 826(m), 885(w), 1028(s) 1113(vs), 1178(m), 1273(s), 1475(s), 1581(w), 1646(vs), 2864(m).

FW=305.33

mp.=148-150°C

収率 : 68%

購入(環境化学センター株式会社)

(9) *N,N,N',N'*-tetra-2ethylhexylpyridine-2,6-dicarboxamide(T2EHPDA)

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.85(1H, t, py-4), 7.62(2H, d, py-3,5), 3.55-3.30(8H, br, N-CH₂-), 1.83(4H, br, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉), 1.43-1.05(32H, m, CH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂)₃CH₃), 0.926(12H, t, CH(C₄H₉)CH₂CH₃), 0.825(6H, t, (CH₂)₃CH₃), 0.674(6H, t, (CH₂)₃CH₃)

2-2-3 抽出実験

ランタノイドとアメリシウムの水溶液

La-Nd、Sm-Luのランタノイド14元素の各1000 ppmを含む1 M硝酸溶液(原子吸光用標準溶液 和光純薬製)を混合し、1 M硝酸を加えて、各Ln(III)濃度が4×10⁻⁴ Mの1 M硝酸溶液を作り、これをストック溶液とした。これを適宜硝酸溶液、硝酸リチウム溶液、硝酸ナトリウム溶液、チオシアン酸アンモニウム

溶液に加え、 10^{-5} または 10^{-6} M の Ln(III)を含む各硝酸あるいは硝酸塩の溶液を作成した。

塩酸系の溶液は、塩化ランタノイドを秤量し、1 M 塩酸に溶解して各 Ln(III)濃度が 10^{-4} M の塩酸溶液を作り、これに適宜塩酸を加えて各塩酸濃度の溶液を作った。

過塩素酸系溶液は、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 を 1 M の過塩素酸溶液に溶解して、各 Ln(III)濃度 10^{-4} M の過塩素酸溶液を作った。これに過塩素酸を加えて各 Ln(III)を 10^{-6} M 含む 1 M と 4 M の過塩素酸溶液を作成した。

Ln(III)混合溶液として、15 mM の La(III)、33 mM の Ce(III)、14 mM の Pr(III)、43 mM の Nd(III)、9 mM の Sm(III)、2 mM の Eu(III)、1 mM の Gd(III)、合計 1.17×10^{-1} M の Ln(III)を含む 4 M 硝酸溶液を作成した。この溶液は 0.3172 g の $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.7078 g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.3164 g の $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.9450 g の $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1932 g の $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0428 g の $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0222 g の $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 4 M HNO_3 で溶解し 50 ml にして作った。Ln(III)混合溶液中のランタノイドの組成は高レベル放射性廃液に含まれるランタノイド濃度の 10 倍である。Ln(III)混合溶液を 4 M 硝酸で 10 倍、100 倍、1000 倍に薄めることで、 $1/10\text{Ln(III)}$ 混合溶液、 $1/100\text{Ln(III)}$ 混合溶液、 $1/1000\text{Ln(III)}$ 混合溶液を作成した。

^{241}Am の水溶液は 10^{-7} M の ^{241}Am (3 kBq)を含む 0.5 M 硝酸溶液を希釈して作成した。 ^{152}Eu の水溶液は 2.7×10^{-7} M の ^{152}Eu (3 kBq、全 Eu 濃度 3.9×10^{-5} M、比放射能 4.5×10^{-8} Bq/g)の 0.5 M 硝酸溶液を希釈して作成した。

抽出操作

抽出操作の前に、有機相と金属を含まない水相を等量ずつ遠沈管に取り、30 分間振とう機で振とうし、5 分間遠心分離した。この操作を予備平衡と呼ぶ。予備平衡後の有機相を遠沈管に分取し、等量の金属を含む水相と 30 分振とうして金属イオンを有機相に抽出した。金属イオンが放射性核種の場合は、この水相と有機相を等量ずつポリエチレン棒状瓶にとり、密封してゲルマニウム半導体検出器により放射能測定をした。金属イオンが非放射性核種の場合は、水相を希釈して試料とし、有機相は 0.01 M の硝酸と振とうして金属イオンを硝酸溶液中に逆抽出し、逆抽出した水相を希釈して試料とした。ここで、試料中の各金属イオン濃度は 0.5-15 ppb の範囲になるように、硝酸濃度が 0.5 M になるように調整した。金属濃度は誘導結合プラズマ質量分析計(ICP - MS)により測定した。ICP-MS では ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{142}Nd 、 ^{152}Sm 、 ^{153}Eu 、 ^{158}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{164}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{174}Yb 、 ^{175}Lu を測定した。

分配比は有機相中の金属濃度と水相中の金属濃度の比($[\text{M}]_{\text{org}}/[\text{M}]_{\text{aq}}$)、抽出率は

有機相に抽出された金属濃度の全金属濃度に対する百分率($[M]_{org} \times 100 / [M]_{total}$)、逆抽出率は水相に抽出された配位子濃度の全配位子濃度に対する百分率($[E]_{aq} \times 100 / [E]_{total}$)と定義した。

なお、振とう時間を 5、10、20、30、40、60 分にし、分配比を求めたが、分配比は変化せず、振とう時間 5 分で既に平衡に達していることを確認した。

各配位子による分配比の比較

各配位子 0.5 M をクロロホルムに溶解し、これを有機相とした。水相としては 10^{-6} M のランタノイド 14 元素(La-Nd, Sm-Lu)を含む 4 M 硝酸溶液、あるいは、 1.1×10^{-8} M(320 Bq)の ^{241}Am と 5.5×10^{-9} M(512 Bq, total Eu = 7.4×10^{-7} M)の ^{152}Eu を含む 4 M 硝酸溶液を水相とした。

また、TOPDA、T2EHPDA、DMDHPDA に関してはクロロホルムの替わりに n-ドデカンを用いて同じ実験を行った。

DMDPhPDA の分配比

0.5 M の DMDPhPDA のクロロホルム溶液と、等体積の 1、2、3、4、5 M の硝酸溶液を 30 分間振とう機で振とうし、遠心分離した後の硝酸溶液をそれぞれ 60、40、30、30、30 μl とり、3 ml のメタノールに溶解し、250-400 nm での吸光度を測定した。また、この範囲での硝酸のピークを差し引くために各濃度の硝酸溶液を上記と等量溶かしたメタノール溶液の吸光度を測定し、DMDPhPDA と硝酸のピークから差し引いた。DMDPhPDA は 281.9 nm にモル吸光係数 6744 の吸収をもつ。0.01 mM から 0.1 mM の DMDPhPDA メタノール溶液の 281.9 nm での吸光度を測定して検量線を作成し、これから硝酸溶液に分配した DMDPhPDA の濃度を求めた。

硝酸の抽出

・クロロホルムによる硝酸の抽出

クロロホルムと 1-8 M の硝酸溶液を振とうし、振とう前後の水相の硝酸濃度を 0.1 M の NaOH 溶液で酸塩基中和滴定により測定することでクロロホルムに溶解した硝酸の濃度を求めた。

・DMDPhPDA による硝酸の抽出

0.5 M の DMDPhPDA クロロホルム溶液と 1-8 M の硝酸溶液を振とうし、振とう前後の水相の硝酸濃度を 0.1 M の NaOH 溶液で酸塩基中和滴定により測定することで DMDPhPDA クロロホルム溶液に抽出された硝酸の濃度を求めた。

また、0.2-1 M の DMDPhPDA クロロホルム溶液と 3、4、5 M の硝酸溶液を振とうし、振とう後の水相の硝酸濃度を 0.1 M の NaOH 溶液で酸塩基中和滴定

により求めた。また、有機相を蒸留水と振とうし、有機相に抽出された硝酸を逆抽出し、逆抽出された硝酸濃度を 0.01 M の NaOH 溶液で酸塩基中和滴定により測定した。酸塩基中和滴定は平沼の自動滴定装置で電位差測定した。また、安息香酸を精秤し、1 ml のエタノールと十分量の蒸留水で希釈したものを NaOH で滴定し、NaOH の正確な濃度を求めた。

DMDPhPDA と硝酸の錯形成について考察するために、1-5 M 硝酸溶液と 30 分間振とうした後の 0.5 M の DMDPhPDA 重水素化クロロホルム溶液の $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した。

2-3 結果と考察

2-3-1 配位子の開発

2-3-1-1 基本骨格依存性

配位部位の骨格が異なる 3 つの配位子、DMDPhPDA、DMDPhiPhDA、DMDPhBuDA による 4 M 硝酸からの Am(III) と Ln(III) の 14 元素(La-Nd, Sm-Lu)の抽出挙動を比較した。

DMDPhBuDA は酸性水溶液に対して高い溶解度を示し、4 M 硝酸とクロロホルムの 2 相間に分配する。このため、この条件では抽出剤として不適切であることが判明した。これは DMDPhBuDA が 3 級アミンであるためだと考えられる。アミンの窒素は sp^3 混成で、1 つの非共有電子対が存在する。この非共有電子対のためにアミンは塩基性が高く、プロトンと反応し易い[29]。また、水に不溶のアミンでも、酸には塩を作り大量に溶けることが多い。一方、DMDPhPDA のピリジンの窒素は sp^2 混成の非共有電子対を持つ。非共有電子対は s 性が高いほど安定化し、塩基性が弱まるため、DMDPhPDA のピリジン環の窒素とプロトンの反応性はアミンとプロトンの反応性よりも低い。また、ジアミドと酸の反応例として、マロンアミド(MA)についての報告では、硝酸と $\text{HNO}_3 \cdot (\text{MA})_2$ 、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{MA}$ 、 $\text{HMA} + \text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_x$ ($x=1-4$) といった錯体を生成するが、これらは有機相に存在する[25, 26]。詳しくは後述するが、DMDPhPDA の硝酸溶液中への溶解は無視できる程度である。

図 2-2 に DMDPhPDA と DMDPhiPhDA のピリジンをベンゼンに置き換えた構造をもつ DMDPhiPhDA による Ln(III) の分配比を原子番号に対してプロットしたものを示す。DMDPhPDA の分配比と DMDPhiPhDA の分配比は 3 桁ほど異なる。DMDPhiPhDA の分配比が低いことから、この骨格の 2 つのアミドのみによるサイズ認識効果は低いと考えられる。DMDPhPDA は、 sp^2 の窒素がピリジン環の平面上に非共有電子対を持っており、配位に際して電子を供与する。このため 3 座配位となり配位により 2 つの並んだ 5 員環を形成する。一般にキレート環は 5 員環または 6 員環が安定であるとされており、DMDPhPDA

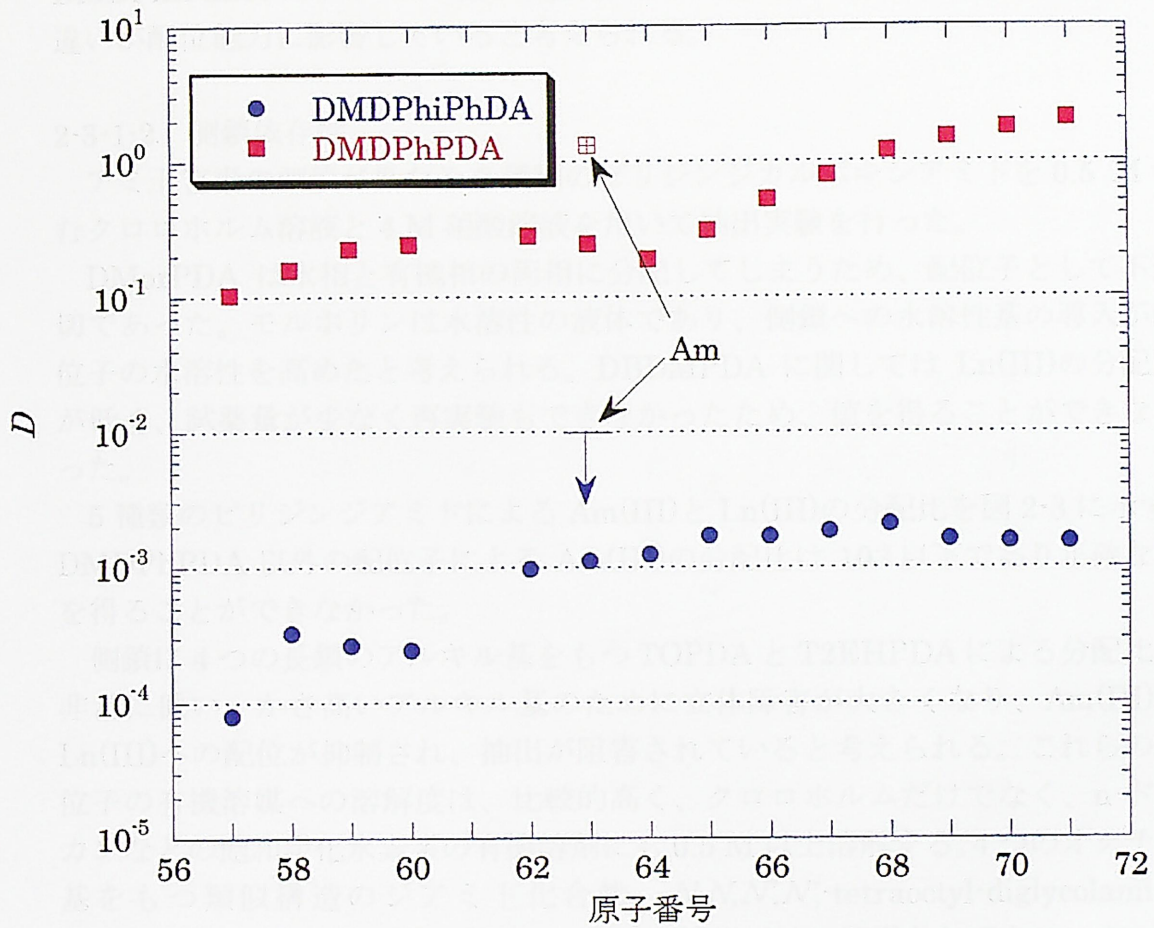


図 2-2 分配比の配位子骨格依存性

水相 : 10^{-6} M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 1.1×10^{-8} M $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, 4 M HNO_3

有機相 : 0.5 M 配位子- CHCl_3

のキレートは安定であると考えられる[30]。これに対し、DMDPhPhDA は 2 座配位で 8 員環となる。さらに、ピリジン環の共有電子対にあたる部位には水素があり、Ln(III)の配位に対して立体障害が生じる可能性もある。

また、DMDPhPDA はピリジン環の窒素のために塩基性を持つ。一方、DMDPhPhDA のベンゼン環には金属に供与する電子対はない。この塩基性の違いが配位能力に影響していると考えられる。

2-3-1-2 側鎖依存性

アミド窒素の側鎖が異なる 7 種類のピリジンジカルボキシアミドを 0.5 M 含むクロロホルム溶液と 4 M 硝酸溶液を用いて抽出実験を行った。

DMorPDA は水相と有機相の両相に分配してしまうため、配位子として不適切であった。モルホリンは水溶性の液体であり、側鎖への水溶性基の導入が配位子の水溶性を高めたと考えられる。DBDMPDA に関しては Ln(III)の分配比が低く、試薬量が少なく再実験もできなかったため、値を得ることができなかった。

5 種類のピリジンジアミドによる Am(III)と Ln(III)の分配比を図 2-3 に示す。DMDPhPDA 以外の配位子による Am(III)の分配比は 10^{-2} 以下であり正確な値を得ることができなかった。

側鎖に 4 つの長鎖のアルキル基をもつ TOPDA と T2EHPDA による分配比は非常に低い。かさ高いアルキル基のために立体障害が大きくなり、Am(III)や Ln(III)への配位が抑制され、抽出が阻害されていると考えられる。これらの配位子の有機溶媒への溶解度は、比較的高く、クロロホルムだけでなく、*n*-ドデカンなどの飽和炭化水素系の有機溶剤にも 0.5 M 以上溶解する。4 つのオクチル基をもつ類似構造のジアミド化合物、*N,N,N',N'*-tetraoctyl-diglycolamide (TODGA)による 1 M 硝酸からの Am(III)の抽出では、溶媒としてクロロホルムを用いたときの分配比は 0.12 だが、*n*-ドデカンを用いたときは 30 となる[31]。同様の効果を期待してドデカン溶液を用いた実験も行ったが、有意な差は得られなかった。

側鎖にメチル基とヘキシル基を持つ DMDHPDA による分配比は TOPDA や T2EHPDA による分配比と比べて大きいことから、メチル基の導入により立体障害が小さくなり、配位し易くなっていると考えられる。DMDHPDA による分配比の原子番号依存性、ランタノイドパターンは軽 Ln(III)で大きく、中・重 Ln(III)で小さい右下がりの傾向を示す。Ln(III)のイオン半径がランタノイド収縮で原子番号の増加と共に減少するために、第一配位圏の立体的空間が減少し、DMDHPDA の配位が阻害されているためだと考えられる。

また、DMDHPDA は *n*-ドデカンにも 0.5 M 以上溶解するが、*n*-ドデカンを

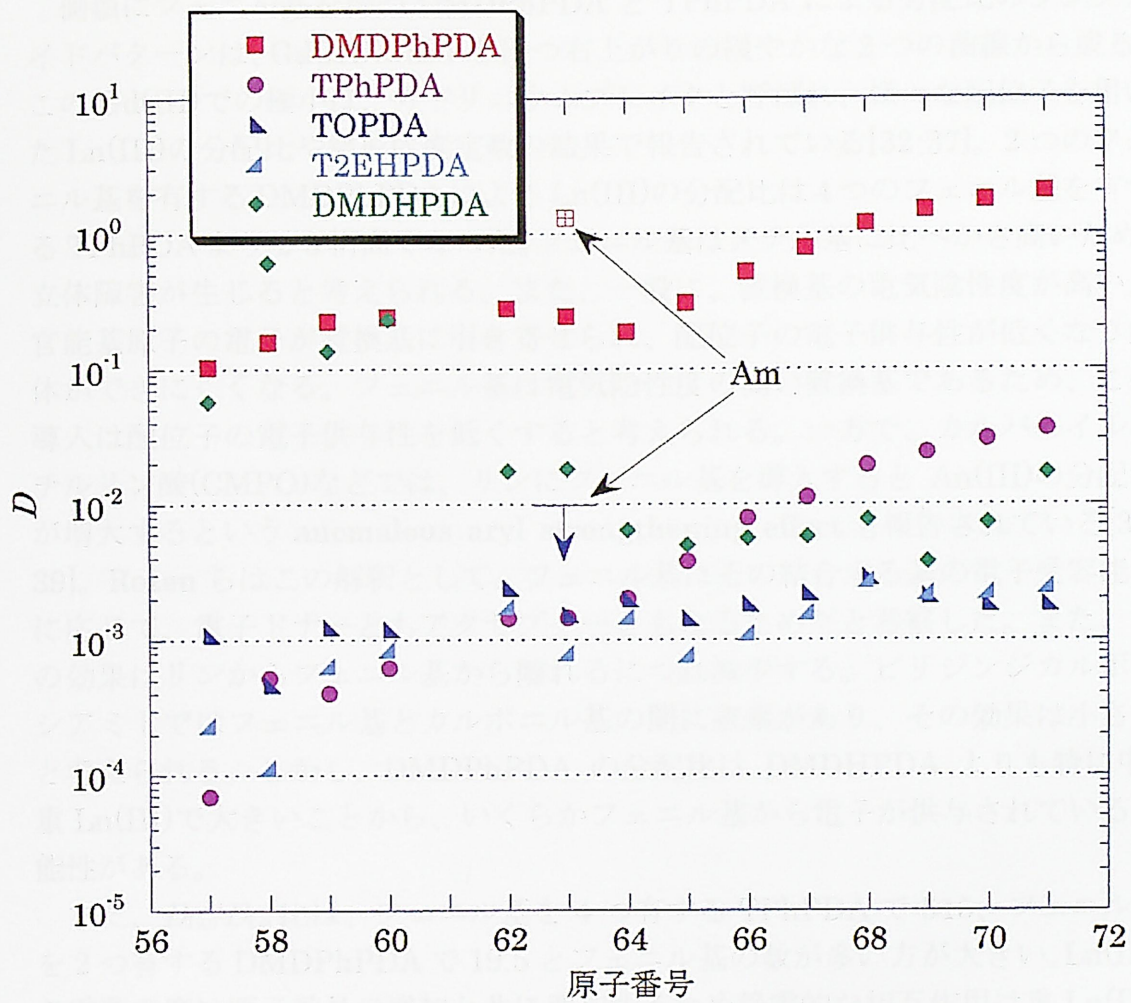


図 2-3 分配比の側鎖依存性

水相 : 10^{-6} M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 1.1×10^{-8} M $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, 4 M HNO_3

有機相 : 0.5 M 配位子 $\cdot \text{CHCl}_3$

用いた場合は 4 M 硝酸と振とうすると第 3 相を生成する。この第 3 相は、水相にも有機相にも溶解しない DMDHPDA と硝酸の錯体、あるいは、会合体であると考えられる。

側鎖にフェニル基を持つ DMDPhPDA と TPhPDA による分配比のランタノイドパターンは、Gd(III)に極小を持つ右上がりの緩やかな 2 つの曲線から成る。この Gd(III)での極小は、ガドリニウムブレイクと呼ばれ、様々な配位子を用いた Ln(III)の分配比や錯形成度定数の結果で報告されている[32-37]。2 つのフェニル基を有する DMDPhPDA による Ln(III)の分配比は 4 つのフェニル基を有する TPhPDA より 2-3 桁高くなった。フェニル基はメチル基に比べかさ高いため、立体障害が生じると考えられる。また、一般に、置換基の電気陰性度が高いと官能基原子の電子が置換基に引き寄せられ、配位子の電子供与性が低くなり錯体ができにくくなる。フェニル基は電気陰性度の高い置換基であるため、この導入は配位子の電子供与性を低くすると考えられる。一方で、カルバモイルメチルリン酸(CMPO)などでは、リンにフェニル基を導入すると An(III)の分配比が増大するという **anomalous aryl strengthening effect** も報告されている[38, 39]。Rozen らはこの解釈として、フェニル基はその結合する基の電子受容能力に応じて、電子ドナーともアクセプターともなるためだと考察した。また、この効果はリンからフェニル基から離れるにつれ減少する。ピリジンジカルボキシアミドではフェニル基とカルボニル基の間に窒素があり、その効果は小さいと考えられる。しかし、DMDPhPDA の分配比は DMDHPDA よりも特に中・重 Ln(III)で大きいことから、いくらかフェニル基から電子が供与されている可能性がある。

また、 D_{Ln}/D_{La} 比は、フェニル基を 4 つ有する TPhPDA で 515、フェニル基を 2 つ有する DMDPhPDA で 19.5 とフェニル基の数が多い方が大きい。Ln(III)の電荷密度は原子番号の増加と共に増加するため静電的な相互作用は重 Ln(III)で大きくなる。右上がりのランタノイドパターンから、これらの配位子と Ln(III)の相互作用は静電的な作用が中心であると予想される。フェニル基によって電荷密度の僅かな変化に対する敏感さが増大していると考えられる。

HLW と同程度の硝酸濃度である、4 M 硝酸からの Am(III)の抽出は DMDPhPDA によってのみなされた。この Am(III)の分配比は 1.3 となり、1 を超えているので、使用可能であると考えられる。

2-3-1-3 分配比の金属濃度依存性

前述の実験(2-3-1-1 と 2-3-1-2)は金属濃度が抽出剤濃度に対して十分低い領域で行った。しかし、実用化する場合はより高い金属濃度で使用できなければ意味がない。ここでは、計算された高レベル放射性廃液中に含まれる 10 倍の

Ln(III)を含む「Ln(III)混合溶液」を作り、これと、この10分の1、100分の1、1000分の1の濃度の4 M 硝酸溶液を水相として用いた。また、Ln(III)混合溶液にAmを加えた水溶液でも実験も行い評価した。有機相としてはAm(III)に対して十分な分配比を示したDMDPhPDAのクロロホルム溶液を用いた。これらの結果とLn(III)の14元素(計 1.4×10^{-5} M)の結果は表2-1にまとめた。Ln(III)のトータル濃度が 10^{-1} Mから 10^{-5} Mまで変化してもLn(III)の分配比は大きく変化しなかった。また、 10^{-8} M Am(NO₃)₃のみを含むの水相の場合も、Am(NO₃)₃にLn(III)混合溶液が加わった場合もAm(III)の分配比に変化がなかった。分配比が水相中の金属の初期濃度や水溶液に含まれるLn(III)の数に依存しないことから、多核錯体の生成や会合、共抽出などは起こっていないと考えられる。また、実用的な金属濃度で使用可能であることが分かった。表2-1にAm(III)とLn(III)の分離係数を示した。分離係数は4.6から13であり、マロンアミド($D_{Am}/D_{Eu}=1.7-2.6$)やジグリコールアミド($D_{Am}/D_{Eu}=1.2$)に対して得られている分離係数よりも高い[21,31]。一方、窒素ドナーや硫黄ドナーの配位子に関して得られている分離係数と比較すると小さい。しかし、これらは硝酸濃度1 M以下で得られている値であり、硝酸濃度4 Mで得られている値としては大きい[7-14]。また、バッチ試験により1回でAm(III)とLn(III)を分離することはできないが、ミキサーセトラで多段抽出を行えば分離可能である。

以上のことから、HLWからAn(III)を選択的に抽出する抽出剤としてDMDPhPDAが妥当であると考えた。

表 2-1 Am(III)と軽 Ln(III)の分配比の金属濃度依存性

	分配比								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	¹⁵² Eu	²⁴¹ Am
Ln(III)混合溶液 ¹⁾	0.097	0.14	0.20	0.22	0.24	0.21	0.18		
1/10 Ln(III)混合溶液	0.11	0.15	0.21	0.23	0.25	0.22	0.19		
1/100 Ln(III)混合溶液	0.10	0.15	0.21	0.22	0.24	0.22	0.19		
1/1000 Ln(III)混合溶液	0.11	0.15	0.22	0.23	0.26	0.23	0.20		
10 ⁻⁶ M Ln(III) ²⁾	0.10	0.16	0.23	0.24	0.28	0.25	0.19		
Am(III) + Eu(III) ³⁾								0.25	1.3
Am(III) ³⁾									1.3
Am(III)+ Ln(III)混合溶液 ³⁾								0.26	1.2
分離係数 D_{Am}/D_{Ln}	13	8.1	5.7	5.4	4.6	5.2	6.8		

- 1) Ln(III)混合溶液; 15 mM La(III) + 33 mM Ce(III) + 14 mM Pr(III) + 43 mM Nd(III) + 8.69 mM Sm(III) + 2 mM Eu(III) + 1 mM Gd(III); 合計 Ln(III)=117 mM.
- 2) 各 10⁻⁶ M Ln(III); 10⁻⁶ M La(III) + Ce(III) + Pr(III) + Nd(III) + Sm(III) + Eu(III) + Gd(III) + Tb(III) + Dy(III) + Ho(III) + Er(III) + Tm(III) + Yb(III) + Lu(III); 合計 Ln(III)=1.4 × 10⁻⁵ M
- 3) 1.1 × 10⁻⁸ M Am(III) (320 Bq).

2-3-2 DMDPhPDA の抽出機構

2-3-2-1 配位子の分配

DMDPhPDA は 281.9 nm 付近にモル吸光係数 6774 の吸収がある。この吸収を利用して水相に逆抽出された DMDPhPDA 濃度を測定した。表 2-2 に 0.5 M DMDPhPDA クロロホルム溶液と各濃度の硝酸を振とうした時の DMDPhPDA の分配比 ($[DMDPhPDA]_{org} / [DMDPhPDA]_{aq}$) と、水相への逆抽出率 ($[DMDPhPDA]_{aq} / [DMDPhPDA]_{total}$) を示す。DMDPhPDA の分配比は酸濃度の増加と共に減少しているが、5 M 硝酸に対してでも 44 と高く、逆抽出率は僅か 2.2% である。このため、有機相中の DMDPhPDA 濃度は抽出前後でほとんど変化しない。よって、DMDPhPDA の水相への溶解は無視できると考えた。

2-3-2-2 硝酸の抽出

今回の実験では、市販されている 99% クロロホルムをそのまま使用した。純粋なクロロホルムは光や空気、熱などにより徐々に分解して有毒なホスゲンを生じる。このため、市販品には安定剤として約 1% のエタノールが含まれている。エタノールは水相にも有機相にも易溶であり、両相に分配すると考えられるが、含有率 1% と小さいため今回は無視した。しかし、このエタノールにより硝酸がいくらか有機相に移行することが考えられるので、まず、配位子を含まない市販のクロロホルムと各濃度の硝酸を振とうしたときの硝酸濃度の変化を中和滴定により調べた。その結果と硝酸の分配比、抽出率を表 2-3 に示す。次に、0.5 M の DMDPhPDA を含むクロロホルム相と各濃度の硝酸溶液を振とうし、水相の硝酸濃度の変化を中和滴定により調べた。ただし、変化量が小さいため誤差は大きい。その結果と硝酸の分配比、抽出率を表 2-4 に示す。硝酸濃度 3 M あたりまでは、DMDPhPDA を含まない場合の方が有機相への硝酸の抽出がやや大きい。DMDPhPDA を含むことにより、この領域では粘性や疎水性などの液性の変化により、硝酸が有機相にやや移りにくくなっていると考えられる。4 M 以上では DMDPhPDA を含むクロロホルム溶液の方が硝酸の抽出量が多くなる。これらの結果からだけでは硝酸と DMDPhPDA が錯形成しているか、それとも液性の変化により硝酸が移行しやすくなっているかの区別はできない。そこで、DMDPhPDA と硝酸の関係を明らかにするために硝酸濃度一定で抽出剤濃度を変化させ、抽出量を測定した。なお、より正確な抽出量を求めるため、硝酸を水で逆抽出し、濃度を測定した。硝酸濃度 3、4、5 M での硝酸の分配比の DMDPhPDA 濃度依存性を図 2-4 に示す。 $\log D_{HNO_3} \cdot \log [DMDPhPDA]$ プロットの傾きはすべて 1 程度になった。この結果は硝酸と DMDPhPDA は 1 : 1 で錯形成していることを示唆している。

また、分光学的観点から硝酸との錯形成を確認する目的で 2.5 M の硝酸と振

表 2-2 0.5 M DMDPhPDA の CHCl₃ と硝酸水溶液への分配

[HNO ₃] / M	配位子の分配比	配位子の逆抽出率%
1	555	0.18
2	302	0.33
3	175	0.57
4	81	1.2
5	44	2.2

表 2-3 CHCl₃ による硝酸の抽出

CHCl ₃ -HNO ₃				
抽出前 /M	抽出後 /M	抽出量 /M	分配比	抽出率 /%
1.0±0.02	0.97±0.007	0.07±0.02	0.07	6
2.1±0.04	1.9±0.01	0.1±0.04	0.07	7
3.1±0.07	2.9±0.01	0.2±0.07	0.08	7
4.2±0.2	3.9±0.1	0.3±0.05	0.07	6
5.5	5.1	0.4	0.08	7
6.9	6.3	0.6	0.1	9
8.1	7.4	0.7	0.1	9

表 2-4 0.5 M DMDPhPDA CHCl₃ 溶液による硝酸の抽出

DMDPhPDA-HNO ₃				
抽出前 /M	抽出後 /M	抽出量 /M	分配比	抽出率 /%
0.98±0.04	0.94±0.05	0.04±0.007	0.04	3.8
2.0±0.02	1.9±0.02	0.09±0.02	0.05	4.5
3.0±0.04	2.8±0.03	0.2±0.009	0.07	6.5
4.0±0.05	3.7±0.03	0.3±0.04	0.09	7.8
5.1±0.07	4.6±0.1	0.5±0.1	0.1	10
6.9	6.1	0.8	0.1	12

とした0.5 MのDMDPhPDAを2相 CDCl_3 相と50 wt% HNO_3 と $^{1}\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した。 $^{1}\text{H-NMR}$ では、水相中の濃度が、3, 4, 5 M のとき、それぞれ1.96, 2.42, 3.34, 4.67 ppm として相違のピークが現れたが、その強度に大きな差はなく、また、有機相側でDMDPhPDAが水相へと変化はなかった。 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルも明確な相違は、有機相側では認められなかった。DMDPhPDAが有機相と相分離するまで、水相側の濃度、あるいは、ピリジン環の酸素、また、ピリジン環の窒素が水相側から有機相側へ移動するまでは直接観察することはできなかった。

図2-4に示すように、硝酸の分配比はDMDPhPDA濃度の増加とともに増加する傾向を示している。これは、DMDPhPDAが硝酸と相互作用し、硝酸の分配比を増加させていると考えられる。

図2-5に示すように、硝酸の分配比はDMDPhPDA濃度の増加とともに増加する傾向を示している。これは、DMDPhPDAが硝酸と相互作用し、硝酸の分配比を増加させていると考えられる。

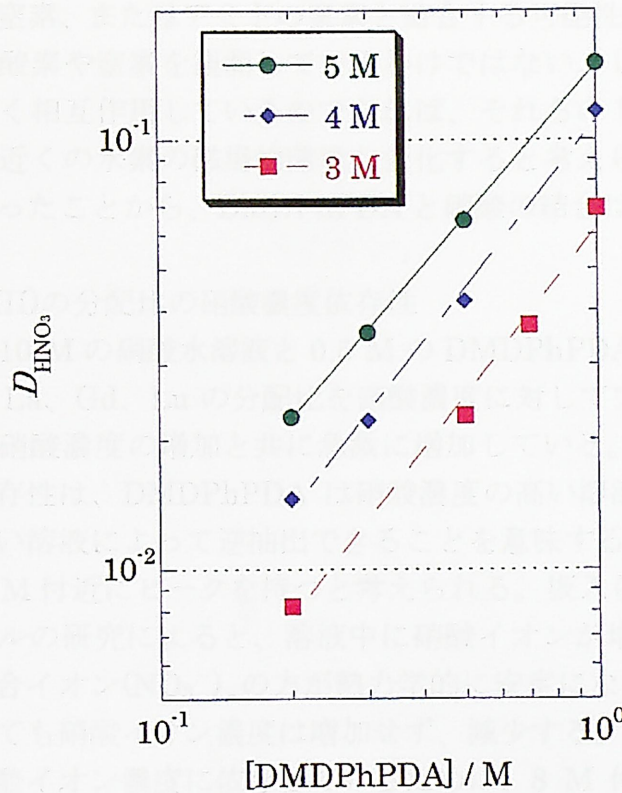


図 2-4 硝酸の分配比のDMDPhPDA濃度依存性
水相：3, 4, 5 M HNO_3
有機相：0.5 M DMDPhPDA- CHCl_3

次に、Davisによって導かれた式によって、硝酸の分配比を計算する。硝酸の分配比は、硝酸の濃度が高い場合、硝酸が完全にイオン化され、イオン対が形成されることがある。そのような状態を考慮し、硝酸の水溶液の性質を表すために活量を用いる。硝酸濃度が 0.1 M 以下までは Debye-Hückel によって導かれた式によって計算されるが、それ以上の濃度においては、硝酸の分配比に関しては定量的な理論はない。Davisによって与えられた式は、硝酸の分配比を計算するための式であり、 H^+ と NO_3^- の平均活量である。硝酸イオンの分配比は熱力学的な定数によって理論的に求められることにはならない。しかし、 NO_3^- の分配比は、硝酸の分配比と硝酸の分配比の積として求められる。

とうした 0.5 M の DMDPhPDA を含む CDCl_3 溶液の $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した。 $^1\text{H-NMR}$ では、水相中の硝酸濃度が、2、3、4、5 M のとき、それぞれ 1.96、2.42、3.34、4.67 ppm のところに硝酸のピークが現れたが、その強度に大きな差はなく、また、抽出の前後で DMDPhPDA の化学シフトに変化はなかった。 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルも硝酸の抽出前後で有意な変化は観測されなかった。DMDPhPDA が硝酸と錯形成をする場合、カルボニルの酸素、あるいは、ピリジン環の窒素、またはアミドの窒素と結合する可能性があるが、この NMR 測定では直接酸素や窒素を観測しているわけではない。しかし、それらの官能基が硝酸と強く相互作用しているのであれば、それらのドナー原子と結合している炭素や、近くの水素の磁場的環境も変化すると考えられる。有意な変化が観測されなかったことから、DMDPhPDA と硝酸の結合は弱いと予想される。

2-3-2-3 Ln(III)の分配比の硝酸濃度依存性

図 2-5 に 1-10 M の硝酸水溶液と 0.5 M の DMDPhPDA クロロホルム溶液を用いたときの La、Gd、Lu の分配比を硝酸濃度に対してプロットしたものを示す。分配比は硝酸濃度の増加と共に急激に増加している。分配比の硝酸濃度に対する強い依存性は、DMDPhPDA は硝酸濃度の高い溶液から金属を抽出し、硝酸濃度の低い溶液によって逆抽出できることを意味する。また、La の分配比は硝酸濃度 8 M 付近にピークを持つと考えられる。坂入らによる硝酸溶液のラマンスペクトルの研究によると、溶液中に硝酸イオンが増加すると硝酸イオン単独よりも会合イオン $(\text{NO}_3^-)_n$ の方が熱力学的に安定になり、8 N 以上では硝酸濃度が増加しても硝酸イオン濃度は増加せず、減少する。La の分配比は硝酸というよりも硝酸イオン濃度に依存しているために、8 M 付近にピークを持つことを示している[40]。Gd と Lu の分配比は、増加率は小さくなったものの、増加しつづけている。硝酸イオン濃度のみでなく、会合した硝酸あるいは分子性の硝酸にも影響されている可能性がある。

次に、Davis によって与えられている各濃度の硝酸の解離定数、活量係数から硝酸イオンの活量を求めた[41]。硝酸溶液は強電解質溶液であり、今回用いた溶液はイオンの濃度が高いため、電解質が完全にイオンに分かれず存在したり、イオン同士が電氣的に影響しあったりする。そういった影響を考慮し、実質的な溶液の性質を表すために活量を用いる。電解質濃度 0.1 M 程度までは Deby-Huckel によって導かれた式によってうまく説明されるが[42]、それ以上の濃度のいわゆる濃厚溶液に関しては取扱が難しく、未だ決定的な理論はない。Davis によって与えられた活量は、蒸気圧の測定から得られた経験的パラメータであり、 H^+ と NO_3^- の平均活量である。単独イオンの活量は熱力学的測定法によって実験的に求めることはできない。しかし、Np の酸化還元反応などをこの

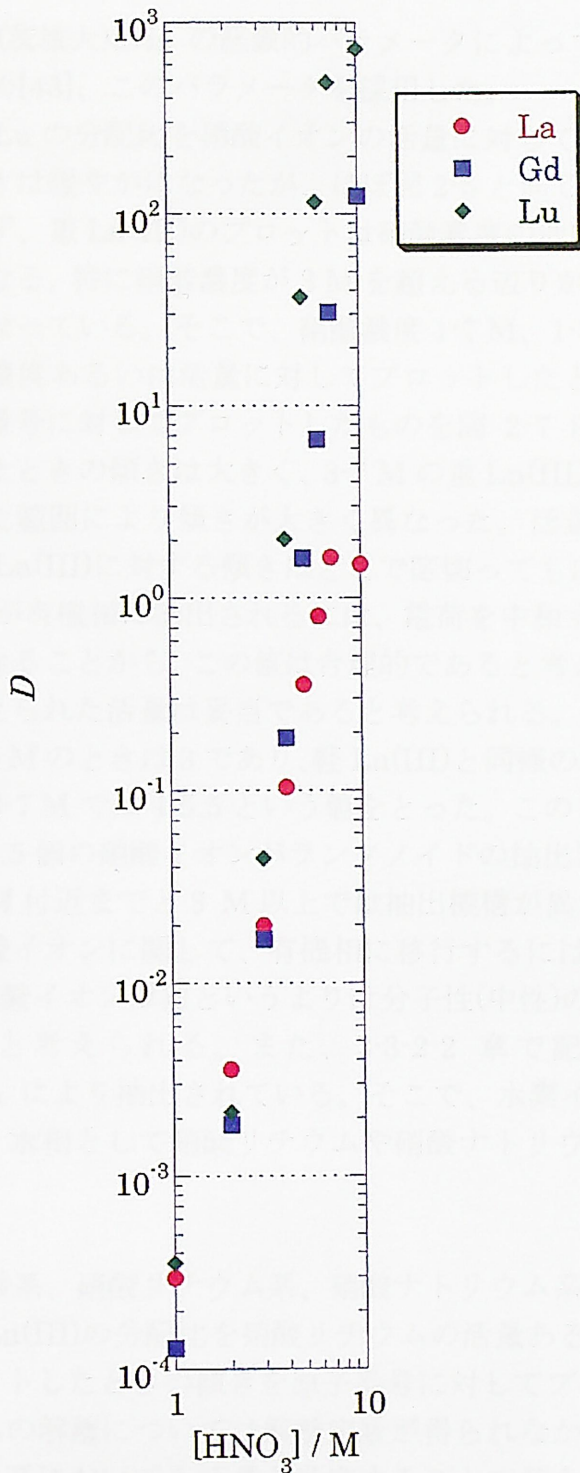


図 2-5 Lnの分配比の硝酸濃度依存性

水相 : 1-10 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃

有機相 : 0.5 M DMDPhPDA-CHCl₃

D 購入試薬(茨城大)avis の経験的パラメータによってうまく説明している報告例もあるため[43]、このパラメータを採用した。

La、Gd、Lu の分配比を硝酸イオンの活量に対してプロットしたものを図 2-6 に示す。傾きは緩やかになったが、ほぼ図 2-5 と同じで、10 M での分配比は直線上にのらず、重 Ln(III)のプロットは硝酸濃度の低いところと高いところでやや傾きが異なる。特に硝酸濃度が 3 M を超える辺りから重 Ln(III)の分配比の増加が著しくなっている。そこで、硝酸濃度 1-7 M、1-3 M、3-7 M と区切り、分配比を硝酸濃度あるいは活量に対してプロットしたときの傾きを求めた。その結果を原子番号に対してプロットしたものを図 2-7 に示す。硝酸濃度に対してプロットしたときの傾きは大きく、3-7 M の重 Ln(III)ではおよそ 11 になる。また、区切った範囲により傾きが大きく異なった。活量に対してプロットしたものは、軽 Ln(III)に対する傾きはどこで区切ってもほぼ一定で 3 になった。3 価の Ln(III)が有機相に抽出されるには、電荷を中和するために 3 つの硝酸イオンが必要となることから、この値は合理的であると考えられる。ひいては、Davis によって与えられた活量は妥当であると考えられる。中・重 Ln(III)の傾きは硝酸濃度が 1-3 M のときは 3 であり、軽 Ln(III)と同様の抽出機構が考えられるが、硝酸濃度が 3-7 M では 4-5.5 という値をとった。このことから、1)、電荷の中和以外にも 1-2.5 個の硝酸イオンがランタノイドの抽出に関与していること 2)、硝酸濃度が 3 M 付近までと 3 M 以上では抽出機構が異なることが示唆される。3 個以上の硝酸イオンに関して、有機相に移行するには電荷が中和される必要があるため、硝酸イオン単独というよりは分子性(中性)の硝酸という形で抽出に関与していると考えられる。また、2-3-2-2 章で記したように硝酸自体も DMDPhPDA により抽出されている。そこで、水素イオンの影響について考察するために、水相として硝酸リチウムや硝酸ナトリウムを用いて抽出実験を行った。

2-3-2-4 硝酸系、硝酸リチウム系、硝酸ナトリウム系の分配比の比較

図 2-8 に Ln(III)の分配比を硝酸リチウムの活量あるいは硝酸リチウム濃度に対してプロットしたときの傾きを原子番号に対してプロットした[44]。ここで、硝酸リチウムの解離については解離定数が得られなかったため考慮していない。硝酸リチウム系においても活量を考慮することで傾きが緩やかになり、抽出錯体中に含まれる硝酸イオンの数がより合理的になっていると考えられる。この傾きはすべての Ln 元素で 3.5 程度であり、概ね電荷の中和に使われていると考えられる。硝酸リチウム系では硝酸系とは異なり、重 Ln で抽出錯体に電荷の中和以外の硝酸イオンが含まれる傾向はみられなかった。

図 2-9a, b, c に硝酸系、硝酸リチウム系、硝酸ナトリウム系での Ln(III)の分

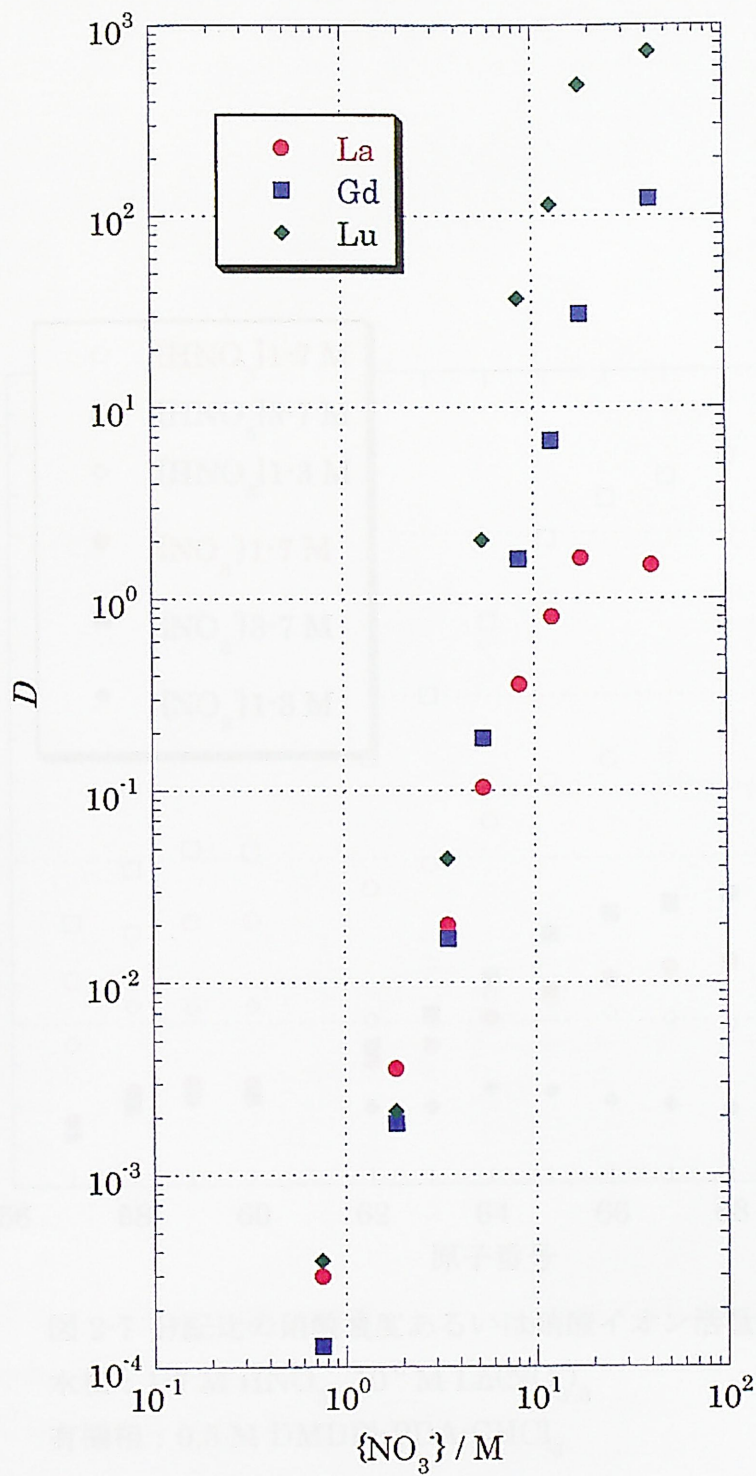


図 2-6 分配比の硝酸活量依存性

水相 : 1-10 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃

有機相 : 0.5 M DMDPhPDA·CHCl₃

$$\{NO_3\} = \gamma \pm [NO_3]$$

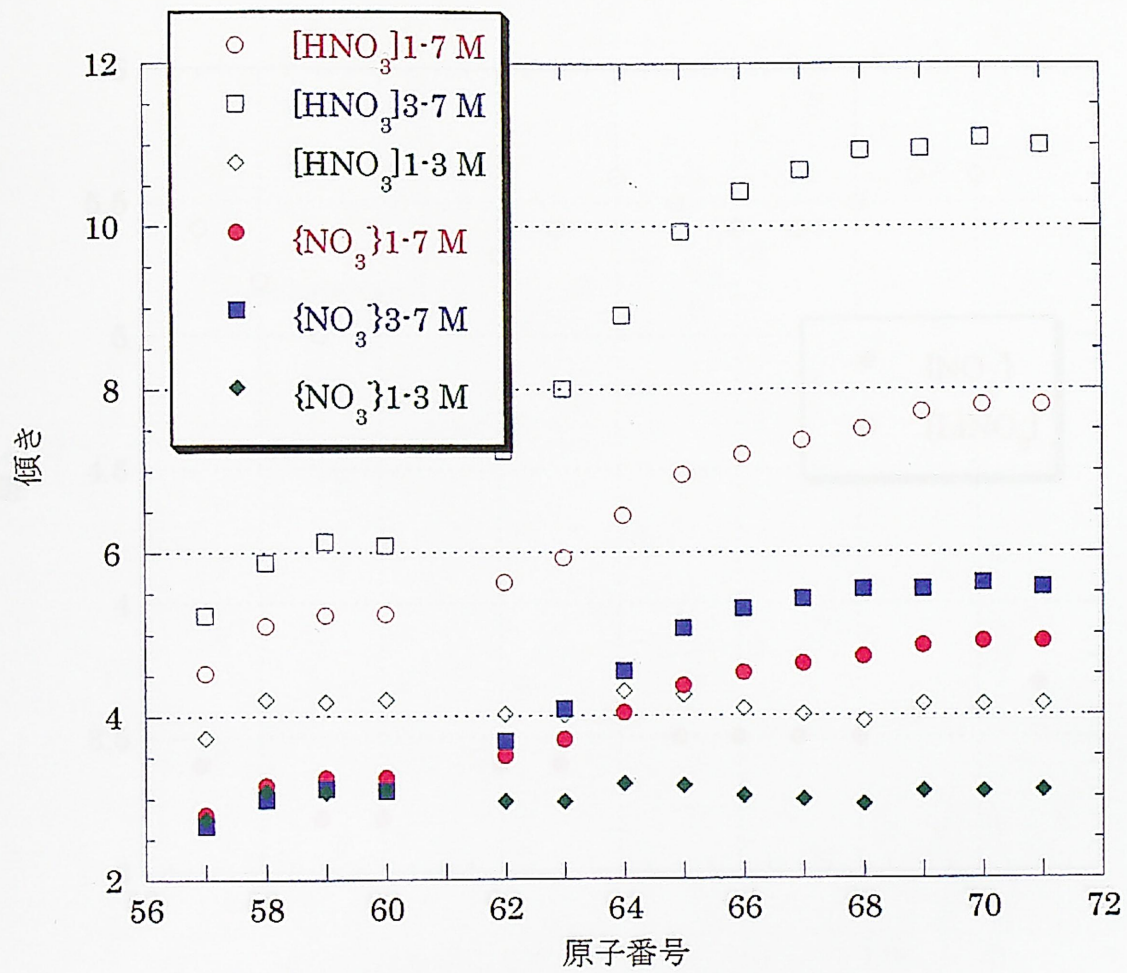


図 2-7 分配比の硝酸濃度あるいは硝酸イオン活量依存性の傾き
 水相 : 1-7 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃
 有機相 : 0.5 M DMDPhPDA-CHCl₃

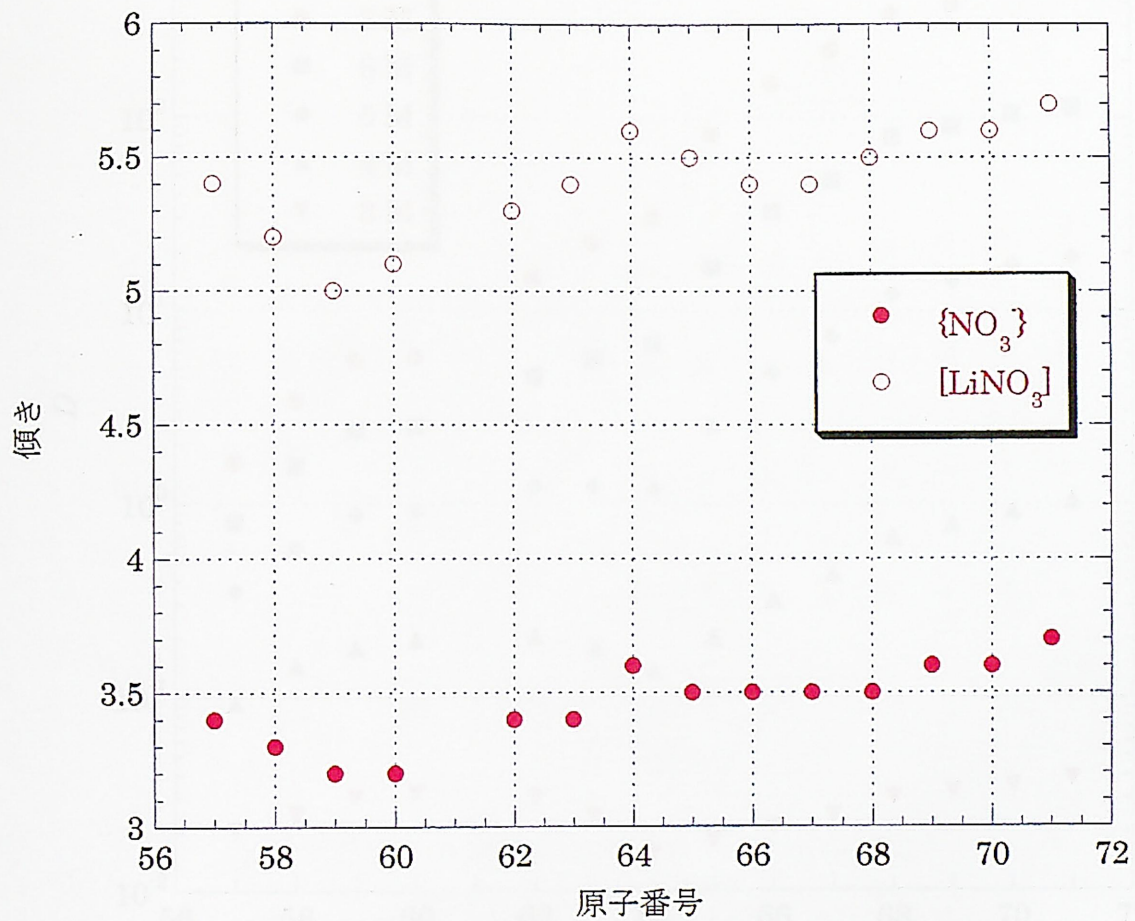


図 2-8 分配比の硝酸リチウムあるいは硝酸イオン活量依存性の傾き
 水相 : 2·7 M LiNO₃ 10⁻⁶ M Ln(III)
 有機相 : 0.5 M DMDPhPDA CHCl₃

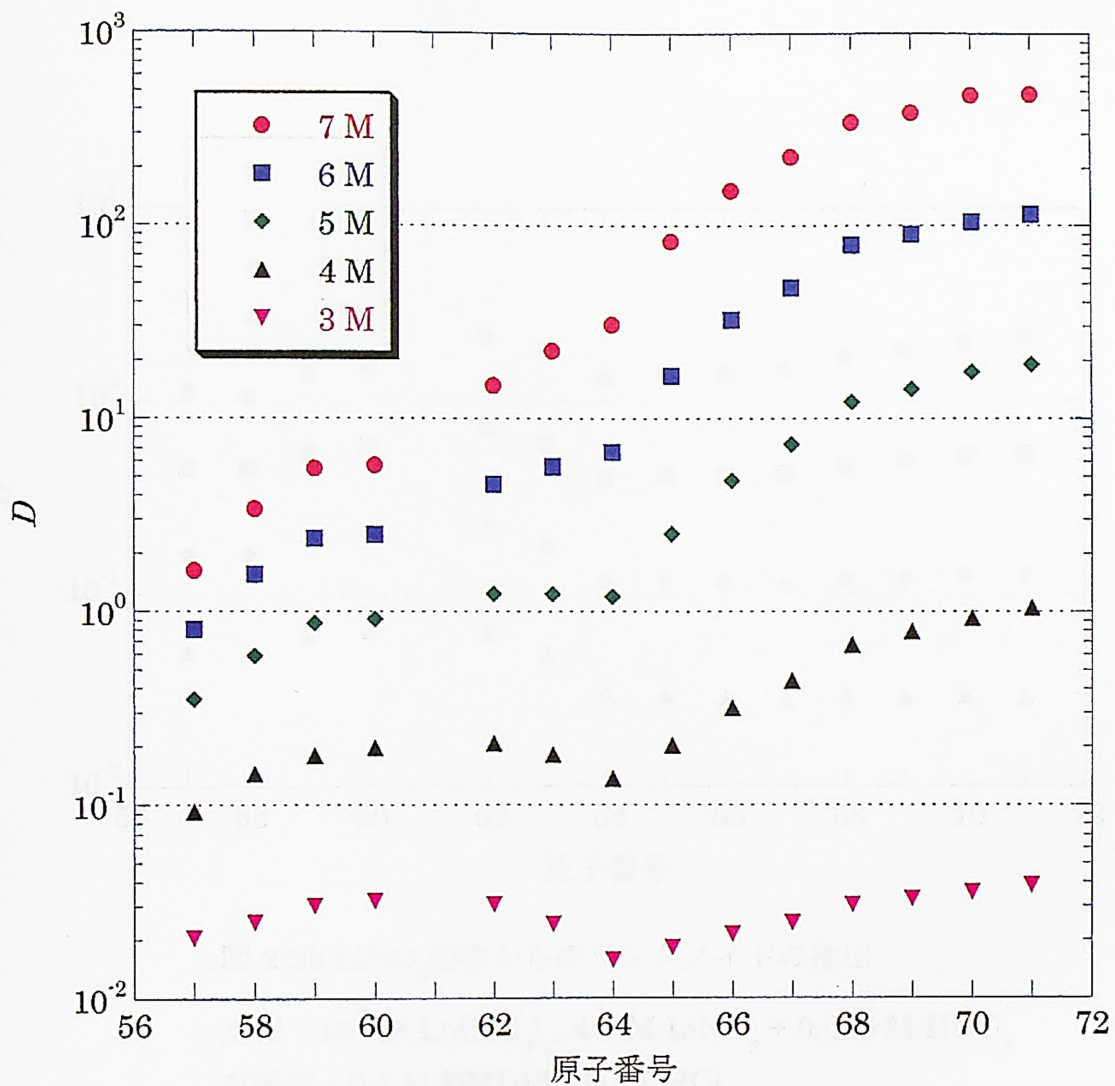


図 2-9a HNO₃溶液からのランタノイドの抽出

水相 : 10⁻⁵ M Ln(NO₃)₃, 3-7 M HNO₃

有機相 : 0.5 M DMDPhPDA-CHCl₃

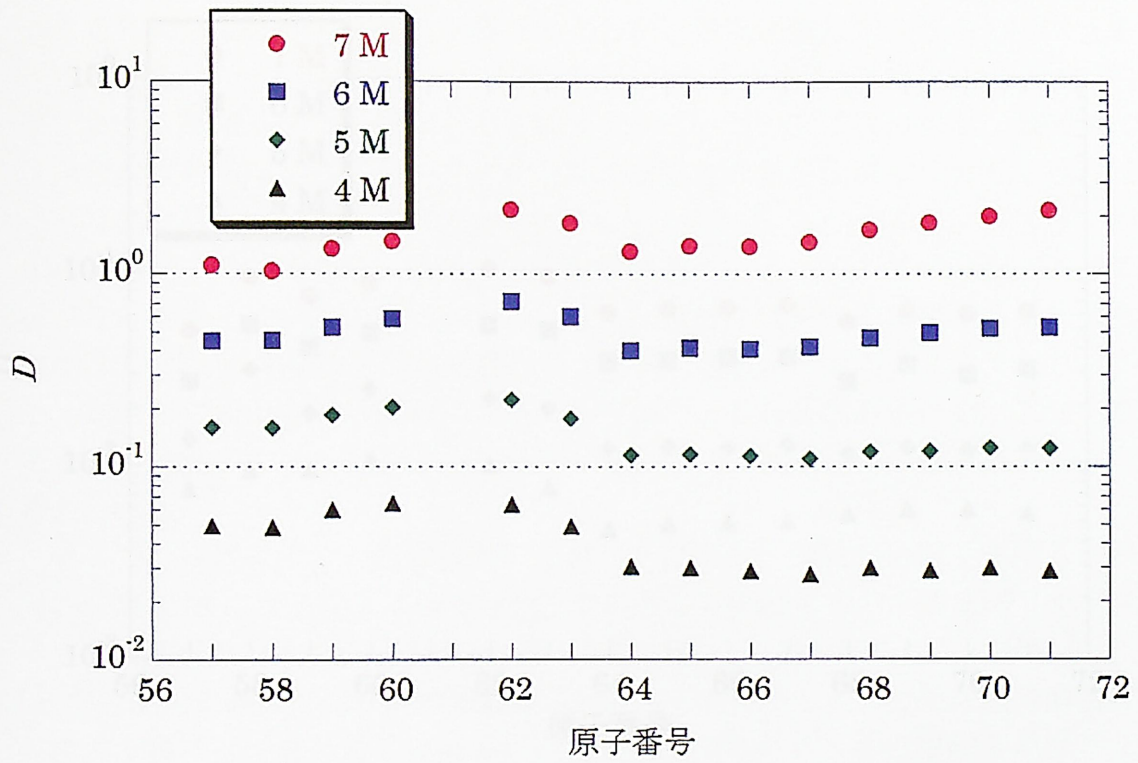


図 2-9b LiNO_3 溶液からのランタノイドの抽出

水相 : $10^{-5} \text{ M Ln}(\text{NO}_3)_3$, 4-7 M LiNO_3 + 0.025 M HNO_3

有機相 : 0.5 M $\text{DMDPhPDA} \cdot \text{CHCl}_3$

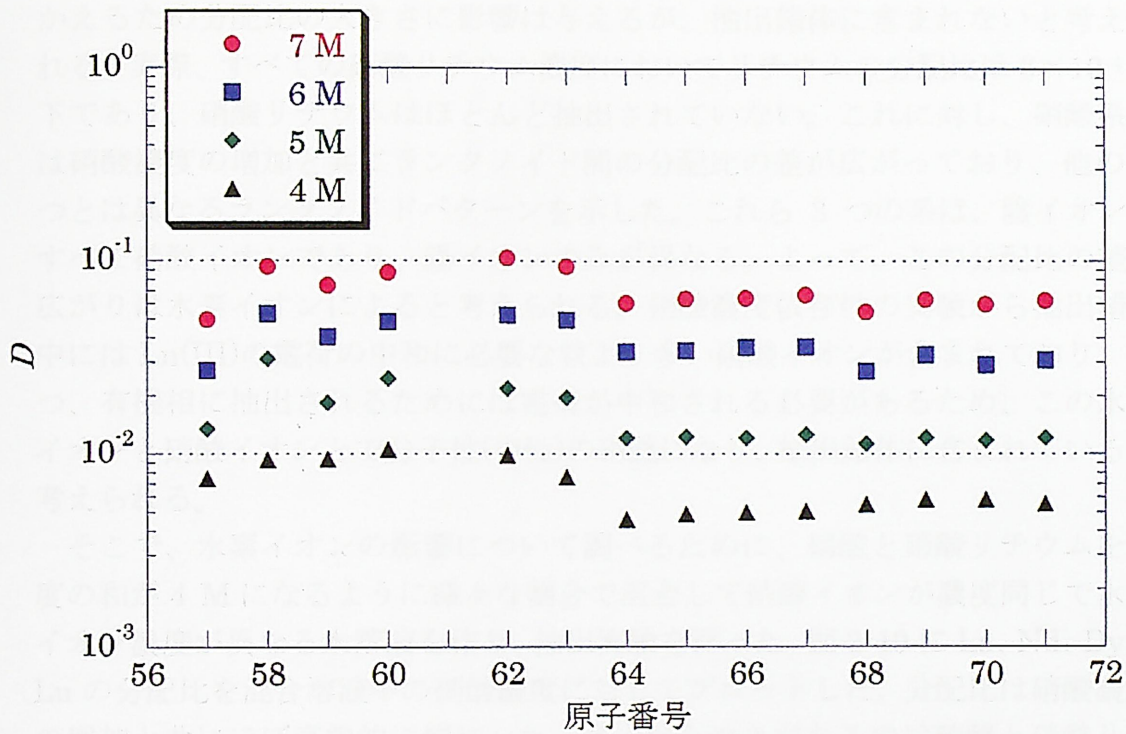


図 2-9c NaNO₃溶液からのランタノイドの抽出

水相 : 10⁻⁵ M Ln(NO₃)₃, 4-7 M NaNO₃ + 0.025 M HNO₃

有機相 : 0.5 M DMDPhPDA·CHCl₃

この図を以て見ると抽出係数が原子番号の増加と共に減少する傾向が認められる。また、抽出係数はNaNO₃濃度の増加と共に増加する傾向が認められる。この傾向は、抽出液中に存在する硝酸イオン濃度の増加と一致していることから、有機相中ではこれらが錯形成し、分子状の抽出種として存在していると考えられる。

2-9-2-5 分配比の抽出剤濃度依存性

DMDPhPDAによるLn(III)の抽出挙動は、DMDPhPDAを基と取り、200°C

配比のランタノイドパターンを示す。硝酸ナトリウム系の分配比が小さいのは、硝酸や硝酸リチウムと比べて硝酸ナトリウムの活量が小さいためである[44]。硝酸リチウム系と硝酸ナトリウム系のランタノイドパターンはよく類似しており、Ln(III)間で分配比の差が小さい。また、塩濃度の増加により分配比が増加するが、パターンはほとんど変化しない。この2つの系で類似したパターンが得られたことから、リチウムイオンやナトリウムイオンは活量など水溶液の性質をかえるため分配比の大きさに影響は与えるが、抽出錯体に含まれないと考えられる。実際、すべての硝酸リチウム濃度においてリチウムの分配比は 3×10^{-4} 以下であり、硝酸リチウムはほとんど抽出されていない。これに対し、硝酸系では硝酸濃度の増加と共にランタノイド間の分配比の差が広がっており、他の2つとは異なるランタノイドパターンを示した。これら3つの系は、陰イオンがすべて硝酸イオンであり、陽イオンのみが異なる。よって、この分配比の差の広がりには水素イオンによると考えられる。硝酸濃度依存性の実験から抽出錯体中にはLn(III)の電荷の中和に必要な数より多い硝酸イオンが含まれており、かつ、有機相に抽出されるためには電荷が中和される必要があるため、この水素イオンと硝酸イオンとで分子性(中性)の硝酸になり、抽出錯体に含まれていると考えられる。

そこで、水素イオンの影響について調べるために、硝酸と硝酸リチウムを濃度の和が4 Mになるように様々な割合で混合して硝酸イオンが濃度同じで水素イオン濃度が異なる水溶液を作り、抽出実験を行った。図2-10にLa、Nd、Dy、Luの分配比を混合溶液中の硝酸濃度に対してプロットした。分配比は硝酸濃度の増加と共にほぼ直線的に増加した。多少ばらつきがあるのは硝酸と硝酸リチウムを様々な比率で混ぜ合わせているため、各点で溶液の活量が異なるためだと考えられる。混合溶液中の水素イオン濃度は混合溶液中の硝酸濃度の増加とともに増加すると考えられる。この結果からもDMDPhPDAによるLn(III)の抽出には硝酸イオンのみでなく水素イオンが関与することが分かる。この直線の傾きの原子番号に対するプロットを図2-11に示す。活量を考慮していないためこの傾きは厳密な抽出錯体中の水素イオンの数ではない。しかし、抽出錯体中に含まれる水素イオンの数が軽Ln(III)よりも重Ln(III)で多くなることは分かる。この傾向は、抽出錯体中に含まれる硝酸イオンの数の傾向と一致していることから、有機相中ではこれらが結合し、分子性の硝酸として存在していると考えられる。

2-3-2-5 分配比の抽出剤濃度依存性

DMDPhPDAによるLn(III)の抽出機構は、DMDPhPDAをEとおくと(1)式のように記述することができる。

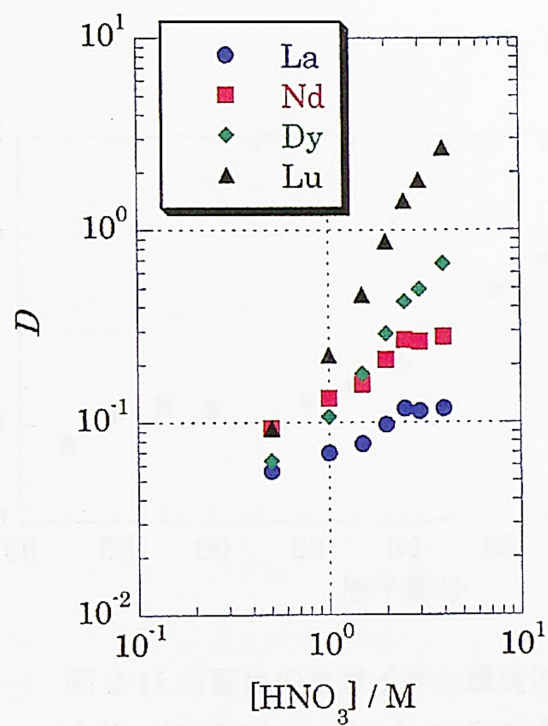


図 2-10 分配比の水素イオン濃度依存性

水相 : $[\text{HNO}_3] + [\text{LiNO}_3] = 4 \text{ M}$, $10^{-6} \text{ M Ln}(\text{NO}_3)_3$

有機相 : $0.5 \text{ M DMDPhPDA-CHCl}_3$



この抽出平衡の平衡定数 K の式が次の如きである。

$$K = \frac{[(\text{Ln}(\text{NO}_3)_n \cdot m\text{E})_{aq}][\text{H}^+]^n}{[\text{Ln}^{3+}]_{aq}[\text{HNO}_3]^n[\text{E}]^m} \quad (2)$$

また、ここで分配比 D の式が得られる。

$$D = \frac{[(\text{Ln}(\text{NO}_3)_n \cdot m\text{E})_{aq}]}{[\text{Ln}^{3+}]_{aq}} \quad (3)$$

式(2)と式(3)より、式(4)が得られる。

$$K = \frac{D[\text{H}^+]^n}{[\text{HNO}_3]^n[\text{E}]^m} \quad (4)$$

$$\log D = \log K + n \log [\text{H}^+] - n \log [\text{HNO}_3] - m \log [\text{E}] \quad (5)$$

図 2-11 は、分配比 D の水素イオン濃度依存性の傾きを示している。

水相： $[\text{HNO}_3] + [\text{LiNO}_3] = 4 \text{ M}$, $10^{-6} \text{ M Ln}(\text{NO}_3)_3$
 有機相： $0.5 \text{ M DMDPhPDA} \cdot \text{CHCl}_3$

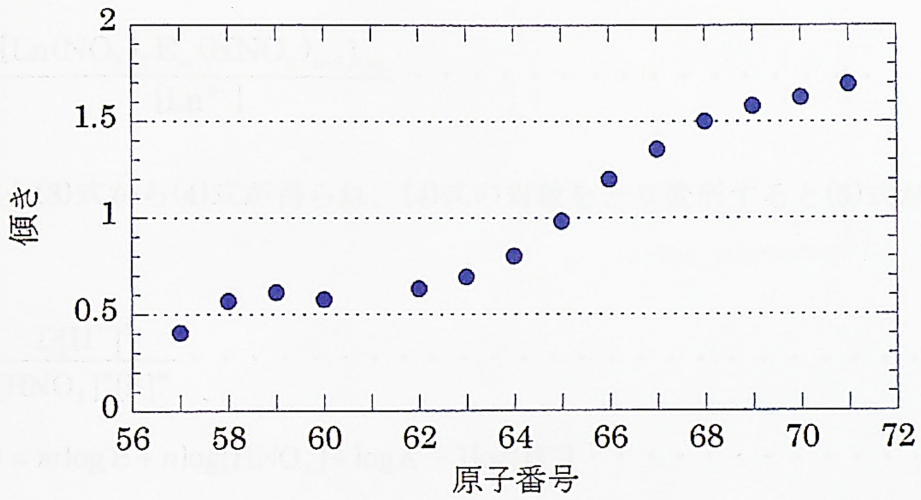
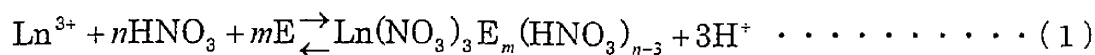


図 2-11 分配比の水素イオン濃度依存性の傾き
 水相： $[\text{HNO}_3] + [\text{LiNO}_3] = 4 \text{ M}$, $10^{-6} \text{ M Ln}(\text{NO}_3)_3$
 有機相： $0.5 \text{ M DMDPhPDA} \cdot \text{CHCl}_3$



この抽出機構の平衡定数 K は(2)式のように表される。

$$K = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{E}_m (\text{HNO}_3)_{n-3}]_{\text{Org.}} [\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}] [\text{HNO}_3]^n [\text{E}]_m^{\text{Org.}}} \dots \dots \dots (2)$$

また、ここで分配比 D は(3)式で表される。

$$D = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{E}_m (\text{HNO}_3)_{n-3}]_{\text{Org.}}}{[\text{Ln}^{3+}]} \dots \dots \dots (3)$$

(2)式と(3)式から(4)式が得られ、(4)式の対数をとって変形すると(5)式が得られる。

$$K = \frac{D[\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_3]^n [\text{E}]^m} \dots \dots \dots (4)$$

$$\log D = m \log E + n \log [\text{HNO}_3] + \log K - 3 \log [\text{H}^+] \dots \dots \dots (5)$$

硝酸濃度や水素イオン濃度は Ln(III) の濃度に比べ十分大きいので、(5)式においてこれらは定数であると考えることができる。平衡定数が一定であると仮定すると縦軸に分配比の対数、横軸に抽出剤濃度の対数をプロットしたグラフの傾き m は抽出錯体に含まれる DMDPhPDA の数を意味する。これに基づき、分配比の DMDPhPDA 濃度依存性から抽出錯体に含まれる DMDPhPDA の数を求めた。ただし、分配比の硝酸濃度依存性(2-3-2-2)で述べたように DMDPhPDA は硝酸を抽出するため、硝酸と錯形成している DMDPhPDA を差し引き、フリーの DMDPhPDA 濃度に対する依存性を調べた。図 2-12a, b, c に硝酸濃度 3、4、5 M での La、Nd、Dy、Lu、Am の分配比の硝酸からフリーの DMDPhPDA 濃度に対する依存性を、また図 2-13 に傾きから求めた Am (III) と 14 元素の Ln(III) の抽出錯体に含まれる DMDPhPDA の数を示す。DMDPhPDA の数は軽 Ln(III) よりも重 Ln(III) で多い。Ln(III) は、ランタノイド収縮といい、原子番号の増加と共にイオン半径が減少する[45, 46]。このため、内圏の立体的な空間は原子番号の増加と共に減少する。このように内圏の空間が減少するにもかかわらず、配位子の数が重 Ln(III) で多いことは比較的珍しい。DMDPhPDA と同じ側鎖を持つジアミド化合物の N,N^2 -dimethyl- N,N^2 -diphenyl-diglicolamide

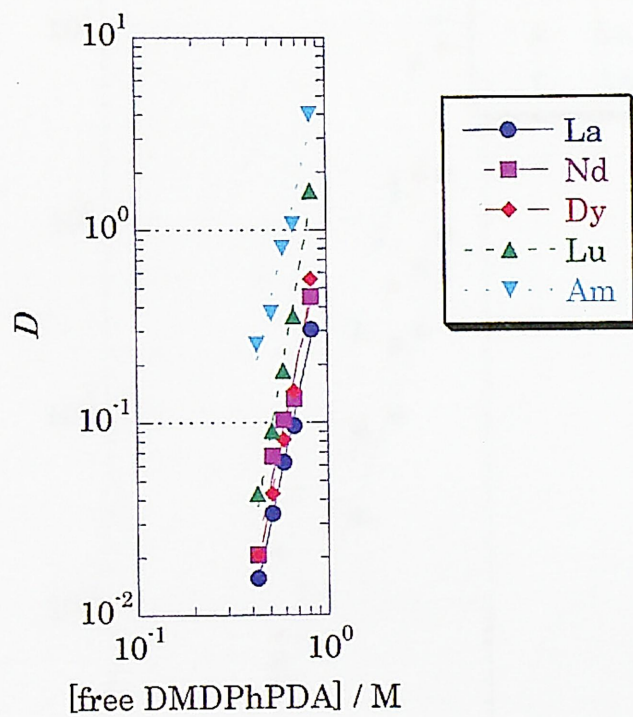


図 2-12a 分配比の抽出剤濃度依存性

水相 : 3 M HNO_3 , 10^{-6} M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 1.1×10^{-8} M $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$

有機相 : 0.5-1 M $\text{DMDPhPDA} \cdot \text{CHCl}_3$

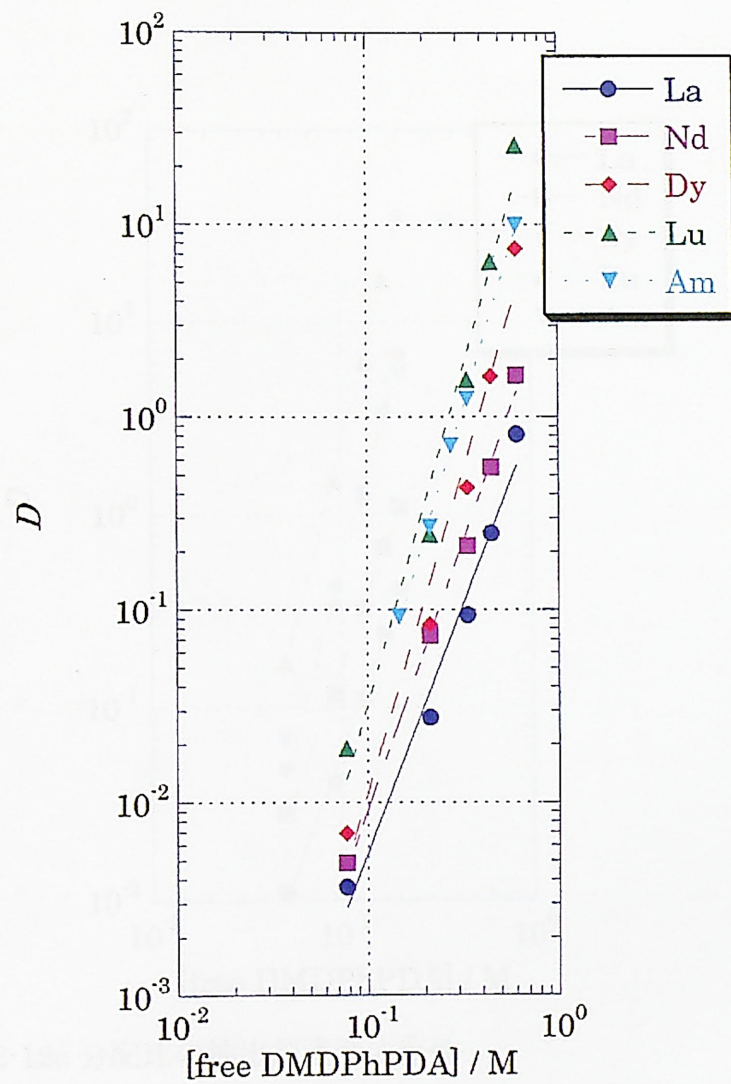


図 2-12b 分配比の抽出剤濃度依存性

水相 : 4 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃, 1.1 × 10⁻⁸ M Am(NO₃)₃

有機相 : 0.1-1 M DMDPhPDA-CHCl₃

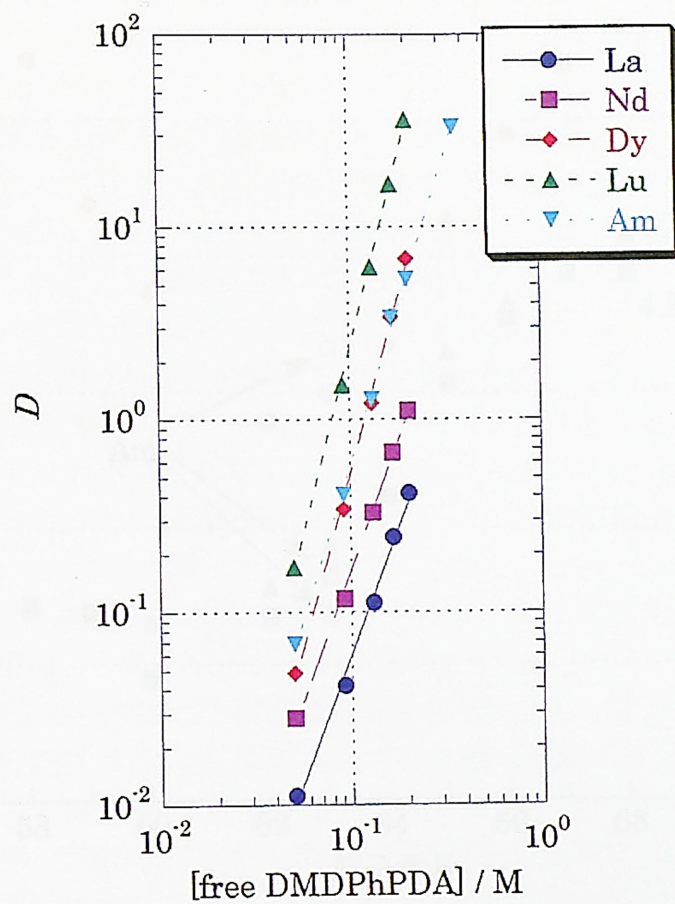


図 2-12c 分配比の抽出剤濃度依存性

水相 : 5 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃, 1.1 × 10⁻⁸ M Am(NO₃)₃

有機相 : 0.1-1 M DMDPhPDA·CHCl₃

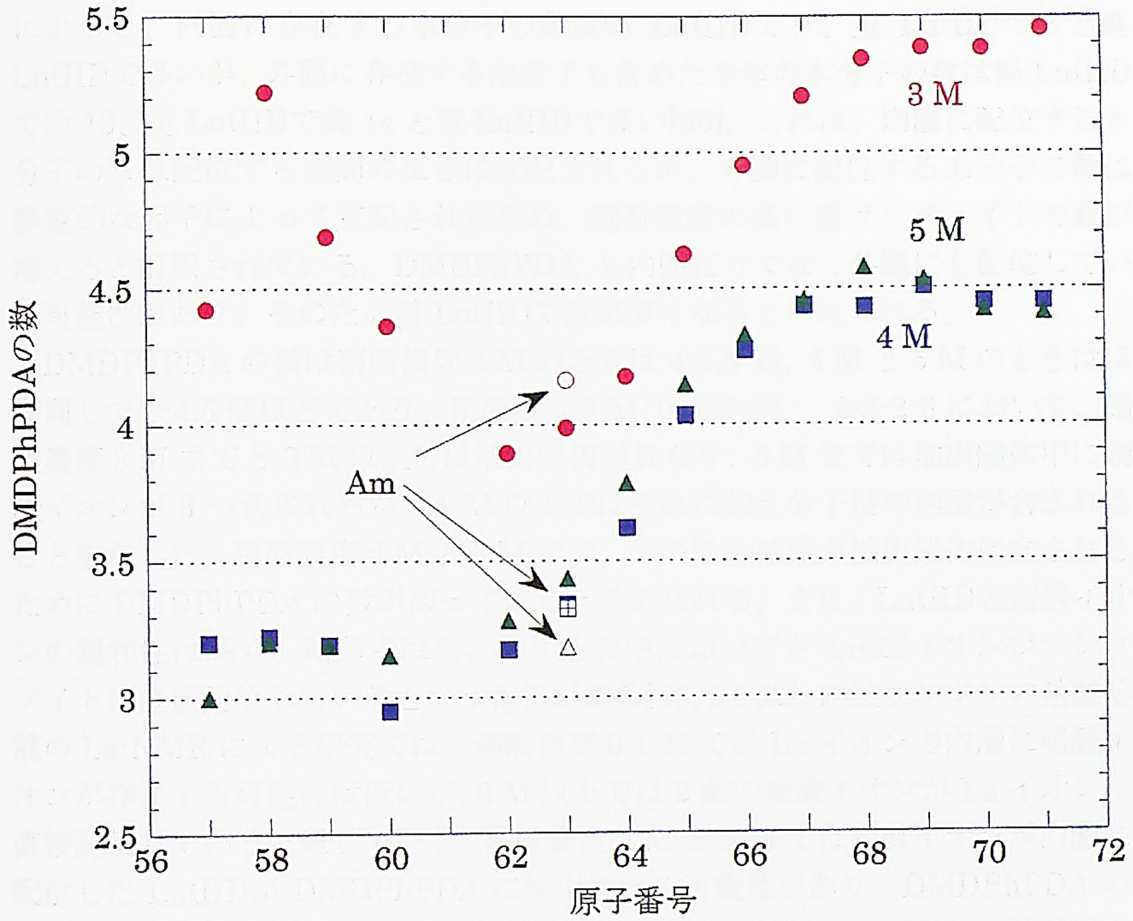


図 2-13 抽出錯体に含まれるDMDPhPDAの数

水相 : 3, 4, 5 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃, 1.1 × 10⁻⁸ M Am(NO₃)₃

有機相 : 0.1-1 M DMDPhPDA-CHCl₃

(DMDPhDGA)の場合も抽出錯体中の DMDPhDGA の数が重 Ln(III)で多い[47]。成田らは、DMDPhDGA を用いた抽出実験と EXAFS、溶液 X 線回折の結果から、重 Ln(III)は DMDPhDGA が内圏に 2 つ、外圏に 1 つ配位した外圏型錯体を作るが、軽 Ln(III)では外圏型錯体を作らないため重 Ln(III)の抽出に関与する配位子の数が多いと結論した[48, 49]。また、Ln(III)の水和水の数に関する報告によると、内圏に存在する水分子の数は軽 Ln(III)で 9、重 Ln(III)で 8 と軽 Ln(III)で多いが、外圏に存在する水分子も含めた全体の水分子の数は軽 Ln(III)で約 13、重 Ln(III)で約 14 と重 Ln(III)で多い[50]。これは、内圏に配位する水分子の数は配位する空間の広さに支配されるが、外圏に配位する水分子の数は静電的な因子によって支配されるため、電荷密度の高い重ランタノイドで数が増えると解釈されている。DMDPhPDA も内圏だけでなく外圏にも配位している可能性があり、そのため重 Ln(III)で数が増えると考えられる。

DMDPhPDA の数は硝酸濃度 3 M のときは 4-5.5 個、4 M と 5 M のときはほぼ同じで 3-4.5 個ほどであり、硝酸濃度 3 M で数が多い。2-3-2-3 において、硝酸濃度 3 M までと 3 M 以上では抽出機構が異なり、3 M までは抽出錯体中に硝酸イオンが 3 つ含まれるが、4 M 以上ではそれに加え分子性の硝酸が含まれることを示した。硝酸濃度 4 M と 5 M では、分子性の硝酸が抽出錯体に含まれるために DMDPhPDA の数が減っていると考えられる。また、Ln(III)と硝酸イオンの親和性は高く、結晶中よりもより溶液中においてさえ硝酸イオンがランタノイドに直接配位しているという報告がある[48, 51,52]。硝酸ランタンの硝酸溶液の La-NMR による研究では、硝酸濃度 0.1 M では La イオンの内圏に硝酸イオンが存在する可能性は低いが、3 M 以上では 2 個の硝酸イオンが La イオンに直接配位していると報じている。硝酸濃度 4 M と 5 M では硝酸イオンが内圏に配位した Ln(III)が DMDPhPDA に抽出される可能性があり、DMDPhPDA の内圏への配位が硝酸イオンによって阻害されるために DMDPhPDA の数が減っていると考えられる。

また、Am(III)の抽出錯体に含まれる DMDPhPDA の数は、f 電子数が同じである Eu(III)やイオン半径が同程度である Nd(III)と同程度であった。DMDPhPDA による Am(III)の抽出機構は中 Ln(III)と同様だと考えられる。

2-3-2-6 対イオンの効果

DMDPhPDA は中性配位子であるため、Ln(III)を有機相に抽出するときには電荷を打ち消すために対イオンも一緒に抽出する。そのため、対イオンと Ln(III)の錯形成度定数や対イオンの有機相への移行のギブズエネルギーなども Ln(III)の抽出に影響を与える。そこで硝酸、塩酸、過塩素酸、チオシアン酸アンモニウム溶液を水相として抽出実験を行い、分配比を比較した。

塩酸からは Ln(III) がほとんど抽出されず、有意な分配比が得られなかった。塩酸濃度 10 M の塩化ランタノイドの水溶液では、僅かに塩化物イオンが Ln(III) の内圏に存在するが、それより薄い溶液中では塩化物イオンは Ln(III) の内圏に存在しないという報告がある[48, 53, 54]。このため塩酸溶液から Ln(III) が抽出される場合、塩化物イオンは Ln(III) に直接配位せず、水分子を介して配位した溶媒分離型のイオン対として抽出される可能性が高い。溶媒抽出では水相と有機相とは混じり合わないことが前提であるように、水の有機相への溶解度は低い。溶解度の低い水に囲まれた状態の Ln(III) は抽出しにくいと考えられる。また、配位子によって Ln(III) の周りの水分子が剥ぎ取られて抽出される場合も、陰イオンの配位により Ln(III) を取り囲む水分子の数が減らされていないため脱水和エネルギーが高いと考えられる。

図 2-14 に 1 M と 4 M の過塩素酸とチオシアン酸アンモニウム溶液、3 M と 4 M の硝酸と 0.5 M の DMDPhPDA クロロホルム溶液による Ln(III) の分配比を示す。Ln(III) の分配比は概ね HClO_4 系 > NH_4SCN 系 > HNO_3 系 > HCl 系の順序である。1 M 以上の硝酸イオンやチオシアン酸イオンを含む水溶液中では、これらのイオンは Ln(III) と内圏錯体を作ることが知られている[48, 51, 52, 55]。一方、塩化物イオンと過塩素酸イオンでは内圏錯体をほとんど作らない。過塩素酸イオンと Ln(III) の水溶性錯体生成が弱いにもかかわらず、過塩素酸塩の分配比は非常に高い。これは、過塩素酸イオンが水素結合からなる水の 3 次元構造を破壊するために水の水和エネルギーが減少し、イオンが水相から有機相へ移行するときの障壁が小さくなるためだと考えられる[14]。実際に過塩素酸イオンの水相からクロロホルム相への移行のギブズエネルギーは小さい。このため過塩素酸系では分配比が高くなると考えられる。Marcus の報告によると、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオンの水溶液からクロロホルム溶液への移行ギブズエネルギーはそれぞれ、18、16、24 kJ/mol である[56]。錯形成もギブズエネルギーも大きいチオシアン酸イオンで過塩素酸イオンよりやや低い分配比になったのは、アンモニウム塩を用いたため解離や活量が低くなったと考えている。

ランタノイドパターンは対イオンによって大きく変化した。硝酸と過塩素酸の場合は、対イオンの濃度が変わるとランタノイドパターンが変化し、分配比の差が変わるが、チオシアン酸アンモニウムの場合はランタノイドパターンが変わらず、分配比の差は変化しない。DMDPhPDA により硝酸が抽出されることは述べた。5 M の過塩素酸と DMDPhPDA 溶液を振とうした場合には水相と有機相の間に固体の第 3 相が生成したことから、DMDPhPDA は過塩素酸も抽出すると考えられる。DMDPhPDA は酸を抽出するために有機相の極性が高くなり、Ln(III) と DMDPhPDA あるいは対イオンの間で静電的相互作用の影響の

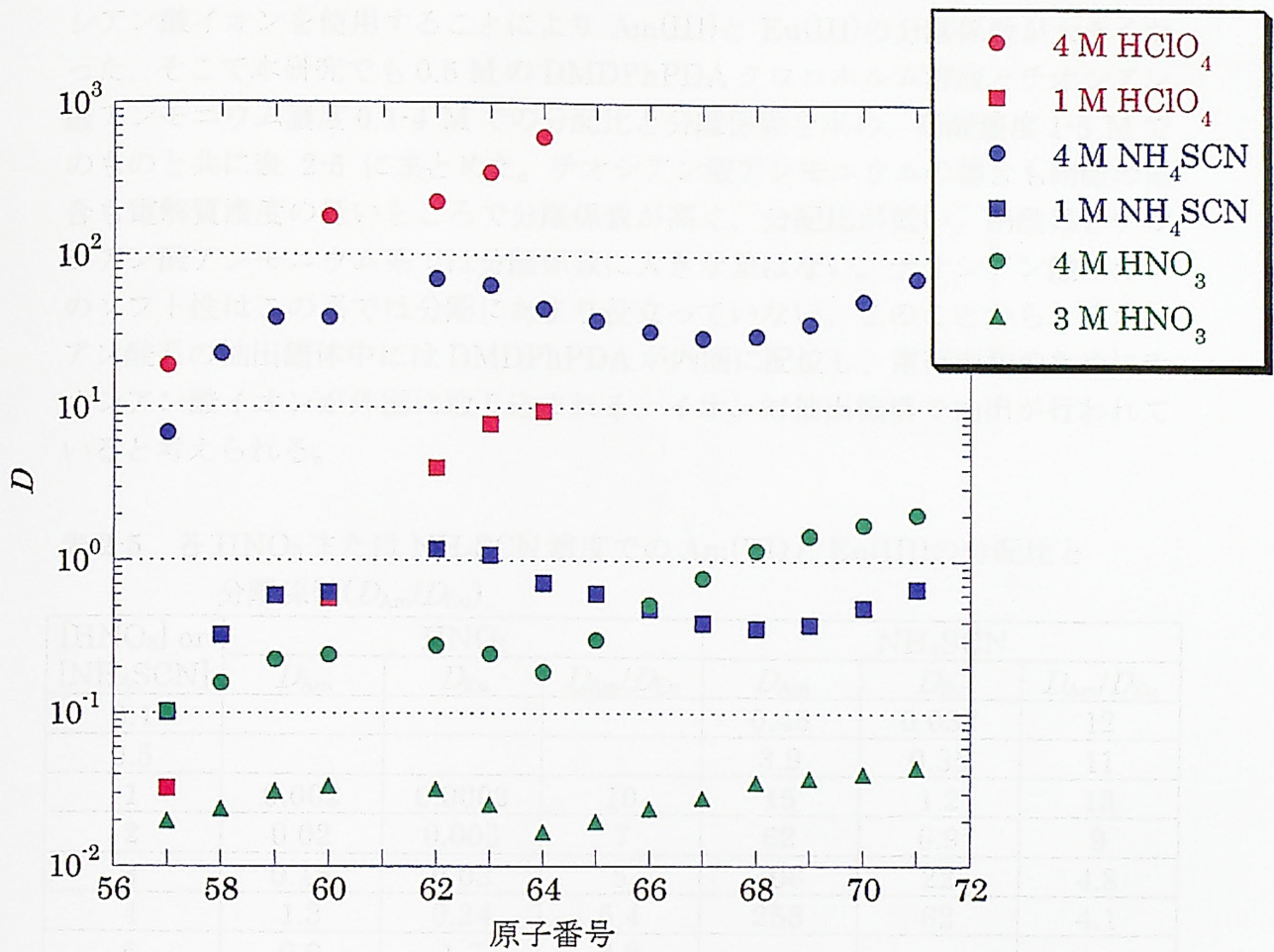


図 2-14 対イオンの異なる系での分配比

水相1 : 1, 4 M HClO₄, 10⁻⁵ M Ln(NO₃)₃

水相2 : 1, 4 M NH₄SCN + 0.025 M HNO₃, 10⁻⁵ M Ln(NO₃)₃

水相3 : 3, 4 M HNO₃, 10⁻⁶ M Ln(NO₃)₃

有機相 : 0.5 M DMDPhPDA·CHCl₃

仕方が変化してパターンが変化するのかもしれない。

6-methyl-2(2-pyridyl)benzimidazole の場合は、ソフトな陰イオンであるチオシアン酸イオンを使用することにより Am(III)と Eu(III)の分離係数が大きくなった。そこで本研究でも 0.5 M の DMDPhPDA クロロホルム溶液とチオシアン酸アンモニウム濃度 0.1-4 M での分配比と分離係数を求め、硝酸濃度 1-5 M でのものと共に表 2-5 にまとめた。チオシアン酸アンモニウムの場合も硝酸の場合も電解質濃度の低いところで分離係数が高く、分配比が低い。硝酸系とチオシアン酸アンモニウム系では分離係数に大きな差はない。チオシアン酸イオンのソフト性はこの系では分離にあまり役立っていない。このことから、チオシアン酸系の抽出錯体中には DMDPhPDA が内圏に配位し、電荷中和のためにチオシアン酸イオンが外圏に取り込まれる、イオン対抽出機構で抽出が行われていると考えられる。

表 2-5 各 HNO₃ または NH₄SCN 濃度での Am(III) と Eu(III) の分配比と分離係数 (D_{Am}/D_{Eu})

[HNO ₃] or [NH ₄ SCN]	HNO ₃			NH ₄ SCN		
	D_{Am}	D_{Eu}	D_{Am}/D_{Eu}	D_{Am}	D_{Eu}	D_{Am}/D_{Eu}
0.1				0.45	0.037	12
0.5				3.9	0.35	11
1	0.002	0.0002	10	15	1.2	13
2	0.02	0.003	7	62	6.9	9
3	0.15	0.03	5	106	22	4.8
4	1.3	0.24	5.4	253	62	4.1
5	6.6	1.7	3.9			

また、1 M のチオシアン酸アンモニウムでの Am(III) と Ln(III) の分配比の抽出剤濃度依存性を図 2-15 に、また傾きから得られた抽出錯体中の DMDPhPDA の数を図 2-16 に示す。DMDPhPDA の数は軽 Ln(III) で 3.5、重 Ln(III) で 2.5 と原子番号の増加と共に緩やかに減少した。内圏の立体的大きさの減少とともに DMDPhPDA の数が減少していることから、この系で DMDPhPDA が Ln(III) の内圏に配位していると考えられる。

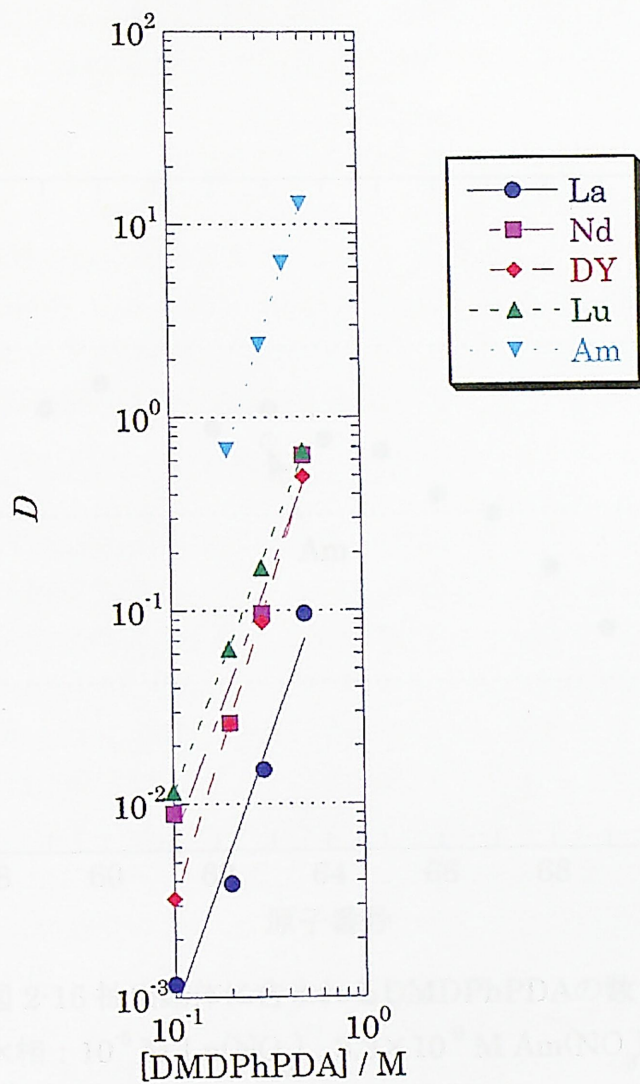


図 2-15 分配比の抽出剤濃度依存性

水相 : 10^{-5} M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 3.3×10^{-9} M $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$

1 M NH_4SCN + 0.025 M HNO_3

有機相 : 0.1-0.5 M DMDPhPDA- CHCl_3

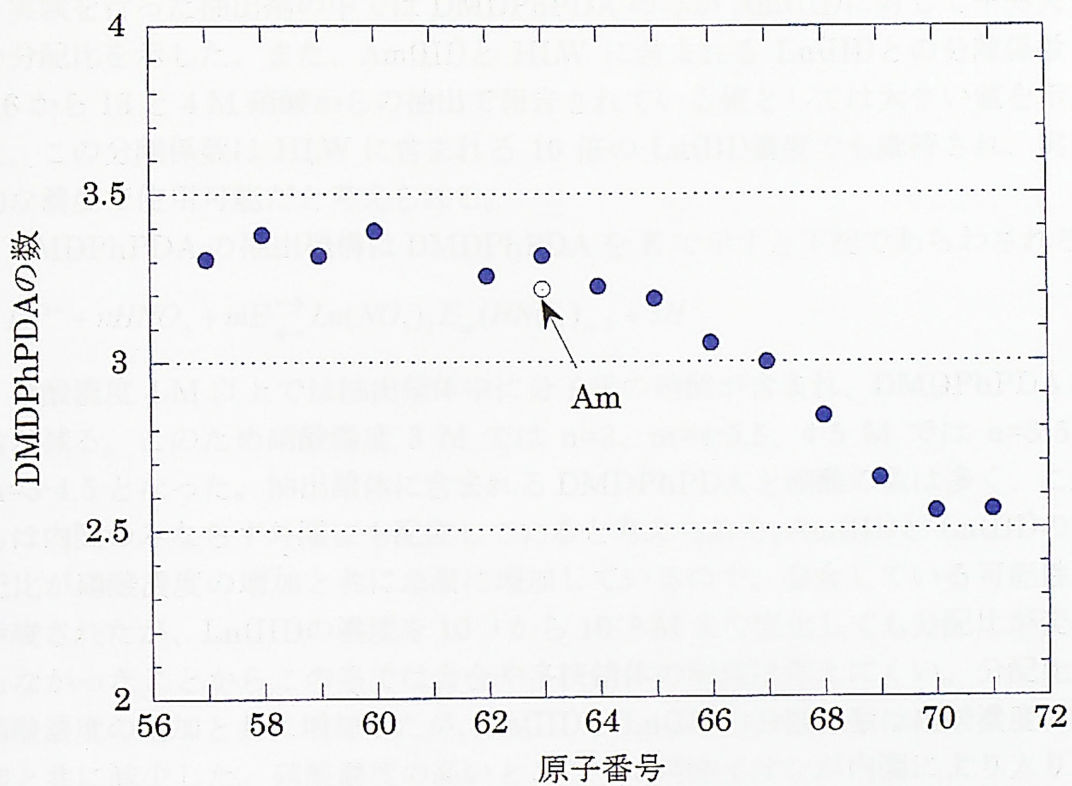


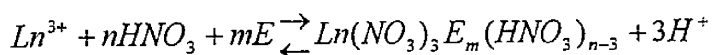
図 2-16 抽出錯体に含まれるDMDPhPDAの数
 水相 : 10^{-5} M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 3.3×10^{-9} M $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$
 1 M NH_4SCN + 0.025 M HNO_3
 有機相 : 0.1 - 0.5 M $\text{DMDPhPDA} \cdot \text{CHCl}_3$

2-4 結論

ピリジンジアミドは側鎖により抽出挙動や溶解度が変化した。メチル基の導入により立体障害が低下し、金属に配位しやすくと考えられる。また、長鎖のアルキル基により脂溶性が増し、有機溶媒への溶解度が増すが、立体障害は大きくなった。フェニル基の導入は Ln(III)間の分配比の差を大きくし、特に重 Ln(III)の分配比を高めた。

実験を行った抽出剤の中では DMDPhPDA のみが Am(III)に対して十分大きい分配比を示した。また、Am(III)と HLW に含まれる Ln(III)との分離係数も 4.6 から 13 と 4 M 硝酸からの抽出で報告されている値としては大きい値を示した。この分離係数は HLW に含まれる 10 倍の Ln(III)濃度でも維持され、実用的な濃度で使用可能だと考えられる。

DMDPhPDA の抽出機構は DMDPhPDA を E で示すと下記であらわされる。



硝酸濃度 4 M 以上では抽出錯体中に分子状の硝酸が含まれ、DMDPhPDA の数が減る。このため硝酸濃度 3 M では $n=3$ 、 $m=4-5.5$ 、4-5 M では $n=3-5$ 、 $m=3-4.5$ となった。抽出錯体に含まれる DMDPhPDA と硝酸の数は多く、これらは内圈のみならず外圈にも配位していると考えられる。Am(III)と Ln(III)の分配比が硝酸濃度の増加と共に急激に増加しているため、会合している可能性が示唆されたが、Ln(III)の濃度を 10^{-1} から 10^{-5} M まで変化しても分配比が変わらなかったことからこの系では会合や多核錯体の形成は考えにくい。分配比は硝酸濃度の増加と共に増加したが、Am(III)と Ln(III)の分離係数は硝酸濃度の増加と共に減少した。硝酸濃度の高いところでは硝酸イオンが内圈により入り易くなるため分離係数が低下するのかもしれない。

対イオンにより分配比は大きく変化した。Ln(III)との錯形成定数の低い過塩素酸イオンを用いたときの分配比は、錯形成定数の比較的高い硝酸を用いた場合よりも高い。Ln(III)の抽出には対イオンの有機相への移行しやすさが支配的な要因だと考えられる。

参考文献

- [1] 田中元治、赤岩英夫：溶媒抽出化学、裳華房（2000）。
- [2] 田中元治：基礎分析化学講座 23 溶媒抽出 共立出版株式会社（1965）。
- [3] E. Peligot : *Ann. Chim. Phys.*, 5, 1 (1842).
- [4] P. Cazeneuve, *Compt. Rend.*, 131, 346 (1900).
- [5] R. G. Pearson : *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1963).
- [6] R. G. Pearson : *J. Chem. Ed.*, 45, 581 (1968).
- [7] Z. Kolarik, U. Mullich : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 15(3), 361 (1997).
- [8] M. Watanabe, R. Mirvaliev, S. Tachimori, K. Takeshita, Y. Nakano, K. Morikawa, R. Mori : *Chem. Lett.*, 2002(12), 1230 (2002).
- [9] P. Y. Cordier, C. Hill, P. Baron, C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin : *J. Alloys Compounds*, 271-273 738 (1998).
- [10] M. G. B. Drew, P. B. Iveson, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, L. Spjuth, P. Y. Cordier, A. Enarsson, C. Hill, C. Madic : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 821 (2000).
- [11] Z. Kolarik, U. Mullich, F. Gassner : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 17(1), 23 (1999).
- [12] Z. Kolarik, U. Mullich, F. Gassner : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 17(5), 1155 (1999).
- [13] M. P. Jensen, L. R. Morss, J. V. Beitz, D. D. Ensor : *J. Alloys Compounds*, 303-304, 137 (2000).
- [14] K. Nash : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 11(4), 729 (1993).
- [15] Y. Nagame, M. Hirata, and H. Nakahara : Production and Chemistry of Transuranium Elements, Handbook of Nuclear Chemistry, Vol. 2, Chapter 7, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 2003.
- [16] N. Condamines, C. Musikas : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 10(1), 69 (1992).
- [17] C. Musikas : *Sep. Sci. Technol.*, 23(12&13), 1211 (1988).
- [18] C. Musikas : *Inorganica Chim. Acta*, 140, 197 (1987).
- [19] 館盛勝一、鈴木伸一、佐々木祐二：アミド系抽出剤を用いた TRU 暫定備蓄を伴う使用済み核燃料処理プロセス、*J. At. Energy Soc. Japan*, 43(12), 1235 (2001).
- [20] 館盛勝一：ARTIST プロセス—使用済み核燃料の新規処理プロセス—、JAERI-Research 2001-048 (2001).
- [21] L. Spjuth, J. O. Liljenzin, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, P. B. Iveson, C. Madic : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 18(1), 1 (2000).
- [22] C. Cuillerdier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond, X. Vitart : *Sep. Sci.*

- Technol.*, 26(9), 1229 (1991).
- [23] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 12(2), 297 (1994).
- [24] C. Musikas, H. Hubert : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 5(5), 877 (1987).
- [25] C. Musikas, H. Hubert : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 5(1), 151 (1987).
- [26] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 12(2), 261 (1994).
- [27] C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj : *New Partitioning Techniques for Minor Actinides*, Nuclear Science and Technology, European Commission (2000).
- [28] 館盛勝一 : 大学講義用資料集(アクチノイド化学)その3 (2000).
- [29] 湯川泰秀(監訳): ストライトウィーザー有機化学(第4版)、廣川書店 (1995).
- [30] 赤岩英夫 : 講談社現代の化学シリーズ 15、抽出分析法、p60 (1976).
- [31] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori : *Solv. Extr. Ion Exch.*, 19(1), 91 (2001).
- [32] I. Grenthe, W. C. Fernelius : *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6258 (1960).
- [33] S. P. Sinha : *Helvetica Chimica Acta*, 58, 1978 (1975).
- [34] D. L. G. Rowlands : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 809 (1966).
- [35] C. K. Jorgensen : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3127 (1970).
- [36] L. J. Nugent : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3485 (1970).
- [37] D. F. Peppard : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2271 (1960).
- [38] A. M. Rozen, Z. I. Nikolotova, N. A. Kartasheva : *Radiokhimiya*, 28(3), 407 (1986).
- [39] A. M. Rozen, A. S. Nikiforov, Z. I. Nikolotova, N. A. Kartasheva : *Atomnaya Energiya*, 59(6), 413 (1985).
- [40] 坂入正敏、木内清 : JAERI-M 94-064 (1994)
- [41] W. Davis, Jr., H. J. de Bruin : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1069 (1964).
- [42] 木村優 : 溶液内の錯体化学入門、共立出版社 (1991).
- [43] O. Tochiyama, Y. Nakamura, M. Hirota, Y. Inoue : *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32(2), 118 (1995). O. Tochiyama, Y. Nakamura, M. Hirota, Y. Inoue : *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32(1), 50 (1995).
- [44] 電気化学協会編 : 電気化学便覧 (第4版) p85 丸善株式会社 (1985).
- [45] R. D. Shannon, C. T. Prewitt : *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969).
- [46] R. D. Shannon : *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976).
- [47] H. Narita, T. Yaita, K. Tamura, S. Tachimori : *Radiochim. Acta*, 81, 223,

- (1998).
- [48] 成田弘一：ジアミドランタノイド(III)錯体の抽出特性及び構造化学的研究、博士論文、(1999).
- [49] H. Narita, T. Yaita, S. Tachimori : Proceedings of International Solvent Extraction Conference '99, 693 (2001).
- [50] B. Fourest, J. Duplessis, F. David : *Radiochim. Acta*, 36, 191 (1984).
- [51] I. Pricagine, S. A. Rice : *Advances in Chemical Physics*, 34, Wiley, New York (1976).
- [52] T. Yaita, D. Ito, S. Tachimori : *J. Phys. Chem. B*, 102, 3836 (1998).
- [53] P. J. Breen, W. D. Horrocks Jr. : *Inorg. Chem.*, 22, 536 (1983).
- [54] N. N. Greenwood, G. E. Turner : *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7, 389 (1971).
- [55] 足立吟也：希土類の科学、化学同人 (1999).
- [56] Y. Marcus : *Ion Properties*, Marcel Dekker, INC., (1997).

第三章 錯体構造の解析

第三章 錯体構造の解析

3-1 緒言

配位子と金属の錯体構造は、抽出挙動の解明に重要な情報をもたらす。例えば、高レベル放射性廃液から 3 価アクチノイドとランタノイドを抽出する試薬として期待されているマロンアミドは、側鎖により抽出挙動が異なることが知られているが、側鎖により錯体構造も異なることが明らかにされた[1-3]。また、マロンアミドのカルボニル炭素に挟まれている炭素にアルコキシル基を導入すると、アルキル基を導入した場合よりも分配比が大きくなるため、アルコキシル基のエーテル酸素がランタノイドイオンに配位するか否かが争点となったが、結晶構造解析によりエーテル酸素は配位しないと結論された[4]。

ピリジンジカルボキシアミドの単結晶構造は、Preez らの報告と Renaud らの報告がある[5-10]。前者は 1960 年代から 1980 年代にかけて 3 座配位の配位子と遷移金属の錯体が盛んに研究される中、酸素-窒素-酸素という配位部位の組み合わせとして登場した。遷移金属は d 電子軌道の方向性のために正八面体構造や平面構造をとり易いが、三座配位子が配位した場合はハロゲン化物イオンなどと共に高スピン型電子配置の 5 座配位錯体を形成するものがある。ピリジンジカルボキシアミドにおいても 5 座配位錯体が生成し、比較的珍しい構造として電子吸収スペクトルの結果などに関連付けて研究された。後者はランタノイドとの錯体が報告されている。比較的単純な構造のピリジンジカルボキシアミドのみでなく、ピリジンジカルボキシアミドがポダンド状に 2 つまたは 3 つ結合した配位子の錯体も報告されており、単核錯体のみならず、2 核錯体や分子内三叉水素結合をしたものなど複雑で大きな錯体の結晶構造も報告されている。また、ランタノイドは各イオンでイオン半径の差が小さく、化学的性質が類似しているにもかかわらず、各ランタノイドで異なる錯体構造をとることが多い。さらに、大きい配位数を持ち、かつ配位数自体が流動的であるため、様々な錯体が生成する。このため錯体化学的にもランタノイド錯体は興味深い。

本研究では、抽出機構解明の一助として、まず DMDPhPDA-硝酸ランタン錯体の単結晶を作成し X 線回折により構造を決定した。単結晶構造は固体中での構造であり、抽出が行われるような溶液中での構造とは必ずしも一致しない。しかし、溶液内構造の決定は任意性が高く、計算に際して合理的なパラメータが必要となる。このパラメータを求める意味でも単結晶構造の知見には価値がある。また、溶液中の錯体と単結晶のスペクトルを比較し、溶液内構造について考察することもできる。ここでは広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を用いて結晶と溶液内錯体の構造を比較した。EXAFS は、内殻電子が結合エネルギーに相当する波長の X 線を吸収して光電子を放出し、この光電子が吸収原子の近傍の

原子に散乱され、電子の遷移確率に変調をもたらすことを利用した分光法である。このエネルギーに対して連続的に変化する遷移確率の変化(EXAFS 振動)を解析することで吸収原子のまわりの局所構造を知ることができる。

溶液内の錯体構造は分子の運動が大きいために一つの手法では説明しきれないことが多い。さらに、抽出錯体の構造は単相溶液内の錯体より因子が多く、複雑になる。そこで、EXAFS に加え、UV 吸収スペクトルと NMR スペクトルによる溶液内構造の検討も行った。

UV 吸収スペクトルは、試料物質が紫外線～可視光を吸収することにより電子が基底状態から励起状態へ遷移する現象を利用した定性・定量分析法である。試料の濃度と吸光度には比例関係が成り立つ。定量操作や使用機器が比較的簡単で、感度や精度も高いため最も汎用的に使用される手法の一つである。ここでは連続変化法により錯体の逐次平衡定数を求めた。

NMR は、物質の構造や反応機構などを調べる上で不動の地位をもつ分光法である。磁気モーメントを持つ原子核を磁場中に置くと Zeeman 効果によりいくつかのエネルギー状態が生じる。このエネルギー差に相当する周波数の電磁波を照射すると分裂した核スピン状態間の遷移に基づくエネルギーが吸収される。この共鳴吸収位置(化学シフト)の相違により定性分析を、その強度から定量分析が可能である。ここでは単相溶液内の錯体と抽出錯体のスペクトルを比較し、抽出錯体の構造を比較検討した。また、温度効果から配位子交換反応についても考察した。

3-2 実験

3-2-1 [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の単結晶の作成

[La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の単結晶は下記の手順で作成した。

- ① 0.9021 g の La(NO₃)₃·6H₂O をメタノールに溶かし 2 ml にする。(1 M の La(NO₃)₃·6H₂O メタノール溶液)
- ② 0.3454 g の DMDPhPDA をメタノールに溶かし 10 ml にする。(0.1 M の DMDPhPDA メタノール溶液)
- ③ ①の溶液 95 μl と②の溶液 1.905 ml を混合する。La: DMDPhPDA=1: 2
- ④ ①の溶液 65 μl と②の溶液 1.935 ml を混合する。La: DMDPhPDA=1: 3
- ⑤ ③、④を静置し、ゆっくりと溶媒を蒸発させると単結晶が生成する。

3-2-2 元素分析

得られた結晶を乾燥させ、約 1.5 mg を精秤し、スズの容器に密封したものを試料とした。これをアムコの元素分析装置 EA1110 を用いて分析した。得られた結果は、C:49.89%、H:3.86%、N:11.93%であった。[La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]

(DMDPhPDA=C₂₁H₁₉O₂N₃)に対して得られる理論値は、C:49.66%、H:3.77%、N:12.41%、La:13.68%、O:20.48%である。実験値と理論値の差は、C:0.23%、H:0.09%、N:0.48%となり、差が 0.5%以内に収まることから、結晶が [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]であると同定された。

3-2-3 単結晶 X 線回折実験による結晶構造の決定

単結晶 X 線回折実験

約 0.50×0.37×0.33 mm の [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂] の無色単結晶をガラスファイバーにマウントした。すべての測定はグラフィートモノクロメータで単色化された Mo-K α 線と回転対陰極を有するリガクの AFC7R 回折装置で行った。データ収集のための格子定数と方位行列は、39.42 < 2θ < 40.00° の範囲で設定した 25 個の回折ピークを用い、最小二乗法で精密化したところ、以下の次元を持つ立方晶系(ラウエクラス: 4/mmm)と一致した。

$$a = 15.340(3) \text{ \AA}$$

$$c = 19.035(3) \text{ \AA}$$

$$V = 4479(1) \text{ \AA}^3$$

Z = 4 と F. W. = 1015.72 から密度は 1.51 g/cm³ と計算された。消滅則より

$$h00: h \neq 2n$$

$$00l: l \neq 4n$$

空間群は

$$P4_12_12 (\#92)$$

と決定された。

データは 23±1°C で最大の 2θ が 60.0° の ω-2θ スキャンにより収集した。(1.10+0.30 tan θ)° のスキャンは 16.0° /min (omega) のスピードで行った。弱い回折は最大 5 回再スキャンし、よい統計を得るためにカウントを蓄積した。不変のバックグラウンドカウントは各回折サイドで記録した。回折ピークのカウント時間とバックグラウンドのカウント時間の比は 2:1 にした。入射ビームコリメータの直径は 6.0 mm、結晶から検出器までの距離は 235 mm、コンピュータ制御のスリットは 9.0 mm(水平)と 13.0 mm(垂直)にセットした。

データの補正

3766 個の測定データのうち独立したものは 3736 個であった。反射測定 150 回ごとに 3 つの標準反射の強度を測定した。データ収集の間に標準反射は 0.3% 増加した。この現象に対しては線形補正係数を適用した。

Mo-α 線に対する線吸収係数 μ は 10.2 cm⁻¹ である。いくつかの回折の方位スキャンに基づく経験的な吸収補正は 0.97 から 1.00 の範囲の透過係数を適用した。

構造解析と精密化

構造は直接法により解き、フーリエ合成により拡張した。非水素原子は異方性で精密化した。水素原子は含まれているが精密ではない。フルマトリックスでの最小二乗精密化の最終サイクルは 3215 個の回折($I > 2.00 \sigma(I)$)と 297 の変数パラメータに基づき、重み付けしていない構造因子と重み付けした構造因子は以下のように収束した。

$$R = \sum (F_o^2 - F_c^2) / \sum F_o^2 = 0.047$$

$$R_w = \sqrt{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2) / \sum \omega (F_o^2)} = 0.104$$

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.035 \quad I > 2.0 \sigma(I)$$

単位質量あたりの標準偏差は 1.49 であった。

3-2-4 広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の測定と解析

EXAFS の測定

EXAFS の測定は SPring8 の BL11XU で行った。La の K 吸収端 38.938 eV を挟む 38.435 eV から 41.426 eV のエネルギーの X 線を試料に照射し、試料の前と透過後の X 線強度を電離箱で測定した。

SPring8 では、電子銃より打ち出された電子を線型加速器で 1 GeV に加速してからシンクロトロンに入射し、シンクロトロンで 8 GeV まで加速する。8 GeV まで加速された電子は蓄積リングに蓄積され、放射光を生み出す。BL11XU ではさらにアンジュレータを用い電子を振動させることで X 線の輝度を高めている。また、アンジュレータによる X 線は偏向電磁石のみにより得られる X 線と異なり、エネルギーに対する強度の変動が滑らかでない。そこで、各点を測定する毎に電子の振動周期を少しずつ変え Rocking curve を測定し、輝度が最も高くなるように調節し、エネルギーに対する強度変化が緩やかになるようにした。

試料

[La(DMDPhPDA)₂(NO₃)₃]の単結晶を 0.1609 g と BN を 0.0851 g を乳鉢でよくすり潰し、混ぜ合わせた後、0.0808 g とり、錠剤器で直径 10 mm のペレットに成型し、試料とした。

20 mM の硝酸ランタンと 20, 40, 60, 80, 100 mM の DMDPhPDA を含むメタノール溶液をポリエチレン製・光路長 10 mm の UV セルに入れ、揮発を防ぐためにセルの口をラボフィルムで封じた。この UV セルを 2 つあるいは 3 つ並べて光路長を 20-30 mm にし、測定した。

解析方法

試料の吸光度 μ は試料を透過する前の X 線強度 I_0 と透過後の X 線強度 I の比 $\mu = \log(I_0/I)$ である。La : DMDPhPDA = 1 : 1 メタノール溶液の X 線エネルギー吸収スペクトルを図 3-1 に示す。吸光度には対象とする遷移以外の遷移や溶媒分子によるバックグラウンドを含む。このため吸収端より低エネルギー側の実測の吸収曲線を Victoreen 式によりフィッティングして吸収端以降に外挿し、差し引いた。孤立原子の吸光度 μ_0 は 7 区間の Cubic Spline 法を用いて推定した。EXAFS の振動は $\chi = \{\mu(k) - \mu_0(k)\} / \mu_0(k)$; $k = \{8m\pi^2(E - E_0)/h^2\}^{1/2}$ (E は固有 X 線エネルギー、 E_0 は光電子が飛び出す閾値のエネルギー、 m は電子の質量) で規格化される。 k^3 の重みをかけた $\chi(k)$ フーリエ変換し、動径構造関数を得た。

3-2-5 紫外線吸収スペクトルの測定

測定試料の前後の紫外線強度は UV 測定装置で測定した。このとき、ダブルビーム方式で光を時間的に 2 分し、試料セルと対照セルを交互に透過させ、それぞれの透過度の差から溶質のみの吸収を得た。吸光度は透過前の紫外線強度 I_0 と透過後の強度 I の比、 $\log(I_0/I)$ で定義した。

測定にはスクリーキャップ付、光路長 10 mm の石英セルを用いた。まず、0.1 mM DMDPhPDA と 0.2 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を含むメタノール溶液とアセトニトリル溶液のスペクトルの時間変化を測定した。その結果、メタノール中では反応が平衡に達するまでに 3 時間以上を要し、かつ、スペクトルの変化が小さいため、以下の UV 滴定実験は迅速に平衡に達するアセトニトリルを溶媒として行った。

UV 滴定は、3 ml の 0.1 mM DMDPhPDA アセトニトリル溶液に 3 mM $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ アセトニトリル溶液を 10 μl ずつ加え、その都度、250-400 nm の波長の吸光度を測定した。

3-2-6 核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定

NMR は Varian 社製 Unity 400 Plus ($H_0 = 9.4 \text{ T}$) で測定した。

0.05 mM の LnCl_3 あるいは $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$) と 0.1 mM DMDPhPDA を含む重水素化メタノール溶液を試料とし ^1H -NMR を測定した。

0.01, 0.02, 0.025, 0.033, 0.05, 0.1, 0.2 M の $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ と 0.1 M の DMDPhPDA を含む重水素化アセトニトリル溶液を試料とし、 ^{13}C -NMR を測定した。

0.1, 0.167, 0.25 M の $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ を含む 5 M DNO_3 と 0.5 M の DMDPhPDA 重水素化クロロホルム溶液を振とうし、振とう後のクロロホルム相を試料とし、 ^1H -、 ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。なお、このとき有機相に抽出された

La(NO₃)₃の濃度は0.02 Mに設定された。
 0.1 MのLa(NO₃)₃を含む3 M DNO₃と重なりとした濃度の0.5 M DMDPhPDA
 塩水酸化クロロホルム溶液の¹³⁹La NMRスペクトルをプロトンデカップリング
 せずに-80 から 40 °Cで測定した。

3-3 結果と考察

3-3-1 X線吸収スペクトル

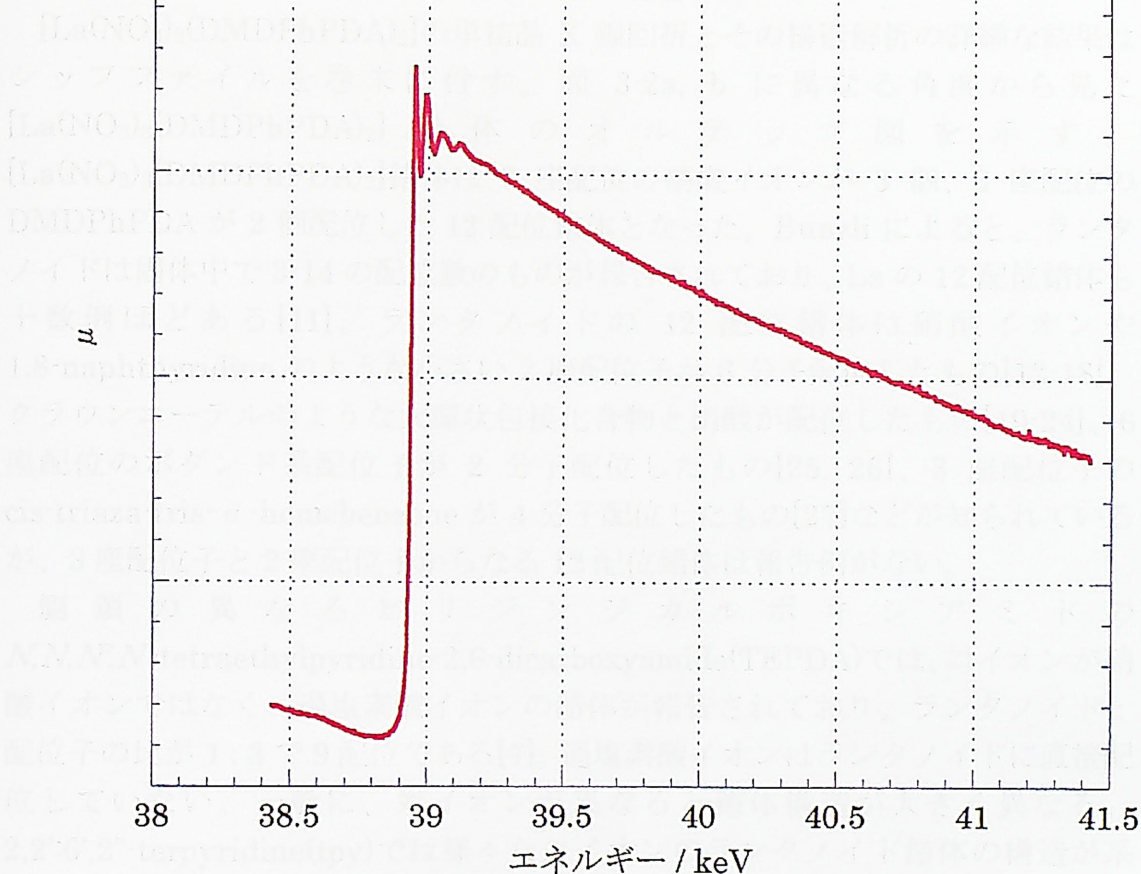


図 3-1 LaのK吸収端付近におけるX線吸収スペクトル
 試料：0.02 M La(NO₃)₃, 0.04 M DMDPhPDA-CH₃OH溶液

Lu(NO₃)₃の濃度はICP-MSにより求めた。

0.1 MのLu(NO₃)₃を含む5 M DNO₃と振とうした後の0.5 M DMDPhPDA重水素化クロロホルム溶液の¹³C-NMRスペクトルをプロトンデカップリングせずに-80から40 °Cで測定した。

3-3 結果と考察

3-3-1 [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の単結晶構造解析

[La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の単結晶 X 線回折とその構造解析の詳細な結果はシッフファイルを巻末に付す。図 3-2a, b に異なる角度から見た[La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]錯体のオルテック図を示す。[La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]錯体は2座配位の硝酸イオンが3個、3座配位のDMDPhPDAが2個配位した12配位錯体となった。Bunzliによると、ランタノイドは固体中で3-14の配位数のものが報告されており、Laの12配位錯体も十数例ほどある[11]。ランタノイドの12配位錯体は硝酸イオンや1,8-naphthyridineのような小さい2座配位子が6分子配位したもの[12-18]、クラウンエーテルのような大環状包接化合物と硝酸が配位したもの[19-24]、6座配位のポダンド系配位子が2分子配位したもの[25, 26]、3座配位子のcis-triaza-tris-σ-homobenzeneが4分子配位したもの[27]などが知られているが、3座配位子と2座配位子からなる12配位錯体は報告例がない。

側鎖の異なるピリジンジカルボキシアミドの*N,N,N',N'*-tetraethylpyridine-2,6-dicarboxamide(TEPDA)では、対イオンが硝酸イオンではなく、過塩素酸イオンの錯体が報告されており、ランタノイド：配位子の比が1:3で9配位である[7]。過塩素酸イオンはランタノイドに直接配位していない。一般に、対イオンが異なると錯体構造が大きく異なる。2,2':6',2''-terpyridine(tpy)では様々な対イオンのランタノイド錯体の構造が系統的に調べられており、端的にまとめると次のようになる[28-35]。1) 硝酸イオンが対イオンの場合は様々な錯体が生成し、硝酸イオンが2-6分子配位した例が報告されている。tpyも1分子のものと2分子のものが報告されている。また、水分子や溶媒分子が配位する場合もある。2) 過塩素酸イオンが対イオンの場合はtpyが3分子内圏に配位し、過塩素酸イオンや水分子などはランタノイドの内圏に配位しない。3) 塩化物イオンが対イオンの場合は内圏に水分子が配位する。塩化物イオンも1分子内圏に配位する。4) チオシアン酸イオンが対イオンの場合は2分子のtpyと3分子のチオシアン酸イオンが内圏に配位する。外圏に溶媒分子が存在することもある。このように、対イオンの異なる[La(DMDPhPDA)(NO₃)₃]と[La(TEPDA)₃]³⁺では、単純に構造を比較することはできない。しかし、より立体障害の小さい側鎖のTEPDAで過塩素酸を使用し

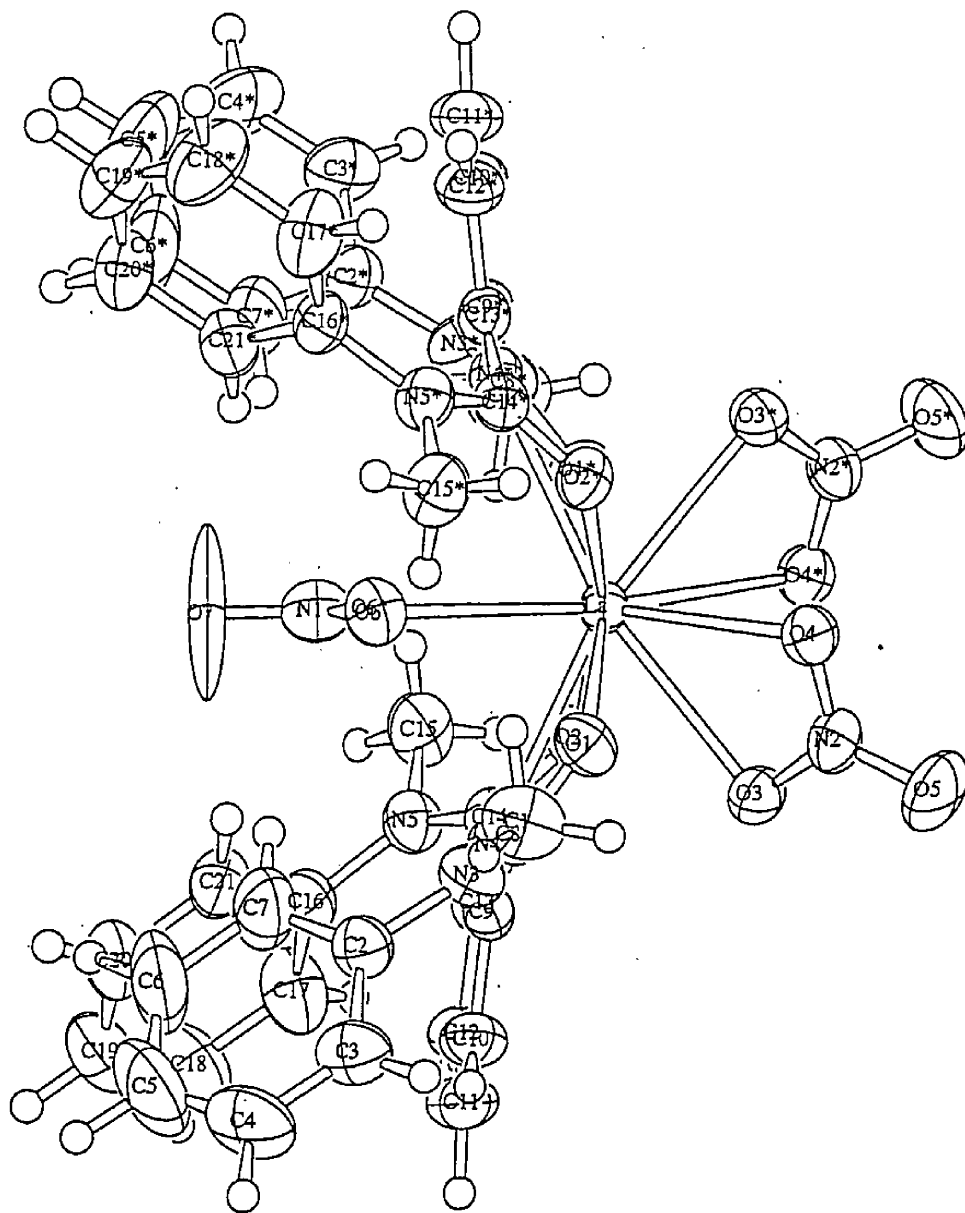


図 3-2a $[La(NO_3)_3(DMDPhPDA)_2]$ のオルテップ図[39]

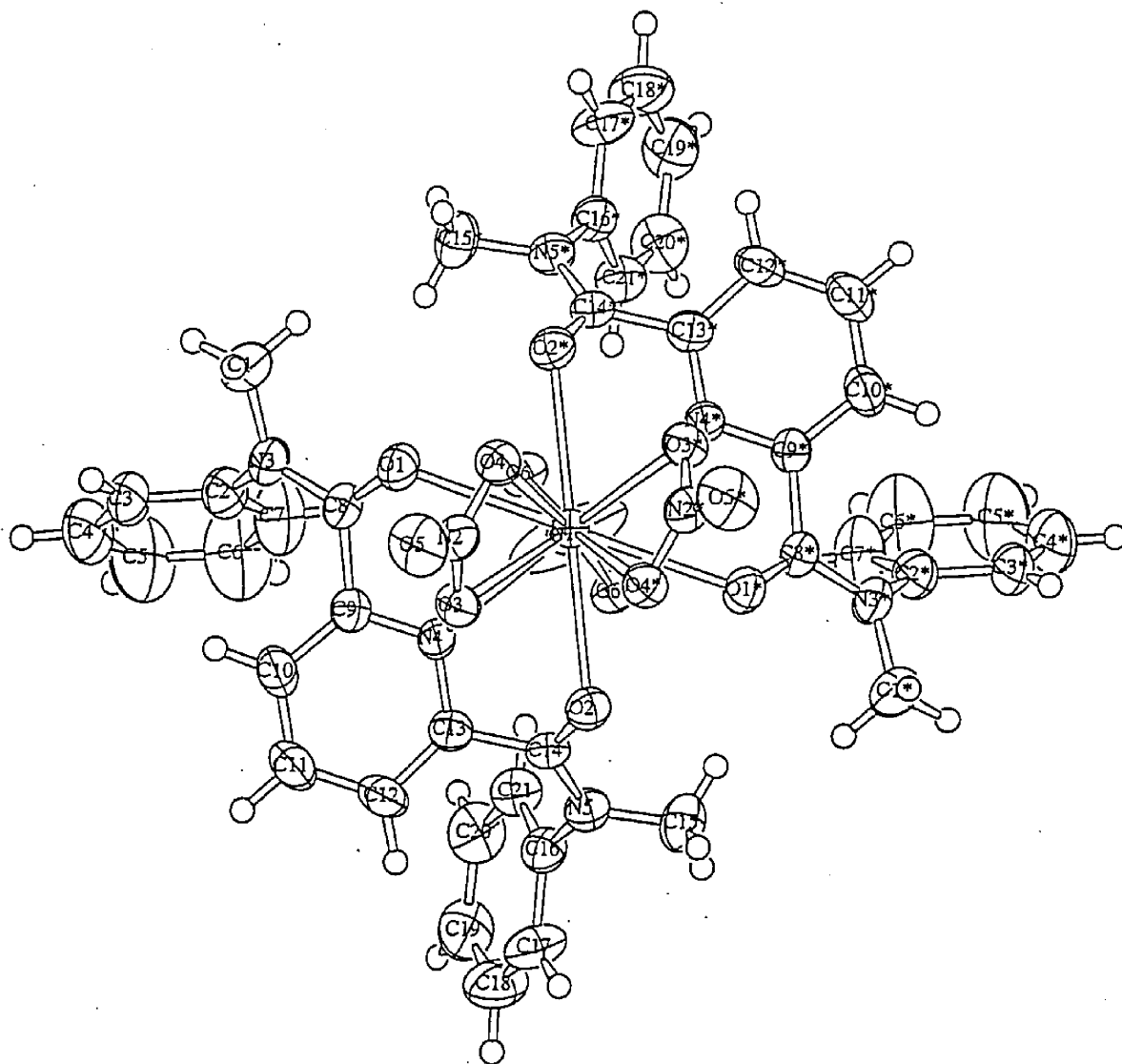


図 3-2b $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ のオルテップ図 (C_2 軸方向から) [39]

た状況で3分子までしか内圏に配位しなかったということは、DMDPhPDAの系で3分子より多くの分子が内圏に配位するとは考えがたい。また、Laは固体中では様々な配位数を取るが、溶液中では9配位であると考えられる。抽出錯体においてもLaの内圏の空間は、最大でも3分子のDMDPhPDAまでが入る程度であると考えられる。

2分子のDMDPhPDAはN(py)-La-N(py)結合角が129.2°になる角度でLaに配位しており、この挟角の広い方に2分子、狭い方に1分子の硝酸イオンが配位している。狭角の硝酸イオンのNとLaを結ぶ直線上にC₂軸が存在する。同じ側鎖を持つジアミド化合物のbutyl-*N,N*'dimethyl-*N,N*'diphenyl malonamideあるいはethoxy ethyl-*N,N*'dimethyl-*N,N*'diphenyl malonamideと硝酸ネオジムの1:2錯体においても、2つのカルボニル酸素とネオジムにより作られる平面がなす角度、平面角がそれぞれ72.0°、70.6°と角度を持っており、挟角の広い方に3分子の硝酸イオンが配位している[4]。一方、側鎖がエチル基の*N,N,N',N'*tetraethyl malonamideと硝酸ランタンの1:2錯体では配位部位の平面角は14.5°、側鎖がシクロヘキシル基とメチル基の*N,N*'dicyclohexyl-*N,N*'dimethyl malonamideと硝酸ネオジムの1:2錯体では2.9°とほぼ水平面上に配位子が存在している[1-3]。また、DMDPhPDAの場合、2つのフェニル基の平面は、配位部位である2つのカルボニル基とピリジンの窒素、そしてランタンから成る平均平面に対して57.0°と129.1°を成している。上述のマロンアミドに関しても、フェニル基の平面は配位部位に対して同一平面上にはなく、配位部位と成す角が狭い。このようにフェニル基は配向性を持ち、またかさ高いため、配位子の配位方向を限定させ可能性がある。

フェニル基と配位部位であるカルボニル酸素はアミドの炭素と窒素の結合に対し逆方向、トランスの位置関係にあり、メチル基はカルボニル酸素に対してシスにある。かさの低いメチル基が配位部位の方向を向くことで立体障害が小さくなっていることが分かる。

結合距離を表3-1にまとめた。[La(DMDPhPDA)₂(NO₃)₃]の結合距離は12配位錯体で報告されているものと同程度である[12-27]。2つのカルボニル酸素とLaの結合距離は等価ではなく、一方が2.605 Åと短く一方が2.746 Åと長い。ピリジン窒素とLaの結合距離は2.782 Åであり、長い方のLaとカルボニル酸素の結合距離と近い。9配位の[La(TEPDA)₃]では、2つのカルボニル酸素とLaの距離は大きくは変わらず、ピリジン窒素とLaの結合距離が長くなっている。[La(DMDPhPDA)₂(NO₃)₃]は12配位であり、比較的固定された配位部位の大きさに対してLaの配位圏が小さく、このような偏りが生じると考えられる。また、硝酸イオンの結合距離も対称心上の硝酸イオンでは2.756 Åと長く、対称な2つの硝酸イオンでは2.637 Åと2.645 Åと短い。配位数の大きい錯体では、結

表 3-1 [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の結合距離(一部)

原子	原子	距離 /Å	原子	原子	距離 /Å
La	O(1)	2.746(2)	La	O(2)	2.605(3)
La	O(3)	2.637(3)	La	O(4)	2.645(3)
La	O(6)	2.756(3)	La	N(4)	2.782(3)
O(1)	C(8)	1.222(4)	O(2)	C(14)	1.235(4)
N(3)	C(1)	1.477(5)	N(5)	C(15)	1.44(5)
N(3)	C(2)	1.423(5)	N(5)	C(16)	1.439(5)
N(3)	C(8)	1.356(4)	N(5)	C(14)	1.344(4)
N(4)	C(9)	1.342(4)	N(4)	C(13)	1.335(4)
C(8)	C(9)	1.508(5)	C(13)	C(14)	1.497(5)
C(9)	C(10)	1.373(5)	C(12)	C(13)	1.384(5)
C(10)	C(11)	1.376(6)	C(11)	C(12)	1.391(6)
C(2)	C(3)	1.387(6)	C(16)	C(17)	1.376(5)
C(2)	C(7)	1.386(7)	C(16)	C(21)	1.377(5)
C(3)	C(4)	1.357(7)	C(17)	C(18)	1.372(7)
C(4)	C(5)	1.384(10)	C(18)	C(19)	1.344(7)
C(5)	C(6)	1.378(9)	C(19)	C(20)	1.384(7)
C(6)	C(7)	1.375(8)	C(20)	C(21)	1.396(6)

合距離がばらつく傾向が見られる。

また、酸素と La の結合距離の方が窒素とよりも短く、酸素の方が La に対して結合が強いことがうかがえる。HSAB 則からも酸素の方が窒素よりも硬いため、硬い酸である La とより強く結合することが予測され、これと一致した [36,37]。

3-3-2 [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の単結晶と溶液の動径構造関数

図 3-3 に [La(NO₃)₃(DMDPhPDA)₂]の単結晶とメタノール溶液の動径構造関数を示す。ただし、位相シフトは補正していない。La(NO₃)₃ : DMDPhPDA が 1 : 1、1 : 3、1 : 4、1 : 5 のメタノール溶液の動径構造関数は 1 : 2 とほぼ同様であった。結晶の動径構造関数は 2.15 Å 付近に第 1 ピークがある。このピークはやや非対称である。単結晶構造解析の結果から内圏に配位している酸素や窒素と La の距離は約 2.6 Å の短いものと約 2.75 Å のやや長いものとあることが分かっている。第 1 ピークはこれらのピークが重なっているためやや非対称になったと考えられる。これに対し、溶液中では分子の運動が大きく、構造的な偏りが解消されるために、第 1 ピークが対称になっている。

結晶の動径構造関数では 3.7 Å 付近にもピークが現れている。このピークは内圏配位している硝酸イオンの非配位の酸素に起因している。硝酸イオンは 2 座で La イオンに配位しており、La イオン、硝酸イオンの窒素及び非配位の酸素はほぼ一直線に並んでいる。このとき La-N-O-N-La の多重散乱は焦点効果により強度が増す。このため距離が離れているにもかかわらずはっきりと観測される。これに対し、溶液の動径構造関数ではこのピークが著しく減衰していることから、溶液内では硝酸イオンが内圏から外れていると考えられる。矢板らは Ce(NO₃)₃-DMDPhPDA・メタノール溶液の EXAFS の解析において、溶液中においてややブロードな第 2 ピークは硝酸イオンによるものではなく、ピリジン環の 4 位の C によるものであり、溶液中で Ce、ピリジン環の N、ピリジン環の 4 位の C は直線状に並ぶと報告している [38]。La の配位数は固体中では様々であるが、溶液中では 9 になるとの報告もあり、DMDPhPDA の錯体も溶液中では硝酸イオンが外れて配位数が減っていると考えられる。また、溶液の第 1 ピークは結晶の第 1 ピークと比べ短い位置に現れた。結合距離は配位数が小さいほど短くなる。この DMDPhPDA と La の結合距離の変化は、溶液中で硝酸イオンが外れ、配位数が減少したことを示唆している。

3-3-3 UV 滴定による逐次生成度定数の決定

図 3-4 に DMDPhPDA 溶液を硝酸ランタン溶液で滴定したときの La-DMDPhPDA 錯体の UV スペクトルを示す。硝酸セリウム、硝酸ルテチウムに

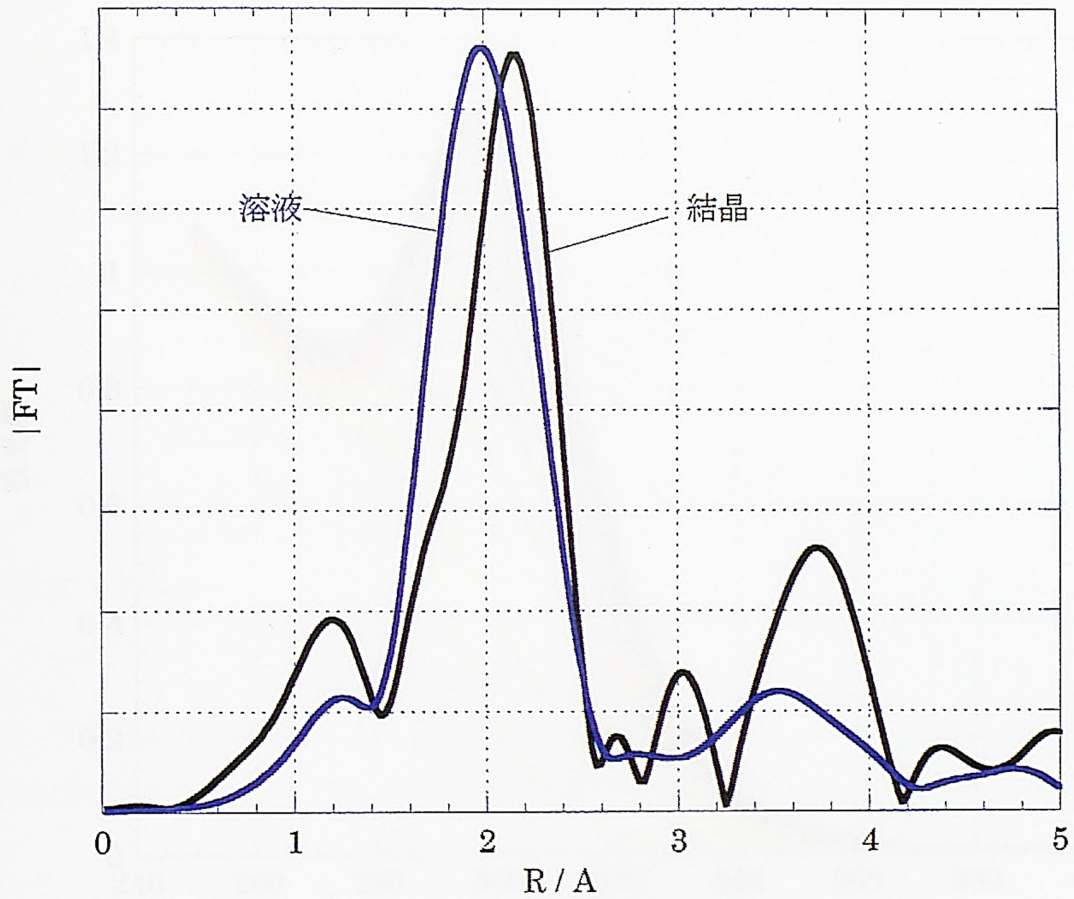


図 3-3 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ の EXAFS 動径構造関数

(位相シフトは考慮していない)

固体試料： $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ 単結晶(65.4%) + BN(34.6%)

溶液試料：20 mM $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 40 mM $\text{DMDPhPDA} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液

測定場所：SPring8 BL11XU

においても同様の結果が得られている。DMDPhPDA 10⁻⁵ mol/L 溶液中で波長
 280 nm にモル吸光係数 6744 のピークが観察されることが知られる。また、
 ランタノイドとの錯形成による 290 nm 付近のピークが出現する。この
 吸収は溶液中のランタノイド濃度が増加するにつれて強度を増すが、錯形成が
 飽和してピークはなる。290 nm 付近のピークはモル吸光係数が La と
 DMDPhPDA

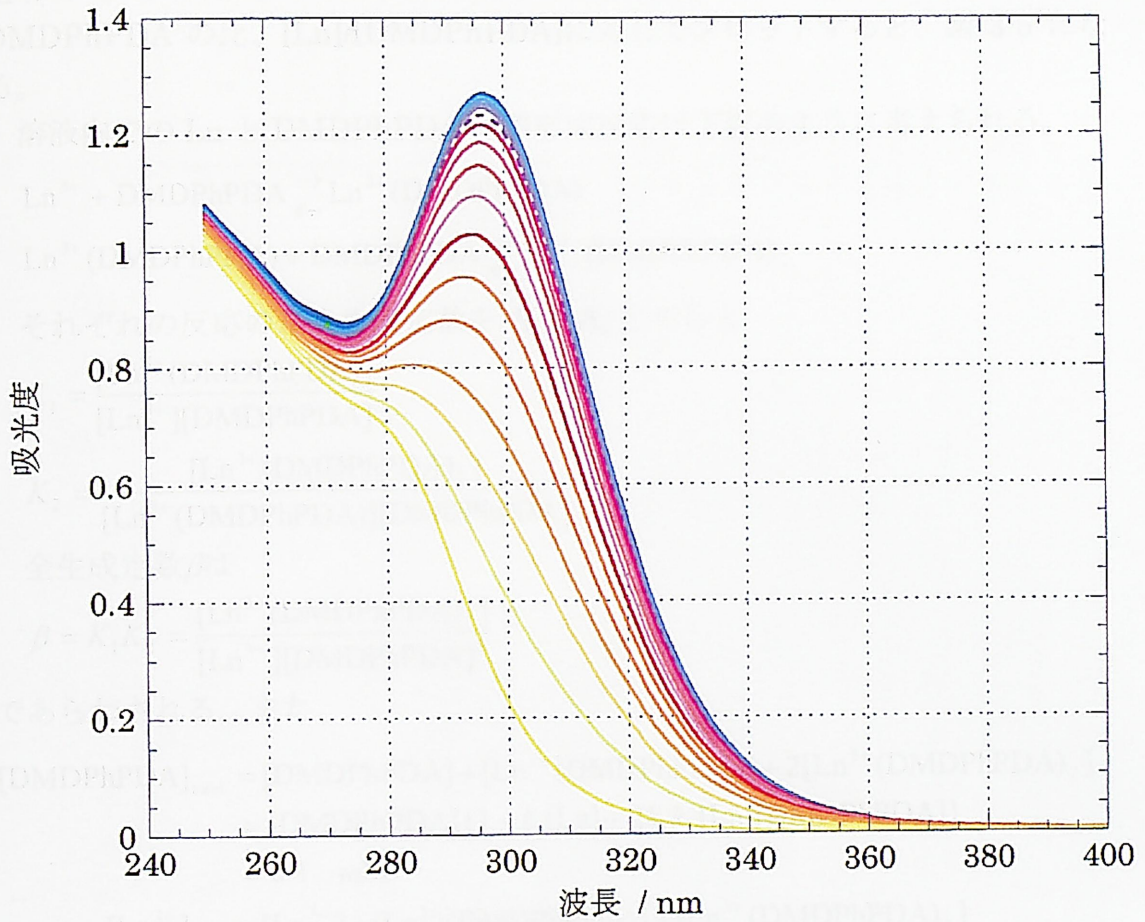
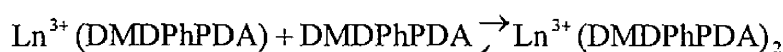
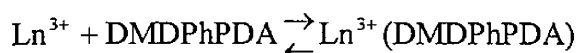


図 3-4 Ce-DMDPhPDA 錯体の UV スペクトル
 0.1 mM DMDPhPDA CH₃CN 溶液に 3 mM
 Ce(NO₃)₃ -CH₃CN 溶液を 10 μl ずつ加えた

0.01-0.3 mol/L の範囲で測定される。
 式は Lambert Beer の法則に従って
 $A = \epsilon \cdot l \cdot c$
 $A = \epsilon_1 \cdot l \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot l \cdot c_2$
 $A_{total} = A_1 + A_2 = \epsilon_1 \cdot l \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot l \cdot c_2$
 である。ここで、 ϵ_1 、 ϵ_2 は 1:1 錯体、1:2 錯体のモル吸光係数、 l は光路長
 であり、本実験では 1 cm である。この式より、吸光度と錯体の濃度の関係が得
 られる。 ϵ_1 、 ϵ_2 は、1:1 錯体のみの溶液や 1:2 錯体のみの溶液を得ること

においても同様の結果が得られている。DMDPhPDA はアセトニトリル中で波長 280 nm にモル吸光係数 6744 の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づくと考えられる吸収をもつ。また、ランタノイドとの錯形成により 296 nm 新たなピークが出現する。この吸収は溶液内のランタノイド濃度が増加するとともに強度を増すが、錯形成が飽和すると一定になる。296 nm での吸光度の変化を溶液中の Ln と DMDPhPDA の比、 $[Ln]/[DMDPhPDA]$ に対してプロットすると、図 3-5 になる。

溶液内での Ln と DMDPhPDA の錯形成反応は下記のように考えられる。



それぞれの反応の逐次生成定数を K_1 、 K_2 とすると

$$K_1 = \frac{[Ln^{3+}(DMDPhPDA)]}{[Ln^{3+}][DMDPhPDA]}$$

$$K_2 = \frac{[Ln^{3+}(DMDPhPDA)_2]}{[Ln^{3+}(DMDPhPDA)][DMDPhPDA]}$$

全生成定数 β は

$$\beta = K_1 K_2 = \frac{[Ln^{3+}(DMDPhPDA)_2]}{[Ln^{3+}][DMDPhPDA]^2}$$

であらわされる。また、

$$\begin{aligned} [DMDPhPDA]_{total} &= [DMDPhPDA] + [Ln^{3+}(DMDPhPDA)] + 2[Ln^{3+}(DMDPhPDA)_2] \\ &= [DMDPhPDA] \{1 + k_1[Ln] + 2k_1k_2[Ln][DMDPhPDA]\} \\ &= 0.1 \text{ mM} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [Ln^{3+}]_{total} &= [Ln^{3+}] + [Ln^{3+}(DMDPhPDA)] + [Ln^{3+}(DMDPhPDA)_2] \\ &= [Ln^{3+}] \{1 + k_1[DMDPhPDA] + k_1k_2[DMDPhPDA]^2\} \\ &= x \text{ mM} \end{aligned}$$

x は 0.01-0.3 mM である。ここで K_1 と K_2 が決まればすべての化学種の濃度も決まる。

また、Lambert-Beer の法則より

$$A_1 = \varepsilon_1 [Ln^{3+}(DMDPhPDA)] l$$

$$A_2 = \varepsilon_2 [Ln^{3+}(DMDPhPDA)_2] l$$

$$A_{total} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 [Ln^{3+}(DMDPhPDA)] l + \varepsilon_2 [Ln^{3+}(DMDPhPDA)_2] l$$

である。ここで、 ε_1 、 ε_2 は 1 : 1 錯体、1 : 2 錯体のモル吸光係数、 l は光路長であり、当実験では 1 cm である。この式より、吸光度と錯体の濃度の関係が与えられる。 ε_1 、 ε_2 は、1 : 1 錯体のみの溶液や 1 : 2 錯体のみの溶液を得ること

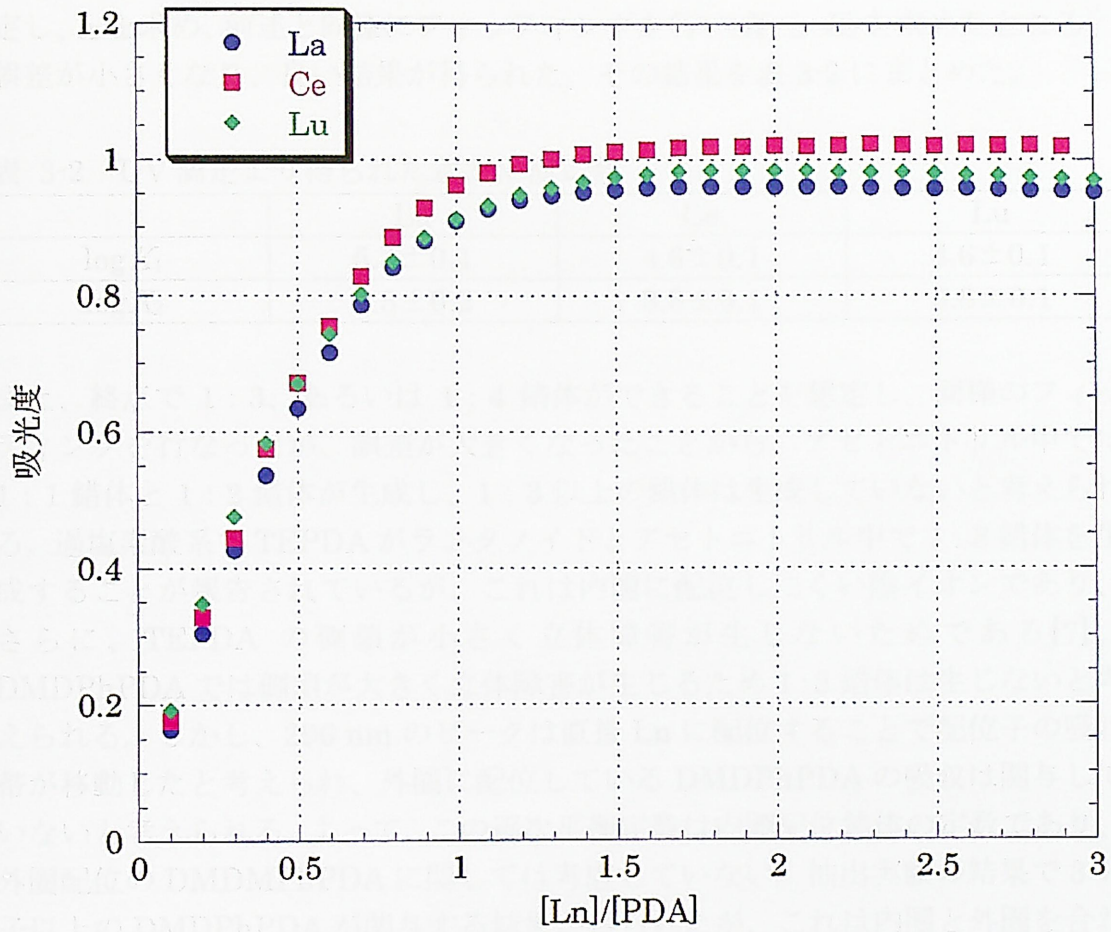


図 3-5 UV滴定曲線
 3 mlの0.1 mM DMDPhPDA-CH₃CN溶液に
 3 mM Ln(NO₃)₃ 溶液を 10 μlずつ加えた

はできないため、実測値を得ることができない。そこで、図 3-5 において変化が見られなくなったところでは平衡に達しており、1 種類の錯体のみが存在すると仮定した。まず、終点で 1 : 1 のみが生成すると仮定し求めた ϵ_1 を用い、 k_1 をパラメータとしてソフトウェア SPECFIT/32 で図 3-5 をフィッティングしたが、誤差が大きくなった。そこで終点では 1 : 2 錯体のみが生成していると仮定し、 ϵ_2 を求め、前述と同様にフィッティングを行い K_1 と K_2 を求めたところ、誤差が小さくなり、良い結果が得られた。その結果を表 3-2 にまとめた。

表 3-2 UV 滴定より得られた逐次平衡定数

	La	Ce	Lu
$\log K_1$	5.4 ± 0.1	4.6 ± 0.1	4.6 ± 0.1
$\log K_2$	4.3 ± 0.2	3.8 ± 0.1	3.8 ± 0.1

また、終点で 1 : 3、あるいは 1 : 4 錯体ができることを想定し、同様のフィッティングを行なったが、誤差が大きくなったことから、アセトニトリル中では 1 : 1 錯体と 1 : 2 錯体が生成し、1 : 3 以上の錯体は生成していないと考えられる。過塩素酸系で TEPDA がランタノイドとアセトニトリル中で 1 : 3 錯体を生成することが報告されているが、これは内圏に配位しにくい陰イオンであり、さらに、TEPDA の側鎖が小さく立体障害が生じないためである [7]。DMDPhPDA では側鎖が大きく立体障害が生じるため 1 : 3 錯体は生じないと考えられる。しかし、296 nm のピークは直接 Ln に配位することで配位子の吸収帯が移動したと考えられ、外圏に配位している DMDPhPDA の吸収は関与していないと考えられる。よって、この逐次平衡定数は内圏配位錯体の定数であり、外圏配位の DMDPhPDA に関しては考慮していない。抽出実験の結果で 3 分子以上の DMDPhPDA が関与する結果が得られたが、これは内圏と外圏を合わせた化学量論である。抽出錯体中では、内圏に DMDPhPDA が 2 分子まで配位し、3 分子以上は外圏に存在すると考えられる。ただし、アセトニトリルに溶解して得られる錯体と抽出によって得られる錯体では構造が異なる可能性が高い。特に、抽出の場合はランタノイドのみでなく硝酸も抽出されるため、より複雑な錯体ができることが予想される。

逐次平衡定数は Ln 間ではほぼ同程度であった。内圏に配位する DMDPhPDA 数は Ln(III)間で大きく異ならないと考えられる。また、抽出実験の分配比は、硝酸濃度 4 M 以上では Ln 間で大きな差がみられたが、硝酸濃度 1、2 M 付近では同程度であった。UV 滴定に用いた試料は中性であり酸は含んでいない。酸を含まない系において DMDPhPDA と Ln の内圏錯体の形成は各 Ln で大きく異なることが確認された。

3-3-4 NMRによる溶液内構造の推定

3-3-4-1 Ln·DMDPhPDA 単相溶液

図 3-6a, b に Ln : DMDPhPDA = 1 : 2 (硝酸塩 a, 塩酸塩 b) のメタノール溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。La と Lu 以外のランタノイドは 4f 電子のために生じる磁性をもつ。このため、近傍の原子に対し大きな常磁性シフトをもたらす。これを常磁性シフトと呼ぶ。常磁性である Ce や Nd の DMDPhPDA 錯体においては配位部位を含むピリジン環の水素由来のピークが著しく低磁場側にシフトしている。また、Eu では高磁場側にシフトしている。磁性を持たない La と Lu では、これらの水素は錯形成により高磁場側にシフトしているが、シフトが小さい。また、直接配位部位と結合していないメチル基のピークが錯形成により大きくシフトした。 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ の単結晶構造解析の結果で、メチル基とカルボニル酸素はアミドの炭素と窒素の結合から同じ方向、シスの位置関係にあった。溶液中でもこの位置関係が保持され、メチル基が配位部位の近くになるため、このようなシフトが起こったと考えられる。フェニル基のピークは錯形成により僅かに低磁場シフトした。Anomalous aryl strengthening effect でフェニル基が電子を供与している可能性がある。また、硝酸塩の系と塩化物の系は同じ傾向を示したが、シフトは塩化物の方が大きい。つまり、DMDPhPDA とランタノイドはより強く結合していると考えられる。塩化物イオンはランタノイドの内圏に配位しないと考えられ、ランタノイドの内圏には DMDPhPDA 分子と比較的かさの小さい水分子が配位していると考えられる。このため DMDPhPDA 分子は配位に際して立体障害が小さいと考えられる。エタノールに硝酸ランタノイドを溶解した場合は内圏に硝酸が配位すると報告されており、メタノールに溶解した場合でも同様に配位すると考えられる[39]。このため硝酸系では DMDPhPDA とかさの比較的高い硝酸イオンとが内圏に配位することになり、DMDPhPDA とランタノイドの結合は立体障害により弱くなると考えられる。

図 3-7a, b にアセトニトリル中で $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$: DMDPhPDA が 1 : 1 と 1 : 2 での $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示す。アセトニトリル中において Ln との錯形成によるシフトの方向はメタノール中と同じ方向であり、1 : 2 のスペクトルにおいて化学シフトは同程度となった。1 : 2 ではブロードなピークが 1 : 1 ではシャープになり、フリーと比べより大きくシフトしていることが分かった。

3-3-4-2 Lu·DMDPhPDA アセトニトリル溶液

図 3-8a, b に $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$: DMDPhPDA が 2 : 1 から 1 : 10 の重水素化アセトニトリル溶液の $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ を示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、ピリジン環の 3,5 位、4 位のピークは DMDPhPDA の割合が減るにつれ高磁場

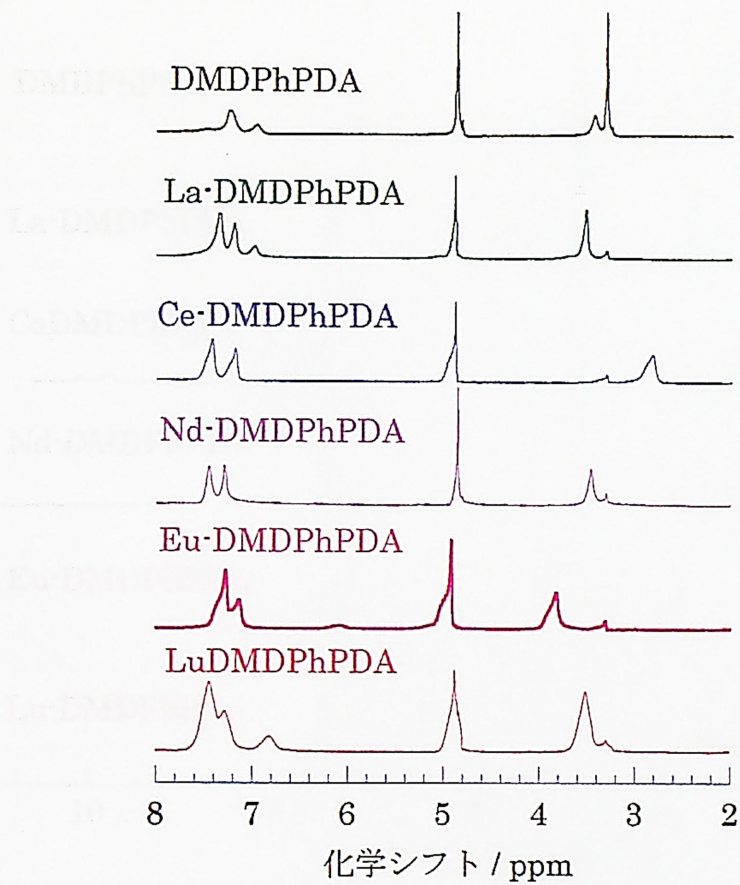


図 3-6a 0.05 M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + 0.1 \text{ M DMDPhPDA}$ CD_3OD 溶液の $^1\text{H-NMR}$

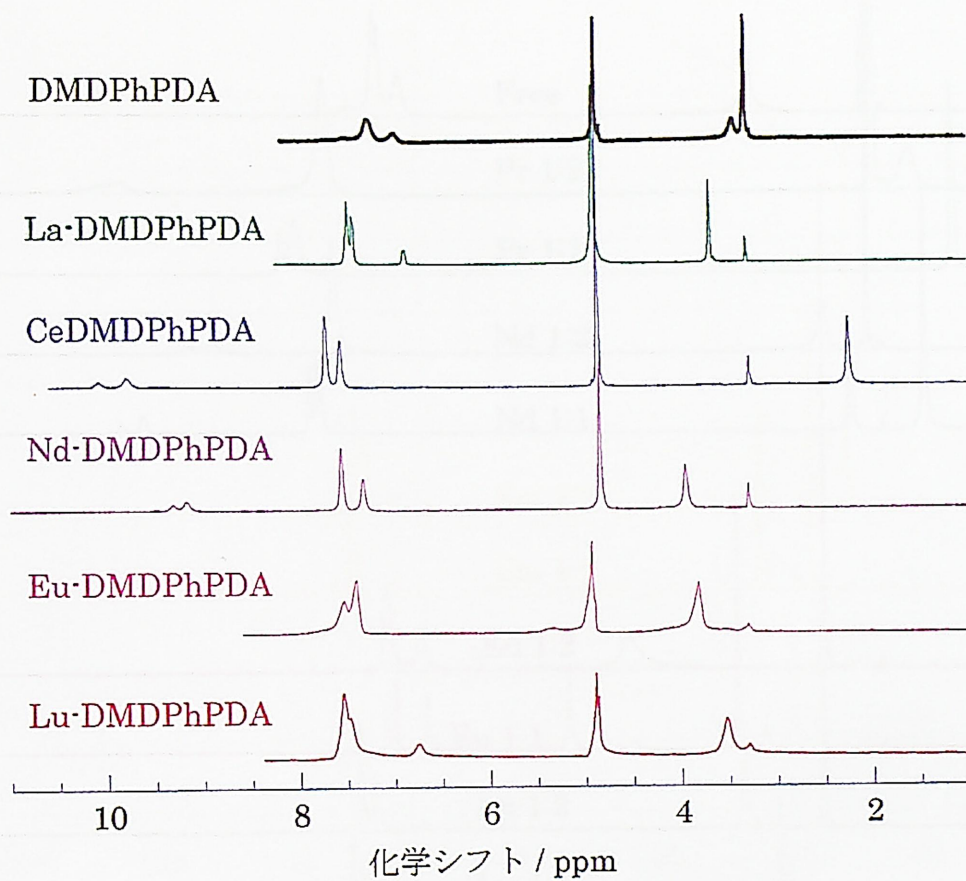


図 3-6b 0.05 M LnCl_3 + 0.1 M DMDPhPDA CD_3OD 溶液の $^1\text{H-NMR}$

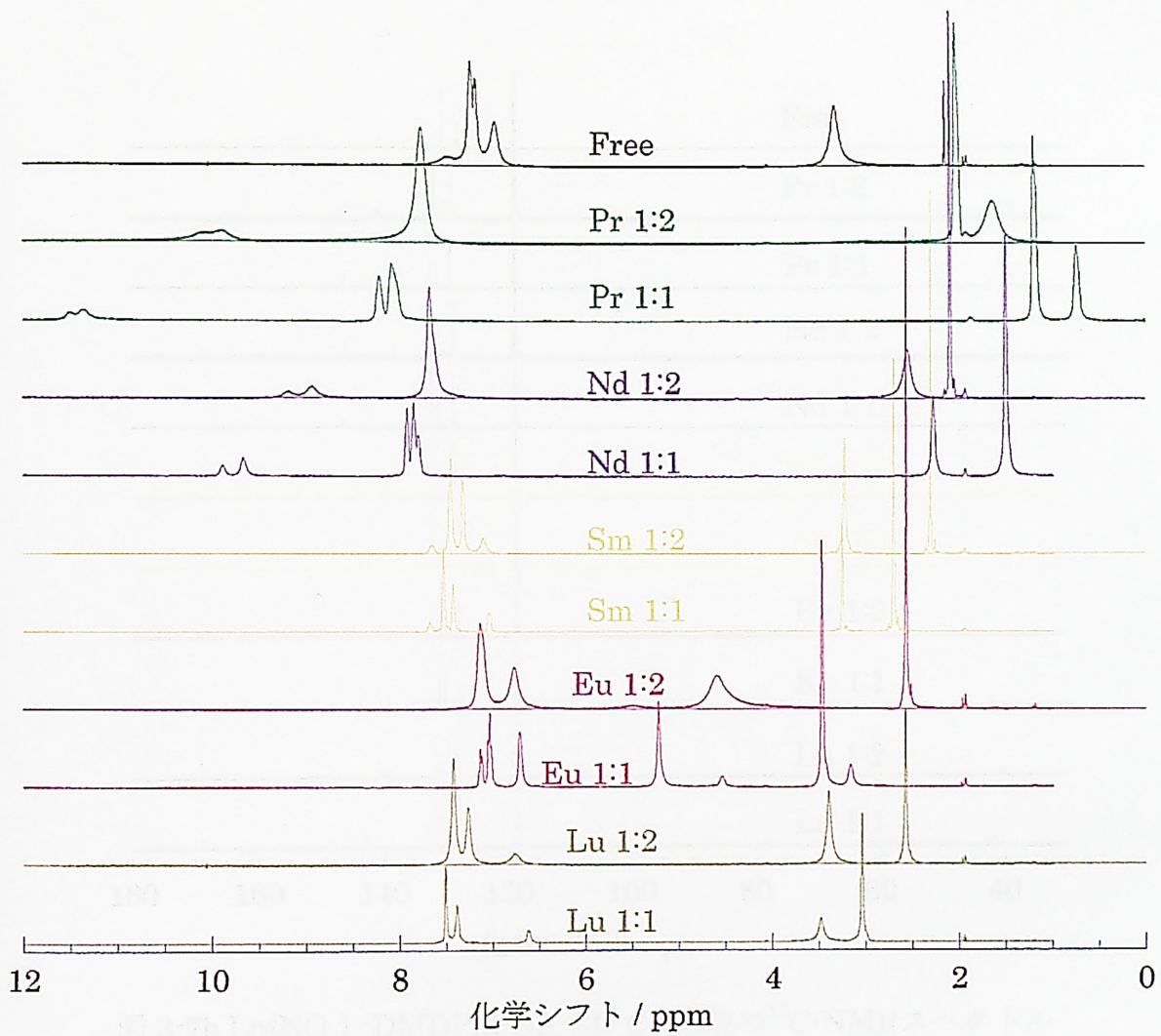


図 3-7a $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{DMDPhPDA} \cdot \text{CD}_3\text{CN}$ 溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

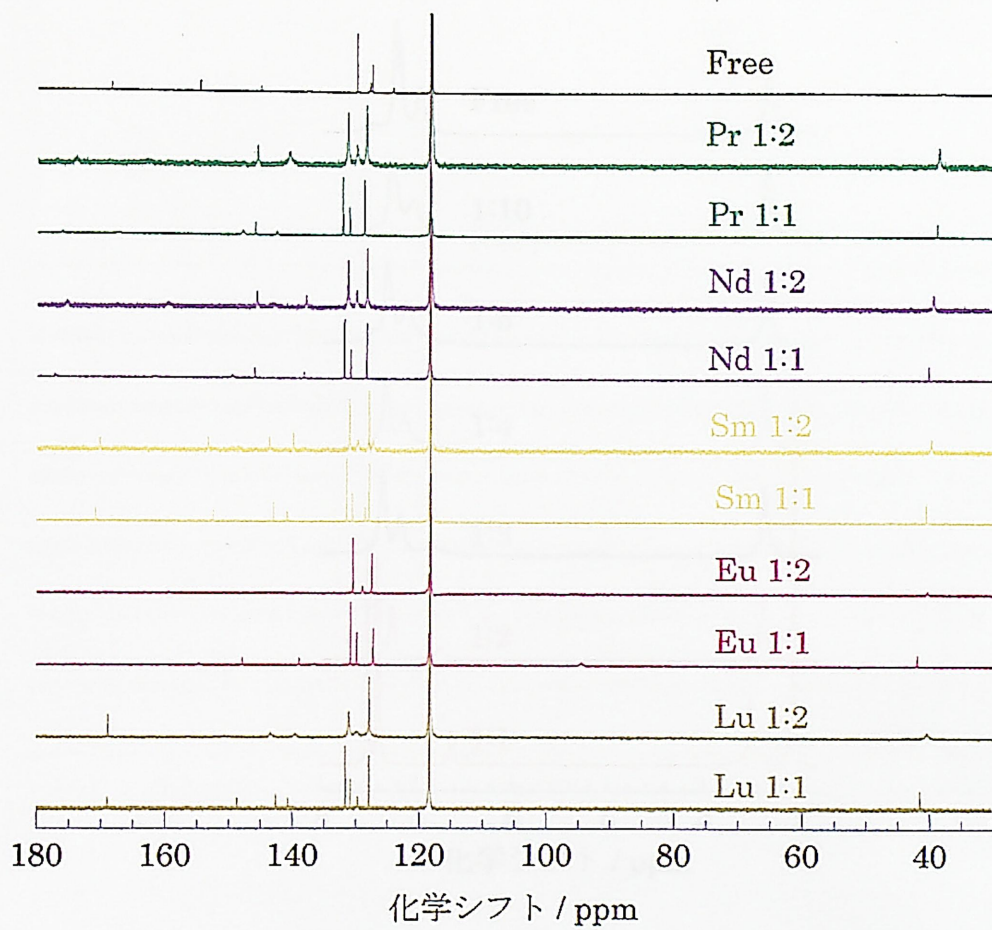


図 3-7b $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ -DMDPhPDA- CD_3CN 溶液の ^{13}C -NMRスペクトル

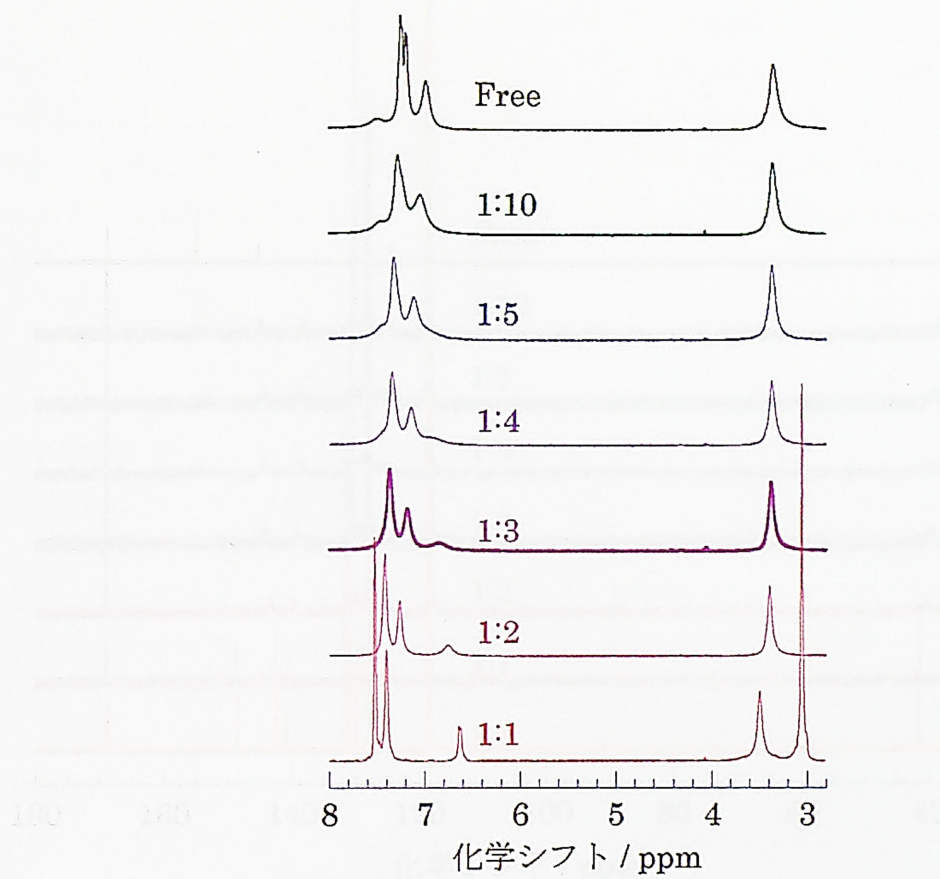


図 3-8a $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{DMDPhPDA} \cdot \text{CD}_3\text{CN}$ 溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

2.45 ppm)にシフトした。また、フェニル基、メチル基のピークは自由配位よりも約 0.14-0.31 ppmほどシフトした。¹³C-NMRにおいて、トリファン環の3,5位、4位、メチル基、フェニル基のメタとパラ位置のピークは自由配位よりもフェニル基のアミド官能基に直結している炭素、トリファン環の3,5位のピークは高磁場側にシフトした。カルボニル炭素、アミド炭素のピークは自由配位よりも約 0.14 ppmほどシフトした。フリーの DMDPhPDA のトリファン環の 2,6 位、3,5 位、4 位のピークは自由配位よりも約 0.14-0.31 ppmほどシフトした。同様に配位部位に直結している炭素、トリファン環の 3,5 位のピークは高磁場側にシフトした。

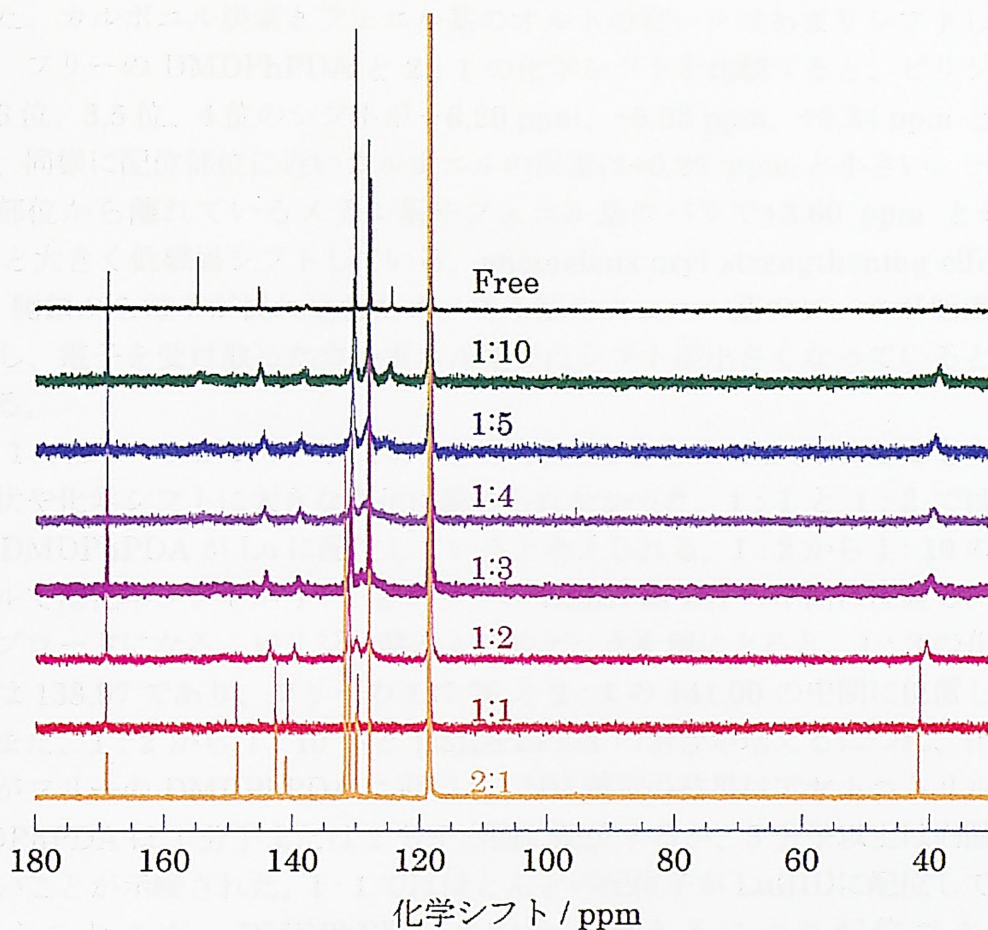


図 3-8b $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ -DMDPhPDA- CD_3CN 溶液の ^{13}C -NMRスペクトル

DMDPhPDAとLu(NO₃)₃のモル比が1:10から1:2まで増加するにつれて、自由配位よりも約0.14-0.31 ppmほどシフトした。同様に配位部位に直結している炭素、トリファン環の3,5位のピークは高磁場側にシフトした。

3-3-4-3 複合体のNMRスペクトル

図3-9は、0.10、0.167、0.25 MのLu(NO₃)₃を含む0.5 M DMDPhPDA溶液と異なる濃度の0.5 M DMDPhPDA溶液を混合した後の0.5 M DMDPhPDA溶液の¹³C-NMRスペクトルを示す。図中のLu : DMDPhPDAは1 : 4.5, 1 : 3, 1 : 2であった。Lu : DMDPhPDAが1 : 4.5での¹³C-NMRスペクトルではトリファン環のピークが高磁場側に、フェニル基のピークが高磁場側にシフトした。この

側へシフトし、フリーにおいて 7.48 ppm であったピークが 1:1 では 6.61 になった。また、フェニル基、メチル基のピークは錯形成により低磁場方向に 0.14-0.41 ppm ほどシフトした。 ^{13}C -NMR において、ピリジン環の 3,5 位、4 位、メチル基、フェニル基のメタとパラのピークは低磁場側へ、フェニル基のアミド窒素に直結している炭素、ピリジン環の 2,6 位のピークは高磁場側にシフトした。カルボニル炭素とフェニル基のオルトのピークはあまりシフトしなかった。フリーの DMDPhPDA と 2:1 の化学シフトを比較すると、ピリジン環の 2,6 位、3,5 位、4 位のシフトが -6.20 ppm、 $+5.58$ ppm、 $+3.24$ ppm と大きい、同様に配位部位に近いカルボニルの炭素は $+0.29$ ppm と小さい。一方、配位部位から離れているメチル基やフェニル基のパラで $+3.66$ ppm と $+3.05$ ppm と大きく低磁場シフトしている。anomalous aryl strengthening effect により側鎖から電子が流れ込むためメチル基やフェニル基のピークが低磁場シフトし、電子を受け取ったカルボニル基ではシフトが小さくなっていると考えられる。

1:1 ではピークがシャープであり、さらに Lu を加えて 2:1 にしてもピークの形状や化学シフトに大きな変化は認められなかった。1:1 と 1:2 ではすべての DMDPhPDA が Lu に配位していると考えられる。1:2 から 1:10 のスペクトルでは化学シフトが 1:1 とフリーの DMDPhPDA の中間に位置し、ピークがブロードになる。ピリジン環の 4 位のピークを例にとると、1:3 の化学シフトは 138.97 であり、フリーの 137.76 と 2:1 の 141.00 の中間に位置している。また、1:2 から 1:10 へと DMDPhPDA の割合が増えるにつれ、化学シフトがフリーの DMDPhPDA に近づく。UV 滴定の結果はアセトニトリル中で DMDPhPDA は 1 分子または 2 分子内圏に配位するが、3 分子以上は内圏に入らないことが示唆された。1:1 ではほとんどの配位子が Lu(III) に配位していると考えられるが、DMDPhPDA の割合が増えるにつれ配位できない DMDPhPDA が増える。この Lu(III) に配位していない DMDPhPDA と配位している DMDPhPDA の間で交換が起こり、かつ、この交換速度が速いために NMR の測定時間では区別することができないため、平均化された位置にブロードなピークがあらわれたと考えられる。

3-3-4-3 抽出錯体の NMR スペクトル

図 3-9a, b に 0.10、0.167、0.25 M の $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ を含む 5 M 硝酸溶液と振とうした後の 0.5 M DMDPhPDA 重水素化クロロホルム溶液の ^1H -NMR と ^{13}C -NMR スペクトルを示す。試料中の Lu : DMDPhPDA は 1:4.5、1:5、1:7 であった。Lu : DMDPhPDA が 1:4.5 での ^1H -NMR スペクトルではピリジン環のピークが高磁場側に、フェニル基のピークが低磁場にシフトした。この

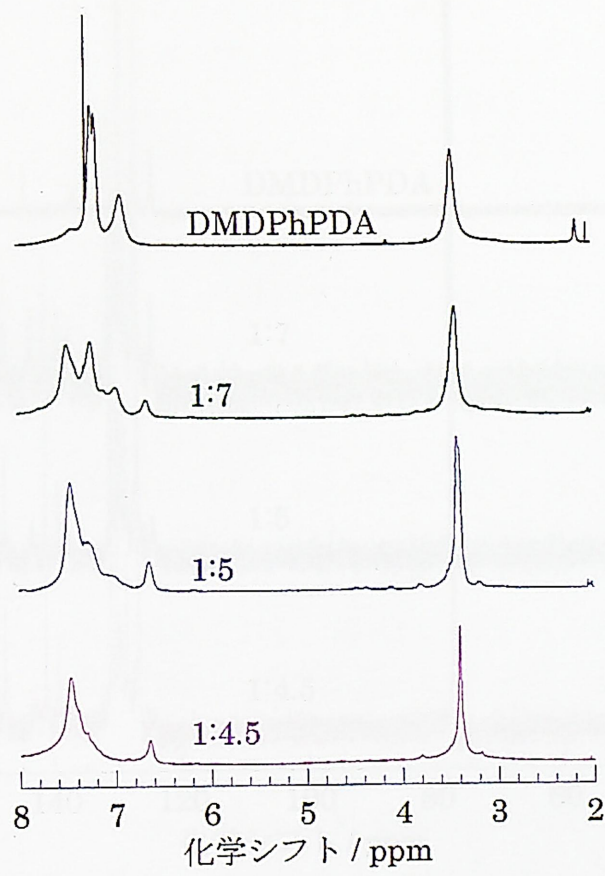


図 3-9a 抽出錯体の¹H-NMRスペクトル
 水相 : 0.1, 0.17, 0.25 M Lu(NO₃)₃ 5 M HNO₃
 有機相 : 0.5 M DMDPhPDA-CDCl₃
 抽出後の有機相を試料とした

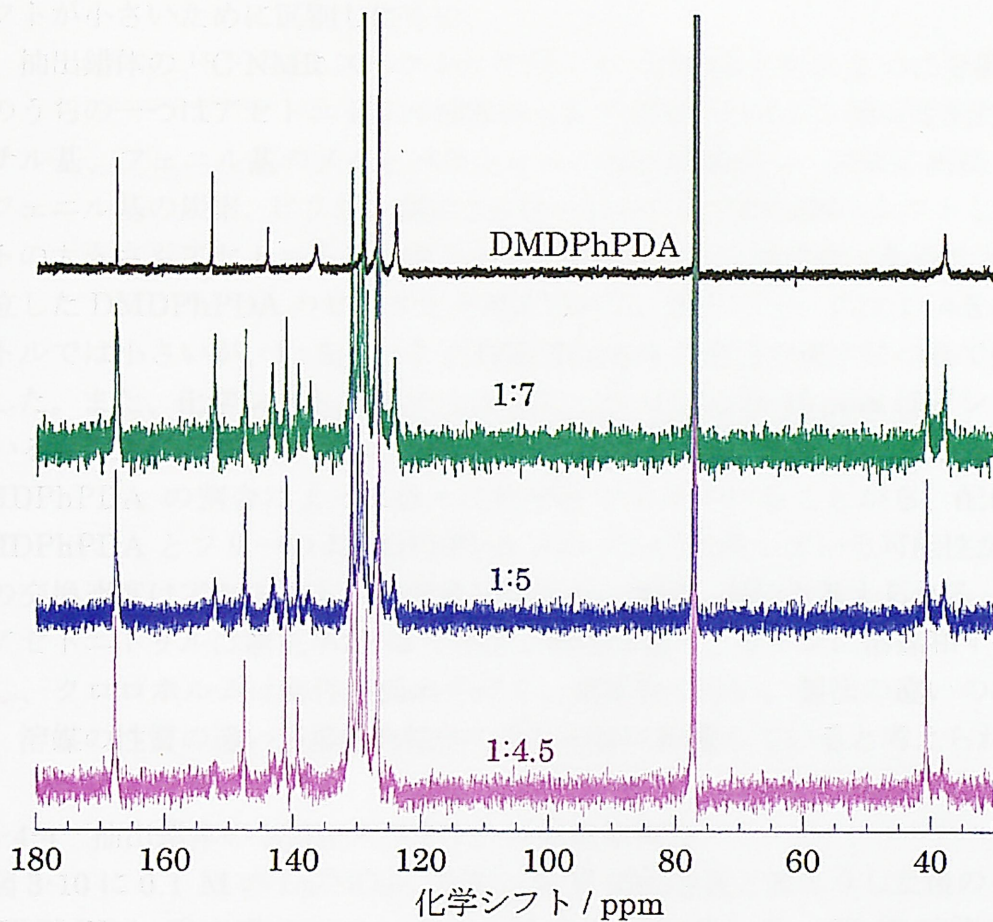


図 3-9b 抽出錯体の ^{13}C -NMRスペクトル
 水相 : 0.1, 0.167, 0.25 M $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, 5 M HNO_3
 有機相 : 0.5 M DMDPhPDA- CDCl_3
 抽出後の有機相を試料とした

シフトしたピークは Lu : DMDPhPDA の比が変わってもシフト位置があまり変わらない。また、DMDPhPDA の割合が高くなるにつれフリーの DMDPhPDA に近いピークが強度を増す。このピークは 1 : 5 のときからはっきりと観測されるが、1 : 4.5 でもピークがブロードで隠れている可能性はある。¹H-NMR ではシフトが小さいために区別しにくい。

抽出錯体の ¹³C-NMR スペクトルでは、ピークがそれぞれ 2 つに分裂した。そのうちの一つはアセトニトリル溶液のときと同様にピリジン環の 3,5 位、4 位、メチル基、フェニル基のメタとパラのピークは低磁場側へ、窒素に直結しているフェニル基の炭素、ピリジン環の 2,6 位のピークは高磁場側にシフトした。シフトの大きさもアセトニトリル中で 1:1 の比率のときと同程度であることから、配位した DMDPhPDA のピークだと考えられる。他方のピークは 1 : 4.5 のスペクトルでは小さいが、1 : 5、1 : 7 と DMDPhPDA の割合が増すにつれて強度が増した。また、化学シフトもフリーのものに近い(±0.2-2.45 ppm ほどシフトしている)。しかし、フリーのピークと比べてブロードであり、僅かではあるが DMDPhPDA の割合によって徐々に化学シフトがずれることから、配位した DMDPhPDA とフリーの DMDPhPDA がわずかに交換している可能性がある。この交換速度はアセトニトリル溶液と異なり、非常に遅いと考えられる。

アセトニトリルは誘電率が 38 であり、極性が高く、イオンに溶媒和するのに対し、クロロホルムは極性が極めて弱く、溶媒和しない。製法の違いのみでなく、溶媒の性質の違いが溶液内錯体の存在状態に影響していると考えられる。

3-3-4-4 抽出錯体の NMR スペクトルの温度依存性

図 3-10 に 0.1 M の Lu(NO₃)₃ を含む 5 M 硝酸溶液と振とうした後の 0.5 M DMDPhPDA 重水素化クロロホルム溶液を 40 °C から -80 °C で測定した ¹³C-NMR スペクトルのカルボニル炭素のピークを示す。この溶液中において Lu : DMDPhPDA は 1 : 7 であることを ICP-MS により確認した。温度の上昇とともに分子の運動が激しくなり、存在状態の異なる DMDPhPDA 間の交換反応が早くなる。このため、温度の上昇とともに 2 つに分裂したピークは徐々に近づき、40 °C で一つのブロードなピークになった。つまり、融合温度は 40 °C である。

また、温度の低下とともに高磁場側のピークが大きくシフトし、2 つのピークははっきりと分かれた。高磁場側のピークの形状は温度の低下に伴い一旦鋭くなるが、-75 °C 以下では再びブロードになった。これは、フリーと配位している DMDPhPDA との間の交換が遅くなるためピークが鋭くなるが、さらに低温では内圏配位と外圏配位の DMDPhPDA の交換が遅くなり、2 つの状態が見えはじめるためにピークがブロードになったと考えられる。この結果は

DMDPhPDA 水相と有機相を振とうして得られた試料を、 ^{13}C -NMR に用いた。この試料は、水相と有機相を振とうして得られた試料を、 ^{13}C -NMR に用いた。この試料は、水相と有機相を振とうして得られた試料を、 ^{13}C -NMR に用いた。

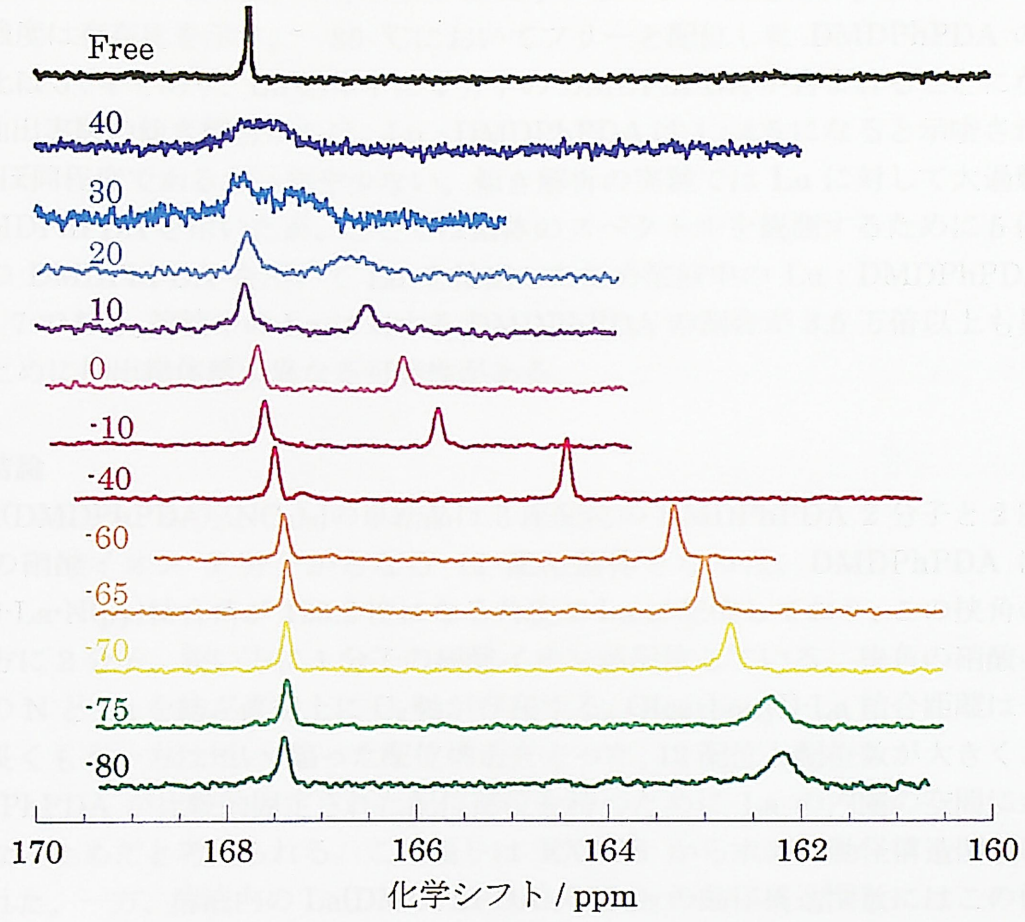


図 3-10 カルボニル炭素の ^{13}C -NMRの化学シフト
 水相 : 0.1 M $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, 5 M HNO_3
 有機相 : 0.5 M DMDPhPDA- CDCl_3
 振とう後の有機相を試料とした

DMDPhPDA が内圏と外圏に配位していることを支持する。

低磁場側のピークは主にフリーの DMDPhPDA に起因すると考えられるが、化学シフトがやや配位した DMDPhPDA の方へずれることから、フリーと配位した DMDPhPDA の間にもいくらか交換がある可能性がある。

これらのスペクトルはプロトンノンデカップリングで測定した。よって、ピーク強度は存在比を示す。-80 °Cにおいてフリーと配位した DMDPhPDA の積分比は 3 : 4 であり、Lu 錯体中に 4 分子の DMDPhPDA が含まれることになる。抽出実験の傾き解析からは、Lu : DMDPhPDA は 1 : 4.5 になると示唆された。ほぼ同程度であるが、やや少ない。傾き解析の実験では Lu に対して大過剰の DMDPhPDA を用いたが、ここでは錯体のスペクトルを観測するために 5 倍程度の DMDPhPDA を用いて Lu を抽出したため溶液中の Lu : DMDPhPDA が 1 : 7 である。溶液中の Ln に対する DMDPhPDA の割合が 3.5 万倍以上も異なるために抽出錯体種が異なる可能性がある。

3-4 結論

[La(DMDPhPDA)₂(NO₃)₃]の単結晶は 3 座配位の DMDPhPDA 2 分子と 2 座配位の硝酸イオン 3 分子からなる 12 配位錯体となった。DMDPhPDA は N(py)-La-N(py)結合角が 129.2 度になる角度で La に配位しており、この挟角の広い方に 2 分子、狭い方に 1 分子の硝酸イオンが配位している。狭角の硝酸イオンの N と La を結ぶ直線上に C₂ 軸が存在する。O(carbonyl)-La 結合距離は一方が長くもう一方は短い、偏った配位構造をとった。12 配位と配位数が大きく、DMDPhPDA が比較的固定された配位部位を持つために La の内圏の空間に余裕がないためだと考えられる。この偏りは EXAFS から求めた動径構造関数にも現れた。一方、溶液内の La(DMDPhPDA)₂(NO₃)₃の動径構造関数にはこの偏りが認められなかった。溶液内では分子の運動が大きく、構造が安定化していると考えられる。また、単結晶で確認される内圏配位の硝酸のピークが溶液内では減衰しており、溶液内では硝酸が外れることが示唆された。

UV 滴定から求めた逐次生成定数から、溶液内の内圏錯体は Ln : DMDPhPDA が 1 : 1 と 1 : 2 の錯体のみが生成し、1 : 3 以上の錯体は生成しないことが示唆された。また、アセトニトリルに溶解した Lu と DMDPhPDA の錯体は、Lu : DMDPhPDA の比が小さいときは内圏錯体しか生成しないが、この比が大きくなると内圏に配位した DMDPhPDA とフリーの DMDPhPDA の交換が起こることが NMR によって確認された。一方、抽出錯体ではフリーと配位した DMDPhPDA の交換は起こりにくく、区別される 2 つのピークが観測された。しかし、外圏に配位した DMDPhPDA とフリーの DMDPhPDA は交換していることが示唆された。

参考文献

- [1] G. Y. S. Chan, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, J. O. Liljenzin, M. Skalberg, L. Spjuth, C. Madic : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 649 (1997).
- [2] E. E. Castellano, R. W. Becker : *Acta Cryst.*, B37, 61 (1981).
- [3] P. Byers, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, N. Isaacs, C. Madic : *Polyhedron*, 13(3) 349 (1994).
- [4] P. B. Iveson, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, C. Madic : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3605 (1999).
- [5] J. G. H. Preez, B. Brecht, J. F. Wet, J. Koorts : *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 10, 935 (1974).
- [6] J. G. H. Preez, B. Brecht : *Inorganica Chim. Acta*, 162, 49 (1989).
- [7] F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. Bunzli, G. Hopfgarter : *Chem. Eur. J.*, 3(10), (1997).
- [8] T. L. Borgne, J. M. Benech, S. Floquet, G. Bernardinelli, C. Aliprandini, P. Bettens, C. Piget : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3856 (2003).
- [9] Y. Bretonniere, M. Mazzanti, J. Pecaut, F. A. Dunand, A. E. Merbach : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 621 (2001).
- [10] F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, J. C. G. Bunzli : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 457 (1999).
- [11] J. C. G. Bunzli, C. Mabillard : *Inorg. Chem.*, 25, 2750 (1986).
- [12] J. C. G. Bunzli, J. M. Pfefferle, B. Ammann, G. Chapuis, F. J. Zuniga : *Helv. Chim. Acta*, 67, 1121 (1984).
- [13] Y. Zhu, W. S. Liu, M. Tan, T. Jiao, G. Tan : *Polyhedron*, 12(8), 939 (1993).
- [14] J. C. G. Bunzli, B. Kiein, D. Wessner, K. J. Schenk, G. Chapuis, G. Bombieri, G. D. Paoli : *Inorganica Chimica Acta*, 54, L43 (1981).
- [15] H. Jing, X. Wang, Z. Hou, S. Chen, D. Li : *Polyhedron*, 13(6/7), 1035 (1994).
- [16] A. Clearfield, R. Gopal, R. W. Olsen : *Inorganic Chem.*, 16(4), 911 (1977).
- [17] R. J. Foster, R. L. Bodner, D. G. Hendricker : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3795 (1972).
- [18] R. J. Foster, D. G. Hendricker : *Inorganica Chimica Acta*, 6-3, 371 (1972).
- [19] J. D. J. Backer-Dirks, J. E. Cooke, A. M. R. Galas, J. S. Ghotra, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse : *J. Chem. Soc. Dalton*, 2191 (1980).
- [20] J. C. G. Bunzli, B. Klein, D. Wessner : *Inorganica Chimica Acta*, 44, L147 (1980).

- [21] M. E. Harman, F. Alan, Hart, M. B. Hursthouse, G. P. Moss, P. R. Raithby : *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 396 (1976).
- [22] F. . Hart, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, A. Moorthouse : *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 549 (1978).
- [23] A. M. Arif, J. D. J. Backer-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse : *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 1665 (1987).
- [24] J. D. J. Backer-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, B. C. Schoop : *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 774 (1979).
- [25] P. L. Jones, A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, E. Psillakis, L. H. Ress, M. D. Ward : *Inorg. Chem.*, 36, 10 (1997).
- [26] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. . McCleverty, M. D. Ward : *Polyhedron*, 15(12), 2023 (1996).
- [27] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach : *Angeq. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24(4), 318 (1985).
- [28] M. G. B. Drew, P. B. Iveson, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, L. Spjuth, P. Y. Cordier, A. Enarsson, C. Hill, C. Madic : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 821 (2000).
- [29] M. Frechette, C. Bensimon : *Inorg. Chem.*, 34, 3520 (1995).
- [30] C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, E. Moret, J. C. G. Bunzli : *Helvetica Chimica Acta*, 75, 1697 (1992).
- [31] S. A. Cotton, O. E. Noy, F. Liesener, P. R. Raithby : *Inorganica Chimica Acta*, 344, 37 (2003).
- [32] L. I. Semenova, A. H. White : *Aust. J. Chem.*, 52, 507 (1999).
- [33] C. J. Kepert, L. Weimin, B. W. Skelton, A. H. White : *Aust. J. Chem.*, 47, 365 (1994).
- [34] L. I. Semenova, A. N. Sobolev, B. W. Skelton, A. H. White : *Aust. J. Chem.*, 52, 519 (1999).
- [35] S. A. Cotton, V. Franckevicius, R. E. How, B. Ahrens, L. L. Ooi, M. F. Mahon, P. R. Raithby, S. J. Teat : *Polyhedron*, 22, 1489 (2003).
- [36] R. G. Pearson : *J. Am. Chem. Soc.*, 85(22), 3533 (1963).
- [37] R. G. Pearson : *J. Chem. Ed.*, 45(9), 581 (1968).
- [38] M. Pons, O. Millet : *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 38, 267 (2001).
- [39] C. K. Johnson, "ORTEP, ORTEP II", Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1965, 1976).

第四章 結論

第四章 結論

第一章で述べたように、本研究の第一の目的は、高レベル放射性廃液(HLW)と同程度の濃度の硝酸溶液からアクチノイド(An(III))を抽出し、かつ軽ランタノイド(Ln(III))の抽出を抑えられる新規抽出剤の開発である。そこで、第二章において、7種類のピリジンジアミドと1種類のイソフタルアミド、3-アミノブチルペンタンジアミドを合成あるいは購入し、4 M 硝酸溶液からの Am(III)と Ln(III)の分配比を求め、抽出特性について考察した。これらの中で、*N,N*'-dimethyl-*N,N*'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA)は Am(III)に対して高い分配比を示し、かつ、軽 Ln(III)との分離係数も 4.6-13 と高濃度硝酸溶液から得られている分離係数としては高い値を示した。また、DMDPhPDA によって有機相に抽出された Am(III)や Ln(III)は希硝酸によって容易に逆抽出できた。さらに、DMDPhPDA による軽 Ln(III)の分配比は水相の合計 Ln(III)濃度を 4×10^{-5} M から HLW に含まれる 10 倍の濃度まで変えてもほとんど変化せず、実用的な濃度での使用が可能であることが分かった。

第二の目的は DMDPhPDA による Am(III)と Ln(III)の抽出機構を明らかにすることである。第二章では溶媒抽出法から抽出機構を考察した。

Am(III)や Ln(III)の分配比は硝酸濃度の増加とともに増加する。このとき、Ln(III)の分配比の硝酸活量依存性は硝酸濃度 1 - 3 M と 3 - 7 M で傾きが異なり、硝酸濃度 1 - 3 M では抽出錯体はすべての Ln(III)で 3 分子の硝酸イオンを含むが、硝酸濃度 3 M 以上では軽 Ln(III)では 3 分子、重 Ln(III)では 4 - 6 分子の硝酸イオンを持つことが示唆された。Ln(III)の電荷の中和には 3 分子の硝酸イオンが必要とされるが、重 Ln(III)では 1 - 3 分子の過剰な硝酸イオンが含まれることになる。有機相では電荷が中和されるべきであることから、硝酸イオンというよりは分子性の硝酸として重 Ln(III)錯体に含まれていると推定された。そこで、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸+硝酸リチウムを水相として抽出実験を行い、硝酸系では硝酸イオンとともに水素イオンも抽出されていることを確認した。

3 M 硝酸からの抽出錯体に含まれる DMDPhPDA は 4 - 5.5 分子、硝酸濃度 4、5 M からでは 3 - 4.5 分子であった。硝酸濃度 0.1 M では内圏に硝酸イオンが存在しないが 3 M 以上の水溶液中では硝酸イオンが Ln イオンの内圏に配位している可能性があり、4、5 M 硝酸溶液からの抽出では硝酸イオンによって DMDPhPDA の内圏配位は幾らか阻害されると考えられる。また、硝酸濃度の高いところでは抽出錯体に硝酸分子が含まれるため、DMDPhPDA 分子の数が減少すると考えられる。このように内圏配位の DMDPhPDA の数が減少するた

め、DMDPhPDA の窒素ドナーによる Am(III)と Ln(III)の識別がなされにくくなり、硝酸濃度の増加とともに Am(III)と Ln(III)の分離係数は減少したと考えられる。

抽出錯体に含まれる硝酸分子の数も DMDPhPDA 分子の数も、重 Ln で多いことが明らかになった。ランタノイド収縮により Ln(III)のイオン半径は La(III)から Lu(III)で減少するため、内圏の立体的空間は重 Ln(III)で減少する。一方、電荷密度は重 Ln(III)で増加し、静電的な相互作用は外圏にまで影響することから、特に重 Ln(III)では内圏錯体に加え外圏錯体を生成することが示唆された。

また、水相として硝酸、塩酸、過塩素酸、チオシアン酸アンモニウムを用い、対イオンによる分配比や分離係数の変化について考察した。Am(III)や Ln(III)の分配比は過塩素酸>チオシアン酸アンモニウム>硝酸>塩酸の順に小さくなり、抽出にはこれらの金属イオンと対イオンの錯形成よりも対イオンの有機相への移行ギブズエネルギーに支配されることが明らかになった。また、チオシアン酸アンモニウム系での分離係数は、硝酸系のものよりもやや大きいとその差は小さい。チオシアン酸イオンはソフトな対イオンであり、これが直接 Am(III)や Ln(III)に配位する系では分離係数が大きくなることが報告されている。しかし、DMDPhPDA では差が小さく、チオシアン酸イオンは直接 Am(III)に配位せず、イオン対として錯体中に存在すると考えられる。また、チオシアン酸アンモニウム系では硝酸系と異なり、抽出錯体中の DMDPhPDA 分子の数は軽 Ln の 3.5 から重 Ln の 2.5 へとイオン半径の減少とともに減少する。約 3 分子の DMDPhPDA が内圏配位していると考えられ、硝酸系と比べて内圏配位の DMDPhPDA の数が多くなり、対イオンは外圏に存在すると推定した。このように、対イオンは分配比や抽出錯体の構造は大きく変えらる。

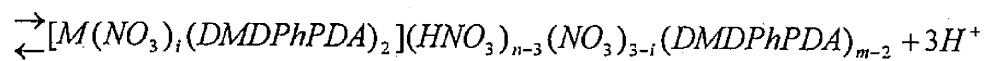
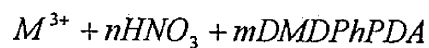
第三章では、分光法により抽出機構を考察した。

$[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ の単結晶構造は 2 座配位の硝酸イオン 3 分子と 3 座配位の DMDPhPDA 2 分子が内圏に配位した 12 配位錯体である。DMDPhPDA は 2 つの La-O(カルボニル)の結合距離は長さが 0.141 Å も異なる、非対称な配位構造をしている。しかし、単相の有機溶媒中では硝酸イオンがいくつか内圏から外れることで配位圏の空間に余裕ができ、このひずみが解消されることが EXAFS の結果から明らかになった。溶液中の La(III)の配位数は 9 であるといわれており、 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDPhPDA})_2]$ も溶液中では 9 配位になると考えられる。

また、UV 滴定から得られた内圏錯体の逐次生成度定数と Lu-DMDPhPDA 錯体のアセトニトリル溶液の NMR スペクトルは、Ln(III) : DMDPhPDA は 1 : 1 あるいは 1 : 2 錯体のみが生成し第三の DMDPhPDA 分子が内圏に存在しない

ことを示した。さらに、抽出錯体の低温での NMR スペクトルから内圏と外圏の DMDPhPDA の存在が示唆された。この結果により、抽出実験から予想された外圏錯体の生成が裏付けられた。

第二章と第三章の結果から、Am(III)や Ln(III)と DMDPhPDA の抽出機構は次のように考察された。



M : Am(III), Ln(III) n=3-6, m=3-5.5

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、始終変わらぬご指導とご鞭撻をいただきました、日本原子力研究所 物質科学研究部 館盛勝一部長（旧）と吉田善行部長、同 抽出分離化学研究グループの木村貴海グループリーダー、矢板毅副主任研究員に心より深く感謝いたします。

種々のご指導を賜りました、静岡大学大学院 理学部附属放射化学研究施設の奥野健二教授に心より感謝申し上げます。また、放射化学研究施設の菅沼英夫教授、吉岡闊江助教授、矢永誠人助教授にも諸々のご指導を頂きました。

配位子の合成と単結晶 X 線回折による構造解析に多大なるご指導とご協力を賜りました、茨城大学 理学部 仲野義晴教授に深く感謝いたします。

EXAFS スペクトルの測定に際し、多大なるご協力を賜りました、スプリング 8 サービス 本橋治彦氏、日本原子力研究所 放射光科学研究センター 利用系開発グループ 塩飽秀啓研究員、物質科学研究部 アクチノイド科学研究グループ 岡本芳浩副主任研究員に深く感謝いたします。

実験の遂行にあたり、抽出分離化学研究グループの皆様には多大なるご協力を賜りました。鈴木伸一研究員には ICP-MS や元素分析装置、NMR、ゲルマニウム半導体検出器などの装置の使用などにあたり多大なるご協力を賜りました。成田弘一博士研究員(当時)には抽出実験や EXAFS の測定と解析に際し貴重な助言を頂きました。渡邊雅之研究員、山岸功副主任研究員、有阪真研究員には中和滴定装置や UV 測定装置、ゲルマニウム半導体検出器の使用や放射性核種の取扱などに際し、貴重な教訓等頂きました。須郷由美研究員には GC-MS や ICP-AES の使用に際し、ご協力いただきました。鈴木英也氏には ICP-MS の使用に際し、ご協力を頂きました。長縄弘親副主任研究員、平田勝副主任研究員には有意義なご指摘を頂きました。

最後に本研究に際し、ご助言ご協力を頂きました静岡大学理学部化学科の諸先生、諸先輩と日本原子力研究所の諸氏に心よりお礼申し上げます。

別添 単結晶 X線回折
シッフファイル

X-ray Structure Report

Sat Jul 13 2002

Experimental

Data Collection

A colorless prismatic crystal of $C_{42}H_{38}N_9O_{13}La$ having approximate dimensions of 0.50 x 0.37 x 0.33 mm was mounted on a glass fiber. All measurements were made on a Rigaku AFC7R diffractometer with graphite monochromated Mo-K α radiation and a rotating anode generator.

Cell constants and an orientation matrix for data collection, obtained from a least-squares refinement using the setting angles of 25 carefully centered reflections in the range $39.42 < 2\theta < 40.00^\circ$ corresponded to a primitive tetragonal cell (laue class: 4/mmm) with dimensions:

$$a = 15.340(3) \text{ \AA}$$

$$c = 19.035(3) \text{ \AA}$$

$$V = 4479(1) \text{ \AA}^3$$

For $Z = 4$ and F.W. = 1015.72, the calculated density is 1.51 g/cm³. Based on the systematic absences of:

$$h00: h \neq 2n$$

$$00l: l \neq 4n$$

and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

$$P4_12_12 \text{ (#92)}$$

The data were collected at a temperature of $23 \pm 1^\circ\text{C}$ using the ω - 2θ scan technique to a maximum 2θ value of 60.0° . Omega scans of several intense reflections, made prior to data collection, had an average width at half-height of 0.21° with a take-off angle of 6.0° . Scans of $(1.10 + 0.30 \tan \theta)^\circ$ were made at a speed of $16.0^\circ/\text{min}$ (in omega). The weak reflections ($I < 10.0\sigma(I)$) were rescanned (maximum of 5 scans) and the counts were accumulated to ensure good counting statistics. Stationary background counts were recorded on each side of the reflection. The ratio of peak counting time to background counting time was 2:1. The diameter of the incident beam collimator was 6.0 mm and the crystal to detector distance was 235 mm. The computer-controlled slits were set to 9.0 mm (horizontal) and 13.0 mm (vertical).

Data Reduction

Of the 3766 reflections which were collected, 3736 were unique ($R_{int} = 0.032$). The intensities of three representative reflection were measured after every 150 reflections. Over the course of data collection, the standards increased by 0.3%. A linear correction factor was applied to the data to account for this phenomenon.

The linear absorption coefficient, μ , for Mo-K α radiation is 10.2 cm^{-1} . An empirical absorption correction based on azimuthal scans of several reflections was applied which resulted in transmission factors ranging from 0.97 to 1.00.

Structure Solution and Refinement

The structure was solved by direct methods¹ and expanded using Fourier techniques². The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included but not refined. The final cycle of full-matrix least-squares refinement³ was based on 3215 observed reflections ($I > 2.00\sigma(I)$) and 297 variable parameters and converged (largest parameter shift was 1.53 times its esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R = \Sigma(Fo^2 - Fc^2)/\Sigma Fo^2 = 0.047$$

$$R_w = \sqrt{\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2 / \Sigma w(Fo^2)^2} = 0.104$$

$$R1 = \Sigma ||Fo| - |Fc|| / \Sigma |Fo| = 0.035 \quad \text{for } I > 2.0\sigma(I) \text{ data}$$

The standard deviation of an observation of unit weight⁴ was 1.49. The weighting scheme was based on counting statistics and included a factor ($p = 0.050$) to downweight the intense reflections. Plots of $\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2$ versus Fo^2 , reflection order in data collection, $\sin \theta/\lambda$ and various classes of indices showed no unusual trends. The maximum and minimum peaks on the final difference Fourier map corresponded to 0.97 and $-0.65 e^-/\text{\AA}^3$, respectively.

Neutral atom scattering factors were taken from Cromer and Waber⁵. Anomalous dispersion effects were included in Fcalc⁶; the values for $\Delta f'$ and $\Delta f''$ were those of Creagh and McAuley⁷. The values for the mass attenuation coefficients are those of Creagh and Hubbel⁸. All calculations were performed using the teXsan⁹ crystallographic software package of Molecular Structure Corporation.

References

(1) SIR92: Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, M., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Polidori, G., (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 435.

(2) DIRDIF94: Beurskens, P.T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W.P., de Gelder, R., Israel, R. and Smits, J.M.M. (1994). The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.

(3) Least-Squares:

Function minimized: $\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2$

where $w = \frac{1}{\sigma^2(Fo^2)} = [\sigma_c^2(Fo^2) + (p(\text{Max}(Fo^2, 0) + 2Fc^2)/3)^2]^{-1}$

$\sigma_c(Fo^2) = \text{e.s.d. based on counting statistics}$

$p = \text{p-factor}$

(4) Standard deviation of an observation of unit weight:

$$\sqrt{\Sigma w(|Fo| - |Fc|)^2 / (No - Nv)}$$

where: No = number of observations

Nv = number of variables

(5) Cromer, D. T. & Waber, J. T.; "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, Table 2.2 A (1974).

(6) Ibers, J. A. & Hamilton, W. C.; Acta Crystallogr., 17, 781 (1964).

(7) Creagh, D. C. & McAuley, W.J. ; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, pages 219-222 (1992).

(8) Creagh, D. C. & Hubbell, J.H.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.4.3, pages 200-206 (1992).

(9) teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1999).

EXPERIMENTAL DETAILS

A. Crystal Data

Empirical Formula	C ₄₂ H ₃₈ N ₉ O ₁₃ La
Formula Weight	1015.72
Crystal Color, Habit	colorless, prismatic
Crystal Dimensions	0.50 X 0.37 X 0.33 mm
Crystal System	tetragonal
Lattice Type	Primitive
No. of Reflections Used for Unit Cell Determination (2 θ range)	25 (39.4 - 40.0°)
Omega Scan Peak Width at Half-height	0.21°
Lattice Parameters	a = 15.340(3) Å c = 19.035(3) Å V = 4479(1) Å ³
Space Group	P4 ₁ 2 ₁ 2 (#92)
Z value	4
D _{calc}	1.506 g/cm ³
F ₀₀₀	2056.00
μ (MoK α)	10.23 cm ⁻¹

B. Intensity Measurements

Diffractometer	Rigaku AFC7R (rotating anode)
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å) graphite monochromated
Attenuator	Zr foil (factor = 8.72)
Temperature	23.0 °C

Collimator Size	6.0 mm
Take-off Angle	6.0°
Detector Aperture	9.0 mm horizontal 13.0 mm vertical
Crystal to Detector Distance	235 mm
Scan Type	ω - 2θ
Scan Rate	16.0°/min (in ω) (up to 5 scans)
Scan Width	$(1.10 + 0.30 \tan \theta)^\circ$
$2\theta_{max}$	60.0°
No. of Reflections Measured	Total: 3766 Unique: 3736 ($R_{int} = 0.032$)
Corrections	Lorentz-polarization Absorption (trans. factors: 0.9712 - 0.9992) Decay (0.33% increase)

C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2)}$
p-factor	0.0500
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations ($I > 2.00\sigma(I)$)	3215
No. Variables	297
Reflection/Parameter Ratio	10.82
Residuals: R; R _w	0.047 ; 0.104
Residuals: R ₁	0.035
No. of Reflections to calc R ₁	3215

Goodness of Fit Indicator	1.49
Max Shift/Error in Final Cycle	1.531
Maximum peak in Final Diff. Map	$0.97 e^{-}/\text{\AA}^3$
Minimum peak in Final Diff. Map	$-0.65 e^{-}/\text{\AA}^3$

Table 1. Atomic coordinates, B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
La	0.006245(8)	0.0062	0.5000	2.450(2)	0.5000
O(1)	0.1063(1)	-0.1158(1)	0.5680(1)	3.59(4)	1.0000
O(2)	-0.0003(1)	-0.0115(1)	0.3640(1)	3.41(4)	1.0000
O(3)	0.1689(1)	-0.0010(1)	0.4556(1)	3.46(4)	1.0000
O(4)	0.1533(1)	0.0651(2)	0.5548(1)	3.50(4)	1.0000
O(5)	0.2785(2)	0.0647(2)	0.5029(2)	5.84(6)	1.0000
O(6)	-0.0850(2)	-0.1359(2)	0.5492(1)	3.84(5)	1.0000
O(7)	-0.1960(2)	-0.1960	0.5000	12.13(5)	0.5000
N(1)	-0.1406(2)	-0.1406	0.5000	4.01(4)	0.5000
N(2)	0.2017(2)	0.0433(2)	0.5045(1)	3.42(5)	1.0000
N(3)	0.1326(2)	-0.2585(2)	0.5903(1)	3.72(5)	1.0000
N(4)	0.0530(2)	-0.1505(2)	0.4369(1)	2.82(4)	1.0000
N(5)	-0.0721(2)	-0.1030(2)	0.2904(1)	3.52(5)	1.0000
C(1)	0.1634(3)	-0.2392(3)	0.6621(2)	5.23(9)	1.0000
C(2)	0.1078(2)	-0.3457(2)	0.5742(2)	4.00(6)	1.0000
C(3)	0.1663(3)	-0.4140(2)	0.5820(2)	4.75(8)	1.0000
C(4)	0.1424(4)	-0.4964(2)	0.5646(3)	6.5(1)	1.0000
C(5)	0.0594(4)	-0.5128(3)	0.5392(4)	8.8(1)	1.0000
C(6)	0.0009(3)	-0.4453(3)	0.5316(4)	8.9(1)	1.0000
C(7)	0.0237(3)	-0.3621(3)	0.5512(3)	6.07(9)	1.0000
C(8)	0.1123(2)	-0.1910(2)	0.5473(2)	3.07(5)	1.0000
C(9)	0.1041(2)	-0.2087(2)	0.4696(1)	2.99(5)	1.0000
C(10)	0.1513(2)	-0.2706(2)	0.4340(2)	4.04(6)	1.0000
C(11)	0.1461(2)	-0.2742(2)	0.3618(2)	4.53(7)	1.0000

Table 1. Atomic coordinates, B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C(12)	0.0902(2)	-0.2171(2)	0.3273(2)	4.12(7)	1.0000
C(13)	0.0453(2)	-0.1565(2)	0.3672(1)	3.20(5)	1.0000
C(14)	-0.0108(2)	-0.0849(2)	0.3387(1)	3.03(5)	1.0000
C(15)	-0.1303(2)	-0.0345(3)	0.2678(2)	4.60(8)	1.0000
C(16)	-0.0930(2)	-0.1900(2)	0.2678(2)	3.57(6)	1.0000
C(17)	-0.0836(3)	-0.2117(3)	0.1980(2)	5.15(8)	1.0000
C(18)	-0.1064(4)	-0.2941(3)	0.1768(2)	6.2(1)	1.0000
C(19)	-0.1370(3)	-0.3537(3)	0.2223(2)	5.68(9)	1.0000
C(20)	-0.1485(3)	-0.3316(3)	0.2922(2)	5.23(8)	1.0000
C(21)	-0.1263(2)	-0.2484(2)	0.3158(2)	4.14(7)	1.0000
H(1)	0.2152	-0.2051	0.6624	6.3919	1.0000
H(2)	0.1194	-0.2070	0.6886	6.3919	1.0000
H(3)	0.1746	-0.2918	0.6886	6.3919	1.0000
H(4)	0.2251	-0.4009	0.5995	5.5396	1.0000
H(5)	0.1816	-0.5444	0.5691	7.4798	1.0000
H(6)	0.0427	-0.5708	0.5264	9.6958	1.0000
H(7)	-0.0570	-0.4555	0.5129	9.2290	1.0000
H(8)	-0.0178	-0.3158	0.5494	6.6409	1.0000
H(9)	0.1871	-0.3113	0.4587	4.7309	1.0000
H(10)	0.1822	-0.3132	0.3350	5.2690	1.0000
H(11)	0.0834	-0.2204	0.2772	4.7155	1.0000
H(12)	-0.1635	-0.0125	0.3059	5.2710	1.0000
H(13)	-0.0987	0.0119	0.2465	5.2710	1.0000
H(14)	-0.1707	-0.0571	0.2331	5.2710	1.0000

Table 1. Atomic coordinates, B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
H(15)	-0.0639	-0.1676	0.1646	6.2942	1.0000
H(16)	-0.1021	-0.3087	0.1270	6.9899	1.0000
H(17)	-0.1519	-0.4126	0.2072	6.7529	1.0000
H(18)	-0.1736	-0.3727	0.3254	6.1093	1.0000
H(19)	-0.1355	-0.2328	0.3637	4.8380	1.0000
O(1*)	-0.1158(1)	0.1063(1)	0.4320(1)	3.59(4)	1.0000
O(2*)	-0.0115(1)	-0.0003(1)	0.6360(1)	3.41(4)	1.0000
O(3*)	-0.0010(1)	0.1689(1)	0.5444(1)	3.46(4)	1.0000
O(4*)	0.0651(1)	0.1533(2)	0.4452(1)	3.50(4)	1.0000
O(6*)	-0.1359(2)	-0.0850(2)	0.4508(1)	3.84(5)	1.0000
N(4*)	-0.1505(2)	0.0530(2)	0.5631(1)	2.82(4)	1.0000
C(8*)	-0.1910(2)	0.1123(2)	0.4527(2)	3.07(5)	1.0000
C(14*)	-0.0849(2)	-0.0108(2)	0.6613(1)	3.03(5)	1.0000
N(2*)	0.0433(2)	0.2017(2)	0.4955(1)	3.42(5)	1.0000
C(9*)	-0.2087(2)	0.1041(2)	0.5304(1)	2.99(5)	1.0000
C(13*)	-0.1565(2)	0.0453(2)	0.6328(1)	3.20(5)	1.0000
N(3*)	-0.2585(2)	0.1326(2)	0.4097(1)	3.72(5)	1.0000
N(5*)	-0.1030(2)	-0.0721(2)	0.7096(1)	3.52(5)	1.0000
O(5*)	0.0647(2)	0.2785(2)	0.4971(2)	5.84(6)	1.0000
C(10*)	-0.2706(2)	0.1513(2)	0.5660(2)	4.04(6)	1.0000
C(12*)	-0.2171(2)	0.0902(2)	0.6727(2)	4.12(7)	1.0000
C(1*)	-0.2392(3)	0.1634(3)	0.3379(2)	5.23(9)	1.0000
C(2*)	-0.3457(2)	0.1078(2)	0.4258(2)	4.00(6)	1.0000
C(15*)	-0.0345(2)	-0.1303(3)	0.7322(2)	4.60(8)	1.0000

Table 1. Atomic coordinates, B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C(16*)	-0.1900(2)	-0.0930(2)	0.7322(2)	3.57(6)	1.0000
C(11*)	-0.2742(2)	0.1461(2)	0.6382(2)	4.53(7)	1.0000
H(9*)	-0.3113	0.1871	0.5413	4.7309	1.0000
H(11*)	-0.2204	0.0834	0.7228	4.7155	1.0000
H(1*)	-0.2051	0.2152	0.3376	6.3919	1.0000
H(2*)	-0.2070	0.1194	0.3114	6.3919	1.0000
H(3*)	-0.2918	0.1746	0.3114	6.3919	1.0000
C(3*)	-0.4140(3)	0.1663(2)	0.4180(2)	4.75(8)	1.0000
C(7*)	-0.3621(3)	0.0237(3)	0.4488(3)	6.07(9)	1.0000
H(12*)	-0.0125	-0.1635	0.6941	5.2710	1.0000
H(13*)	0.0119	-0.0987	0.7535	5.2710	1.0000
H(14*)	-0.0571	-0.1707	0.7669	5.2710	1.0000
C(17*)	-0.2117(3)	-0.0836(3)	0.8020(2)	5.15(8)	1.0000
C(21*)	-0.2484(2)	-0.1263(2)	0.6842(2)	4.14(7)	1.0000
H(10*)	-0.3132	0.1822	0.6650	5.2690	1.0000
C(4*)	-0.4964(4)	0.1424(2)	0.4354(3)	6.5(1)	1.0000
H(4*)	-0.4009	0.2251	0.4005	5.5396	1.0000
C(6*)	-0.4453(3)	0.0009(3)	0.4684(4)	8.9(1)	1.0000
H(8*)	-0.3158	-0.0178	0.4506	6.6409	1.0000
C(18*)	-0.2941(4)	-0.1064(3)	0.8232(2)	6.2(1)	1.0000
H(15*)	-0.1676	-0.0639	0.8354	6.2942	1.0000
C(20*)	-0.3316(3)	-0.1485(3)	0.7078(2)	5.23(8)	1.0000
H(19*)	-0.2328	-0.1355	0.6363	4.8380	1.0000
C(5*)	-0.5128(4)	0.0594(3)	0.4608(4)	8.8(1)	1.0000

Table 1. Atomic coordinates, B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
H(5*)	-0.5444	0.1816	0.4309	7.4798	1.0000
H(7*)	-0.4555	-0.0570	0.4871	9.2290	1.0000
C(19*)	-0.3537(3)	-0.1370(3)	0.7777(2)	5.68(9)	1.0000
H(16*)	-0.3087	-0.1021	0.8730	6.9899	1.0000
H(18*)	-0.3727	-0.1736	0.6746	6.1093	1.0000
H(6*)	-0.5708	0.0427	0.4736	9.6958	1.0000
H(17*)	-0.4126	-0.1519	0.7928	6.7529	1.0000

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^* \cos \gamma + 2U_{13}aa^*cc^* \cos \beta + 2U_{23}bb^*cc^* \cos \alpha)$$

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
La	0.03110(5)	0.0311	0.03088(9)	-0.00241(7)	0.0002	-0.00020(4)
O(1)	0.054(1)	0.0370(10)	0.045(1)	0.0039(9)	-0.0086(9)	-0.0004(8)
O(2)	0.049(1)	0.0415(9)	0.039(1)	-0.0045(7)	-0.0010(7)	0.0014(7)
O(3)	0.0374(9)	0.051(1)	0.0431(10)	-0.0023(9)	0.0010(8)	-0.0076(9)
O(4)	0.041(1)	0.047(1)	0.044(1)	-0.0028(9)	-0.0024(9)	-0.0064(10)
O(5)	0.033(1)	0.102(2)	0.087(2)	-0.015(1)	-0.004(1)	-0.016(2)
O(6)	0.055(1)	0.053(1)	0.039(1)	-0.002(1)	-0.0060(10)	-0.0004(10)
O(7)	0.191(2)	0.1913	0.078(3)	-0.173(2)	-0.0614	0.061(3)
N(1)	0.059(1)	0.0586	0.035(2)	0.009(2)	-0.0005	0.000(1)
N(2)	0.036(1)	0.050(1)	0.044(1)	-0.0050(10)	-0.0041(10)	0.000(1)
N(3)	0.056(2)	0.040(1)	0.045(1)	0.009(1)	-0.006(1)	0.006(1)
N(4)	0.035(1)	0.037(1)	0.0353(10)	-0.0001(9)	-0.0038(9)	-0.0039(9)
N(5)	0.048(1)	0.047(1)	0.039(1)	-0.004(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
C(1)	0.079(3)	0.071(2)	0.048(2)	0.014(2)	-0.014(2)	0.001(2)
C(2)	0.059(2)	0.039(1)	0.054(2)	0.004(1)	0.007(1)	0.008(1)
C(3)	0.073(2)	0.049(2)	0.059(2)	0.020(1)	0.010(2)	0.015(2)
C(4)	0.117(3)	0.040(2)	0.091(3)	0.024(2)	0.018(3)	0.016(2)
C(5)	0.127(4)	0.040(2)	0.168(5)	-0.010(2)	-0.012(4)	-0.009(3)
C(6)	0.082(3)	0.057(2)	0.200(6)	-0.029(2)	-0.013(4)	-0.005(3)
C(7)	0.057(2)	0.049(2)	0.125(4)	-0.005(2)	0.000(2)	0.012(2)
C(8)	0.038(1)	0.037(1)	0.042(1)	0.001(1)	-0.006(1)	0.002(1)
C(9)	0.038(1)	0.034(1)	0.042(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C(10)	0.048(2)	0.047(2)	0.058(1)	0.013(1)	0.002(2)	-0.006(1)
C(11)	0.051(2)	0.060(2)	0.061(2)	0.012(2)	0.008(2)	-0.016(2)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(12)	0.051(2)	0.063(2)	0.043(2)	0.004(1)	0.008(1)	-0.015(1)
C(13)	0.041(1)	0.042(1)	0.038(1)	-0.006(1)	0.001(1)	-0.004(1)
C(14)	0.043(1)	0.044(1)	0.029(1)	-0.004(1)	0.0027(10)	0.0002(9)
C(15)	0.052(2)	0.053(2)	0.069(2)	0.002(1)	-0.018(2)	0.001(2)
C(16)	0.046(2)	0.046(1)	0.044(1)	-0.005(1)	-0.008(1)	-0.005(1)
C(17)	0.091(3)	0.067(2)	0.038(1)	-0.020(2)	-0.010(2)	0.002(2)
C(18)	0.117(4)	0.068(2)	0.051(2)	-0.007(3)	-0.012(2)	-0.016(2)
C(19)	0.085(3)	0.049(2)	0.081(2)	-0.004(2)	-0.016(2)	-0.013(2)
C(20)	0.068(2)	0.051(2)	0.079(2)	-0.016(2)	0.004(2)	0.004(2)
C(21)	0.049(2)	0.059(2)	0.049(2)	-0.009(2)	0.002(1)	0.000(1)
O(1*)	0.037(1)	0.0542(10)	0.045(1)	0.0039(9)	0.0004(9)	0.0086(8)
O(2*)	0.042(1)	0.0487(9)	0.039(1)	-0.0045(7)	-0.0014(7)	0.0010(7)
O(3*)	0.0509(9)	0.037(1)	0.0431(10)	-0.0023(9)	0.0076(8)	-0.0010(9)
O(4*)	0.047(1)	0.041(1)	0.044(1)	-0.0028(9)	0.0064(9)	0.0024(10)
O(6*)	0.053(1)	0.055(1)	0.039(1)	-0.002(1)	0.0004(10)	0.0060(10)
N(4*)	0.037(1)	0.035(1)	0.0353(10)	-0.0001(9)	0.0039(9)	0.0038(9)
C(8*)	0.037(1)	0.038(1)	0.042(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.006(1)
C(14*)	0.044(1)	0.043(1)	0.029(1)	-0.004(1)	-0.0002(10)	-0.0027(9)
N(2*)	0.050(1)	0.036(1)	0.044(1)	-0.0050(10)	-0.0002(10)	0.004(1)
C(9*)	0.034(1)	0.038(1)	0.042(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(13*)	0.042(1)	0.041(1)	0.038(1)	-0.006(1)	0.004(1)	-0.001(1)
N(3*)	0.040(2)	0.056(1)	0.045(1)	0.009(1)	-0.006(1)	0.006(1)
N(5*)	0.047(1)	0.048(1)	0.039(1)	-0.004(1)	0.003(1)	0.004(1)
O(5*)	0.102(1)	0.033(2)	0.087(2)	-0.015(1)	0.016(1)	0.004(2)

Table 2. Anisotropic Displacement Parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(10*)	0.047(2)	0.048(2)	0.058(1)	0.013(1)	0.006(2)	-0.002(1)
C(12*)	0.063(2)	0.051(2)	0.043(2)	0.004(1)	0.015(1)	-0.008(1)
C(1*)	0.071(3)	0.079(2)	0.048(2)	0.014(2)	-0.001(2)	0.014(2)
C(2*)	0.039(2)	0.059(1)	0.054(2)	0.004(1)	-0.008(1)	-0.007(1)
C(15*)	0.053(2)	0.052(2)	0.069(2)	0.002(1)	-0.001(2)	0.018(2)
C(16*)	0.046(2)	0.046(1)	0.044(1)	-0.005(1)	0.005(1)	0.008(1)
C(11*)	0.060(2)	0.051(2)	0.061(2)	0.012(2)	0.016(2)	-0.008(2)
C(3*)	0.049(2)	0.073(2)	0.059(2)	0.020(1)	-0.015(2)	-0.010(2)
C(7*)	0.049(2)	0.057(2)	0.125(4)	-0.005(2)	-0.012(2)	0.000(2)
C(17*)	0.067(3)	0.091(2)	0.038(1)	-0.020(2)	-0.002(2)	0.010(2)
C(21*)	0.059(2)	0.049(2)	0.049(2)	-0.009(2)	0.000(1)	-0.002(1)
C(4*)	0.040(3)	0.117(2)	0.091(3)	0.024(2)	-0.016(3)	-0.018(2)
C(6*)	0.057(3)	0.082(2)	0.200(6)	-0.029(2)	0.005(4)	0.013(3)
C(18*)	0.068(4)	0.117(2)	0.051(2)	-0.007(3)	0.016(2)	0.012(2)
C(20*)	0.051(2)	0.068(2)	0.079(2)	-0.016(2)	-0.004(2)	-0.004(2)
C(5*)	0.040(4)	0.127(2)	0.168(5)	-0.010(2)	0.009(4)	0.012(3)
C(19*)	0.049(3)	0.085(2)	0.081(2)	-0.004(2)	0.013(2)	0.016(2)

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl))$$

Table 3. Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
La	O(1)	2.746(2)	La	O(1)	2.746(2)
La	O(2)	2.605(3)	La	O(2)	2.605(3)
La	O(3)	2.637(3)	La	O(3)	2.637(2)
La	O(4)	2.645(3)	La	O(4)	2.645(3)
La	O(6)	2.756(3)	La	O(6)	2.756(3)
La	N(4)	2.782(3)	La	N(4)	2.782(3)
O(1)	C(8)	1.222(4)	O(2)	C(14)	1.235(4)
O(3)	N(2)	1.257(4)	O(4)	N(2)	1.258(4)
O(5)	N(2)	1.224(4)	O(6)	N(1)	1.269(4)
O(7)	N(1)	1.200(6)	N(3)	C(1)	1.477(5)
N(3)	C(2)	1.423(5)	N(3)	C(8)	1.356(4)
N(4)	C(9)	1.342(4)	N(4)	C(13)	1.335(4)
N(5)	C(14)	1.344(4)	N(5)	C(15)	1.445(5)
N(5)	C(16)	1.439(5)	C(1)	H(1)	0.95
C(1)	H(2)	0.98	C(1)	H(3)	0.97
C(2)	C(3)	1.387(6)	C(2)	C(7)	1.386(7)
C(3)	C(4)	1.357(7)	C(3)	H(4)	0.98
C(4)	C(5)	1.384(10)	C(4)	H(5)	0.95
C(5)	C(6)	1.378(9)	C(5)	H(6)	0.96
C(6)	C(7)	1.375(8)	C(6)	H(7)	0.97
C(7)	H(8)	0.95	C(8)	C(9)	1.508(5)
C(9)	C(10)	1.373(5)	C(10)	C(11)	1.376(6)
C(10)	H(9)	0.96	C(11)	C(12)	1.391(6)
C(11)	H(10)	0.96	C(12)	C(13)	1.384(5)

Table 3. Bond Lengths(\AA) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(12)	H(11)	0.96	C(13)	C(14)	1.497(5)
C(15)	H(12)	0.95	C(15)	H(13)	0.95
C(15)	H(14)	0.97	C(16)	C(17)	1.376(5)
C(16)	C(21)	1.377(5)	C(17)	C(18)	1.372(7)
C(17)	H(15)	0.98	C(18)	C(19)	1.344(7)
C(18)	H(16)	0.98	C(19)	C(20)	1.384(7)
C(19)	H(17)	0.98	C(20)	C(21)	1.396(6)
C(20)	H(18)	0.97	C(21)	H(19)	0.95

Table 4. Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(1)	La	O(1)	170.0(1)	O(1)	La	O(2)	114.75(7)
O(1)	La	O(2)	64.14(7)	O(1)	La	O(3)	66.00(8)
O(1)	La	O(3)	121.19(8)	O(1)	La	O(4)	64.54(9)
O(1)	La	O(4)	125.23(8)	O(1)	La	O(6)	65.42(9)
O(1)	La	O(6)	104.84(8)	O(1)	La	N(4)	57.99(8)
O(1)	La	N(4)	117.10(8)	O(1)	La	O(2)	64.14(7)
O(1)	La	O(2)	114.75(7)	O(1)	La	O(3)	121.19(8)
O(1)	La	O(3)	66.00(8)	O(1)	La	O(4)	125.23(8)
O(1)	La	O(4)	64.54(9)	O(1)	La	O(6)	104.84(8)
O(1)	La	O(6)	65.42(9)	O(1)	La	N(4)	117.10(8)
O(1)	La	N(4)	57.99(8)	O(2)	La	O(2)	168.4(1)
O(2)	La	O(3)	73.37(7)	O(2)	La	O(3)	114.57(8)
O(2)	La	O(4)	117.44(7)	O(2)	La	O(4)	73.16(8)
O(2)	La	O(6)	103.62(7)	O(2)	La	O(6)	65.07(7)
O(2)	La	N(4)	59.36(8)	O(2)	La	N(4)	115.01(8)
O(2)	La	O(3)	114.57(8)	O(2)	La	O(3)	73.37(7)
O(2)	La	O(4)	73.16(8)	O(2)	La	O(4)	117.44(7)
O(2)	La	O(6)	65.07(7)	O(2)	La	O(6)	103.62(7)
O(2)	La	N(4)	115.01(8)	O(2)	La	N(4)	59.36(8)
O(3)	La	O(3)	100.5(1)	O(3)	La	O(4)	48.20(8)
O(3)	La	O(4)	65.55(9)	O(3)	La	O(6)	123.82(8)
O(3)	La	O(6)	128.22(8)	O(3)	La	N(4)	65.25(9)
O(3)	La	N(4)	165.26(8)	O(3)	La	O(4)	65.55(9)
O(3)	La	O(4)	48.20(8)	O(3)	La	O(6)	128.22(8)

Table 4. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(3)	La	O(6)	123.82(8)	O(3)	La	N(4)	165.26(8)
O(3)	La	N(4)	65.25(9)	O(4)	La	O(4)	64.7(1)
O(4)	La	O(6)	124.72(8)	O(4)	La	O(6)	169.34(8)
O(4)	La	N(4)	104.22(9)	O(4)	La	N(4)	118.60(8)
O(4)	La	O(6)	169.34(8)	O(4)	La	O(6)	124.72(8)
O(4)	La	N(4)	118.60(8)	O(4)	La	N(4)	104.22(9)
O(6)	La	O(6)	46.5(1)	O(6)	La	N(4)	66.04(9)
O(6)	La	N(4)	67.55(9)	O(6)	La	N(4)	67.55(9)
O(6)	La	N(4)	66.04(9)	N(4)	La	N(4)	129.2(1)
La	O(1)	C(8)	122.2(2)	La	O(2)	C(14)	119.2(2)
La	O(3)	N(2)	96.8(2)	La	O(4)	N(2)	96.4(2)
La	O(6)	N(1)	97.8(2)	O(6)	N(1)	O(6)	117.9(5)
O(6)	N(1)	O(7)	121.0(2)	O(6)	N(1)	O(7)	121.0(2)
O(3)	N(2)	O(4)	118.2(3)	O(3)	N(2)	O(5)	120.8(3)
O(4)	N(2)	O(5)	121.1(3)	C(1)	N(3)	C(2)	118.2(3)
C(1)	N(3)	C(8)	118.6(3)	C(2)	N(3)	C(8)	121.8(3)
La	N(4)	C(9)	121.7(2)	La	N(4)	C(13)	117.8(2)
C(9)	N(4)	C(13)	117.8(3)	C(14)	N(5)	C(15)	119.1(3)
C(14)	N(5)	C(16)	123.5(3)	C(15)	N(5)	C(16)	116.6(3)
N(3)	C(1)	H(1)	112.5	N(3)	C(1)	H(2)	111.1
N(3)	C(1)	H(3)	111.9	H(1)	C(1)	H(2)	107.2
H(1)	C(1)	H(3)	107.9	H(2)	C(1)	H(3)	105.9
N(3)	C(2)	C(3)	121.0(4)	N(3)	C(2)	C(7)	119.1(4)
C(3)	C(2)	C(7)	119.9(4)	C(2)	C(3)	C(4)	120.2(5)

Table 4. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(3)	H(4)	118.4	C(4)	C(3)	H(4)	121.4
C(3)	C(4)	C(5)	120.2(5)	C(3)	C(4)	H(5)	121.7
C(5)	C(4)	H(5)	118.1	C(4)	C(5)	C(6)	120.0(5)
C(4)	C(5)	H(6)	120.2	C(6)	C(5)	H(6)	119.8
C(5)	C(6)	C(7)	120.2(6)	C(5)	C(6)	H(7)	121.0
C(7)	C(6)	H(7)	118.9	C(2)	C(7)	C(6)	119.4(5)
C(2)	C(7)	H(8)	119.8	C(6)	C(7)	H(8)	120.8
O(1)	C(8)	N(3)	122.9(3)	O(1)	C(8)	C(9)	118.7(3)
N(3)	C(8)	C(9)	118.3(3)	N(4)	C(9)	C(8)	112.6(3)
N(4)	C(9)	C(10)	122.6(3)	C(8)	C(9)	C(10)	124.4(3)
C(9)	C(10)	C(11)	119.4(4)	C(9)	C(10)	H(9)	120.7
C(11)	C(10)	H(9)	119.9	C(10)	C(11)	C(12)	118.8(4)
C(10)	C(11)	H(10)	121.4	C(12)	C(11)	H(10)	119.7
C(11)	C(12)	C(13)	118.0(4)	C(11)	C(12)	H(11)	120.3
C(13)	C(12)	H(11)	121.8	N(4)	C(13)	C(12)	123.3(4)
N(4)	C(13)	C(14)	111.1(3)	C(12)	C(13)	C(14)	125.4(3)
O(2)	C(14)	N(5)	123.1(3)	O(2)	C(14)	C(13)	116.9(3)
N(5)	C(14)	C(13)	119.9(3)	N(5)	C(15)	H(12)	111.2
N(5)	C(15)	H(13)	110.8	N(5)	C(15)	H(14)	109.8
H(12)	C(15)	H(13)	109.4	H(12)	C(15)	H(14)	107.8
H(13)	C(15)	H(14)	107.7	N(5)	C(16)	C(17)	119.3(4)
N(5)	C(16)	C(21)	119.2(3)	C(17)	C(16)	C(21)	121.4(4)
C(16)	C(17)	C(18)	118.7(4)	C(16)	C(17)	H(15)	119.6
C(18)	C(17)	H(15)	121.6	C(17)	C(18)	C(19)	121.7(4)

Table 4. Bond Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(17)	C(18)	H(16)	118.7	C(19)	C(18)	H(16)	119.6
C(18)	C(19)	C(20)	119.9(4)	C(18)	C(19)	H(17)	121.4
C(20)	C(19)	H(17)	118.7	C(19)	C(20)	C(21)	120.1(4)
C(19)	C(20)	H(18)	121.2	C(21)	C(20)	H(18)	118.7
C(16)	C(21)	C(20)	118.2(4)	C(16)	C(21)	H(19)	121.7
C(20)	C(21)	H(19)	120.1				

Table 5. Torsion Angles(°)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
La	O(1)	C(8)	N(3)	-155.0(3)	La	O(1)	C(8)	C(9)	30.1(5)
La	O(1)	C(8)	N(3)	-155.0(3)	La	O(1)	C(8)	C(9)	30.1(5)
La	O(2)	C(14)	N(5)	129.2(3)	La	O(2)	C(14)	C(13)	-47.4(4)
La	O(2)	C(14)	N(5)	129.2(3)	La	O(2)	C(14)	C(13)	-47.4(4)
La	O(3)	N(2)	O(4)	6.5(3)	La	O(3)	N(2)	O(5)	-173.4(3)
La	O(3)	N(2)	O(4)	6.5(3)	La	O(3)	N(2)	O(5)	-173.4(3)
La	O(4)	N(2)	O(3)	-6.5(3)	La	O(4)	N(2)	O(5)	173.4(3)
La	O(4)	N(2)	O(3)	-6.5(3)	La	O(4)	N(2)	O(5)	173.4(3)
La	O(6)	N(1)	O(6)	0.0000(3)	La	O(6)	N(1)	O(7)	180.0000(2)
La	O(6)	N(1)	O(6)	0.0000(3)	La	O(6)	N(1)	O(7)	180.0000(2)
La	N(4)	C(9)	C(8)	14.9(4)	La	N(4)	C(9)	C(10)	-157.8(3)
La	N(4)	C(13)	C(12)	158.9(3)	La	N(4)	C(13)	C(14)	-15.9(4)
La	N(4)	C(9)	C(8)	14.9(4)	La	N(4)	C(9)	C(10)	-157.8(3)
La	N(4)	C(13)	C(12)	158.9(3)	La	N(4)	C(13)	C(14)	-15.9(4)
O(1)	La	O(1)	C(8)	47.7(3)	O(1)	La	O(2)	C(14)	44.1(3)
O(1)	La	O(2)	C(14)	-124.9(3)	O(1)	La	O(3)	N(2)	-80.2(2)
O(1)	La	O(3)	N(2)	107.7(2)	O(1)	La	O(4)	N(2)	83.3(2)
O(1)	La	O(4)	N(2)	-99.0(2)	O(1)	La	O(6)	N(1)	-145.4(2)
O(1)	La	O(6)	N(1)	32.3(2)	O(1)	La	N(4)	C(9)	-2.0(2)
O(1)	La	N(4)	C(13)	-163.1(3)	O(1)	La	N(4)	C(9)	-172.0(2)
O(1)	La	N(4)	C(13)	26.9(3)	O(1)	C(8)	N(3)	C(1)	-10.8(6)
O(1)	C(8)	N(3)	C(2)	155.5(4)	O(1)	C(8)	C(9)	N(4)	-29.3(5)
O(1)	C(8)	C(9)	C(10)	143.3(4)	O(2)	La	O(1)	C(8)	-33.6(3)
O(2)	La	O(1)	C(8)	133.6(3)	O(2)	La	O(2)	C(14)	-37.7(2)

Table 5. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
O(2)	La	O(3)	N(2)	152.2(2)	O(2)	La	O(3)	N(2)	-36.9(2)
O(2)	La	O(4)	N(2)	-22.6(2)	O(2)	La	O(4)	N(2)	152.2(2)
O(2)	La	O(6)	N(1)	-34.1(2)	O(2)	La	O(6)	N(1)	143.1(2)
O(2)	La	N(4)	C(9)	158.7(3)	O(2)	La	N(4)	C(13)	-2.3(2)
O(2)	La	N(4)	C(9)	-32.8(3)	O(2)	La	N(4)	C(13)	166.1(2)
O(2)	C(14)	N(5)	C(15)	-1.6(5)	O(2)	C(14)	N(5)	C(16)	-171.0(3)
O(2)	C(14)	C(13)	N(4)	41.2(5)	O(2)	C(14)	C(13)	C(12)	-133.4(4)
O(3)	La	O(1)	C(8)	-90.2(3)	O(3)	La	O(1)	C(8)	-178.1(3)
O(3)	La	O(2)	C(14)	96.9(3)	O(3)	La	O(2)	C(14)	-169.0(2)
O(3)	La	O(3)	N(2)	39.5(2)	O(3)	La	O(4)	N(2)	3.6(2)
O(3)	La	O(4)	N(2)	-128.8(2)	O(3)	La	O(6)	N(1)	-113.0(1)
O(3)	La	O(6)	N(1)	103.2(1)	O(3)	La	N(4)	C(9)	74.1(3)
O(3)	La	N(4)	C(13)	-87.0(3)	O(3)	La	N(4)	C(9)	89.4(4)
O(3)	La	N(4)	C(13)	-71.7(4)	O(4)	La	O(1)	C(8)	-143.6(3)
O(4)	La	O(1)	C(8)	-119.8(3)	O(4)	La	O(2)	C(14)	117.0(2)
O(4)	La	O(2)	C(14)	165.7(3)	O(4)	La	O(3)	N(2)	-3.6(2)
O(4)	La	O(3)	N(2)	73.5(2)	O(4)	La	O(4)	N(2)	-75.3(2)
O(4)	La	O(6)	N(1)	-172.2(1)	O(4)	La	O(6)	N(1)	37.0(5)
O(4)	La	N(4)	C(9)	45.0(3)	O(4)	La	N(4)	C(13)	-116.1(3)
O(4)	La	N(4)	C(9)	113.7(3)	O(4)	La	N(4)	C(13)	-47.4(3)
O(6)	La	O(1)	C(8)	60.7(3)	O(6)	La	O(1)	C(8)	35.4(3)
O(6)	La	O(2)	C(14)	-24.8(3)	O(6)	La	O(2)	C(14)	-51.5(2)
O(6)	La	O(3)	N(2)	-112.3(2)	O(6)	La	O(3)	N(2)	-170.5(2)
O(6)	La	O(4)	N(2)	110.4(2)	O(6)	La	O(4)	N(2)	78.4(5)

Table 5. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
O(6)	La	O(6)	N(1)	0.0000(1)	O(6)	La	N(4)	C(9)	-77.0(3)
O(6)	La	N(4)	C(13)	121.9(3)	O(6)	La	N(4)	C(9)	-127.8(3)
O(6)	La	N(4)	C(13)	71.1(3)	N(1)	O(6)	La	N(4)	-81.1(1)
N(1)	O(6)	La	N(4)	77.7(2)	N(1)	O(6)	La	N(4)	77.7(2)
N(1)	O(6)	La	N(4)	-81.1(1)	N(2)	O(3)	La	N(4)	-144.4(2)
N(2)	O(3)	La	N(4)	25.4(4)	N(2)	O(4)	La	N(4)	39.9(2)
N(2)	O(4)	La	N(4)	-168.3(2)	N(3)	C(2)	C(3)	C(4)	-178.3(4)
N(3)	C(2)	C(7)	C(6)	176.1(6)	N(3)	C(8)	C(9)	N(4)	155.6(3)
N(3)	C(8)	C(9)	C(10)	-31.8(6)	N(4)	La	O(1)	C(8)	-15.4(3)
N(4)	La	O(1)	C(8)	105.8(3)	N(4)	La	O(2)	C(14)	26.2(2)
N(4)	La	O(2)	C(14)	-96.1(3)	N(4)	La	N(4)	C(9)	-102.6(3)
N(4)	La	N(4)	C(13)	96.3(3)	N(4)	C(9)	C(10)	C(11)	-0.5(6)
N(4)	C(13)	C(12)	C(11)	-0.1(6)	N(4)	C(13)	C(14)	N(5)	-135.4(3)
N(5)	C(14)	C(13)	C(12)	49.9(5)	N(5)	C(16)	C(17)	C(18)	-178.0(5)
N(5)	C(16)	C(21)	C(20)	178.1(4)	C(1)	N(3)	C(2)	C(3)	-58.3(6)
C(1)	N(3)	C(2)	C(7)	121.0(5)	C(1)	N(3)	C(8)	C(9)	164.1(4)
C(2)	N(3)	C(8)	C(9)	-29.5(5)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	-0.1(9)
C(2)	C(7)	C(6)	C(5)	4(1)	C(3)	C(2)	N(3)	C(8)	135.3(4)
C(3)	C(2)	C(7)	C(6)	-4.7(9)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	0(1)
C(4)	C(3)	C(2)	C(7)	2.5(7)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	-2(1)
C(7)	C(2)	N(3)	C(8)	-45.4(6)	C(8)	C(9)	N(4)	C(13)	176.0(3)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-172.3(4)	C(9)	N(4)	C(13)	C(12)	-2.9(6)
C(9)	N(4)	C(13)	C(14)	-177.7(3)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-2.7(7)
C(10)	C(9)	N(4)	C(13)	3.2(5)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	2.9(7)

Table 5. Torsion Angles(°) (continued)

atom	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	atom	angle
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	173.9(4)	C(13)	C(14)	N(5)	C(15)	174.9(3)
C(13)	C(14)	N(5)	C(16)	5.5(5)	C(14)	N(5)	C(16)	C(17)	-120.3(5)
C(14)	N(5)	C(16)	C(21)	63.2(5)	C(15)	N(5)	C(16)	C(17)	70.0(5)
C(15)	N(5)	C(16)	C(21)	-106.5(4)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	-0.2(10)
C(16)	C(21)	C(20)	C(19)	-0.1(8)	C(17)	C(16)	C(21)	C(20)	1.7(7)
C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	1(1)	C(18)	C(17)	C(16)	C(21)	-1.6(8)
C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	-1.6(9)					

Table 6. Non-bonded Contacts out to 3.60 Å

atom	atom	distance	ADC	atom	atom	distance	ADC
O(2)	H(13)	2.70	6	O(2)	H(15)	2.88	6
O(2)	C(15)	3.363(6)	6	O(2)	H(14)	3.46	6
O(2)	N(5)	3.576(4)	6	O(3)	H(15)	2.49	6
O(3)	H(16)	3.09	6	O(3)	H(18)	3.15	54508
O(3)	C(17)	3.267(5)	6	O(3)	H(17)	3.47	54508
O(3)	C(18)	3.571(6)	6	O(4)	H(4)	2.66	55607
O(4)	H(15)	2.95	2	O(4)	H(14)	3.41	2
O(4)	H(3)	3.44	55607	O(4)	C(3)	3.522(5)	55607
O(5)	H(6)	2.40	65605	O(5)	H(3)	2.57	55607
O(5)	H(16)	2.58	6	O(5)	H(17)	2.68	54508
O(5)	H(4)	2.86	55607	O(5)	C(3)	3.273(6)	55607
O(5)	C(5)	3.302(7)	65605	O(5)	H(18)	3.38	54508
O(5)	C(18)	3.487(6)	6	O(5)	C(19)	3.520(7)	54508
O(5)	C(1)	3.530(6)	55607	O(5)	H(5)	3.53	65605
O(6)	H(10)	3.27	44503	O(7)	H(10)	2.48	44503
O(7)	H(10)	2.48	44508	O(7)	C(11)	3.258(5)	44503
O(7)	C(11)	3.258(5)	44508	N(1)	H(10)	3.24	44503
N(1)	H(10)	3.24	44508	N(2)	H(17)	3.10	54508
N(2)	H(4)	3.12	55607	N(2)	H(16)	3.13	6
N(2)	H(15)	3.27	6	N(2)	H(3)	3.34	55607
N(2)	H(6)	3.54	65605	N(2)	H(18)	3.58	54508
N(5)	H(13)	3.30	6	C(1)	H(1)	3.42	55606
C(1)	H(2)	3.45	55606	C(1)	H(3)	3.60	55606
C(3)	H(14)	2.83	54508	C(3)	H(17)	3.58	54502

Table 6. Non-bonded Contacts out to 3.60 Å (continued)

atom	atom	distance	ADC	atom	atom	distance	ADC
C(4)	H(17)	3.05	54502	C(4)	H(14)	3.12	54508
C(4)	H(16)	3.28	54502	C(5)	H(16)	3.28	54502
C(5)	H(17)	3.47	44503	C(7)	H(10)	3.36	44503
C(10)	H(19)	3.40	54508	C(10)	C(21)	3.425(6)	54508
C(10)	H(18)	3.48	54508	C(10)	C(20)	3.479(7)	54508
C(11)	H(19)	3.38	54508	C(11)	H(8)	3.45	54404
C(11)	H(7)	3.56	54404	C(12)	H(11)	3.49	6
C(14)	H(13)	3.25	6	C(14)	H(15)	3.56	6
C(15)	H(13)	2.75	6	C(15)	H(4)	3.30	44508
C(15)	H(5)	3.54	44508	C(16)	H(9)	3.40	44508
C(17)	H(4)	3.52	44508	C(18)	H(1)	3.22	44508
C(18)	H(5)	3.42	54402	C(19)	H(7)	3.20	54404
C(19)	H(6)	3.24	54404	C(19)	H(5)	3.38	54402
C(19)	H(1)	3.54	44508	C(20)	H(9)	3.34	44508
C(20)	H(6)	3.46	54404	C(20)	H(7)	3.46	54404
C(21)	H(9)	3.04	44508	H(1)	H(16)	2.91	54508
H(1)	H(5)	2.95	55607	H(1)	H(3)	3.10	55606
H(1)	H(2)	3.13	55606	H(1)	H(1)	3.34	55606
H(1)	H(17)	3.55	54508	H(2)	H(2)	3.01	55606
H(2)	H(13)	3.21	2	H(2)	H(5)	3.23	44503
H(2)	H(3)	3.56	55606	H(3)	H(5)	3.21	44503
H(3)	H(6)	3.43	44503	H(3)	H(3)	3.45	55606
H(4)	H(14)	2.33	54508	H(4)	H(15)	3.41	54508
H(5)	H(17)	2.75	54502	H(5)	H(16)	2.79	54502

Table 6. Non-bonded Contacts out to 3.60 Å (continued)

atom	atom	distance	ADC	atom	atom	distance	ADC
H(5)	H(14)	2.92	54508	H(5)	H(12)	3.47	54508
H(6)	H(17)	2.70	44503	H(6)	H(16)	2.81	54502
H(6)	H(18)	3.19	44503	H(7)	H(10)	3.21	44503
H(7)	H(17)	3.23	44503	H(7)	H(11)	3.48	44503
H(8)	H(10)	2.68	44503	H(9)	H(19)	3.13	54508
H(9)	H(14)	3.17	54508	H(9)	H(12)	3.56	54508
H(9)	H(18)	3.60	54508	H(10)	H(19)	3.04	54508
H(11)	H(11)	3.15	6	H(12)	H(13)	3.05	6
H(13)	H(13)	1.89	6	H(13)	H(14)	3.44	6

The ADC (atom designator code) specifies the position of an atom in a crystal. The 5-digit number shown in the table is a composite of three one-digit numbers and one two-digit number: TA (first digit) + TB (second digit) + TC (third digit) + SN (last two digits). TA, TB and TC are the crystal lattice translation digits along cell edges a, b and c. A translation digit of 5 indicates the origin unit cell. If TA = 4, this indicates a translation of one unit cell length along the a-axis in the negative direction. Each translation digit can range in value from 1 to 9 and thus ± 4 lattice translations from the origin (TA=5, TB=5, TC=5) can be represented.

The SN, or symmetry operator number, refers to the number of the symmetry operator used to generate the coordinates of the target atom. A list of symmetry operators relevant to this structure are given below.

For a given intermolecular contact, the first atom (origin atom) is located in the origin unit cell and its position can be generated using the identity operator (SN=1). Thus, the ADC for an origin atom is always 55501. The position of the second atom (target atom) can be generated using the ADC and the coordinates of the atom in the parameter table. For example, an ADC of 47502 refers to the target atom moved through symmetry operator two, then translated -1 cell translations along the a axis, +2 cell translations along the b axis, and 0 cell translations along the c axis.

An ADC of 1 indicates an intermolecular contact between two fragments (eg. cation and anion) that reside in the same asymmetric unit.

Symmetry Operators:

(1)	X,	Y,	Z	(2)	-X,	-Y,	1/2+Z
(3)	1/2-Y,	1/2+X,	1/4+Z	(4)	1/2+Y,	1/2-X,	3/4+Z
(5)	Y,	X,	-Z	(6)	-Y,	-X,	1/2-Z
(7)	1/2-X,	1/2+Y,	1/4-Z	(8)	1/2+X,	1/2-Y,	3/4-Z