

NMR による CMPO/TBP 系における ランタニド錯体の構造解析 (Ⅱ)

1996年10月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

NMRによるCMPO/TBP系におけるランタニド錯体の構造解析 (II)

佐野雄一*、狩野純一***、青瀬晋一*
小山智造*、岡本文敏**、田中康正*

要 旨

TRUEX プロセスにおいて使用される抽出剤 CMPO (octyl(phenyl)-N, N-diisobutylCarbamoylMethylPhosphine Oxide) 及び相改質剤 TBP (Triisobutylphosphate) と軽ランタニド元素 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) との反応について、NMR (Nuclear Magnetic Resonance ; 核磁気共鳴吸収) 測定を用いて検討を行った。

NMR 測定の結果から、ランタニド (Ln) /CMPO/TBP 系における Ln 錯体の構造について、系内の Ln³⁺イオンに対する CMPO の濃度比により、以下に示すような変化をすることが確認された。

Ln/CMPO/TBP 系 ([CMPO]/[Ln] (モル濃度比) < 3)

硝酸イオン - Ln/TBP 系と類似の配位様式

CMPO, TBP - ともに配位 (複数の配位様式)

Ln/CMPO/TBP 系 ([CMPO]/[Ln] (モル濃度比) > 3)

硝酸イオン - Ln/CMPO 系と類似の配位様式

CMPO, TBP - CMPO のみが 2 座配位 (Ln/CMPO 系と同様の配位様式)

TBP は第一配位圏外に存在し、Ln-CMPO 錯体の CMPO 交換反応に寄与

* 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

** 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室 (現日本原燃株)

*** 検査開発株

Study of lanthanide(III) nitrate complexes in CMPO/TBP systems by Nuclear Magnetic Resonance (II)

Yuichi Sano*, Jun-ichi Karino***, Shin-ichi Aose*,
Tomozo Koyama*, Fumitoshi Okamoto** and Yasumasa Tanaka*

ABSTRACT

The coordination properties of the lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Sm and Eu) complexes in lanthanide/TBP (tributylphosphate), lanthanide/CMPO (octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide) and lanthanide/CMPO/TBP systems were investigated by NMR (nuclear magnetic resonance) measurements.

In the lanthanide/CMPO/TBP system, it is shown that the structure of lanthanide complex is changed by the concentration ratio for added CMPO to the lanthanide ion ;

lanthanide/CMPO/TBP system ([CMPO]/[Ln] < 3 (mole ratio))

NO₃ - the similar coordination in the Ln/TBP system
TBP, CMPO - These coordinate to the lanthanide ion together.
(the existence of several complexes)

lanthanide/CMPO/TBP system ([CMPO]/[Ln] > 3 (mole ratio))

NO₃ - the same coordination in the Ln/CMPO system
TBP, CMPO - Only CMPO coordinates to the lanthanide ion.
TBP doesn't exist within the first coordination sphere,
but affects the CMPO exchange reaction.

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

** Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan (Present address : Japan Nuclear Fuel Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, 100, Japan)

*** Inspection Development Company Ltd., Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

目 次

1. はじめに	1
2. 試 験	2
2.1 試験目的	2
2.2 試験試料	2
2.2.1 試 薬	2
2.2.2 試料調整	3
2.3 NMR測定	3
3. 結果及び考察	4
3.1 L_n /CMPO及び L_n /TBP系における L_n 錯体の構造	4
3.1.1 CMPO及びTBPの配位数	4
3.1.2 CMPO及びTBPの配位様式	5
3.2 L_n /CMPO及び L_n /TBP系における L_n 錯体の配位子交換反応 ...	8
3.3 L_n /CMPO/TBP系における L_n 錯体の構造	12
3.4 L_n /CMPO/TBP系における L_n -CMPO 錯体の配位子交換反応	15
3.5 L_n /CMPO/TBP系における硝酸イオンの配位様式	16
4. ま と め	18
参考文献	20

表 リ ス ト

表 3.1	L_n/TBP , $L_n/CMPO$ 系における緩和時間及び L_n^{3+} イオンと観測核間の距離	2 2
表 3.2	$L_n/CMPO$ 系及び L_n/TBP 系での配位子交換反応における 各種パラメータ	2 2
表 3.3	$L_n/CMPO/TBP$ 系における緩和時間及び L_n^{3+} イオンと観測核間の距離	2 3
表 3.4	$L_n/CMPO/TBP$ 系での $CMPO$ 交換反応における 各種パラメータ	2 3

図 リ ス ト

図2.1	TBP及びCMPO分子構造	24
図3.1	Eu/TBP系における ^{31}P -NMRスペクトル	25
図3.2	Ce/CMPO系における ^{31}P -NMRスペクトル	26
図3.3	CMPO及びNd/CMPO系における ^{13}C -NMRスペクトル	27
図3.4	Nd/CMPO系における ^{31}P -NMRスペクトルの温度依存性	28
図3.5	Nd/TBP系における ^{31}P -NMRスペクトルの温度依存性	29
図3.6	Ce/CMPO系における反転回復法における ^{31}P -NMRスペクトル	30
図3.7	Ce/TBP錯体及びCe/CMPO錯体中における、 Ce^{3+} イオンとP原子 (phosphoryl)及びC原子(carbonyl, bridging)との距離	31
図3.8	(a) 試験より得られたLa/CMPO系における ^{31}P -NMRスペクトル (b) シミュレーションより得られたスペクトルと交換速度定数k	32
図3.9	Pr/TBP系及びLa/CMPO系における $\ln(k/T)$ 値の $1/T$ 依存性	33
図3.10	Eu/TBP, Eu/CMPO及びEu/CMPO/TBP系における ^{31}P -NMRスペクトル	34
図3.11	Eu/CMPO/TBP系における ^{31}P -NMRスペクトルの CMPO濃度依存性	35
図3.12	Eu/TBP, Eu/CMPO及びEu/CMPO/TBP系における ^{31}P -NMRスペクトル(2)	36
図3.13	Sm/CMPO, Sm/CMPO/TBP系におけるfree CMPO及び Sm-CMPO錯体による ^{31}P -NMRスペクトル	37
図3.14	Pr/CMPO/TBP系におけるTBPによる ^{31}P -NMRスペクトル	38
図3.15	Sm/CMPO, Sm/CMPO/TBP系におけるfree CMPO及び Sm-CMPO錯体による ^{31}P -NMRスペクトルの温度依存性	39
図3.16	(a) Nd/TBP及びNd/CMPO系における ^{14}N -NMRスペクトル	40
	(b) Nd/CMPO/TBP系における ^{14}N -NMRスペクトル	41
図3.17	(a) Eu/TBP及びEu/CMPO系における ^{14}N -NMRスペクトル	42
	(b) Eu/CMPO/TBP系における ^{14}N -NMRスペクトル	43

1. はじめに

使用済燃料溶解液から TBP (TriButylPhosphate) を抽出剤として用いることにより、U, Pu を抽出・分離する現行の PUREX プロセスでは、核分裂生成物 (FP) 及び Am, Cm 等のマイナーアクチニド (MA) を含んだ高レベル廃液が発生する。近年、環境負荷への影響を考慮した高レベル廃液のより経済的な処理・処分の観点から、高レベル廃液中よりアクチニド元素を回収し、これらを別途貯蔵あるいは高速炉を利用して燃焼するといった、いわゆる「アクチニドリサイクル」に関する研究開発が、各国で進められている。高レベル廃液中から溶媒抽出法によりアクチニド元素を抽出分離する方法はこれまでも幾つか報告されているが⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、これらの中で抽出溶媒に 2 座配位中性有機リン化合物抽出剤である CMPO (octyl(phenyl)-N, N-diisobutylCarbamoylMethylPhosphine Oxide) を用いる TRUEX プロセスは、現行の PUREX プロセスとの整合性や抽出系の酸濃度調整が容易である等の点から、動燃においても、MA 回収の有力な方法の 1 つとして、研究が行われている。この TRUEX プロセスにおいては、MA 元素とともに、FP として発生する 3 価のランタニド (Ln) 元素も CMPO により抽出されるため、プロセス評価を進める上において、MA 元素の抽出挙動だけではなく、Ln 元素の抽出挙動についても検討を行う必要がある。

抽出金属錯体の構造及びその反応性、安定性等の情報は、その金属の抽出挙動を評価する上で重要な基礎データとなるが、TRUEX プロセスにおいて用いられる CMPO/TBP 混合溶媒のような複数の抽出剤存在下におけるこれらの情報はほとんど得られていない。このような混合溶媒系における金属錯体の構造及び反応に関する情報を得るための有力な手法の 1 つとして NMR (Nuclear Magnetic Resonance ; 核磁気共鳴吸収) 測定を用いた解析があげられる。

本報告では、Ln/TBP 系、Ln/CMPO 系及び Ln/CMPO/TBP 系における Ln 錯体の構造及び反応に関して、NMR を用いた解析により、検討を行った。

2. 試験

2.1 試験目的

TRUEX プロセスにおける各元素の抽出挙動を理解する上で、溶解液中に含まれる元素と抽出剤である CMPO 及び相改質剤として溶媒中に添加される TBP との間の反応、生成する錯体構造等を明らかにすることは重要である。また、これらの情報は、将来新たな抽出剤の合成や抽出プロセスの構築を進めていく際に基礎的なデータとなるものである。今回、TRUEX プロセスにおいて 3 価のアクチニド元素と類似の抽出挙動を示すランタニド (Ln) 元素について、CMPO 及び TBP との間の反応について検討を進めるため、以下に示す点を中心として試験及び解析を行った。

- ① Ln/CMPO/TBP 系において生成する Ln 錯体の構造（抽出剤の配位数、配位様式、中心金属からの距離等）を明らかとする。
- ② Ln/CMPO/TBP 系における CMPO 及び TBP 濃度の変化に伴う Ln 錯体の構造変化を明らかとする。
- ③ Ln/CMPO/TBP 系での Ln 錯体の配位子交換反応に関する各種パラメータを明らかとし、Ln 錯体の反応性、安定性等について考察を進める。

2.2 試験試料

2.2.1 試薬

本試験で使用した試薬を以下に示す。

- ・硝酸ランタニド 6 水和物 ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Ln: La ~ Eu)
添川理化学株式会社製のものを精製せずに使用した。
- ・CMPO (octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoymethylphosphine oxide)
Atochem North America 製のものを精製せずに使用した。構造式を図 2.1 に示す。
- ・TBP (tributylphosphate)
和光純薬工業株式会社製 (特級) のものを精製せずに使用した。構造式を

図 2.1 に示す。

・重クロロホルム (含 TMS (tetramethylsilane)) (CDCl_3)

MERC 製のものを精製せずに使用した。

2.2.2 試料調整

硝酸ランタニド 6 水和物、CMPO 及び TBP を重クロロホルムに溶解した後、常磁性物質である溶存酸素の影響を避けるため高純度 Ar ガス (99.999%) を 10 分間吹き込んだものを NMR 測定用試料として用いた。なお、硝酸ランタニド 6 水和物、CMPO 及び TBP の濃度は TRUEX 法における濃度条件 (Ln 元素 0.02 ~ 0.2M, CMPO 0.2M 及び TBP 1.0 ~ 1.4M) をもとに溶解度などを考慮して決定した。

2.3 NMR 測定

NMR 測定は JEOL 製 JNM-LA400 NMR 分光器により、 -40°C ~ 室温において ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P 核について行った。 ^{13}C -NMR 測定には内部基準として TMS (TetraMethylSilane) を、 ^{14}N -NMR 測定は外部基準として CD_3CN を、 ^{31}P -NMR 測定には外部基準として 85%リン酸をそれぞれ用いた。スペクトルの帰属は文献^{(5), (6)}を参考に C-H COSY 2D-NMR 及び DEPT を利用して行った。また、 T_1 (縦緩和時間) 測定は反転回復法 (180° - τ - 90° パルス法) を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 Ln/CMPO 及び Ln/TBP 系における Ln 錯体の構造

3.1.1 CMPO 及び TBP の配位数

図 3.1 に Eu/TBP 系における ^{31}P -NMR スペクトルを、図 3.2 に Ce/CMPO 系における ^{31}P -NMR スペクトルをそれぞれ示す。これらの系においては、free の配位子 (TBP 及び CMPO) 間と Ln イオンに配位した配位子間の交換反応が、 ^{31}P -NMR 測定のタイムスケールに比較して遅いため (free の配位子及び Ln-TBP, -CMPO 錯体の寿命が長いため)、それぞれに帰属されるピークが明確に得られている。

図中の(a)及び(b)は、Ln 濃度に対する TBP 及び CMPO 濃度を変化させた際に得られたスペクトルである。各図において、スペクトルに重ね、各ピークの積分強度 (free の配位子に帰属されるピーク強度を 1 としたときの相対値) が記されているが、これより TBP 及び CMPO 濃度の増加に伴い、free の配位子に帰属されるピーク強度が相対的に強くなっていく様子を確認することができる。

これらの系における TBP 及び CMPO の Ln 元素に対する配位数は、系内における Ln 元素と配位子とのモル濃度比、及び free の配位子と Ln イオンに配位した配位子それぞれに帰属されるピークの強度比から以下のように計算される。

$$n = \frac{[\text{TBP or CMPO}]}{[\text{Ln}]} \cdot \frac{I_{\text{coord.}}}{I_{\text{free}} + I_{\text{coord.}}} \quad (3.1)$$

ここで、n は Ln イオンに配位している配位子の数を、[] は括弧内の物質の系内における濃度を、I は添字に記された状態の配位子に帰属されるピークの積分強度をそれぞれ表している。この式より計算された n の値は、図 3.1 及び図 3.2 中に記している。これらの値より、Eu/TBP 系では約 2 分子の TBP が、Ce/CMPO 系では約 3 分子の CMPO がそれぞれ Eu^{3+} 及び Ce^{3+} イオンに配位していることが確認できる。なお、Ln/TBP 系及び Ln/CMPO 系ともに今回得られた n の値

は整数とはならず、小数となっているが、これは、溶液中に存在する水 (Ln 硝酸塩 6 水和物に起因) に Ln イオンが溶解し、実際に重クロロホルム中に存在する Ln イオン濃度が計算値より減少するためと考えられる (したがって、真値は図に示した値より大きくなる)。このような結果は、他の軽 Ln 元素/TBP 及び CMPO 系についても得られており、今回調整した試料溶液中での Ln 元素に対する TBP 及び CMPO の濃度比内においては、Ln/TBP 系では約 2 分子の TBP が、Ln/CMPO 系では約 3 分子の CMPO がそれぞれ Ln 元素に配位するものと考えられる。なお、これまでに元素分析、slope analysis 等の検討より得られている Ln³⁺イオン (La³⁺~Eu³⁺) に対する TBP の配位数は 3 が主であり^{(7),(8)}、今回得られた値と異なっているが、これは、元素分析、slope analysis 等の分析・解析手法が Ln-TBP 錯体中に含まれる total の TBP 数を評価しているのに対し、今回の NMR 測定による解析からは、Ln³⁺イオンに直接配位している TBP の数のみが得られたためと考えられる。

3.1.2 CMPO 及び TBP の配位様式

図 3.3 に freeCMPO 及び Nd/CMPO 系より観測された ¹³C-NMR スペクトルを示す。carbonyl 基に帰属されるピークが、165ppm 付近 (free CMPO) から 180ppm 付近 (Nd/CMPO 系) に低磁場シフトしていることから、Nd³⁺イオンに対し CMPO が、carbonyl 基及び前項で述べた phosphoryl 基により 2 座配位していることが示唆される。図 3.4 に Nd/CMPO 系での室温及び-50℃における ³¹P-NMR スペクトルを示す。室温では Nd-CMPO 錯体に帰属されるピークが 1 つしか観測されていないのに対し、低温では複数のピークが観測されている。これは、非対称分子である CMPO が Nd³⁺イオンに対して 2 座配位することにより生ずる異性体 (幾何異性体及び光学異性体) によるシグナルであると考えられる⁽⁹⁾。これに対し、Ln/TBP 系では、TBP が phosphoryl 基による単座配位のみをとるため、異性体は存在せず、したがって、低温領域においても Ln/CMPO 系で見られた Ln 錯体に帰属される複数のピークは観測されなかった (図 3.5 参照)。

これらの系における CMPO 及び TBP の配位様式に関するより詳細な情報を得るために、縦緩和時間（スピン-格子緩和時間）を用いた解析を行った⁽¹⁰⁾。縦緩和時間 T_1 は、共鳴現象により電磁波（ラジオ波）からエネルギーを得た核スピンの、エネルギーを外部に逃がす速さを表す時定数である。常磁性錯体中の $T_{1, \text{comp}}$ は、Solomon と Bloembergen により次式のように与えられている^{(11), (12)}。

$$\frac{1}{T_{1, \text{comp}}} = \frac{2}{15} \left[\frac{\gamma_I g^2 J(J+1) \beta^2}{r^6} \right] \left[\frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right] + \frac{2}{3} J(J+1) \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) \quad (3.2)$$

ここで、 γ_I は核 I の磁気回転比を、 ω_I 及び ω_S はそれぞれ核スピン、電子スピンのラーモア周波数を、 τ_c は核スピン-電子スピン相互作用の相関時間、 τ_S は電子スピン緩和の相関時間を、 A はハイパーカップリングコンスタントを、 r は常磁性核と観測核との距離をそれぞれ表している。(3.2)式の第2項目は第1項目の0.2%以下であり、また、 $\omega_I^2 \tau_c^2 \ll \omega_S^2 \tau_c^2 \ll 1$ であることから、この式は以下のように変形できる。

$$\frac{1}{T_{1, \text{comp}}} = \frac{4}{3} \left(\frac{\gamma_I^2 \mu_{\text{eff}}^2 \beta^2}{r^6} \right) \cdot \tau_c \quad (3.3)$$

さらに、 τ_c は以下の式で表すことができる。

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_h} + \frac{1}{T_e} \quad (3.4)$$

ここで、 τ_R , τ_h , T_e はそれぞれ、電子スピン-核スピンベクトル r_k の相互作用の相関時間、錯体中の CMPO の平均寿命、電子スピンの緩和時間である。今回試験に用いた Ln^{3+} イオンではその電子スピン緩和時間は 10^{-12}s 以下であるので $\tau_c = T_e$ と置くことができ、(3.3)式は以下のように簡略化される⁽¹³⁾。

$$\frac{1}{T_{1,\text{comp}}} = \frac{4}{3} \left(\frac{\gamma_I^2 \mu_{\text{eff}}^2 \beta^2}{r^6} \right) \cdot T_e \quad (3.5)$$

この式から、Ln 錯体の T_1 を測定することにより、 Ln^{3+} イオンと錯体中の NMR 観測核との距離を計算することができる。図 3.6 に Ce/CMPO 系（室温）において反転回復法により求められた ^{31}P -NMR スペクトルを示す。この測定温度領域では、Ce-CMPO 錯体及び free CMPO 間の交換反応が十分に速いため、両者のスペクトルが平均化され単一のシグナルを与えている。このような速い交換系において観測される観測核の縦緩和時間 $T_{1,\text{exp}}$ は、Leigh, McLaughlin により近似的に以下の式で与えられている^{(14), (15)}。

$$\frac{1}{T_{1,\text{exp}}} = \frac{np}{T'_{1,\text{comp}}} + \frac{(1-np)}{T_{1,\text{free}}} \quad (3.6)$$

ここで、 $T'_{1,\text{comp}}$ 、 $T_{1,\text{free}}$ はそれぞれ錯体中及び free の配位子中に含まれる観測核の縦緩和時間を、 n は Ln^{3+} イオンに配位している配位子の数を、 p は系内に存在する配位子に対する Ln^{3+} イオンのモル濃度比をそれぞれ表している。また、 $T_{1,\text{comp}}$ と $T'_{1,\text{comp}}$ との関係は以下の式により表すことができる。

$$\frac{1}{T_{1,\text{comp}}} = \frac{1}{T'_{1,\text{comp}}} - \frac{1}{T_{1,\text{La}}} \quad (3.7)$$

ここで $T_{1,\text{La}}$ は、La 錯体の縦緩和時間である。表 3.1 に反転回復法より求めた Ln/TBP、Ln/CMPO 系における観測核の緩和時間及び (3.5) ~ (3.7) 式を用いて計算した Ln-TBP 及び-CMPO 錯体中の Ln^{3+} イオンと観測核間の距離を記す。なお、計算にあたり Ln^{3+} イオンの電子スピン緩和時間 T_e は文献値を参考に 1.0×10^{-13} sec とした^{(16), (17)}。この表より Ln-TBP 及び-CMPO 錯体ともに phos-

phoryl 基の P 元素は Ln^{3+} イオンに対して約 3.0 ~ 4.5 Å の距離に位置していることが確認できる。また、Ln-CMPO 錯体中の carbonyl 基及び bridging methylene 基の C 元素の位置が約 3.0 ~ 4.5 Å であることから、Ln/CMPO 系においては系内の Ln/CMPO 比に依らず、CMPO は phosphoryl 基及び carbonyl 基による 2 座配位で Ln^{3+} イオンに配位するものと考えられる (図 3.7 参照)。Kalina は、CMP、CMPO 等の P=O, C=O 基を有する中性有機リン系抽出剤が、 Ln^{3+} イオンに対して完全な 2 座配位ではなく、P=O による配位が主である "semi-bidentate" を形成することを報告している (C=O は系内の硝酸との反応に寄与) (18)。今回の解析結果からは、CMPO の phosphoryl 基及び carbonyl 基による配位能力 (Ln^{3+} イオンとの結合距離) の間に明確な差は観測されなかったが、これは今回 NMR 測定を実施した系が free HNO_3 を含まない系であり、carbonyl 基と free HNO_3 との間の反応が存在しないためであると考えられる。

3.2 Ln/CMPO 及び Ln/TBP 系における Ln 錯体の配位子交換反応

一般に、金属イオンの配位子交換反応における各種のパラメータ (交換速度定数、活性化エンタルピー、活性化エントロピー等) は、その配位子と金属イオンとの錯形成反応を検討する上で極めて基本的で重要な情報となる。しかしながら、配位子交換反応は全化学反応の正味の変化がないため、これらのパラメータを測定できる手段が限られたものとなり、NMR 法は極めて有力な測定手法となる。

互いにスピン結合のない 2 つの異なる状態間の交換反応系を考えると、この系において観測される NMR スペクトルの線形 ν は、Rogers, Woodbrey により与えられている以下の式で表すことができる (19), (20)。

$$\nu = -C_0 \frac{\left\{ P \left[1 + \tau \left(\frac{P_B}{T_{2A}} + \frac{P_A}{T_{2B}} \right) \right] + QR \right\}}{P^2 + R^2} \quad (3.8)$$

$$\delta v = v_A - v_B, \Delta v = 0.5(v_A + v_B) - v$$

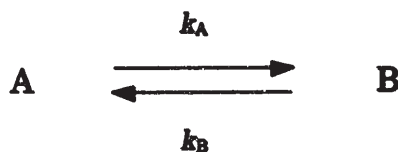
$$P = \tau \left[\frac{1}{T_{2A} \cdot T_{2B}} - 4\pi^2 \Delta v^2 + \pi^2 (\delta v)^2 \right] + \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}}$$

$$Q = \tau [2\pi \Delta v - \pi \delta v (p_A - p_B)]$$

$$R = 2\pi \Delta v \left[1 + \tau \left(\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} \right) \right] + \pi \delta v \tau \left(\frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_{2A}} \right) + \pi \delta v (p_A - p_B)$$

$$\tau = \frac{P_A}{k_B} = \frac{P_B}{k_A}$$

ここで、 p_A, p_B は A 状態と B 状態の存在比 ($p_A + p_B = 1$)、 τ_A, τ_B (sec) 及び v_A, v_B (Hz) は、それぞれ A 状態、B 状態での寿命及び化学シフト、 T_{2A}, T_{2B} は化学交換のないときの線幅 (Hz) に π をかけたものの逆数である。



存在比 p_A p_B ($p_A + p_B = 1$)

寿命 (s) $\tau_A = 1/k_A$ $\tau_B = 1/k_B$

交換のないときの線幅 $W_A = 1/\pi T_{2A}$ $W_B = 1/\pi T_{2B}$

化学シフト v_A v_B

$k_A, p_A, \delta v, T_{2A}, T_{2B}$ の適当な値を (3.8) 式に代入すると、そのときの線形 v が求められる。 $p_A, \delta v, T_{2A}, T_{2B}$ は実測のスペクトルから直接求めることができるため、 k_A をパラメータとした横軸 v 、縦軸 v のグラフを書き、実測のスペクトル

と対比させることにより、最適の k_A を求めることができる。図 3.8 に La/CMPO 系における実測の ^{31}P -NMR スペクトル及びシミュレーションより求められた最適のスペクトルをそれぞれ示す。各温度において求められた交換速度定数 k の値は Eyring の式（絶対反応速度論）により以下のように表すことができる。

$$k = K \frac{k_B}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (3.9)$$

$$k = K \frac{k_B}{h} e^{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger) / RT}$$

ここで、 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger は、それぞれ活性化自由エネルギー、活性化エンタルピー、活性化エントロピーを、 k_B は Boltzmann 因子 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kgS}^{-2}\text{K}^{-1}$) を、 h は Planck 定数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg S}^{-1}$) を、 R , T はそれぞれ気体定数、絶対温度を表している。また、 K は透過係数と呼ばれる、遷移状態から元に戻らないで反応が先に進行する割合を表す量であり、通常の化学交換系では $K \approx 1$ である。 $K=1$ として、(3.9) 式を変形すると以下の式が得られる。

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 23.8 \quad (3.10)$$

(3.10) 式より、 $1/T$ を横軸に、 $\ln(k/T)$ を縦軸にとると、勾配と切片から ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger を求めることができる（図 3.9 参照）。

表 3.2 に Ln/CMPO 系及び Ln/TBP 系における交換反応の解析より得られた各種パラメータの値を Ln^{3+} イオンのイオン半径とともに記す。この表より、同一の Ln 元素 (Pr) に注目した場合、Ln/CMPO 系における交換速度が Ln/TBP 系における交換速度と比較して小さな値となっていることを確認できる。これは、 Ln^{3+} イオンに対する CMPO の配位能力が、TBP に比較して大きいこと (Ln^{3+} イオンにより強固に結合している) に対応しているものと考えられる。活性化

エンタルピーの値は、Ln/CMPO 系及び Ln/TBP 系ともに、Ln³⁺イオンのイオン半径の減少とともに、増加する傾向にあるが、これはイオン半径の減少とともに Ln³⁺イオンの単位表面積あたりの電荷密度が大きくなるため、Ln³⁺イオンと配位子との静電的な結合が強まり、静電的結合の大きさを表す活性化エンタルピーの値が増加するものと思われる^{(21), (22)}。また、同一の Ln 元素に対する活性化エンタルピーの値が、Ln/TBP 系と比較して Ln/CMPO 系で大きいことは、CMPO の Ln³⁺イオンに対する静電的な結合が、TBP に比べ強いことを示しているものと考えられる。一方、活性化エントロピーについては、Ln/CMPO 系及び Ln/TBP 系ともに負の値となっているが、両系の値に大きな違いが見られる。

配位子交換反応の経路としては、次に示す D (Dissociative) 機構、A (Associative) 機構及び I (Interchange) 機構の 3 つの機構に大きく分けることができる⁽²³⁾。

D 機構



A 機構



I 機構



ここで、L*印は錯体中の配位子と交換を行う錯体外の配位子を表している。

D 機構は出発物質から L が離れて配位数の 1 つ少ない中間体を生成する機構、A 機構は配位数の 1 つ多い中間体を生成する機構、I 機構は出発物質と配位子

L*とが外圏錯体を作り、次に配位圏にあるLと外圏のL*とが入れ換わる機構である。一般に、D機構では交換反応に伴い、系の乱雑さが増大するため活性化エントロピーの値は正となり、A機構、I機構ではこれと逆に負の値となる。今回のLn/CMPO及びLn/TBP系において得られた配位子交換反応における活性化エントロピーの値はともに負であることから、その反応機構としてはA機構及びI機構が考えられるが、溶媒分子との相互作用（溶媒分子の再配列）を伴う反応においては活性化エントロピーの値が負となるD機構も報告されており⁽²⁴⁾、⁽²⁵⁾、活性化エントロピーの値からのみでは反応機構を決定することはできない。TBP及びCMPOのような大きい骨格をもつ分子が配位子である交換反応において、配位数のさらに1つ多い中間体を経由するA機構はこれまでに報告されておらず、また、重アセトンを経由したNd/CMPO系において報告されている配位子交換反応が、D機構及びI機構（交換反応における活性化エネルギーが主として金属元素と配位子との結合切断に用いられるI機構）である⁽²⁶⁾ことなどから、本系におけるLn-TBP錯体及びLn-CMPO錯体の配位子交換反応もD機構あるいはI機構であるものと考えられる。

さらに、Ln/CMPO系及びLn/TBP系間の配位子交換反応における活性化エントロピーの違いは、配位子であるCMPOとTBPとの分子の大きさの違いによるものであると思われ、以下に示すような事項に起因するものと考えられる。

- ・D機構において、より大きな分子であるCMPOが解離する場合、系の活性化エントロピーはより大きな値となる（より乱雑な系となる）。
- ・I機構において、外圏に配位子が配位する割合が、より小さなLn-TBP錯体は大きく、系の乱雑さが減少するため系の活性化エントロピーはより小さな値となる。

3.3 Ln/CMPO/TBP系におけるLn錯体の構造

図3.10に、Eu/TBP系、Eu/CMPO系及びEu/CMPO/TBP系における-40℃での³¹P-NMRスペクトルを示す。また、各系における試薬のモル濃度比も、併

せて図中に記す。Eu/TBP系では、Eu-TBP錯体及びfree TBPに帰属される2本のピークが、Eu/CMPO系ではfree CMPOに帰属される1本のピークとEu-CMPO錯体(幾つかの異性体が存在する)に帰属される複数のピークが観測されている。一方、Eu/CMPO/TBP系における測定からは、free TBP及びfree CMPOに帰属される2本のピークの他に、Eu/TBP系及びEu/CMPO系において観測されているEu-TBP錯体及びEu-CMPO錯体にピークとほぼ同様の位置に、Euに配位しているものと考えられるTBP及びCMPOに帰属されるシグナルが観測されている。しかしながら、これらのシグナルはそれぞれ複数のピークから成っており、またシグナルの形状が、Eu/TBP系及びEu/CMPO系において観測されているEu-TBP錯体及びEu-CMPO錯体によるピーク形状とは異なっていることから、本系においては、TBP及びCMPOが、Eu/TBP系及びEu/CMPO系におけるそれぞれの配位様式とは異なった形でEuに配位している、複数の錯体が生成しているものと考えられる。

Eu/CMPO/TBP系における、TBP及びCMPOの配位についてより詳しい検討を行うために、Euに対するCMPOのモル濃度比を変化させた幾つかの系において³¹P-NMR測定を行った。図3.11に-40℃における測定より得られたスペクトルを示す。CMPO濃度の変化に伴い、Euに配位しているTBP及びCMPOに帰属されるシグナルの形状が変化していることから、CMPO濃度の変化により、CMPO及びTBPのEuに対する配位様式がともに変化する様子が確認できる。また、CMPO濃度が増加するに従い、Eu錯体中のTBPに帰属されるピーク強度が、free TBPに帰属されるピーク強度と比較して相対的に小さくなっていくことから、Euに配位するTBPの数はCMPO濃度の増加に伴い減少していくものと考えられる。同様の傾向はNd/CMPO/TBP系においても観測されており、Ln/CMPO/TBP系において、Lnイオンに対するCMPOのモル濃度比が3より小さな領域では、CMPO及びTBPがともに配位した複数の構造をもったLn錯体が生成し、その構造は系内のCMPO濃度とともに変化していくものと思われる。

一方、 Ln^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい $\text{Ln}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系においては、図 3.12 (c)の $\text{Eu}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系における ^{31}P -NMR スペクトルに示されるように、free TBP 及び free CMPO に帰属されるピークの外、Eu に配位していると考えられる CMPO に帰属されるピークのみが観測されており、Eu に配位している TBP に帰属されるピークが観測されていないことから、CMPO のみが Ln^{3+} イオンに配位し、TBP は直接配位していないことが示唆される。また、この時 Ln^{3+} イオンに配位している CMPO の数は、 $\text{Sm}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系での ^{31}P -NMR スペクトル (図 3.13 参照) における、free CMPO 及び Sm に配位している CMPO に帰属されるピークの強度比、さらに系内の Sm^{3+} イオン及び CMPO の濃度比から、(3.1) 式を用いて、約 3 分子であることが計算でき、 Sm/CMPO 系において Sm^{3+} イオンに配位する CMPO の配位数と変わらないことが確認できる。

このような Ln^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度が 3 より大きい $\text{Ln}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系における CMPO の配位様式について、より詳しい情報を得るために、これらの系における縦緩和時間 T_1 の測定を行い、(3.5) 式を用いて Ln^{3+} イオンと観測核との距離を計算した。表 3.3 に、 $\text{Ln}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系において測定された T_1 の値及び計算された Ln^{3+} イオンと観測核との距離を示す。これより $\text{Ln}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系においても、 Ln/CMPO 系と比較して、 Ln^{3+} イオンと CMPO の phosphoryl 基及び carbonyl 基との距離に大きな変化は見られず、CMPO は Ln^{3+} イオンに対して 2 座配位することを確認できる。また、 Ln/CMPO 系と同様に、CMPO 濃度の変化による CMPO の配位様式の変化も、この濃度領域 (Ln^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい領域) では観測されていない。

以上のことから、 Ln^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい $\text{Ln}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系において生成する Ln 錯体は、 Ln/CMPO 系において生成する Ln 錯体と同様、3 分子の CMPO が Ln^{3+} イオンに対して 2 座配位した構造をもち、TBP は直接 Ln^{3+} イオンには配位しない (第一配位圏内に存在しない) こと

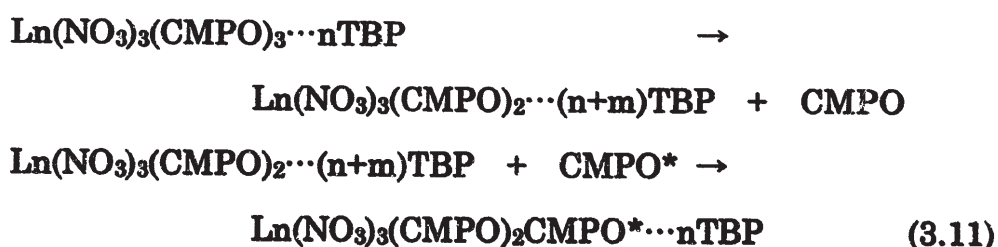
が明らかとなった。

3.4 Ln/CMPO/TBP 系における Ln-CMPO 錯体の配位子交換反応

前項で述べたように、Ln/CMPO/TBP 系において、Ln³⁺イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい領域では CMPO のみが Ln³⁺イオンに配位し、TBP は直接配位していない。しかしながら、図 3.14 に示すように、この系において free TBP に帰属されるピークが、Ln³⁺イオンを含まない系において観測されるそれと比較して、高磁場側にシフトしており、またその線幅も広がっていることから、第一配位圏外において Ln³⁺イオンと TBP との間に何らかの相互作用が存在することが示唆される。このような第一配位圏外における TBP の影響（配位様式）については、Ln³⁺イオンと TBP との相互作用（結合）が弱いため、TBP に帰属される NMR スペクトルより直接的に評価することは困難であるが、第一配位圏内に存在する CMPO の交換反応を解析することにより間接的にこれを推測することができる。図 3.15 に、種々の温度において観測された Sr₃/CMPO 系及び Sm/CMPO/TBP 系 (Ln³⁺イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい系) における、³¹P-NMR スペクトル (free CMPO 及び Sm-CMPO 錯体に帰属されるピークのみ) を示す。いずれの系も温度の上昇とともに、各スペクトルの線幅が広がっていき最終的に平均化されて一つのピークになることから、free CMPO と Sm-CMPO 錯体間の交換反応が温度の上昇により速くなることが確認できる。しかしながら、同一温度において得られている各ピークの線幅が、Sm/CMPO 系に比べ Sm/CMPO/TBP 系では小さくなっていることから、Ln/CMPO 系への TBP の添加により free CMPO と Sm-CMPO 錯体間の CMPO 交換反応が遅くなることが確認できる。この系における CMPO の交換反応についてより詳細な検討を行うため、(3.8) ~ (3.10) 式を用いて交換反応における各種パラメータの値を計算した。結果を表 3.4 に記す。これより、系内の TBP 濃度の増加に伴い、CMPO の交換反応速度定数の値が減少していく、すなわち交換速度が遅くなる様子が確認できる。また、交換反応にお

ける活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの値も、同様に減少していくことがわかる。交換速度定数の値は、活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの値を用いて (3.9) 式で表されることから、本系における CMPO の交換反応には活性化エントロピーの変化がより大きく効いているものと考えられる。

TBP 濃度の増加に伴う CMPO 交換反応における各種パラメータのこのような変化は、第一配位圏外における Ln^{3+} イオンと TBP との相互作用を伴った交換反応に基づくものと考えられる。その一例として考えられる反応を次式に示す。



この反応において、TBP が第一配位圏外において Ln-CMPO 錯体と相互作用をもつために、 Ln^{3+} イオンと CMPO 間の静電的な結合は弱まり、活性化エンタルピーの値は減少する。また、遷移状態において Ln^{3+} イオンと TBP との間に相互作用が生じ、系としての乱雑さが減少するために、活性化エントロピーの値も減少する。

以上のように、 Ln^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい Ln/CMPO/TBP 系において、TBP は直接 Ln^{3+} イオンと結合して錯体を生成することはないが、第一配位圏外及び遷移状態においては Ln^{3+} イオンとの間に相互作用を持つものと考えられる。

3.5 Ln/CMPO/TBP 系における硝酸イオンの配位様式

図 3.16 に、Nd/TBP, Nd/CMPO 及び Nd/CMPO/TBP 系 (Nd^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より小さい及び大きい系) において観測された ^{14}N -NMR スペクトルを示す。硝酸イオンの ^{14}N に帰属されるピークのケミカル

シフトの値が Nd/TBP 及び Nd/CMPO 系で異なっていることから、硝酸イオンの Nd^{3+} イオンに対する配位様式がこれらの系の間で異なっていることが示唆される。また、Nd/CMPO/TBP 系において観測された硝酸イオンの ^{14}N に帰属されるピークは、CMPO 濃度により変化する様子が確認できる。すなわち、 Nd^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より小さい Nd/CMPO/TBP 系においては、Nd/TBP 系において観測された硝酸イオンの ^{14}N に帰属されるピークとほぼ同位置にシグナルが観測されているのに対し、 Nd^{3+} イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい Nd/CMPO/TBP 系では、Nd/CMPO 系において観測されている硝酸イオンに帰属されるピークとほぼ同位置にシグナルが観測されている。このような CMPO 濃度の変化に伴う硝酸イオンに帰属されるピークの変化は、他の Ln/CMPO/TBP 系においても観測されている（図 3.17 参照）。

以上のことから、Ln/CMPO/TBP 系における硝酸イオンの配位様式は、系内の Ln^{3+} イオンに対する CMPO 濃度の比によって異なっており、そのモル濃度比が 3 より小さい系では Ln/TBP 系における硝酸イオンの配位と類似の、また 3 より大きい系では Ln/CMPO 系における硝酸イオンの配位と類似の様式をそれぞれ持つことが示唆される。

4. まとめ

TRUEX プロセスにおいて 3 価のアクチニド元素と類似の抽出挙動を示すランタニド (Ln) 元素について、CMPO 及び TBP との間の反応に関する知見を得るために、Ln/TBP 系、Ln/CMPO 系、Ln/CMPO/TBP 系において生成する Ln 錯体の構造及び CMPO, TBP 濃度の変化に伴う Ln 錯体の構造変化、さらには Ln 錯体の配位子交換反応について、NMR を用いて検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- ① Ln/TBP 系においては 2 分子の TBP が、Ln/CMPO 系においては 3 分子の CMPO が、Ln³⁺イオンに配位するものと考えられる。また、配位様式については、TBP が phosphoryl 基による単座配位 (Ln-P (phosphoryl)間の距離 3.0 ~ 4.5 Å)、CMPO が phosphoryl 基及び carbonyl 基による 2 座配位 (Ln-P (phosphoryl) 間及び Ln-C (carbonyl) 間の距離 3.0 ~ 4.5 Å) をとるものと思われる。
- ② Ln/TBP 系及び Ln/CMPO 系における配位子交換反応は、D 機構あるいは I 機構で進行するものと考えられる。
- ③ Ln/CMPO/TBP 系における Ln 錯体の構造は、系内の Ln³⁺イオンに対する CMPO の濃度比により変化する。そのモル濃度比が 3 より小さい系においては、CMPO 及び TBP がともに配位した複数の構造をもった Ln 錯体が生成し、その構造は系内の CMPO 濃度とともに変化していくものと思われる。また、3 より大きい系においては、3 分子の CMPO が Ln³⁺イオンに対して 2 座配位した構造 (Ln-P (phosphoryl) 間及び Ln-C (carbonyl) 間の距離 3.0 ~ 4.5 Å) をもち、TBP は直接 Ln³⁺イオンには配位しない (第一配位圏内に存在しない) ものと考えられる。
- ④ Ln³⁺イオンに対する CMPO のモル濃度比が 3 より大きい Ln/CMPO/TBP 系における Ln-CMPO 錯体の配位子交換反応について、系内の TBP 濃度の増加により、この反応速度が遅くなることを確認した。また、この反応に活性化エントロピーの変化がより大きく寄与していることが明らかとな

った。これより、TBP は直接 Ln^{3+} イオンと結合して錯体を生成することはないが、第一配位圏外及び遷移状態においては Ln^{3+} イオンとの間に相互作用をもつものと考えられる。

- ⑤ $\text{Ln}/\text{CMPO}/\text{TBP}$ 系における硝酸イオンの配位様式は、系内の Ln^{3+} イオンに対する CMPO 濃度の比によって異なっており、そのモル濃度比が 3 より小さい系では Ln/TBP 系における硝酸イオンの配位と類似の、また 3 より大きい系では Ln/CMPO 系における硝酸イオンの配位と類似の様式をそれぞれもつものと思われる。

今後、free HNO_3 、n-dodecane 等の影響を評価し、TRUEX プロセスにおける第三相生成のメカニズムについて明らかにしていくために、抽出操作を行った後の TRUEX 溶媒を対象とした測定を進める予定である。

参考文献

- (1) W. W. Schulz and E. P. Horwitz, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 1191 (1988).
- (2) C. Madic, P. Blanc, N. Condamines, P. Baron, L. Berthon, C. Nicol, C. Pozo, M. Lecomte, M. Philippe, M. Masson, C. Hequet and M. J. Hudson, Proceedings of "RECOD '94" London, vol.3, (1994).
- (3) Y. Morita and M. Kubota, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **22**, 658 (1985).
- (4) Y. Zhu, C. Song, J. Xu, D. Yang, B. Lie and J. Chen, *Chinese Journal of Nucl. Sci. Eng.*, **9**, 141 (1989).
- (5) Ralph C. Gatrone and Paul G. Rickert, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5(6)**, 1117 (1987).
- (6) J. Sakamoto and C. Miyake, *J. Alloys Comp.*, **193**, 98 (1993).
- (7) J. R. Ferraro, C. Cristallini and I. Fox, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 139 (1967).
- (8) E. Hesford, E. F. Jackson and H. A. C. Mckay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 279 (1959).
- (9) T. Nakamura and C. Miyake, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **12**, 931 (1994).
- (10) Maarten S. Nieuwenhuizen, Joop A. Peters, Anton Sinnema, Antonius P. G. Kieboom and Herman van Bekkum, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 12 (1985).
- (11) I. Solomon, *Phys. Rev.*, **99**, 559 (1955).
- (12) N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, **27**, 572 (1957).
- (13) J. Reuben and D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4918 (1969).
- (14) J. S. Leigh, Jr., *J. Magn. Reson.*, **4**, 308 (1971).
- (15) A. C. McLaughlin and J. S. Leigh, Jr., *J. Magn. Reson.*, **9**, 296 (1973).
- (16) Phillip D. Burns and Gerd N. La Mar, *J. Magn. Reson.*, **46**, 61 (1982).
- (17) Basim M. Alsaadi, Francis J. C. Rossotti and Robert J. P. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2147 (1980).

- (18) D. G. Kalina, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2(3)**, 381 (1984).
- (19) Rogers, M. T. and Woodbrey, J. C., *J. Phys. Chem.*, **66**, 540 (1962).
- (20) J. Sandström, "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press (1982).
- (21) Stephen F. Lincoln, Andrea M. Hounslow and Alan J. Jones, *Aust. J. Chem.*, **35**, 2393 (1982).
- (22) Stephen F. Lincoln and Alex White, *Polyhedron*, **5(8)**, 1351 (1986).
- (23) 上野景平、"キレート化学(3) 平衡と反応編(I)"、南江堂 (1977) .
- (24) Stephen F. Lincoln, Andrea M. Hounslow and Alan J. Jones, *Aust. J. Chem.*, **35**, 2393 (1982).
- (25) Stephen F. Lincoln and Alex White, *Polyhedron*, **5(8)**, 1351 (1986).
- (26) Koh Hatakeyama, Yoon-Yul Park, Hiroshi Tomiyasu and Yasuhisa Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **22**, 658 (1985).

表 3.1 Ln/TBP、Ln/CMPO 系における緩和時間及び Ln³⁺イオンと観測核間の距離

系 ([Ln]:[配位子] (モル比))	Ln ³⁺ -観測核	T _{1, comp} [s]	距離 [Å]
Ce/TBP (1:5)	Ce-P (phosphate)	0.546	3.64
Sm/TBP (1:5)	Sm-P (phosphate)	0.499	3.06
Ce/CMPO (1:3)	Ce-P (phosphate)	0.199	3.77
	Ce-C (bridging)	0.12	3.74
	Ce-C (carbonyl)	0.269	3.26
Sm/CMPO (1:3)	Sm-P (phosphate)	0.477	4.58
	Sm-C (carbonyl)	1.205	4.56
Ce/CMPO (1:5)	Ce-P (phosphate)	0.267	3.63
	Ce-C (carbonyl)	0.347	3.11

表 3.2 Ln/CMPO 系及び Ln/TBP 系での配位子交換反応における各種パラメータ^(*)

Ln ³⁺	r (nm)	k (300K) (s ⁻¹)	ΔH [#] (kJ/mol)	ΔS [#] (J/mol·K)
Ln/CMPO ^(*)a)				
La ³⁺	0.117	(2.5±0.03) × 10 ⁴	47.4±0.3	-3.2±1.1
Pr ³⁺	0.113	(1.4±0.03) × 10 ⁴	48.1±0.4	-5.1±1.5
Sm ³⁺	0.110	(8.9±0.3) × 10 ³	48.7±0.7	-7.1±2.7
Ln/TBP ^(*)b)				
Pr ³⁺	0.113	(5.2±0.03) × 10 ⁴	35.8±0.3	-35.4±3.6
Eu ³⁺	0.109	(2.5±0.03) × 10 ⁴	39.4±0.3	-29.8±3.0

r: イオン半径

^(*)a) Ln³⁺イオンに対する CMPO のモル比が 5.5 の系における測定値^(*)b) Ln³⁺イオンに対する TBP のモル比が 4.8 の系における測定値^(*) 誤差は Eyring の式への fitting (最小自乗法) の結果から得られた値

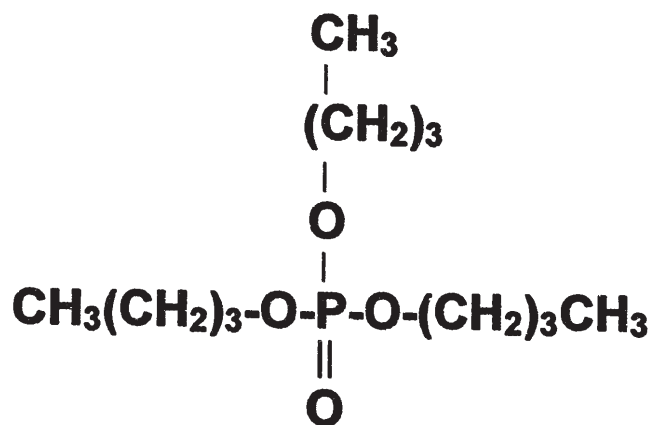
表 3.3 Ln/CMPO/TBP 系における緩和時間及び Ln³⁺イオンと観測核間の距離

系 ([Ln]:[CMPO]:[TBP] (モル比))	Ln ³⁺ -観測核	T _{1, comp} [s]	距離 [Å]
Ce/CMPO/TBP (1:3:5)	Ce-P (phosphate)	0.192	3.73
	Ce-C (bridging)	0.1	3.61
	Ce-C (carbonyl)	0.34	3.42
Sm/CMPO/TBP (1:3:5)	Sm-P (phosphate)	0.486	4.79
	Sm-C (bridging)	0.97	3.96
	Sm-C (carbonyl)	0.114	3.85
Ce/CMPO/TBP (1:5:7)	Ce-P (phosphate)	0.242	3.55

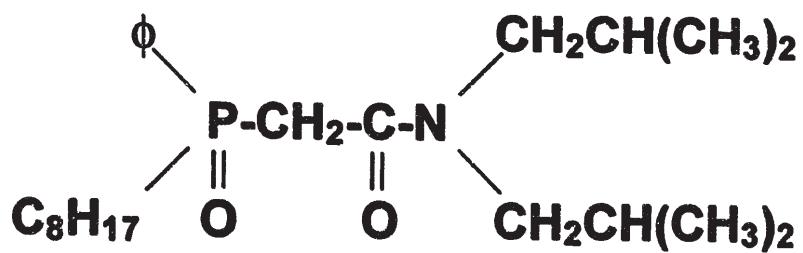
表 3.4 Ln/CMPO/TBP 系での CMPO 交換反応における各種パラメータ^(*)

Sm 0.023M / CMPO 0.13M			
TBP (M)	k (300K) (s ⁻¹)	ΔH [#] (kJ/mol)	ΔS [#] (J/mol·K)
0.12	(8.8±0.3) × 10 ³	49.7±2.5	-4.1±10.3
0.24	(4.0±0.3) × 10 ³	39.9±0.8	-43.3±3.1
0.47	(2.3±0.3) × 10 ³	36.6±1.6	-58.7±6.0
Pr 0.044M / CMPO 0.24M			
TBP (M)	k (300K) (s ⁻¹)	ΔH [#] (kJ/mol)	ΔS [#] (J/mol·K)
0.24	(1.6±0.03) × 10 ⁴	48.9±0.7	-1.8±2.8
0.48	(1.5±0.03) × 10 ⁴	48.1±0.7	-4.7±2.7
0.95	(1.2±0.03) × 10 ⁴	42.0±0.6	-27.5±2.3

(*) 誤差は Eyring の式への fitting (最小自乗法) の結果から得られた値



TBP (TriButylPhosphate)

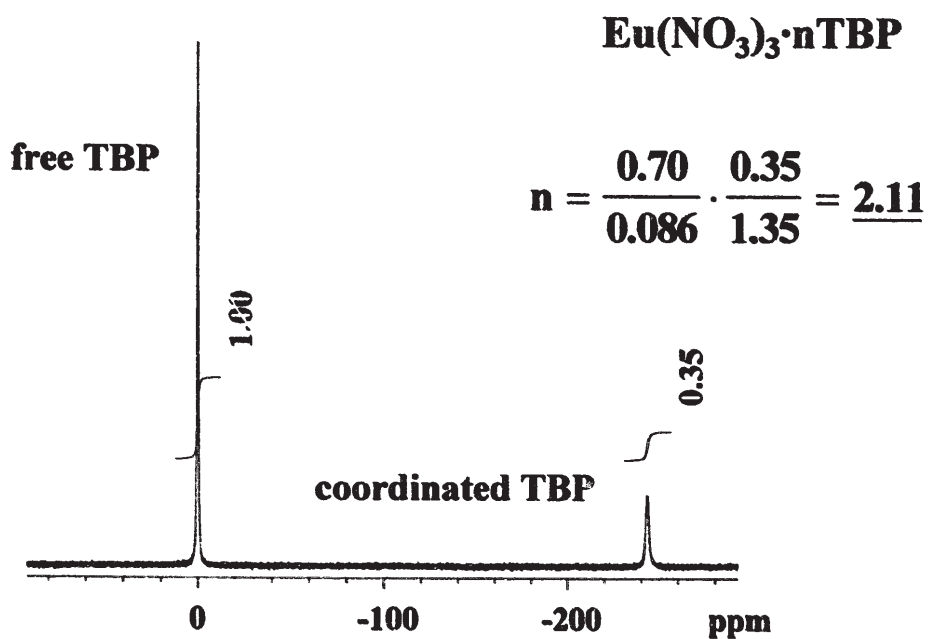


CMPO

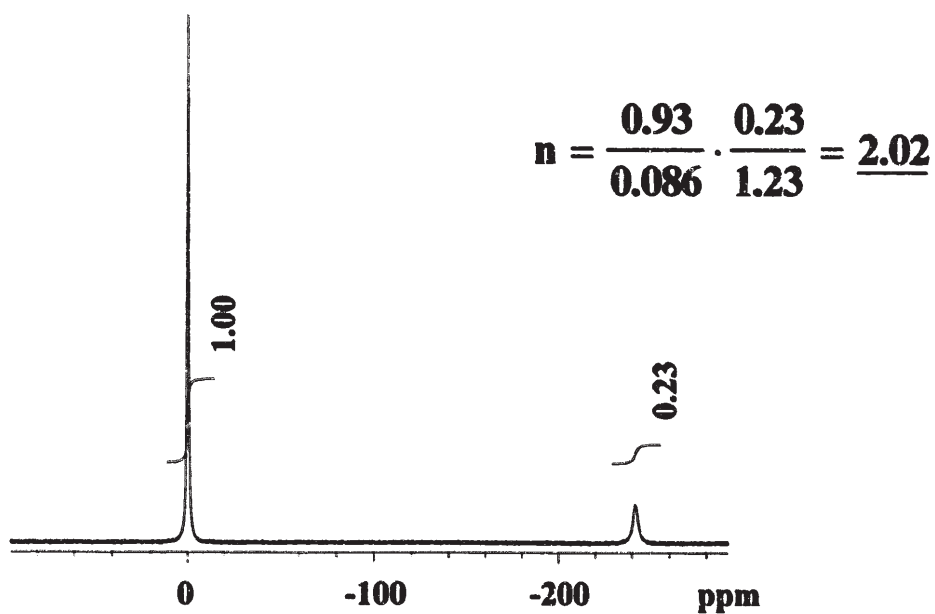
(octyl(phenyl)-N, N-diisobutylCarbamoylMethylPhosphine Oxide)

図 2.1 TBP 及び CMPO の分子構造

(a) Eu 0.086M TBP 0.70M

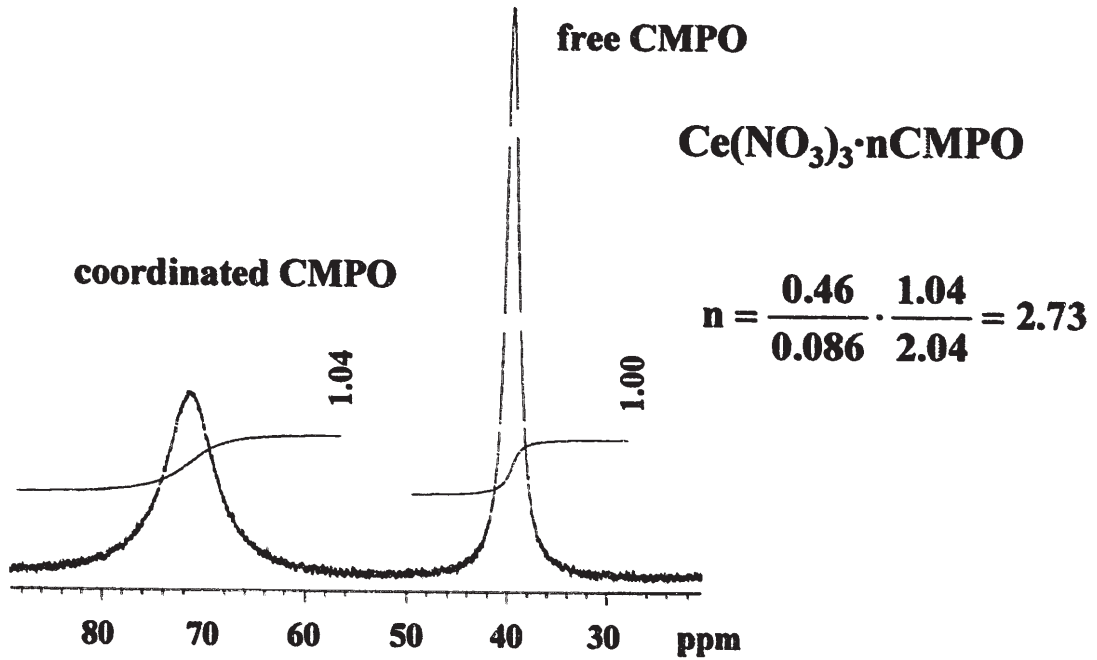


(b) Eu 0.086M TBP 0.93M

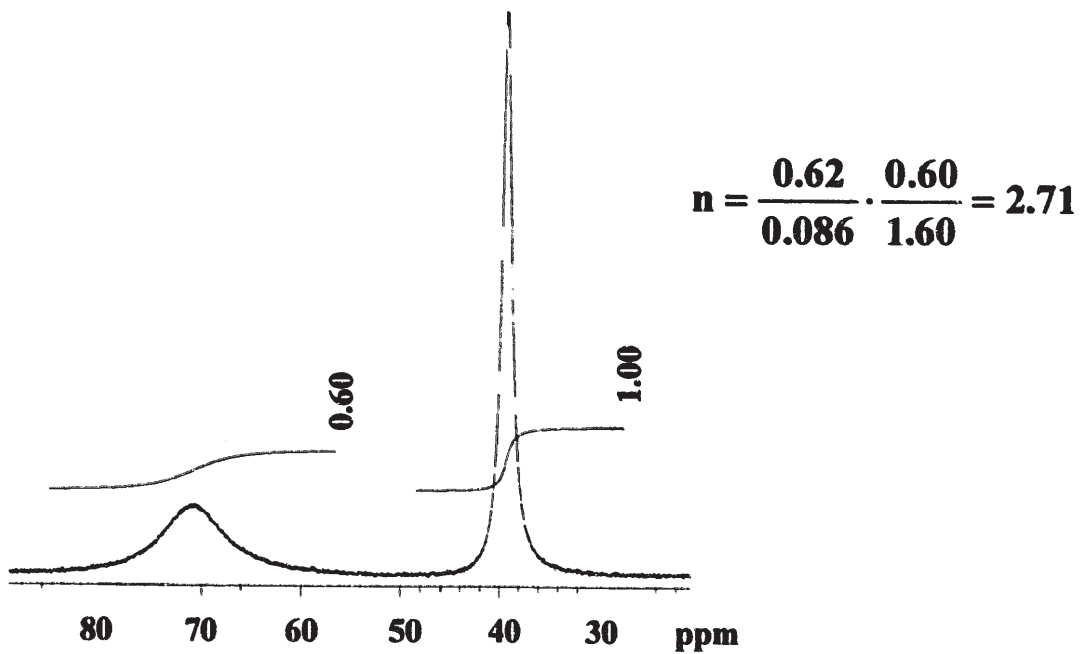


**図3.1 Eu/TBP系における³¹P-NMRスペクトル
(測定温度: -40°C)**

(a) Ce 0.086M CMPO 0.46M

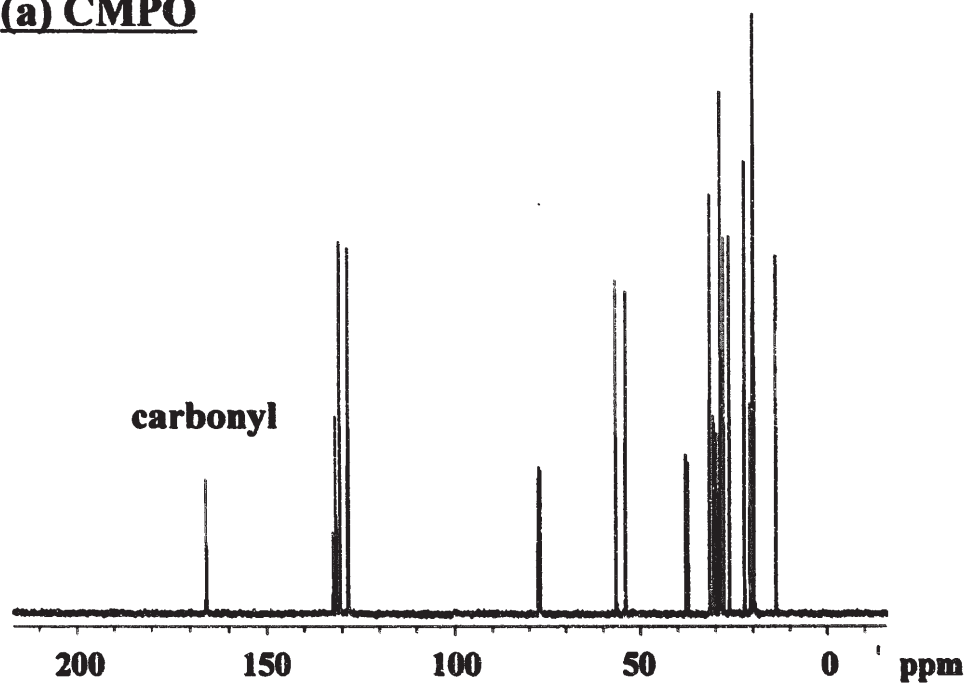


(b) Ce 0.086M CMPO 0.62M



**図3.2 Ce/CMPO系における³¹P-NMRスペクトル
(測定温度：-20℃)**

(a) CMPO



(b) Nd/CMPO system

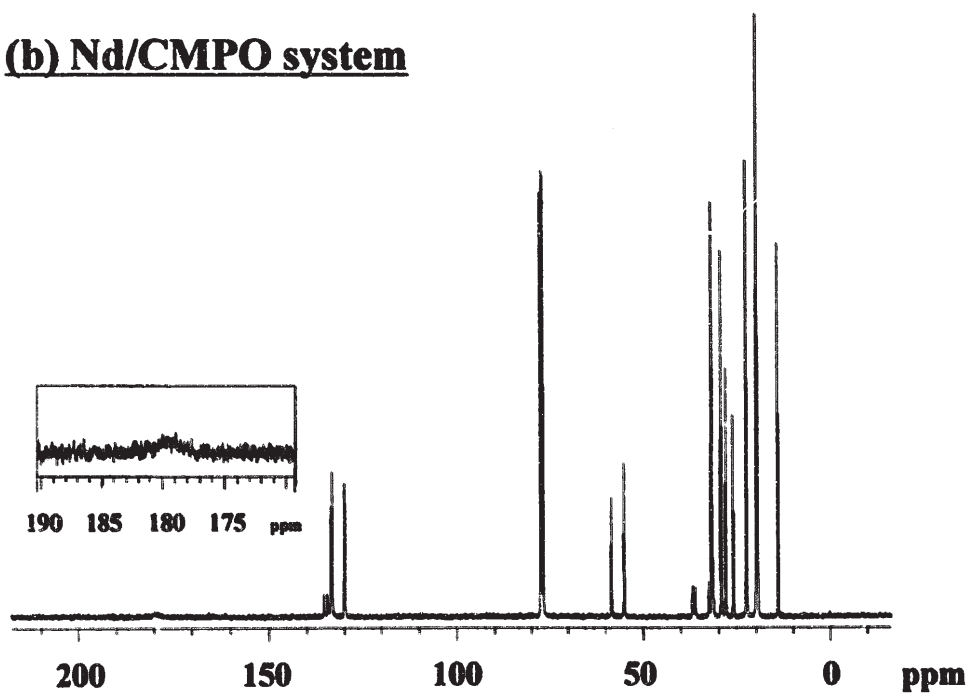
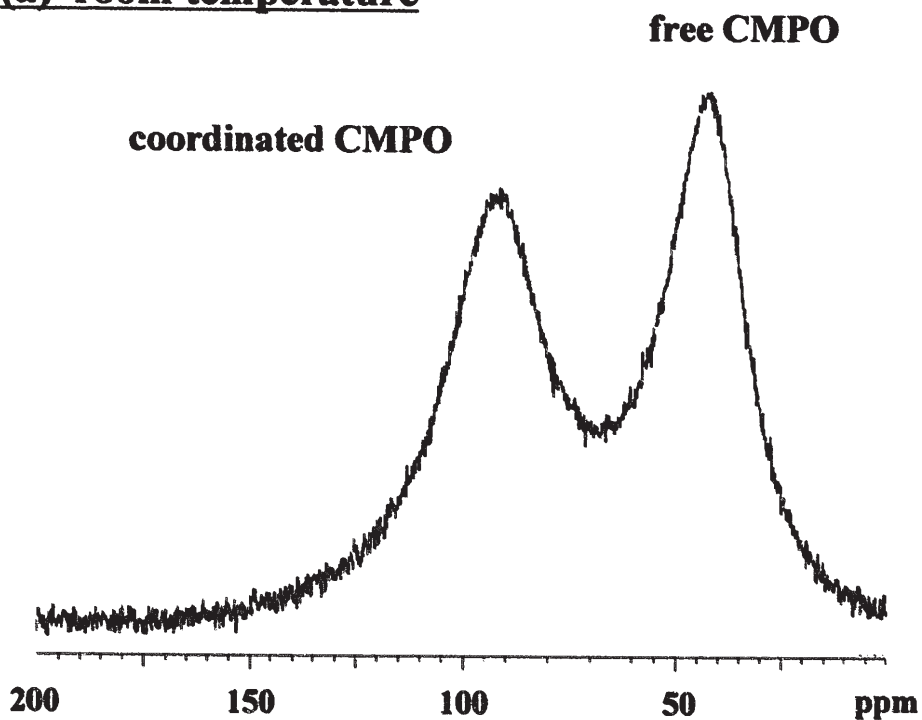


図3.3 CMPO及びNd/CMPO系における¹³C-NMRスペクトル
(Nd濃度:0.087M CMPO濃度:0.27M)
(測定温度:室温)

(a) room temperature



(b) -50 °C

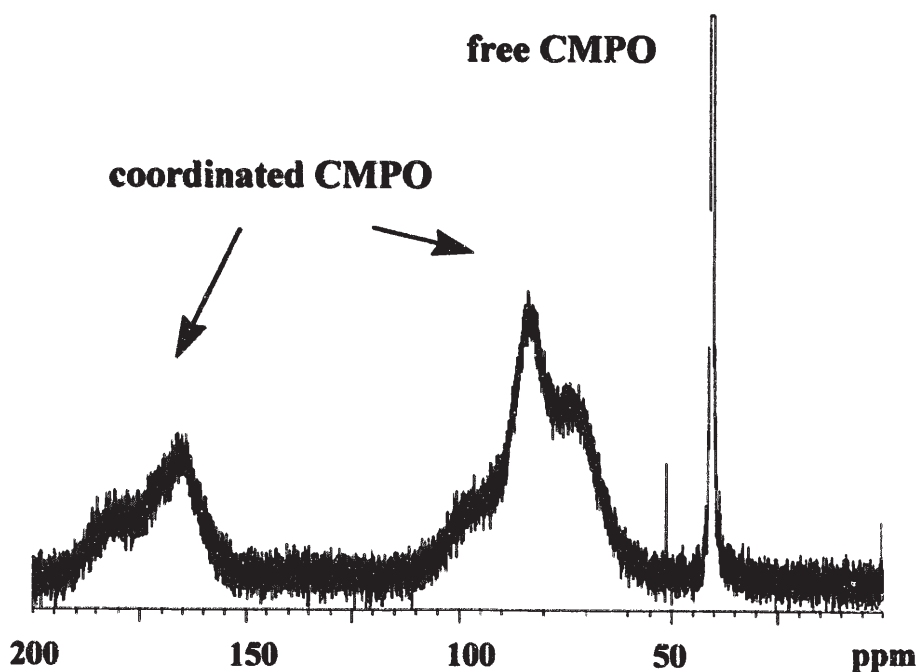


図3.4 Nd/CMPO系における³¹P-NMRスペクトルの温度依存性
(Nd濃度: 0.087M CMPO濃度: 0.47M)

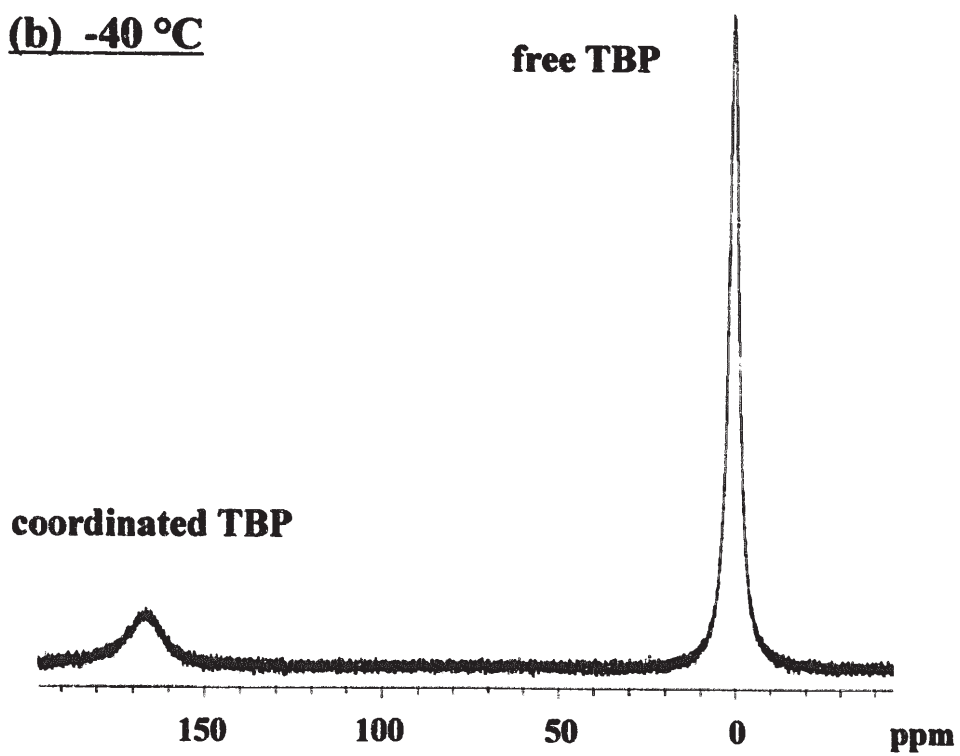
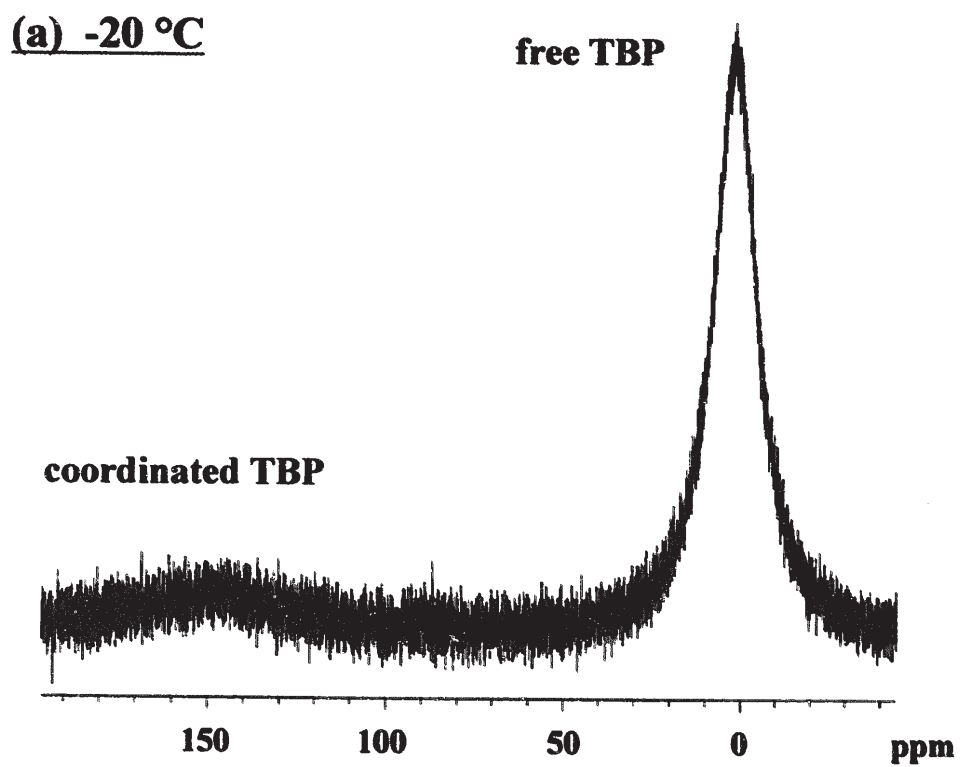


図3.5 Nd/TBP系における³¹P-NMRスペクトルの温度依存性
(Nd濃度: 0.087M CMPO濃度: 0.93M)

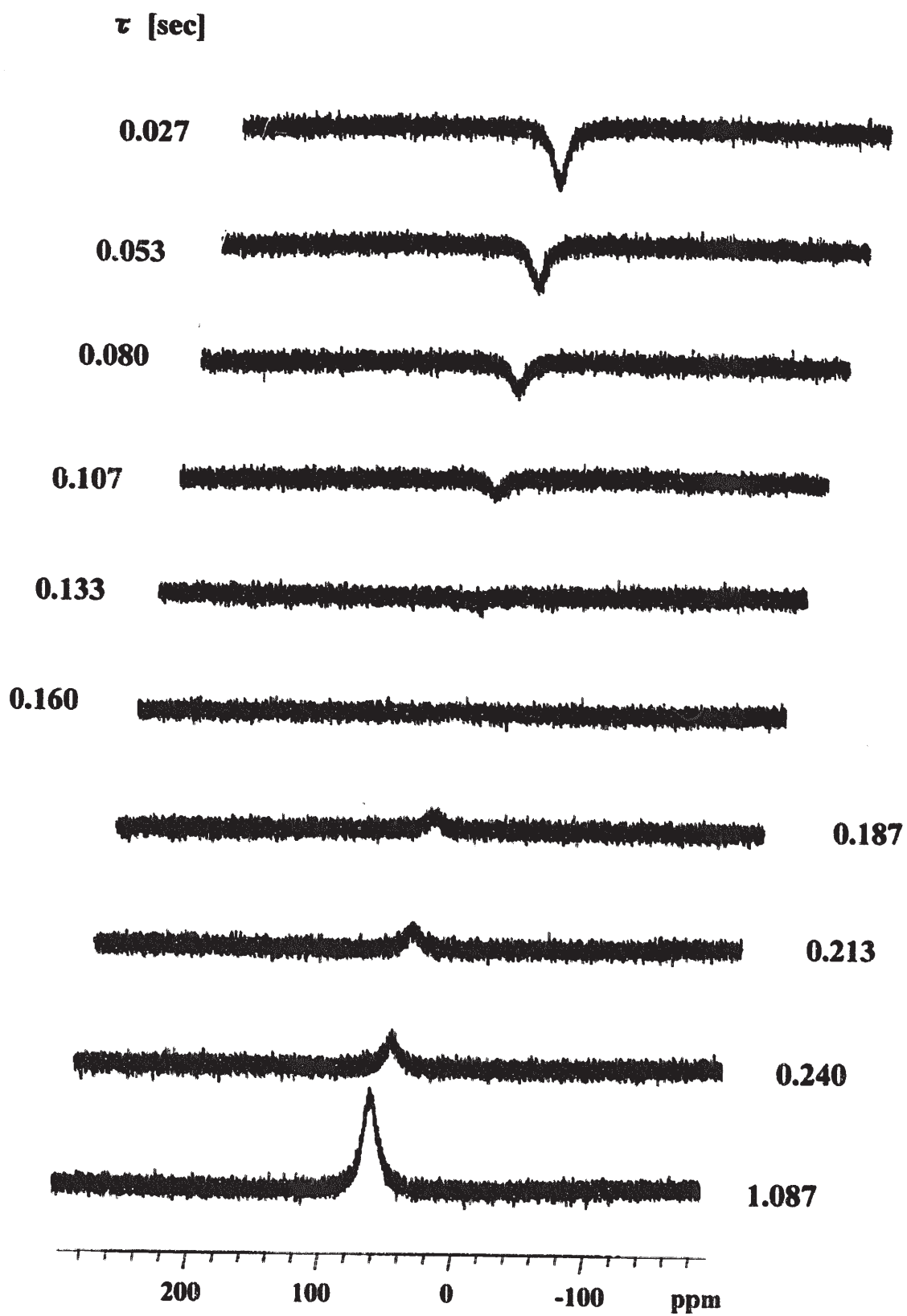


図3-6 Ce/CMPO系における反転回復法による ^{31}P -NMRスペクトル
(Ce濃度: 0.089M CMPO濃度: 0.44M)
(測定温度: 室温)

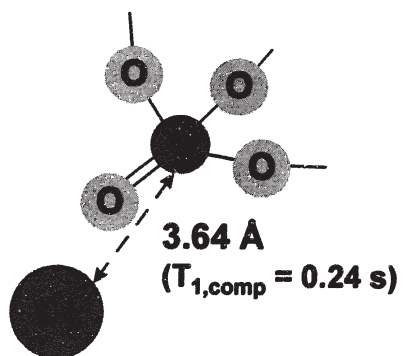
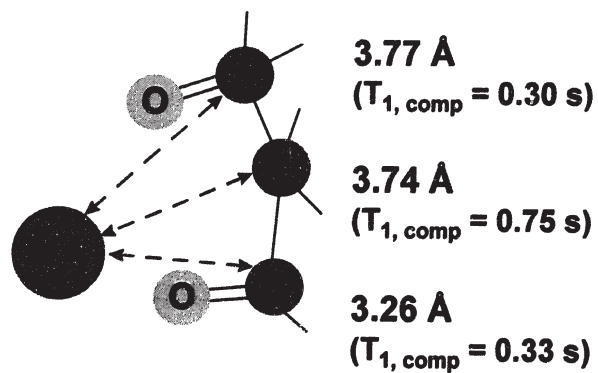
Ce-TBP complexCe-CMPO complex

図3.7 Ce-TBP錯体及びCe-CMPO錯体中における、 Ce^{3+} イオンとP原子(phosphoryl)及びC原子(carbonyl, bridging)との距離

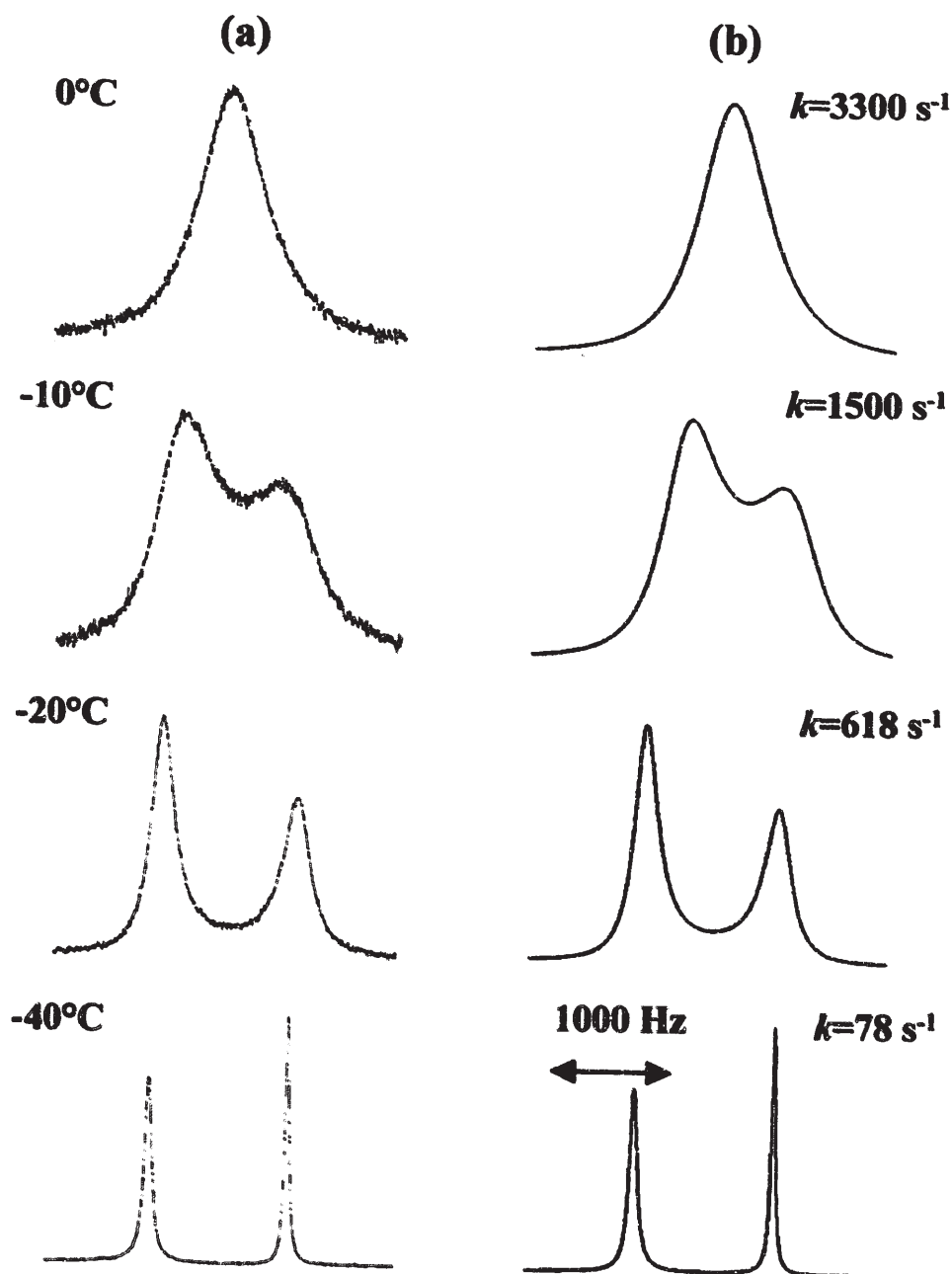


図3.8 (a) 試験より得られたLa/CMPO系における ^{31}P -NMR スペクトル
 (La濃度: 0.086M CMPO濃度: 0.47M)
 (測定周波数: 161.7MHz)
 (b) シミュレーションより得られたスペクトルと交換速度定数 k

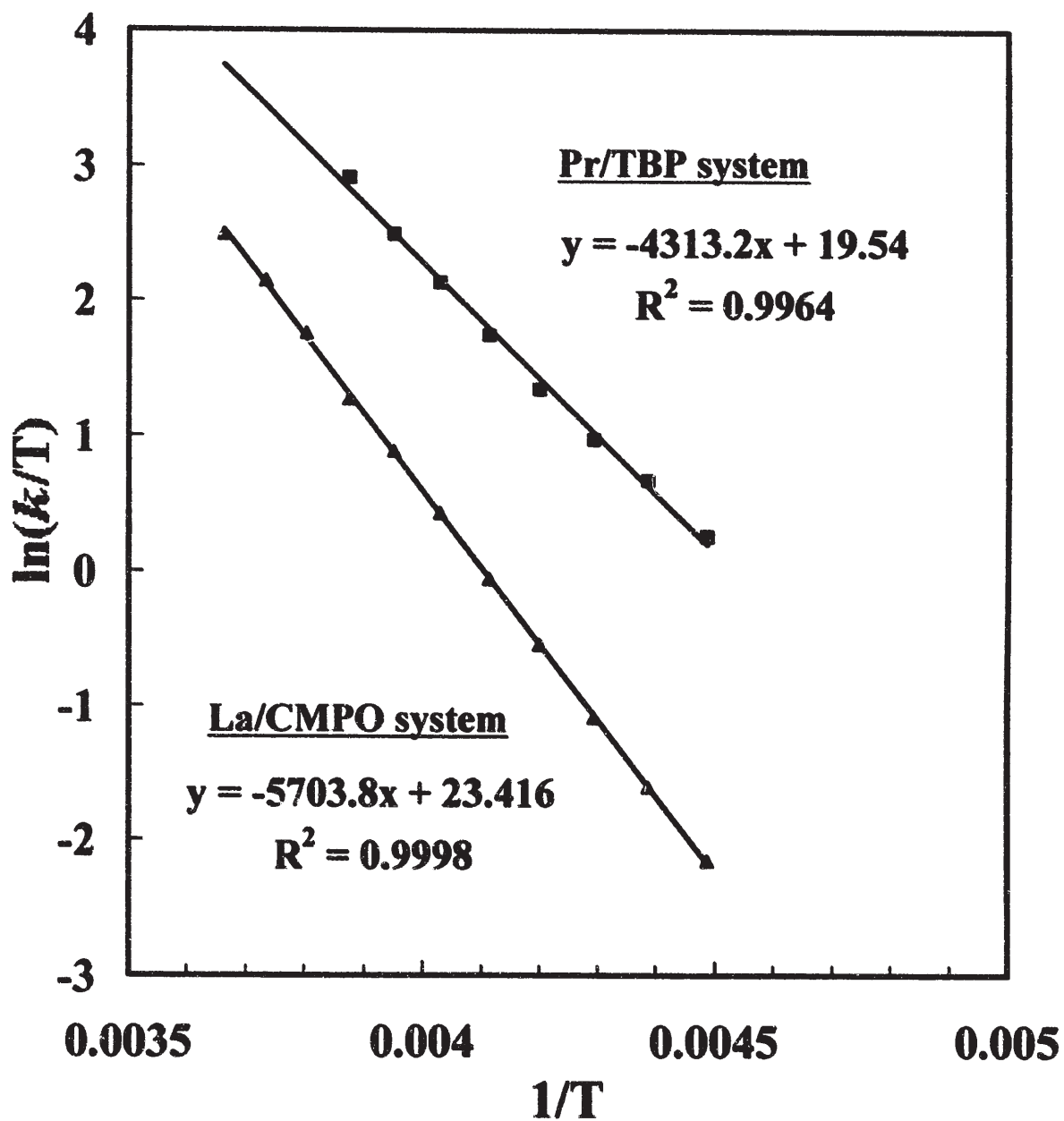
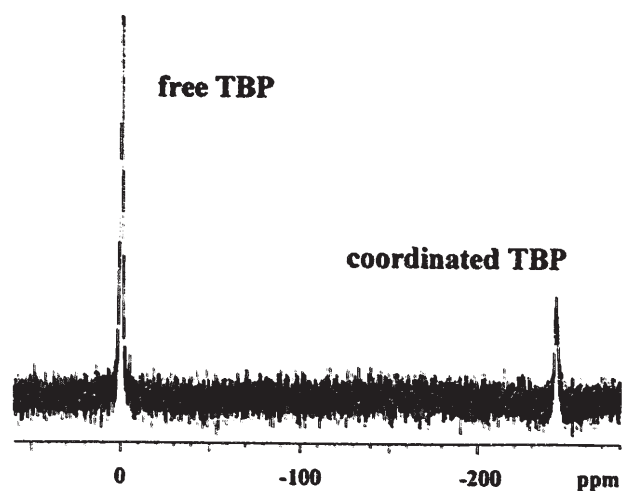
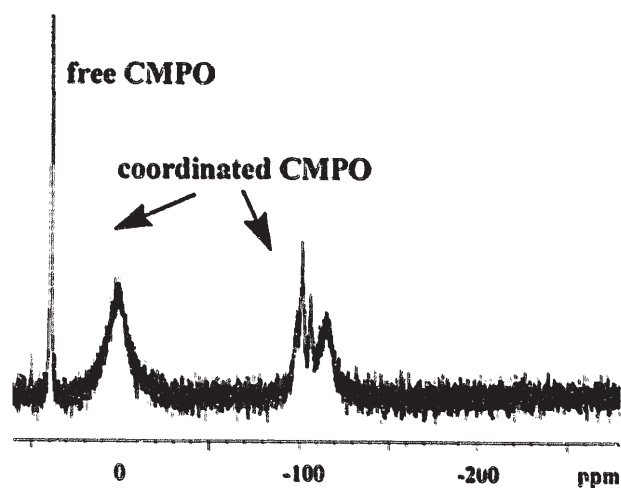


図3.9 Pr/TBP系及びLa/CMPO系における $\ln(k/T)$ 値の $1/T$ 依存性

(a) Eu/TBP system ([Eu]:[TBP] ≐ 1:11)



(b) Eu/CMPO system ([Eu]:[CMPO] ≐ 1:7.5)



(c) Eu/CMPO/TBP system ([Eu]:[CMPO]:[TBP] ≐ 1:1.5:5.5)

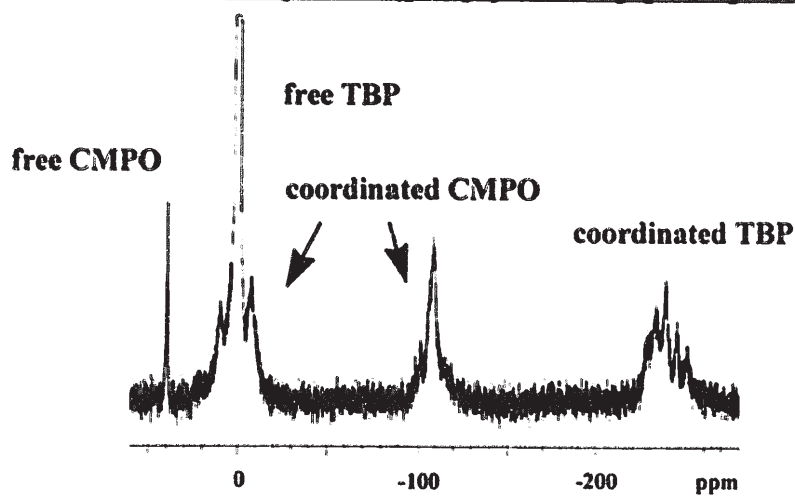
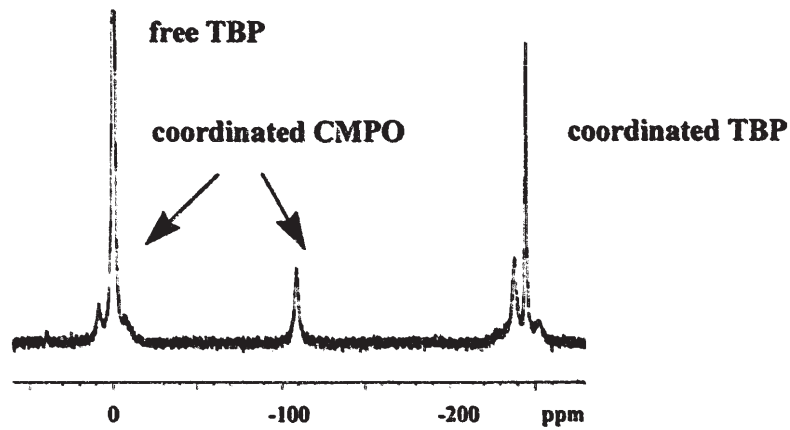
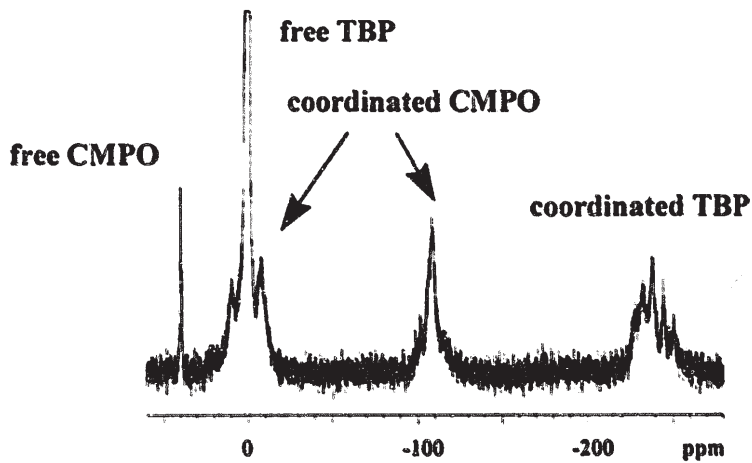


図3.10 Eu/TBP, Eu/CMPO及びEu/CMPO/TBP系における³¹P-NMRスペクトル (1)
(測定温度: -40 °C)

(a) [Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:0.8:5.5



(b) [Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:1.5:5.5



(c) [Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:3:5.5

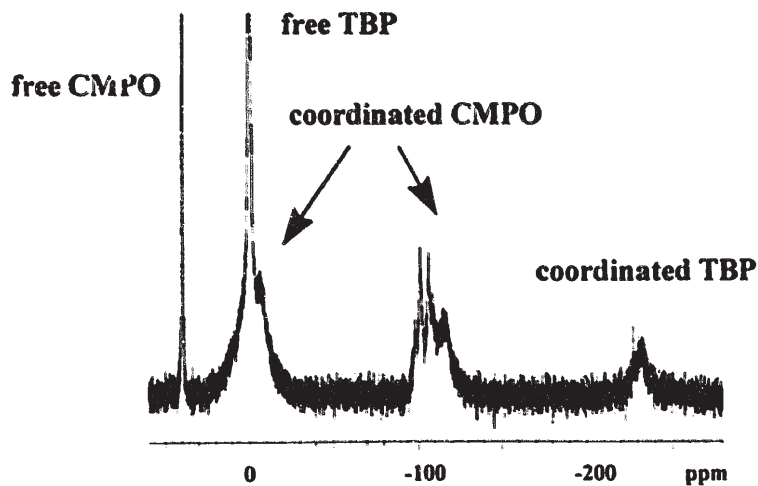
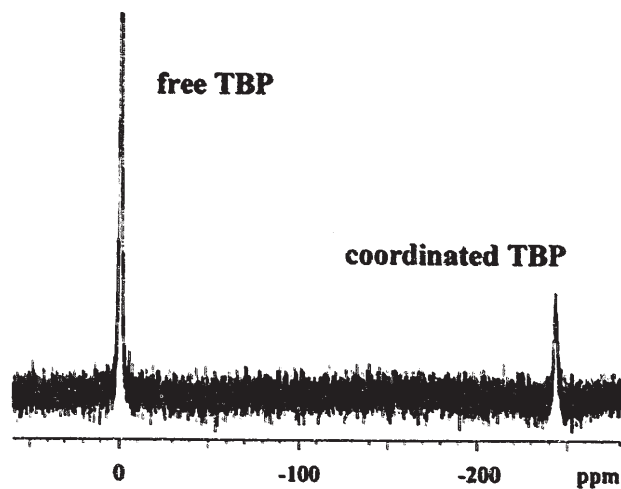
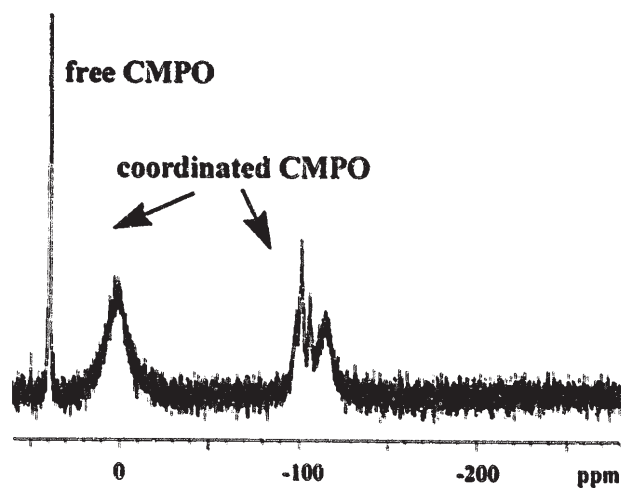


図3.11 Eu/CMPO/TBP系における³¹P-NMRスペクトルのCMPO濃度依存性
(測定温度: -40°C)

(a) Eu/TBP system ([Eu]:[TBP] ≐ 1:11)



(b) Eu/CMPO system ([Eu]:[CMPO] ≐ 1:7.5)



(c) Eu/CMPO/TBP system ([Eu]:[CMPO]:[TBP] ≐ 1:7.5:11)

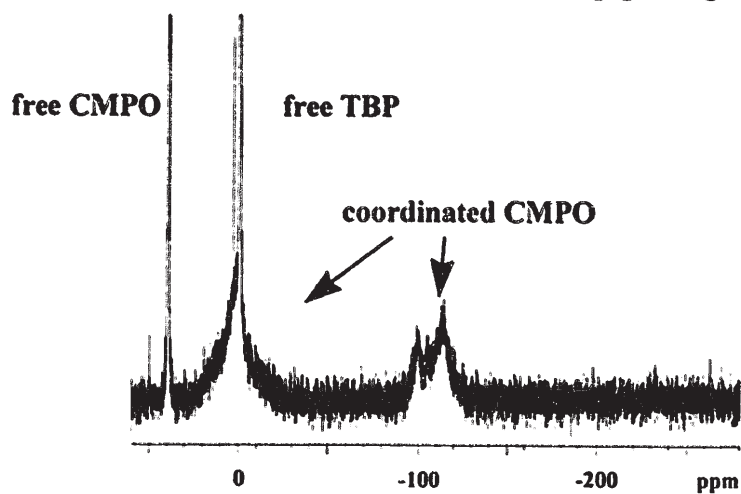
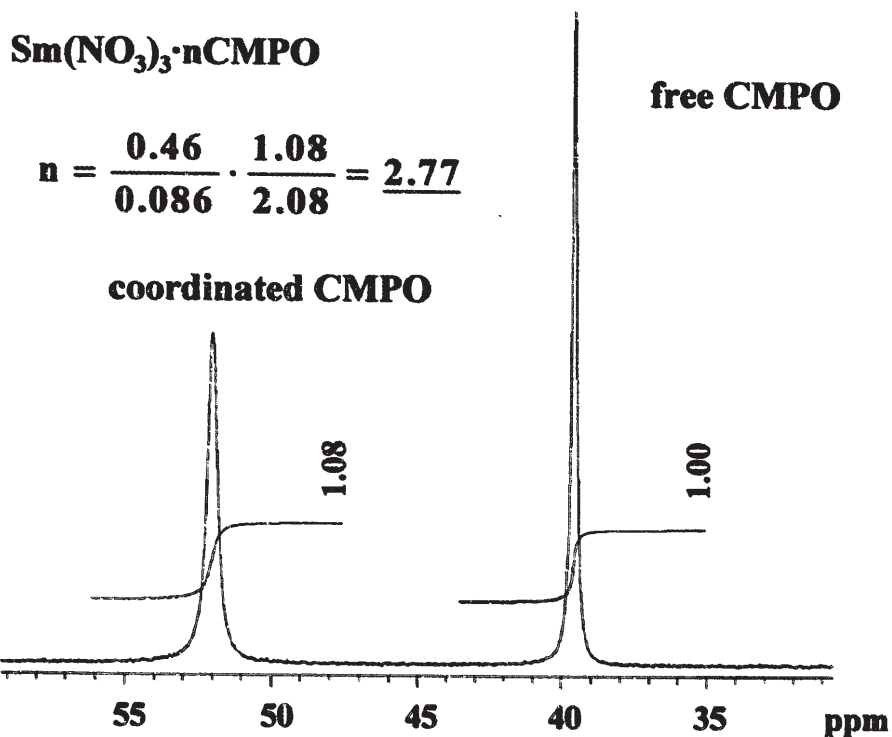


図3.12 Eu/TBP, Eu/CMPO及びEu/CMPO/TBP系における³¹P-NMRスペクトル (2)
(測定温度: -40 °C)

(a) Sm/CMPO system



(b) Sm/CMPO/TBP system

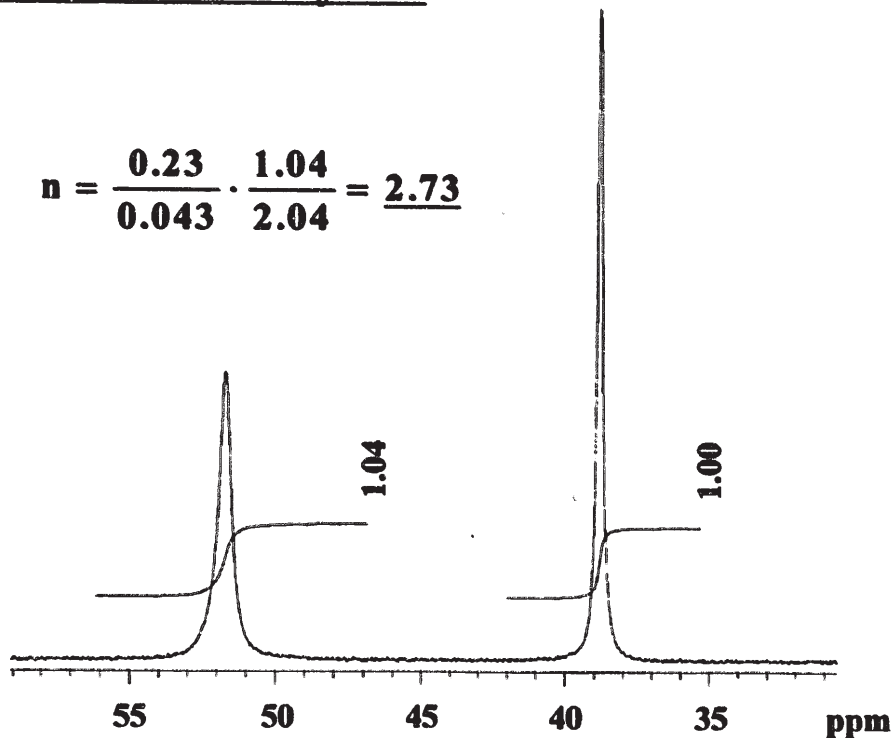
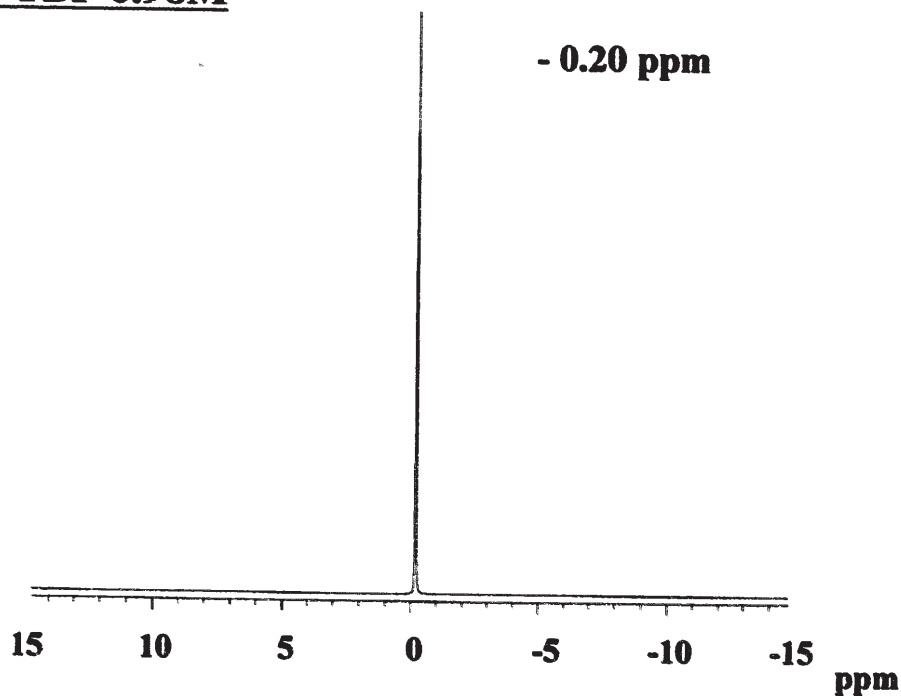


図3.13 Sm/CMPO, Sm/CMPO/TBP系における free CMPO及び Sm-CMPO錯体による³¹P-NMR スペクトル

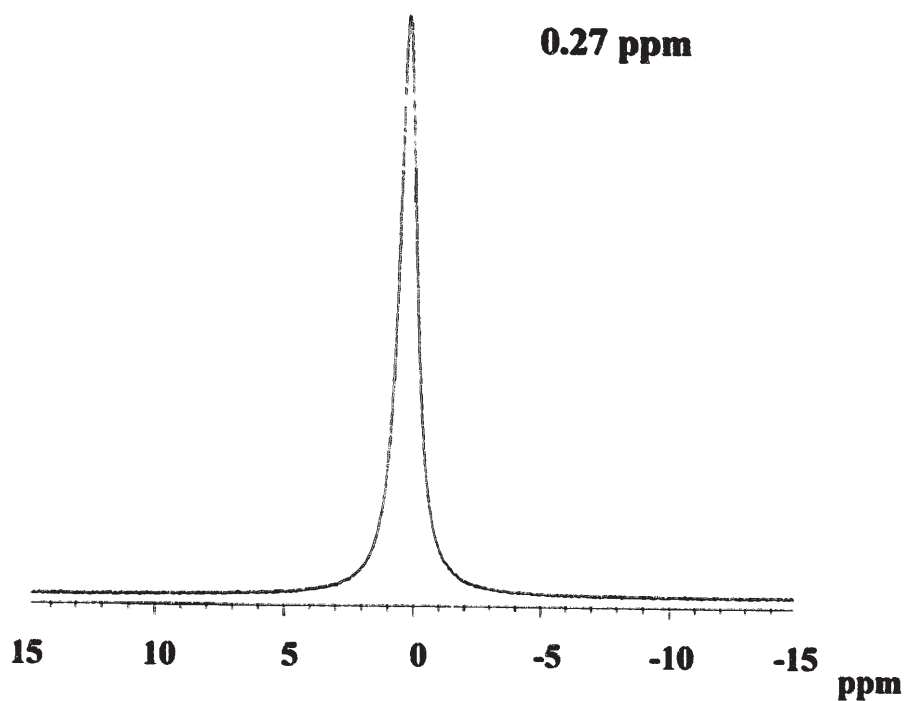
(a) Sm濃度 : 0.086M CMPO濃度 : 0.46M

(b) Sm濃度 : 0.043M CMPO濃度 : 0.23M TBP濃度 : 0.94M

(a) TBP 0.98M



(b) Pr 0.045M CMPO 0.24M TBP 0.98M



**図3.14 Pr/CMPO/TBP系におけるTBPによる ^{31}P -NMR スペクトル
(測定温度: 10°C)**

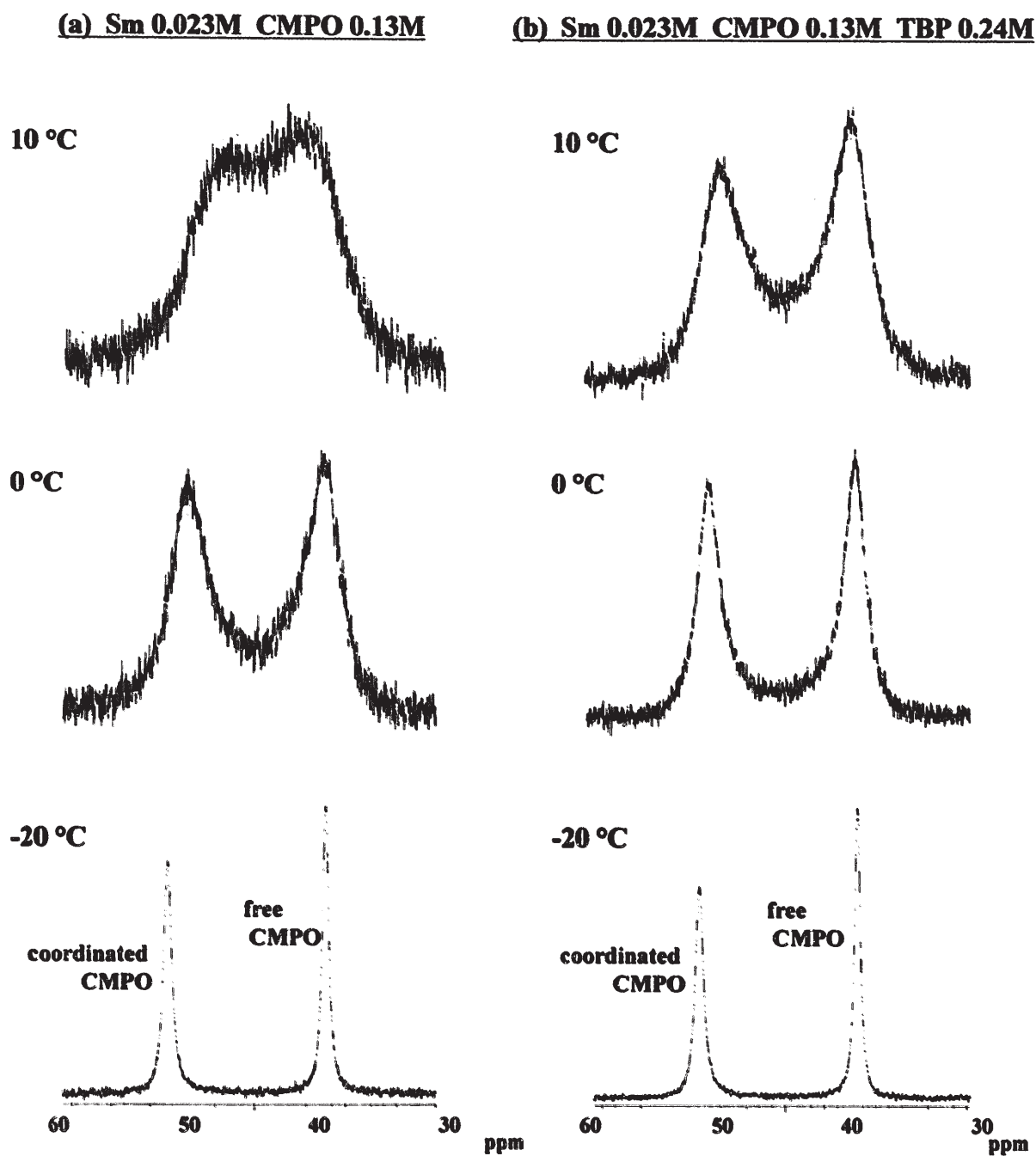
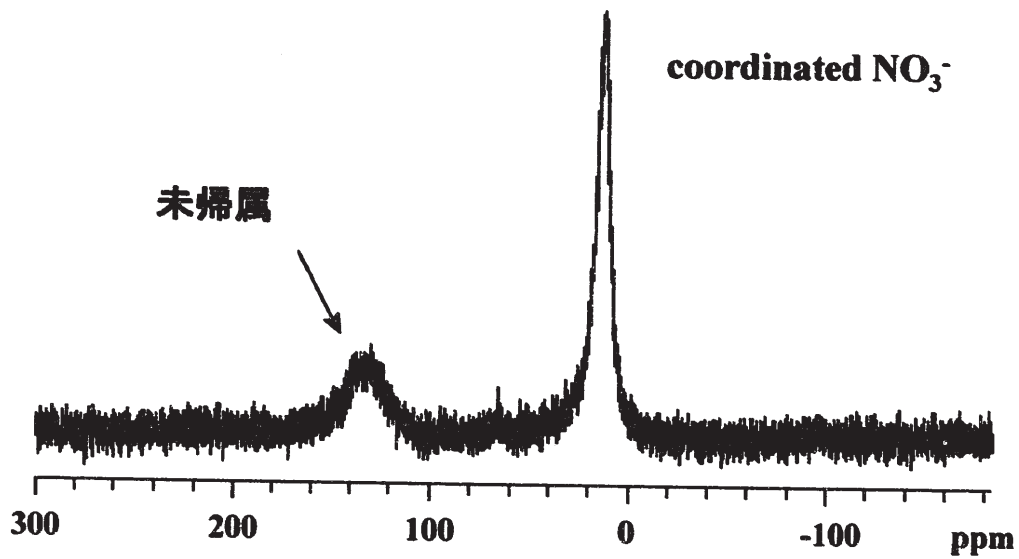


図3.15 Sm/CMPO, Sm/CMPO/TBP系におけるfree CMPO及びSm-CMPO錯体による³¹P-NMRスペクトルの温度依存性

(a) Nd 0.087M TBP 0.44M



(b) Nd 0.087M CMPO 0.26M

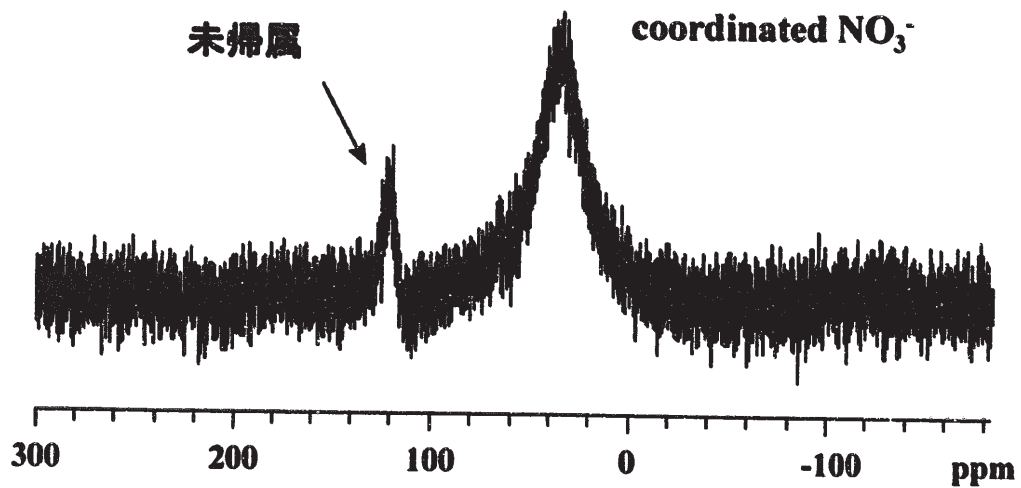
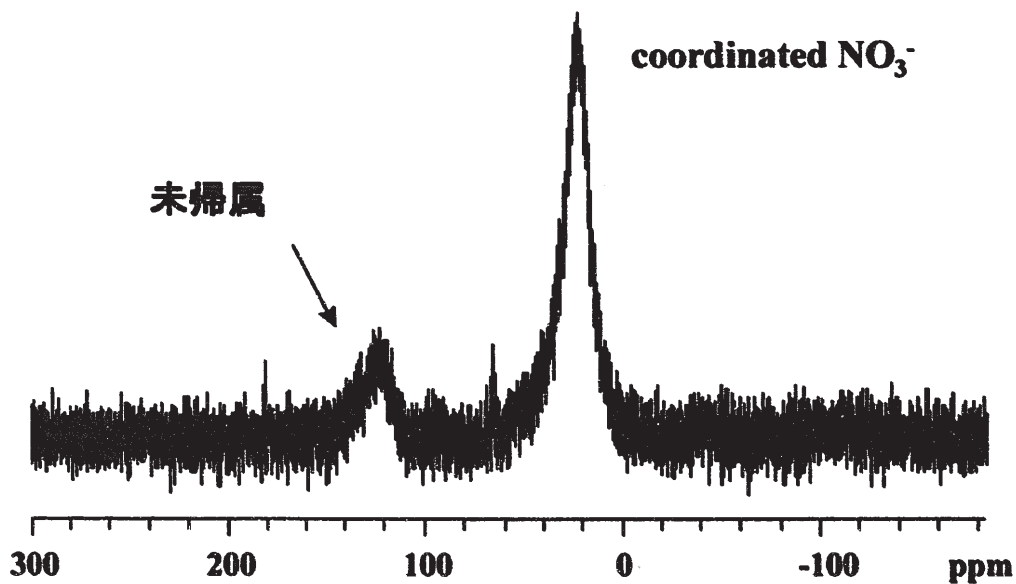


図3.16(a) Nd/TBP及びNd/CMPO系における ^{14}N -NMRスペクトル
(測定温度: 室温)

(a) Nd 0.087M CMPO 0.087M TBP 0.44M
([Nd]:[CMPO]:[TBP]=1:1:5)



(b) Nd 0.087M CMPO 0.35M TBP 0.44M
([Nd]:[CMPO]:[TBP]=1:4:5)

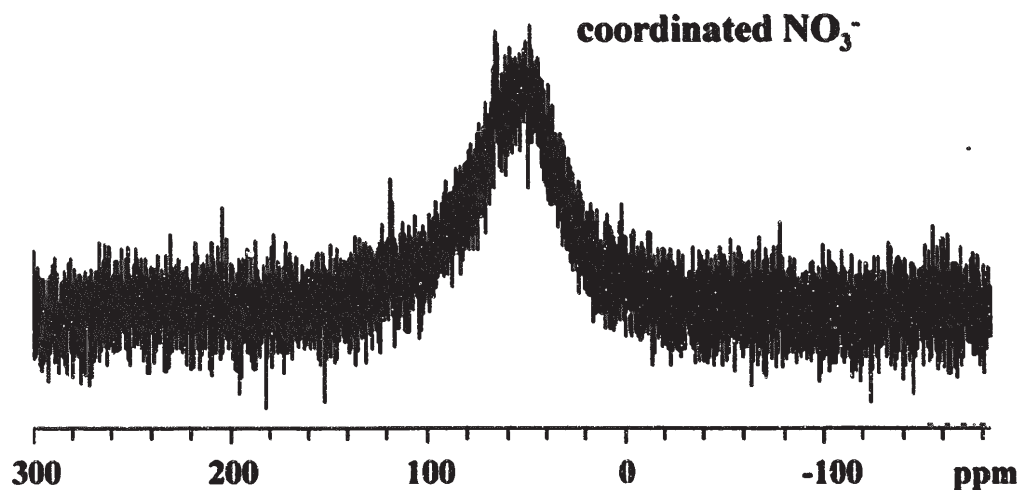
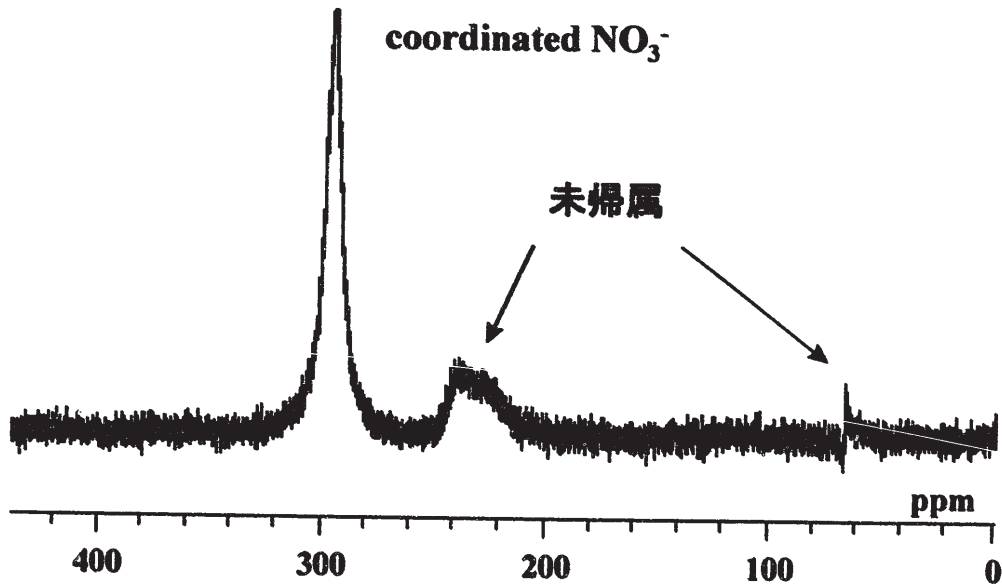


図3.16(b) Nd/CMPO/TBP系における ^{14}N -NMRスペクトル
(測定温度:室温)

(a) Eu 0.087M TBP 0.44M



(b) Eu 0.087M CMPO 0.26M

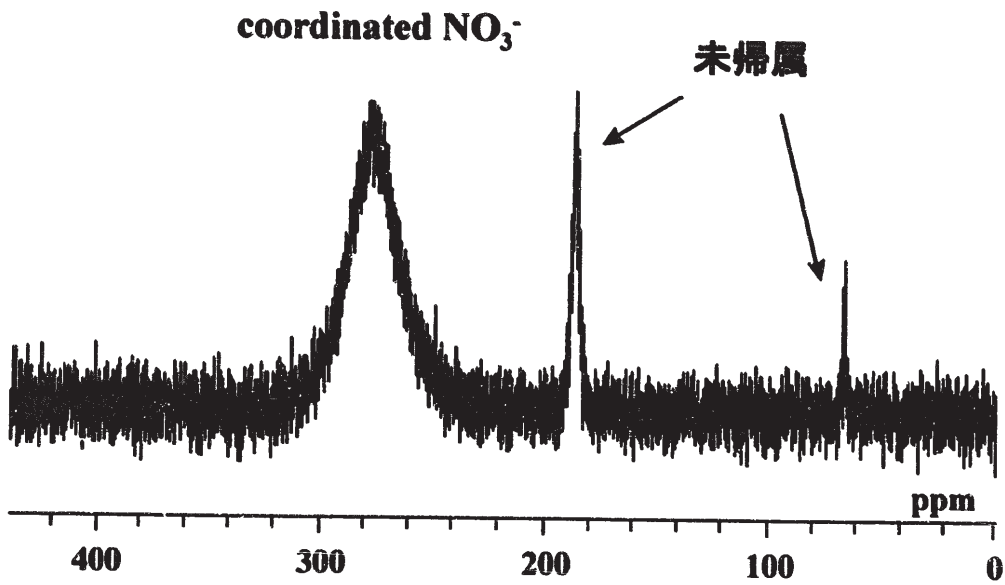
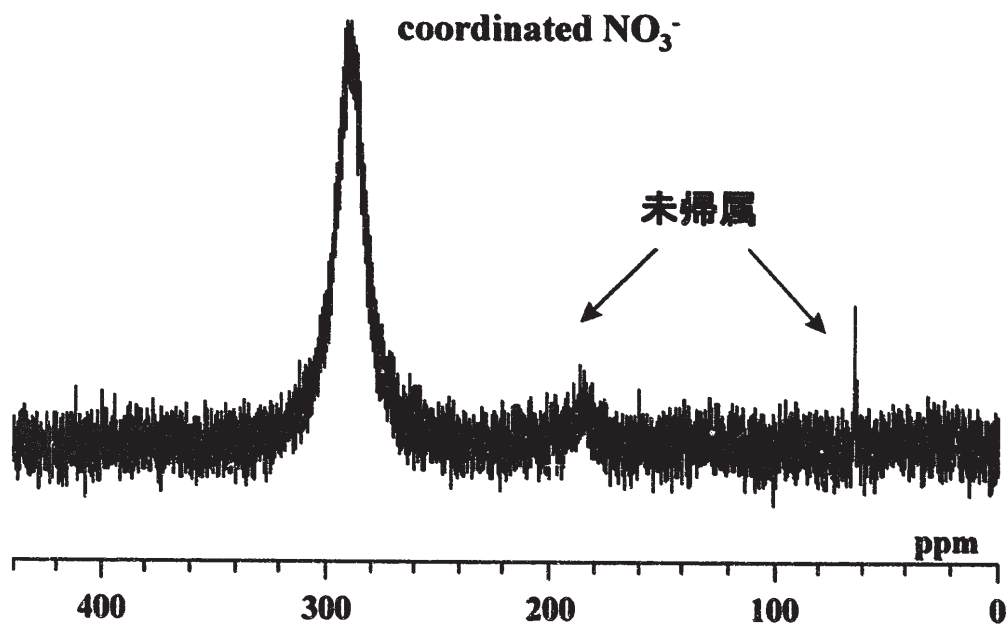


図3.17(a) Eu/TBP及びEu/CMPO系における ^{14}N -NMRスペクトル
(測定温度:室温)

(a) Eu 0.087M CMPO 0.087M TBP 0.44M
([Eu]:[CMPO]:[TBP]=1:1:5)



(b) Eu 0.087M CMPO 0.35M TBP 0.44M
([Eu]:[CMPO]:[TBP]=1:4:5)

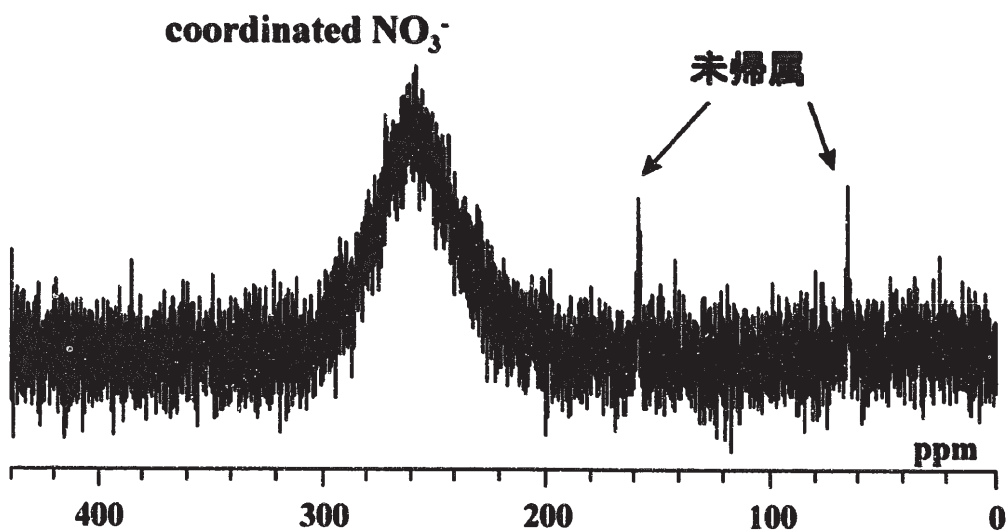


図3.17(b) Eu/CMPO/TBP系における ^{14}N -NMRスペクトル
(測定温度:室温)