

# 各種抽出剤によるアクチニドの抽出に関する調査

1995年10月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついでに複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒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

## 各種抽出剤によるアクチニドの抽出に関する調査

星野 忠也\*, 渡部 雅之\*\*  
小沢 正基\*\*, 田中 康正\*\*

### 要 旨

これまでの Am(III) の調査に引き続き、今回は、酸化状態の異なる各種アクチニドの抽出特性について、環状ポリエーテル並びにそれらの同族体による抽出に重点をおいて調査を行った。

調査の結果、クラウンエーテル類によるアクチニドの抽出特性について次の点が明らかとなった。

- (1) Am(III) の抽出について、15 C 5 / ニトロベンゼン / 疎水性アニオン - pH 2 系で、 $D_{Am} = 440$  が得られた。水相硝酸濃度 0.1 ~ 1 M では一般に  $D_{Am}$  は低い。塩析剤を加えると  $D_{Am}$  は大きくなる。
- (2)  $UO_2^{2+}$  の抽出では、0.1 M CEs /  $CHCl_3$  - 7 M  $HNO_3$  系で、 $D_{UO_2}$  は 1.62、5 M  $HNO_3$  で、12 C 4 < 15 C 5 < 18 C 6 < 24 C 8 の順に  $D_{UO_2}$  は大きくなる。30 % アセトニトリル / 0.5 M DCN 18 C 6 / トルエン - 4 M  $HNO_3$  系で、 $D_{UO_2}$  は 7.12。0.1 M DCH 18 C 6 / ジクロロエタン - 4 M HCl 系で、 $D_{UO_2}$  は 100。
- (3) Pu(IV) の抽出では、20 % プロピレンカーボネート / 0.2 M DCH 18 C 6 / トルエン - 5 M  $HNO_3$  で、 $D_{Pu(IV)} = 24$ 、添加剤なしで  $D_{Pu(IV)} = 12$ 。有極性溶媒が  $D_{Pu(IV)}$  を大きくする。
- (4) Th(IV) の抽出では、0.1 M 18 C 6 / クロロフォルム - 0.04 M ピクリン酸系で、 $D_{Th(IV)} = 10$ 、0.1 M DC 24 C 8 / 1, 2 ジクロロエタン - 4.8 M  $HNO_3$  系で、 $D_{Th(IV)} = 7$ 。
- (5) Np(IV) の抽出に関しては、0.01 M DCH 18 C 6 / ジクロロエタン - 5 M  $HNO_3$  + 1 M  $AlNO_3$  系で、 $D_{Np(IV)} = 0.64$ 、塩析剤の添加は、 $D_{Np(IV)}$  を大きくする。
- (6) クラウンエーテル類はアクチニド及びランタニドの抽出剤として、強力な抽出剤ではない。高レベル廃液に適用する場合、クラウンエーテル類の化学的及び放射線損傷について、また希釈剤のニトロ化生成物による、プロセスの化学的安定性について、詳細な研究が必要と思われる。

さらにクラウンエーテル類でアメリカウムを抽出する場合、アメリカウムと、マクロ成分であるウラン、プルトニウム及びランタニドとの競争抽出、マクロ成分のローディング効果についても十分な研究が必要であろう。

---

\* 株式会社 ベスコ

\*\* 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

各種抽出剤によるアクチニドの抽出  
に関する調査

目次

要旨 .....	I
1. まえがき .....	1
2. 調査目的 .....	1
3. 調査方法 .....	2
4. 調査内容 .....	2
5. 調査結果 .....	2
5.1. 調査結果のまとめ .....	2
5.2. 調査したクラウンエーテル系抽出剤によるアクチニドの抽出データ .....	10
5.2.1. クラウンエーテルによるAm(III)の抽出データ .....	11
5.2.2. クラウンエーテルによるUO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> の抽出データ .....	24
5.2.3. クラウンエーテルによるPu(IV)の抽出データ .....	28
5.2.4. クラウンエーテルによるTh(IV)の抽出データ .....	35
5.2.5. クラウンエーテルによるNp(IV)の抽出データ .....	38
5.2.6. クラウンエーテルによるNp(VII)の抽出データ .....	38
5.3. クラウンエーテル系抽出剤によるランタニドの抽出挙動 .....	41
5.4. クラウンエーテル系抽出剤によるアルカリ金属及びアルカリ土類金属 の抽出挙動 .....	41
5.5. クラウンエーテルとランタン塩との結晶構造 .....	41
5.6. その他のクラウンエーテル関連の文献 .....	41
5.7. 新しい抽出剤又は新しい抽出剤系についての検討 .....	42
5.8. 調査した文献の抄訳 .....	43
5.9. 参考文献 .....	218
6. あとがき .....	223

## 各種抽出剤による アクチニドの抽出に関する調査

### 1. まえがき

これまで数年にわたって、TRUEXプロセスの開発状況の調査や、3価のアクチニド抽出データの調査を行ってきた。前年度のAm(III)の抽出剤の調査に引き続き、今年度(平成6年度)は環状ポリエーテル類に重点をおいて、Am(III)を中心にアクチニドの抽出データを調査した。

これまでの調査結果では、PUREXプロセスの抽出廃液(高レベル廃液)を処理対象廃液とし、硝酸濃度を3M前後と考えた場合、2座配位の中性有機リン化合物のジフオスフィンオキサイド、CMPO又は2座配位のジアミドの同族体が、有効な抽出剤として研究され、高レベル廃液からマイナーアクチニドを回収するプロセスとして、TRUEXプロセス、DIAMEXプロセスとしてあるいはそれらの改良プロセスとして報告されている。これらの溶媒は何れも、PUREXプロセスで出て来る高レベル廃液から3価のアメリカウムを抽出するが、大量のウランが共存する場合には、U(VI)のローディング効果で、Am(III)の分配比が低下し、Am(III)の抽出率が低下することが知られている。従って、1種類のこのような抽出剤によって、マクロ量のウランとマイナーアクチニドを一緒に抽出するのは難しいように思われる。このような観点から、2種類の抽出剤を含む溶媒により、マクロ量のウランを抽出するとともにマイナーアクチニドも効率よく抽出される系を考えることができる。

今年度のアクチニドの抽出剤の調査は、それぞれ酸化状態の異なるアクチニドの抽出性について、環状ポリエーテル及び鎖状ポリエーテル及びそれらの同族体に重点をおいて行った。

### 2. 調査目的

再処理プロセスにおける超ウラン元素(TRU)の回収は、高放射性廃棄物の減容や消滅処理の目的に対して、有効であるばかりでなく、核不拡散性の向上の観点からも注目されている。

PUREXプロセスでは抽出されない3価のアクチニド(Am(III))の除去・回収のためには、CMPOを抽出剤とするTRUEXプロセスやジアミドを用いるDIAMEXプロセス等が開発されている。これらのプロセスは、ウランやプルトニウムを除去した後の高レベル廃液を主な処理対象としており、再処理プロセス全体としては、複数の抽出剤を適宜組み合わせる必要がある。

一方 1 種類の抽出溶媒で、Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ価のアクチニドに対して選択性を有する溶媒の開発も一部の研究機関で開始されている。

このような背景のもとに、本調査は、3 価のアクチニドの抽出を中心に、過去の研究開発の事例を調査し、アクチニドに対して選択性を持つ抽出剤の合成に関する指針を得ることを目的として行った。

### 3. 調査方法

動燃東海、再処理技術開発部、PAS、小沢担当役から貸与された文献等を中心に、それらの文献等の引用文献並びに動燃東海、技術資料室発行の 2 次資料を情報源として文献検索を行い、集めた文献について調査を行った。

### 4. 調査内容

- (1) アメリシウム(Ⅲ)やキュリウム(Ⅲ)等のアクチニド(Ⅲ)を対象とし、環状ポリエーテルを中心とする種々の抽出剤の抽出特性を調べた。
- (2) 調査した抽出剤系について、種々の原子価のアクチニドの抽出特性を調べ TRU 抽出剤としての特性を明らかにした。
- (3) (2)の結果にもとづき、種々の酸化度のアクチニドの抽出挙動と、抽出剤と分子構造、溶液の組成等との関係を整理した。

### 5. 調査結果

#### 5. 1. 調査結果のまとめ

調査したクラウンエーテルを中心とした抽出剤及び抽出剤系について、アクチニド (Am(Ⅲ), UO<sub>2</sub>(Ⅱ), Th(Ⅳ), Pu(Ⅳ), Np(Ⅴ))の分配比並びに分配挙動の概要を以下にまとめて示す。

## Am(III)の抽出

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
15C5	ニトロベンゼン	疎水性アニオン	pH3-1M $\text{HNO}_3$	D(Am(III))	[1]
18C6		(HPic:ピクリン酸, DPA:ジピクリルアミン)	1M $\text{HNO}_3$ +Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	=440-	
		HIC:高次異性カルボキシル酸(C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> )	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7x10 <sup>-4</sup>	
		D2EHPA:ジ2エチルヘキシル燐酸	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
		ChCoC:塩化コバルトジカルボライド	1-3M $\text{HNO}_3$		
		PEG:ポリエチレングリコール			

HPic, DPA, HICの存在でのみ3価のf-元素を抽出する。18C6の方がAm(III)/Eu(III)の分離係数が大。15C5を加えると分離係数は大きくなる。相乗効果は、HPic>DPA>ChCoC>D2EHPAの順に小さくなる。

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
15C5	ニトロベンゼン	ChCoC	0.1-6.5M $\text{HNO}_3$	D(Am(III))	[18]
18C6			2MAl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	=1x10 <sup>-3</sup> -	
DCH18C6			Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.5	

ChCoCが存在しないと15C5のAm, Eu及びCeの分配比は低い。2MAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>でD<10<sup>-3</sup> MeL<sup>3+</sup>(<sub>aq</sub>)+3HChCoC(<sub>org</sub>)=Me(ChCoC)<sub>3</sub>L(<sub>org</sub>)+3H<sup>+</sup>(<sub>aq</sub>)。 AmとEuの抽出挙動は、15C5+ChCoCによる抽出では、PEG+ChCoCによる抽出と似ているが、18C6+ChCoCによる抽出では、抽出挙動は異なっている。18C6の場合が選択性は最高、ベンゼン溶液中では、18C6はChCoCとの間で、1:1錯体を生成する。

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献	
15C5	ニトロベンゼン	ChCoC他	0.5. 1M $\text{HNO}_3$	D(Am(III))	[26]	
18C6				Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		=0.07-
DCH18C6						0.89
DB24C8						
DA18C6						
THEA, TOUD, TDM						
Solvafo 909						

相乗効果 Solvafo 909+15C5, ChCoC:15C5=1:1.

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
18C6			40%PEG+CE	D(Am(III))	[106]
15C5			40%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=0.04	

$UO_2^{2+} > Pu^{4+} > Th^{4+} > Am^{3+}$  の順に  $D_{A,n}$  は減少。分配比1以上は  $UO_2^{2+}$  のみ(1.25M18C6)。



(2)  $UO_2^{2+}$  の抽出

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
28種のCEs及び ポダンド 0.1MCEs	$CHCl_3$		1-9MHNO <sub>3</sub>	$D_{UO_2^{2+}}$ = $1 \times 10^{-3}$ - 1.62	[2]

ベンゾクラウンが分配比最小、シクロヘキシル同族体が分配比最大。錯体は1:1, 2:3, および2:1,  $UO_2^{2+}$ の分配比は溶媒のタイプ, 溶液の塩濃度, クラウンエーテルの構造に依存する。

$UO_2^{2+}$ はクラウンエーテルと配位錯体ではなくランタニドのように, ポリエーテルリング内に位置するヒドロオキシニウム又は水分子とニトрат陰イオン錯体を生成する。それ故, 構造依存原理は, HNO<sub>3</sub>溶液中における硝酸ウラニル-CE系の抽出を説明するには適用を制限される。5-6Mで分配比最大。5MHNO<sub>3</sub>で12C4<15C5<18C6<24C8の順に分配比は大きくなる。0の数が4→8に増すと,  $UO_2^{2+}$ を抽出する時の立体障害がこの順に小さくなる。同時にマクロサイクルリングのフレキシビリティが, サイズの増大に伴って増大すると考えられる。

シクロアリファティック置換体が最大の分配比を得る。2-3オーダー分配比が大きくなる。DB18C6( $D_{UO_2^{2+}} = 4.1 \times 10^{-3}$ )<BCH18C6( $3.7 \times 10^{-2}$ )<DCH18C6(1.27)。さらにアルキルグループを導入すると, CEの水への溶解度が1-2オーダー減少する。

CEsは $UO_2^{2+}$ の抽出力は弱く, 選択性はない。

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
DC18C6	トルエン 非プロトン性溶媒	水混合性, プロトン性 脂肪族アルコール プロピルカーボネート, 7セトニトリル 7セトン, ジオキサソは分配比を増大	1-8MHNO <sub>3</sub>	$D_{UO_2^{2+}}$ =0.01- 7.12	[5]

7セトニトリルが相乗効果が最大,  $D_{UO_2^{2+}}$ 最大は6MHNO<sub>3</sub>, 7セトニトリル20%で3.65, PC20%で3.37。  
 $\log[CE] - \log D_{UO_2^{2+}}$ のスロープは1

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
0.05M, 0.1M DC18C6, 4MB15C5 18C6, DC24C8, DB18C6,	ベンゼン 1,2ジクロロエタン クロロホルム ニトロベンゼン		1-10MHNO <sub>3</sub> HCl 0.4Mピクリン酸 4.8MHNO <sub>3</sub> 4MHNO <sub>3</sub>	$D_{UO_2^{2+}}=1-100$	[10]

ローディング大, Dは6MHNO<sub>3</sub>で最大,  $\log[L] - \log D$ のスロープは2(HNO<sub>3</sub>, HClとも)

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
0.1MDCH18C6, DB18C6, 18C6	ジクロロエタン		HNO <sub>3</sub>		[29] [32]

4価のアクチニドはジソルベートでよく抽出される。6価のアクチニドはモノソルベートで抽出されるが抽出力は弱い。

Pu(IV)の抽出挙動から、中性化合物による抽出特性と同じと考えられる。即ち、はじめのうちは酸は塩析剤として働き、その後はリガンドの競争抽出体として働く。

同様に、中性有機化合物で見られる置換体の抽出力の電気陰性度及び塩基度依存性が、クラウンエーテルの場合にも認められる。電子供与体のジベンゾ置換体の導入により抽出力は低下する（ジベンゾ18C6）。塩基度と抽出力との関係はほぼニアである（Th抽出の場合）。しかしながら直線性のずれは、好ましい“コンフォーメーション”によると考えることができる。

このことは、空間的なファクターと、大きな部分を占める電子的なファクターの両方が、クラウンエーテルの抽出において、役割を果たしていることを示しており、アクセプター-ドナー相互作用の大きな寄与によって、それらを説明することができる。

アルカリ及びアルカリ土類金属は、クラウンエーテルと圧倒的に優勢な、静電的相互作用によって反応することを思い起こす必要がある。一方アクチニドの場合は、明らかにアクセプターの性質を示し、この相互作用を増加させ、構造的対応性の役割を弱める。

## (3) Th(N)の抽出

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
18C6	クロロホルム		0.04Mピクリン酸	$D_{Th^{4+}} = 0.04-10$	[10]
4MB15C5	1,2ジクロロエタン		4.8MHNO <sub>3</sub>		
DB18C6			HCl		
DC24C8			1-9MHNO <sub>3</sub>		

ThはDC18C6又はDC24C8とHNO<sub>3</sub>系で1:2錯体を生成する；Th(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2L。また18C6, 4MB15C5, DB18C6は0.04Mピクリン酸系で, 1:1錯体を生成する。Thの分配比(硝酸系)は, 5MHNO<sub>3</sub>で最大となる。

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
R <sub>2</sub> 18C6	ジクロロエタン		HNO <sub>3</sub>		[29]
R=Ph, なし, ジクロロヘキシル			Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		[32]

Th(N)は, CEとジソルベートを生成する。

(4) Pu(IV)の抽出

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
0.1MDCH18C6	トルエン, キシレン ソルベッソ-100 ジクロロメタン o-ジクロロベンゼン クロロフォルム ベンゼン	水混溶性有機溶媒 (メタノール, エタノール イソブタノール, ジオキサン アセトン プロピレンカーボネート アセトニトリル)	1-7.5MHNO <sub>3</sub>	D <sub>Pu(IV)</sub> = 0.09- 24	[9]

D<sub>Pu(IV)</sub> の HNO<sub>3</sub> 濃度依存性: 5-6MHNO<sub>3</sub> で最大, HNO<sub>3</sub> のみの場合 D<sub>Pu(IV)</sub> = 8, HNO<sub>3</sub> + 20%PC で 24

CE濃度依存性: log[CE] - logD<sub>Pu(IV)</sub> のスロープは2, 錯体の形は Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2CE  
有機添加剤の影響: 有極性溶媒が D<sub>Pu(IV)</sub> を上昇させる。PC 10%で, D<sub>Pu(IV)</sub> = 23.08, 40%では7.18と低下する。

水溶性有機溶媒の性質による D<sub>Pu(IV)</sub> の変化: ベンゼン, トルエン, 僅かに極性を持つジクロロメタンは, 相乗効果を示す。DC18C6/クロロフォルムの場合, Pu(IV)の抽出は抑制される。これはマクロサイクル抽出剤と強い水素結合を生成するためと考えられる。

ジクロロメタン/4MHNO<sub>3</sub> で D<sub>Pu(IV)</sub> は 18.21, 20%CH<sub>3</sub>CN は 19.16

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
15C5	ジクロロメタン		3-10MHNO <sub>3</sub>		[28]
DB18C6					
DCH18C6					
18C6					
DB24C8					
DCH24C8					

CEによるアクチニドの抽出は, アクチニドの酸化状態, 水相酸濃度, CEの構造に依存する。濃縮定数から, CEはPu(IV)とNp(IV)を効果的に抽出できるが, 3, 5及び6価のアクチニドの抽出力は弱いと結論することができる。

Pu(IV)とNp(IV)はHNO<sub>3</sub> 3-10Mで抽出できる。6MHNO<sub>3</sub> で最大。CEのサイズは18C6の誘導体が最も適している。CEの反応度を決める最も重要なファクターの一つは, シクロポリエーテルリング内の置換基のタイプである。18C6, DB18C6, DCH18C6の抽出定数から, 同じサイズのマクロサイクルについて, 抽出力はラジカル構造の変化で数オーダーの大きさで変化するということができる。

Pu(IV)とNp(IV)の抽出に適したCEの最適の抽出力は, DCH18C6抽出剤が持っている結論できる。

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
0.1MDCH18C6	ジクロロエタン		1-11MHNO <sub>3</sub>		[29]
18C6					[32]
DB18C6					

アクチニドの抽出と分離にクラウンエーテルを用いることを検討する。プルトニウムの強い抽出力とウランの弱い抽出力により、原理的にこれらの元素の分離にクラウンエーテルを用いることができる。しかしながらアミン塩が比較にならないほど安価で、入手しやすい抽出剤であり、より弱いと同じ性質を持っている。

18C6タイプのクラウンエーテルは、残念ながらこれらの抽出剤の塩基度と抽出力が適当でないので、3価のアクチニドとランタニドの抽出及び分離の両方に用いることができない。例えば0.5MDTsG18C5/ジクロロエタン溶液によるアメリカシウム抽出において、塩析剤として2MA1(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を加えても、分配比はわずかに0.05が得られるに過ぎない。フォスホリルグループP=Oを含む、ジベンゾ18C6タイプのクラウンエーテルの抽出力についてもチェックした。しかしながら抽出力は非常に低いことがわかった。(ほぼ対応するフォスフォネートと同じレベル)。即ち複合配位(P=Oグループとクラウンエーテルとの複合配位)は起こらなかった。

空間的な特性と塩基度が、3価のアクチニドとランタニドの抽出ときれいな分離に適したマクロサイクル抽出剤の開発が望まれる。

## (5) Np(W)の抽出

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
0.01MDCH18C6	ジクロロエタン ニトロベンゼン	硝酸塩	5MHNO <sub>3</sub>	D(Np(W))=0.19-0.64	[25]

塩析剤により分配比は上昇する。水和が進むことによる塩析効果による。これは通常の抽出則と溶媒和又は水和-溶媒和メカニズムがCEにも適用されることを認めることができる。

CEs	Diluents	添加剤	Aq. Phase	備考	参考文献
15C5 DB18C6 DCH18C6 18C6 DB24C8 DCH24C8	ジクロロエタン		3-10MHNO <sub>3</sub>	D(Np(W))は 6MHNO <sub>3</sub> で最大	[28]

15メンバーから24メンバーリングまでの、サイズの変化に伴うマクロサイクルの内部空孔の大きさは、CEの反応度の大きさを決める最も重要なファクターの一つである。

18C6, DB18C6及びDCH18C6の抽出定数を比較すると、同じサイズのマクロサイクルについては、抽出力はラジカル構造の変化により、数オーダーの大きさで変化すると云うことができる。

## 5.2. 調査したクラウンエーテル系抽出剤によるアクチニドの抽出データ

調査したクラウンエーテル系抽出剤について、それぞれの系におけるアクチニドの分配比の代表例並びに図及び表を中心とした分配データを以下にまとめた。

## 5.2.1. クラウンエーテルによるAm(III)の抽出データ

(1) CEs/ニトロベンゼン/疎水性陰イオン-HNO<sub>3</sub>系[1]

疎水性陰イオン：ピクリン酸，ジピクリルアミン，高級異性体カルボキシル酸，  
D2EHPA，塩素化Coジカルボライド

CE：18C6，15C5(0M，0.2M，0.3M)

水相：HNO<sub>3</sub>(pH 1.1~3.47)

：0.5MHNO<sub>3</sub>，2.8MAI(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

：1MHNO<sub>3</sub>

## 分配データ

種々の陰イオン存在下における18C6溶液によるAmの抽出(Table 1)

0.2MHPic/ニトロベンゼン/0.2M18C6-pH 2.0系	$D_{Am}:73.2 \pm 0.6$
0.2MHPic/ニトロベンゼン/18C6なし-pH 2.0系	$D_{Am}:0.086 \pm 0.007$
0.25MDPA/ニトロベンゼン/0.2M18C6-pH 3.47系	$D_{Am}:3.89 \pm 0.6$
0.2MD2EHPA/ニトロベンゼン/0.2M18C6-pH 2.01系	$D_{Am}:9.7 \pm 0.3$
0.2MD2EHPA/ニトロベンゼン/18C6なし-pH 2.01系	$D_{Am}:41.2 \pm 1$
0.03MChCoC/ニトロベンゼン/0.2M18C6-pH 1.9系	$D_{Am}:90 \pm 2$
0.03MChCoC/ニトロベンゼン/18C6なし-pH 1.5系	$D_{Am}:8.0 \pm 1.2$

種々の陰イオン存在下における15C5溶液によるAm(III)の抽出(Table 2)

0.2MHPic/ニトロベンゼン/0.2M15C5-pH 2.0系	$D_{Am}:56.3 \pm 1.1$
0.025MDPA/ニトロベンゼン/0.2M15C5-pH 2.9系	$D_{Am}:17.1 \pm 0.5$
0.03MChCoC/ニトロベンゼン/0.2M15C5-pH 2.0系	$D_{Am}:440 \pm 10$

Table 1及びTable 2の結果から：

HPic，ChCoCが共存疎水性陰イオンとして有効，ChCoCの方が効果が大きい

TABLE I. Extraction of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152,154}\text{Eu}$  by 18C6 Solutions in the Presence of Various Anions

No.	Organic phase composition	Aqueous phase pH	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
1	0.2 M HPic in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	2.0	$73.2 \pm 0.6$	$33.5 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.2$
		1.35	$0.52 \pm 0.03$	$0.21 \pm 0.01$	$2.5 \pm 0.5$
		1.1	$0.157 \pm 0.001$	$0.090 \pm 0.008$	$1.73 \pm 0.01$
2	0.2 M HPic in nitrobenzene without 18C6	2.0	$0.086 \pm 0.007$	$0.073 \pm 0.006$	$1.20 \pm 0.02$
3	0.25 M DPA in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	3.47	$3.89 \pm 0.6$	$1.71 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.6$
		2.77	$0.57 \pm 0.03$	$0.18 \pm 0.01$	$3.1 \pm 0.4$
4	0.025 M DPA in nitrobenzene without 18C6	3.1	$0.033 \pm 0.002$	$0.011 \pm 0.001$	$3.0 \pm 0.3$
5	10 vol. % HIC in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	3.6	$0.021 \pm 0.005$	$0.0025 \pm 0.008$	$8.4 \pm 0.6$
6	10 vol. % HIC in nitrobenzene without 18C6	3.0	$0.0053 \pm 0.0005$	$0.0051 \pm 0.0004$	1
7	10 vol. % HIC in octane + 0.2 M 18C6	3.8	$0.0046 \pm 0.0004$	$0.0046 \pm 0.0004$	1
8	50 vol. % HIC in nitrobenzene + 0.72 M 18C6	3.6	$0.22 \pm 0.01$	$0.037 \pm 0.001$	$5.9 \pm 0.4$
9	0.2 M D2EHPA in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	2.01	$9.7 \pm 0.3$	$21.7 \pm 6$	$22.4 \pm 2$
		1.5	$0.63 \pm 0.03$	$15.6 \pm 0.5$	$24.7 \pm 2$
		1.1	$0.083 \pm 0.006$	$0.76 \pm 0.05$	$9.2 \pm 1$
10	0.2 M D2EHPA in nitrobenzene without 18C6	2.01	$41.2 \pm 1$	$255 \pm 6$	$6.2 \pm 0.8$
		1.5	$1.1 \pm 0.1$	$32.4 \pm 0.5$	$29.7 \pm 2$
		1.1	$0.05 \pm 0.01$	$0.92 \pm 0.05$	$18.4 \pm 2$
11	0.03 M ChCoC in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	1.9	$90 \pm 2$	$33 \pm 1$	$2.7 \pm 0.2$
		1.5	$3.25 \pm 0.08$	$1.30 \pm 0.05$	$2.5 \pm 0.2$
		1.1	$0.20 \pm 0.006$	$0.073 \pm 0.00$	
12	0.3 M ChCoC in nitrobenzene + 0.3 M 18C6	1.1	$6.36 \pm 0.13$	$2.15 \pm 0.06$	$3.0 \pm 0.2$
13	0.03 M ChCoC in nitrobenzene without 18C6	1.5	$3.0 \pm 1.2$	$5.9 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$
		1.1	$0.39 \pm 0.05$	$0.30 \pm 0.01$	$1.3 \pm 0.2$

\*Values  $\beta_{\text{Eu/Am}}$  are given.



TABLE 2. Extraction of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152,154}\text{Eu}$  by ISCS Solutions in the Presence of Various Anions

No.	Original phase composition	Aqueous phase pH	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
1	0.2 M HPic + in nitro- benzene + 0.2 M ISCS	2.0	$56.3 \pm 1.1$	$49.6 \pm 0.8$	$1.13 \pm 0.67$
		1.5	$2.43 \pm 0.06$	$2.00 \pm 0.06$	$1.2 \pm 0.05$
		1.1	$0.037 \pm 0.003$	$0.034 \pm 0.002$	$1.1 \pm 0.1$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$1.9 \pm 0.6$
2	0.025 M DPA in nitro- benzene + 0.2 M ISCS	2.9	$17.1 \pm 0.5$	$14.7 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.2$
		1.9	$0.39 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$2.2 \pm 0.3$
			$1.3 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \pm 0.6$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$			
3	0.03 M ChCoC in nitrobenzene + 0.2 M ISCS	2.0	$440 \pm 10$	$570 \pm 14$	$1.3 \pm 0.2$
		1.42	$2.99 \pm 0.08$	$4.30 \pm 0.05$	$1.4 \pm 0.2$
		1.1	$1.40 \pm 0.03$	$1.01 \pm 0.04$	$1.4 \pm 0.2$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.01 \pm 0.05$	$0.74 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.1$
4	10 vol. % HIC in nitroben- zene + 0.2 M ISCS	3.06	$7.1 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \pm 0.8$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \pm 0.6$
5	0.2 M D2EHPA in nitroben- zene + 0.2 M ISCS	1.5	$0.8 \pm 0.1$	$24.6 \pm 0.6$	$31 \pm 3$
		1.1	$0.14 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.1$	$12 \pm 1$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \pm 0.6$
		The same	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$0.055$	$10.1 \pm 0.8$

\* $[\text{ChCoC}] = 0.2 \text{ M}$ .\*\*Values  $\beta_{\text{Eu/Am}}$  are given.

\*\*\*Organic phase is 0.2 M D2EHPA in octane.

pH 2前後で、 $D_{Am}$ の高い系がある

1MHNO<sub>3</sub>では、 $D_{Am}$ は低い

15C5の方が18C6より $D_{Am}$ は高い

0.2M15C5/0.2MChCoC/ニトロベンゼン-1MHNO<sub>3</sub>(Table 3)

水相 Eu:10<sup>-7</sup>M  $D_{Am}$ :1.05±0.05

水相 Eu:0.5M  $D_{Am}$ :0.094±0.005

水相中のEuの濃度が増すと、 $D_{Am}$ は小さくなる

0.3M18C6/0.3MChCoC/ニトロベンゼン-1MHNO<sub>3</sub>系(Table 4)

水相 Eu:10<sup>-7</sup>M  $D_{Am}$ :0.17±0.01

水相 Eu:0.5M  $D_{Am}$ :0.10±0.01

水相中のEuの濃度が増すと、 $D_{Am}$ は小さくなる

水相 Eu:10<sup>-7</sup>M, 0.5MHNO<sub>3</sub>, 2.8MAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $D_{Am}$ :3.20±0.20

Table 3及びTable 4の結果から：

1MHNO<sub>3</sub>系では、 $D_{Am}$ は1以下で、あまり抽出されない

塩析剤を加えると $D_{Am}$ は大きくなる

(2) CE<sub>s</sub>/ニトロベンゼン/ChCoC-酸性溶液系[18]

CE : 15C5, 18C6, DCH18C6(0.1M, 0.15M, 0.2M, 0.3M)

ChCoC : (0.1M, 0.3M)

水相 : HNO<sub>3</sub>(0.1M, 0.5M)

塩析剤(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

0.2M18C6/ニトロベンゼン/0.3MChCoC-0.5MHNO<sub>3</sub>+Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 1)

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度依存性(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度 : 0.5M~6.5M)  $D_{Am}$ :0.001~0.11

0.2MDCH18C6/ニトロベンゼン/0.3MChCoC-0.1MHNO<sub>3</sub>+Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 2)

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度依存性(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度 : 0.1M~2M)  $D_{Am}$ :2--0.1--0.5

TABLE 3. Extraction of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152}\text{Eu}$  by a Mixed Solution of 0.2 M 15CS + 0.2 M ChCoC in Nitrobenzene from 1 M  $\text{HNO}_3$ 

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ in aqueous phase, M	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
$10^{-7}$	$1.01 \pm 0.05$	$0.74 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.1$
0.01	$0.88 \pm 0.05$	$0.68 \pm 0.02$	$1.3 \pm 0.1$
0.05	$0.41 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.01$	$1.2 \pm 0.1$
0.1	$0.32 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.01$	$1.3 \pm 0.1$
0.5	$0.094 \pm 0.005$	$0.065 \pm 0.003$	$1.4 \pm 0.1$

TABLE 4. Dependence of  $D_{\text{Am}}$ ,  $D_{\text{Eu}}$ , and  $\beta_{\text{Am/Eu}}$  on Initial  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  in the Aqueous Phase on Extraction by a Mixture of 0.3 M ChCoC and 0.3 M 18C6 in Nitrobenzene from 1 M  $\text{HNO}_3$ 

Initial $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ in aqueous phase, M	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
$\sim 10^{-7}$	$0.17 \pm 0.01$	$0.037 \pm 0.002$	$4.5 \pm 0.4$
0.01	$0.16 \pm 0.01$	$0.041 \pm 0.002$	$3.8 \pm 0.3$
0.05	$0.14 \pm 0.01$	$0.035 \pm 0.002$	$3.9 \pm 0.3$
0.1	$0.12 \pm 0.01$	$0.028 \pm 0.002$	$4.3 \pm 0.4$
0.3	$0.11 \pm 0.01$	$0.021 \pm 0.002$	$5.3 \pm 0.5$
0.5	$0.10 \pm 0.01$	$0.017 \pm 0.002$	$6.0 \pm 0.5$
$\sim 10^{-7}$ *	$3.20 \pm 0.20$	$0.51 \pm 0.03$	$6.4 \pm 0.4$

\* Aqueous phase:  $C_{\text{HNO}_3} = 0.5 \text{ M}$ ;  $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 2.8 \text{ M}$ .

Figure 1. Extraction of Am, Eu, Ce and Cm tracers by 0.2 M DCH18C6 in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid and Al nitrate solution.

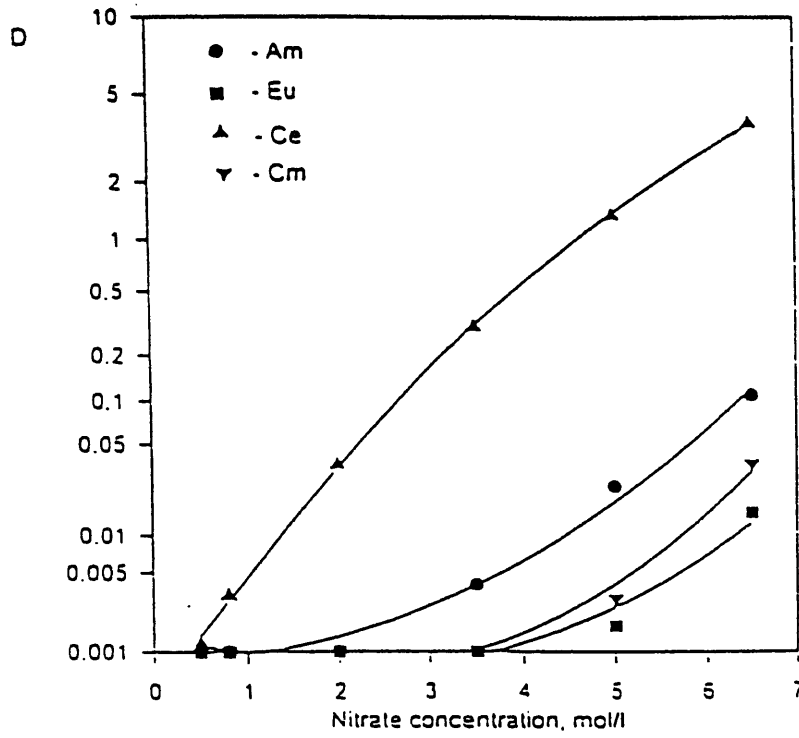
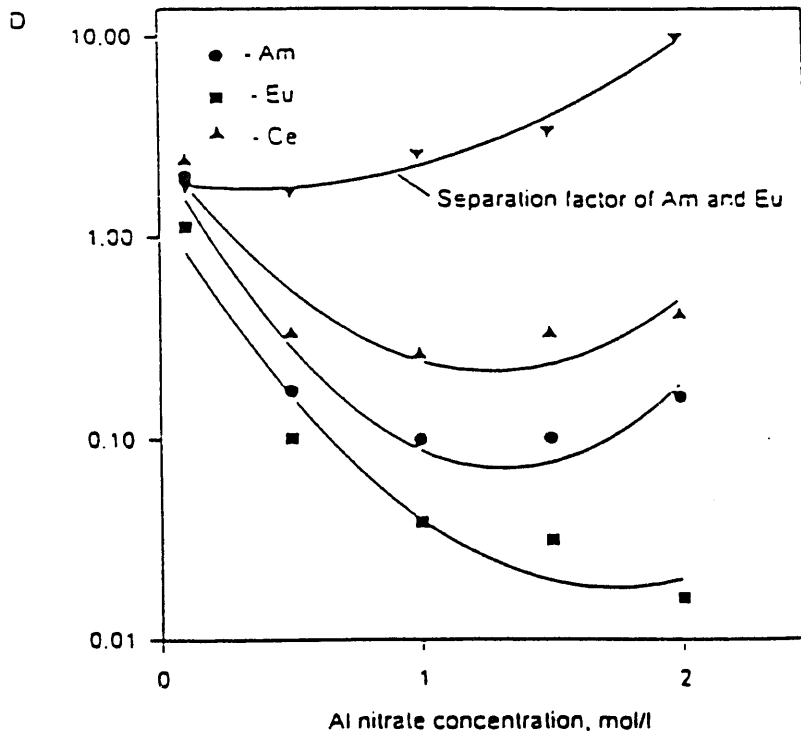


Figure 2. Distribution coefficients of Am, Eu and Ce tracers as a function of Al nitrate concentration for extraction by a mixture 0.3 M ChCoD and 0.2 M DCH18C6 in nitrobenzene from 0.1 M nitric acid.



0.15MDCH18C6/ニトロベンゼン/0.3MChCoC-0.5MHNO<sub>3</sub>+Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 3)

Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度依存性(Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度:0.1M~2M) D<sub>Am</sub>:1.1--3.5

0.1M15C5/ニトロベンゼン/0.1MChCoC-0.5MHNO<sub>3</sub>+Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 4)

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度依存性(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>濃度:0M~2.5M) D<sub>Am</sub>:3--0.1以下

0.3M(18C6+ChCoC)/ニトロベンゼン/-0.5MHNO<sub>3</sub>系(Fig. 5)

ChCoC mole fraction 依存性(mole fraction:0~1) Mole fraction 0--0.5

D<sub>Am</sub>:0.1以下, Mole fraction 0.5--1: D<sub>Am</sub>:0.1以下--3

0.3M(18C6+ChCoC)/ニトロベンゼン/-0.5MHNO<sub>3</sub>/2MAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 6)

ChCoC mole fraction 依存性(mole fraction:0~1) Mole fraction 0--1

D<sub>Am</sub>:0.2--0.5--0.2

Fig. 2からFig. 5までの結果から, 次の4つの系で, D<sub>Am</sub>:3が得られる。

0.3MChCoC/0.2MDCH18C6/ニトロベンゼン-0.1MHNO<sub>3</sub>/0.1MAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 2)

0.3MChCoC/0.15MDCH18C6/ニトロベンゼン-0.1MHNO<sub>3</sub>/2MSc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系(Fig. 3)

0.1MChCoC/0.1M15C5/ニトロベンゼン-0.5MHNO<sub>3</sub>系(Fig. 4, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>なし)

0.3MChCoC+18C6/ニトロベンゼン-0.5MHNO<sub>3</sub>系(Fig. 5, ChCoC mole fraction:1)

0.5MHNO<sub>3</sub>で塩析剤を必要としない系として, 0.1MChCoC/0.1M15C5/ニトロベンゼン-0.5MHNO<sub>3</sub>系(Fig. 4)が考えられる。しかしながら, ニトロベンゼンを希釈剤として使用するの、安全上の配慮が必要であろう。

(3) フォスフォルル基を含むポダンド/o-ニトロエチルベンゼン-1MHNO<sub>3</sub>系[22]

ポダンドの種類, Am(II), Eu(III)の分配比(Table 1)

IIa D<sub>Am</sub>:0.75

IIc D<sub>Am</sub>:0.70

(4) ポリオキサ化合物/疎水性陰イオン:ChCoC/ニトロベンゼン-酸性溶液系[26]

Figure 3. Distribution coefficients of Am, Eu and Ce tracers as a function of Sc nitrate concentration for extraction by a mixture of 0.1 M CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H and 0.15 M DCH18C6 in nitrobenzene from 0.1 M nitric acid.

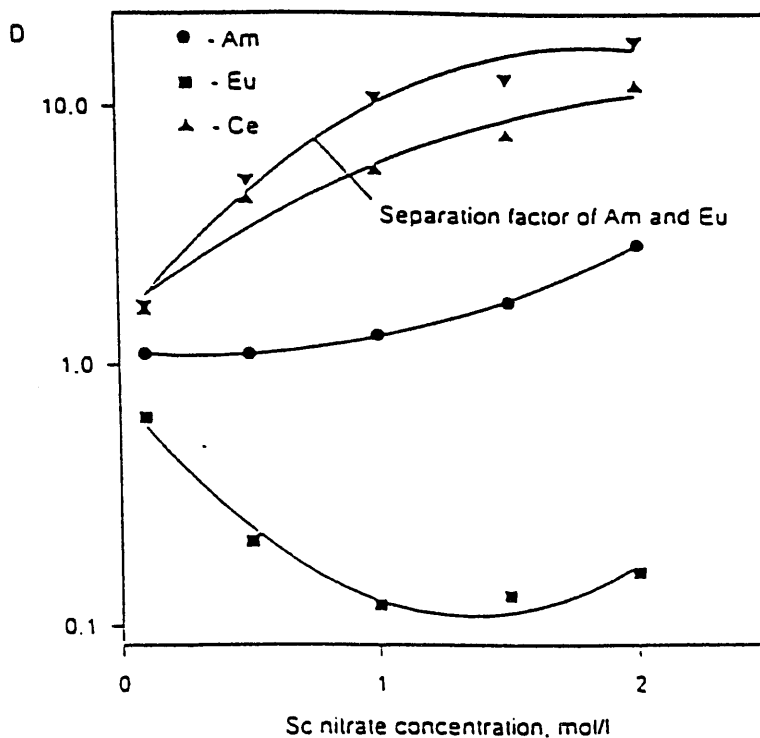


Figure 4. Distribution coefficients of Am and Eu tracers as a function of Al nitrate concentration for extraction by a mixture of 0.1 M CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H and 0.1 M 15C5 in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid.

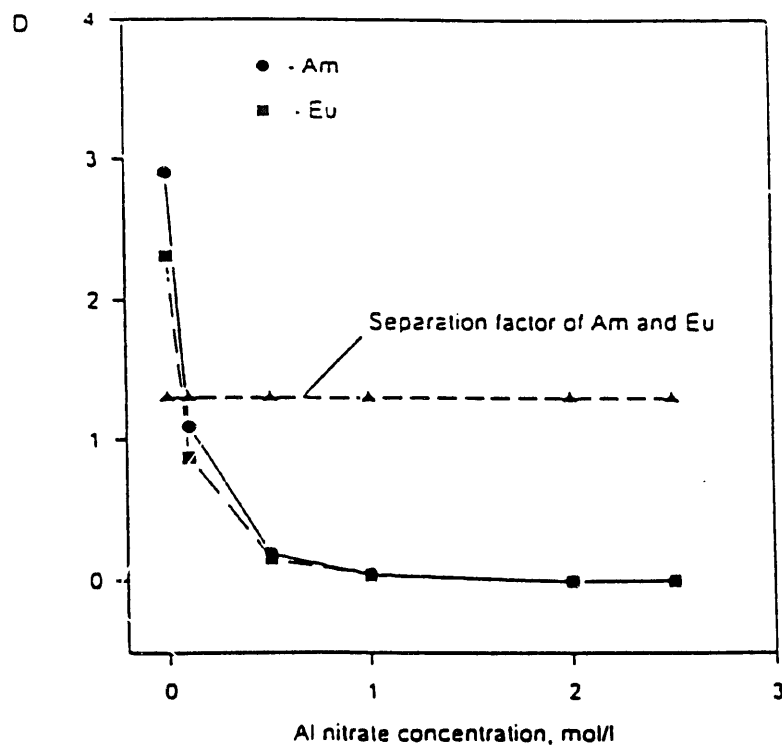


Figure 5. Extraction of Am, Eu, Ce and Cm tracers with mixtures of 18C6 and ChCoD in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid. The total 18C6+ChCoD concentration was 0.3 M.

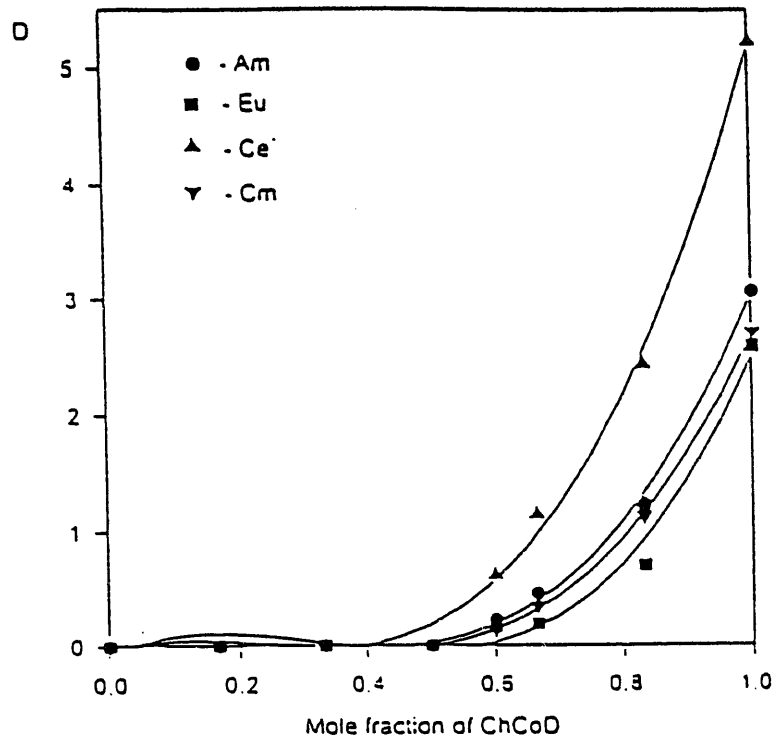
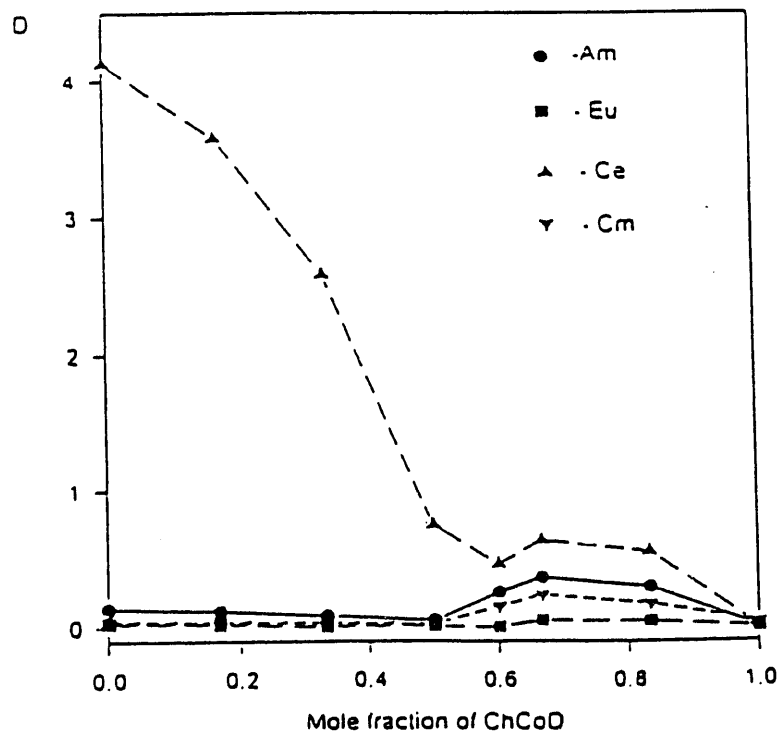
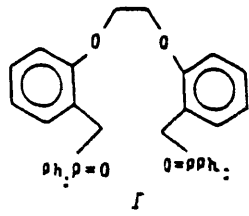
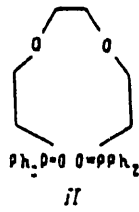


Figure 6. Extraction of Am, Eu, Ce and Cm tracers with mixtures of 18C5 and ChCoD in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid and 2 M Al nitrate. The total 18C5+ChCoD concentration was 0.3 M.

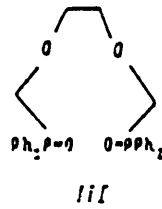




$n = 1$  (Ia),  $2$  (Ib),  $3$  (Ic).



$n = 0$  (IIa),  $1$  (IIb),  
 $2$  (IIc),  $3$  (IId).



$n = 0$  (IIIa),  $1$  (IIIb),  
 $2$  (IIIc),  $3$  (IIId).

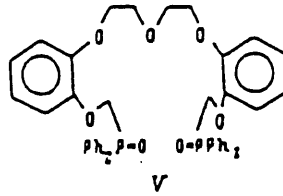
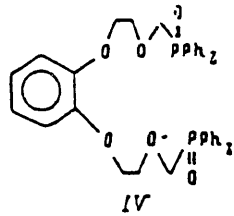
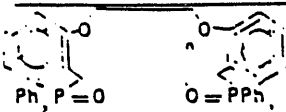
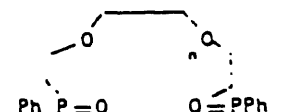
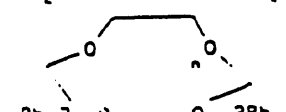


TABLE I. Extraction of Eu ( $10^{-3} M$ ) and Am (Tracer Amounts with  $10^{-3} M$  Eu) from  $1 M HNO_3$  by Podands and Certain Phosphine Oxides in *o*-Nitroethylbenzene

Compound	Length of oxyethyl chain	Distribution coefficient	
		Eu	Am
 $Ph_2P=O$ $O=PPh_2$	$n = 1$ (I, a)	0.014	0.007
	$n = 2$ (I, b)	0.015	0.008
	$n = 3$ (I, c)	0.006	0.004
 $Ph_2P=O$ $O=PPh_2$	$n = 0$ (II, a)	2.2	0.75
	$n = 1$ (II, b)	0.55	0.26
	$n = 2$ (II, c)	0.17	0.14
	$n = 3$ (II, d)	0.10	0.06
 $Ph_2P=O$ $O=PPh_2$	$n = 0$ (III, a)	0.10	0.09
	$n = 1$ (III, b)	0.13	0.10
	$n = 2$ (III, c)	0.55	0.70
	$n = 3$ (III, d)	0.30	0.26
$PPH_3P=O$		0.023	0.01
$PPH_2P(O)CH_2Cl(O)N(Su)_2$		3.1	7.3
100 % <i>o</i> -nitroethylbenzene		$< 2 \cdot 10^{-4}$	—



ポリオキサ化合物：15C5, 18C6, DC18C6, DB18C6, DB24C8, DA18C6, テトラエチレングライコールジメチルエーテル(TDM), ソルバフォール-909(n-ノニルフェニルポリエチレングライコール), 3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ジオール(TOUD), トリスヘキソキシエチルアミン(THEA)

0.16M ChCoC + 0.06M ポリオキサ化合物/ニトロベンゼン-1M HNO<sub>3</sub> 系 (Table 1)

D<sub>Am</sub> : 15C5 0.25, ソルバフォール-909 0.78, TOUD 0.58

0.16M ChCoC + 15C5 (0--0.4M) / ニトロベンゼン-1M HNO<sub>3</sub> 系 (Table 2)

D<sub>Am</sub> : 0.2M 15C5 0.65 (最大)

0.3M ChCoC + 18C6 (0--0.3M) / ニトロベンゼン-1M HNO<sub>3</sub> 系 (Table 3)

D<sub>Am</sub> : 0M 18C6 0.35 Am/Eu の分離係数 β<sub>Am/Eu</sub> : 1.16

0.2M 18C6, 水相 : 0.5M HNO<sub>3</sub> 0.89 β<sub>Am/Eu</sub> : 4.3

0.2M 18C6, 水相 : 1M HNO<sub>3</sub> + 0.33M Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.14 β<sub>Am/Eu</sub> : 5.4

Table 1 から Table 3 の結果から

15C5, ソルバフォール-909, TOUD : 相乗効果が認められる

最大の D の値は, ChCoC : 15C5 = 1 : 1, ChCoC : ソルバフォール-909 = 3 : 1 の錯体に対応

最大の分離係数 (Eu-Am) は 18C6 で得られる

系の選択性は, CE の濃度と Am と Eu の濃度比に依存する

(5) 酸性水相 2 相系におけるアクチニド抽出剤としてのクラウンエーテル [106]

40% (重量比) PEG + CE - 40% (重量比) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系

CE : 15C5, 18C6 (0.1M--1.25M)

塩のストック溶液 : 40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2M HNO<sub>3</sub> in 40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in 40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

40% (重量比) PEG + 18C6 (0.1--1.25M) - 40% (重量比) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系 (Fig. 3)

TABLE 1. Distribution Coefficients and Separation Factors of Micro-amounts of Am and Eu on Extraction with a Mixture of 0.16 M CCD and 0.06 M Polyoxacompounds from 1 M HNO<sub>3</sub>

	15C5	18C6	DC18C6	DB18C6	DB24C8	DA18C6
$D_{Am}$	$0.25 \pm 0.02$	$0.061 \pm 0.004$	$0.017 \pm 0.001$	$0.021 \pm 0.002$	$0.035 \pm 0.002$	$0.007 \pm 0.001$
$D_{Eu}$	$0.18 \pm 0.01$	$0.011 \pm 0.006$	$0.012 \pm 0.001$	$0.020 \pm 0.002$	$0.025 \pm 0.002$	$0.004 \pm 0.001$
$\beta_{Am/Eu}$	$1.4 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.3$	$1.4 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.1$

TABLE 1 (continued)

	IDM	Slovafol	THEA	TOUD	-
$D_{Am}$	$0.053 \pm 0.002$	$0.78 \pm 0.02$	$0.013 \pm 0.002$	$0.58 \pm 0.04$	$0.046 \pm 0.002$
$D_{Eu}$	$0.060 \pm 0.002$	$0.42 \pm 0.02$	$0.009 \pm 0.002$	$0.30 \pm 0.02$	$0.039 \pm 0.002$
$\beta_{Am/Eu}$	$0.8 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1$

TABLE 2. Dependence of Am and Eu Distribution Coefficients on Starting 15-Crown-5 Concentration in the Organic Phase on Extraction by 0.16 M CCD from 1 M HNO<sub>3</sub>

	C <sub>15C5</sub> , M					
	0	0.06	0.1	0.2	0.3	0.4
$D_{Am}$	$0.046 \pm 0.002$	$0.25 \pm 0.01$	$0.48 \pm 0.02$	$0.65 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.02$	$0.17 \pm 0.01$
$D_{Eu}$	$0.039 \pm 0.002$	$0.175 \pm 0.004$	$0.350 \pm 0.005$	$0.48 \pm 0.01$	$0.258 \pm 0.005$	$0.133 \pm 0.002$
$\beta_{Am/Eu}$	$1.2 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1$

TABLE 3. Dependence of Am and Eu Distribution Coefficients on Starting 18-Crown-6 Concentration in the Organic Phase on Extraction by 0.3 M CCD in Nitrobenzene from 1 M HNO<sub>3</sub>

	C <sub>18C6</sub> , M					
	0	0.1	0.2	0.3	0.2*	0.2**
$D_{Am}$	$0.35 \pm 0.03$	$0.25 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.01$	$0.0024 \pm 0.0006$	$0.81 \pm 0.04$	$0.140 \pm 0.01$
$D_{Eu}$	$0.30 \pm 0.02$	$0.100 \pm 0.005$	$0.038 \pm 0.002$	$0.0008 \pm 0.0001$	$0.28 \pm 0.01$	$0.026 \pm 0.002$
$\beta_{Am/Eu}$	$1.16 \pm 0.1$	$2.5 \pm 0.2$	$4.3 \pm 0.3$	$3.0 \pm 0.3$	$3.2 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$

\* Aqueous phase 0.5 M HNO<sub>3</sub>.

\*\* Aqueous phase 1 M HNO<sub>3</sub> + 0.33 M Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

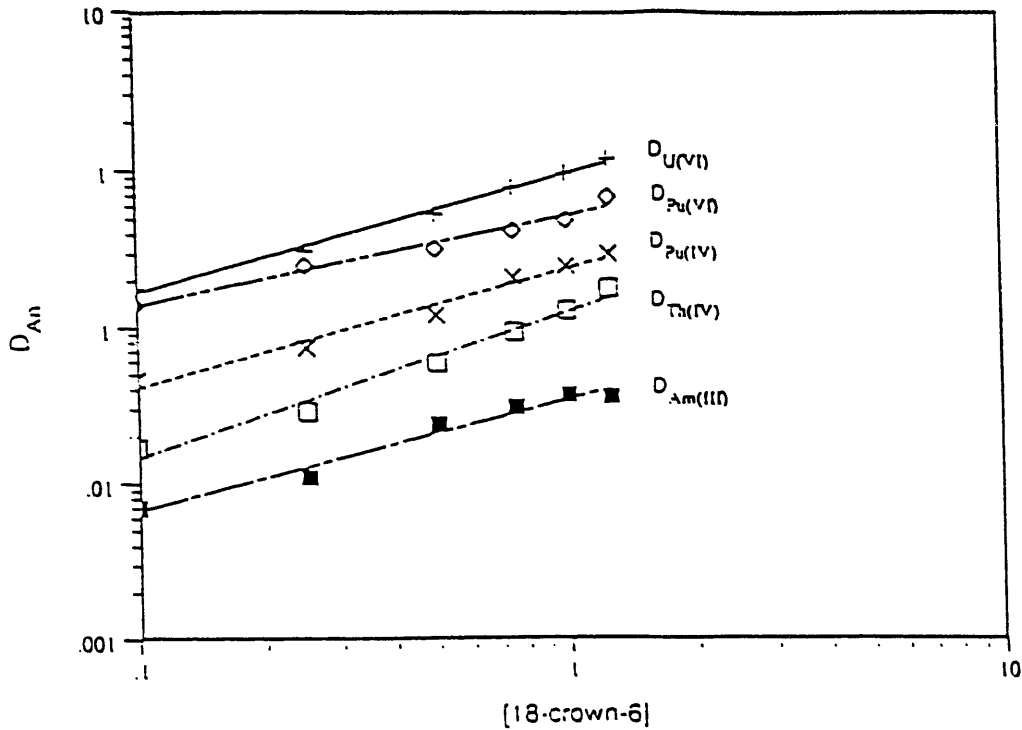


Fig. 3. Extractant dependence profile for 18-crown-6 in the 40% (by weight) PEG-2000-10% (by weight)  $(NH_4)_2SO_4$  system. The concentration of 18-crown-6 given refers to the initial concentration in the PEG-2000 stock solution prior to mixing with the salt stock solution.

Anの分配比は、高い18C6濃度(1.25M)で、 $D_{UO_2^{2+}}$ のみが1を超える。同一条件で、 $D_{Am}$ は0.04  
18C6の方が15C5よりAnの分配比が高い

5.2.2. クラウンエーテルによる $UO_2^{2+}$ の抽出データー

(1) 0.1MCEs/ $CHCl_3$ - $HNO_3$ 系[2]

DCH18C6	5M $HNO_3$	$D_{UO_2}$ 1.27(Table 3)
DCH24C8	6M $HNO_3$	$D_{UO_2}$ 1.47(Table 3)
DADCH24C8	7M $HNO_3$	$D_{UO_2}$ 1.62(Table 3)

抽出力は非常に弱い(28種のマクロサイクリック化合物)(Table 1)  
ベンゾクラウン 最小の分配比  
シクロヘキシル同族体 最大の分配比

(2) 0.2MDCH18C6/トルエン- $HNO_3$ 系[5]

極性添加剤：プロピレンカーボネート，アセトニトリル  
メタノール，エタノール，イソブタノール，ジオキサン，アセトン

20%アセトニトリル/0.2MDCH18C6/トルエン-6M $HNO_3$ 系  $D_{UO_2}$  3.65(Table 1, Fig. 1)

20%プロピレンカーボネート/0.2MDCH18C6/トルエン-6M $HNO_3$ 系  $D_{UO_2}$  3.37 (Table 1)

プロピレンカーボネート，アセトニトリル，アセトン，ジオキサンは相乗効果を示す

0.5MDCN18C6/トルエン-4M $HNO_3$

30%アセトニトリル/0.5MDCN18C6/トルエン-4M $HNO_3$ 系(Table 2)

$D_{UO_2}$  7.12

錯体の形 1:1の錯体， $UO_2(NO_3)_2 \cdot L$ (Fig. 2)

有機添加剤/0.2MDC18C6/トルエン-4M $HNO_3$ 系(Table 3, Fig. 3)

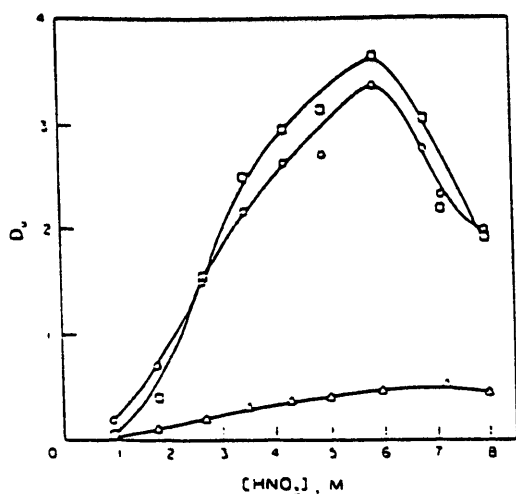


Fig. 1. Effect of nitric acid concentration on the extraction of U(VI) with 0.2M DC18C6/toluene from pure nitric acid solution (—△—); solution containing 20% (v/v) propylene carbonate (—○—); solution containing 20% (v/v) acetonitrile (—□—).

Table 1. Extraction of U(VI) into toluene by DC18C6 from acidic solutions containing an organic additive as a function of nitric acid concentration (organic phase: 0.2M DC18C6/toluene; volume ratio, O/A: 1)

HNO <sub>3</sub> (M)	D <sub>U</sub> <sup>*</sup>	Distribution ratio (D <sub>U</sub> ) (in 20%)			
		20%		20%	
		AN	AF	PC	AF
0.9	0.01	0.04	4.0	0.18	18.0
1.8	0.10	0.40	4.0	0.68	6.8
2.7	0.19	1.56	8.2	1.55	8.2
3.5	0.28	2.53	9.0	2.17	7.8
4.3	0.35	2.93	8.4	2.64	7.5
5.0	0.40	3.14	7.9	2.70	6.8
6.0	0.47	3.65	7.8	3.37	7.2
7.2	0.52	2.20	4.2	2.32	4.5
8.0	0.44	1.92	4.4	1.98	4.5

\*Extraction without organic additive.

Table 2. Effect of DC18C6 concentration on uranium(VI) extraction into toluene from aqueous-acetonitrile polar phase\*

Acetonitrile (%)	Distribution ratio (D <sub>U</sub> )			
	DC18C6† (M)			
	0.05	0.1	0.2	0.5
0	—	0.17	0.31	—
10	0.17	0.93	1.69	3.29
20	0.29	1.19	2.78	5.28
30	0.52	1.46	3.15	7.12
40	0.39	1.21	2.26	4.78

\*Initial concentration of acidity in the polar phase was 4M HNO<sub>3</sub>.

†Dissolved in toluene.

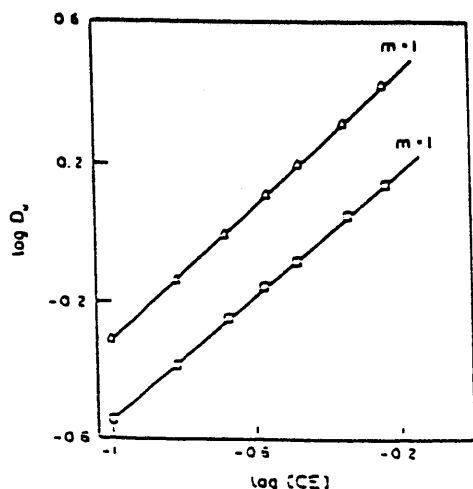


Fig. 2. Extraction of U(VI) into toluene by DC18C6 as a function of extractant concentration from pure 4M HNO<sub>3</sub> solutions (—□—); solutions containing 4M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) acetonitrile (—△—).

Table 3. Effect of organic additives on the extraction of U(VI) into toluene by DC18C6 from aqueous nitric acid media (organic phase: 0.2M DC18C6/toluene; aqueous phase: 4M HNO<sub>3</sub> + organic additive; volume ratio (O/A): 1)

Organic additive	Distribution ratio* (D <sub>U</sub> ) (%)			
	10	20	30	40
Dioxane	0.92	1.36	1.86	1.25
Acetone	1.75	2.01	2.75	1.60
Acetonitrile	1.69	2.78	3.15	2.26
Propylene carbonate	1.58	2.47	2.95	2.18
Methanol	0.17	0.18	0.20	0.15
Ethanol	0.24	0.34	0.42	0.30
Isobutanol	0.19	0.27	0.30	0.20

\*Mean value of D<sub>U</sub> obtained from pure 4M HNO<sub>3</sub> medium is 0.31.

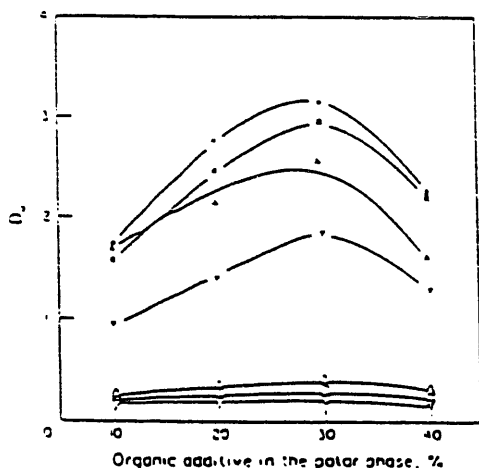


Fig. 3. Effect of organic additives on the extraction of U(VI) into toluene by 0.2M DC18C6 as a function of initial concentration of the organic solvents in the polar phase, initial acidity of polar phase: 4M HNO<sub>3</sub>. Methanol (—▽—); isobutanol (—□—); ethanol (—△—); dioxane (—▼—); acetone (—▲—); propylene carbonate (—■—); acetonitrile (—●—).

Table 4. Back extraction (stripping) of U(VI) from loaded DC18C6/toluene phase\* (extractant: 0.2M DC18C6/toluene; volume ratio (O/A): 1)

Strippant*	D <sub>U</sub>	U stripped (%)
Ascorbic acid (0.2M)	14.5	6
NH <sub>2</sub> OH.HCl (0.2M)	12.5	7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.5M)	1.5	40
Oxalic acid (1.0M)	0.15	37
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2.0M)	0.10	91
HClO <sub>4</sub> (1.0M)	Negligible	> 99

\*U(VI) was extracted from a polar phase containing 4M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) AN

†Aqueous solutions of strippants were made by directly weighing or measuring the volumes approximately. Concentrations (M) are given in brackets.

‡Dissolved in 0.5M HNO<sub>3</sub>.

TABLE 3. Uranyl Nitrate Distribution Coefficients for Extraction from  $\text{HNO}_3$  by 0.1 M Crown Ethers in  $\text{CHCl}_3$ 

Compound No.	Extractant	$[\text{HNO}_3]$	$D_{\text{UO}_2^{2+}}$	Compound No.	Extractant	$[\text{HNO}_3]$	$D_{\text{UO}_2^{2+}}$
1	B12C4	5	$1 \cdot 10^{-3}$	13	DCH18C6 B	1	$3.3 \cdot 10^{-3}$
2	TAB12C4	5	$1 \cdot 10^{-3}$			3	$4.5 \cdot 10^{-2}$
3	15C5	5	$3.8 \cdot 10^{-3}$			5	0.87
4	B15C5	5	$3.1 \cdot 10^{-3}$			6	0.91
5	OSB15C5	5	$3.0 \cdot 10^{-3}$			7	1.02
6	TAB15C5	5	$3.2 \cdot 10^{-3}$			9	0.64
7	OSBCH15C5	5	$5.2 \cdot 10^{-3}$	14	DEDCH18C6	1	$3.6 \cdot 10^{-3}$
8	18C6	5	$7.5 \cdot 10^{-2}$			3	$3.9 \cdot 10^{-2}$
		6	$8.4 \cdot 10^{-2}$			4	$1.2 \cdot 10^{-1}$
		7	$1.6 \cdot 10^{-1}$	15	DDEDCH18C6	1	$1.6 \cdot 10^{-2}$
9	DB18C6	5	$4.1 \cdot 10^{-3}$			3	$3.0 \cdot 10^{-2}$
		6	$4.1 \cdot 10^{-3}$			4	$3.3 \cdot 10^{-2}$
		7	$1.2 \cdot 10^{-3}$			5	$9.4 \cdot 10^{-2}$
10	DEDB18C6	5	$2.6 \cdot 10^{-2}$	16	DADCH18C6	1	$3.3 \cdot 10^{-3}$
		6	$1.9 \cdot 10^{-2}$			3	$2.7 \cdot 10^{-2}$
11	BCH18C6	1	$3.3 \cdot 10^{-3}$			5	$2.2 \cdot 10^{-1}$
		3	$3.3 \cdot 10^{-3}$			6	$6.6 \cdot 10^{-1}$
		5	$3.7 \cdot 10^{-2}$			7	$4.8 \cdot 10^{-1}$
		6	$7.5 \cdot 10^{-2}$	17	DB21C7	5	$1.2 \cdot 10^{-2}$
12	DCH18C6 A	1	$2.6 \cdot 10^{-3}$	18	DB24C8	5	$4.5 \cdot 10^{-2}$
		3	$1.8 \cdot 10^{-1}$			6	$5.1 \cdot 10^{-2}$
		4	$3.6 \cdot 10^{-1}$			7	$2.1 \cdot 10^{-1}$
		5	1.27	19	DCH24C8	1	$9.2 \cdot 10^{-2}$
		6	1.23			5	1.39
		7	1.03			6	1.48
		9	0.83	20	DADCH24C8	7	1.62
						5	$5.3 \cdot 10^{-1}$
						6	$7.6 \cdot 10^{-1}$
						7	$8.8 \cdot 10^{-1}$

30%アセトニトリルで最大

$D_{UO_2}$  3.15

(3) 0.1MDC $UO_2Cl_2$ /1,2ジクロロエタン-4MHCl系[10]

$D_{UO_2}$  100(Fig. 12)

錯体の形 1:2の錯体,  $UO_2Cl_2 \cdot 2L$

0.1MDC $UO_2Cl_2$ /1,2-ジクロロエタン-0.04Mピクリン酸系

$D_{UO_2} \approx 1$ (Fig. 11)

錯体の形 4MB15C5, DB18C6 1:2の錯体(Fig. 11)

18C6 2:3の錯体(Fig. 11)

(4)  $D_{UO_2}$ に及ぼす希釈剤の影響[10]

0.1M4MB15C5/希釈剤-0.04MHPic系(Table 8)

希釈剤	$D_{UO_2}$
クロロフォルム	0.027
ベンゼン	0.204
1,2ジクロロエタン	0.146
ニトロベンゼン	0.377

5.2.3. クラウンエーテルによるPu(IV)の抽出データ

(1) 0.1MDC $UO_2Cl_2$ /トルエン- $HNO_3$ 系[9]

添加剤：メタノール，エタノール，イソブタノール，ジオキサン，アセトン，プロピレンカーボネート及びアセトニトリル

アセトニトリル，ジオキサン，エタノール及びプロピレンカーボネートが有効

アセトニトリル，プロピレンカーボネートが特に有効



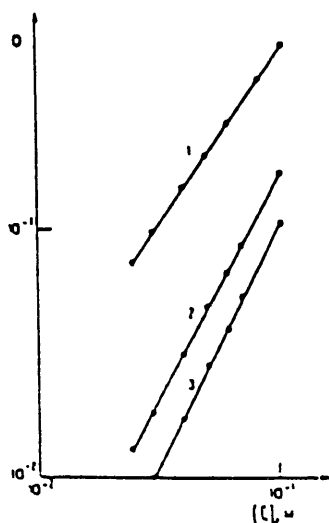


Fig. 11. Distribution ratio of uranium(VI) vs. concentration of crown ether. Aqueous phase: 0.04 M picric acid. 1 - 18C6, 2 - 4MB15C5, 3 - DB18C6

Table 7  
Extraction of uranium(VI) with different crown ethers (25 °C)

Crown ether	Diluent	$D_{U(VI)}$	
		*0.05M	*0.1M
4MB15C5	Benzene	0.054	0.204
	1,2-Dichloroethane	0.039	0.146
18C6	Benzene	0.012	0.028
	1,2-Dichloroethane	0.206	0.533
DC18C6	Benzene	0.050	0.142
	1,2-Dichloroethane	0.093	0.237

\*Concentration of crown ether in organic phase; 0.04M picric acid in aqueous phase.

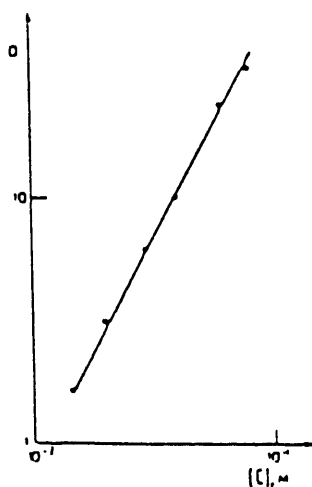


Fig. 12. Effect of the concentration of DC18C6 in 1,2-dichloroethane on uranium(VI) extraction from 4N HCl, at 25 °C

**Table 8**  
**Influence of diluent on the extraction**  
**of uranium(VI) (25 °C)**

Diluent	L, M	$D_{U(VI)}$
Chloroform	0.1	0.027
	0.2	0.111
Benzene	0.05	0.054
	0.1	0.204
1,2-Dichloroethane	0.05	0.039
	0.1	0.146
Nitrobenzene	0.05	0.114
	0.1	0.377

L - concentration of 4MB15CS in organic phase; 0.04M picric acid in aqueous phase.

20%プロピレンカーボネート/0.1MDC18C6/トルエン-HNO<sub>3</sub>系

5MHNO<sub>3</sub>で最大  $D_{p.u. (w)} \approx 24$  (Fig. 1)

30%アセトニトリル/0.2MDC18C6/トルエン-4MHNO<sub>3</sub>系

30%アセトニトリル, 0.2MDC18C6で最大  $D_{p.u. (w)} \approx 16.46$  (Table 1)

錯体の形 1:2錯体  $Pu(NO_3)_4 \cdot 2CE$  (Fig. 2)

有機添加剤/0.1MDC18C6/トルエン-4MHNO<sub>3</sub>系

プロピレンカーボネート 0%  $D_{p.u. (w)} \approx 4.51$  (Table 2)

10%  $D_{p.u. (w)} \approx 23.08$  (Table 2)

0.2M/アセトニトリル/希釈剤-4MHNO<sub>3</sub>系 (Table 3)

	Dielectric constant	$D_{p.u. (w)}$	
		HNO <sub>3</sub> のみ	20%AN
ベンゼン	2.3	15.17	16.67
クロロフォルム	5.1	5.82	4.62
o-ジクロロベンゼン	7.5	15.04	20.70
ジクロロメタン	9.1	18.21	19.16
ソルベックス-100	-	0.10	0.15
トルエン	2.4	4.51	11.67
キシレン	2.4	0.82	1.18

(2) 0.1MR<sub>2</sub>-18C6/ジクロロエタン-HNO<sub>3</sub>系 [29, 32] (Fig. 8)

R<sub>2</sub>: 1-Ph, 2-置換基なし, 3-シクロヘキシル

HNO<sub>3</sub>: 1-11MHNO<sub>3</sub>

HNO<sub>3</sub>, 4-7Mで分配比はそれぞれについて最大の値を示す。

$D_{p.u. (w)} \approx 20$  (4MHNO<sub>3</sub>, DCH18C6) (Fig. 8)

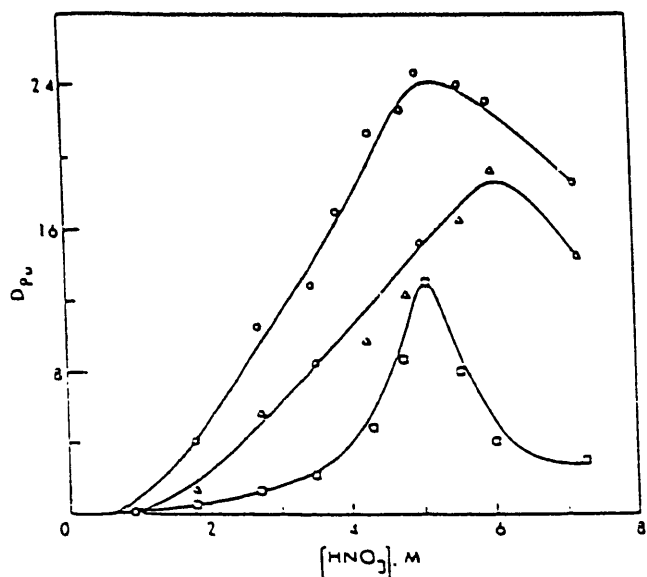


Fig. 1. Effect of nitric acid concentration on the extraction of Pu(IV) with 0.1 M DC18C6/toluene from pure nitric acid solution (□); solution containing 20% (v/v) acetonitrile (Δ); solution containing 20% (v/v) propylene carbonate (O).

Table 1. Effect of DC18C6 concentration on plutonium(IV) extraction from aqueous-acetonitrile polar phase\*

Aceto-nitrile added, (%)	Dielectric constant of the polar phase	Distribution ratio, $D_{Pu}$		
		DC18C6 <sup>b</sup> , M		
		0.02	0.10	0.20
0	78.36	0.09	4.51	5.84
10	74.27	0.12	6.45	8.26
20	70.18	0.17	8.49	11.67
30	66.10	0.20	9.34	16.46
40	62.02	0.15	6.25	12.92

\* Final acidity of the aqueous phase was 4 M  $HNO_3$ .  
<sup>b</sup> Dissolved in toluene.

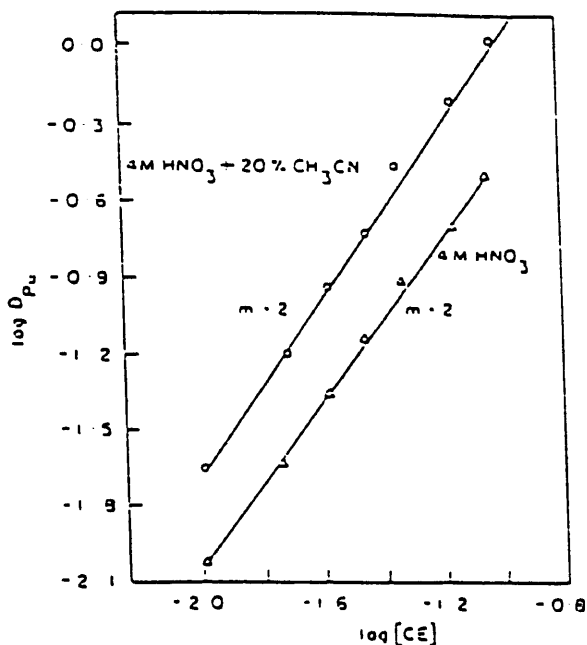


Fig. 2. Extraction of Pu(IV) into toluene by DC18C6 as a function of extractant concentration from pure 4 M  $HNO_3$  solutions (Δ); solutions containing 4 M  $HNO_3$  + 20% (v/v) acetonitrile (O)

Table 2. Effect of organic additives on the extraction of Pu(IV) into toluene by DC18C6 from aqueous nitric acid medium. Organic phase: 0.1 M DC18C6/toluene; Aqueous phase: 4 M HNO<sub>3</sub> + organic additive; Volume ratio (org/aq): 1:1

Organic additive	Dielectric constant <sup>a</sup>	Distribution ratio <sup>b</sup> , D <sub>Pu</sub>			
		10%	20%	30%	40%
Acetone	20.7	0.90	1.10	1.30	1.00
Acetonitrile	37.5	6.45	8.49	9.34	7.36
Dioxane	2.2	4.36	5.93	7.92	6.10
Ethanol	24.6	4.92	6.42	8.85	5.14
Isobutanol	16.6	2.50	3.21	4.00	2.90
Methanol	32.7	1.60	1.80	2.00	1.70
Propylene carbonate	64.4	23.08	20.14	14.68	7.18

<sup>a</sup> T. Sekine, Y. Hasegawa: *Solvent Extraction: Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, p. 48-50 (1977).  
<sup>b</sup> The mean value of D<sub>Pu</sub> obtained from pure 4 M HNO<sub>3</sub> medium is 4.51.

Table 3. Influence of water immiscible organic diluents on the extraction of Pu(IV) by DC18C6 from aqueous-organic solutions by DC18C6. Extractant: 0.2 M DC18C6, dissolved in various solvents; Aqueous medium: 4 M HNO<sub>3</sub> + 20% CH<sub>3</sub>CN

Diluent	Dielectric constant <sup>a</sup>	Distribution ratio, D <sub>Pu</sub>		
		In pure HNO <sub>3</sub>	In 20% CH <sub>3</sub> CN	% ΔD <sub>Pu</sub>
Benzene	2.3	15.17	16.67	10
Chloroform	5.1	5.32	4.62	-21
o-Dichlorobenzene	7.5	15.04	20.70	38
Dichloromethane	9.1	18.21	19.16	5
Solvensso-100	-	0.10	0.15	50
Toluene	2.4	4.51	11.67	159
Xylene	2.4	0.82	1.18	45

<sup>a</sup> T. Sekine, Y. Hasegawa: *Solvent Extraction: Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, p. 48-50 (1977).

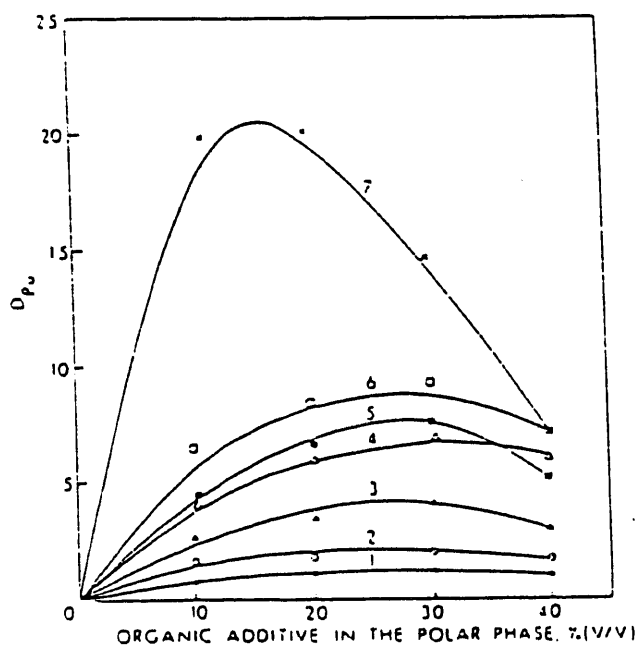


Fig. 3. Effect of organic additives on the extraction of Pu(IV) into toluene by 0.1 M DC18C6 as a function of initial concentration of the organic solvents in the polar phase, the initial acidity of the polar phase is 4 M HNO<sub>3</sub>. 1-Acetone; 2-methanol; 3-isobutanol; 4-dioxane; 5-ethanol; 6-acetonitrile; 7-propylene carbonate.

Table 4. Back extraction (stripping) of Pu(IV) from loaded DC18C6/toluene phase<sup>a</sup>. Extractant: 0.1 M DC18C6/toluene. Volume ratio (org/aq): 1:1

Strippant <sup>b</sup>	Medium	D <sub>Pu</sub>	Pu stripped (%)
HNO <sub>3</sub> (0.3)	-	9.81	9
Acetic acid (2)	0.05 M HNO <sub>3</sub>	0.21	83
Formic acid (2)	0.05 M HNO <sub>3</sub>	0.59	63
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.5)	-	Neg	> 99
Ascorbic acid (0.2)	0.50 M HNO <sub>3</sub>	0.03	97
NH <sub>2</sub> OH · HCl (0.2)	0.50 M HNO <sub>3</sub>	Neg	> 99
U(IV) (0.06)	0.5 M HNO <sub>3</sub> + 0.2 M N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Neg	> 99

<sup>a</sup> Pu(IV) was extracted from a polar phase containing 4 M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) CH<sub>3</sub>CN  
<sup>b</sup> Aqueous solutions of strippants were made by directly weighing or measuring the volumes approximately; concentrations(M) are given in brackets.

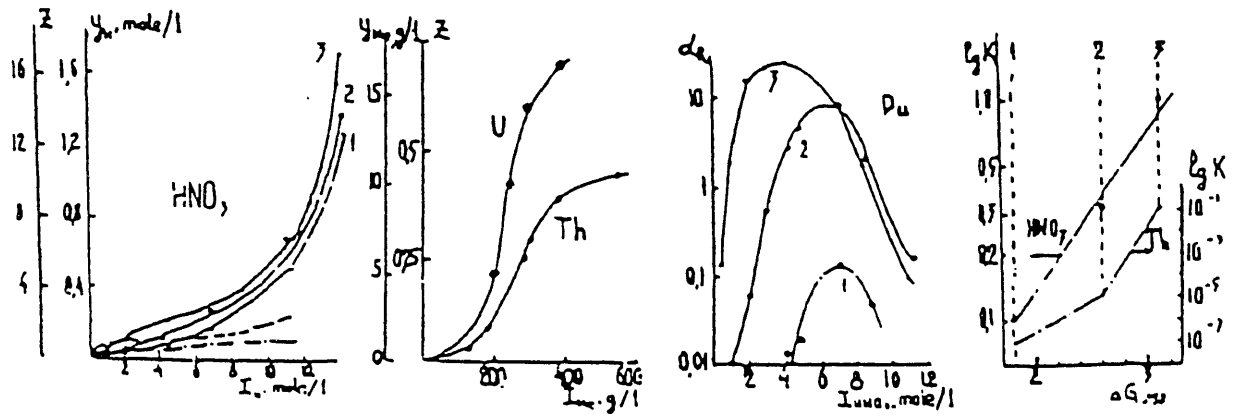


Fig.8. Crown ether R<sub>2</sub>-18-C<sub>6</sub> extraction (0.1 mole/l in DCE). R: 1-Ph, 2 - without, 3 - cyclohexyl, Z=y/L

5.2.4. クラウンエーテルによるTh(IV)の抽出データ

(1) CEs/クロロホルム-ピクリン酸系[10]

CE : 18C6, 4MB15C5, DB18C6, DC24C8

希釈剤 : クロロホルム, ジクロロエタン

0.01M 18C6/クロロホルム-0.04M ピクリン酸系

$D_{Th(IV)}$  1.5 (Fig. 6)

0.1M 18C6/クロロホルム-0.04M ピクリン酸系

$D_{Th(IV)}$  10 (Fig. 6)

錯体の形 1:1錯体 L=18C6, 4MB15C5, DB18C6 (Fig. 6)

(2) CEs/1,2ジクロロエタン-HNO<sub>3</sub>系[2]

CE : DC18C6, DC24C8

0.1M DC24C8/1,2-ジクロロエタン-4.8M HNO<sub>3</sub>系 (Fig. 7)

$D_{Th(IV)}$  2 (Fig. 7)

$D_{Th(IV)}$  の HNO<sub>3</sub> 濃度による影響 (Fig. 8)

$D_{Th(IV)}$  の最大は 6M HNO<sub>3</sub>

錯体の形 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2L L=DC18C6, DC24C8 (Fig. 7)

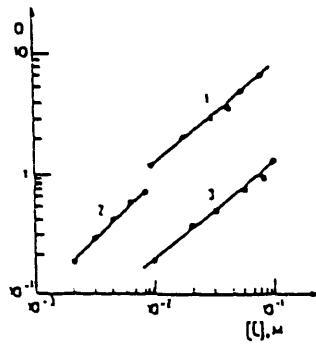


Fig. 6. Effect of concentration of crown ether on the distribution ratio of thorium(IV) in 0.04M picric acid. 1 - 18C6, 2 - 4MB15C5, 3 - DB18C6



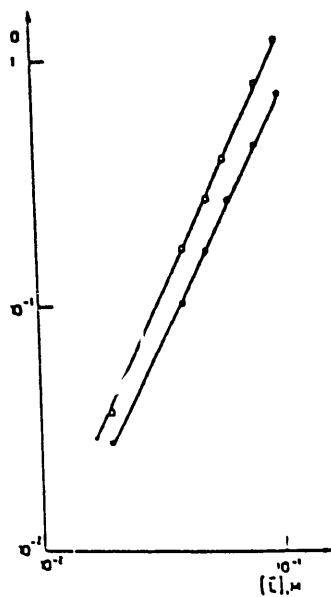


Fig. 7. Effect of concentration of crown ether on the distribution ratio of thorium(IV) in 4.8M HNO<sub>3</sub>. ○ - DC24C8, ● - DC18C6

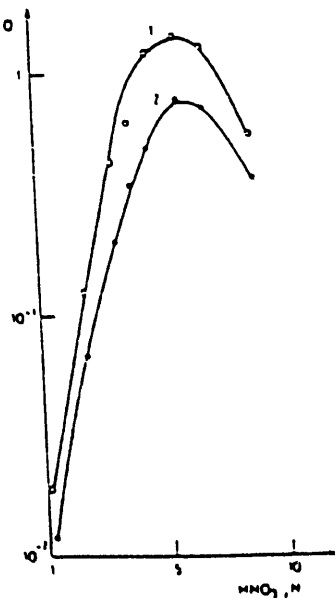


Fig. 8. Dependence of the distribution ratio on the concentration of nitric acid in aqueous solution. 1 - DC24C8, 2 - DC18C6

## 5. 2. 5. クラウンエーテルによるNp(IV)の抽出データ

- (1) CE/ジクロロエタン溶液による種々の酸化状態のアクチニドの抽出に関する濃縮定数(Concentration constant)[28]

抽出剤	濃縮定数(Table 13より)				
	Pu(IV)	Pu(V)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
15C5	3.54	0.034	1.44	0.0016	0.40
DB18C6	0.71	0.012	0.32	0.0069	0.034
DCH18C6	2220	4.36	170	0.058	3.33
18C6	1.85	0.030	3.15	0.0047	0.13
DB24C8	0.88	0.068	0.32	0.0107	0.094
DCH24C8	2230	6.18	186	0.044	3.5

CEによるアクチニドの抽出は、アクチニドの酸化状態、水相の酸濃度、CEの構造によって分配比が異なる。3, 5, 6価のアクチニドの抽出力は弱い。

HNO<sub>3</sub> 3N--8Mで、Pu(IV)とNp(IV)はCEによってよく抽出される。置換基の構造で抽出力は大きく代わる。ジシクロヘキシル18C6が、Pu(IV)とNp(IV)の抽出に最適である。

- (2) CE/ジクロロエタンまたはニトロベンゼン-HNO
- <sub>3</sub>
- 系[25]

ジシクロヘキシル18C6が、9種のCEのなかで最も抽出に適している。塩析剤(硝酸塩)は分配比を大きくする。

0.01MDCH18C6/ジクロロエタンまたはニトロベンゼン-5MHNO<sub>3</sub>+塩析剤系  
Table 3)

塩析剤: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

1MAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> D<sub>Np(IV)</sub> = 0.64

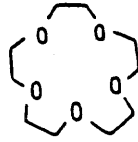
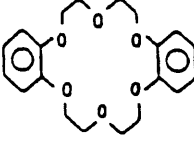
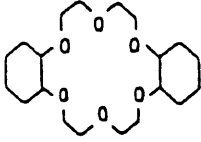
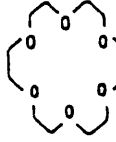
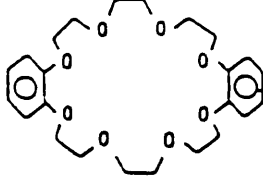
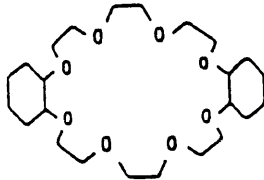
## 5. 2. 6. クラウンエーテルによるNp(VI)の抽出データ

LiOH, KOH: 0.1--2.0M系

1MDCH18C6/100%TBP-2MKOH系 D=0.005

1MDCH18C6/100%TBP-1.7LiOH系 D=0.0006

TABLE 13. Concentration Constants for the Extraction of the Actinides in Different Oxidation States by Solutions of Crown Ethers in Dichloroethane

No.	Extractant	Structural	$K_{Pu(IV)}$	$K_{Pu(VI)}$	$K_{Np(IV)}$	$K_{Np(V)}$	$K_{Np(VI)}$
1	15-crown-5		3.54	0.034	1.44	0.0016	0.40
2	Dibenzo-18-crown-6		0.71	0.012	0.32	0.0069	0.034
3	Dicyclohexyl-18-crown-6		2220	4.36	170	0.058	3.33
4	18-crown-6		1.85	0.010	3.15	0.0047	0.13
5	Dibenzo-24-crown-8		0.88	0.068	0.32	0.0107	0.094
6	Dicyclohexyl-24-crown-8		2230	6.18	186	0.044	3.5

Note. Pu(III) is scarcely extracted at all by all the crown ethers.

TABLE 3

Salting-out agent, M	Ni <sup>2+</sup>			Na <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>			Al <sup>3+</sup>	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
$\alpha_{Ni^{2+}}$	0.19	0.22	0.25	0.2	0.3	0.637	0.31	0.41	0.396	0.61	0.57

(0.01M DCH18C6/ジクロロエタン又はニトロベンゼン/5MHNO<sub>3</sub>-硝酸塩系；硝酸塩：NH<sub>4</sub>OH, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

アルキルフェノール類及びそれらのオリゴマーは、 $Np(VI)$ を抽出する。最も高い分配係数( $D \sim 10^3$ )は、アルキルすず塩、エナント酸、 $\beta$ -ジケトンによる抽出で得られる。

### 5.3. クラウンエーテル系抽出剤によるランタニドの抽出挙動

クラウンエーテル系抽出剤によるアメリカシウム(III)の抽出とランタニド(III)の抽出のメカニズムが類似していると考えられることから、クラウンエーテル系抽出剤によるランタニド野抽出データ、錯体の構造等についても調査した。これらは参考文献のうちで、[6], [11], [15], [23], [24], [33]~[37]及びアクチニドの抽出について報告されている文献の中にも、ランタニドの抽出挙動及び $Am(III)/Ln(III)$ の分離係数等について報告されている。また[35]~[37]はランタニド(III)とクラウンエーテル系抽出剤との錯体の構造に関する報告も含まれている。これらの文献の概要については、それぞれの文献の抄訳(5.8)を参照されたい。

### 5.4. クラウンエーテル系抽出剤によるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の抽出挙動

クラウンエーテル系抽出剤の、抽出剤としての特性を知るため、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の抽出メカニズムについて調査した。([4], [8], [12], [13], [14], [14], [21]及び[27]) これらの文献の概要は、それぞれの抄訳を参照されたい。

### 5.5. クラウンエーテルとランタン塩との結晶構造

$Ln(NO_3)_3$  ( $Ln = Eu, Lu$ ),  $K$  等の、クラウンエーテルとの錯体の結晶構造に関する文献についても調査した。([35]~[37], [39]及び[40]) これらの文献の概要については、同様に抄訳を参照されたい。

### 5.6. その他のクラウンエーテル関連の文献

その他に、クラウンエーテルを用いた液体膜に関する研究[16]、 $Sr$ に選択性を持った抽出クロマトグラフ樹脂[12及び13]、海水中のU吸着剤としてのカリックス-6-アレン[17]、アクチニドの抽出に適したキレート抽出剤の設計[19]、分子モデリング法に関する研究[20]および超臨界流体抽出に関する研究[33及び34]について調査を行った。これらの文献の概要については、それぞれの抄訳を参照されたい。また、18C6水溶液の分子動学的シミュレーション研究、I. 水和殻の構造と動力学については、全訳を行って抄訳文献の中に加えたので参照されたい。

### 5.7. 新しい抽出剤又は新しい抽出剤系についての検討

クラウンエーテルのアクチニド及びランタニドの抽出挙動は、有機中性リン化合物、有機酸性リン化合物、有機中性酸素化合物等の抽出剤の抽出挙動と類似していることから、クラウンエーテル系の抽出剤は、3価のアクチニド及びランタニドに関して、必ずしも強力な抽出剤とは言えないことは、今回の調査で明らかであると思われる。

これまでの調査結果から、さらに強力なアクチニド及びランタニドの抽出力を持ったクラウンエーテル系の抽出剤としては、多座配位クラウンエーテルの中に、他の反応基(PO基, CO基, CON基等)を導入して(有機合成が経済的に可能であれば)、抽出特性を向上させることが考えられる。又これまでに十分研究されているクラウンエーテルについて、抽出剤-希釈剤-有機添加剤-水相組成等の組合せについて、より強力な抽出力を持つ系の検討を行うことが考えられる。

これまでに知られているアクチニドの分配比の高い系についても、用いられる希釈剤がアロマトミック化合物(ベンゼン, ニトロベンゼン, トルエン, キシレン等)あるいは塩素化炭化水素(ジクロロメタン, ジクロロエタン, クロロフォルム等)が多く、硝酸酸性における使用に際しての化学的安定性、及び放射線損傷による腐食の問題についても検討が必要であろう。

さらにクラウンエーテルでアメリカウムを抽出する場合に、マクロ成分であるウラン、プルトニウム及びランタニド等の抽出挙動、ローディング効果等についてもデータが必要である。またクラウンエーテルの化学的及び放射線損傷のデータも十分にあるとは思われない。実用化までにはまだ多くの研究が必要であろう。

#### 5.8. 調査した文献の抄訳

調査した文献の抄訳をここに収録した。

- [1] マクロサイクリックポリエーテル18-クラウン-6及び15-クラウン-5による、種々の疎水性陰イオンの存在下における3価のf-元素の抽出

V. V. Proyaev and V. V. Romanovskii, Radiokhimiya, 34, No.1, pp156-161, Jan.-Feb. (1992)

### 要旨

クラウンエーテル(15C5)及び(18C6)のニトロベンゼン溶液による、疎水性陰イオンピクリン酸、ジピクリルアミド、高次カルボキシル酸異性体、ジ-(2-エチルヘキシル) 燐酸、及び塩化コバルトジカルボライドの共存下における、酸性及び弱酸性溶液からの、Am-Euペアの抽出の高い選択性が、18C6を含む系で得られた。分離係数は高いイオン強度を持つ溶液中で高くなる。3価のf-元素は、疎水性の陰イオンが存在する場合のみ、マクロサイクリックポリエーテル(クラウンエーテル)によって、効果的に抽出される。

- (1) 塩化コバルトジカルボライド(ChCoC)-ニトロベンゼン-クラウンエーテル-1.3M HNO<sub>3</sub>系における、Eu<sup>3+</sup>とAm<sup>3+</sup>の分配比の研究で、2種類の水溶性クラウンエーテル、18-クラウン-6(18C6)と15-クラウン-5(15C5)の興味ある性質が明らかになった。
- (2) Eu<sup>3+</sup>とAm<sup>3+</sup>のより高い分離係数が、18C6の存在で得られた。15C5の添加は、研究したクラウンエーテルの中でユニークで、まえに研究された(3)ポリエチレングライコール (PEG)の添加と同様に、両カチオンの分離係数を増大した。疎水性アニオン、ピクリン酸(HPic)、ジピクリルアミン(DPA)、高次異性カルボキシル酸(C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>)(HIC)及びジ(2-エチルヘキシル)燐酸(D2EHPA)から誘導された試薬の存在下で、18C6及び15C5によるEuとAmの抽出の結果を紹介する。

### 結果と考察

分配係数 $D_{Eu}$ と $D_{Am}$ 及びAm-Euペアの分離係数( $\beta_{Am/Eu}$ )を表1~4に示した。表1及び表2に示したデータを、ChCoCを含む系で得られた結果(2)と比較すると、研究した陽イオン交換性の抽出剤の存在で、 $\beta_{Am/Eu}$ は18C6を加えると15C5より大きく増大する。 $D_{Am}$ と $D_{Eu}$ の分離係数は、試験した全ての系で、ChCoC-18C6、D2EHPA-15C5及びD2EHPA-18C6系を除いて増大する。

研究した陽イオン交換性の抽出剤の溶液による、18C6の存在及び存在しない場合(表1)の抽出における分配係数の比較から、 $D_{Am}$ と $D_{Eu}$ の相対的な増大が認められる。

$$S = D_{M}^* / D_M$$

ここで $D_{M}^*$ はクラウンエーテル存在下における分配比 $D_M$ は、クラウンエーテルが存在しない場合の分配比であり、次のオーダーで減少する。HPic > DPA > HIC > D2EHPA >



ChCoC, HPic, DPA及びHICに対しては,  $S > 1$ , D2EHPA及びChCoCに対しては,  $S < 1$ . 抽出剤の水に対する溶解度は与えられた順序で減少するが, 対応するアニオンの疎水性は増大する。(4) 一般に, クラウンエーテルが存在しない系の分配係数が小さいほど $S$ は大きくなるということが出来る。15C5を含む系でも同じことが云える。 $S$ の値は $\text{HPic} > \text{DPA} > \text{ChCoC} > \text{D2EHPA}$ の順に減少する。これは事実上18C6の系についての順序と一致する。

クラウンエーテル共存下で,  $\text{Am}^{3+}$ と $\text{Eu}^{3+}$ の抽出における疎水性アニオンの性質の影響は, クラウンエーテルによるアニオンの溶媒和として説明できることがわかった。ピクリン酸とクラウンエーテルの錯体は, その生成は前に報告されており(5), ピクリン酸より, より速やかに有機相中に移行する。アニオンの疎水性が増すと, カチオンの分配比が増大する。(4) DPAのアニオンは, Picよりクラウンエーテルの溶媒和が小さい。それ故, 金属イオンの抽出はわずかに上昇するのみである。この結果はChCoCアニオンに対しては, はっきりしないと云うことができる。

クラウンエーテルによって溶媒和されたプロトンと金属陽イオンは, 試験したプロセスの有機相中のアニオンに対して競争する。すなわちこれらの相互作用により, 明らかに種々の原子価の金属陽イオンの抽出における, クラウンエーテルの添加の異なった影響を決定する。酸性系( $1\text{M HNO}_3$ )においては, 効果的な抽出はChCoCを用いた場合に限って可能である。

クラウンエーテルの存在における, Am不純物からのEuの秤量できる量の精製の研究において(表3及び表4), マクロ成分の濃度が増すと分離係数が大きくなることを示している。分離係数はまた $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の存在によって大きくなる(表3)。認められた効果の説明は, 中性有機試薬によるREの抽出(6)と同様に, 高イオン濃度における水溶液中の平均イオン活動度係数の差の増大によると考えることができる。(7, 8)

## LITERATURE CITED

1. V. V. Yakshin, *Int. Solvent Extr. Conf. (ISEC 88)*, Vol. 1, Moscow, 1988, Nauka, Moscow (1988), pp. 260-263.
2. V. V. Proyaev, V. V. Romanovskii, and V. N. Romanovskii, *Radiokhimiya*, 33, No. 1, 46-43 (1991).
3. P. Vanura, M. Benesova, E. Makrlík, and M. Kyrs, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 49, 1367-1381 (1984).
4. J. Rais, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36, No. 9, 3253-3265 (1971).
5. N. Nae and J. Jagur-Grodzinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 489 (1977).
6. G. V. Korpusov, I. V. Eskevich, E. N. Patrusheva, et al., *Extraction. Theory, Application, Apparatus (Collection of Articles)*, No. 11, Gosatomizdat, Moscow (1962), pp. 117-140.
7. J. A. Rard, D. J. Miller, and F. M. Spedding, *J. Chem. Eng. Data*, 24, No. 4, 348-354 (1979).
8. J. A. Rard and F. M. Spedding, *J. Chem. Eng. Data*, 26, No. 4, 391-395 (1981).

TABLE I. Extraction of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152,154}\text{Eu}$  by 18C6 Solutions in the Presence of Various Anions

No.	Organic phase composition	Aqueous phase pH	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
1	0.2 M HPic in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	2.0	$73.2 \pm 0.6$	$33.5 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.2$
		1.35	$0.52 \pm 0.03$	$0.21 \pm 0.01$	$2.5 \pm 0.5$
		1.1	$0.157 \pm 0.001$	$0.090 \pm 0.008$	$1.73 \pm 0.01$
2	0.2 M HPic in nitrobenzene without 18C6	2.0	$0.086 \pm 0.007$	$0.073 \pm 0.006$	$1.20 \pm 0.02$
3	0.25 M DPA in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	3.47	$3.89 \pm 0.6$	$1.71 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.6$
		2.77	$0.57 \pm 0.03$	$0.18 \pm 0.01$	$3.1 \pm 0.4$
4	0.025 M DPA in nitrobenzene without 18C6	3.1	$0.033 \pm 0.002$	$0.011 \pm 0.001$	$3.0 \pm 0.2$
5	10 vol. % HIC in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	3.6	$0.021 \pm 0.005$	$0.0025 \pm 0.008$	$8.4 \pm 0.6$
6	10 vol. % HIC in nitrobenzene without 18C6	3.0 <sup>a</sup>	$0.0053 \pm 0.0005$	$0.0051 \pm 0.0004$	1
7	10 vol. % HIC in octane + 0.2 M 18C6	3.6	$0.0046 \pm 0.0004$	$0.0046 \pm 0.0004$	1
8	50 vol. % HIC in nitrobenzene + 0.72 M 18C6	3.6	$0.22 \pm 0.01$	$0.037 \pm 0.001$	$5.9 \pm 0.4$
9	0.2 M D2EHPA in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	2.01	$9.7 \pm 0.3$	$21.7 \pm 6$	$22.4 \pm 2$
		1.5	$0.63 \pm 0.03$	$15.6 \pm 0.5$	$24.7 \pm 2$
		1.1	$0.053 \pm 0.006$	$0.76 \pm 0.05$	$9.2 \pm 1$
10	0.2 M D2EHPA in nitrobenzene without 18C6	2.01	$41.2 \pm 1$	$255 \pm 6$	$6.2 \pm 0.5$
		1.5	$1.1 \pm 0.1$	$32.4 \pm 0.3$	$29.7 \pm 2$
		1.1	$0.05 \pm 0.01$	$0.92 \pm 0.05$	$18.4 \pm 2$
11	0.03 M ChCoC in nitrobenzene + 0.2 M 18C6	1.9	$90 \pm 2$	$33 \pm 1$	$2.7 \pm 0.2$
		1.5	$3.25 \pm 0.08$	$1.30 \pm 0.05$	$2.5 \pm 0.2$
		1.1	$0.20 \pm 0.006$	$0.078 \pm 0.00$	
12	0.3 M ChCoC in nitrobenzene + 0.3 M 18C6	1.1	$6.36 \pm 0.15$	$2.15 \pm 0.06$	$3.0 \pm 0.2$
13	0.03 M ChCoC in nitrobenzene without 18C6	1.5	$5.0 \pm 1.2$	$5.9 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$
		1.1	$0.39 \pm 0.05$	$0.30 \pm 0.01$	$1.3 \pm 0.2$

<sup>a</sup>Values  $\beta_{\text{Eu/Am}}$  are given.

TABLE 2. Extraction of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152,154}\text{Eu}$  by ISCS Solutions in the Presence of Various Anions

No.	Original phase composition	Aqueous phase pH	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
1	0.2 M HPic + in nitro- benzene + 0.2 M ISCS	2.0	$56.3 \pm 1.1$	$49.6 \pm 0.8$	$1.13 \pm 0.67$
		1.5	$2.43 \pm 0.06$	$2.00 \pm 0.06$	$1.2 \pm 0.05$
		1.1	$0.037 \pm 0.003$	$0.034 \pm 0.002$	$1.1 \pm 0.1$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$1.9 \pm 0.6$
2	0.025 M DPA in nitro- benzene + 0.2 M ISCS	2.9	$17.1 \pm 0.5$	$14.7 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.2$
		1.9	$0.39 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$	$2.2 \pm 0.3$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \pm 0.6$
3	0.03 M ChCoC in nitrobenzene + 0.2 M ISCS	2.0	$440 \pm 10$	$570 \pm 14$	$1.3 \pm 0.2$
		1.42	$2.99 \pm 0.05$	$4.30 \pm 0.05$	$1.4 \pm 0.2$
		1.1	$1.40 \pm 0.03$	$1.01 \pm 0.04$	$1.4 \pm 0.2$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.01 \pm 0.05$	$0.74 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.1$
4	10 vol. % HIC in nitroben- zene + 0.2 M ISCS	3.06	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \pm 0.3$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \pm 0.6$
5	0.2 M D2EHPA in nitroben- zene + 0.2 M ISCS	1.5	$0.8 \pm 0.1$	$24.6 \pm 0.6$	$31 \pm 3$
		1.1	$0.14 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.1$	$12 \pm 1$
		$C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ M}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \pm 0.6$
		The same	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$0.055$	$10.1 \pm 0.6$

\* $[\text{ChCoC}] = 0.2 \text{ M}$ .\*\*Values  $\beta_{\text{Eu/Am}}$  are given.

\*\*\*Organic phase is 0.2 M D2EHPA in octane.

TABLE 3. Extraction of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152}\text{Eu}$  by a Mixed Solution of 0.2 M 15CS + 0.2 M ChCoC in Nitrobenzene from 1 M  $\text{HNO}_3$

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ in aqueous phase, M	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
$10^{-7}$	$1.01 \pm 0.05$	$0.74 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.1$
0.01	$0.88 \pm 0.05$	$0.68 \pm 0.02$	$1.3 \pm 0.1$
0.05	$0.41 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.01$	$1.2 \pm 0.1$
0.1	$0.32 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.01$	$1.3 \pm 0.1$
0.5	$0.094 \pm 0.005$	$0.065 \pm 0.003$	$1.4 \pm 0.1$

TABLE 4. Dependence of  $D_{\text{Am}}$ ,  $D_{\text{Eu}}$ , and  $\beta_{\text{Am/Eu}}$  on Initial  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  in the Aqueous Phase on Extraction by a Mixture of 0.3 M ChCoC and 0.3 M 18C6 in Nitrobenzene from 1 M  $\text{HNO}_3$

Initial $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ in aqueous phase, M	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
$10^{-7}$	$0.17 \pm 0.01$	$0.037 \pm 0.002$	$4.5 \pm 0.4$
0.01	$0.16 \pm 0.01$	$0.041 \pm 0.002$	$3.8 \pm 0.3$
0.05	$0.14 \pm 0.01$	$0.035 \pm 0.002$	$3.9 \pm 0.3$
0.1	$0.12 \pm 0.01$	$0.028 \pm 0.002$	$4.3 \pm 0.4$
0.3	$0.11 \pm 0.01$	$0.021 \pm 0.002$	$5.3 \pm 0.4$
0.5	$0.10 \pm 0.01$	$0.017 \pm 0.002$	$6.0 \pm 0.4$
$10^{-7}$	$3.20 \pm 0.20$	$0.51 \pm 0.03$	$6.4 \pm 0.4$

\*Aqueous phase:  $C_{\text{HNO}_3} = 0.5 \text{ M}$ ;  $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 2.8 \text{ M}$ .

## [2] 種々のマクロサイクリック化合物によるウラニル塩の抽出

V. V. Yakshin and O. M. Vilkova, Radiokhimiya, 34, No.5, pp68-76, Sep. - Oct. (1992)

要旨

鎖状及び環状ポリエーテルによる種々の酸性度(1--9M)の $\text{HNO}_3$ 溶液からのウラニルイオンの抽出特性について研究した。種々の構造のポダンド及びクラウンエーテルは、 $\text{HNO}_3$ 溶液系におけるウラニルイオンの抽出に関して、非常に弱い抽出剤であることを示した。ベンゾクラウンは、最小の分配係数を示した。シクロヘキシル同族体が最大の値を示した。結果はウランと、それに伴っている、効果的にクラウンで $\text{HNO}_3$ 溶液から抽出される元素とを分離するのに用いることができる。

結果と考察

表2に示した実験データによると、ポダンドは $\text{HNO}_3$ に対して非常に低い抽出定数( $K_{\text{UO}_2^{2+}} 1 \cdot 10^{-2}$ 以下)、硝酸ウラニルに対して( $4 \cdot 10^{-3}$ -- $9.7 \cdot 10^{-2}$ )と低い抽出係数を示している。それ故ポダンドは、 $\text{HNO}_3$ 溶液からのウラニルイオンの非常に弱い抽出剤である。他の金属に対して、ポリエーテルユニットが1から5に増加すると(表2, 化合物No. 1--5)ポリエテングライコールエーテルは、 $K_{\text{UO}_2^{2+}}$ が $n=5$ で0.097とわずかな増加を生ずるにすぎない。ポリエーテル鎖の末端グループ(表2, 化合物6--8)を変化させてもポダンドの抽出力は増加しない。クラウンエーテルのオープン鎖同族体(表1, 化合物No. 26--28)は、実際に試験した条件下でウランを抽出しない。(表2, 化合物No. 6--8)

ポダンドからクラウンエーテル(表3)に移ると、硝酸ウラニルの抽出は、硝酸の共抽出(11)のため複雑であり、 $\text{HNO}_3$ の有機相における濃度が、クラウンエーテル1molあたり数molに達する。有機相におけるクラウンエーテルと硝酸ウラニルの比は同様に変化する。それ故組成のわかった安全な錯体を生成する範囲を決めるのが非常にむずかしい。このような条件下で、硝酸ウラニルの抽出定数を計算することはできない。標準条件下の $D_{\text{UO}_2^{2+}}$ の値をクラウンエーテルの反応度の特性を表すのに用いることができる。

$D_{\text{UO}_2^{2+}}$ の1--9Mの範囲の $[\text{HNO}_3]$ 依存性の研究(表3, 化合物No. 8--16及び18--20)によれば、 $D_{\text{UO}_2^{2+}}$ は $[\text{HNO}_3]$ が増加すると増加し、大部分の場合、5--6M $\text{HNO}_3$ で最大値に達することを示している。このことは $[\text{HNO}_3]=5\text{M}$ を、クラウンエーテルの $D_{\text{UO}_2^{2+}}$ に及ぼす立体効果及び電子効果の比較の標準に選ぶことを可能にする。

このような条件下で、マクロサイクリックリングのサイズが12C4( $D_{\text{UO}_2^{2+}} 1 \cdot 10^{-1}$ 以下) $<15\text{C}5(3.8 \cdot 10^{-1}) <18\text{C}6(1.27) <24\text{C}8(1.39)$ の順に大きくなると、 $D_{\text{UO}_2^{2+}}$ の3オーダー

以上の増加を示す。これはエーテル酸素原子の数が4から8に増加することと、ウラニル錯体の生成に対する立体障害が、これと同じ順序で減少することから説明できる。またマクロサイクリックリングが、サイズの増加によってフレキシビリティを増した結果と考えることができる。かくして研究した全てのクラウンエーテルは、有機燐化合物及び他の塩基性オキシ化合物にくらべて、非常に弱いウラニルイオンの抽出剤である。

クラウンエーテルの置換基の導入は、明らかにクラウンエーテルの硝酸ウラニルの抽出力に大きな影響を与える。芳香族グループを付加すると、 $D_{UO_2^{2+}}$  は、置換しない化合物に比べて、著しく低下する。(表3, 化合物 No.3, 4, 8及び9) このように、ベンゾクラウン(表3, 化合物 No.4, 9, 17及び18)は、 $HNO_3$  溶液からの抽出剤として研究されたものの中でも、最も抽出力の弱いものである。ベンゾ-置換クラウンエーテルの芳香族リングに、さらにアルキル基を付加しても(表3, 化合物 No.2, 5, 6及び10)殆ど影響はない。クラウンエーテルの水溶液中の溶解度は減少し、有機溶媒中の溶解度が増加する。しかしながら $D_{UO_2^{2+}}$  はわずかに上昇する。

$D_{UO_2^{2+}}$  に及ぼす最も強い効果は、マクロサイクリックリングが芳香族置換から、シクロ脂肪族置換になった時に見られる。(表3, 化合物 No.5, 7, 9, 11--13, 18及び19)

この場合、 $D_{UO_2^{2+}}$  は2~3オーダー増加する。このことは18C6置換体を例として用いて、明らかに示すことができる： $DB18C6(D_{UO_2^{2+}} = 4.1 \cdot 10^{-3}) < BCH18C6(3.7 \cdot 10^{-2}) < DCH18C6(1.27)$ 。

全ての例で、シクロヘキシル誘導体が、研究したクラウンエーテルのシリーズの中で、最も強い抽出剤である。

シクロヘキシルリングに、さらにアルキル基を付加すると、(表3, 化合物 No.7, 14--16, 20)溶解度を減らし、水相へのクラウンエーテルのロスを減らそうとすると、 $D_{UO_2^{2+}}$  は出発化合物に比べて、1--2オーダー小さくなる。

要約すると、実験結果はポダンドと種々の構造のクラウンエーテルは、 $HNO_3$  溶液からの、硝酸ウラニルの非常に弱い抽出剤で、またウラニルに対して選択性がないことを示している。ベンゾクラウンは最小の $D_{UO_2^{2+}}$  をもっており、シクロヘキシル同族体は最大の $D_{UO_2^{2+}}$  を持っている。このような結果を考えると、クラウンエーテルは、ウランと共存するクラウンエーテルによって効果的に抽出される元素(不純物)を、硝酸溶液から分離するのに用いることができると推定される。

11 V. V. Yakshin, V. M. Abashkin, N. G. Zhukova, et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 247, No. 6, 1393 (1979).

TABLE I. Structural Formulas and Names of Studied Crown Ethers and Podands

Compound No.	Structural formula	Name	
		full	abbreviated
1		Benzo-12-crown-4	B12C4
2		Tert-amylbenzo-12-crown-4	TAB12C4
3		15-crown-5	15C5
4		Benzo-15-crown-5	B15C5
5		Di-sec-butylbenzo-15-crown-5	DSB15C5
6		Tert-amylbenzo-15-crown-5	TAB15C5
7		Di-sec-butylcyclohexyl-15-crown-5	DSBCH15C5
8		18-crown-6	18C6
9		Dibenzo-18-crown-6	DB18C6
10		Diethylidibenzo-18-crown-6	DEDB18C6
11		Benzocyclohexyl-18-crown-6	3CH18C6
12		Dicyclohexyl-18-crown-6, isomer A	DCH18C6 A

TABLE I. (continued)


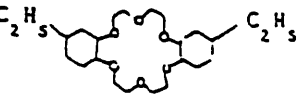
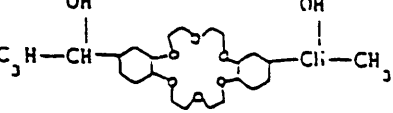

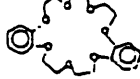
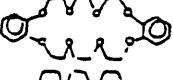
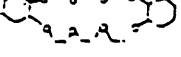

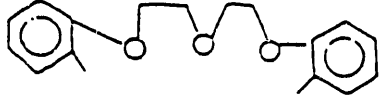
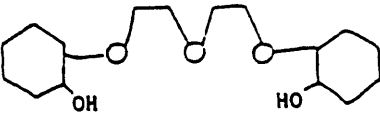
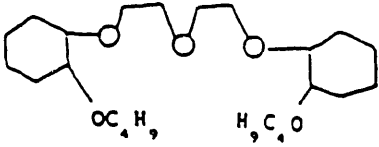
Compound No.	Structural formula	Name	
		full	abbreviated
13		Dicyclohexyl-18-crown-6, isomer B	DCH18C6 B
14	 $C_2H_5$	Diethyldicyclohexyl-18-crown-6	DEDCH18C6
15	 $OH$ $OH$ $C_2H_5$ $CH_3$	Di-d-hydroxyethyl-dicyclohexyl-18-crown-6	DHEDCH18C6
16	 $C_5H_{11}$ $C_5H_{11}$	Di-n-amylidicyclohexyl-18-crown-6	DADCH18C6
17		Dibenzo-21-crown-7	DB21C7
18		Dibenzo-24-crown-8	DB24C8
19		Dicyclohexyl-24-crown-8	DCH24C8
20	 $C_5H_{11}$ $C_5H_{11}$	Di-n-amylidicyclohexyl-24-crown-8	DADCH24C8
	$C_4H_9O(CH_2CH_2O)_n C_4H_9$	Polyethyleneglycol dibutyl ethers	Podands
21	$n = 1$	Ethyleneglycol	DBEEG
22	$n = 2$	Diethyleneglycol	DBEDEC
23	$n = 3$	Triethyleneglycol	DBETREG
24	$n = 4$	Tetraethyleneglycol	DBETEG
25	$n = 5$	Pentaethyleneglycol	DBEPEG
26		Diethyleneglycol di-(o-hydroxyphenyl) ether	DHPDEEG
27	 $OH$ $HO$	Diethyleneglycol di-(2-hydroxycyclohexyl) ether	DHCEDEEG
28	 $OC_4H_9$ $H_9C_4O$	Diethyleneglycol di-(2-butoxycyclohexyl) ether	DBOCHEDEEG



TABLE 2. Concentrational Extraction Constants of HNO<sub>3</sub> and Uranyl Nitrate by 0.1 M Potlands in CHCl<sub>3</sub>

Compound No.	Extractant	K <sub>HNO<sub>3</sub></sub>	K <sub>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub>
1	DBEEG	< 0.01	< 0.004
2	DBEDEC	< 0.01	< 0.004
3	DBETREG	< 0.01	0.005
4	DBETEG	< 0.01	0.011
5	DBEPEG	< 0.01	0.097
6	DHPEDEC	< 0.01	< 0.004
7	DHCEDEC	< 0.01	< 0.004
8	DBOCHEDEC	< 0.01	< 0.004

TABLE 3. Uranyl Nitrate Distribution Coefficients for Extraction from HNO<sub>3</sub> by 0.1 M Crown Ethers in CHCl<sub>3</sub>

Compound No.	Extractant	[HNO <sub>3</sub> ]	D <sub>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub>	Compound No.	Extractant	[HNO <sub>3</sub> ]	D <sub>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub>
1	B12C4	5	1 · 10 <sup>-3</sup>	13	DCH18C6 B	1	3.3 · 10 <sup>-3</sup>
2	TAB12C4	5	1 · 10 <sup>-3</sup>			3	4.5 · 10 <sup>-2</sup>
3	15CS	5	3.8 · 10 <sup>-3</sup>			5	0.87
4	B15CS	5	3.1 · 10 <sup>-3</sup>			6	0.91
5	DSBB15CS	5	3.0 · 10 <sup>-3</sup>			7	1.02
6	TAB15CS	5	3.2 · 10 <sup>-3</sup>			9	0.64
7	DSBCH15CS	5	5.2 · 10 <sup>-3</sup>	14	DEDCH18C6	1	3.6 · 10 <sup>-3</sup>
8	18C6	5	7.5 · 10 <sup>-2</sup>			3	3.9 · 10 <sup>-2</sup>
		6	8.4 · 10 <sup>-2</sup>			4	1.2 · 10 <sup>-1</sup>
		7	1.6 · 10 <sup>-1</sup>	15	DHEDCH18C6	1	1.6 · 10 <sup>-2</sup>
9	DB18C6	5	4.1 · 10 <sup>-3</sup>			3	3.0 · 10 <sup>-2</sup>
		6	4.1 · 10 <sup>-3</sup>			4	3.3 · 10 <sup>-2</sup>
		7	1.2 · 10 <sup>-3</sup>			5	9.4 · 10 <sup>-2</sup>
10	DEDB18C6	5	2.6 · 10 <sup>-2</sup>	16	DADCH18C6	1	3.3 · 10 <sup>-3</sup>
		6	1.9 · 10 <sup>-2</sup>			3	2.7 · 10 <sup>-2</sup>
11	BCH18C6	1	3.3 · 10 <sup>-3</sup>			5	2.2 · 10 <sup>-1</sup>
		3	3.3 · 10 <sup>-3</sup>	17	DB21C7	5	1.2 · 10 <sup>-2</sup>
		5	3.7 · 10 <sup>-2</sup>	18	DB24C8	5	4.5 · 10 <sup>-2</sup>
		6	7.5 · 10 <sup>-2</sup>			6	5.1 · 10 <sup>-2</sup>
12	DCH18C6 A	1	2.6 · 10 <sup>-3</sup>			7	2.1 · 10 <sup>-1</sup>
		3	1.8 · 10 <sup>-1</sup>	19	DCH24C8	1	9.2 · 10 <sup>-2</sup>
		4	3.6 · 10 <sup>-1</sup>			5	1.39
		5	1.27			6	1.48
		6	1.23	20	DADCH24C8	7	1.62
		7	1.03			5	5.3 · 10 <sup>-1</sup>
		9	0.83			6	7.6 · 10 <sup>-1</sup>
						7	8.8 · 10 <sup>-1</sup>

[3] 水-エタノール系における18クラウン6による $E_s^{2+}$ の錯体生成

N. B. Mikheev, S. A. Kulyukhin, and I. E. Veleshko, Radiokhimiya, 35, No. 5, pp43-47, Sep.-Oct. (1993)

要旨

水中及び $H_2O$ -エタノール(EtOH)中における18クラウン6による $E_s^{2+}$ の錯体生成について研究した。18クラウン6との $E_s^{2+}$ 錯体の安定度定数を計算した。 $H_2O$ 中及びEtOH- $H_2O$  (10M)中における安定度定数の値:  $\log k$ は、それぞれ2.64と4.70であった。 $H_2O$ 中及びEtOH- $H_2O$ 中の両方において、 $\log k$ は次の順に変化する:  $E_u^{2+} > E_s^{2+} > Y_s^{2+}$

TABLE 2. Log  $\beta$  for  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ , and  $\text{Es}^{2+}$  Complexes with 18-Crown-6 in Various Solutions

Cation	Ionic radius (10, 11), $r$ , nm	lg $\beta$	
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{EtOH-H}_2\text{O}$ (10 M)
$\text{Eu}^{2+}$	0.115	2.70 (9)	4.72 (9)
$\text{Yb}^{2+}$	0.101	2.40 (12)	4.60
$\text{Es}^{2+}$	0.108	2.64	4.70

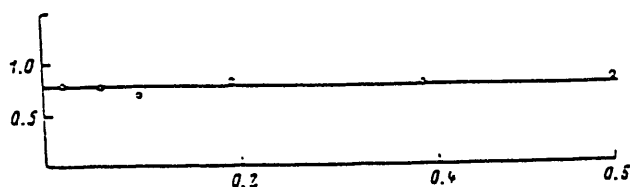


Fig. 1. Dependence of  $D_L/D_0$  of  $\text{Es}^{2+}$  on [18-crown-6] in  $\text{H}_2\text{O}$ . Along the vertical:  $D_L/D_0$ ; along the horizontal: [18-crown-6],  $M$ . The same for Fig. 2.

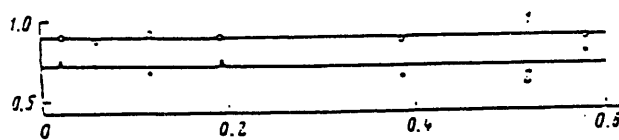


Fig. 2. Dependence of  $D_L/D_0$  of  $\text{Es}^{2+}$  (1) and  $\text{Yb}^{2+}$  (2) on [18-crown-6] in  $\text{H}_2\text{O-EtOH}$ .

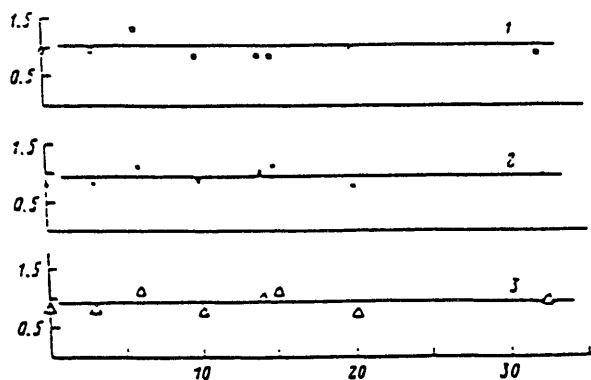


Fig. 3. Dependence of  $D$  for  $\text{Es}^{2+}$  (1),  $\text{Eu}^{2+}$  (2), and  $\text{Yb}^{2+}$  (3) on  $[\text{H}_2\text{O}]$  in  $\text{EtOH}$ . Along the vertical:  $D$ ; along the horizontal:  $[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $M$ .

[5] 水-有機混合溶液からのジ-シクロヘキサノ-18クラウン-6によるトルエン中のU(VI)の溶媒抽出

J. P. Shukla, Anil Kumar and R. K. Singh, Talanta, 40, No.8, 1261 (1993)

要旨

水と混合したプロトン性脂肪族アルコールと、種々の非プロトン性溶媒を含んだ有機-水混合溶液からの、U(VI)の抽出挙動を、ジ-シクロヘキサノ-18-クラウン-6(DC18C6)を抽出剤として用いて研究した。有機相はDC18C6とトルエンの2成分系溶液で、一方極性相は硝酸ウラニル、極性添加剤及び硝酸水溶液の3成分溶液である。メタノール、エタノール、イソブタノール、ジオキサン、アセトン、プロピレンカーボネート及びアセトニトリルを混合(極性)相の有機成分として用いた。ポリエチレンカーボネート、アセトン、アセトニトリル及びジオキサンは、U(VI)の抽出力を増大させるが、アルコール添加剤は反相乗効果のみを示した。相対的な抽出の増加は、硝酸濃度の低いところで大きいことがわかった。このような挙動を示す可能性のある理由について検討した。ローディングした有機相からのU(VI)の回収は、薄い過塩素酸と硫酸を用いて、容易に達成できる。U(VI)からPu(IV)を分離するためのPu(IV)の還元逆抽出にもとづく方法を標準化した。

結論

数種の通常の極性水混合有機溶媒の相乗効果を、DC18C6による水-有機混合溶液からの、ウラニルイオンの抽出について試験を行った。その抽出力は、いくつかのこれらの成分の添加によって、強く影響された。アセトニトリルとプロピレンカーボネートがこの目的のために最も有効であった。純粋な硝酸溶液と、これらの有機添加剤を加えた溶液から抽出されたウラニル錯体のスローブ解析と、スペクトルの研究から、両方のシステムに含まれる種の類似性を示した。Pu(IV)とU(VI)の分離は、還元逆抽出によって容易に行うことができる。

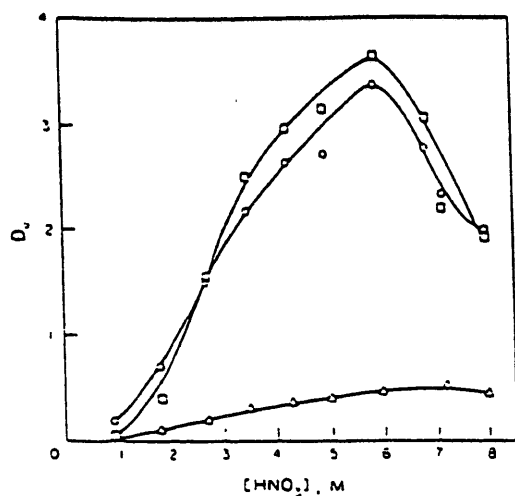


Fig. 1 Effect of nitric acid concentration on the extraction of U(VI) with 0.2M DC18C6/toluene from pure nitric acid solution (—△—); solution containing 20% (v/v) propylene carbonate (—○—); solution containing 20% (v/v) acetonitrile (—□—).

Table 1. Extraction of U(VI) into toluene by DC18C6 from acidic solutions containing an organic additive as a function of nitric acid concentration (organic phase: 0.2M DC18C6/toluene: volume ratio, O/A: 1)

HNO <sub>3</sub> (M)	D <sub>U</sub> <sup>*</sup>	Distribution ratio (D <sub>U</sub> ) (in 20%)			
		20%		20%	
		AN	AF	PC	AF
0.9	0.01	0.04	4.0	0.18	18.0
1.8	0.10	0.40	4.0	0.68	6.8
2.7	0.19	1.56	8.2	1.55	8.2
3.5	0.28	2.53	9.0	2.17	7.8
4.3	0.35	2.93	8.4	2.64	7.5
5.0	0.40	3.14	7.9	2.70	6.8
6.0	0.47	3.65	7.8	3.37	7.2
7.2	0.52	2.20	4.2	2.32	4.5
8.0	0.44	1.92	4.4	1.98	4.5

\*Extraction without organic additive.

Table 2. Effect of DC18C6 concentration on uranium(VI) extraction into toluene from aqueous-acetonitrile polar phase\*

Acetonitrile (%)	Distribution ratio (D <sub>U</sub> )			
	DC18C6† (M)			
	0.05	0.1	0.2	0.5
0	—	0.17	0.31	—
10	0.17	0.93	1.69	3.29
20	0.29	1.19	2.78	5.28
30	0.52	1.46	3.15	7.12
40	0.39	1.21	2.26	4.78

\*Initial concentration of acidity in the polar phase was 4M HNO<sub>3</sub>.

†Dissolved in toluene

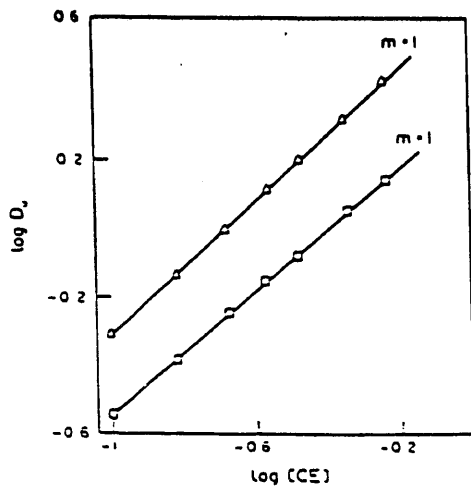


Fig. 2. Extraction of U(VI) into toluene by DC18C6 as a function of extractant concentration from pure 4M HNO<sub>3</sub> solutions (—□—); solutions containing 4M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) acetonitrile (—△—).

Table 3. Effect of organic additives on the extraction of U(VI) into toluene by DC18C6 from aqueous nitric acid media (organic phase: 0.2M DC18C6/toluene; aqueous phase: 4M HNO<sub>3</sub> + organic additive; volume ratio (O/A): 1)

Organic additive	Distribution ratio* (D <sub>U</sub> ) (%)			
	10	20	30	40
Dioxane	0.92	1.36	1.86	1.25
Acetone	1.75	2.01	2.75	1.60
Acetonitrile	1.69	2.78	3.15	2.26
Propylene carbonate	1.58	2.47	2.95	2.18
Methanol	0.17	0.18	0.20	0.15
Ethanol	0.24	0.34	0.42	0.30
Isobutanol	0.19	0.27	0.30	0.20

\*Mean value of D<sub>U</sub> obtained from pure 4M HNO<sub>3</sub> medium is 0.31.

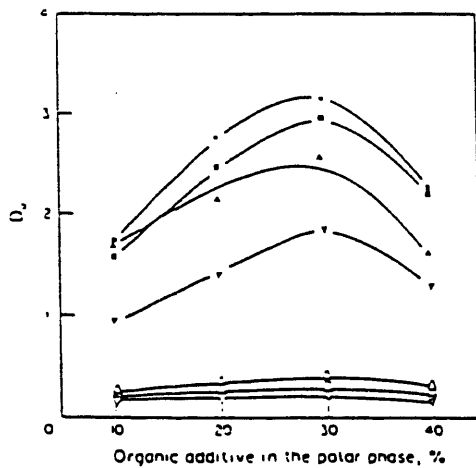


Fig. 3. Effect of organic additives on the extraction of U(VI) into toluene by 0.2M DC18C6 as a function of initial concentration of the organic solvents in the polar phase. initial acidity of polar phase: 4M HNO<sub>3</sub>. Methanol (—▽—); isobutanol (—□—); ethanol (—△—); dioxane (—▼—); acetone (—▲—); propylene carbonate (—■—); acetonitrile (—●—).

Table 4. Back extraction (stripping) of U(VI) from loaded DC18C6/toluene phase\* (extractant: 0.2M DC18C6/toluene; volume ratio (O/A): 1)

Strippant†	D <sub>U</sub>	U stripped (%)
Ascorbic acid (0.2M)	14.5	6
NH <sub>2</sub> OH.HCl (0.2M)	12.5	7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.5M)	1.5	40
Oxalic acid; (1.0M)	0.15	87
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2.0M)	0.10	91
HClO <sub>4</sub> (1.0M)	Negligible	> 99

\*U(VI) was extracted from a polar phase containing 4M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) AN

†Aqueous solutions of strippants were made by directly weighing or measuring the volumes approximately. concentrations (M) are given in brackets.

‡Dissolved in 0.5M HNO<sub>3</sub>.

[6] 水-エタノール溶液のランタニドとアクチニドの混合物から、マイクログラム量のEuとYbの抽出

S. A. Kulyukhin, N. B. Mikheev, and I. E. Velesheko, Radiokhimiya, 34, No. 3, p57, May-June (1992)

### 要旨

ランタニドとアクチニドの混合物から、水-エタノール溶液中で、それらを2価に還元して、 $[\text{Sr}(18\text{-クラウン-6})](\text{BPh}_4)_2$ で共沈させることにより、EuとYbのマイクログラム量を抽出する方法を示した。 $\text{Sn}^{2+}$ の存在下でSr錯体の1回の沈殿で、98-99%の $\text{Eu}^{2+}$ と $\text{Yb}^{2+}$ を共沈させ、一方3価のf-元素の同伴は2%以下であることがわかった。

### 結論

水-エタノール溶液中のアクチニドの混合物から、2価のFm, Es及びMdを $\text{Ln}^{2+}$ の電位で調製できる能力は、これまでに述べた方法を、それらの分離のために用いることが可能であることを示しており、注目すべきである。さらにSr錯体の溶解度が低いので、種々の溶液から $^{90}\text{Sr}$ を分離するために、分析法への応用が可能である。

TABLE 1. Effect of  $[18C6]$  and  $[BPh_4^-]$  on Extent of  $[Sr(18C6)](BPh_4)_2$  Precipitation from  $C_2H_5OH-H_2O$  (14-17 M)

$[Sr^{2+}]$ , M	$[18C6]$ , M	$[BPh_4^-]$ , M	$[Sr^{2+}]/([18C6] + [BPh_4^-])$ in solution	Sr content in $[Sr(18C6)](BPh_4)_2$ , %
0.025	0.025	0.025	1:1:1	9-10
0.025	0.025	0.050	1:1:2	47-55
0.025	0.025	0.100	1:1:4	98-99
0.023	0.023	0.200	1:1:8	98-99
0.025	0.050	0.050	1:2:2	50-56
0.033	0.066	0.132	1:2:4	98-99
0.023	0.046	0.184	1:2:8	98-99
0.025	0.100	0.050	1:4:2	50-53
0.025	0.100	0.100	1:4:4	97-99
0.020	0.080	0.160	1:4:8	98-99

TABLE 2. Cocrystallization of Certain Ln and An with  $[Sr(18C6)](BPh_4)_2$  from  $C_2H_5OH-H_2O$  (14-17 M) in the Presence of Reductants

Reductant	Amount in precipitate, %								
	Eu	Yb	Ce	Gd	Tb	Tm	Am	Ca	Cf
-	1.1	1.4	1.6	1.4	1.3	0.8	1.2	1.1	0.3
$Yb^{2+}$	98.5	98.3	1.4	0.7	1.2	1.1	1.3	0.8	0.7
$Yb^{2+}$ *	99.0	53.3	1.2	0.9	1.2	1.0	0.8	1.1	1.5
$Sm^{2+}$	99.9	98.9	1.3	1.3	0.8	1.3	1.4	1.2	1.1
$Sm^{2+}$ *	99.1	98.9	1.5	1.4	1.2	0.9	1.5	1.3	1.0

\*The ratio  $Ln^{2+}/Ln^{3+}$  in solution is close to 1.



## [7] アルカリメディアからのNp(W)の抽出

A. M. Rosen, A. S. Nikiforov, N. A. Kartasheva, Z. J. Nikolotova, J. G. Tananaev, Solvent Extraction 1990 T. Sekine(Editor), 182, Elsevier Science Publishers B. V. (1992)

要旨

アルカリメディアから、種々のクラスの抽出剤によるNp(W)抽出の可能性について、研究を行った。中性モノリン-及び2座配位化合物並びにクラウンエーテルは、事実上Np(W)を抽出せず、 $D \leq 0.01$ である。アルキルフェノールと、とくにそのオリゴマーは、Np(W)の抽出に適している。最高の分配比( $D \sim 10^2$ )は、アルキルすず塩、エナント酸、 $\beta$ -ジケトンによる抽出で得られた。

結果

$\text{NpO}_2(\text{OH})_2^{3-}$  陰イオンの非常に強い水和が、中性有機化合物のアルカリ性メディアからの、非常に弱いNp(W)の抽出の原因であることを明らかにした。TBP又はTOPOによる抽出は全く見られない。

最も強力なクラウンエーテル-ジシクロヘキシル-18-クラウン-6(1mol/l/100%TBP)による抽出で、分配係数は

KOH(2mol)から  $D=0.005$   
LiOH(1.7M)から  $D=0.0006$

最も強力な中性化合物-テトラトリールメチレンジフォスフィンジオキサイド-(1mol/l/100%TBP, 1--7mol/l-LiOH溶液から抽出)を用いて、 $D=0.012$ であった。同様の結果がジトリールジフェニルメチレンジフォスフィンジオキサイド/MIBKによる抽出で得られた。即ちこれらの最も強力な抽出剤も、水和力に打ち勝つことはできない。

Table 1 •

Distribution coefficients for Np(VII) extraction with  
(C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>SnO solutions in 1:1 D2EHPA-DCB mixture

(C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> SnO concentration, mole/l	0.025	0.05	0.1	0.125	0.25
Np(VII) distribution coefficients, D	3.0	6.3	10.0	16.6	33-40

\* Aqueous phase: 1 ml of 0.15 mole/l HNO<sub>3</sub> + 0.1 ml of Np(VII)  
solution in 1.7 mole/l LiOH.

Table 2

Np(VII) extraction with BAPPO

Extractant	Aqueous phase compo- sition	Np distribution coefficient
0.1 mole/l BAPPO in 20% octyl alcohol in do- decane	0.4 mole/l LiOH	0.74
	0.4 mole/l KOH + + 1 mole/l K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.8
0.25 mole/l BAPPO in 20% octyl alcohol in decane	0.4 mole/l KOH + + 0.25 mole/l K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH=13.0	1.64
0.1 mole/l BAPPO in toluene	1.0 mole/l NaOH	1.0
	1.0 mole/l NaOH + 1.0 mole/l K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.55
	1.0 mole/l K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.3

[9] ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6による，水-有機溶液からのプルトニウム(IV)の液-液抽出

J. P. Shukla, Anil Kumar and R. K. Singh, *Radiochimica Acta* 60, 103 (1993)

要旨

メタノール，エタノール，イソブタノール，ジオキサン，アセトン，プロピレンカーボネート(PC)及びアセトニトリルのような，水と混合する数種の有極性有機溶媒の存在において，Pu(IV)の抽出について研究した。アセトニトリル，ジオキサン，エタノール及びPCのある濃度範囲(30%まで)抽出力は数倍大きくなるが，アセトン，イソブタノール及びメタノールの添加と共に抽出力は減少する。最も大きな増加はPCとアセトニトリルの共存で得られた。

結論

単にある種の通常の極性の水と混合する有機溶媒，脂肪族アルコール，アセトニトリル，ジオキサン及びプロピレンカーボネートを加えたことによって，アセトニトリルとプロピレンカーボネートが，この目的のために，最も有効であることがわかった。純粋な硝酸溶液からのPu(IV)の錯体と，有機添加剤を加えた場合のスローブ解析から，両方の系に含まれる種々の類似性が認められた。

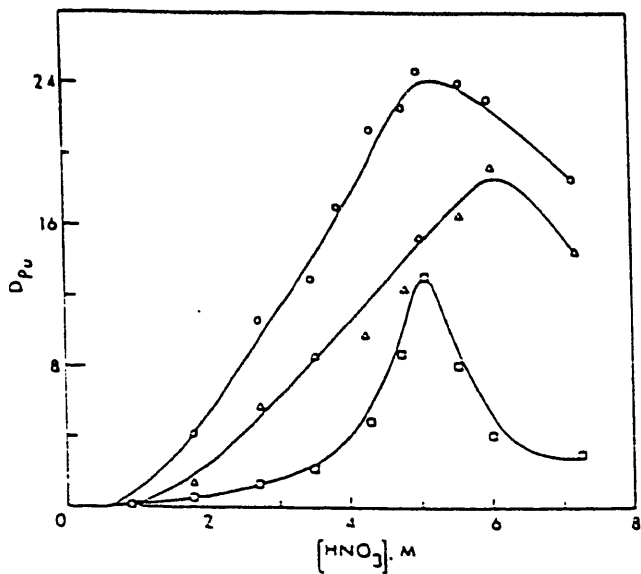


Fig. 1. Effect of nitric acid concentration on the extraction of Pu(IV) with 0.1 M DC18C6/toluene from pure nitric acid solution ( $\square$ ); solution containing 20% (v/v) acetonitrile ( $\Delta$ ); solution containing 20% (v/v) propylene carbonate ( $\circ$ ).

Table 1. Effect of DC18C6 concentration on plutonium(IV) extraction from aqueous-acetonitrile polar phase\*

Aceto-nitrile added, (%)	Dielectric constant of the polar phase	Distribution ratio, $D_{Pu}$		
		DC18C6 <sup>b</sup> , M		
		0.02	0.10	0.20
0	78.36	0.09	4.51	5.84
10	74.27	0.12	6.45	8.26
20	70.18	0.17	8.49	11.67
30	66.10	0.20	9.34	16.46
40	62.02	0.15	6.25	12.92

\* Final acidity of the aqueous phase was 4 M HNO<sub>3</sub>.  
<sup>b</sup> Dissolved in toluene.

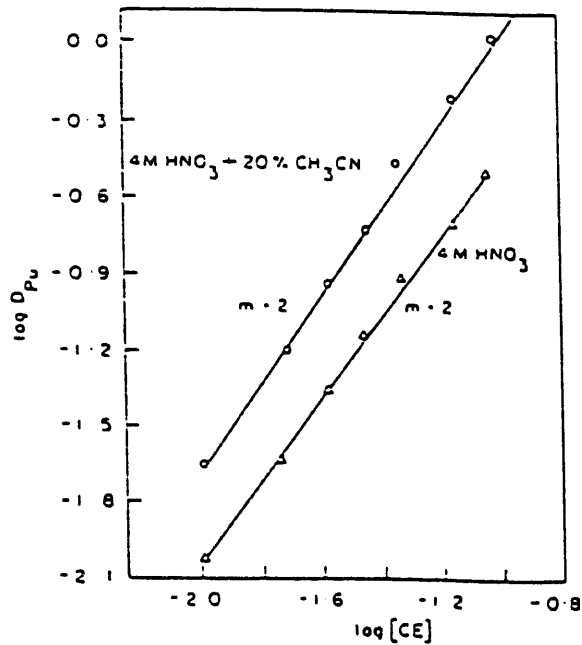


Fig. 2. Extraction of Pu(IV) into toluene by DC18C6 as a function of extractant concentration from pure 4 M HNO<sub>3</sub> solutions ( $\Delta$ ); solutions containing 4 M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) acetonitrile ( $\circ$ ).

Table 2. Effect of organic additives on the extraction of Pu(IV) into toluene by DC18C6 from aqueous nitric acid medium. Organic phase: 0.1 M DC18C6/toluene; Aqueous phase: 4 M HNO<sub>3</sub> + organic additive; Volume ratio (org/aq): 1:1

Organic additive	Dielectric constant <sup>a</sup>	Distribution ratio <sup>b</sup> , $D_{Pu}$			
		10%	20%	30%	40%
Acetone	20.7	0.90	1.10	1.30	1.00
Acetonitrile	37.5	6.45	8.49	9.34	7.36
Dioxane	2.2	4.36	5.93	7.92	6.10
Ethanol	24.6	4.92	6.42	8.85	5.14
Isobutanol	16.6	2.50	3.21	4.00	2.90
Methanol	32.7	1.60	1.80	2.00	1.70
Propylene carbonate	64.4	23.08	20.14	14.68	7.18

<sup>a</sup> T. Sekine, Y. Hasegawa: *Solvent Extraction: Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, p. 48 - 50 (1977).  
<sup>b</sup> The mean value of  $D_{Pu}$  obtained from pure 4 M HNO<sub>3</sub> medium is 4.51.

Table 3. Influence of water immiscible organic diluents on the extraction of Pu(IV) by DC18C6 from aqueous-organic solutions by DC18C6. Extractant: 0.2 M DC18C6, dissolved in various solvents; Aqueous medium: 4 M HNO<sub>3</sub> + 20% CH<sub>3</sub>CN

Diluent	Dielectric constant <sup>a</sup>	Distribution ratio, $D_{Pu}$		
		In pure HNO <sub>3</sub>	In 20% CH <sub>3</sub> CN	% $\Delta D_{Pu}$
Benzene	2.3	15.17	16.67	10
Chloroform	5.1	5.82	4.62	-21
o-Dichlorobenzene	7.5	15.04	20.70	38
Dichloromethane	9.1	18.21	19.16	5
Solvesso-100	-	0.10	0.15	50
Toluene	2.4	4.51	11.67	159
Xylene	2.4	0.82	1.18	45

<sup>a</sup> T. Sekine, Y. Hasegawa: *Solvent Extraction: Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, p. 48 - 50 (1977).

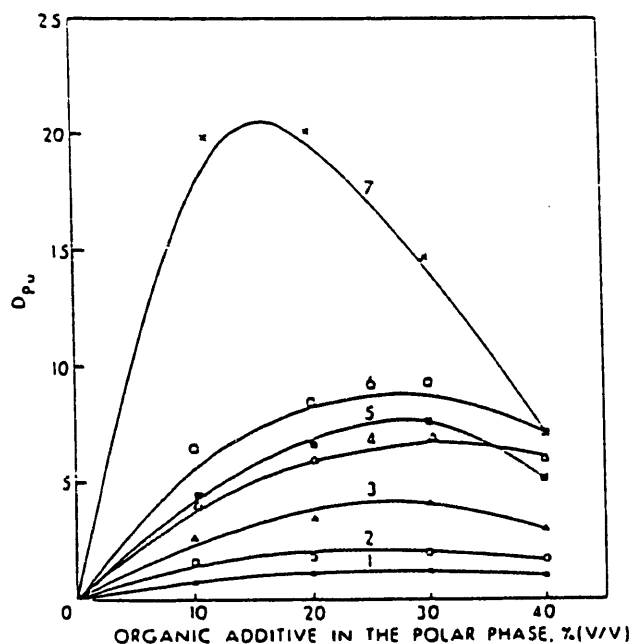


Fig. 3. Effect of organic additives on the extraction of Pu(IV) into toluene by 0.1 M DC18C6 as a function of initial concentration of the organic solvents in the polar phase; the initial acidity of the polar phase is 4 M HNO<sub>3</sub>. 1-Acetone; 2-methanol; 3-isobutanol; 4-dioxane; 5-ethanol; 6-acetonitrile; 7-propylene carbonate.

Table 4. Back extraction (stripping) of Pu(IV) from loaded DC18C6/toluene phase<sup>a</sup>

Extractant: 0.1 M DC18C6/toluene, Volume ratio (org/aq): 1:1

Strippant <sup>b</sup>	Medium	$D_{Pu}$	Pu stripped (%)
HNO <sub>3</sub> (0.3)	-	9.81	9
Acetic acid (2)	0.05 M HNO <sub>3</sub>	0.21	83
Formic acid (2)	0.05 M HNO <sub>3</sub>	0.59	63
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.5)	-	Neg	> 99
Ascorbic acid (0.2)	0.50 M HNO <sub>3</sub>	0.03	97
NH <sub>2</sub> OH · HCl (0.2)	0.50 M HNO <sub>3</sub>	Neg	> 99
U(IV) (0.06)	0.5 M HNO <sub>3</sub> + 0.2 M N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Neg	> 99

<sup>a</sup> Pu(IV) was extracted from a polar phase containing 4 M HNO<sub>3</sub> + 20% (v/v) CH<sub>3</sub>CN.

<sup>b</sup> Aqueous solutions of strippants were made by directly weighing or measuring the volumes approximately; concentrations (M) are given in brackets.

## [10] 数種のランタニドとアクチニド放射性核種のクラウンエーテルによる抽出

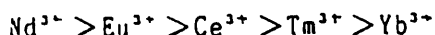
Wang Wenji, Chen Bozhong, Jin Zhon-kao, Wang Ailing, J. Radioanalytical Chem., 76, No. 1, 49 (1983)

要旨

ピクリン酸水溶液からの(4-メチルベンゾ-15-クラウン-5)のクロロホルム溶液による数種のランタニド放射性核種( $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ 及び $^{169}\text{Yb}$ )の溶媒抽出について研究した。抽出された種は、1:2:3(金属/クラウン/ピクリン酸塩)錯体であることが、スローブ解析によって明らかにされた。25°Cにおける抽出平衡定数( $K_{ex}$ )を求めた。3価のランタニドに対する $K_{ex}$ 値のオーダーは、 $\text{Nd}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$ である。このことは、 $\text{Nd}^{3+}$ のイオンサイズ( $r=0.995\text{\AA}$ )で、他のランタニドと比較して(4-メチルベンゾ-15-クラウン-5)の空孔サイズにより近いことを示している。 $\text{Th(IV)}$ と $\text{U(IV, VI)}$ のある種のクラウンエーテルによる硝酸、塩酸及びピクリン酸溶液からの抽出について研究した。硝酸系では、 $\text{Th(IV)}$ は $\text{Pu(IV)}$ 及び $\text{Np(IV)}$ と同様に、DC18C6又はDC24C8(これらの試験の同定は表1及び図1に示した)と1:2錯体を生成する。塩酸系では $\text{U(IV, VI)}$ の抽出は、大きなローディングが得られ、実用に適しているであろう。1,2-ジクロロエタンに抽出された錯体の遠赤外スペクトルを、 $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-DC18C6}$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-DC24C8}$ ,  $\text{Th(NO}_3)_4\text{-DC18C6}$ 及び $\text{Th(NO}_3)_4\text{-DC24C8}$ 系について検討した。スペクトルは、抽出された金属イオンとこれらのクラウンエーテルのリング中の酸素ドナーとの間の直接結合を示している。

結論

1. ピクリン酸からの4MB15C5によるランタニドの抽出は、イオンペア抽出の特性を示し、次のオーダーが得られた:



これらはランタニド錯体のシークエンスと一致している。

2. トリウム(IV)及びウラン(IV, VI)は硝酸又は塩酸水溶液からいくつかのクラウンエーテルによって抽出される。特定の条件下ではローディングが大で高い選択性が得られるので、クラウンエーテルによる抽出はプロセスに応用するのに適していると思われる。

3. 遠赤外スペクトルは、クラウンエーテルに抽出された種の性質を調べる重要な方法を提供する。

## WANG WENJI et al.: EXTRACTION OF SEVERAL LANTHANIDE

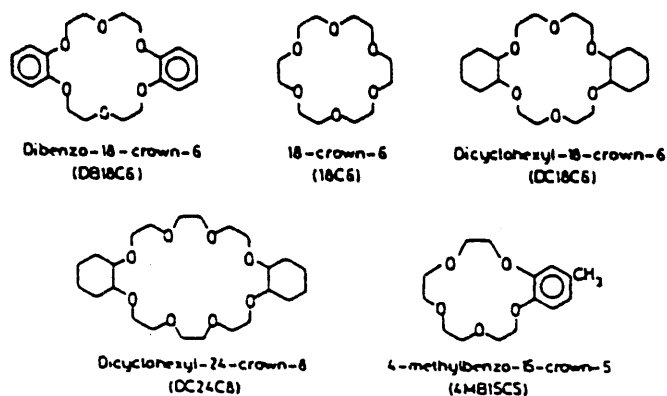


Fig. 1. Structure of the crown ethers used

Table 1  
Crown ethers used in this work

Crown ether	Formula	Structure	Elemental analysis		Molecular weight	Melting point, °C
			C, %	H, %		
Dicyclohexyl-18-crown-6 (DC18C6)	$C_{20}H_{36}O_6$		65.20	10.14	372	44.5~54.5
18-Crown-6 (18C6)	$C_{12}H_{24}O_6$		53.05	9.85	264	38~40
Dicyclohexyl-24-crown-8 (DC24C8)	$C_{24}H_{44}O_8$		62.82	10.32	460	$(n_D^{20}=1.4885)$
Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)	$C_{20}H_{14}O_6$		67.76	7.42	360	162.5~163.5

WANG WENJI et al.: EXTRACTION OF SEVERAL LANTHANIDE

Table 2  
Original concentration ( $C_{Pi}^0$ ) of picric acid and distribution ratio ( $D_{Pi}$ )  
of picric acid with  $CHCl_3$

$C_{Pi}^0, M$	$D_{Pi}$
$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.16
$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.25
$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.71
$3.0 \cdot 10^{-2}$	0.88
$4.0 \cdot 10^{-2}$	1.03

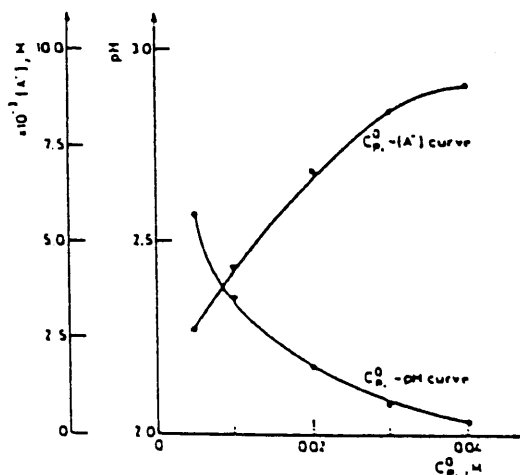


Fig. 2. Original concentration of picric acid vs. pH and concentration of picrate ion, A

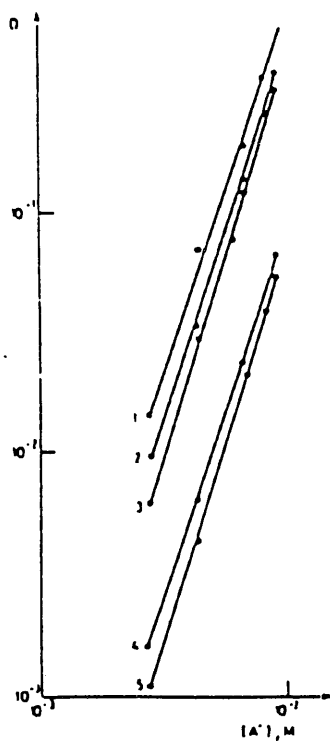


Fig. 3. Distribution ratio of lanthanides versus concentration of 4MB15CS in the organic phase (25 °C). 1 - Nd, 2 - Eu, 3 - Ce, 4 - Tm, 5 - Yb



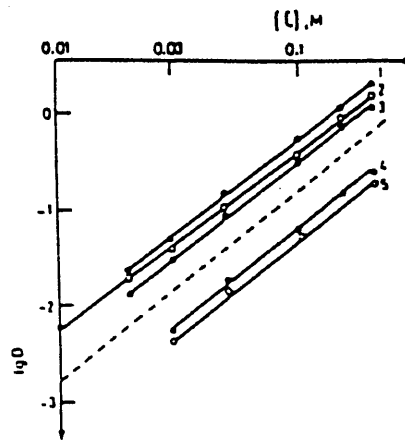


Fig. 4. Effect of concentration of picrate ion on the distribution ratio D of lanthanides (25 °C).  
 1 - Nd, 2 - Eu, 3 - Ce, 4 - Tm, 5 - Yb

Table 3  
 Extraction constants of lanthanides (25±1 °C)

Metal ion	Ionic radius Å	$K_{ex}$
Ce <sup>3+</sup>	1.034	5.73
Nd <sup>3+</sup>	0.995	5.94
Eu <sup>3+</sup>	0.950	5.76
Tm <sup>3+</sup>	0.869	5.02
Yb <sup>3+</sup>	0.858	4.93

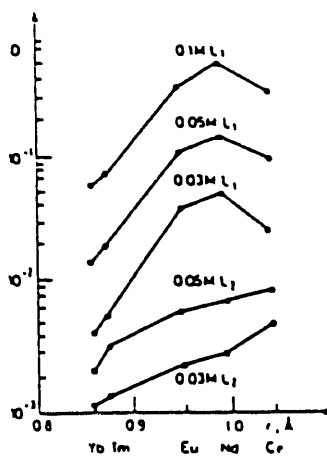


Fig. 5. Distribution ratio of lanthanides vs. ionic radius. L<sub>1</sub> = 4MB15C5, L<sub>2</sub> = DB18C6

Table 4  
Influence of diluent (25 °C)

Diluent	DNd <sup>3+</sup>		
	Dielectric constant	0.05M*	0.1M*
Nitro-benzene	34.8	1.40	4.93
1,2-Dichloroethane	10.4	0.567	2.13
Chloroform	4.9	0.156	0.558
Benzene	2.28	0.440	2.08

\*Concentration of 4MB15C5 in organic phase; 0.04M picric acid in the aqueous phase.

Table 5  
Influence of additives (25±1 °C)

Additive	DNd <sup>3+</sup>
—	0.098
10% n-Butanol	0.172
20% n-Butanol	0.291
10% iso-Amyl alcohol	0.218
10% M1SK	0.101
10% 0.1M TOA	0.067
10% N,N-Diethyl-cyclohexyl-amine	0.098

Org.: 0.04M 4MB15C1-CHCl<sub>3</sub>      Aq.: 0.04M picric acid

Table 6  
Synergistic effect of n-butanol (25±1 °C)

L, M	n-Butanol, %	DNd <sup>3+</sup>
0.05	0	0.122
0.04	20	0.291
0.03	40	0.538
0.02	60	0.672
0	100	0.499

L – concentration of 4MB15C5 in CHCl<sub>3</sub>;  
0.04M picric acid in aqueous phase.

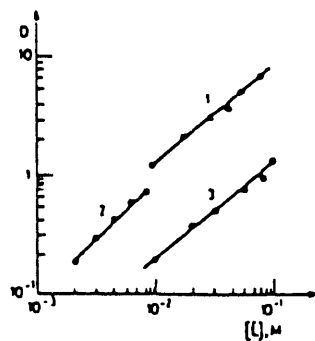


Fig. 6. Effect of concentration of crown ether on the distribution ratio of thorium(IV) in 0.04M picric acid. 1 – 18C6, 2 – 4MB15C5, 3 – DB18C6

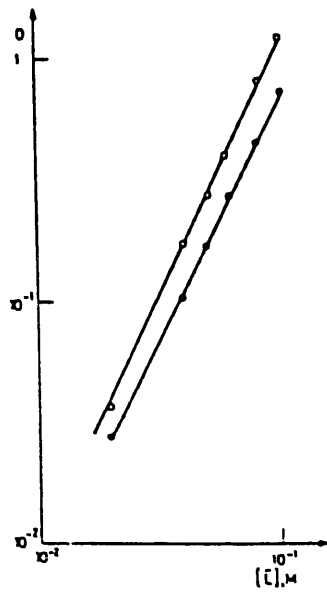


Fig. 7. Effect of concentration of crown ether on the distribution ratio of thorium(IV) in 4.8M HNO<sub>3</sub>. O - DC24C8, ● - DC18C6

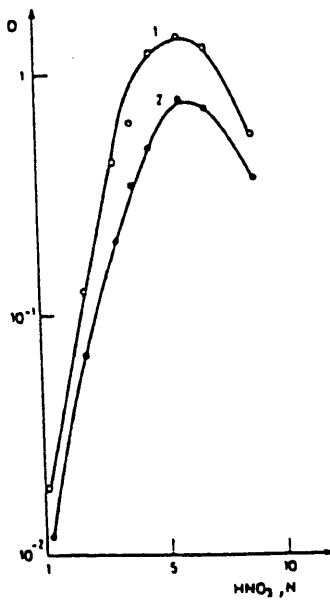


Fig. 8. Dependence of the distribution ratio on the concentration of nitric acid in aqueous solution. 1 - DC24C8, 2 - DC18C6

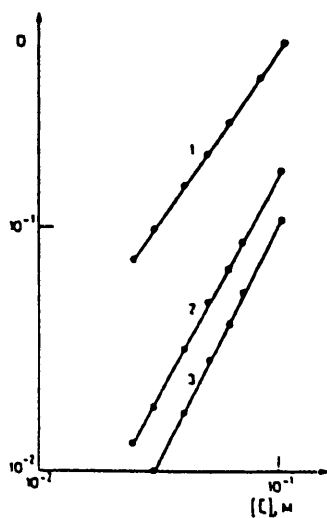


Fig. 11. Distribution ratio of uranium(VI) vs. concentration of crown ether. Aqueous phase: 0.04 M picric acid. 1 - 18C6, 2 - 4MB15C5, 3 - DB18C6

Table 7  
Extraction of uranium(VI) with different crown ethers (25 °C)

Crown ether	Diluent	$D_{U(VI)}$	
		*0.05M	*0.1M
4MB15C5	Benzene	0.054	0.204
	1,2-Dichloroethane	0.039	0.146
18C6	Benzene	0.012	0.028
	1,2-Dichloroethane	0.206	0.533
DC18C6	Benzene	0.050	0.142
	1,2-Dichloroethane	0.093	0.237

\*Concentration of crown ether in organic phase: 0.04M picric acid in aqueous phase.

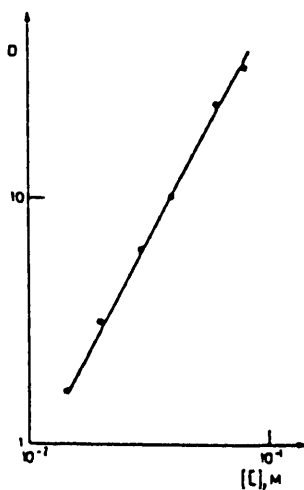


Fig. 12. Effect of the concentration of DC18C6 in 1,2-dichloroethane on uranium(VI) extraction from 4N HCl, at 25 °C

**Table 8**  
**Influence of diluent on the extraction**  
**of uranium(VI) (25 °C)**

Diluent	L, M	$D_{U(VI)}$
Chloroform	0.1	0.027
	0.2	0.111
Benzene	0.05	0.054
	0.1	0.204
1,2-Dichloroethane	0.05	0.039
	0.1	0.146
Nitrobenzene	0.05	0.114
	0.1	0.377

L — concentration of 4MB15C5 in organic phase; 0.04M picric acid in aqueous phase.

[11] 1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-ピラゾール-5-オン(1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-one)及びベンゾ-15-クラウン-5の混合物によるランタニドの相乗抽出

I. L. Dukov, Solv. Extr. Ion Exchange, 10(4), 637 (1992)

### 要旨

$\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 及び $\text{CHCl}_3$ 中の1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-ピラゾール-5-オン(HP)及びクラウンエーテル、ベンゾ-15-クラウン-5(B15C5又はS)の混合物によるPr, Gd及びYbの相乗溶媒抽出について研究した。抽出種は $\text{LnP}_3 \cdot n\text{S}$ 、ここで $\text{Ln} = \text{Pr}$ , Gd及びYb、また $n=1$ 又は2であることがわかった。混合錯体 $\text{LnP}_3\text{S}$ は、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 及び $\text{CHCl}_3$ を希釈剤として用いた時に得られた。また $\text{LnP}_3\text{S}$ 及び $\text{LnP}_3 \cdot 2\text{S}$ が、 $\text{CCl}_4$ を希釈剤として用いた時に得られた。抽出プロセスに及ぼす希釈剤の影響について検討した。

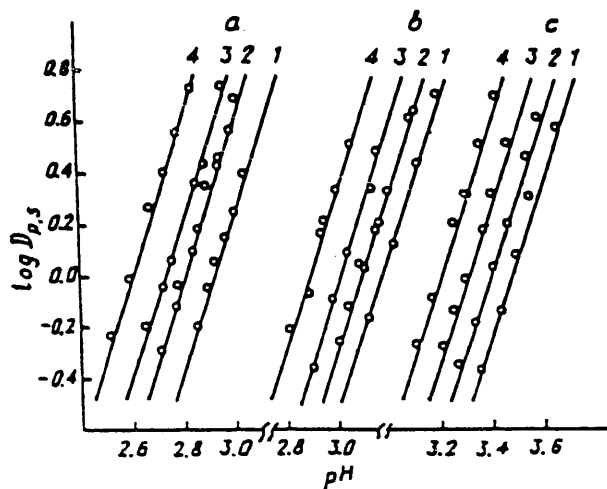


FIGURE 1.  $\text{Log}D_{P,S}$  vs. pH for Pr extraction at  $[\text{B15C5}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

a)  $\text{CCl}_4$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; c)  $\text{CHCl}_3$ .

$[\text{HP}]$  ( $\text{mol/dm}^3$ ): 1)  $2 \times 10^{-2}$ ; 2)  $2.5 \times 10^{-2}$ ;

3)  $3 \times 10^{-2}$ ; 4)  $4 \times 10^{-2}$ .

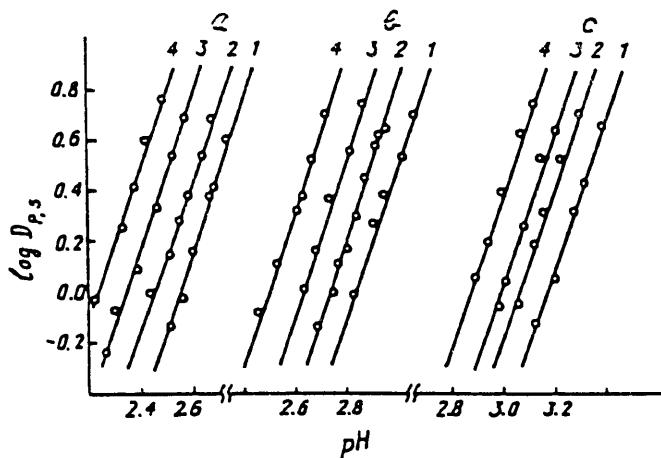


FIGURE 2.  $\text{Log}D_{P,S}$  vs. pH for Cd extraction at  $[\text{B15C5}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

a)  $\text{CCl}_4$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; c)  $\text{CHCl}_3$ .

$[\text{HP}]$  ( $\text{mol/dm}^3$ ): 1)  $2 \times 10^{-2}$ ; 2)  $2.5 \times 10^{-2}$ ;

3)  $3 \times 10^{-2}$ ; 4)  $4 \times 10^{-2}$ .

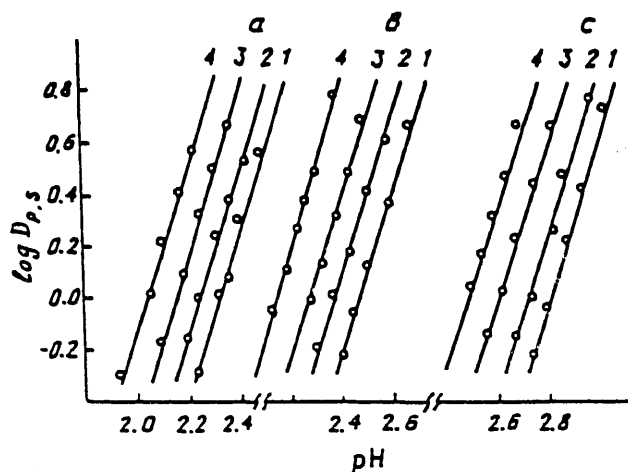


FIGURE 3.  $\log D_{p,S}$  vs. pH for Yb extraction at  $[B15C5] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

a)  $CCl_4$ ; b)  $C_6H_6$ ; c)  $CHCl_3$ .

$[HP]$  ( $\text{mol/dm}^3$ ): 1)  $2 \times 10^{-2}$ ; 2)  $2.5 \times 10^{-2}$ ;

3)  $3 \times 10^{-2}$ ; 4)  $4 \times 10^{-2}$ .

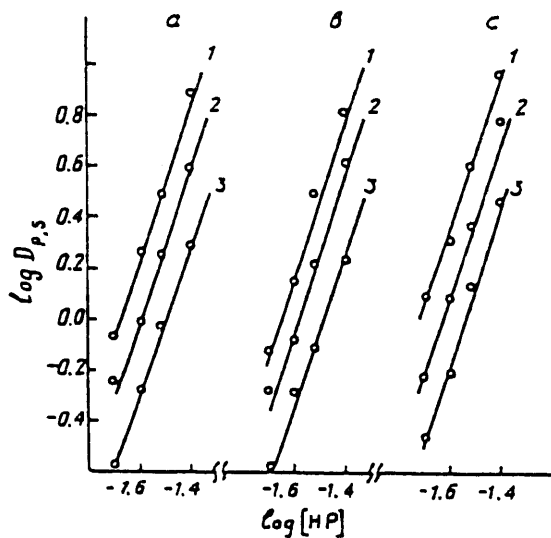


FIGURE 4.  $\log D_{p,S}$  vs.  $\log [HP]$  for Pr, Gd and Yb extraction at  $[B15C5] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

a) Pr: 1)  $CCl_4$ , pH=2.90; 2)  $C_6H_6$ , pH=3.10; 3)  $CHCl_3$ , pH=3.30.

b) Gd: 1)  $CCl_4$ , pH=2.50; 2)  $C_6H_6$ , pH=2.70; 3)  $CHCl_3$ , pH=2.95.

c) Yb: 1)  $CCl_4$ , pH=2.35; 2)  $C_6H_6$ , pH=2.40; 3)  $CHCl_3$ , pH=2.65.



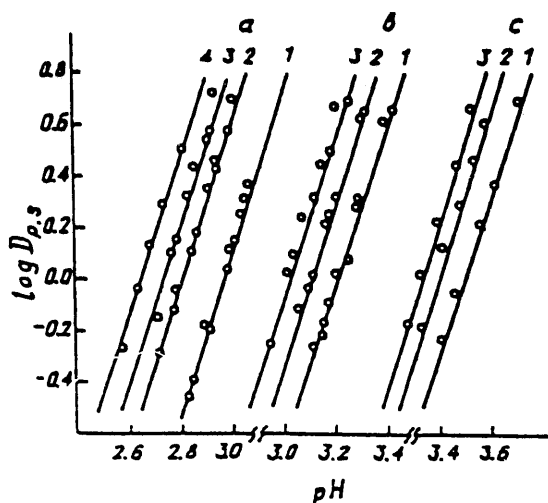


FIGURE 5.  $\log D_{p,s}$  vs. pH for Pr extraction at  $[HP] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

a)  $\text{CCl}_4$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; c)  $\text{CHCl}_3$   
 $[B15C5] (\text{mol/dm}^3)$ : 1)  $2.5 \times 10^{-3}$ ; 2)  $5 \times 10^{-3}$ ;  
 3)  $7.5 \times 10^{-3}$ ; 4)  $1 \times 10^{-2}$ .

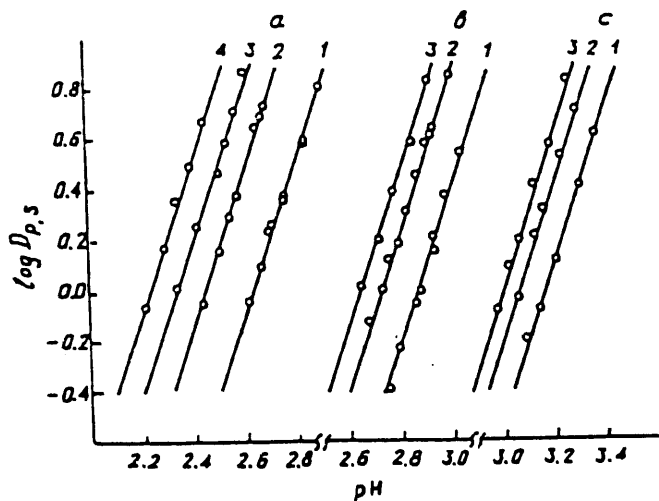


FIGURE 6.  $\log D_{p,s}$  vs. pH for Gd extraction at  $[HP] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

a)  $\text{CCl}_4$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; c)  $\text{CHCl}_3$   
 $[B15C5] (\text{mol/dm}^3)$ : 1)  $2.5 \times 10^{-3}$ ; 2)  $5 \times 10^{-3}$ ;  
 3)  $7.5 \times 10^{-3}$ ; 4)  $1 \times 10^{-2}$ .

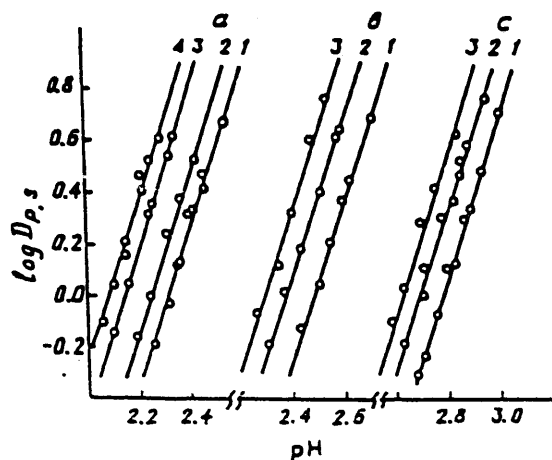


FIGURE 7.  $\text{Log}D_{p,S}$  vs. pH for Yb extraction at  $[\text{HP}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

a)  $\text{CCl}_4$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; c)  $\text{CHCl}_3$

$[\text{B15C5}] (\text{mol/dm}^3)$ : 1)  $2.5 \times 10^{-3}$ ; 2)  $5 \times 10^{-3}$ ;

3)  $7.5 \times 10^{-3}$ ; 4)  $1 \times 10^{-2}$ .

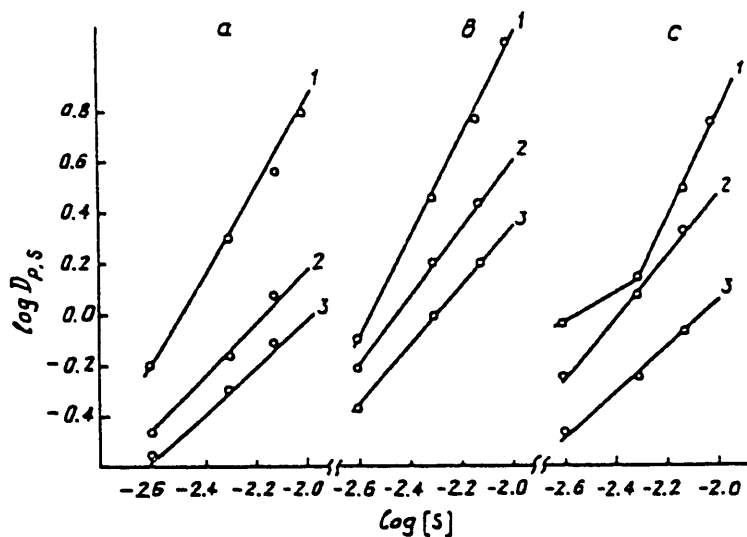


FIGURE 8.  $\text{Log}D_{p,S}$  vs.  $\text{log}[S]$  for Pr, Gd and Yb extraction at  $[\text{HP}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

a) Pr: 1)  $\text{CCl}_4$ , pH=2.90; 2)  $\text{C}_6\text{H}_6$ , pH=3.05;  
3)  $\text{CHCl}_3$ , pH=3.30.

b) Gd: 1)  $\text{CCl}_4$ , pH=2.60; 2)  $\text{C}_6\text{H}_6$ , pH=2.80;  
3)  $\text{CHCl}_3$ , pH=3.05.

c) Yb: 1)  $\text{CCl}_4$ , pH=2.30; 2)  $\text{C}_6\text{H}_6$ , pH=2.40;  
3)  $\text{CHCl}_3$ , pH=2.60.

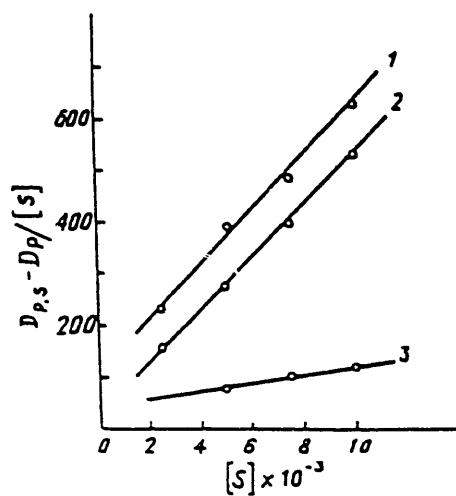


FIGURE 9.  $D_{P,S} - D_P / [S]$  vs.  $[S]$  at  $[HP] = 2.5 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Diluent CCl<sub>4</sub>.  
 1) Pr, pH=2.90; 2) Gd, pH=2.50; 3) Yb, pH=2.10.

TABLE 1. VALUES OF THE TWO PHASE EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR Pr, Gd AND Yb SYNERGISTIC SOLVENT EXTRACTION

Metal	Diluent	$\log K_p(20)$	$\log K_{p,S_1}$	$\log K_{p,S_2}$
Pr	CCl <sub>4</sub>	-3.60±0.03	-1.81±0.09	0.80±0.05
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-4.08±0.05	-2.19±0.02	-
	CHCl <sub>3</sub>	-4.63±0.02	-3.08±0.02	-
Gd	CCl <sub>4</sub>	-2.56±0.04	-1.25±0.10	2.00±0.02
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-3.04±0.04	-1.09±0.03	-
	CHCl <sub>3</sub>	-3.79±0.02	-2.10±0.01	-
Yb	CCl <sub>4</sub>	-1.76±0.04	0.15±0.08	2.41±0.05
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-2.13±0.04	0.00±0.01	-
	CHCl <sub>3</sub>	-2.61±0.05	-0.96±0.02	-

TABLE 2. VALUES OF THE ORGANIC PHASE EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR Pr, Gd AND Yb SYNERGISTIC SOLVENT EXTRACTION

Metal	Diluent	$\log \beta_{p,S_1}$	$\log \beta_{p,S_2}$	$\log \beta_{p,S}$
Pr	CCl <sub>4</sub>	1.79±0.12	4.40±0.08	2.61±0.20
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.89±0.07	-	-
	CHCl <sub>3</sub>	1.55±0.04	-	-
Gd	CCl <sub>4</sub>	1.31±0.14	4.56±0.06	3.25±0.20
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.95±0.07	-	-
	CHCl <sub>3</sub>	1.69±0.03	-	-
Yb	CCl <sub>4</sub>	1.91±0.12	4.17±0.09	2.26±0.21
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.13±0.05	-	-
	CHCl <sub>3</sub>	1.65±0.07	-	-

## [17] カリックス[6]アレン吸着剤による海水からのウランの吸着速度

T. Aihara et al

Sep. Sci. and Technol., 27(12), 1665 (1992)要旨

カリックス[6]アレン-p-ヘキサスルフォネートとウラニルイオンとの間の錯体生成速度について、広い範囲の炭酸塩濃度について研究した。炭酸イオンの存在は、錯体生成速度を低下させる。種々のウラニル種の分配を関与するイオンのマスバランスのセットとその安定度定数から計算した。 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ が最も高い濃度を持っており、ついで $UO_2(OH)_3^{-}$ 及び $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ であった。他のウラニル種は無視できる。錯体生成速度は、 $UO_2(OH)_3^{-}$ よりむしろウラニル種の全濃度の0.27~1.0乗に比例する。これは錯体生成の律速段階が、カリックス[6]アレン-p-ヘキサスルフォネートと $UO_2(OH)_3^{-}$ 又は $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ との間の反応であることを示している。

結論

カリックス[6]アレン-p-ヘキサスルフォネート及びウラニルイオンの間の錯体生成速度について広い範囲の炭酸イオン濃度で研究した。得られた反応速度は、炭酸塩イオン濃度が上昇すると減少し、 $UO_2(OH)_3^{-}$ よりむしろウラニルイオンの濃度と相関関係がある。反応(9)： $-d\Delta[L]/dt = k_{r2}[UO_2(OH)_3^{-}][L] - k_{r2}[L \cdot UO_2^{2+}][CO_3^{2-}]$ が律速段階で、その速度はFig.7(データベース集の図参照)に相関性を示した。

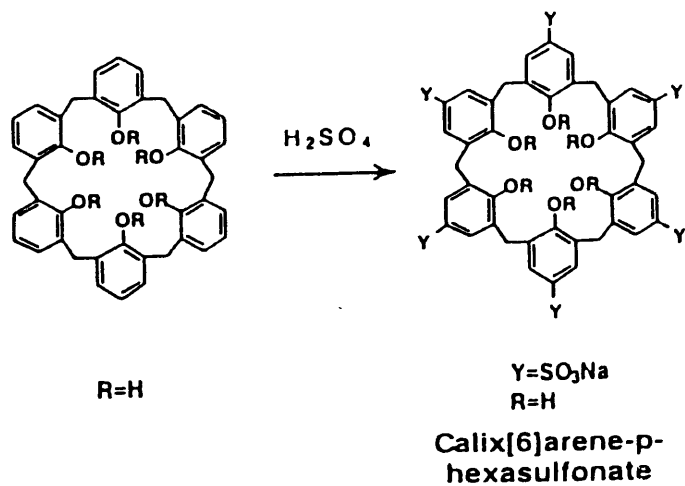
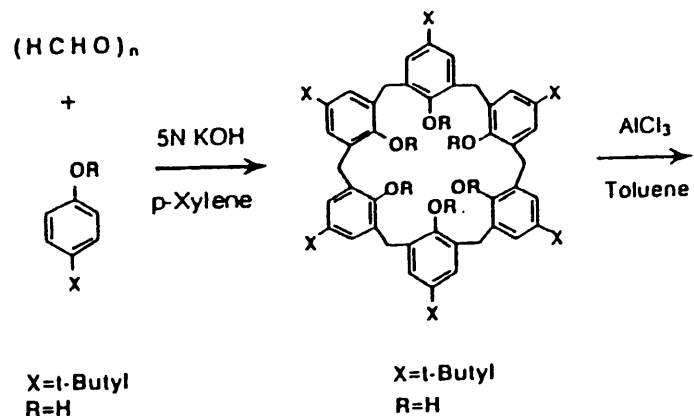


FIG. 1. Synthesis of calix[6]arene-*p*-hexasulfonate ( $R = \text{H}$ ).

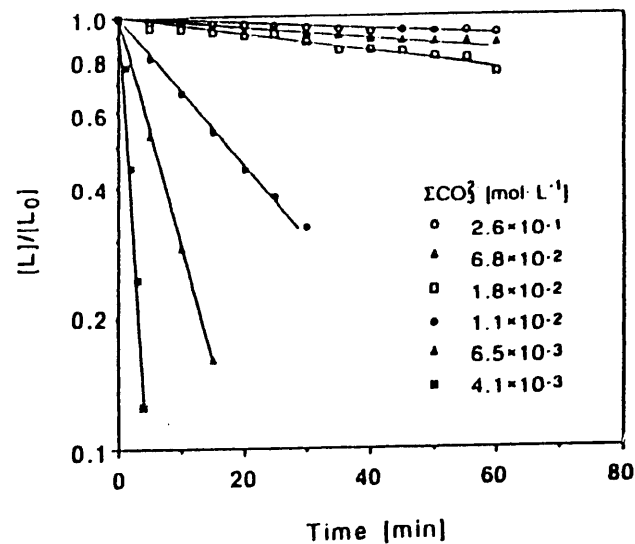


FIG. 2. Time evolution of unreacted calix[6]arene.  $[\Sigma\text{UO}_2] = 8.18 \times 10^{-4}$  mol/L.

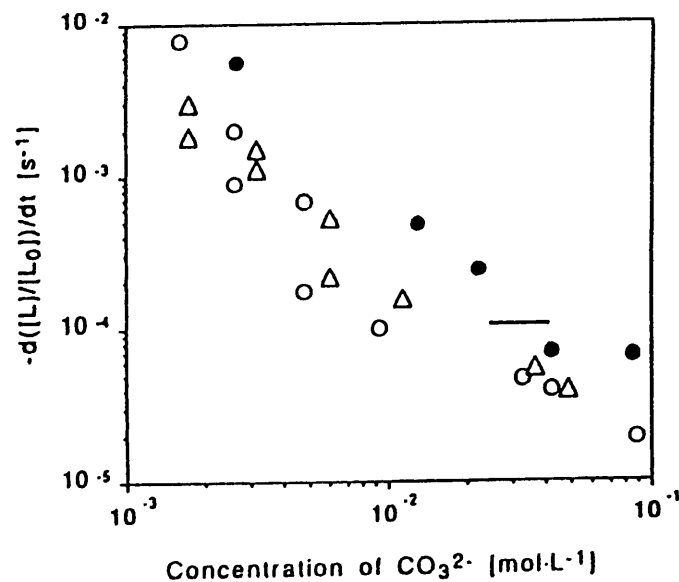


FIG. 3. Dependence of  $-d([L]/[L_0])/dt$  on concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$ . (○)  $[\Sigma\text{UO}_2] = 8.2 \times 10^{-4}$  mol/L,  $l = 0.01\text{--}0.3$  mol/L; (Δ)  $[\Sigma\text{UO}_2] = 8.2 \times 10^{-4}$  mol/L,  $l = 0.3$  mol/L; (●)  $[\Sigma\text{UO}_2] = 4.1 \times 10^{-4}$  mol/L,  $l = 0.08\text{--}0.3$  mol/L. The bold line shows the range of data of Nagasaki et al. (11).

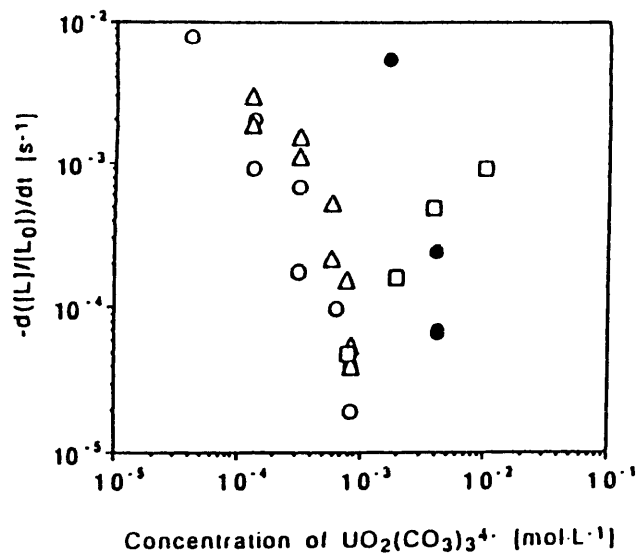


FIG. 4. Dependence of  $-d([L]/[L_0])/dt$  on concentration of  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ .  $K^*$  for Reaction (14) in Table 2 =  $10^{22}$ . (□)  $[\Sigma UO_2] = 8.2 \times 10^{-5}$ – $1.01 \times 10^{-3}$  mol/L;  $[CO_3^{2-}] = 1.5 \times 10^{-2}$  mol/L;  $I_0 = 0.06$ – $0.14$  mol/L. Other keys are the same as in Fig. 3.

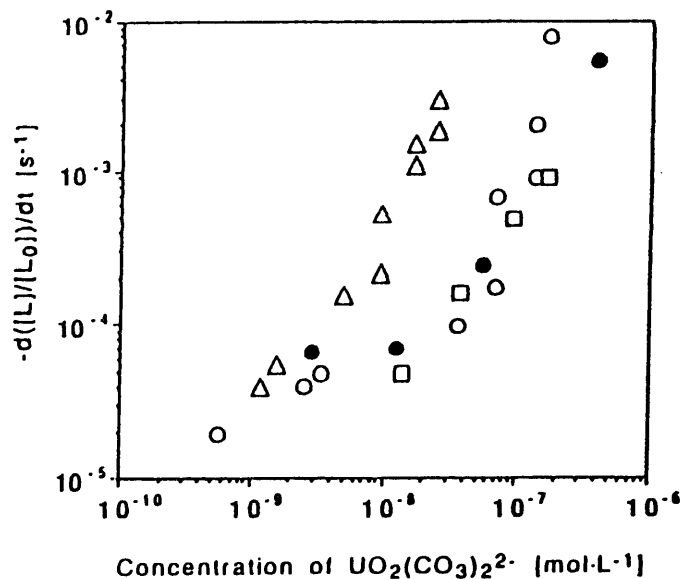


FIG. 6. Relationship between  $-d([L]/[L_0])/dt$  and concentration of  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ . Keys are the same as in Fig. 4.

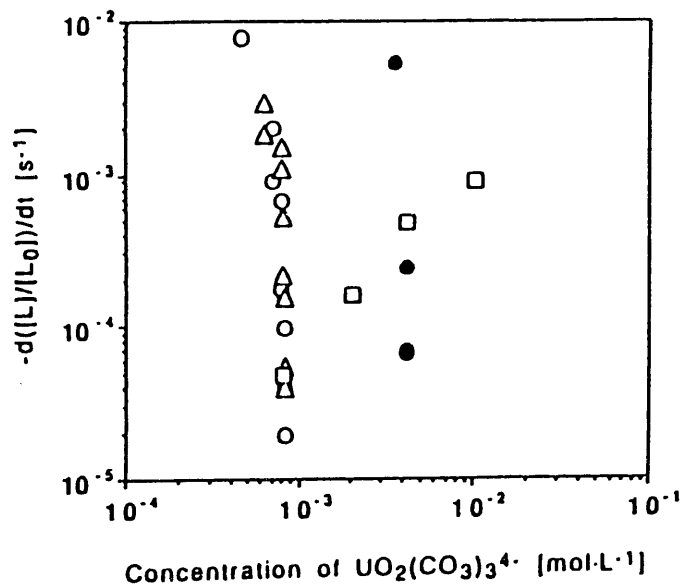


FIG. 5. Dependence of  $-d([L]/[L_0])/dt$  on concentration of  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ .  $K^*$  for Reaction (14) in Table 2 =  $10^{22}$ . Keys are the same as in Fig. 4.

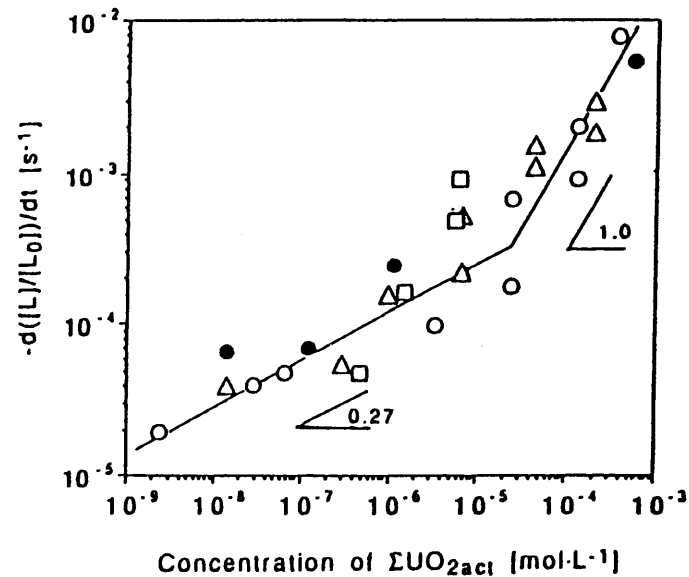


FIG. 7. Correlation of  $-d([L]/[L_0])/dt$  with concentration of  $\Sigma UO_{2act}$ . Keys are the same as in Fig. 4.

[18] 15-クラウン-5, 18-クラウン-6及びジシクロヘキサノ-18-クラウン-6を用いた酸溶液からのAm, Ce, Eu及びCmの抽出

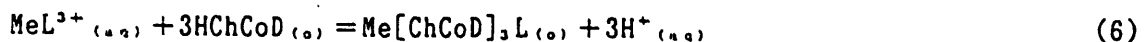
V. V. Romanovski et al, RECORD'94, 1550 (1994)

### 要旨

硝酸溶液からのAm, Eu, Ce, Cm(II)トレーサーの15-クラウン-5(15C5), 18-クラウン-6(18C6), ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6(DCH18C6)とクラウンエーテルと塩素化コバルトジカルボライド(ChCoD)のニトロベンゼン溶液による抽出について研究を行った。18C6は, Euに比べて, Ce, Am及びCmに選択性を持っていることが示された。18C6をChCoDの溶液に加えると, AmとCmはこの溶媒を用いてより効果的にランタニドと分離できる。Ce, Am, Cm及びEuの分離係数は, 18C6とChCoDとの混合物及びDCH18C6とChCoDとの混合物による抽出で, 水相中のイオン強度の関数として増大する。

### 結果と検討

疎水性陰イオンが存在しない場合には, 15C5のニトロベンゼン溶液による抽出における, トレーサー濃度のAm, Eu及びCeの分配係数は非常に低い。2M硝酸アルミ溶液からの抽出においても, 分配係数は $10^{-3}$ を超えない。18C6による抽出はより効果的であり(Fig.1), Ce, Am及びCmに対して選択性を持っている。しかしながら分配係数は軽いランタニドに対してのみ十分高い。抽出系におけるChCoDのような疎水性陰イオンの存在は, もしChCoD陰イオンの酸型が有機相中に存在すると, 有機相中への金属種の移動を容易にする。



15C5とChCoDとの混合物による抽出におけるAmとEuの挙動は, ポリエチレングライコールとChCoDとの混合物による抽出における挙動と似ており, 18C6とChCoDとの混合物によるAmとEuの抽出挙動と異なる。<sup>11</sup>

最も高い選択性は18C6に対して認められる。AmとEuの分離係数は, ChCoDと18C6との混合物による抽出における, 硝酸塩濃度の関数として増加することがわかる。<sup>11</sup> ChCoDとDCH18C6の混合物の選択性は, イオン強度の小さい水相からの抽出に対しては非常に低い,  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ の関数として, 大幅に増大する。(Fig.2)  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ の関数としての分配係数は最小値をとる。Am, Eu及びCeの挙動は, もし $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の代わりに $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 又は $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ を用いるとほぼ同じで,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ についてはわずかに差があるに過ぎない。(Fig. 3)

15C5を含む系においては, 分離係数は一定の割合で減少し, Am, Eu及びCeに対する選



択性は、硝酸濃度の関数として変化しない。(Fig. 4) 分配係数と分離係数の依存性は、18C6とChCoDの混合物による抽出について、水相と有機相の組成の関数として複雑な特性を持っている。(Fig. 5及びFig. 6) 水相が高い硝酸塩濃度、例えば2M硝酸アルミの場合、Am, Cm及びEuに対して相乗効果が認められるが、(Fig. 6) 水相が0.5M硝酸しか含まない場合には、異なった結果を示す。(Fig. 5) Ceに対しては両方の場合に反相乗効果を示す。これらの結果は、ニトロベンゼン中で18C6とChCoDとの間で1:1の錯体を生成していると推定することができる。18C6を含む系の選択性は、メタノール中の18C6とLa(III)塩化物との錯体の安定度の系列と、1,2-ジクロロエタン中における抽出データと一致している。

実験結果は、18C6又はその誘導体のChCoDへの添加は、アクチニドとランタニドとを分離するために有利であることを示している。ChCoDの抽出技術に、18C6又はその誘導体を用いることは、高レベル廃液からのCs, Sr及び超プルトニウム元素の抽出と分離を可能にするであろう。

11. V. V. Proyaev, V. V. Romanovskii, V. N. Romanovskii ; Radiokhimiya, 33, No. 1, 46 (1991)

Figure 1. Extraction of Am, Eu, Ce and Cm tracers by 0.2 M DCH18C6 in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid and Al nitrate solution.

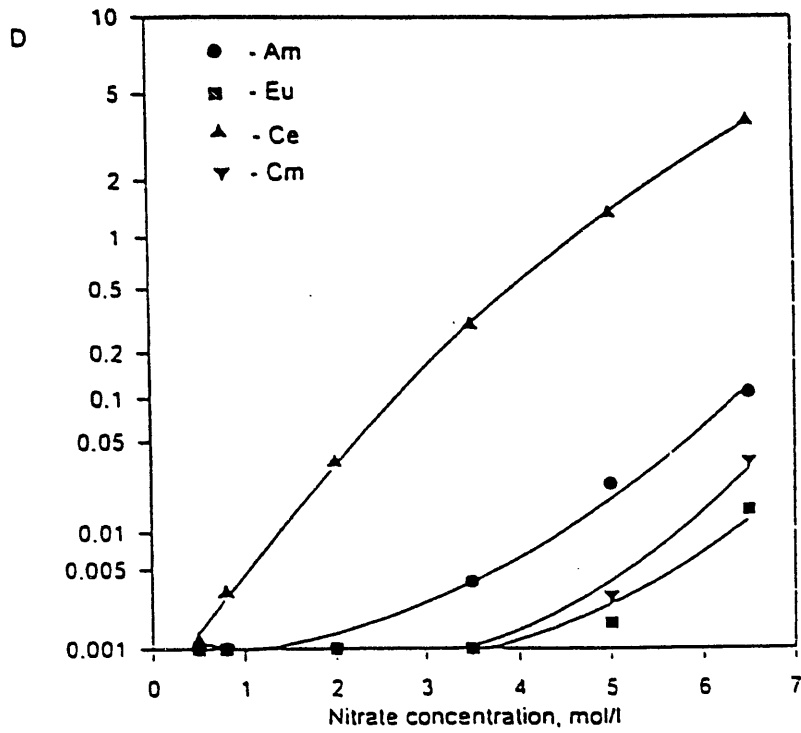


Figure 2. Distribution coefficients of Am, Eu and Ce tracers as a function of Al nitrate concentration for extraction by a mixture 0.3 M ChCoD and 0.2 M DCH18C6 in nitrobenzene from 0.1 M nitric acid.

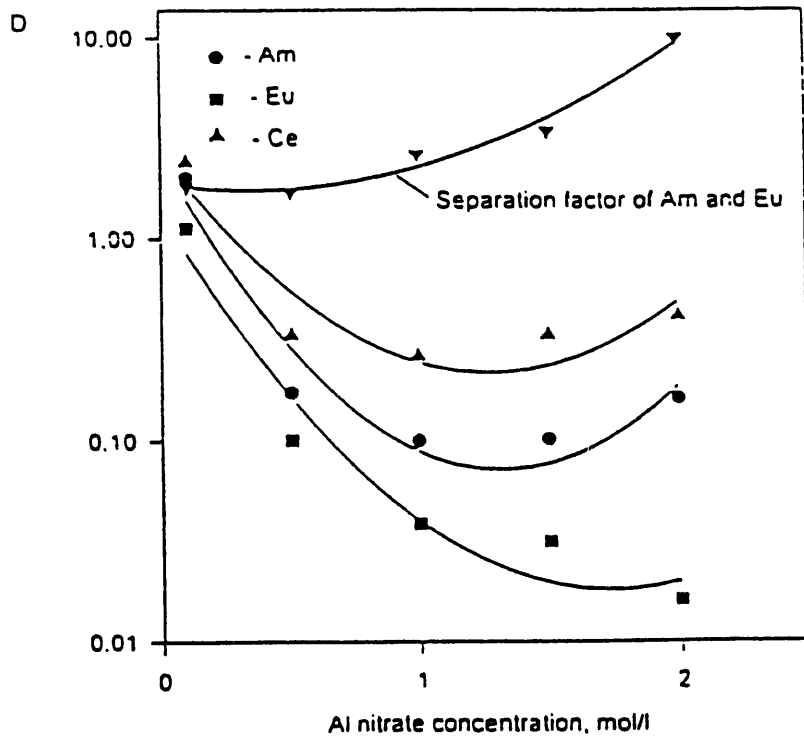


Figure 3. Distribution coefficients of Am, Eu and Ce tracers as a function of Sc nitrate concentration for extraction by a mixture of 0.1 M  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$  and 0.15 M DCH18C6 in nitrobenzene from 0.1 M nitric acid.

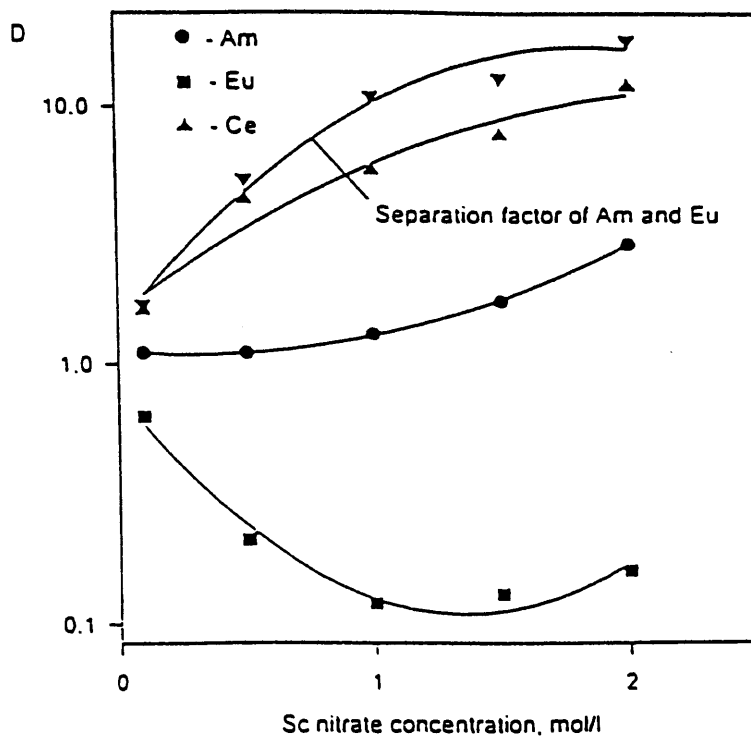


Figure 4. Distribution coefficients of Am and Eu tracers as a function of Al nitrate concentration for extraction by a mixture of 0.1 M  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$  and 0.1 M 15C5 in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid.

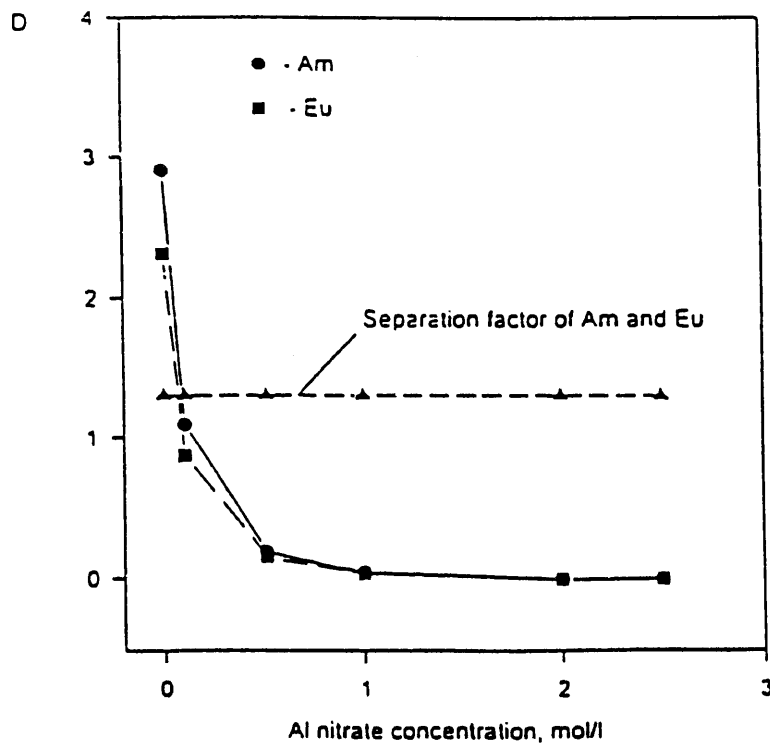


Figure 5. Extraction of Am, Eu, Ce and Cm tracers with mixtures of 18C6 and ChCoD in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid. The total 18C6+ChCoD concentration was 0.3 M.

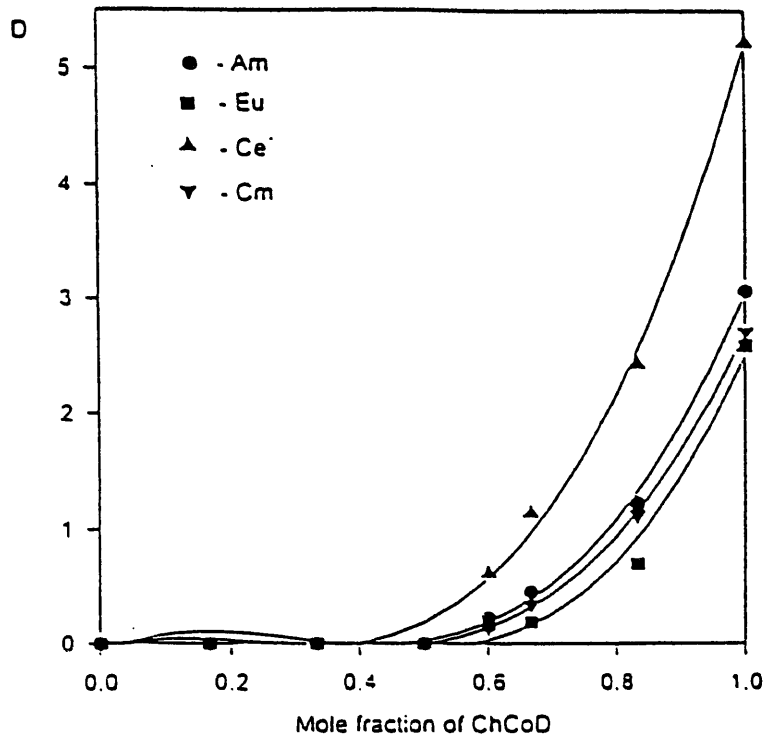
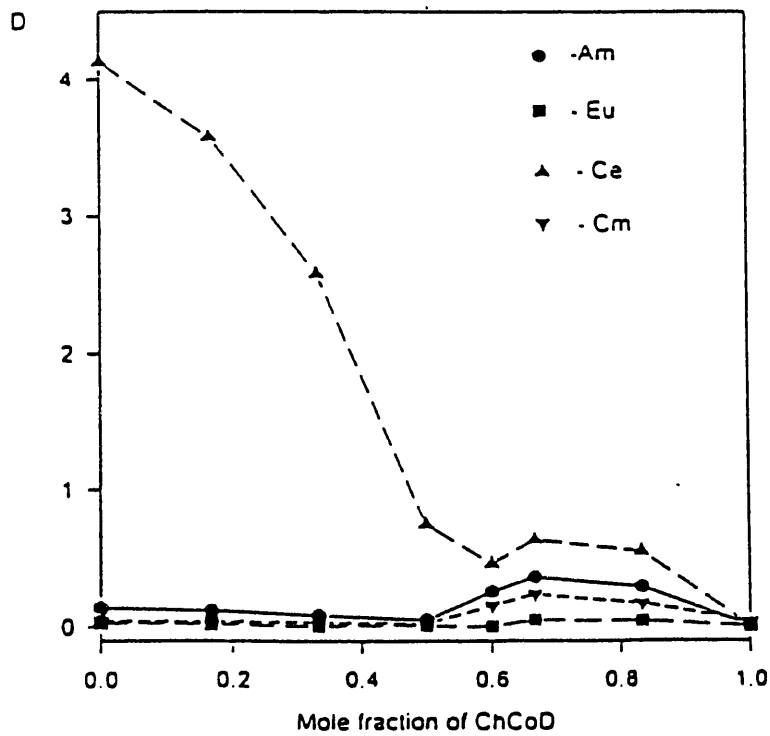


Figure 6. Extraction of Am, Eu, Ce and Cm tracers with mixtures of 18C5 and ChCoD in nitrobenzene from 0.5 M nitric acid and 2 M Al nitrate. The total 18C5+ChCoD concentration was 0.3 M.



[19] 高い選択性を持ったアクチニドキレート剤を用いたDOEの核廃棄物問題の改善と最小化

A. Gopalan, O. Zincircioglu and P. Smith

Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 17(3-4), pp161--175 (1993)

### 要旨

この研究プログラムのゴールは、土壌及び廃液流から、アクチニドイオンを選択的に結合するための有機キレート剤の設計、開発、及び合成をすることである。入手しうる既知のあるいはアクチニドに対して高い親和力と選択性を持つと思われるキレート剤リガンドについて徹底的なアセスメントを行った。我々の研究によれば、詳しく研究されたカテコレートに加えて、ヒドロオキサメート、イミノジアセテート及びヒドロオキシピリジノンのような、多配位座オキシリガンドが、酸性のプロセス溶液中に存在する比較的ハードなアクチニドイオンとの結合に対して有望であることがわかった。

プルトニウムイオン結合に対する、ある特定のキレート構造モデルを、合成およびそれらの結合力の研究で、同定することができた。これらの分子では、リガンドグループは、ターゲット金属イオンと選択的に配位するために、テンプレート/スペーサーグループの周りに組織化する。合成されたキレート剤は、非環式バックボーン構造を含むか、リジッドなベンゼンスペーサーを含んでおり、それに対してリガンドが付加している。また、いくつかの6配位座及び8配位座の、ヒドロオキサメートキレート剤のモデル及び3つのイミド酢酸リガンドを含む、新しいキレート剤の調製方法について述べた。

合成キレート剤に関する、いくつかの予備的な結合の研究結果について述べた。テストフェリオキサミン-B、既知のヒドロオキサム酸、鉄解離試薬を、 $Pu^{4+}$ を含む合成錯化剤の、結合力を評価する方法を開発するためのモデルとして用いた。

### 結論

アクチニドイオンとの結合に可能性を持った、多くのキレート剤モデルを合成した。それらが効果的にまた選択的に、アクチニドイオンと結合する力を評価する研究を行っている。コンピューターモデリングによる結合の研究結果は、合成キレート剤を更にモディファイして、ターゲットイオンに対して最適のジオメトリーと最大の相互作用を持たせるために、多数のファクター、例えばドナー原子のタイプ、バックボーン構造、及びスペーサーグループの長さを変化させることができる。このようなキレート剤の適当な多量体への取り込みは、来年以降の検討課題として残っている。他の新しいキレート剤の合成と、それらの結合力に関する詳細な説明は別に報告することになっている。

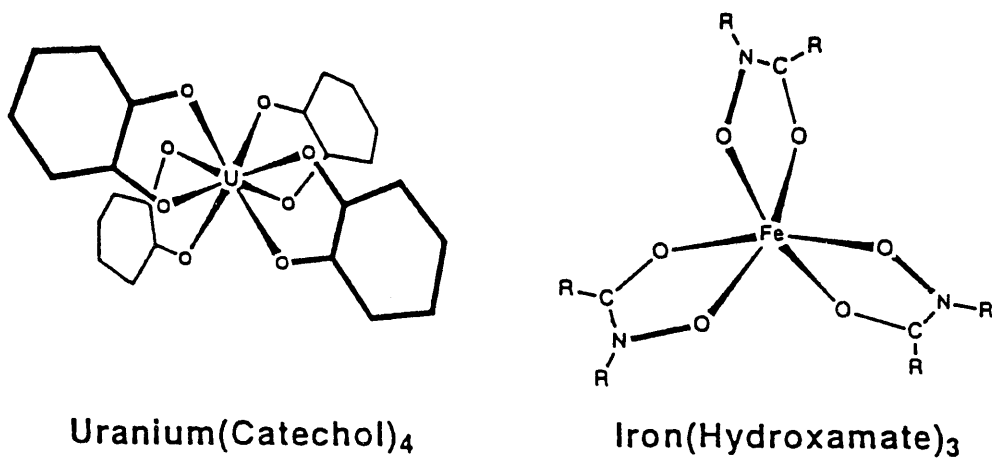


FIGURE 1 Comparison of the preferred coordination geometry of uranium and iron complexes.

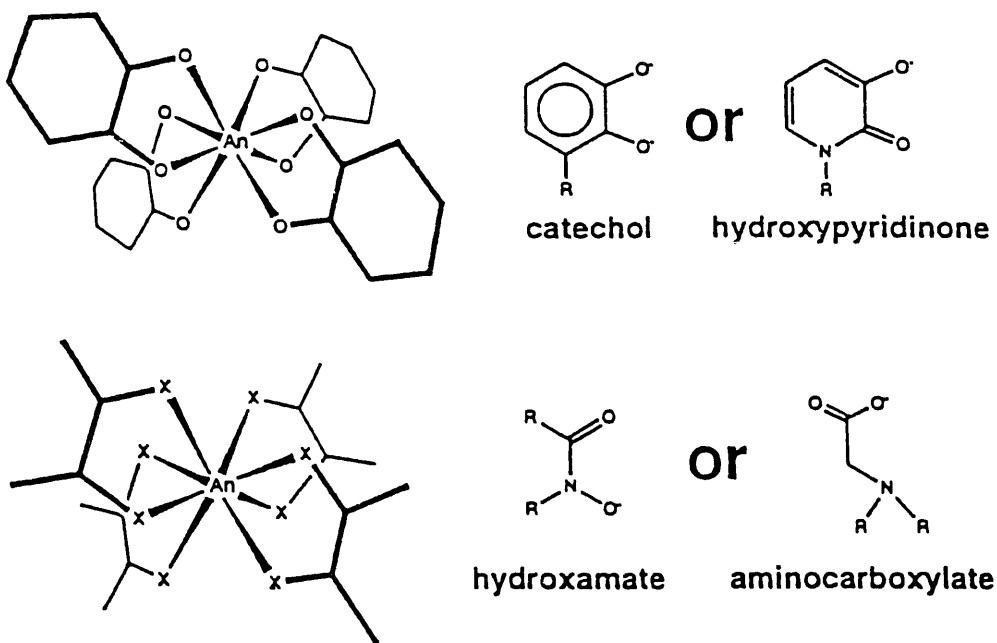
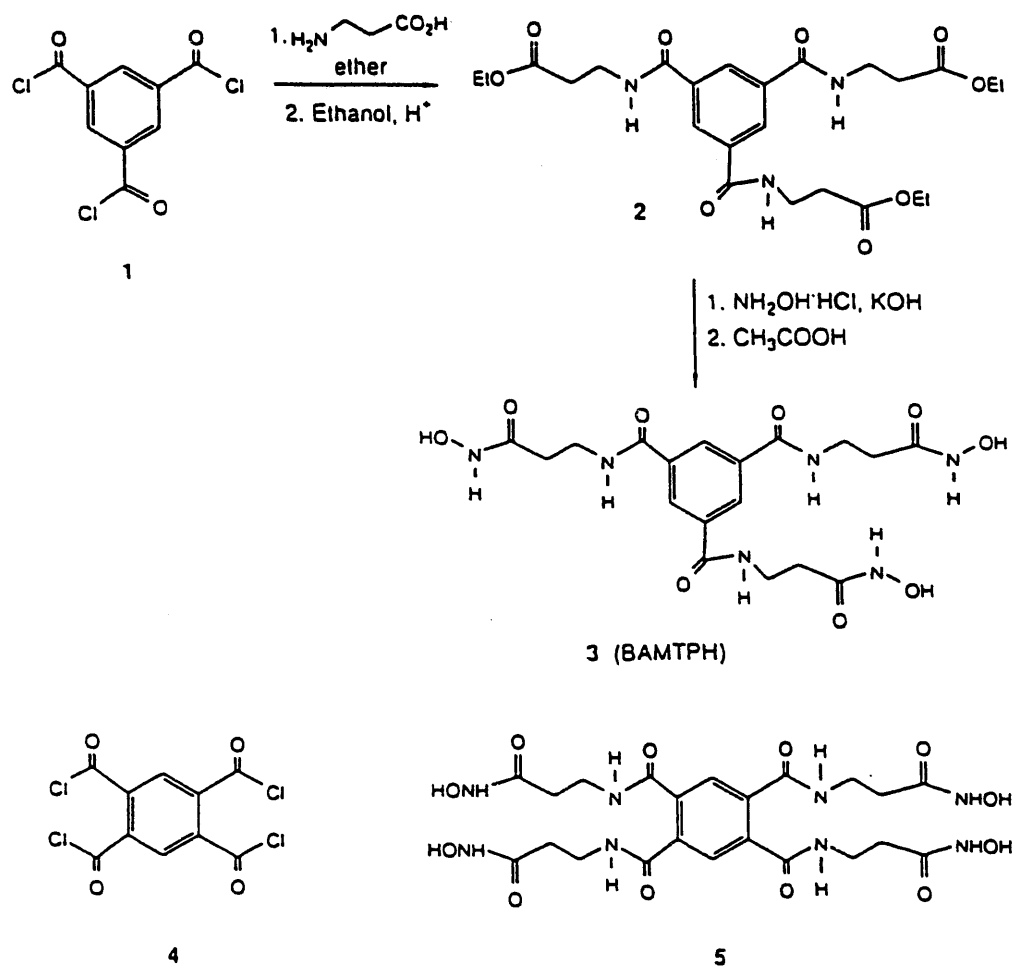
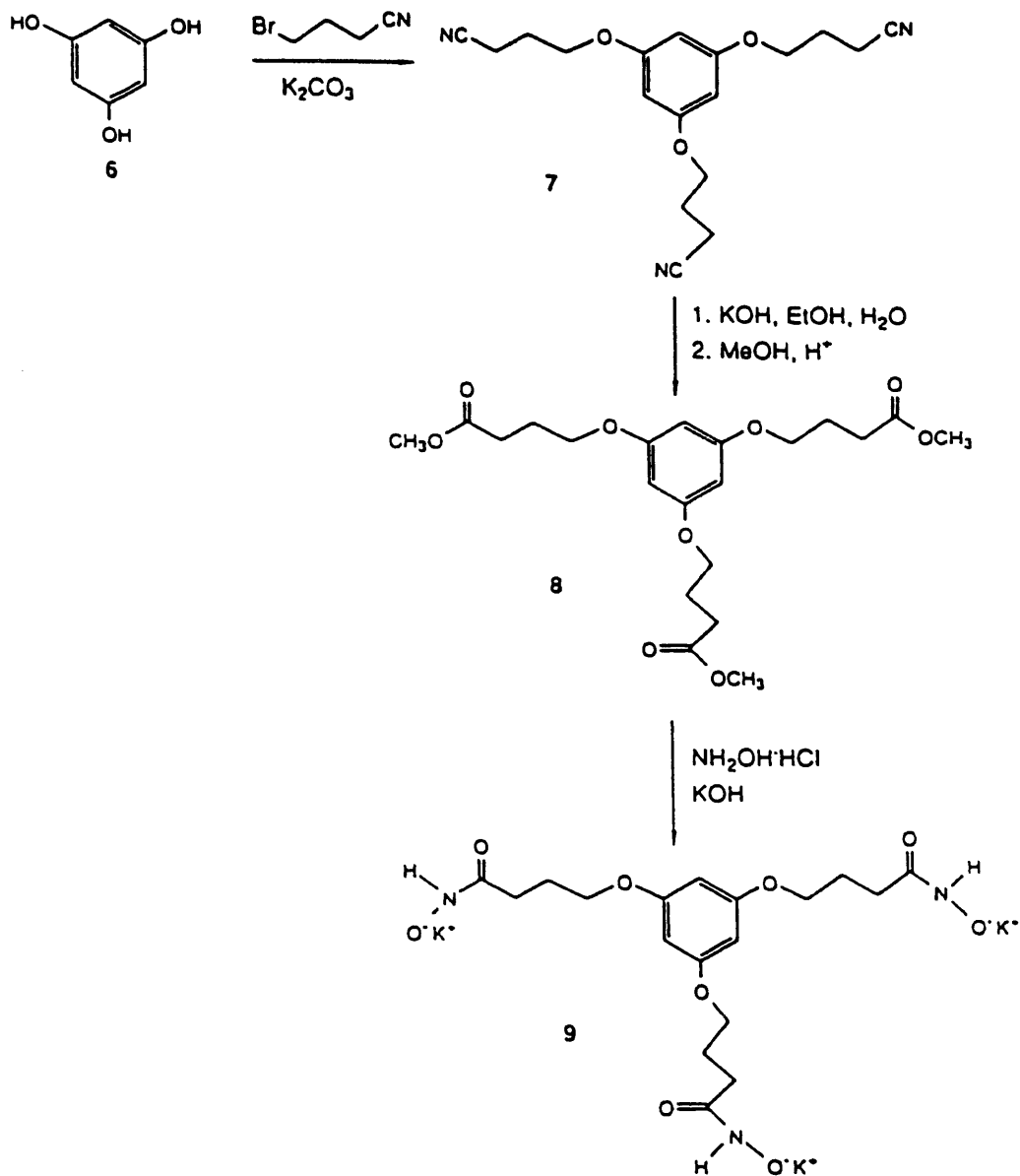


FIGURE 2 Coordination geometry and functional groups.



Scheme 1

FIGURE 3 Synthesis of chelators.



Scheme 2

FIGURE 3 (Continued.)



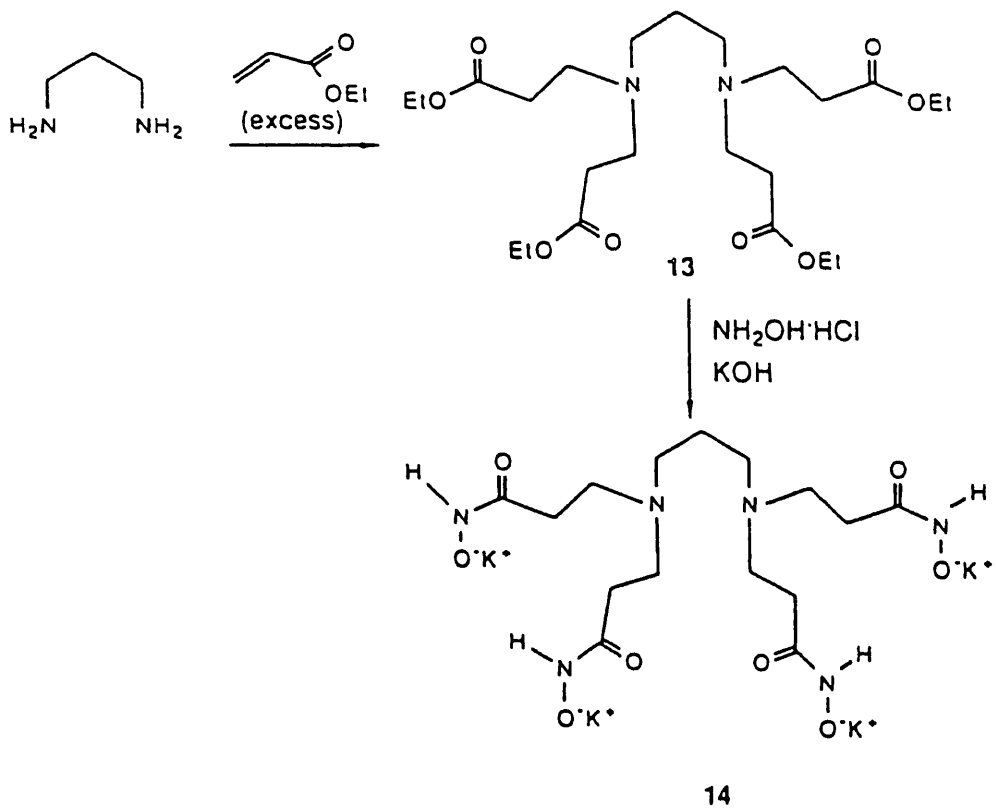
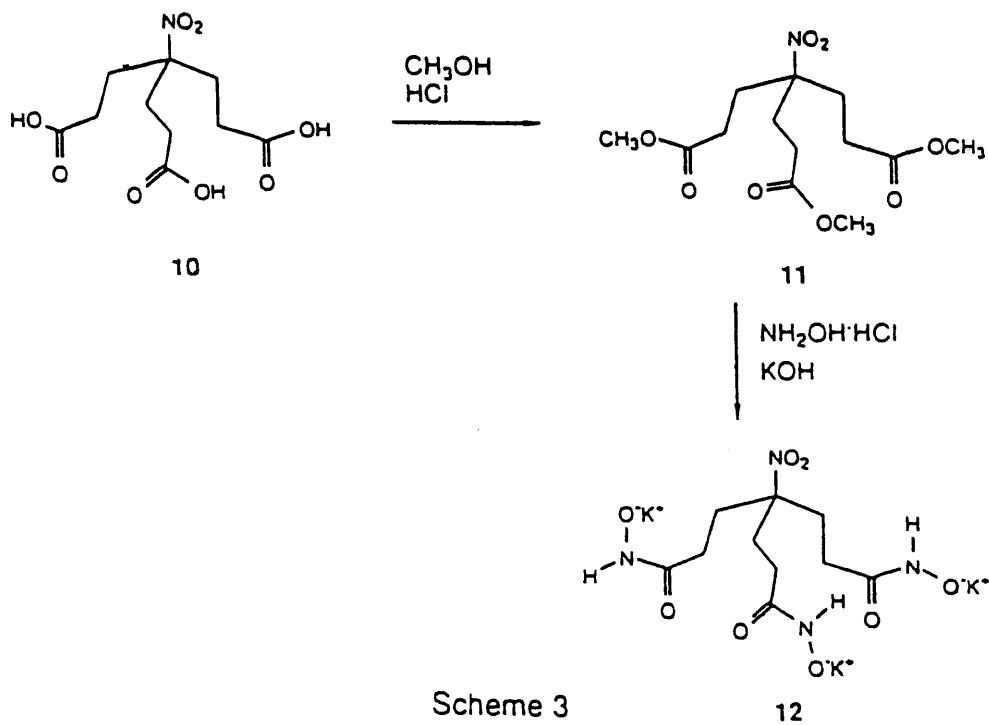
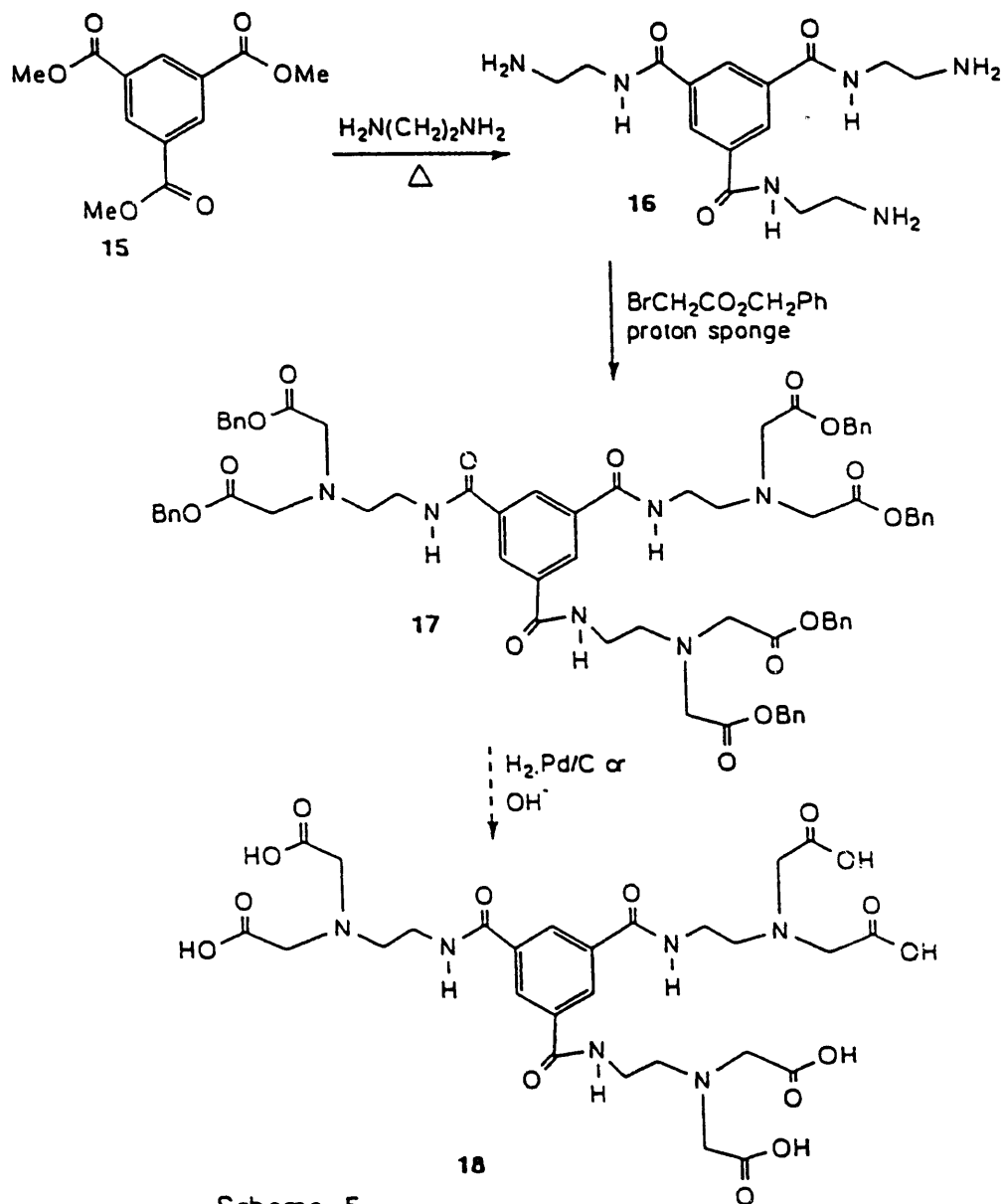
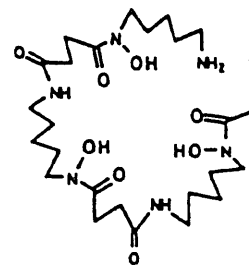
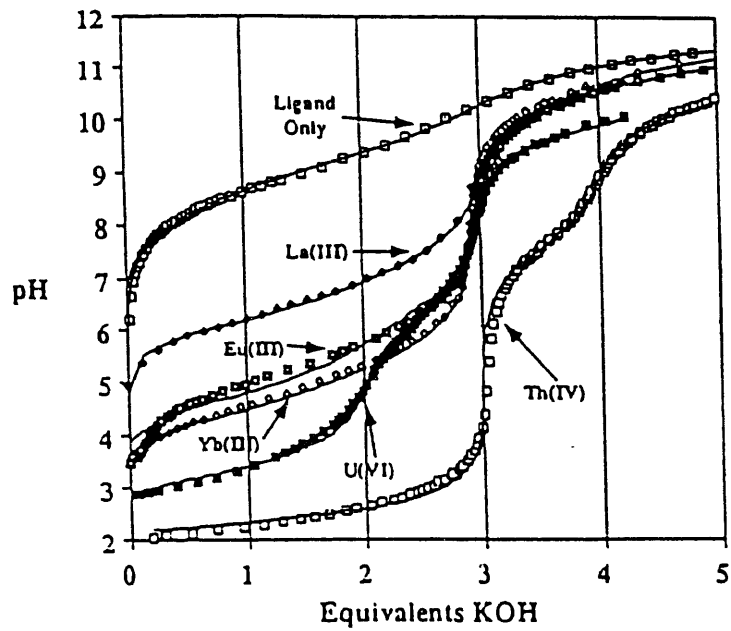


FIGURE 3 (Continued.)



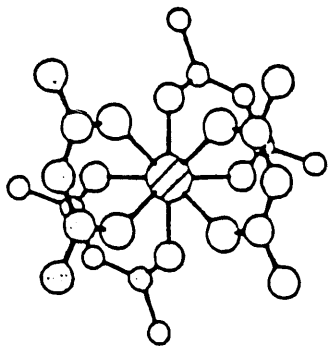
Scheme 5

FIGURE 3 (Continued.)

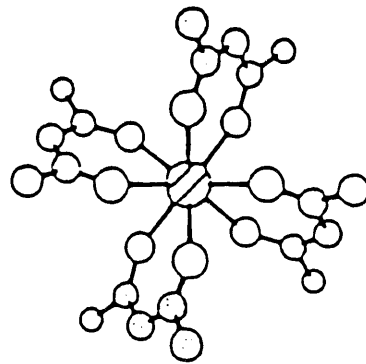


Desferrioxamine B

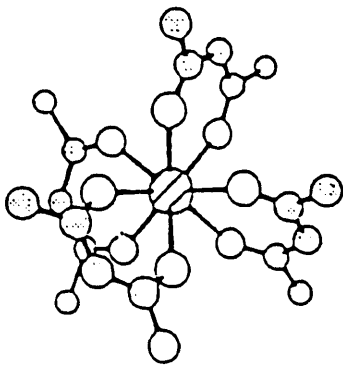
FIGURE 4 Potentiometric measurement of actinide binding constants.



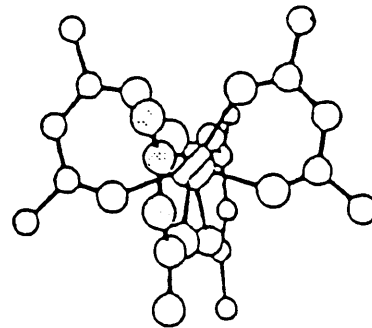
0.000 kcal/mol  
(25.4%)



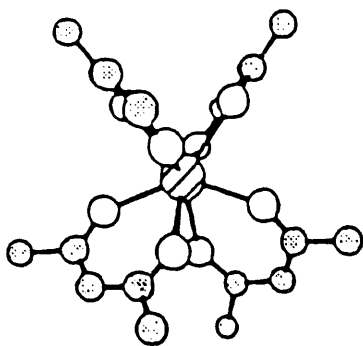
0.181 kcal/mol  
(18.7%)



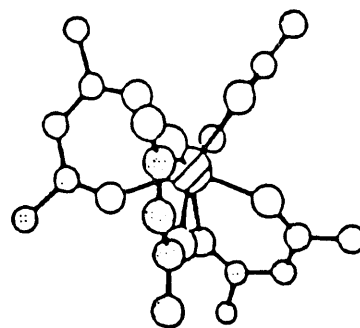
0.233 kcal/mol  
(17.2%)



0.353 kcal/mol  
(14.0%)



0.436 kcal/mol  
(12.2%)



0.421 kcal/mol  
(12.5%)

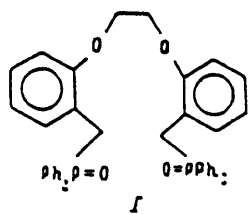
FIGURE 5 Summary of the structural isomers of Pu(acac)<sub>3</sub>.

[22] FP及びアクチニドの抽出におけるポリエチレングリコール置換体 II EuとAmのフ  
ォスフォリル基を含んだポダンドによる抽出

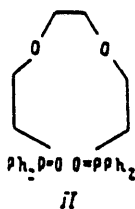
I. V. Simonov et al, Radiokhimiya, 35, No.1, 56 (1993)

要旨

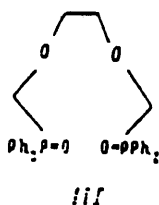
フォスフォリル基を含むポダンドの、*o*-ニトロエチルベンゼン溶液による、硝酸溶液からのEuとAmの抽出について研究した。ポダンドの抽出力(EA)は、ポリエーテルチェーンの長さ、末端グループの構造によって決まる。ポダンド  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})-\text{Ph}_2$  は、カルバモイルフオスフィンオキサイドの抽出力と類似した抽出力を持っている。リジッドな*o*-フェニルグループをポリエーテルチェーンに付加すると、ポダンドの抽出力は急激に低下する。ある種のポダンドの抽出力は、希釈剤の極性が増加すると大幅に増大する。これらのポダンドの金属への2座配位と、これらの系における可能な異常ア  
リル効果が提案された。



n = 1 (Ia), 2 (Ib), 3 (Ic).



n = 0 (IIa), 1 (IIb),  
2 (IIc), 3 (IId).



n = 0 (IIIa), 1 (IIIb),  
2 (IIIc), 3 (IIId).

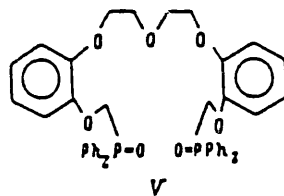
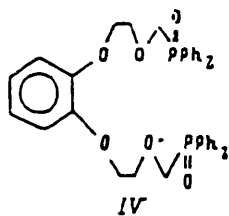


TABLE I. Extraction of Eu ( $10^{-3} M$ ) and Am (Tracer Amounts with  $10^{-3} M$  Eu) from  $1 M HNO_3$  by Podands and Certain Phosphine Oxides in *o*-Nitroethylbenzene

Compound	Length of oxyethyl chain	Distribution coefficient	
		Eu	Am
 $Ph_2P=O$ $O=PPh_2$	n = 1 (I, a)	0.014	0.007
	n = 2 (I, b)	0.015	0.008
	n = 3 (I, c)	0.006	0.004
 $Ph_2P=O$ $O=PPh_2$	n = 0 (II, a)	2.2	0.75
	n = 1 (II, b)	0.55	0.26
	n = 2 (II, c)	0.17	0.14
	n = 3 (II, d)	0.10	0.06
 $Ph_2P=O$ $O=PPh_2$	n = 0 (III, a)	0.10	0.09
	n = 1 (III, b)	0.13	0.10
	n = 2 (III, c)	0.55	0.70
$Ph_2P=O$ $O=PPh_2$ $PPh_2P=O$	n = 3 (III, d)	0.30	0.26
		0.023	0.01
$PPh_2P(O)CH_2C(O)N(Su)_2$		3.1	7.3
100 % <i>o</i> -nitroethylbenzene		$<2 \cdot 10^{-4}$	—

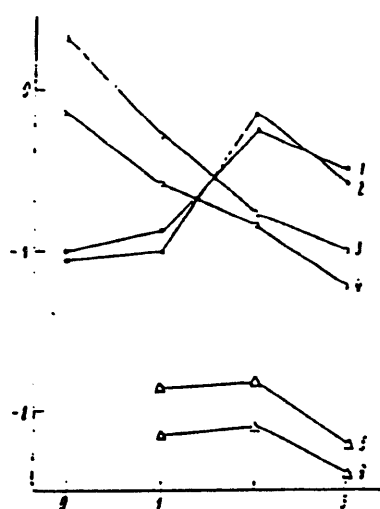


Fig. 1

Fig. 1. Extraction of Eu (1, 3, 5) and Am (2, 4, 6) from 1 M HNO<sub>3</sub> by 0.05 M podands Ia-c (5, 6), IIa-d (3, 4), and IIIa-d (1, 2) in *o*-nitroethylbenzene. Tracer amounts of Am with 10<sup>-3</sup> M Eu. Along the abscissa: length of podand oxyethyl chain (*n*); along the ordinate: log *D*.

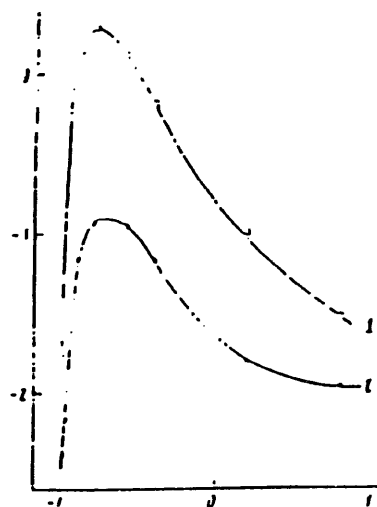


Fig. 2

Fig. 2. Extraction of Eu (10<sup>-3</sup> M) from HNO<sub>3</sub> by IIa (1) and IIIa (2) solutions. Along the abscissa: log [HNO<sub>3</sub>]<sub>in</sub>; along the ordinate: log *D*. The same for Fig. 3.

TABLE 2. Extraction of Eu (10<sup>-3</sup> M) from 2 M HNO<sub>3</sub> by 0.05 M Podands and Certain Phosphine Oxides in Various Diluents

Extractant	D <sub>Eu</sub> in diluents		
	benzene	dichloroethane	<i>o</i> -nitroethylbenzene
II, a (n = 0)	0.27	0.87	1.4
II, b (n = 1)	0.17	0.18	0.25
II, c (n = 2)	0.07	0.05	0.09
II, d (n = 3)	0.03	0.04	0.05
III, a (n = 0)	0.10	0.06	0.10
III, b (n = 1)	0.08	0.06	0.11
III, c (n = 2)	0.09	0.20	0.32
III, d (n = 3)	0.03	0.10	0.21
Ph <sub>3</sub> P = 0 (0.1 M)	0.007	0.002	0.005
Ph <sub>2</sub> P(O)CH <sub>2</sub> C(O)NBu <sub>2</sub>	0.05	0.60	6.3
Ph <sub>2</sub> P(O)CH <sub>2</sub> P(O)Ph <sub>2</sub> (0.01 M)	1.6	40	380

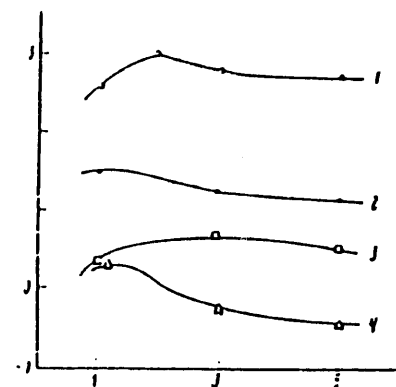


Fig. 3. Extraction of Eu (10<sup>-3</sup> M) from HNO<sub>3</sub> by 0.1 M carbamoylmethylenephosphine oxides Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>C(O)NBu<sub>2</sub> (1, 3) and Bu<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>C(O)NEt<sub>2</sub> (2, 4) in nitrobenzene (1, 2) and anisole (3, 4).

[25] 第2回と第3回会議との間におけるプルトニウムとネプツニウムの抽出化学の進歩

A. M. Rozen et al, Radiokhimiya, 30, No.5, 594 (1988)

要旨

種々のクラスの抽出剤，すなわち中性燐化合物，カルボキシル及び燐酸アミド，スルフォキサイド，アルシノキサイド，有機酸，アミン，2座配位化合物(ジ-フオスフィンジ-オキサイド，カルバモイルフォスフォリル化合物，及びジ-アמיד)，及び多座配位化合物(クラウンエーテル類)による，プルトニウムとネプツニウムの抽出に関する，1982--87年の間に報告された報文を調査して紹介した。アルカンに溶かしたTBPによる，抽出及びプルトニウムとネプツニウムの分配のシミュレーションにおける第2有機相の生成に関する主要なトピックスについて検討した。

結論

単座配位抽出剤の中で，TBPに代わる可能性のある抽出剤として，カルボキシル酸アミドに特に注目しなければならない。イタリアの研究者らは，使用済燃料のスキームの検討とチェックを行っている。しかしながら，最も広範囲にわたる世界の研究(USSR, アメリカ, 中国及びフランス)は，高い抽出容量を持つ2座配位化合物(ジ-フオスフィンオキサイド，カルバモイルフォスフィンオキサイド及びジアמיד)に関するものである。多座配位抽出剤(クラウンエーテル)は，アクチニドの抽出には適していない。  
(75, 76)

種々の希釈剤中の30%TBPによる，マクロ量のプルトニウムの抽出における，第3相の生成条件に関する，有用なデータが報告されている。その結果によれば，有機相中のプルトニウムの限界レベルは，温度によってかなり増大することがわかる。他の問題解決方法が同様に見出された。それは燐酸塩中の炭化水素チェーンを最適化することである。

プルトニウムとネプツニウムを含む，トレーサー量及びマクロ量のアクチニドの分配を計算するためのモデルについて紹介した。

75. Z. I. Nikolozova, Solvent Extraction by Neutral Organic Compounds: the Actinoids: Handbook [in Russian], Energoatomizdat, Moscow (1987).
76. E. A. Mezhev, Solvent Extraction by Amines and Quaternary Ammonium Bases: Actinoids: Handbook [in Russian], Energoatomizdat, Moscow (1987).



TABLE 2. Distribution Coefficients for Extraction by *p*-Xylene Solutions of F-DTPA

Organic phase	Aqueous phase	$D_{Am}$	$D_{Eu}$	$D_{Ce}$
0.8 M F-DTPA (1)	2 M HNO <sub>3</sub>	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>
0.8 M F-DTPA (2)	2 M HNO <sub>3</sub>	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>
0.8 M F-DTPA (3)	2 M HNO <sub>3</sub>	0.8	1.8	0.7
0.8 M F-DTPA (2), 0.2 M TBP	HNO <sub>3</sub> , pH 1.1	7.3	5.0	7.8
0.8 M F-DTPA (3), 0.1 M TBP	2 M HNO <sub>3</sub>	0.3	0.5	0.2
0.8 M F-DTPA (3), 0.2 M TBP	HNO <sub>3</sub> , pH 1.56	3.4	3.0	3.7
0.8 M F-DTPA (3), 0.4 M TBP	HNO <sub>3</sub> , pH 0.9	2.9	2.3	2.8

TABLE 6. Extraction of Tracer Am, Eu, and Ce by F-DTPA(3) (0.8 M) in Nitrobenzene with Added 15C5 from HNO<sub>3</sub> (2.0 M)

Distribution coefficients, separation factors	[15C5] in starting solution, M				
	0	0.02	0.05	0.10	0.15
$D_{Am}$	0.11	0.34	0.79	0.97	0.61
$D_{Eu}$	0.19	0.51	1.1	1.2	0.80
$D_{Ce}$	0.11	0.29	0.71	0.83	0.62
$\beta_{Eu/Am}$	1.7	1.34	1.4	1.23	1.3
$\beta_{Eu/Ce}$	1.7	1.8	1.5	1.4	1.4
$\beta_{Am/Ce}$	1.0	1.2	1.1	1.1	1.0

TABLE 7. Extraction of Tracer Am, Eu, and Ce by F-DTPA(3) (0.8 M) in Nitrobenzene with Added 18C6 from HNO<sub>3</sub> (2.0 M)

Distribution coefficients, separation factors	[18C6] in starting solution, M					
	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20
$D_{Am}$	0.11	2.3	2.5	3.8	4.0	4.7
$D_{Eu}$	0.19	1.2	1.05	1.1	1.1	1.2
$D_{Ce}$	0.11	6.1	7.6	13.3	17.2	21
$\beta_{Am/Eu}$	0.6	2.0	2.4	3.4	3.6	4.0
$\beta_{Ce/Eu}$	0.6	5.3	7.2	12	15	18
$\beta_{Ce/Am}$	1.0	2.7	3.0	3.5	4.3	4.5

TABLE 8. Extraction of Tracer Am, Eu, and Ce by F-DTPA(3) (0.8 M) in Nitrobenzene with Added 18C6 from HCl (2.0 M)

Distribution coefficients, separation factors	[18C6] in starting solution, M					
	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20
$D_{Am}$	0.20	2.7	4.4	4.8	3.7	6.3
$D_{Eu}$	0.35	1.2	1.4	1.4	1.5	1.5
$D_{Ce}$	0.18	5.4	15.4	12.5	10.9	17.6
$\beta_{Am/Eu}$	0.6	2.0	3.2	3.5	2.4	4.2
$\beta_{Ce/Eu}$	0.5	4.7	11	9	7.2	12
$\beta_{Ce/Am}$	0.9	2.0	3.5	2.6	2.9	2.8

TABLE 9. Extraction of Tracer Am, Eu, and Ce by F-DTPA(3) (0.8 M) in Nitrobenzene with Added 18C6 from Solutions of HCl (2.0 M) and  $AlCl_3$  (2 M)

Distribution coefficients, separation factors	[18C6] in starting solution, M					
	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20
$D_{Am}$	0.017	0.10	0.80	0.82	0.84	0.57
$D_{Eu}$	0.046	0.046	0.30	0.36	0.37	0.31
$D_{Ce}$	0.02	0.27	1.9	1.8	1.5	0.83
$\beta_{Am/Eu}$	0.4	2.2	2.7	2.3	2.3	1.8
$\beta_{Ce/Eu}$	0.4	5.8	6.5	5.1	4.1	2.7
$\beta_{Ce/Am}$	1.2	2.7	2.4	2.2	1.8	1.5

TABLE 3

Salting-out agent, M	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			Na <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>			Al <sup>3+</sup>	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
<sup>a</sup> N <sub>11</sub> (11)	0.19	0.22	0.25	0.2	0.3	0.637	0.31	0.41	0.396	0.61	0.57

(0.01MDCH18C6/ジクロロエタン又はニトロベンゼン/5MHNO<sub>3</sub>-硝酸塩系；硝酸塩：NH<sub>4</sub>OH, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

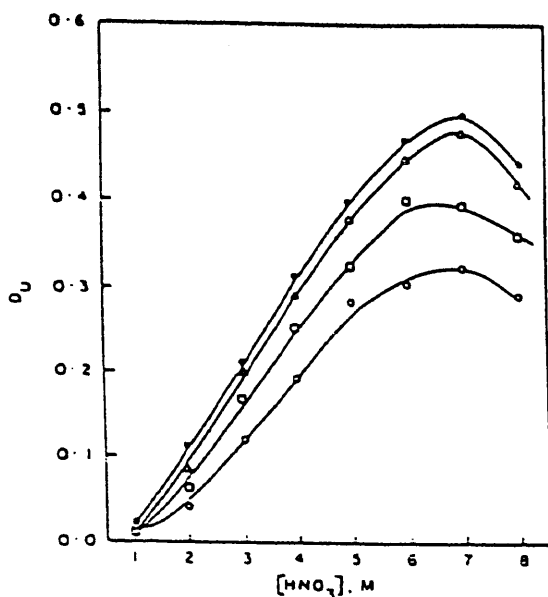


Fig. 1 Distribution coefficient values of U(VI) with  $\gamma$ -irradiated DC18C6 (0.2 mol/dm<sup>3</sup>) in toluene as a function of nitric acid concentration

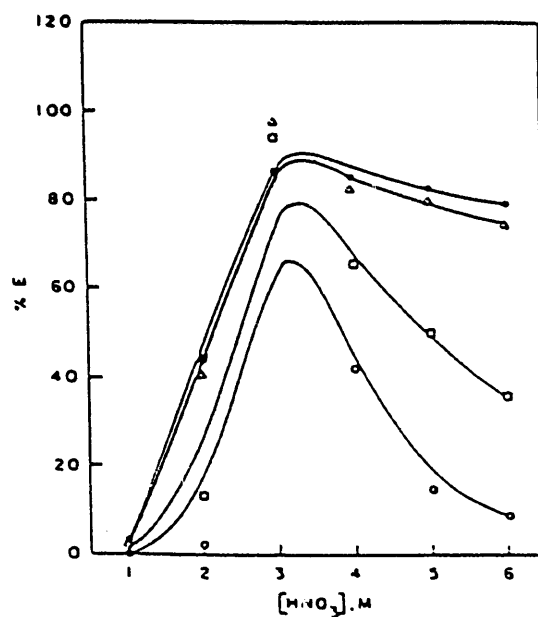


Fig. 2 Percentage extraction of Pu(IV) with  $\gamma$ -irradiated DC18C6 (0.2 mol/dm<sup>3</sup>) in toluene as a function of nitric acid concentration

Table 1 Changes of distribution ratio of U(VI) and Pu(IV) through irradiation of DC18C6 in toluene as a function of absorbed  $\gamma$  dose

Organic phase : 0.2 mol/dm<sup>3</sup> DC18C6/toluene  
Volume ratio (org, aq) : 1 : 1

Nitric acid (mol/dm <sup>3</sup> )	Distribution ratio ( $D_M$ )									
	Absorbed dose (Mrads)									
	Blank (No irradiation)		10.3 (24.8 Wh/dm <sup>3</sup> )		46.4 (111.7 Wh/dm <sup>3</sup> )		71.2 (171.4 Wh/dm <sup>3</sup> )		71 <sup>†</sup> (171.4 Wh/dm <sup>3</sup> )	
	$D_U$	$D_{Pu}$	$D_U$	$D_{Pu}$	$D_U$	$D_{Pu}$	$D_U$	$D_{Pu}$	$D_U$	$D_{Pu}$
1	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2	0.11	0.80	0.03	0.70	0.06	0.14	0.04	0.02	0.05	0.11
3	0.21	64.28	0.20	52.82	0.17	16.65	0.12	6.42	0.16	15.2
4	0.31	5.84	0.29	4.79	0.25	1.92	0.19	0.73	0.23	0.92
5	0.40	4.68	0.38	3.97	0.32	1.00	0.28	0.17	0.31	0.35
6	0.47	3.72	0.45	2.91	0.40	0.56	0.30	0.10	0.35	0.26
7	0.50	ND	0.48	ND	0.39	ND	0.32	ND	0.38	ND
8	0.44	ND	0.42	ND	0.36	ND	0.29	ND	0.33	ND

ND: Not determined

<sup>†</sup> 0.2 mol/dm<sup>3</sup> DC18C6 prepared in irradiated toluene (71 Mrads).

[26] 塩素化コバルトジカルボライドの存在におけるポリオキソキサ化合物による3価のf-元素の抽出

V. V. Proyaev, V. V. Romanovskii, and V. N. Romanovskii, Radiokhimiya, 33, No.1, 46 (1991)

要旨

疎水性陰イオン、塩素化コバルトジカルボライドの共存における、 $\text{HNO}_3$ 系からの、ある種のポリオキソキサ化合物による3価のEuとAmの抽出について研究した。ポリエチレングライコール、15-クラウン-5、及び3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ジオールの共存において、非加成性の分配比の増加が認められた。AmとEuの分離係数(5に達する)は、18-クラウン-6を含む抽出系で増加した。

本文抄訳

3価のf-元素のポリオキソキサ化合物による抽出力は小さい。(1) 抽出の有効性は、疎水性陰イオンの共存で増加する。この研究において、疎水性陰イオンである塩素化コバルトジカルボライド(CCD)の共存下における、ある種のポリオキソキサ化合物による、EuとAmの抽出について研究した。研究に用いた化合物は、テトラエチレングライコールジメチルエーテル(TDM)、ソルバフオール-909(n-ノニルフェニルポリエチレングライコール)、3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ジオール(TOUD)、トリスヘキサキシエチルアミン (THEA)、及び6種のクラウンエーテル、15-クラウン-5(15C5)、18-クラウン-6(18C6)、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6(DC18C6)、ジベンゾ-18-クラウン-6(DB18C6)、ジベンゾ-24-クラウン-8(DB24C8)、ジアザ-18-クラウン-6(DA18C6)である。

結果と検討

研究したシステムにおける、EuとAmの分配係数と分離係数を表1--3に示した。CCDを含まない系における、ポリオキソキサ化合物による抽出の $\text{Am}^{3+}$ 及び $\text{Eu}^{3+}$ の分配係数( $D_{Am}$ 及び $D_{Eu}$ )は、研究した全ての系で $10^{-4}$ 以下であった。分配比の非加成性の増加が、ソルバフオール 909及び15C5について認められた。この結果は文献(2, 3)と一致している。同様な結果がTOUDについて、はじめて得られた。表2に示した、Dの値の15C5の濃度依存性は最大値を持っている。CCDとソルバフオール-909を含む系の、濃度依存性は同様である。(2) Dの最大値は、 $\text{CCD} : 15\text{C}5 = 1 : 1$ 、及び $\text{CCD} : \text{ソルバフオール}909 = 3 : 1$ の比に対応している。系の選択性はクラウン-エーテルの濃度と、Am及びEuの濃度比に依存している。(表3)

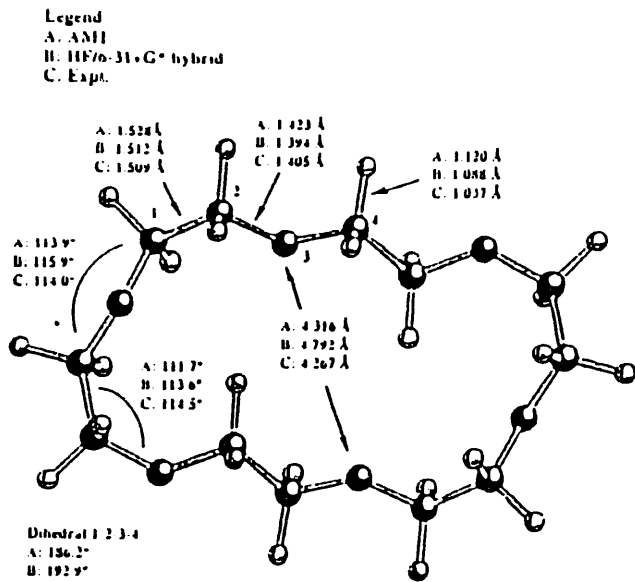


Figure 1.  $C_{2h}$  conformation of 18c6. Selected geometric parameters are shown for (A) AM1, (B) HF/6-31+G\*(hybrid basis),<sup>11</sup> and (C) experimental X-ray structure.<sup>25</sup>

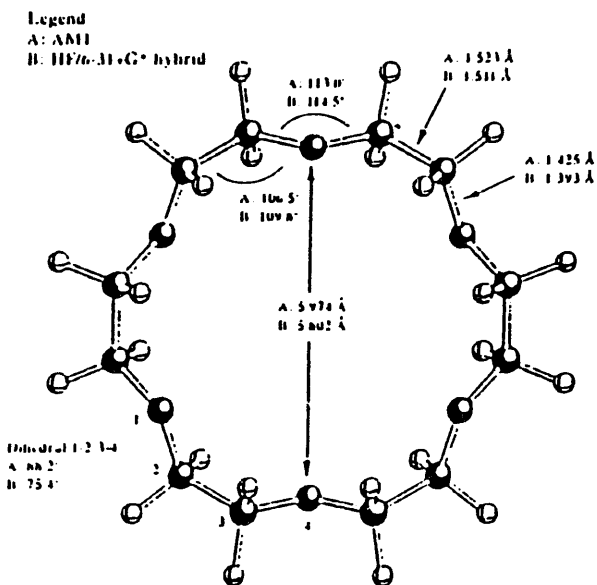


Figure 2.  $D_{2d}$  conformation of 18c6. Selected geometric parameters shown are for (A) AM1 and (B) HF/6-31+G\*(hybrid basis).<sup>11</sup>

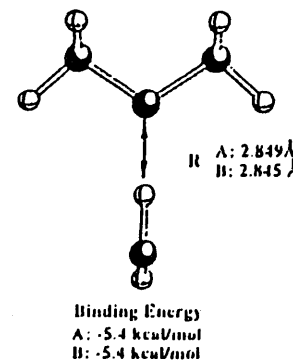
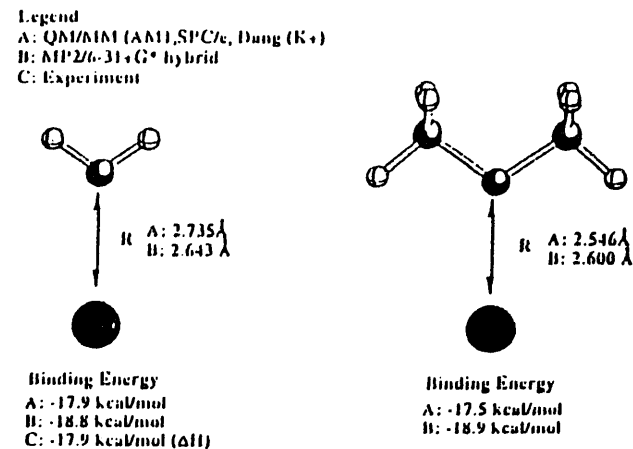


Figure 3. Model systems used to parametrize the QM/MM method:  $K^+/H_2O$ ,  $K^+/DME$ , and  $DME/H_2O$ . Experimental binding enthalpy for  $K^+/H_2O$  is from Dzidic and Kebarle.<sup>81</sup>

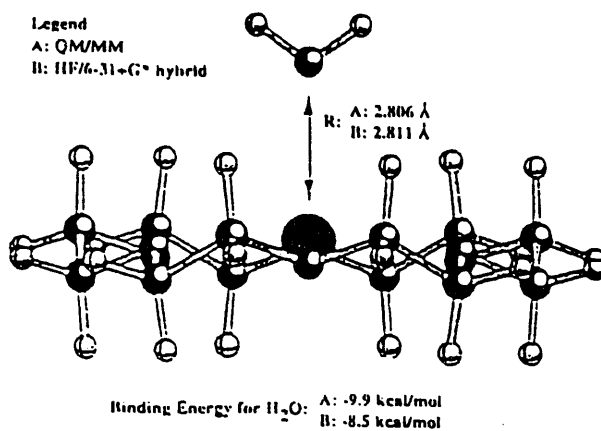


Figure 7. Optimized structure of K<sup>+</sup>/18-crown-6/H<sub>2</sub>O. Starting structure was K<sup>+</sup>/18c6(D<sub>3h</sub>) with H<sub>2</sub>O placed axially above K<sup>+</sup>.

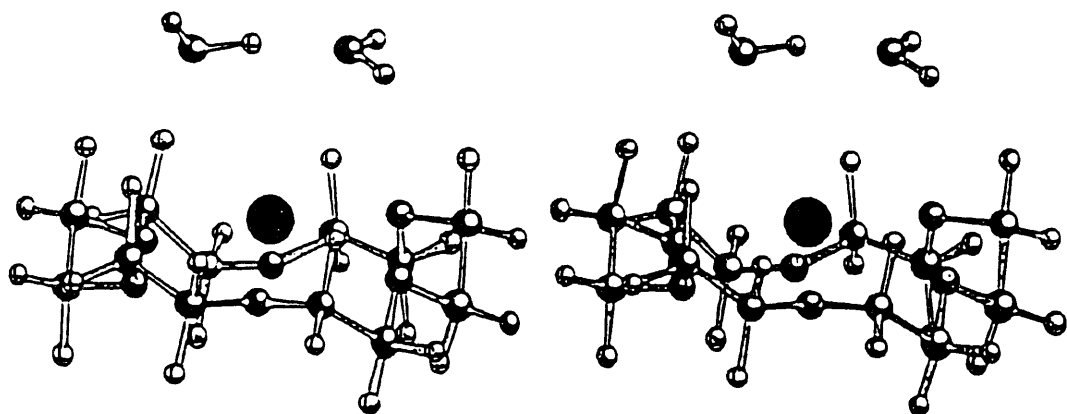


Figure 10. A sample configuration from 156 ps MD simulation of K<sup>+</sup>/18-crown-6 and two waters coordinating K<sup>+</sup>.

LITERATURE CITED

1. P. Vanura, M. Benešová, E. Makrlík, et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 49, 1367-1381 (1984).
2. V. V. Yakshin, in: *International Solvent Extr. Conf. (ISEC88)*, Conf. Papers, Vol. I, Nauka, Moscow (1988), pp. 260-263.
3. P. Vanura and V. Jedinaková, in: *Third International Conf. Sep. Ion. Sol.*, Stara Lesna, Czechoslovakia (1989), p. 59.



TABLE 1. Distribution Coefficients and Separation Factors of Micro-amounts of Am and Eu on Extraction with a Mixture of 0.16 M CCD and 0.06 M Polyoxacomounds from 1 M HNO<sub>3</sub>

	15C5	18C6	DC18C6	DB18C6	DB24C8	DA18C6
$D_{Am}$	0.25 ± ±0.02	0.060 ± ±0.004	0.017 ± ±0.001	0.029 ± ±0.002	0.035 ± ±0.002	0.007 ± ±0.001
$D_{Eu}$	0.18 ± ±0.01	0.019 ± ±0.006	0.012 ± ±0.001	0.020 ± ±0.002	0.025 ± ±0.002	0.004 ± ±0.001
$\beta_{Am/Eu}$	1.4 ± ±0.1	3.2 ± ±0.3	1.4 ± ±0.1	1.4 ± ±0.1	1.4 ± ±0.1	1.5 ± ±0.1

TABLE 1 (continued)

	IDM	Slovafol	THEA	TOUD	-
$D_{Am}$	0.053 ± ±0.002	0.78 ± ±0.02	0.013 ± ±0.002	0.56 ± ±0.04	0.046 ± ±0.002
$D_{Eu}$	0.060 ± ±0.002	0.42 ± ±0.02	0.009 ± ±0.002	0.30 ± ±0.02	0.039 ± ±0.002
$\beta_{Am/Eu}$	0.8 ± ±0.1	1.9 ± ±0.2	1.4 ± ±0.1	1.9 ± ±0.2	1.2 ± ±0.1

TABLE 2. Dependence of Am and Eu Distribution Coefficients on Starting 15-Crown-5 Concentration in the Organic Phase on Extraction by 0.16 M CCD from 1 M HNO<sub>3</sub>

	C <sub>15C5</sub> , M					
	0	0.06	0.1	0.2	0.3	0.4
$D_{Am}$	0.046 ± ±0.002	0.25 ± ±0.01	0.48 ± ±0.02	0.65 ± ±0.03	0.32 ± ±0.02	0.17 ± ±0.01
$D_{Eu}$	0.039 ± ±0.002	0.175 ± ±0.004	0.350 ± ±0.005	±0.48 ±0.01	0.258 ± ±0.005	0.133 ± ±0.002
$\beta_{Am/Eu}$	1.2 ± ±0.1	1.4 ± ±0.1	1.4 ± ±0.1	1.4 ± ±0.1	1.3 ± ±0.1	1.3 ± ±0.1

TABLE 3. Dependence of Am and Eu Distribution Coefficients on Starting 18-Crown-6 Concentration in the Organic Phase on Extraction by 0.3 M CCD in Nitrobenzene from 1 M HNO<sub>3</sub>

	C <sub>18C6</sub> , M					
	0	0.1	0.2	0.3	0.2 *	0.2 **
$D_{Am}$	0.35 ± ±0.03	±0.25 ±0.02	0.16 ± ±0.01	0.0024 ± ±0.0001	0.89 ± ±0.04	0.140 ± ±0.01
$D_{Eu}$	0.30 ± ±0.02	0.100 ± ±0.005	0.038 ± ±0.002	0.0018 ± ±0.0001	0.28 ± ±0.01	0.026 ± ±0.002
$\beta_{Am/Eu}$	1.16 ± ±0.1	2.5 ± ±0.2	4.3 ± ±0.3	3.0 ± ±0.3	3.2 ± ±0.3	5.4 ± ±0.3

\* Aqueous phase 0.5 M HNO<sub>3</sub>.

\*\* Aqueous phase 1 M HNO<sub>3</sub> + 0.33 M Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

## [28] プルトニウムとネプツニウムの抽出化学

B. N. Laskorin, D. I. Skorovarov, E. A. Filippov, and V. V. Yaksin,  
Radiokhimiya, 27, No.2, 156 (1985)

## 要旨, 結論なし

クラウンエーテルに関する記述と, 本文中の最後のまとめの全訳

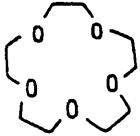
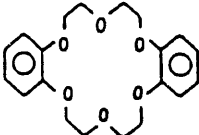
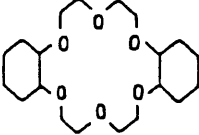
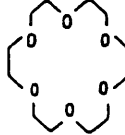
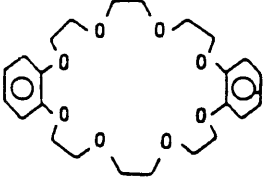
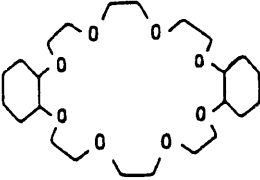
クラウンエーテルの抽出力の研究は, クラウンエーテルが, 類似した化学的性質(43, 44)及びお互いのイオン半径の差のみを持つ元素を, 分離することのできる立体特異性を持った抽出剤であることを示した。アクチニドに対するクラウンエーテルの抽出力は, アクチニドの酸化状態, 水相の酸濃度及び用いたクラウンエーテルの構造に依存することが明らかにされた。(45) 表13のデータの解析に基づいて, クラウンエーテルは Pu(IV)とNp(IV)を効果的に抽出することができるが, 3+, 5+及び6+の酸化状態のアクチニドの抽出力は, 弱いと結論することができる。Pu(IV)とNp(IV)は, HNO<sub>3</sub>濃度3--10Mの硝酸溶液から抽出され, 6MHNO<sub>3</sub>近くで最もよく抽出される。15員環から24員環に至る, そのサイズの変化によるマクロサイクルの内部スペースの大きさも, アクチニドの分離プロセスに影響を与え, 最適の大きさは18-クラウン-6の誘導体が持っている。最後に, シクロポリエーテルの置換基のタイプは, クラウンエーテルの反応性を決める最も重要なファクターの1つであることがわかっている。18-クラウン-6, ジベンゾ-18-クラウン-6, ジシクロヘキシル-18-クラウン-6(表13)についての抽出定数の比較から, 同じサイズのマクロサイクルに対して, 抽出力は, 置換基の構造の変化によって数オーダーの大きさで変化すると結論することができる。

ここで得られた知見をまとめると, Pu(IV)とNp(IV)に対する最適の抽出力は, ジシクロヘキシル-18-クラウン-6が持っており, これらのアクチニドの分析における, 濃縮と精製に有効であると結論することができる。

PuとNpの抽出化学の成果の検討を終わるにあたり, これらのアクチニドに対する効果的で, 選択的な抽出剤のリストの大幅な拡張による, 特定の科学的方向における, 疑いもない進歩に注目すべきであると結論することができる。蓄積された実験データと, 既になされた一般法則化によって, 今日では, 物理化学的特性の科学的予測に基づいて, 目的指向の試薬の合成を行うことが可能となっている。全ての確率の中で, この道筋に沿った最も本質的な進歩を, 現代の放射化学と生物無機化学の結合と, これらの2つの科学の進歩を結び付けることによって生ずる, 生物放射化学の新しい科学的方向に期待することができる。新しい世紀の境界領域において最も広く行われる, この科学的方向の発展のために, 最大の努力をすべきであろう。

43. B. N. Laskorin, V. V. Yakshin, E. A. Filippov, et al., in: Abstracts of Papers. The Twelfth All-Union Mendeleev Conference [in Russian], Baku (1981), Part 1, p. 405.
44. V. V. Yakshin, E. A. Filippov, V. M. Abashkin, et al., in: Abstracts of Papers. The Sixth All-Union Conference on Solvent Extraction Chemistry [in Russian], Keremovo (1981), Part 2, p. 183.
45. V. V. Yakshin, E. A. Filippov, V. A. Belov, et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 241, No. 1, 156-162 (1978).

TABLE 13. Concentration Constants for the Extraction of the Actinides in Different Oxidation States by Solutions of Crown Ethers in Dichloroethane

No.	Extractant	Structural	$Pu^{(IV)}$	$Pu^{(VI)}$	$Np^{(IV)}$	$Np^{(V)}$	$Np^{(VI)}$
1	15-crown-5		3.54	0.034	1.44	0.0016	0.40
2	Dibenzo-18-crown-6		0.71	0.012	0.32	0.0069	0.034
3	Dicyclohexyl-18-crown-6		2220	4.36	170	0.058	3.33
4	18-crown-6		1.85	0.030	3.15	0.0047	0.13
5	Dibenzo-24-crown-8		0.88	0.068	0.32	0.0107	0.094
6	Dicyclohexyl-24-crown-8		2230	6.18	186	0.044	3.5

Note. Pu(III) is scarcely extracted at all by all the crown ethers.

## [29] アクチニド抽出のための新しい抽出剤の選定の研究

A. M. Rosen, A. S. Nikifrov, Z. I. Nikolotova, and N. A. Kartesheva,  
*Atomnaya Energiya*, 59, No.6, 413 (1985)

要旨, 結論なし。

本文中のクラウンエーテルに関する部分の全訳

## 多座配位抽出剤(クラウンエーテル)による抽出

立体特異性を持つ巨大環式抽出剤の使用は, 選択性の問題を解決する助けになる。というのは, この問題が解決された例が, 現実に存在している(例えば, ヘムは鉄のみを移送する)からである。最近まで, クラウンエーテルの抽出特性は, 主としてアルカリ及びアルカリ土類金属について, 研究されてきた。これらの抽出剤の優れた選択性が注目された。例えば, 18-クラウン-6タイプのクラウンエーテル(最初の数字はサイクル内の原子の数を, また第2の数字は酸素原子の数を示している)は, カリウムとストロンチウムを選択的に抽出する; 15-クラウン-5は, ナトリウムを選択的に抽出する; 12-クラウン-4は, リチウムを選択的に抽出する。(38) これらの結果は, イオンサイズと巨大サイクル内の空孔の大きさの構造的な対応によって説明することができる。

アクチニドの抽出は, 最初にB. N. Laskorinら(39)によって研究された。4価のアクチニドはジソルベートを生成し, 強く抽出されるが, 一方6価のアクチニドはモノソルベートを生成し, 弱く抽出されることが明らかにされ, 抽出定数の値が報告されている。我々の研究(21)において, 硝酸並びに硝酸トリウム, 硝酸ウラニル及び硝酸プルトニウムの分配データを数種のエーテル, 主としてジベンゾ-18-クラウン-6, 18-クラウン-6, 及びジシクロヘキシル-18-クラウン-6による抽出で報告している。(図9) 化学的性質について検討され, 抽出平衡の定量的な特性が明らかにされた。TOPOのような強力な抽出剤の使用で見られる抽出を超える, 非常に強い硝酸の抽出は, 予期しないものであった。(図10) 抽出のメカニズムは完全には明らかではない。(21)において我々は, 空孔内における $H_3O^+$ グループの, 弱いチェーンタイプの多量体の生成と,  $NO_3^-$ 及び $H_3O^+$ 又は $HNO_3$ グループの, 交互の垂直方向の多量体生成による錯体( $HNO_3$ ) $\cdot$  $H_2O$  $\cdot$  $nL$ の生成を提案した。しかしながら, NMRの研究によれば, クラウンエーテルの各酸素原子に対する, 2つの水分子の配位は確かめられなかった。トリウムの抽出等温線は, 通常の抽出等温線と全く同じではなかった。(図11) しかしながら, 観察されたプルトニウムの分配比の酸濃度依存性(図12の最大値を持ったカーブ)は, 中性化合物の抽出に特異的なものであった。(35): 最初, 酸は塩析剤として作用するが, その後はリガンドと結合する競争者として作用する。

既に確立された(中性有機化合物に対する)置換基の電気陰性度及びエーテルの塩基度による, 抽出力の依存性も観測された。電子供与体のジベンゾ置換体が導入され

ると、抽出力は低下する。(ジベンゾ-18-クラウン-6) (図10--12参照) 塩基度との相関関係はほぼ直線である(図13)とはいえ、直線性からのずれは“好ましい”構造のために可能である。このことは、空間的ファクターとかなりの大きさの電子的ファクターの両方が、クラウンエーテルの抽出において役割を果たしており、これは受容体-供与体の相互作用の大きな寄与によって、説明することができる。我々はアルカリおよびアルカリ土類元素は、クラウンエーテルと、主として静電的に相互作用を及ぼすことを思い出す。一方、アクチニドは、はっきりとした受容体の性質を示し、それによってこの相互作用の役割を強め、構造的適合性の役割を弱める。

我々は今、アクチニドの抽出及び分離について、クラウンエーテルの応用の問題点を研究しなければならない。プルトニウムの強い抽出性と、ウランの弱い抽出性から、これらの元素の分離に、クラウンエーテルの使用が原理的に可能である。しかしながら、これは殆ど望まれない。なぜならば、アミン塩が—比較にならないほど安価で、より手に入れやすい抽出剤で—より弱いが類似の性質を持っているためである。

あいにく、18-クラウン-6タイプのクラウンエーテルは、3価のアクチニドとランタニドの分離の両方に用いることができない—これらの抽出剤の塩基度と抽出力が十分でない。例えば、塩析剤[2mol/l  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ]を含む系において、0.5mol/lのDTsG-18-クラウン-6のジクロロエタン溶液による、アメリカニウムの抽出において、わずか0.05の分配比を得たにすぎない。

フォスフォリルグループ $\text{P}=\text{O}$ を持つジベンゾ-18-クラウン-6タイプのエステルの抽出力についても調べた。結果は非常に低い抽出力を得た(ほぼ対応するフォスフォネートと同じレベル)、すなわち、組合せ( $\text{P}=\text{O}$ とクラウン-エステル)配位は生じなかった。

空間的特性と塩基度が、3価のアクチニドとランタニドの抽出と精巧な分離に適合させる多環式抽出剤が望まれている。

このように、アクチニド抽出のための新しい抽出剤の、研究と選択についてはっきりとした進歩を遂げた。しかしながら、実際の応用について、一連の単座及び2座配位化合物を推薦することができるとはいえ、3価のアクチニドの抽出と分離のための、多環式抽出剤について一層の研究開発が必要である。

21. A. M. Rozen, Z. I. Nikolotova, N. A. Kartasheva, et al., "Extraction of actinides and nitric acid by crown esters," Dokl. Akad. Nauk SSSR, 263, No. 5, 1165-1169 (1982).
35. A. M. Rozen, "Thermodynamics of extraction equilibria of uranyl nitrate," At. Energ., 2, No. 5, 445-458 (1957); in: Extraction [in Russian], No. 1, Atomizdat, Moscow pp. 6-87.
38. A. V. Bogatskii, N. G. Luk'yanenko, V. A. Shapkin, et al., "Extraction of picrates of alkali and alkaline-earth metals with macrocyclic esters," Zh. Org. Khim., 16, No. 10, 2057-2059 (1980).
39. V. V. Yakshin, E. A. Filippov, V. A. Belov, et al., "Coronas in extraction of uranium and actinides from nitrate solutions," Dokl. Akad. Nauk SSSR, 241, No. 1, 159-162 (1978).

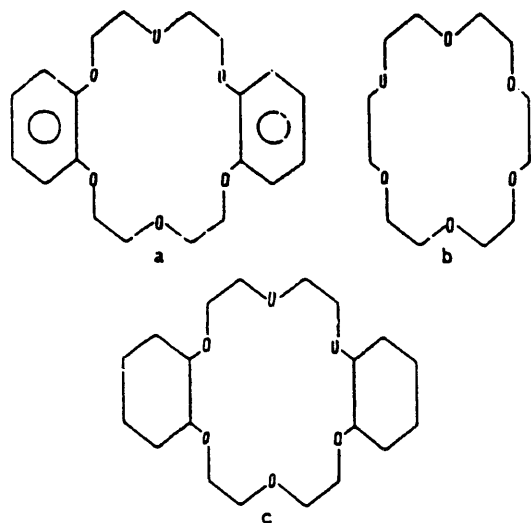


Fig 9

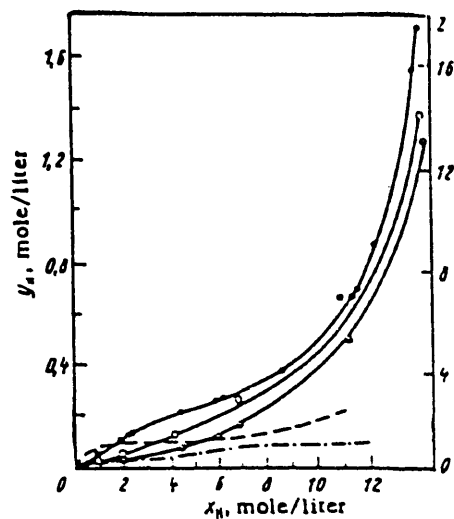


Fig. 10

Fig. 9. Structure of dibenzo-18-crown-6 (a), 18-crown-6 (b), and dicyclohexyl-18-crown-6 (c).

Fig. 10. Extraction isotherms for HNO<sub>3</sub> extracted by 0.1 mole/liter solutions of crown esters in dichloroethane: ●) dicyclohexyl-18-crown-6, ○) 18-crown-6; ◻) dibenzo-18-crown-6; ---) TOFO, - · -) TBP;  $z = [\text{HNO}_3]_{\text{org}} / [\text{L}]_{\text{start}}$ ;  $x_H = [\text{HNO}_3]_{\text{water}}$ ;  $y_H = [\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ .

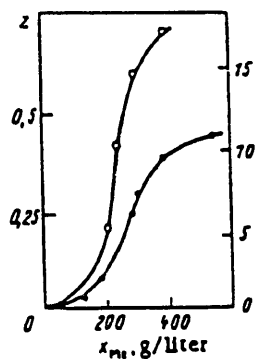


Fig. 11

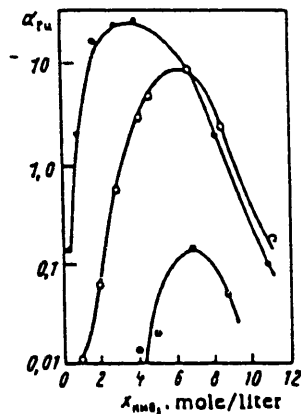


Fig. 12

Fig. 11. Extraction isotherms for Th(●) and U (○) extracted by dicyclohexyl-18-crown-6:  $y_{\text{Me}} = [\text{Me}]_{\text{org}}$ .

Fig. 12. Dependence of the distribution factors of Pu (IV) on the HNO<sub>3</sub> concentration of 0.1 mole/liter during extraction by solutions of crown esters in dichloroethane: ●) dicyclohexyl-18-crown-6; ○) 18-crown-6; ◻) dibenzo-18-crown-6.



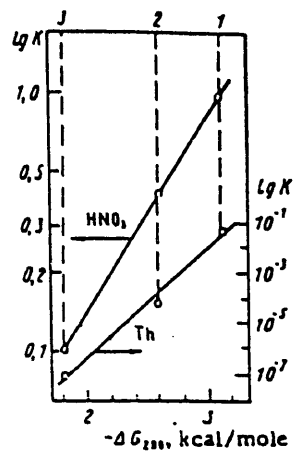


Fig. 13. Dependence of the extraction constants of  $\text{HNO}_3$  and Th on the alkalinity of the crown esters: 1) dicyclohexyl-18-crown-6; 2) 18-crown-6; 3) dibenzo-18-crown-6;  $\Delta G_{2,98}$ ) Gibbs energy of interaction of the extractant with phenol [40].

## [30] 湿式冶金における抽出プロセス

B. N. Laskorin, D. I. Skorovarov, and V. V. Yakshin, ISEC モスクワ会議 7  
P45 (1988)

要旨, 結論なし

クラウンエーテルの記述について全訳

現在, 選択性のある抽出剤の製造における, 主要な動向は, 構造の中に立体特異性を持った, キレートグループを導入することに置かれている。そこでは, 強い分子間水素結合の形成によって, 特定のプロトン性を持ったものと安定な分子間キレートサイクルを生成する。2-オキシフェン, 2-オキシフェノキシムおよび8-オキシキノリンの誘導体は, このような抽出剤として, 非鉄金属及び希土類金属の湿式冶金に広く用いられている。新しい選択的抽出剤の中で, 生物無機系に属し, 配位化学において殆ど知られていないコンセプトによって, 金属イオンと反応する多員環化合物に注目すべきである。これは, イオンが多員環の内部空孔の中に入って, リガンドとイオン金属との間の相互作用が最大になったときに, “ゲスト-ホスト”型に配列する包接化合物の生成に関するものである。この原理により, 多くのビタミン, 抗生物質, 酵素及び他の生物多量体が生成されている。このようなシステムの最も簡単なモデルは, 多員環式生物学的システムの高い選択特性を持つ, クラウンエーテルとクリプタンドである。

クラウンエーテルとクリプタンドの抽出力の研究は, これらは立体特異性試薬であり, イオン半径の異なる化学的類似体の分離ができることを示している。18-クラウン-6の誘導体を用いるアルカリ及びアルカリ土類元素, 鉛, 水銀, 金, 銀, プルトニウム及びネプツニウムの回収及び精製プロセスが開発されている。

湿式製錬において, 相乗効果を持った抽出剤混合物, 又は分子間相乗特性を持った多座配位抽出剤の使用により, 広い展望が開かれた。2種類, 3種類及び更に複雑な抽出混合物のいずれかが, ウランの湿式製錬における, 圧倒的多数の抽出プロセスにおいて用いられている。

非鉄金属元素, 希土類金属元素及び放射性元素の回収と分離に, 有効で選択性のある抽出剤の製造は, 最も重要な金属の抽出生産の実現を可能にした。硝酸, 硫酸及び燐酸溶液からのウラン回収の抽出技術, 硝酸溶液系からのプルトニウムとネプツニウムの濃縮と精製の抽出技術, 希土類及び超プルトニウム元素の分離技術, アルカリ性溶液からのリチウム, ルビジウム及びセシウムの回収プロセス, 硫酸溶液からの, レニウム及びインジウムの回収プロセス, ジルコニウムとハフニウム, ニオブとタンタル, ウランとモリブデン, 白金金属, 銅, ニッケルとコバルト, 金, 銀及びタングステンの分離の抽出プロセス及びいくつかの他のプロセスが, ソ連邦において開発されている。

我々の見解によれば、2,000年までの湿式製錬における、抽出プロセスの更なる改良の主要な方向は、次のようなプロセス：溶解及び浸出抽出、脱着抽出、抽出膜、液化ガス抽出、ガス-空気相からの抽出、完全に閉じた廃棄物でない技術プロセスの開発であろう。そのためには新しい装置の製造が必要であり、本質的に、抽出技術の応用分野を拡大するであろう。

## [31] 金属イオンのサイズ選択性抽出：一般原理

V. V. Yakshin, ISEC モスクワ会議 2-2 P260 (1988)

多員環ポリエーテル又はクラウンエーテルは、金属イオン半径が、多員環のサイズに対応する金属イオンと、安定な抽出錯体を生成する。(構造対応原理(SCP))

このレビューは、金属塩を水溶液から、機能解析を行った異なった空間構造及び電子構造を持ったクラウンエーテルの有機溶液中に抽出する場合の、サイズ選択性抽出工程を説明するための、SCPの適用に関するものである。X線解析のデータによれば、クラウンエーテルは、研究の主要目的とした $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $H_3O^+$ と同様に、アルカリ及びアルカリ土類金属(AMとAEM)と、“ゲスト-ホスト”型の配列で、包接化合物を生成する。クラウンエーテルの抽出能力の尺度として、抽出定数の値(K)又は硝酸溶液から、0.1Mクラウンエーテルのクロロフォルム溶液への、金属硝酸塩(濃度1g/l)の $25 \pm 0.1^\circ C$ における、分配係数(D)を選んだ。

多員環のサイズと、その中の酸素原子の数が、12-クラウン-4の誘導体の中の4から、24-クラウン-8の誘導体の中の8への増加は、Dの選択的増加を示す結果が確立され、いくつかの元素について次のシリーズを得た：

12-クラウン-4	$Li^+ \approx Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Rb^+ \approx Cs^+ > Mg^{2+} \quad Sr^{2+} \quad Ba^{2+}$
15-クラウン-5	$K^+ \approx Ca^{2+} > Na^+ > Rb^+ \approx Cs^+ > Li^+ \approx Mg^{2+} \quad Sr^{2+} \quad Ba^{2+}$
18-クラウン-6	$Sr^{2+} > Ba^{2+} > K^+ > Ca^{2+} \approx Cs^+ \approx Rb^+ > Na^+ > Li^+ \approx Mg^{2+}$
21-クラウン-7	$Rb^+ > K^+ > Cs^+ > Na^+ > Sr^{2+}$
24-クラウン-8	$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Na^+ > Li^+$

またこれらのシリーズは、絶対的なものではなく、元素の抽出オーダーは、主として水溶液の酸-塩組成、アニオンのタイプ、多員環の置換基及びプロセスの温度によって変化することがわかった。(1--3)

しかしながら、AMとAEMの抽出の選択性は、多員環のサイズの増大とともに、より大きいカチオンの方に移動し、SCPに従うと結論することができる。しかしながら次の事実を考慮しなければならない。それは、遊離した“錯体化していない”クラウンエーテルの内部空孔のサイズは、錯体を生成した多員環のサイズと基本的に異なっており、それ故、多員環構造の変動性が、安定錯体化合物の生成における、決定的因子になるということである。(4, 5)

表1に、クラウンエーテルDC18C6とDB18C6による、イオン半径(r)と実際の電荷の異なる40種の金属の、抽出データを示した。1価のイオンに関して、Kは、(K)イオンと水中のクラウンエーテルとの錯化定数の、一次関数で示されることがわかった：

$$\text{DC18C6} \quad \bar{K}=0.182-2.0 \quad (1)$$

$$\text{DB18C6} \quad \bar{K}=0.0273-0.01 \quad (2)$$

$$\bar{K}_{\text{DC18C6}}=6.27\bar{K}_{\text{DB18C6}}+2.6 \quad (3)$$

このことは、通常の場合、錯体生成の安定度が、多員環化合物の抽出力を決定することを意味している。報告されたデータの比較によれば、SCPは、異なった電荷を持ったイオンの反応度を、説明するのに適していないことを示している。(6) この示唆は、(表1)の一連の例によって確かめられるが、我々はそれは説明の一つに過ぎないと考えている。同じような半径(0.90--0.99Å)でも、電荷の異なるイオン： $\text{Na}^+$   $\bar{K}=3.0$ 、 $\text{Ca}^{2+}$   $\bar{K}=0.75$ 、 $\text{Y}^{3+}$   $\bar{K}<10^{-2}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$   $\bar{K}=2223$ に対して、 $\bar{K}$ の値は、5オーダー以上の範囲で変化する。

1価のイオンのイオン半径と $K$ を比較すると、 $\text{Ti}^+$ 及び $\text{K}^+$ と最も安定な錯体を生成するので、18-クラウン-6の誘導体に対する最適イオンサイズは、2.88--2.66Åの範囲にあると結論することができる。2価のイオンに対しては、最大抽出は2.20--2.42Åの直径を持った $\text{Pb}^{2+}$ と $\text{Hg}^{2+}$ に対して、3価のイオンに対しては、最大抽出は2.00--2.30の直径をもった、 $\text{Pu}^{3+}$ と $\text{La}^{3+}$ に対して、 $\text{Pu}^{4+}$ と $\text{Np}^{4+}$ に対しては、この値は1.80--1.84Åに等しい。このことは、イオンの電荷の増加につれて、抽出剤として、サイズの減少する多員環型抽出剤(15-クラウン-5、12-クラウン-4)を用いなければならないことを意味するものではない。なぜならば、距離とイオン溶媒和のエネルギーに依存する、これらの多員環の圧縮のエネルギー変化が、ここでは異なっており、その結果生ずる錯体の安定度を決める効果は、よりサイズの大きい18-クラウン-6の場合より、多分より低いものであろう。同様の推論によって、機能解析したクラウンエーテルによる抽出において、同じサイズの多員環置換体を導入した、18-クラウン-6の誘導体はその硬度の変化を生じ、一連の異常が認められる。この示唆は、種々の18-クラウン-6の誘導体によるAMとAEMの抽出の例によって確かめることができる。(表2)

一定サイズの多員環において、芳香族及びシクロ脂肪族置換によって、 $K$ の値は、AMについては2オーダー、AEMについては4オーダー、鉛については5オーダー以上増大する。

多員環の原子数が一定の場合、次のシリーズ： $\text{DB18C6}<\text{DB20C6}<\text{DB22C6}$ 及び $\text{DC18C6}<\text{DC20C6}<\text{DC22C6}$ で、それらのサイズが大きくなると、AMとAEMの抽出において、全ての元素の $D$ の値の減少、 $K$ と $\text{Sr}$ の選択性の低下、分離係数 $\beta$ の低下が、特に $\text{K}/\text{Na}$ 及び $\text{Sr}/\text{Ca}$ のペアについて認められる。(表3)

このことは、研究したクラウンエーテルのシリーズにおける、有効内部空孔サイズの減少は、多員環のトータルサイズより、選択性の変化を生ずることを考慮しなければな

らないことを意味している。

かくして、更に付加的な置換基を導入することによる多員環の機能分析した誘導体の生成は、抽出の選択性を向上させることができる。これは、類似した化学的性質を持つ元素の分離のための、サイズ選択性の抽出剤の研究の、最も重要な方向となるであろう。この研究のフレームワークの中で、50以上の芳香族、脂肪族及びシクロ脂肪族の部分を分子の中に持った、異なった環式及び非環式ポリエーテルについて研究した。クラウンエーテルの、フェニル及びシクロヘキシルリングへの付加的置換基の導入は、正常な構造の置換体を用いた場合に、その抽出力を大幅に増大させる、アルキル、 $\alpha$ -オキシアルキル及びアシル基についての構造的な概観を得ることができる。

陽イオンの分配は、エチルからドデシルのシリーズで、炭化水素基の長さに依存し、アミル基で最大に達し、クラウンエーテル分子の中のこのようなラジカルの数に依存する。

#### REFERENCES[31]

1. Yakshin V.V. et al; Dokl. AN SSSR. 241, 159 (1978).
2. Yakshin V.V., Abashkin V.M., Laskorin B.N; Dokl. AN SSSR. 252, 373 (1980).
3. Abashkin V.M., Yakshin V.V., Laskorin B.N; Dokl. AN SSSR. 273, 906 (1983).
4. Simonov Y.A. et al; Dokl. AN SSSR. 285 892 (1985).
5. Krasnova N.F. et al; Dokl. AN SSSR. 287 348 (1985).
6. Yakshin V.V., Laskorin B.N; Dokl. AN SSSR. 274, 868 (1984).

Table 1. The maximum extraction constant values ( $\bar{K}$ ) of nitrates of metals from the nitric acid solutions by DB18C6 and DC18C6 solutions in chloroform

ION	Radius $r, \text{\AA}$	Extraction constant values. $\bar{K}$	
		DB18C6	DC18C6
Li <sup>+</sup>	0,60	0,095	0,015
Na <sup>+</sup>	0,96	0,20	3,0
K <sup>+</sup>	1,33	1,35	22,5
Rb <sup>+</sup>	1,48	0,28	3,75
Cs <sup>+</sup>	1,69	0,06	1,2
Ag <sup>+</sup>	1,26	10 <sup>-2</sup>	31,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,42	0,11	2,4
Tl <sup>+</sup>	1,44	8,0	51
H <sub>3</sub> O	-	0,026	0,56
Mg <sup>2+</sup>	0,65	<10 <sup>-3</sup>	0,45
Ca <sup>2+</sup>	0,99	<10 <sup>-3</sup>	0,75
Sr <sup>2+</sup>	1,13	<10 <sup>-3</sup>	72
Ba <sup>2+</sup>	1,35	<10 <sup>-3</sup>	27
Zn <sup>2+</sup>	0,74	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>
Cd <sup>2+</sup>	0,97	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>
Hg <sup>2+</sup>	1,10	<10 <sup>-3</sup>	300
Pb <sup>2+</sup>	1,21	6,0	9600
Cu <sup>2+</sup>	0,92	<10 <sup>-3</sup>	0,33
Fe <sup>2+</sup>	0,75	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>
Mn <sup>2+</sup>	0,80	<10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-3</sup>
Co <sup>2+</sup>	0,72	<10 <sup>-3</sup>	0,015
Sr <sup>3+</sup>	0,81	<10 <sup>-3</sup>	0,08
Y <sup>3+</sup>	0,93	<10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>
La <sup>3+</sup>	1,15	<10 <sup>-3</sup>	0,6
Ac <sup>3+</sup>	1,11	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	0,50	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
Ca <sup>3+</sup>	0,62	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
In <sup>3+</sup>	0,81	10	-
Bi <sup>3+</sup>	-	-	0,15
Fe <sup>3+</sup>	0,53	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
Eu <sup>3+</sup>	0,98	<10 <sup>-4</sup>	3,6 · 10 <sup>-4</sup>
Cm <sup>3+</sup>	0,99	<10 <sup>-4</sup>	1,3 · 10 <sup>-3</sup>
Am <sup>3+</sup>	1,00	<10 <sup>-4</sup>	6,3 · 10 <sup>-4</sup>
Pu <sup>3+</sup>	0,92	<10 <sup>-5</sup>	4,8
Np <sup>4+</sup>		0,075	170
Pu <sup>4+</sup>		0,17	2223
UO <sup>2+</sup>		0,062	0,72
PuO <sup>2+</sup>		0,012	4,3
NpO <sup>2+</sup>		0,016	3,3
NpO <sup>3+</sup>		3,3 · 10 <sup>-3</sup>	0,06

Table 2

Extraction constant values ( $\tilde{K}$ ) of nitrates of AM and AEM and lead from 0,1 M solutions of the nitric acid into 0,1 M solutions 18-crown-6(18C6), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), benzocyclohexyl 18-crown-6 (BC18C6) and dicyclohexyl 18-crown-6 (DC18C6) in chloroform at  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Crown-ether	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
18C6	$<10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,18	0,060	0,030	-	-	-
DB18C6	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,23	0,049	0,062	0,01	0,01	0,016
BC18C6	0,018	0,020	0,95	0,019	0,092	10,6	8,2	49,6
DC18C6	0,030	0,72	14,6	3,1	0,72	270	131	4232

Table 3

Distribution coefficients (D) of nitrates of AM and AEM at extraction from 1,0M solutions of nitric acid into 0,025M solutions of crown-ethers in chloroform at  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Crown-ether	Distribution coefficients, D						Separation factor, $\beta$	
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	K/Na	Sr/Ca
DB18C6	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	11	0.04
DB20C6	-	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	0.9	0.66
DB22C6	-	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.9	0.01
DC18C6	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$12.5 \cdot 10^{-3}$	0.23	$6.0 \cdot 10^{-3}$	4.3	2.1	18	7150
DC20C6	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	0.6	0.07
DC22C6	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$5.75 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	1.4	0.13



## [32] 抽出剤の抽出力といくつかの物理化学的性質の予想と制御

A. M. Rosen, ISEC モスクワ会議 1-1 P62 (1988)

要旨、結論なし

本文中クラウンエーテルの記述部分の全訳

## 多座配位抽出剤—クラウンエーテル

クラウンエーテルは、その立体特異性抽出で知られている。しかしながらその特性は、本来、相互作用が主として静電的な場合に、アルカリ及びアルカリ土類金属の抽出で顕著である。(もつとも、いつもサイクルのフレキシビリティによるわけではない) 酸及び金属塩-強い電子受容体の抽出においては、電子ファクター、電子受容体-電子供与体相互作用が、重要な役割を果たす。図8のデータ(15)から、規則性は満足されており、水和-溶媒和メカニズムの特性、すなわち1975年に認められ、説明された(Pu)の最大値を持った曲線は、酸の塩析効果と置換効果の組合せによると結論することができる。次の式(1)--(6)は満足されており、

$$\Delta G_{ex} = \Delta G_{solv} - \Delta G_{hydr} ; \Delta H_{ex} = \Delta H_{solv} - \Delta H_{hydr} \quad (1)$$

$$\lg K = A - B\Sigma X - p\Sigma l \quad (2)$$

$$\lg K/K_0 = -B\Sigma(X - X_0) - p\Sigma(l - l_0) = \rho \Sigma\sigma + \delta\Sigma E_s \quad (3)$$

$$\lg K = A - B\Sigma X_{corr} - p\Sigma l = A - B\Sigma X + B'\Sigma\sigma_r - p\Sigma l \quad (4)$$

$$\lg K/K_0 = B\Sigma(X - X_0) + B'\Sigma(\sigma_r - \sigma_{r,0}) - p\Sigma(l - l_0) = \rho \Sigma\sigma$$

$$\lg K = a + bPA = a' + b'E_H \quad (5)$$

$$\lg K = a'' + b''pK \quad (6)$$

従ってクラウンエーテルの抽出力は、置換基を入れ替えることにより制御できる。

15. Rosen A.M ; DAN SSSR. 263, 1165 (1982).

Data on ketone-amide-urea

	$R_2CO$	$NR'_2C(O)R$	$(NR'_2)_2CO$
Distribution coefficient, $\alpha \cdot 10^5$	37	88500	61900
$\nu_{CO}, cm^{-1}$	1730	1640	1642
Donor number ( $\Delta H$ with $SbCl_5$ )	17,0	27,8	29,6
$\Delta\nu(OH)/phenol/cm^{-1}$	224	343	340
$q_0$	-0.29	-0.36	-0.37
PA, kcal/mole	-189,0	-205,2	-210,3
$E_{1s}(O), eV$	538,0	536,78	536,70

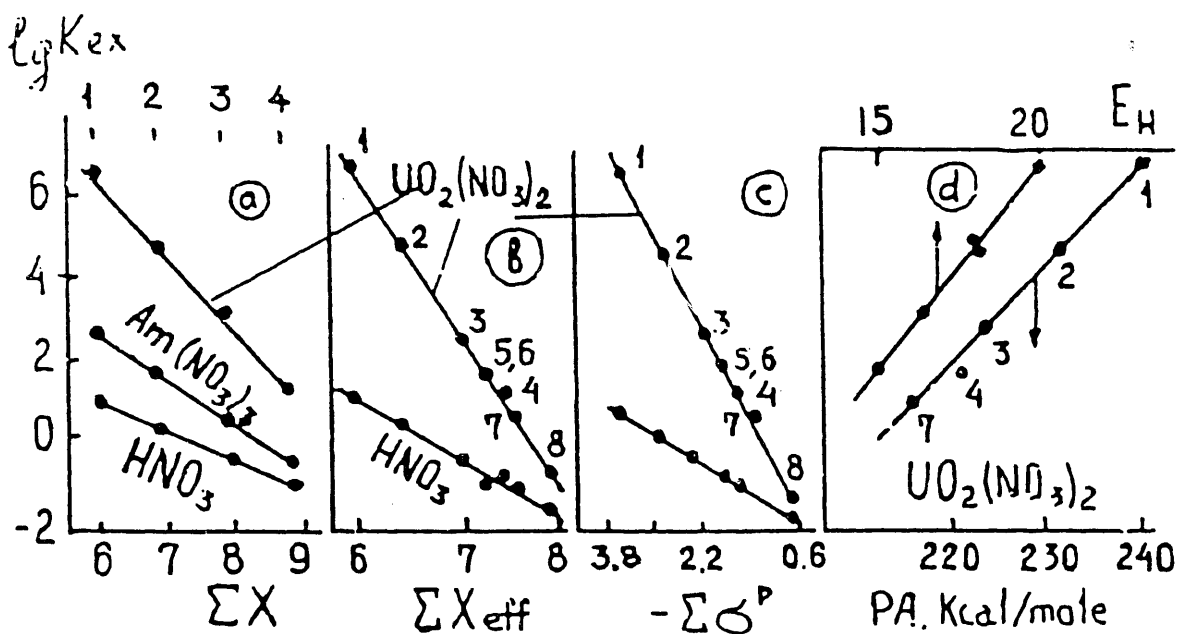


Fig.1. Effect of the structure on  $K_{ex}$

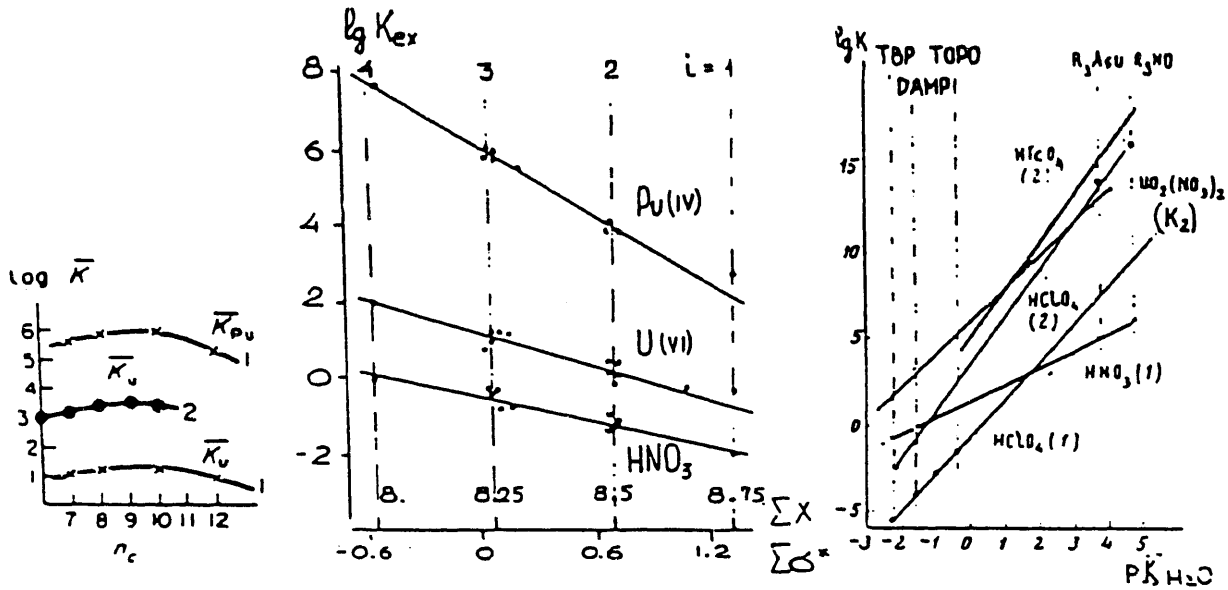


Fig.2. Effect of  $n_c$  1-amines, 2-phosphonates

Fig.3. Amine salt EA vs EX of cation  $R_1H_{4-1}N^+$

Fig.4. EA vs basicity

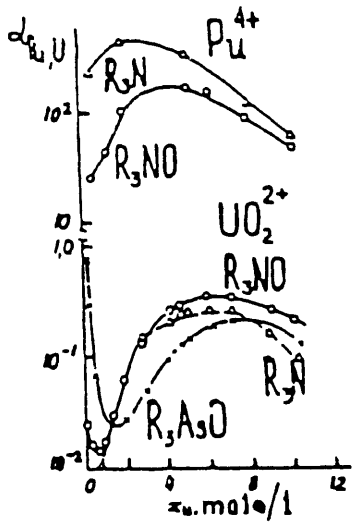


Fig.5.  $R_3NO$  and  $R_3AsO$  extraction

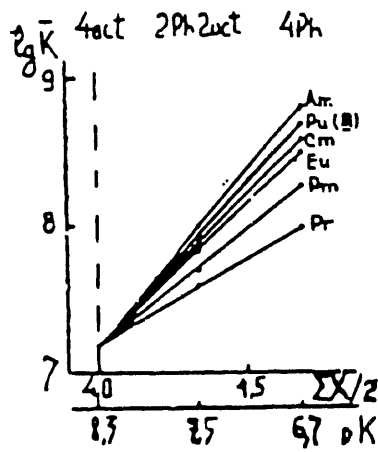


Fig.6. EA vs EN (AASI)

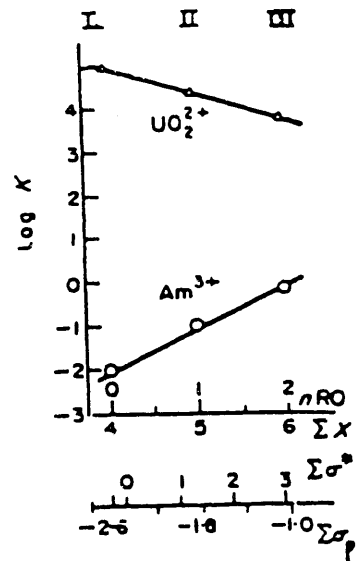


Fig.7. EA of UPA

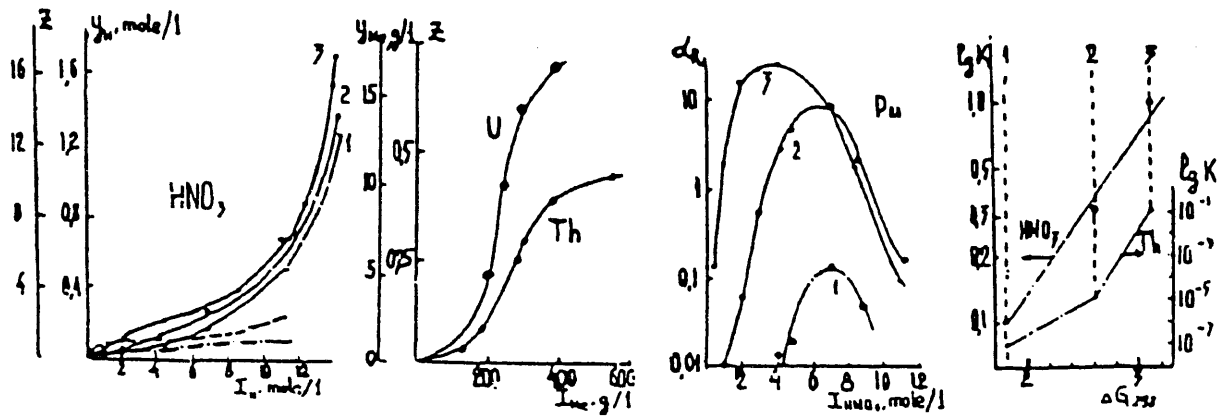


Fig. 8. Crown ether R<sub>2</sub>-18-C<sub>6</sub> extraction (0.1 mole/l in DCE). R: 1-Ph, 2 - without, 3 - cyclohexyl; Z=y/LZ

$$\Delta G_{ex} = \Delta G_{solv} - \Delta G_{hydr} ; \Delta H_{ex} = \Delta H_{solv} - \Delta H_{hydr} \quad (1)$$

$$\lg K = A - B \sum X - p \sum 1, \quad (2)$$

$$\lg K/K_0 = -B \sum (X - X_0) - p \sum (1 - 1_0) = \beta^{\sigma} \sum \sigma^{\sigma} + \delta \sum E_s \quad (3)$$

$$\lg K = A - B \sum X_{eff} - p \sum 1 = A - B \sum X + B' \sum \sigma_z - p \sum 1, \quad (4)$$

$$\lg K/K_0 = B \sum (X - X_0) + B' \sum (\sigma_r - \sigma_{r0}) - p \sum (1 - 1_0) = \beta^p \sum \sigma^p,$$

$$\lg K = a + bPA = a' + b'E_H. \quad (5)$$

$$\lg K = a'' + b''pK, \quad (6)$$

[106] 酸性水 2 相系におけるアクチニド抽出剤としてのクラウンエーテル：溶液中の分配挙動と固体の結晶学的解析

Robin D. Rogers, Cary B. Bauer and Andrew H. Bond, *Journal of Alloys and Compounds*, 213/214 305 (1994)

要旨

平均分子量2,000のポリエチレングライコールと $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の添加によって、水 2 相系における $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 及び $\text{Am}^{3+}$ の分配挙動を研究した。水溶性クラウンエーテル 18-クラウン-6及び15-クラウン-5を抽出剤として用いた。クラウンエーテル濃度と、 $\text{UO}_2^{2+} > \text{Pu}^{4+} > \text{Th}^{4+} > \text{Am}^{3+}$ の順に減少する金属イオンの分配比、 $D_{\text{A,n}}$ の間に、正の相関関係が認められた。しかしながら、1以上の分配比は非常に高い濃度(1.25M)の18-クラウン-6において、 $\text{UO}_2^{2+}$ に対してのみ認められた。一般に、15-クラウン-5の分配比は全て低い。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ または $\text{HNO}_3$ として導入されたマトリックスイオンは、認められた分配比を劇的に低下させ、抽出剤依存性を同じ水準にする。

結論

われわれは、少なくともある条件において、クラウンエーテルが、水 2 相系におけるアクチニドの分配に影響を与えることを示した。しかしながら、我々は分子認識のコンセプトを、このクラウンエーテルによるアクチニド抽出に適用できることを、明確に示すことができなかった。これに反して我々の結果は、水素結合した第2スヘアクラウンエーテル錯体の生成が、認められた挙動の原因となるというアイデアを支持する結果となった。分子認識を水 2 相系へ持ち込むためには、より適当な多環式抽出剤を見つけなければならない。我々は最近、新しい水溶性のPEC-リッチ相に分配し、直接アクチニド配位錯体をより生成しやすい、よりソフトなNまたはSドナー原子を含む、クラウンエーテル類似のリガンドの開発の研究を行っている。我々はこれらの抽出剤を分子認識の規則を全て利用して、要求に合うように作ることができ、これらの抽出剤を、水 2 相系に利用する新しい抽出に適用することかができるであろう。

水 2 相系とその中における金属イオン分配の、両方の化学の全てを明らかにするためには、多くの量の仕事が残されていることは明らかである。しかしながら、この研究を行うことにより、金属イオンの分離のための、正当で費用のかからない水 2 相系の利用の可能性を、明確に示すことができる。

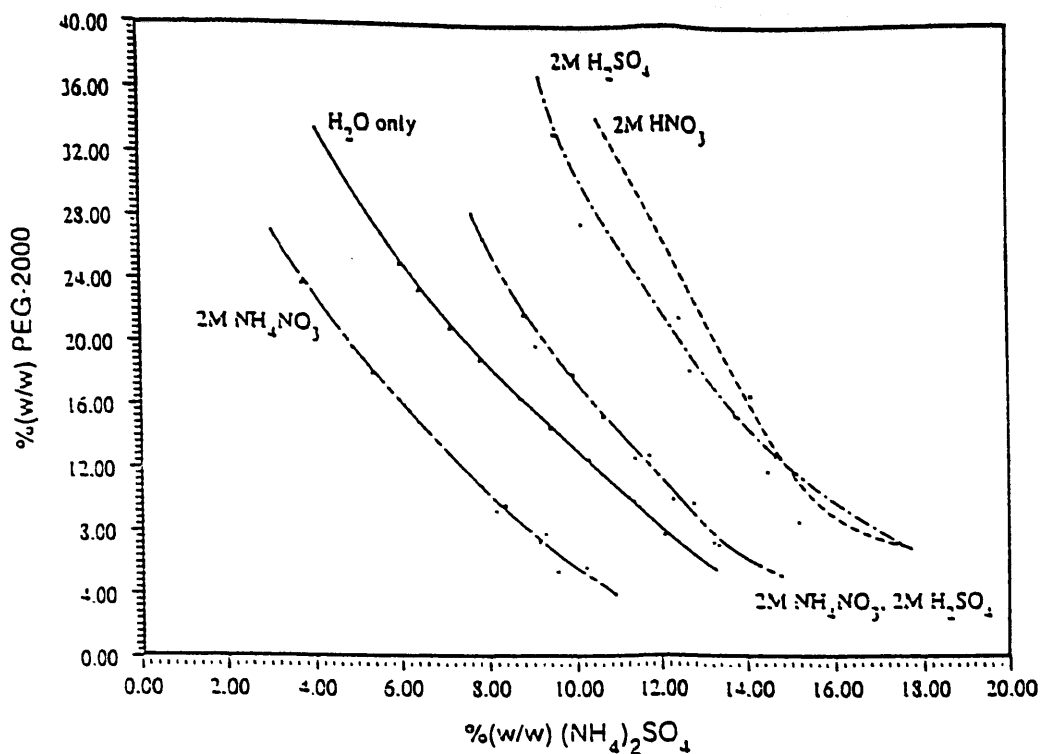


Fig. 1. Phase diagrams at 25 °C for the PEG-2000- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  system without extractant. The percentage by weight for PEG-2000 and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  refer to the total system composition (including  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{HNO}_3$ , if present). The concentrations of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{HNO}_3$  given refer to the initial concentration in the salt stock solution. To prepare each system, equal volumes of PEG-2000 stock solution and salt stock solution were mixed.

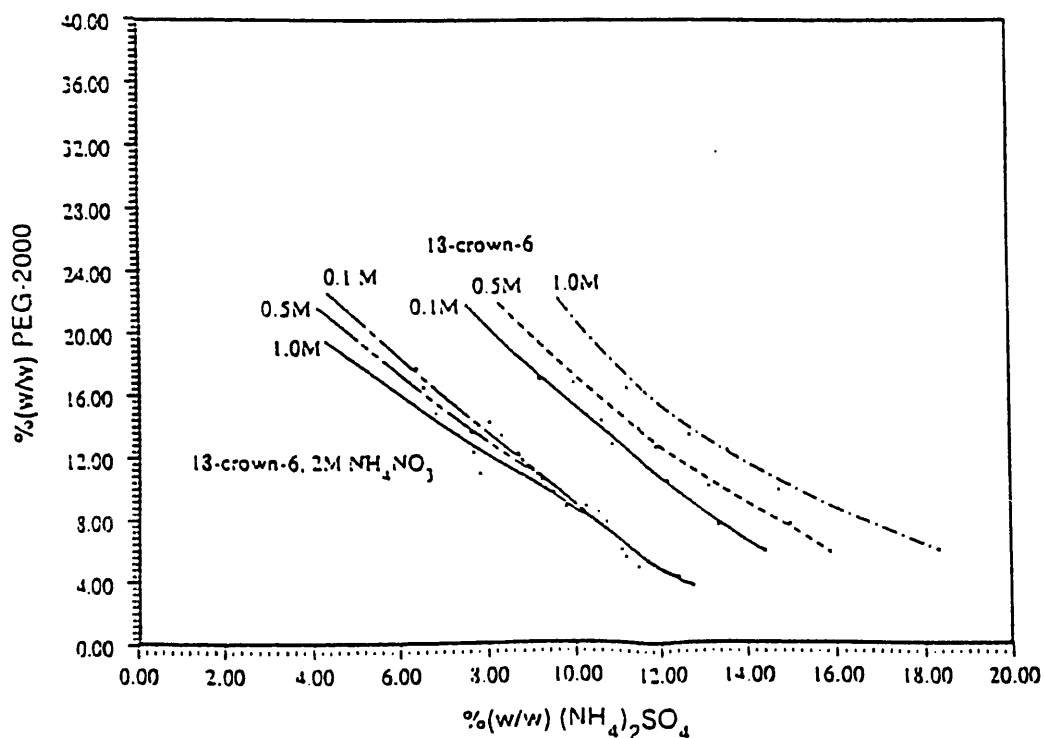


Fig. 2. Phase diagrams at 25 °C for the PEG-2000- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  systems with extractant. The concentrations of 13-crown-6 given are the initial concentrations in the PEG-2000 stock solutions.

TABLE 1. Actinide distribution ratios in the absence of extractant

PEG-2000 stock solution*	Salt stock solution*	$D_{UO_2^{2+}}$	$D_{Pu^{3+}}$	$D_{Th^{4+}}$	$D_{Am^{3+}}$
40% PEG-2000	40% $(NH_4)_2SO_4$	0.085	0.045	0.026	0.0096
40% PEG-2000	2 M $HNO_3$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	0.039	0.013	0.015	0.0083
40% PEG-2000	2 M $H_2SO_4$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	0.065	0.018	0.016	0.011
40% PEG-2000	2 M $NH_4NO_3$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	0.019	0.013	0.0068	0.0041

\* $D_{An}$  were measured in an aqueous biphasic system prepared by mixing equal volumes of PEG-2000 stock solution with salt stock solution. Percentages are by weight.

TABLE 2. Distribution ratios of 18-crown-6 and 15-crown-5

PEG-2000 stock solution*	Salt stock solution*	$D_{CE}$
0.10 M 18-crown-6 in 40% PEG-2000	40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1
1.0 M 18-crown-6 in 40% PEG-2000	40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1
1.0 M 18-crown-6 in 40% PEG-2000	2 M $HNO_3$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1
1.0 M 18-crown-6 in 40% PEG-2000	2 M $H_2SO_4$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	0.94
1.0 M 18-crown-6 in 40% PEG-2000	2 M $NH_4NO_3$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1
1.0 M 15-crown-5 in 40% PEG-2000	40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1
1.0 M 15-crown-5 in 40% PEG-2000	2 M $HNO_3$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1
1.0 M 15-crown-5 in 40% PEG-2000	2 M $H_2SO_4$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	1.0
1.0 M 15-crown-5 in 40% PEG-2000	2 M $NH_4NO_3$ in 40% $(NH_4)_2SO_4$	1.1

\* $D_{CE}$  was measured in an aqueous biphasic system prepared by mixing equal volumes of PEG-2000 stock solution with salt stock solution. Percentages are by weight.

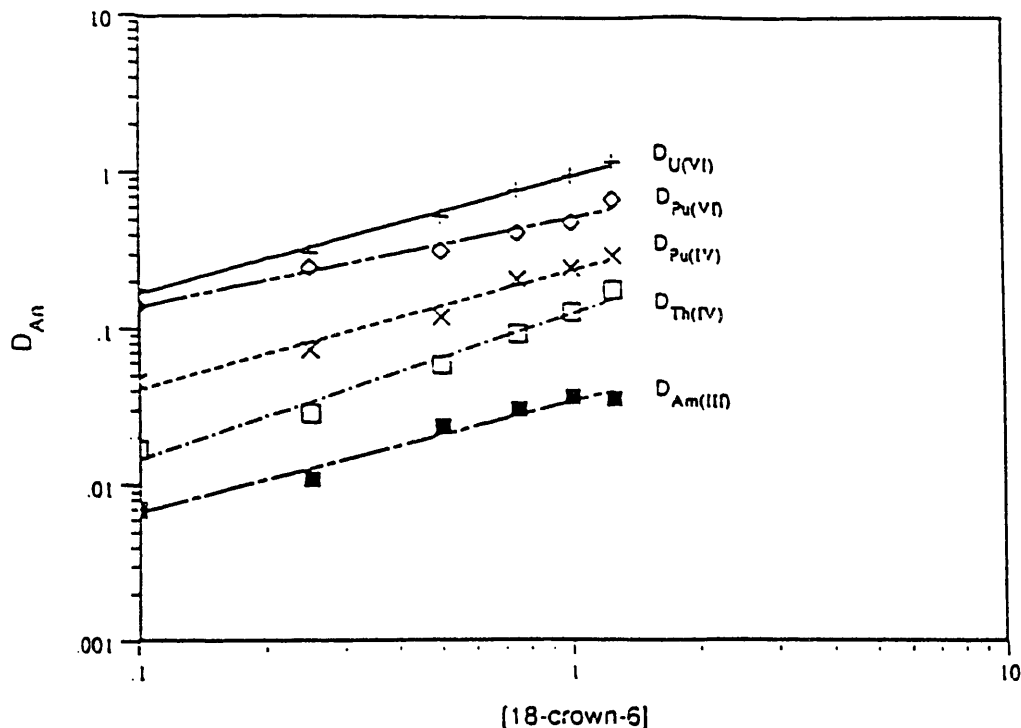


Fig. 3. Extractant dependence profile for 18-crown-6 in the 40% (by weight) PEG-2000-40% (by weight)  $(NH_4)_2SO_4$  system. The concentration of 18-crown-6 given refers to the initial concentration in the PEG-2000 stock solution prior to mixing with the salt stock solution.

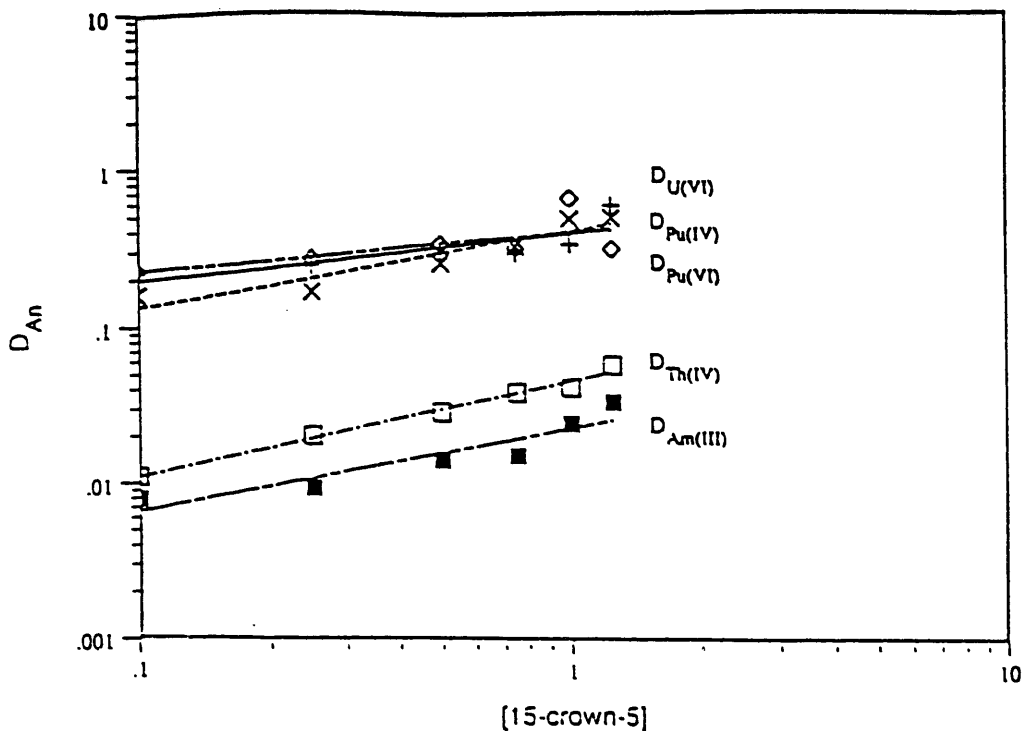


Fig. 4. Extractant dependence profile for 15-crown-5 in the 40% (by weight) PEG-2000-40% (by weight)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  system. Concentrations of 15-crown-5 are reported for the initial PEG-2000 stock solutions.

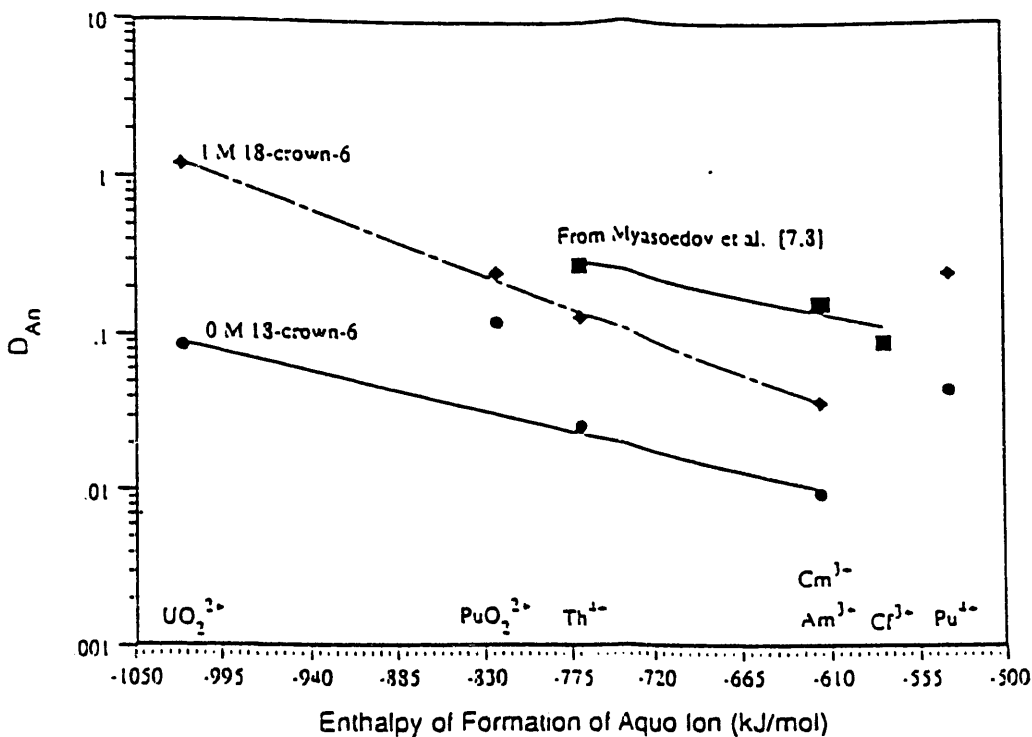


Fig. 5. Correlations between  $D_{An}$  in the 40% (by weight) PEG-2000-40% (by weight)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  system vs. the standard enthalpy of formation of the aquo ion. The four data points from Myasoedov and coworkers [7, 8] correspond to a total system composition of 15% (by weight) PEG-2000-14.4% (by weight)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



[4] Na<sup>+</sup>イオンに対する電位差滴定に及ぼす、ジベンゾ-16-クラウン-5化合物のサイドアーム変化の効果

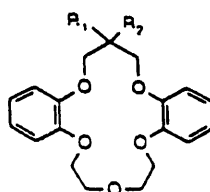
Akira Ohki, Jian-Ping Lu, and Richard A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **66**, No. 5, March 1, 651 (1994)

要旨

ジベンゾ-16-クラウン-5の3-C-ブリッジの中心カーボンの、1つ又は2つのペンダントグループの付加の、溶媒多量体膜中のLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>及びK<sup>+</sup>に対するイオンキャリアの電位差滴定レスポンスに及ぼす影響について評価した。サイドアームの変化は、アルキル、OCH<sub>3</sub>、OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H、OCH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、及びOCH<sub>2</sub>C(O)N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ユニットを含んでいる。電極のNa<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>選択性は、イオンキャリアのサイドアーム中の酸素の塩基度が高くなると増加する。酸素を含むサイドアームを持ったポリエーテルリングカーボンへの1つのアルキルグループの導入は、結合サイトの事前組織化によってNa<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>の選択性を増加する。Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>の選択性は、イオンキャリア内のサイドアームの変化に対してNa<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>の選択性の変化と全く異なった変化をする。

結論

ジベンゾ-18-クラウン-6の3つの炭素ブリッジの中央の炭素への、イオン化されないサイドアーム導入の影響は、ISE(イオン選択性電極)系におけるイオンキャリアの取り入れによって明らかにされた。Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>の選択性は、サイドアームの酸素の塩基度が増すと、また金属イオン結合サイトの事前組織化によって、アルキルグループの酸素を含むサイドアームを持った、同じリング炭素の導入によって高められる。Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>の選択性は、イオンキャリア内の構造の変化に対してNa<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>の選択性の変化と全く異なった変化を示す。このような差は、K<sup>+</sup>に対する止まり木錯体の生成によるものではなく、サイクリックポリエーテル空孔内における、Na<sup>+</sup>とLi<sup>+</sup>の錯体生成に帰することができる。



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	H	H
2	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3	H	OCH <sub>3</sub>
4	H	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
5	H	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	H	OCH <sub>2</sub> C(O)N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>
8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
9	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> C(O)N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

Figure 1. Structures of dibenzo-16-crown-5 and related lariat ether derivatives.

Table 1. Potentiometric Selectivities for Dibenzo-16-crown-5 Compounds 1-10

R <sub>2</sub>	crown or lariat ether	log K <sub>Na,K</sub> <sup>pot</sup>	log K <sub>Na,Li</sub> <sup>pot</sup>
R <sub>1</sub> = H			
H	1	-0.42 ± 0.04*	-2.46 ± 0.03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	-0.68 ± 0.02	-2.31 ± 0.05
OCH <sub>3</sub>	3	-(1.07 ± 0.03)	-3.08 ± 0.07
OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	-0.05 ± 0.04	-3.57 ± 0.04
OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	4	-0.65 ± 0.03	-3.46 ± 0.01
OCH <sub>2</sub> C(O)N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	6	-0.79 ± 0.03	-3.02 ± 0.06
R <sub>1</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			
OCH <sub>3</sub>	7	-0.34 ± 0.03	-2.99 ± 0.02
OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9	-1.49 ± 0.02	-3.73 ± 0.03
OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	8	-1.74 ± 0.03	-3.52 ± 0.05
OCH <sub>2</sub> C(O)N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10	-1.98 ± 0.02	-2.84 ± 0.01

\* Average and standard deviation from duplicate measurements of potentiometric selectivities for each of two membranes (i.e., four determinations).

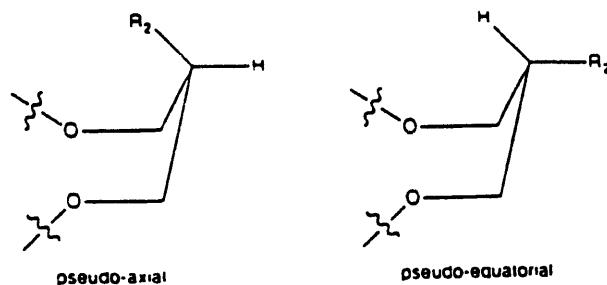


Figure 2. Side-arm orientations in dibenzo-16-crown-5.

$R_2$	$\Delta \log K_{Na,K}^{Pot}$	$\Delta \log K_{Na,K}^{Pot}$
$OCH_3$	$-0.41 \pm 0.03^b$	$+0.09 \pm 0.07$
$OCH_2CO_2C_2H_5$	$-1.04 \pm 0.04$	$+0.14 \pm 0.04$
$OCH_2CO_2H$	$-1.09 \pm 0.03$	$-0.06 \pm 0.05$
$OCH_2C(O)N(C_2H_5)_2$	$-1.19 \pm 0.03$	$+0.18 \pm 0.06$

<sup>a</sup> ( $\Delta \log K_{Na,M}^{Pot} = \log K_{Na,M}^{Pot} (R_1 = C_2H_7) - \log K_{Na,M}^{Pot} (R_1 = H)$ ). <sup>b</sup> The standard deviation is the larger of the standard deviations for the two potentiometric selectivity values being compared.

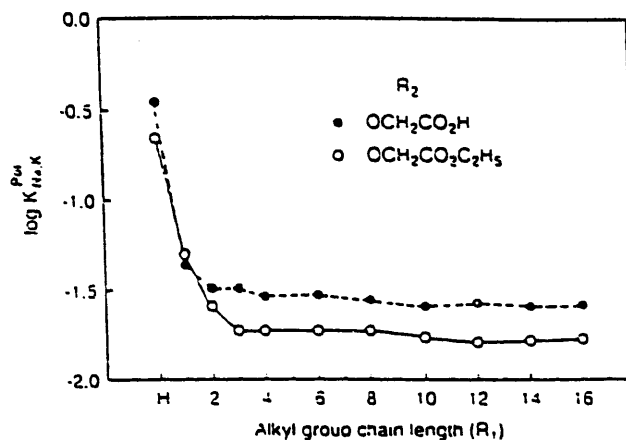


Figure 3. Effect of the geminal alkyl group length on  $Na^+/K^+$  selectivity for laurat ether carboxylic acids ( $R_1 = H$  or  $C_nH_{2n-1}$ , with  $n = 1-16$ ;  $R_2 = OCH_2CO_2H$  for the structure shown in Figure 1) and laurat ether esters ( $R_1 = H$  or  $C_nH_{2n-1}$ , with  $n = 1-16$ ;  $R_2 = OCH_2CO_2C_2H_5$ ).

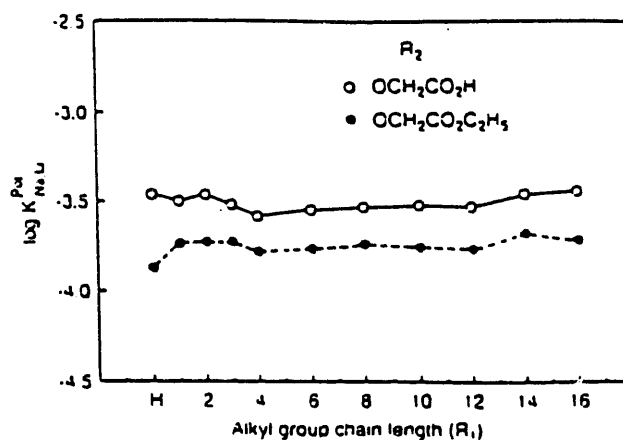


Figure 4. Effect of geminal alkyl group length on  $Na^+/Li^+$  selectivity. The laurat ether carboxylic acids and esters are the same as those given in Figure 3.

## [8] 核湿式冶金における新しい抽出剤

C. Musikas, Solvent Extraction 1990, T. Sekine(Editor) 297 (1992)

## 要旨

原子力工業の化学的分離に、非常に興味のもたれるいくつかの抽出剤の特性についてレビューした。アクチニドとランタニド、FPのプラチノイド、Ru, Rh, Pdと同様に、アルカリ及びアルカリ土類金属の抽出剤について検討した。不燃性廃棄物の発生量のより少ない抽出剤に重点を置いた。

## 結論

核分裂エネルギーの開発は、パブリックアクセプタンスに係っている。それ故核廃棄物の管理は、次第に重要性を増している。深地層貯蔵以外の解決法を提案することができる。そうするためには、特に化学的分離のいくつかのギャップを克服しなければならない。

溶媒抽出工程で発生する廃棄物の量を制限するためには、完全に焼却可能な抽出剤と希釈剤が好ましい。現在の核分裂性ウランとプルトニウムの同位体の回収を目的とする、再処理戦略の中で、TBPをN,N'-ジアルキルアמידに置き換えることによって、廃棄物の量を制限することができるが、そのためには、限られた量の研究・開発がなお必要である。1)  $\alpha$ -放射体、アクチニド、2)  $Cs^+$ と $Sr^{2+}$ のような長半減期のFPを除くことにより、地下貯蔵廃棄物の量を減らすことができる。第1の目的のためには、N,N'-テトラアルキルプロパンジアמידは優れた多反応基有機磷化合物代替抽出剤である。しかしながら、満足すべき廃棄物の種類に依存する、工学的プロセスをデザインするために、更に研究開発が必要である。HNO<sub>3</sub>溶液から $^{137}Cs^+$ と $^{90}Sr^{2+}$ を分離する溶媒抽出プロセスが提案されているが、工学的な応用の可能性は、希釈剤のタイプ(カルボライドプロセス)又は抽出剤のタイプ(クラウンエーテル)のような欠点のために限られたものと思われる。最後にある種のFP(Pd, Ru, Rh)は有用である。もし改良再処理法が提案されると、このような金属を回収するよい機会となるであろう。Ru, Pd及び、特にRhの溶媒抽出は、広く研究されていないので、大規模な利用はここで紹介したデータによって示唆したプロセス以外のプロセスが間違いなく必要となるであろう。

## 本文抄訳

5. 溶媒抽出による $^{137}Cs^+$ と $^{90}Sr^{2+}$ の分離

$^{137}Cs^+$ と $^{90}Sr^{2+}$ は照射による食品貯蔵、医学的貯蔵品の滅菌、遠隔非常用電源、熱源利用等有用な用途のために多くの核廃棄物から分離されている。しかしながら、もし閉

じた核燃料サイクルの概念が、廃棄物からのCsとSrの分離を採用し、これらの一層の利用を考え、又は核反応による消滅を考えることは、興味あるオプションである。この章では、溶媒抽出により提供される可能性について概観する。廃棄物限定の問題のために、最も興味あるプロセスは、酸性メディアに関するこれらの研究である。これらは Fig. 1B(省略)に示したアクチニド分離の後で行われる。2つの溶媒抽出プロセスが提案されている。第1の方法は Rais et al により提案された、イオンペア Fig. 6 に示した  $H^+([q-(3)-1,2B_9C_2H_{11}]_2Co)^-$  (ジカルボライド) によるもので、 $H^+$  が  $Cs^+$  又は  $Sr^{2+}$  によって置換される。このような系の希釈剤は、ニトロベンゼンでおそらく主要な欠点の1つである。水溶液へのポリオキシエチレンの添加は、 $Sr^{2+}$  の分配比を増大させる。これはSrBLのような種の抽出に帰するものである。ここでBはジカルボライドで、Lはポリオキシエチレンである。 $Cs^+$  と  $Sr^{2+}$  の抽出及び逆抽出の条件は、Table 6に示した。

クラウンエーテルは、サイズ選択性錯化剤として知られている。KinardとMc. Dowell は、アルカリ及びアルカリ土類金属-クラウンエーテル錯体の分配比は、HDEHP又はジドデシルナフタレンスルホン酸(HDDNS)のような、親油性酸性抽出剤の存在によって増大する事を示した。Shuler et al は、FP溶液を模擬した3MHNO<sub>3</sub>溶液からCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>を抽出するために、2つのクラウンエーテルを選択した。それらの分子式は、Fig. 6に示した。クラウンエーテル錯体を可溶性とするために、溶媒として68%ケロシン-27%TBP-5% HDDNを選択した。分配比をTable 6に示した。しかしながらこれら4成分系溶媒の欠点は、0.5MHNO<sub>3</sub>溶液によるCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>の逆抽出が完全でないことである。

#### 参考文献

- Kinard W. F. et al, Sep. Sci. and Technol., 15, 1013 (1980)  
 Rais J. et al, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1376, 1742 (1976)  
 Shuler R. G. et al, Solv. Ext. Ion Exch., 3, 567 (1985)

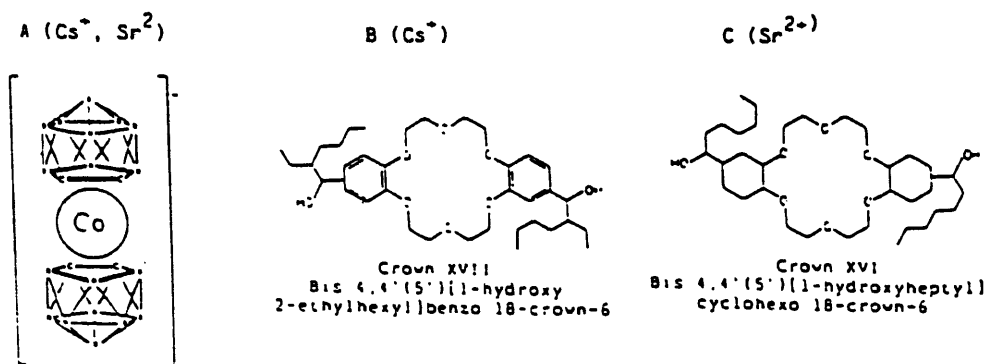


Fig. 6. Structure of the reagents used for  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  extraction from acidic solutions. A) Co dicarbollide - B) Crown XVII - C) Crown XVI

Table 6.  
Distribution ratios of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$

Solvent	Aqueous phase	D $\text{Sr}^{2+}$	D $\text{Cs}^+$
0.01 M dicarbollide - nitrobenzene	0.1 N $\text{HNO}_3$ 0.003 M polyethylenglycol	569	
0.01 M dicarbollide - nitrobenzene	1 N $\text{HNO}_3$ 0.003 M polyethylenglycol	15.3	
0.01 M dicarbollide - nitrobenzene	0.1 N $\text{HNO}_3$		102.6
-	0.5 N $\text{HNO}_3$		22
0.98 M TBP 0.1 M HDNNS 0.05 M crown XVII kerosene (68 %)	3 N $\text{HNO}_3$	0.06	1.59
-	0.5 N $\text{HNO}_3$		1
0.98 M TBP 0.1 M HDNNS 0.02 M crown XVI kerosene (68 %)	3 N $\text{HNO}_3$	1.98	0.00
-	0.5 N $\text{HNO}_3$	2.57	

## [12] 新しいストロンチウム選択性抽出クロマトグラフ樹脂

E. P. Horwitz, Renat Chiarizia, and Mark L. Dietz, *Solv. Extr. Ion Exchange*, 10(2), 313 (1992)

## 要旨

4,4'(5)-bis(t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6のオクタノール溶液を、不活性多量体支持体に含浸させた新しい抽出クロマトグラフ樹脂の、多くのアルカリ、アルカリ土類及びその他の金属陽イオンに対する、Srの選択性に及ぼす硝酸濃度の影響について評価した。樹脂によるSr保持に及ぼす、選択した元素のマクロ量の効果についても試験を行った。樹脂は試験した元素の殆ど全てに対して、Srに対する優れた選択性を示した：鉛、及び4価のネプツニウム、ポロニウム及びプルトニウムのみが樹脂に対して大きな親和力を示した。さらにCa又はNaイオンは、 $\sim 0.1M$ までの濃度ではSrの吸着を著しく低下させないことがわかった。得られた結果に基づいて、考えられるいくつかの有用な放射化学的分離スキームについて紹介した。

## 結論

この研究の結果は、4,4'(5)-bis(t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6のオクタノール溶液を、不活性多量体に吸収させた抽出クロマトグラフ物質は、硝酸系において、広い範囲の金属イオンから、簡単で効果的なSrの分離法を提供する。適当な条件下では、この樹脂は鉛選択性又は4価のアクチニド(すなわち、Pu(IV), Np(IV))選択性物質として作用する。この適応性は、多数の通常共存する元素の、樹脂の性能に対するマクロ濃度のインパクトが小さいことと共に、ここに紹介した以上の多くの応用を見出すことができることを示唆している。

TABLE I.  
CHARACTERISTICS OF STRONTIUM-SELECTIVE EXTRACTION  
CHROMATOGRAPHIC MATERIAL AND PACKED COLUMNS

BULK MATERIAL		
Stationary Phase	1.0 M DiBuCH18C6 in 1-octanol <sup>a</sup> ( $\rho = 0.912$ g/mL)	
Support	Amberchrom™ CG-71 or Amberlite™ XAD-7	
Particle Sizes (diam.)	50-100 $\mu\text{m}$ ; 80-160 $\mu\text{m}$ ; 100-125 $\mu\text{m}$	
Extractant Loading	40 weight percent	
Average Density of Extractant-Loaded Beads <sup>b</sup>	1.12 g/ml	
PACKED COLUMN		
	Particle Size	
	50-100 $\mu\text{m}$	80-160 $\mu\text{m}$
$v_s$ , ml/ml of Bed <sup>c</sup>	0.146 $\pm$ 0.004	0.152 $\pm$ 0.004
Bed Density (g/ml)	0.33	0.35
$v_m$ (Also F.C.V.), ml/ml of Bed <sup>c</sup>	0.71 $\pm$ 0.01	0.69 $\pm$ 0.01
$v_s/v_m$ <sup>c</sup>	0.21 $\pm$ 0.01	0.22 $\pm$ 0.01
Capacity:		
Calc. mg Sr/ml of Bed	12.8	13.3
Exp. mg Sr/ml of Bed	10.6	—

<sup>a</sup> 1 M concentration of DiBuCH18C6 in 1-octanol is close to a saturated solution; therefore, the Sr retention from nitric acid is close to the maximum that can be achieved with this system.

<sup>b</sup> Picnometric density and flotation density values were 1.079 and 1.157 g/ml, respectively, using the 50-100  $\mu\text{m}$  particle size resin. The calculated density is 1.094 g/ml, assuming 100% pore filling and no swelling.

<sup>c</sup> Average of five measurements; error is one  $\sigma$ .

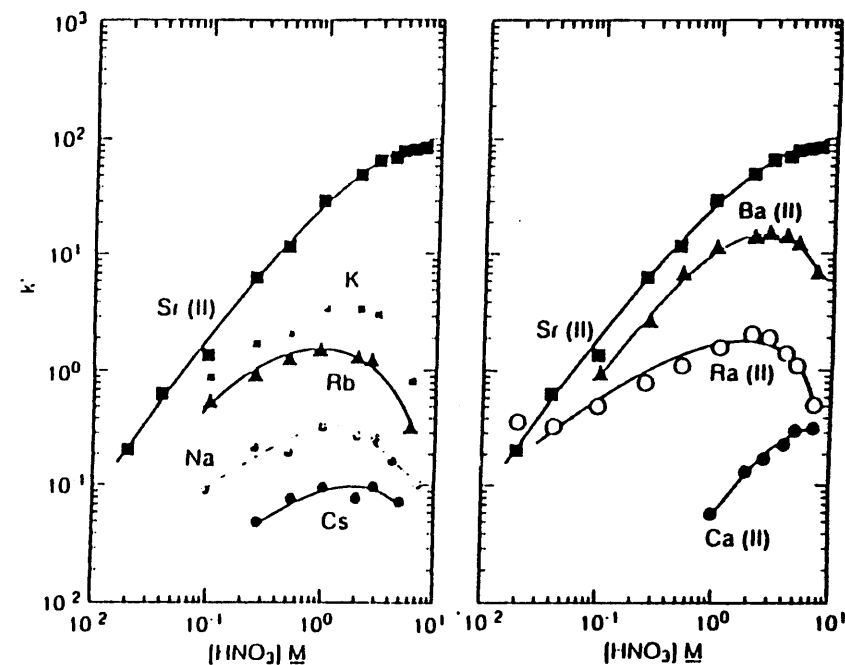


Figure 1. Acid dependency of  $k'$  for alkali and alkaline earth metal ions at 23-25 °C. Particle size of loaded resin: 50-100  $\mu\text{m}$ .



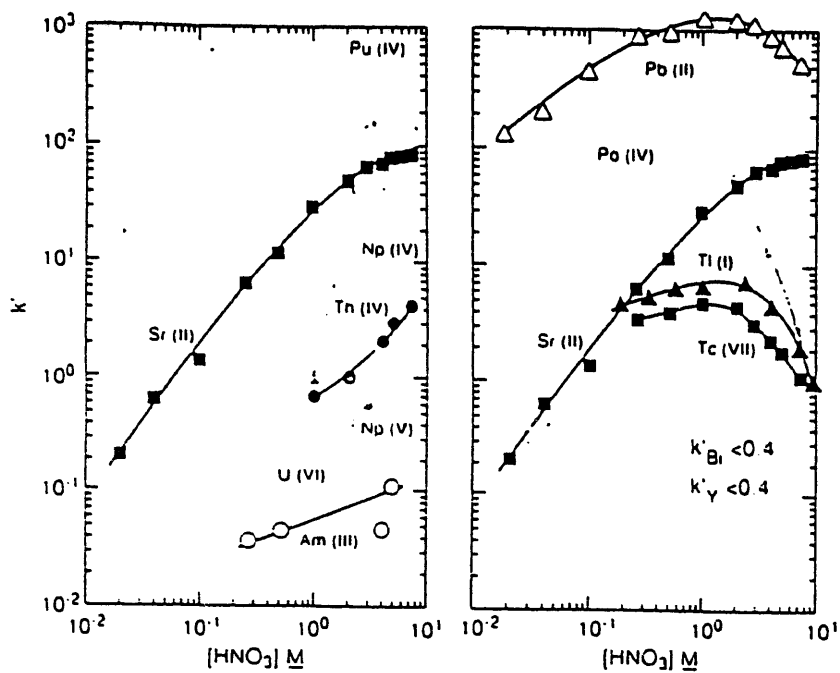


Figure 2. Acid dependency of  $k'$  for the actinides and other selected ions at 23-25 °C. Particle size of loaded resin: 50-100  $\mu\text{m}$ .

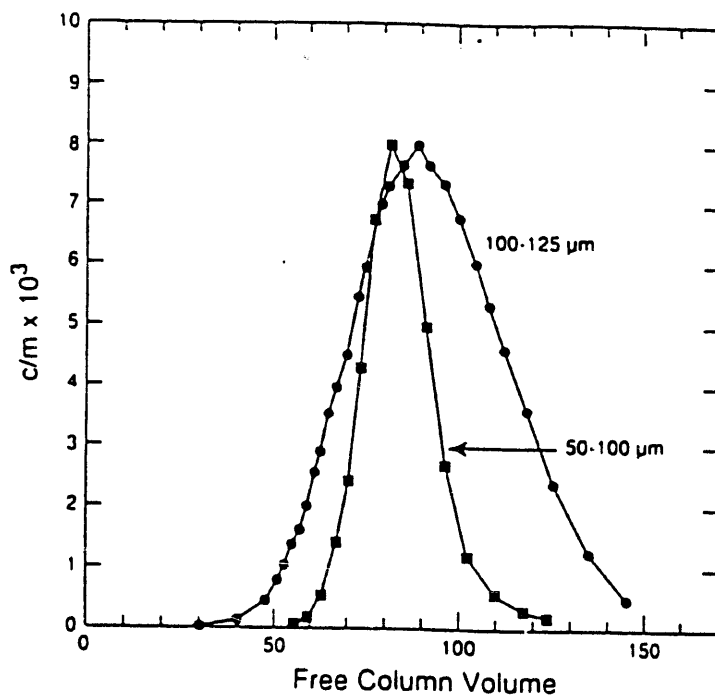


Figure 3. Comparison of elution curves for Sr from 50-100  $\mu\text{m}$  and 100-125  $\mu\text{m}$  particle size strontium-selective resin. Bed volume = 0.59 ml,  $L = 10.1$  cm. Bed density = 0.33 g/ml for 50-100  $\mu\text{m}$  and 0.35 g/ml for 100-125  $\mu\text{m}$ . Elutrient = 3.2 M  $\text{HNO}_3$ , Temp. 23-25 °C; Flow rate = 1-2 ml/cm<sup>2</sup>/min.

TABLE 2.  
ELUTION BEHAVIOR OF COMMON ELEMENTS AND FISSION  
PRODUCTS ON THE STRONTIUM-SELECTIVE RESIN

Element	PERCENT OF ELEMENT FOUND IN F.C.V. #							F.C.V.
	3 M HNO <sub>3</sub> - 0.01 M Oxalic Acid						0.05 M HNO <sub>3</sub>	
	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-40	
Li	100	—	—	—	—	—	—	—
Na	100	—	—	—	—	—	—	—
K	66	35	—	—	—	—	—	—
Rb	100	—	—	—	—	—	—	—
Cs	100	—	—	—	—	—	—	—
Mg	100	—	—	—	—	—	—	—
Ca	100	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	99
Ba	—	—	53	42	6	0.7	—	—
Ra	—	99	1	—	—	—	—	—
Al	100	—	—	—	—	—	—	—
Cr	100	—	—	—	—	—	—	—
Mn	100	—	—	—	—	—	—	—
Fe	99	0.6	0.2	0.4	—	—	—	—
Co	100	—	—	—	—	—	—	—
Ni	100	—	—	—	—	—	—	—
Cu	100	0.2	—	—	—	—	—	—
Zn	100	0.2	—	—	—	—	—	—
Y	100	0.1	—	—	—	—	—	—
Zr	91	0.4	0.2	—	—	—	—	—
Mo	—	84	—	16	—	—	—	—
Tc	57	43	—	—	—	—	—	—
Ru	100	—	—	—	—	—	—	—
Rh	100	—	—	—	—	—	—	—
Pd	100	—	—	—	—	—	—	—
Ag	15	88	2	—	—	—	—	—
Cd	100	0.1	—	—	—	—	—	—
La-Eu	100	0.1	—	—	—	—	—	—
Hg	5	5	19	40	19	10	5	—

Column parameters: Particle size = 50-100 μm, Bed Volume = 1.0 cm<sup>3</sup>, Bed height = 5.0 cm,  
and 1 F.C.V. = 0.60 mL.

- 142 -

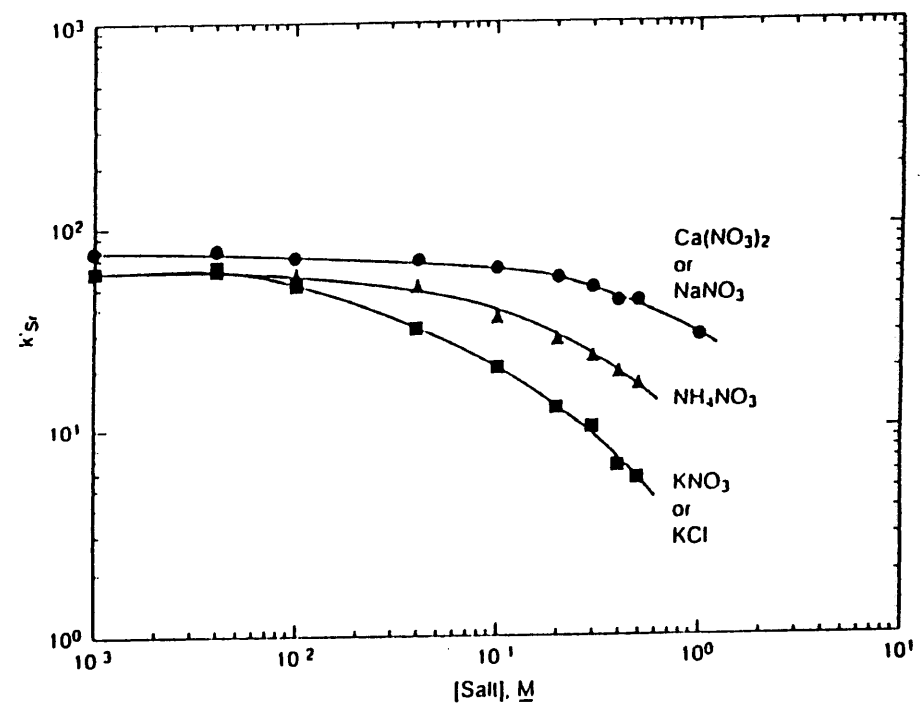


Figure 4. The effect of matrix constituents on  $k_{Sr}$ . T = 23-25 °C. Particle size of loaded resin = 50-100 μm.

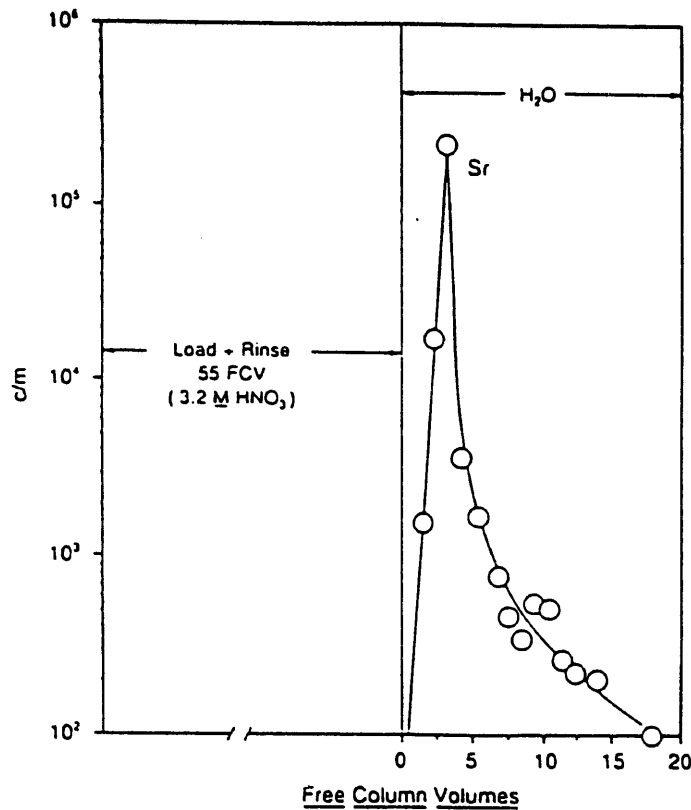


Figure 5. Stripping of  $^{85}\text{Sr}$  from strontium-selective chromatographic resin. Column dimensions, bed volume and conditions are the same as in Fig. 3.

TABLE 3.  
RETENTION OF  $\text{Pb}$  IN THE PRESENCE OF VARIOUS REAGENTS 23-25 °C

Reagent	$k_{\text{pb}}$
0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	4.4
0.1 M $(\text{NH}_4)_2$ Sulfate (pH 6.0)	3.3
1 M Acetic Acid	48
0.1 M $(\text{NH}_4)$ Acetate (pH 7.0)	75
2 M $\text{HCl}$	163
0.1 M $(\text{NH}_4)_2$ Tartrate (pH 6.7)	0.55
0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{H}$ Citrate (pH 5.1)	1.05
0.1 M $(\text{NH}_4)_2$ $\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 6.4)	1.5
0.1 M $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ (pH 3.2)	4.0
0.1 M $(\text{NH}_4)_2$ $\text{CO}_3$ (pH 9.1)	6.4

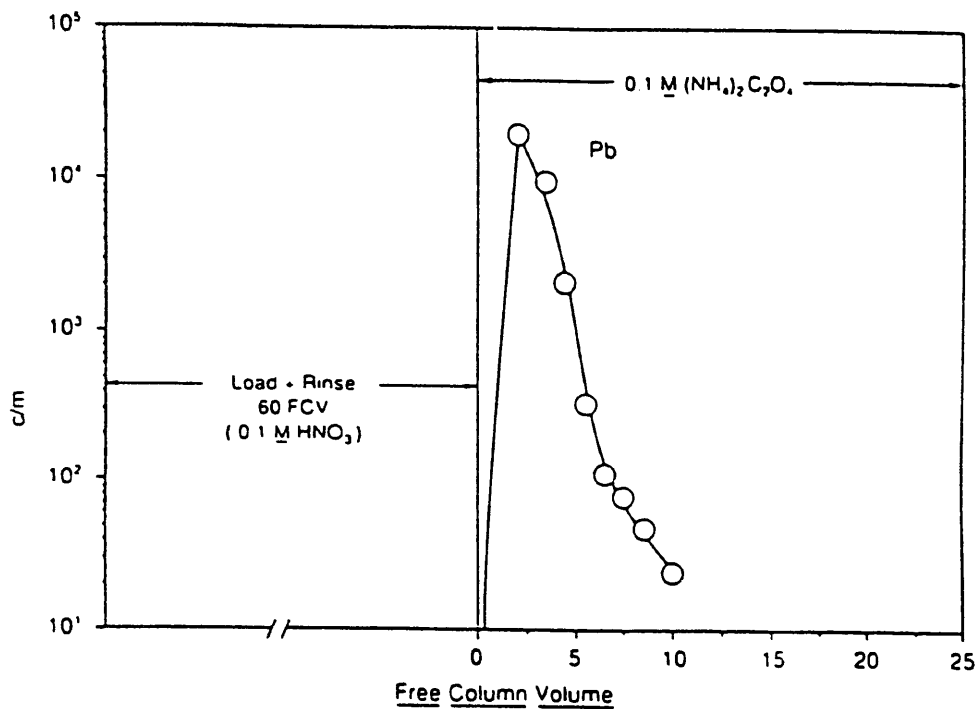


Figure 6. Stripping of  $^{212}\text{Pb}$  from strontium-selective chromatographic resin. Column dimensions, bed volume, and conditions are the same as in Fig. 3.

- [13] ストロンチウム選択性抽出クロマトグラフ樹脂によるいくつかの選択された金属イオンの抽出に及ぼす酸濃度依存性：計算値vs実験カーブ  
R. Chiarizia, E. P. Horwitz, and M. L. Dietz, *Solv. Extr. Ion Exchange*, 10(2), 337 (1992)

### 要旨

最近導入されたストロンチウム選択性抽出クロマトグラフ樹脂による、選択された2価( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ra}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{UO}_2^{+2}$ )及び1価( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ )の金属陽イオンのトレーサーレベル濃度における抽出について、0.1~7Mの濃度範囲で硝酸濃度の関数として研究を行った。データは、金属抽出、酸抽出及び水相の金属錯体生成平衡を組み合わせて説明した。ある実験条件における金属抽出平衡定数を計算で求めた。硝酸溶液中の金属硝酸塩の、活動度係数を用いて評価した。抽出定数はSr選択性樹脂による $\text{Sr}^{+2}$ 又は $\text{Pb}^{+2}$ の抽出に及ぼすサンプルマトリックス組成のマクロ濃度の効果を予想するのに用いられた。

### 結論

著者等は、新しいストロンチウム選択性クロマトグラフ樹脂に対して、種々の濃度の硝酸を含む溶液からの、代表的な2価及び1価の陽イオンの抽出において得られる、金属の分配比vs硝酸のカーブは、溶液中で到達する主平衡、すなわち金属抽出、酸抽出及び水相金属の錯体生成の組合せによって、定量的に表すことができることを示した。 $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ra}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{UO}_2^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ 及び $\text{Tl}^+$ の抽出について、条件つき抽出定数を求めた。計算におけるキープファクターは、硝酸溶液中のトレーサー濃度レベルの金属硝酸塩の活動度係数の値である。9つのうちで7つのケース( $\text{Ra}^{+2}$ と $\text{Tl}^+$ については考察しなかった)について、著者等はKusik-Meissener法によって、実験データとかなりよく一致する金属硝酸塩の活動度係数を求めることができた。

この研究において用いられた $\text{HNO}_3$ 溶液と、ストロンチウム選択性樹脂との間の金属イオンの分配挙動を予測するための、平衡組合せの可能性は、不活性支持体のポアの中に吸着されたクラウンエーテル、DtBuCH18C6の有機溶液のによる金属種の抽出は、伝統的な溶媒抽出と同様なアプローチと、データ処理手法を用いて、定量的に記述することができることを示している。

この研究で得られた抽出定数の可能な応用として、著者等は、樹脂による $\text{Sr}^{+2}$ の抽出に及ぼす、種々のサンプルマトリックス成分のマクロ濃度の効果を予測し、実験的に確認した。同様な計算を $\text{Pb}^{+2}$ - $\text{Tl}^+$ 分離について行ったが、Tl化合物の高い毒性のために、実験的な確認は得られていない。

TABLE I.  
WEIGHT DISTRIBUTION RATIO ( $D_W$ ) OF METAL CATIONS BETWEEN THE  
STRONTIUM-SELECTIVE RESIN AND  $HNO_3$  SOLUTIONS.

$T = 23 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Ion	[ $HNO_3$ ] M	$D_W$	Ion	[ $HNO_3$ ] M	$D_W$	Ion	[ $HNO_3$ ] M	$D_W$
$Sr^{+2}$	0.020	0.43	$Ca^{+2}$	0.95	0.13	$Rb^{+}$	0.10	1.1
	0.050	1.5		1.9	0.30		0.25	1.8
	0.10	3.1		2.8	0.40		0.50	2.8
	0.25	14.6		3.9	0.50		1.0	3.3
	0.50	25.3		4.9	0.63		2.0	2.6
	1.0	64.7		7.0	0.70		3.0	2.6
	2.0	135		$Pb^{+2}$	0.020		$2.90 \times 10^2$	6.0
	3.0	145	0.040		$4.54 \times 10^2$	$Na^{+}$	0.095	0.21
	4.1	161	0.10		$9.35 \times 10^2$		0.26	0.48
	5.1	178	0.27	$1.96 \times 10^3$	0.49		0.46	
$Ba^{+2}$	0.10	1.9	0.51	$2.11 \times 10^3$	0.96	0.77		
	0.27	5.9	1.0	$2.81 \times 10^3$	1.9	0.64		
	0.51	14.7	1.9	$2.55 \times 10^3$	2.9	0.59		
	1.0	24.5	2.8	$2.33 \times 10^3$	4.9	0.38		
	2.0	31.2	3.9	$1.90 \times 10^3$	7.0	0.24		
	2.9	33.8	4.9	$1.55 \times 10^3$	$Cs^{+}$	0.27	0.10	
	4.1	30.8	7.0	$1.21 \times 10^3$		0.51	0.18	
	5.1	26.3	$UO_2^{+2}$	0.50		0.45	1.0	0.22
7.3	14.9	1.0		0.76	3.0	0.21		
$Ra^{+2}$	0.10	1.1		2.0	1.6	5.1	0.15	
	0.27	1.8		3.2	2.2	$Tl^{+}$	0.17	10.6
	0.51	2.6	4.1	3.7	0.33		11.6	
	1.0	3.9	5.1	5.5	0.56		13.7	
	1.9	4.4	7.5	5.0	1.0		14.4	
	2.9	4.1	$K^{+}$	0.10	1.9	2.4	16.0	
	4.1	3.1		0.25	3.7	3.9	9.8	
	5.1	2.5		0.50	4.6	5.9	8.5	
7.3	1.1	1.0		7.7	7.1	2.9		
		2.0		7.2	9.7	2.3		
		3.0	7.0					
		6.0	1.8					

- 146 -

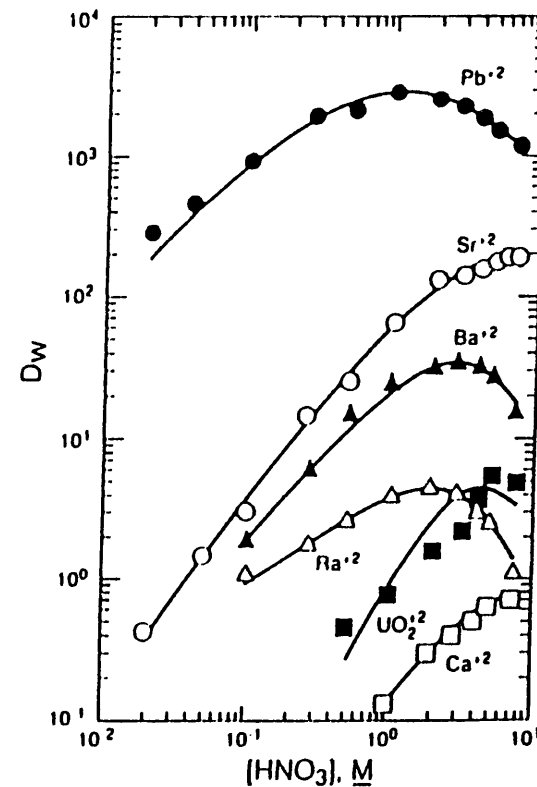


Figure 1. Weight distribution ratio ( $D_W$ ) acid dependencies for  $Pb^{+2}$  (●),  $Sr^{+2}$  (○),  $Ba^{+2}$  (▲),  $Ra^{+2}$  (Δ),  $UO_2^{+2}$  (■) and  $Ca^{+2}$  (□), with the strontium-selective resin at  $23 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Continuous curves calculated with Eqn. 19.

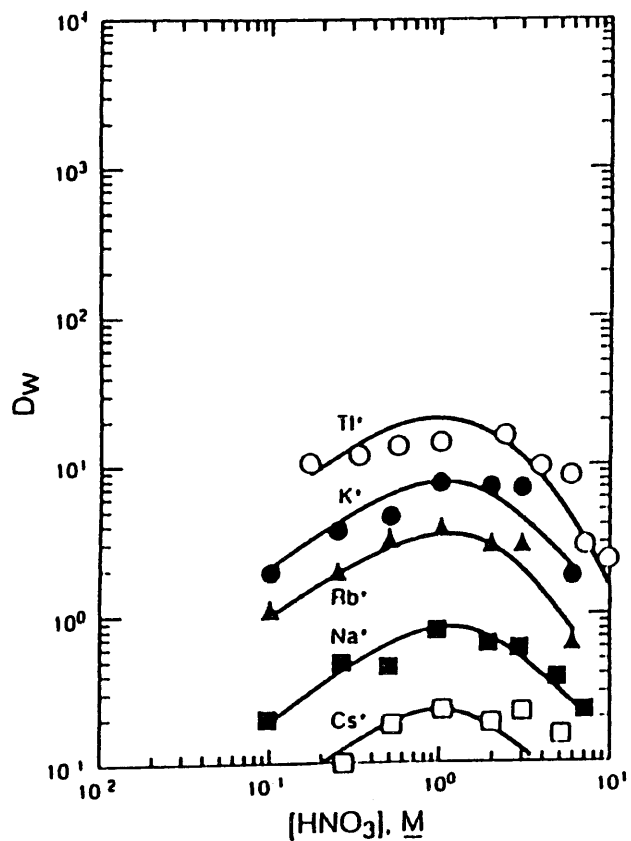


Figure 2. Weight distribution ratio ( $D_w$ ) acid dependencies for  $Tl^{+2}$  (○),  $K^+$  (●),  $Rb^+$  (▲),  $Na^+$  (■) and  $Cs$  (□), with the strontium-selective resin at  $23 \pm 0.5$  °C. Continuous curves calculated with Eqn. 19.

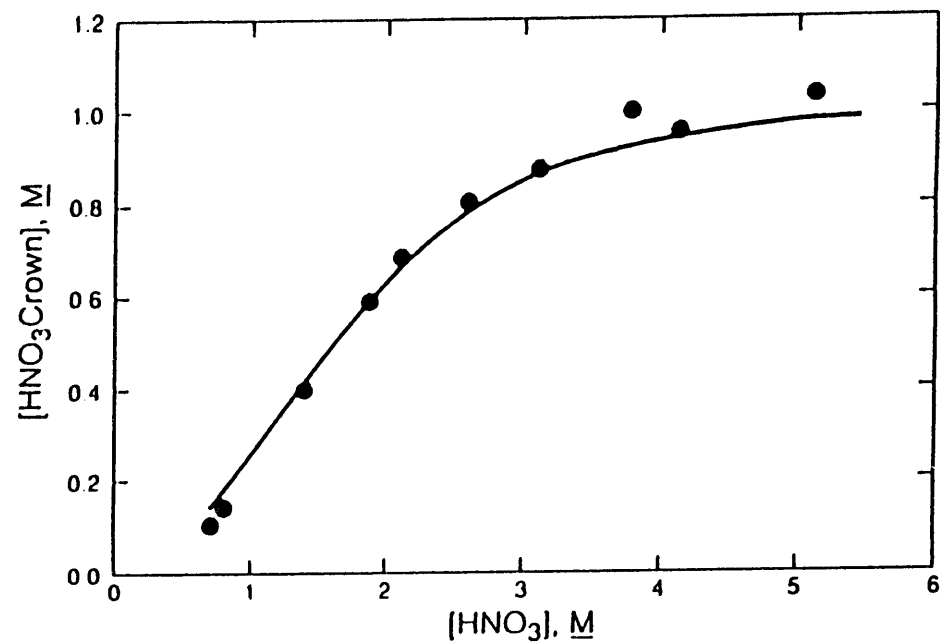


Figure 3.  $HNO_3$  extraction by  $DtBuCH18C6$ . Equilibrium organic concentration of  $HNO_3$  Crown vs. equilibrium aqueous  $HNO_3$  concentration at  $23 \pm 0.5$  °C. Continuous curve calculated with Eqn. 9.

- [14] クラウンエーテルカルボキシレート錯体からの、アルカリ金属の選択的逆抽出  
Richard A. Bartsch, Wladyslaw Walkowiak, and Thomas W. Robison,  
Separation Science and Technology, 27(7), 989 (1992)

要旨、結論なし

#### 序論

金属イオンの次世代の選択的抽出剤としてのクラウンエーテル(マクロサイクリックポリエーテル)のポテンシャルは、プロトン-イオン化性グルーブペンドントを持つクラウンエーテルの導入によって、大いに高められた。(1--5) 金属イオンの抽出は、付随する有機相中への水相アニオンのトランスファーが必要でないことが示されている。(6) これらのプロトン-イオン化性のクラウンエーテルの実際的应用の可能性は、ハード水相アニオン(塩化物、硝酸塩、硫酸塩)を含んでいる場合、この因子は非常に重要である。これに加えて、プロトン-イオン化性グルーブに対して、一定の大きさを持つイオン結合空孔の組合せは、新しい2座配位キレート試薬となる。最終ファクターは、抽出された金属イオンが、有機相から鉱酸の水溶液によって逆抽出される容易さである。

溶媒抽出の効率と選択性に及ぼす、イオンキャリア内の構造変化の効率を証明するために、種々のクラウンエーテルカルボキシル酸とフォスフォニック酸モノエステルを合成した。(7) 例えば、ジベンゾクラウンエーテルカルボキシル酸1は水溶液から、5種のアルカリ金属陽イオン種の溶媒による競争抽出で、高い $\text{Na}^+$ の選択性を与える。(8) オーバーオールで82%の抽出効率について、1の抽出選択性のオーダーは、 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ 、 $\text{Na}^+/\text{K}^+ = 32$ 、 $\text{Na}^+/\text{Li}^+ = 66$ で、クロロフォルム相には $\text{Rb}^+$ 又は $\text{Cs}^+$ は検出されなかった。(8) 他の研究では、有機希釈剤の抽出効率と選択性に及ぼす影響が、このようなプロトン-イオン化クラウンエーテルについて調べられている。(9, 10)

この研究では、逆抽出ステップにおける選択性に注目した。金属イオンの逆抽出の効率は、溶媒抽出の研究で、しばしば試験されるが、種々の条件における金属イオンの競争逆抽出の選択性については、あまり考えられていない。この報告では、5種のアルカリ金属-カルボキシレート2からの、種々の濃度の塩酸水溶液による金属イオンの競争逆抽出について試験を行った。

#### 実験結果と考察

Fig. 1に0.010--1.00M塩酸による、0.05Mクラウンエーテルカルボキシレート2(0.010Mの5種のアルカリ金属の、それぞれのカルボキシレート)を含むクロロフォルム溶液の競争逆抽出後の水相の、アルカリ金属陽イオン濃度のデータを示した。さらに、初期塩酸濃度の関数として、逆抽出効率をTable 1にまとめて示した。



塩酸濃度が0.010--0.050M(pH2.0--1.3)の場合には、競争逆抽出の選択性は、 $Cs^+ > Rb^+ > Li^+ > K^+ > Na^+$  (Fig. 1)となる。これは、アルカリ金属陽イオンの1によるクロロフォルムへの競争溶媒抽出の選択性のオーダーの逆のオーダーである。(8) 水相における塩酸の相対的初期濃度及びクロロフォルム相におけるクラウンエーテルカルボキシレートの濃度が、1.5から1:1に変化すると、これらの条件下では、1によってクロロフォルム中に最も良く抽出されるアルカリ金属陽イオン、 $Na^+$ が最も逆抽出されにくい。

塩酸溶液がpH 1で、塩酸に対するクラウンエーテルカルボキシレートの濃度比が2:1の場合、 $Na^+$ は完全に逆抽出されず、クロロフォルム相にこのアルカリ金属陽イオンの8%が残る。初期塩酸濃度 $\geq 0.2M$ の場合のみ(Fig. 1及びTable 1)、 $Na^+$ は他の4種のアルカリ金属陽イオンと同様に、有機相から完全に逆抽出される。

錯体化金属イオンのプロトン-イオン化クラウンエーテル錯体からの逆抽出は、金属イオンの分離プロセスに応用できる可能性を持っている。最近、著者等はクラウンエーテルカルボキシル酸樹脂3を、薄い水溶液からの5種のアルカリ金属陽イオンの選択的カラム濃縮に用いることを検討している。(11) 吸着されたアルカリ金属カチオンの、少量の0.050M塩酸による、さらに水によるまたさらに0.5M塩酸による傾斜溶離によって、 $Na$ を84%の純度で含むフラクションが得られた。

#### REFERENCES[14]

1. R. C. Helgson, J. M. Timko, and D. J. Cram; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3023 (1973).
2. M. Newcomb and D. J. Cram; *Ibid.*, **97**, 1257 (1977).
3. H. Nakamura, M. Takagi, and K. Ueno; *Talanta*, **26**, 621 (1979).
4. L. A. Frederick, T. M. Fyles, N. P. Gorprasad, and D. M. Whitfield; *Can. J. Chem.*, **59**, 1742 (1981).
5. R. A. Bartsch, G. S. Heo, S. I. Kang, Y. Liu, and J. Strzelbicki; *J. Org. Chem.*, **47**, 457 (1982).
6. J. Strzelbicki and R. A. Bartsch; *Anal. Chem.*, **53**, 1984 (1981).
7. R. A. Bartsch; *Solv. Extn. Ion Exch.*, **7**, 829 (1989).
8. W. Walkowiak, W. A. Charewicz, S. I. Kang, I.-W. Yang, J. Pugia, and R. A. Bartsch; *Anal. Chem.*, **62**, 2018 (1990).
9. W. A. Charewicz, W. Walkowiak, and R. A. Bartsch; *Anal. Chem.*, **59**, 494 (1987).
10. W. Walkowiak, E.-G. Jeon, H. Huh and R. A. Bartsch; *J. Inclusion Phenom. Mol. Recog. Chem.*, In Press.
11. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chen, and R. A. Bartsch; *Anal. Chem.*, **63**, 1844 (1991).

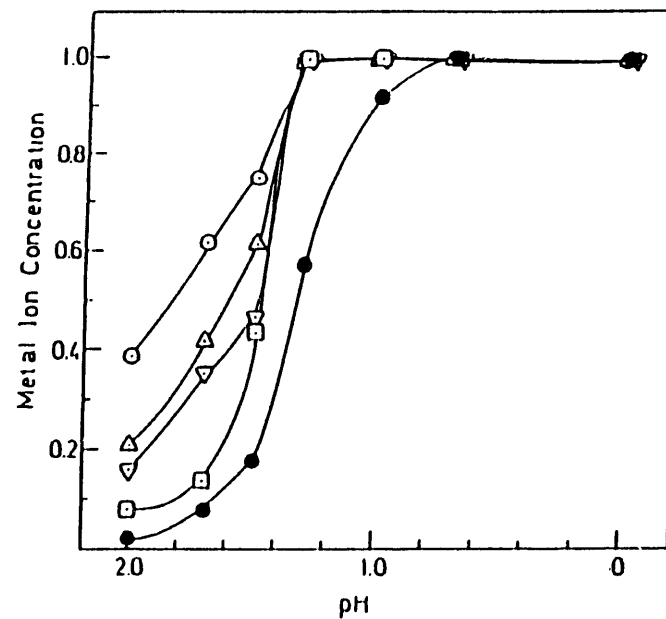
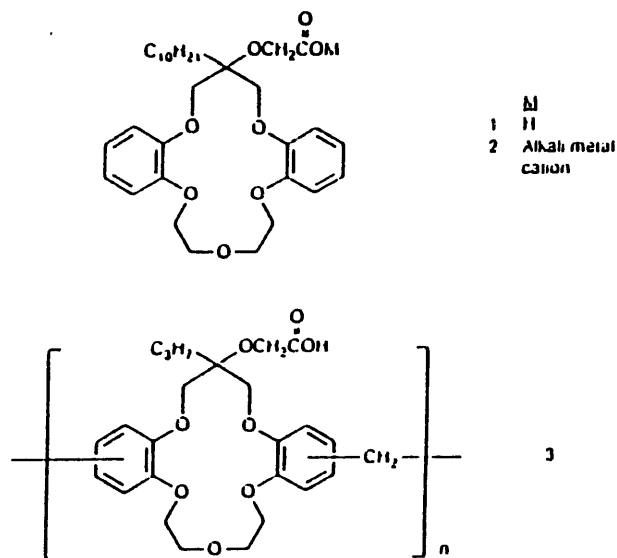


FIG. 1. Molar concentrations of alkali metal cations ( $\times 10^2$ ) in the aqueous phase after stripping of a 0.050-M solution of 2 in chloroform vs the initial pH of the aqueous hydrochloric acid stripping solution. Li<sup>+</sup> (▽), Na<sup>+</sup> (●), K<sup>+</sup> (□), Rb<sup>+</sup> (△), Cs<sup>+</sup> (○).

TABLE I  
Effect of Initial Hydrochloric Acid Concentration upon the Stripping Efficiency of Alkali-Metal Cations from Alkali-Metal Crown Ether Carboxylates 2

Initial HCl concentration (M)	Stripped alkali-metal cations (%)	
	Theoretical	Observed*
0.010	20	17
0.020	40	32
0.030	60	50
0.050	100	88
0.10	100	98
0.20	100	100
1.00	100	99

\*Estimated uncertainty is  $\pm 2\%$ .

[15] ランタニド分離のためのビス-1,2-ジカルボリールコバルテート及びポリオキシニウム化合物を用いる抽出システム

Peter Vanura and Vera Jedinakova-Krizova, *Solv. Extr. Ion Exchange*, 10(5), 847 (1992)

要旨

ニトロベンゼン及びニトロベンゼン-四塩化炭素混合物に溶かした、大きいビス-1,2-ジカルボリールコバルテート陰イオンによる希土類（ランタニド, Y, Sc)の抽出について研究した。また両溶媒について、交換抽出定数, 個々の抽出定数及び水-ニトロベンゼン相境界を通しての, イオントランスファーについての $\Delta G$ を求めた。抽出はランタニドの原子番号が増すと減少する。

いくつかのオキシニウム化合物の分配比と抽出選択性に及ぼす影響について研究した。ニトロベンゼン中のビス-1,2-ジカルボリールコバルテート-18-クラウン-6の抽出系について、軽いランタニドについて相乗効果が見出されたが、重いランタニドについては、反相乗効果が認められた。オーバーオール分離係数は、クラウンが存在しない場合 $\alpha_{L_{14}/L_{15}} \sim 2$ と比較して $\alpha_{L_{14}/L_{15}} \sim 10$ であった。

結果と検討(抄訳)

結果をTable 1及びFigures 1&2にまとめて示した。

水/ニトロベンゼン系の抽出については、H<sup>+</sup>についての個々の抽出定数の値が知られており( $\log K_{H^+}^i = -5.7$ , Ref 8による), レアアースイオンに対する抽出定数の値及び水からニトロベンゼンへのこれらのイオンの移動に対するモルフリーエンタルピーが計算された。それらの値をTable 1に示した。

金属の抽出は、原子番号が増加すると、はじめのうちは急激に(およそTbまで)、それ以後よりゆっくりと減少することが明らかである。この系列におけるYの位置は、そのイオン半径のランタニド中の位置に対応している。同様にScのより低い抽出性は、それがより小さいイオンである(それ故より水和している)ためである。ニトロベンゼン(誘電定数  $\epsilon = 34.7$ )をニトロベンゼンと40vol%CCl<sub>4</sub>( $\epsilon = 18.9$ )混合物と交換すると、分配比の値は4倍に増加する。抽出の選択性,  $\alpha_{L_{14}/L_{15}} = 2$ は、しかしながら、両方の系で同じ値である。

著者等は、またランタニド(La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)の0.102MHNO<sub>3</sub>から0.0117MH<sup>+</sup>B<sup>-</sup>+0.205X10<sup>-3</sup>MPEG1000のニトロベンゼン溶液(H<sup>+</sup>B<sup>-</sup>/PEG比は最大抽出の得られる値を選んだ, ここで B :ビス-1,2-ジカルボリールコバルテートア

ニオン、PEG1000：相対的な分子量が1,000のポリエチレングライコール(すなわち22オキシエチレンユニットPEG1000))

同じジカルボライド濃度で、Laに対して0.015の分配比を示すPEGを含まない系の抽出と異なり、この場合は軽いランタニド(La, Pr, Nd)に対する分配比は、約20であった。他の研究したイオンについては、 $D_{L_u}$ の値はほぼその値の半分であった。このことは相乗係数 $S$ は $10^{2.3}$ のオーダーであり、分離係数は、 $\alpha_{La/Pr} \sim 2$ はPEGを含まない系と同じであることを意味している。

PEGが存在する系の抽出機構は、いくつかの錯体の生成を含んでいるため、分離の選択性は、ある程度系の個々の成分の濃度に依存する。サイクリックポリエーテル類(クラウン類)の存在は、ランタニドの分配比に、PEG1000に比べて非常に小さい影響を及ぼす。結果をFigures 3&4にまとめて示した。

$H^+B^-$ 濃度の、ポリオキソニウム化合物の濃度に対する比は、PEG200~1000の存在におけるEu及びCeの抽出の経験をもとに、 $C_H : C_L = 2 \sim 3$ を選択した。

クラウンを含まない場合に得られた値(Table 1)を、実験で得た分配比と比較すると、次のことがわかる：

—クラウンの存在において、ランタニドの抽出は原子番号の増加と共に減少する；この序列におけるYとScの変化はない。

—15-クラウン-5は、ランタニド抽出で相乗的増加( $S=10$ )を生ずる；ジベンゾークラウン-6(DB18C6)とジシクロヘキシル-18-クラウン-6(DCH18C6)が存在する場合、小さな反相乗効果効果が認められる。18C6の存在における抽出では、軽いランタニドに対して相乗効果が認められるが、ランタニドの原子番号が増すと相乗効果はなくなり反相乗効果効果を示す。

—研究した全てのクラウンの中で、18C6のみが特に軽いランタニドに対して抽出選択性を高める。

その他の場合には、クラウン(DCH18C6)を加えない場合のように選択性は同じか又は低下する。(15C5及びDC18C6) 18C6の存在においても、分離係数の値は、他の抽出剤で得られる分離係数より高くはない。(  $\alpha_{La/Pr} = 1.60$ ,  $\alpha_{Ce/Pr} = 1.37$ ,  $\alpha_{Pr/Nd} = 1.28$ ,  $\alpha_{Nd/Sm} = 1.38$ ,  $\alpha_{Sm/Pr} = 1.20$  )

著者等は、クラウンの存在する系のランタニドの抽出データをクラウンの空孔の直径と比較した。ランタニドのイオン半径は原子番号の増加につれて $r = 0.119\text{nm}$ (La)から

$r=0.100(\text{Lu})$ まで減少する。クラウン空孔の直径は、 $0.17\text{--}0.22\text{nm}$ (15C5)及び $0.26\text{--}0.32\text{nm}$ (18C6, DB18C6, DCH18C6)と報告されている。それ故、サイズ対応プリンシプルによる著者等の抽出データの説明は、一部分のみ正しいことになる。15C5の空孔は、全てのイオンを包込むには小さすぎ、クラウン分子の酸素原子によって形成されるリングの対称平面の外におかれる。個々のイオンの水和が重要な役割を果たすことは明らかである。粒子の疎水性は増加するが、個々のランタニドの差は小さいので、抽出の選択性は減少する。わずかながらより大きい18C6は、ランタニドイオンを対称的に収容することができるが、より小さい重いランタニドイオンについては、それらの直径が大きすぎ、そのためにクラウン-イオン結合のエネルギーが減少する。空孔の直径が、イオン半径に非常に近い領域では、抽出選択性の増加が認められる。

18C6, DB18C6及びDCH18C6の間の差は、定性的にそれらを含む、隣接するクラウンエーテルの酸素ドナー原子の塩基性に影響を与える、ジベンゾ及びジシクロヘキシル置換の効果として説明することができる。

しかしながら、分配比及びその相乗係数の絶対値は、主として抽出された金属イオンに対する、有機相中のクラウンに結合したプロトンの交換の結果によって決まる。ニトロベンゼン中の18C6のプロトン化定数は、DB18C6のそれより非常に高い値であることを強調する必要がある。

希土類元素の抽出性が、両系において同じオーダーの大きさであるために、我々は3価の希土類イオンのベンゼン中の18C6に対する親和力は、DB18C6に対する値より事実上高いと考えることができる。このことはおそらく2つのクラウンの塩基度の違いに関係している。

#### REFERENCE

8. J. Rias, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 3252 (1971)

TABLE 1

EXCHANGE EXTRACTION CONSTANTS, INDIVIDUAL EXTRACTION CONSTANTS AND THE STANDARD GIBBS ENERGIES, CORRESPONDING TO THE TRANSFER OF CATIONS FROM THE AQUEOUS INTO ORGANIC PHASE FOR THE EXTRACTION OF RARE EARTHS IN THE SYSTEM 0.1 M HNO<sub>3</sub> - NITROBENZENE AND EXTRACTION CONSTANTS IN SYSTEM 0.1 M HNO<sub>3</sub> - 60% V/V% NITROBENZENE +40 V/V% CARBON TETRACHLORIDE (23<sup>o</sup> C)

Ion	nitrobenzene		nitrobenzene + carbon tetrachloride	
	K <sub>LN</sub> <sup>Ln</sup> <sub>3H</sub>	log K <sub>i</sub>	ΔG <sup>o</sup> <sub>tr</sub> kJ/mol	K <sub>LN</sub> <sup>Ln</sup> <sub>3H</sub>
La <sup>3+</sup>	26.5	-15.68	89.86	105.2
Ce <sup>3+</sup>	26.3	-15.68	88.88	114.3
Pr <sup>3+</sup>	25.3	-15.70	88.98	102.6
Nd <sup>3+</sup>	23.7	-15.72	89.14	97.6
Sm <sup>3+</sup>	18.7	-15.83	89.73	79.0
Eu <sup>3+</sup>	16.6	-15.88	90.02	70.2
Gd <sup>3+</sup>	16.1	-15.89	90.09	63.6
Tb <sup>3+</sup>	14.2	-15.95	90.40	56.6
Dy <sup>3+</sup>	13.5	-15.97	90.52	50.9
Ho <sup>3+</sup>	12.3	-16.01	90.75	50.1
Tm <sup>3+</sup>	13.1	-15.98	90.60	51.3
Yb <sup>3+</sup>	11.8	-16.03	90.86	45.2
Lu <sup>3+</sup>	13.3	-15.98	90.56	59.6
Y <sup>3+</sup>	13.4	-15.97	90.54	55.4
Sc <sup>3+</sup>	5.71	-16.34	92.64	21.6

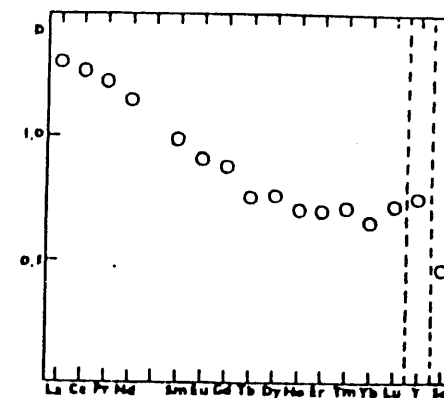


FIGURE 1. Extraction of trivalent rare earth ions by the acid form of bis-1,2-dicarbollylcobaltate in nitrobenzene, c<sup>o</sup><sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0.102 M, c<sub>B</sub> = 0.0487 M, c<sub>M<sup>3+</sup></sub> = 0.005 M, (23<sup>o</sup> C)

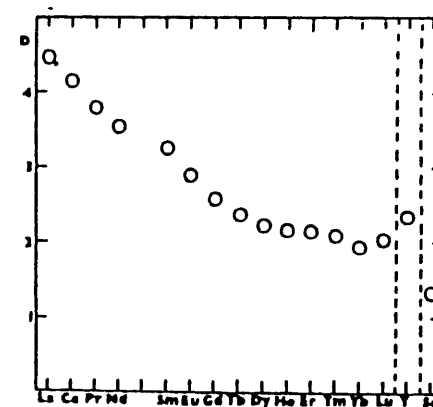


FIGURE 2. Extraction of trivalent rare earth ions by the acid form of bis-1,2-dicarbollylcobaltate in 60:40 v/v% nitrobenzene- carbon tetrachloride mixture, c<sup>o</sup><sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0.102 M, c<sub>B</sub> = 0.0487 M, c<sub>M<sup>3+</sup></sub> = 0.005 M, (23<sup>o</sup> C)

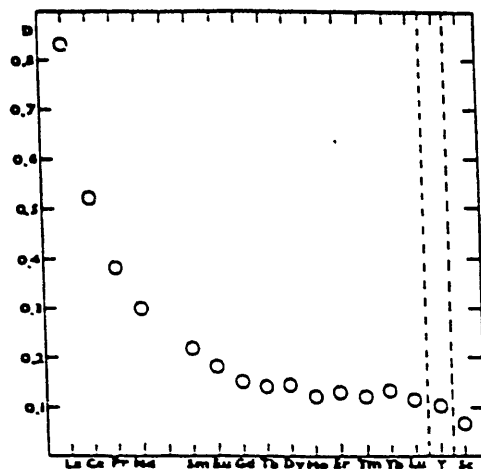


Figure 3. Extraction of trivalent rare earth ions by the nitrobenzene solution of 0.00976 M 18-crown-6 + 0.0312 M  $H^+B^-$ ,  $c_{HNO_3} = 0.102$  M,  $c_{M^{3+}} = 0.005$  M, ( $23^\circ$ )

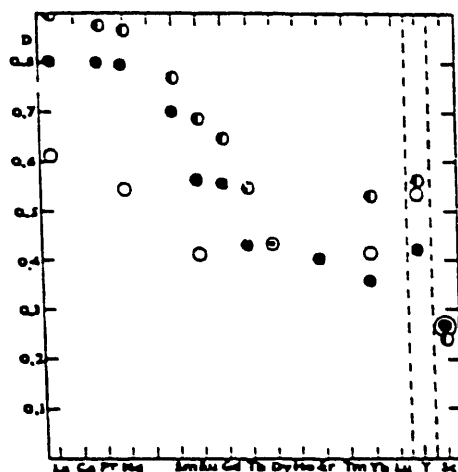


FIGURE 4. Extraction of trivalent rare earth ions from 0.102 M  $HNO_3$  by the nitrobenzene solution of acid form of bis-1,2-glycolylcobaltate in the presence of crowns,  $c_{M^{3+}} = 0.005$  M, ( $23^\circ C$ ).  
 o - 0.0234 M  $H^+B^-$  + 0.0116 M 15-crown-5, e - 0.0488 M  $H^+B^-$  + 0.0171 M dicyclohexyl-18crown-6, o - 0.0585 M  $H^+B^-$  + 0.0200 M dibenzo-18-crown-6

- [16] ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6をモービルキャリアとして使用する，バルク液体と支持液膜を通しての硝酸プルトニウム(IV)のマクロサイクル-仲介の選択移動  
J. P. Shukla, Anil Kumar and R. K. Singh, Sep. Sci. Technol., 27(4), 447 (1992)

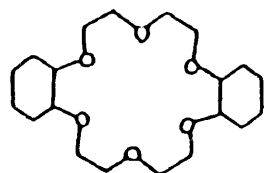
### 要旨

移動可能なキャリアとしてジシクロヘキサノ-18-クラウン-6とトルエンを膜溶媒として含む有機バルク液膜(BLM)及び薄いシートで支持された液膜(SLM)を通しての，硝酸水溶液からの濃度勾配に対する，マクロサイクルで容易にしたPu(IV)の移動について研究した。非常に薄く，又は中程度に濃縮された硝酸プルトニウム溶液約 $3\text{mol}/\text{dm}^3$ の硝酸溶液を一般にソースフェーズとした。プルトニウムの移動は，ソース及び回収フェーズの両方を攪拌することにより著しく上昇し，また， $0.3\text{mol}/\text{dm}^3$  DC18C6までの有機相中のキャリア濃度の増加により上昇し，キャリアのより高い濃度においては減少した。 $3\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{HNO}_3$ を超える水溶液ソースフェーズの酸性度の上昇は，陽イオンの逆抽出に大きく影響する。試験した数種の試薬の中で，薄い炭酸ソーダ( $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ )は逆抽出剤として有効であった。Enca Accurel社製の薄いフラット-シートポリプロピレン(PP)フィルムを，SLMの固体支持体としてして使用した。BLMとSLMの両システムを用いて，90%以上のプルトニウムを $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$  DC18C6/トルエンを通して薄い炭酸ソーダ逆抽出液中に，約7--8時間で移動させることができた。かなりの量の，可能性のある核分裂生成物の汚染物質があっても，少しの汚染もないことはこの新しい分離技術の注目に値する特徴である。

### 結論

供給液の酸濃度 $3\text{mol}/\text{dm}^3$ 付近で， $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$  DC18C6トルエン溶液をキャリアとして，マクロサイクリック-ベースの膜を通して最大のプルトニウムの透過を得られたと結論することができる。薄い炭酸ソーダ溶液が最良の逆抽出液であることがわかった。供給液：逆抽出液の体積比を適切に選ぶことにより，6あるいはそれ以上のオーダーの濃縮係数を達成することは難しいことではない。これらの最適条件の下では，BLMとSLMは，両方共非常に効果的で，選択的に硝酸酸性溶液からmg量のプルトニウムと同様に，トレーサー量のプルトニウムを除くことができる。この技術を膜支持体からのキャリアのロスを最小にする高沸点膜溶媒の大表面積の膜にさらす必要がある。18メンバーのマクロサイクリック化合物が，長半減期の核分裂生成物による汚染が存在する場合でも，Pu(IV)に対する選択性が高く，原子力工業における膜技術の新しい応用に導く液体膜に関して最適の候補であることを示した。





Dicyclohexano-18-Crown-6.  
(DC18C6)

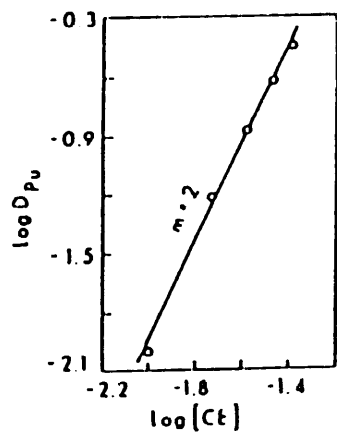


FIG. 1. Plot of extraction of Pu(IV) into toluene by DC18C6 from 3 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> aqueous medium as a function of the initial concentration of the macrocycle.

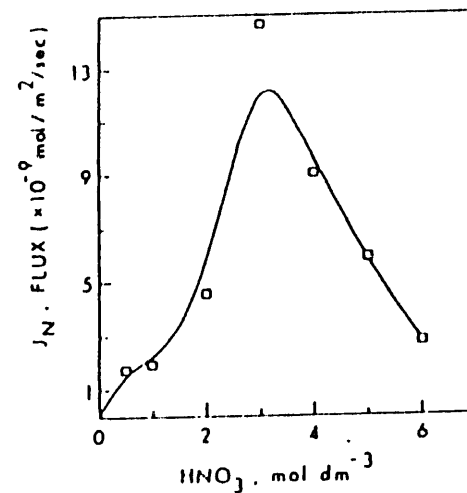


FIG. 2 Flux of plutonium as a function of HNO<sub>3</sub> concentration in the source phase (feed) (Mean value of the flux measured after 5 h of transport process)

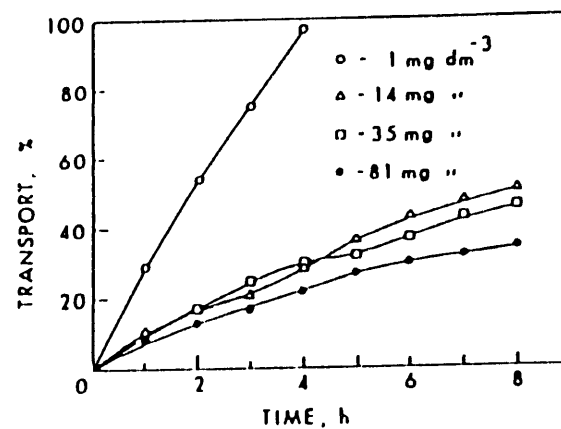


FIG. 3 Effect of initial plutonium concentration in the feed solution on its transport. Membrane: 0.2 mol/dm<sup>3</sup> DC18C6/toluene. Source phase acidity: 3 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Strippant: 0.5 mol/dm<sup>3</sup> sodium carbonate.

TABLE 2  
Flux and Permeation of Plutonium at a Fixed  $[NO_3^-]$  Concentration in the Source Phase\*

$[HNO_3]$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[NH_4NO_3]$ (mol/dm <sup>3</sup> )	Plutonium Flux, <sup>b</sup> ( $\times 10^{-9}$ mol/m <sup>2</sup> /s)	Plutonium (%)
3.0	0.0	1.3	97.0
1.5	1.5	1.3	92.8
0.5	2.5	1.3	95.4

\*Aqueous feed composition: 3 mol/dm<sup>3</sup> NO<sub>3</sub> (HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)  
Initial plutonium concentration: 1 mg/dm<sup>3</sup> plutonium in HNO<sub>3</sub>  
Carrier (DC18C6) concentration: 0.2 mol/dm<sup>3</sup> DC18C6/toluene  
Strippant: 0.5 mol/dm<sup>3</sup> sodium carbonate

<sup>b</sup>Mean value of the flux measured after 5 h of operation.

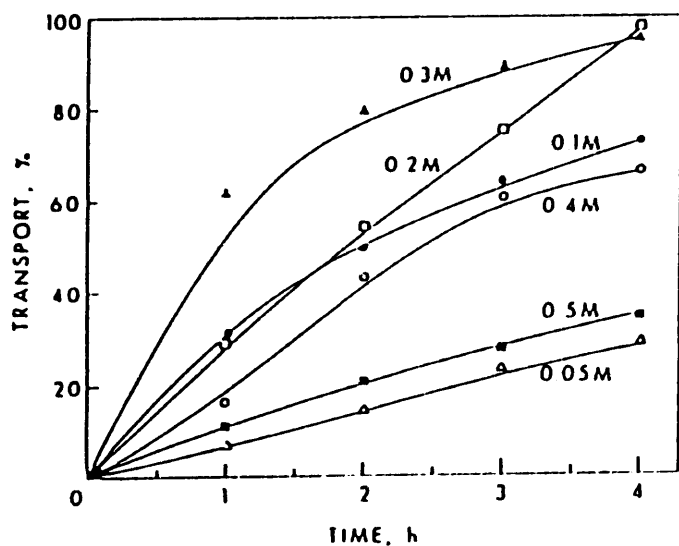


FIG. 4 Effect of carrier (DC18C6) concentration on the Pu(IV) transport across BLM as a function of permeation time. Source phase acidity: 3 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, Strippant: 0.5 mol/dm<sup>3</sup> sodium carbonate.

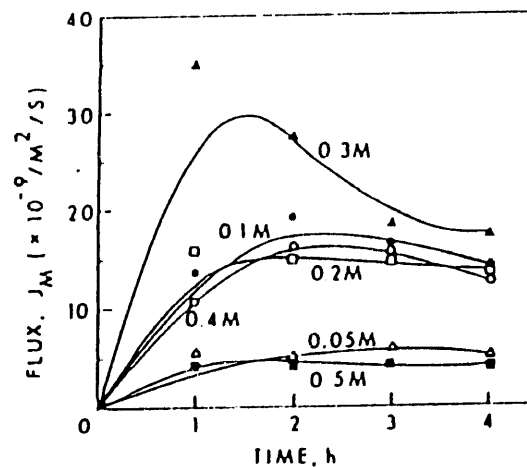


FIG. 5. Plots of plutonium flux against transport time for BLM using different concentrations of DC18C6 as the carrier (see details in Fig. 4).

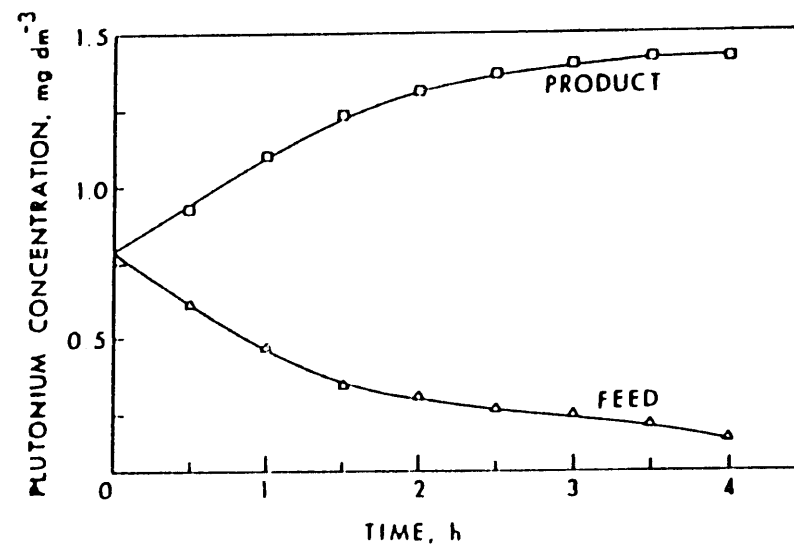


FIG. 6 Plot of plutonium concentration in the feed and product solution vs time. Membrane: 0.2 mol/dm<sup>3</sup> DC18C6/toluene. Source phase acidity: 3 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, Strippant: 0.5 mol/dm<sup>3</sup> sodium carbonate. Concentration of initial feed and product solutions: 0.79 mg/dm<sup>3</sup> Pu



[20] モノ及びジ陽イオン抽出剤による、ジベンゾイル酒石酸抽出の分子モデリング研究

C. Sella and D. Bauer, *Solv. Extract. Ion Exchange* 10(3), 491 (1992)

要旨

モノ陽イオン抽出剤(ブチルトリオクチルフォソニウム)、及びC<sub>n</sub>BPと略すポリメチレンビス(トリオクチルフォソニウム)類のようなジ陽イオン抽出剤による、ジベンゾイル酒石酸のようなジ陰イオン種の溶媒抽出の結果を説明するための新しい手法として、分子モデリング法を用いた。効果的な分子識別場を提供する2つのフォソニウム陽イオンセンターを結び付けるメチレン鎖の長さに大きく依存する。陰イオン種と陽イオン抽出剤は、絶対エネルギーが最小になる構造をそれぞれ分けてモデル化した。それ故、1:1及び2:2のイオンペア錯体が生成し、それらの原子の電荷分布を考慮することによって最小化された。最小化されたエネルギーは錯体の立体的及び静電的な効果を定量化する。2:2の会合は実験データを最も良く説明し、静電エネルギーは、錯体の全エネルギーの主要な構成要素であることを、実験結果は示している。C<sub>6</sub>BPで得られる最大の抽出力は、全体及び静電エネルギーの最低値によって特性付けられる、より安定な錯体に対応している。

結論

分子モデリング法は、我々にD-ジベンゾイル酒石酸、C<sub>n</sub>BP(n=2, 4, 6, 8)及びB<sub>n</sub>MP陽イオン抽出剤の電荷分布を計算し、抽出錯体を作り上げることが可能とした。最小化したエネルギーの値は、錯体の立体効果と静電的效果を定量化する。得られた結果は、2:2の会合が実験データを最も良く説明し、静電エネルギーは全エネルギーの主要な成分であることを示している。n=6(C<sub>6</sub>BP抽出剤)で得られる最大の抽出力は、全エネルギーと静電エネルギーの最低値によって特徴付けられる、より安定な2:2イオンペア錯体に対応している。この研究は、分子モデリング法が陰イオン交換抽出剤による溶媒抽出の研究に、成功裡に用いることができることを示している。

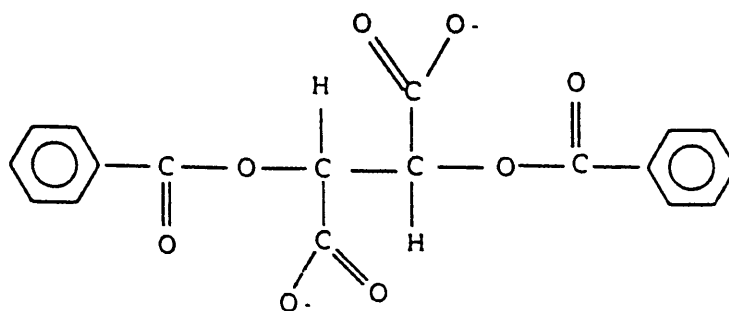


Figure 3a. Structure of dibenzoyltartrate

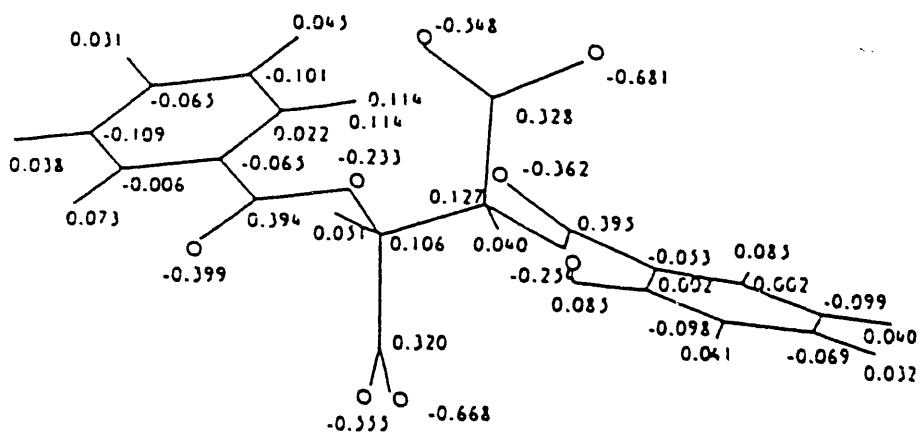


Figure 3b. The conformation of D-dibenzoyltartrate corresponding to the absolute energy minimum and its atomic charge distribution.

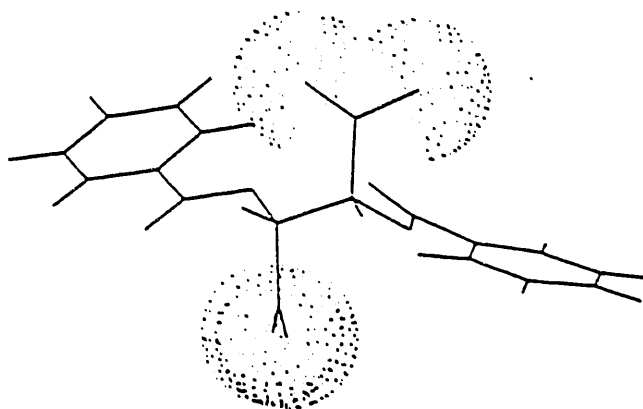


Figure 3c. The conformation of D-dibenzoyltartrate corresponding to the absolute energy minimum where the most negative charged oxygen atoms are

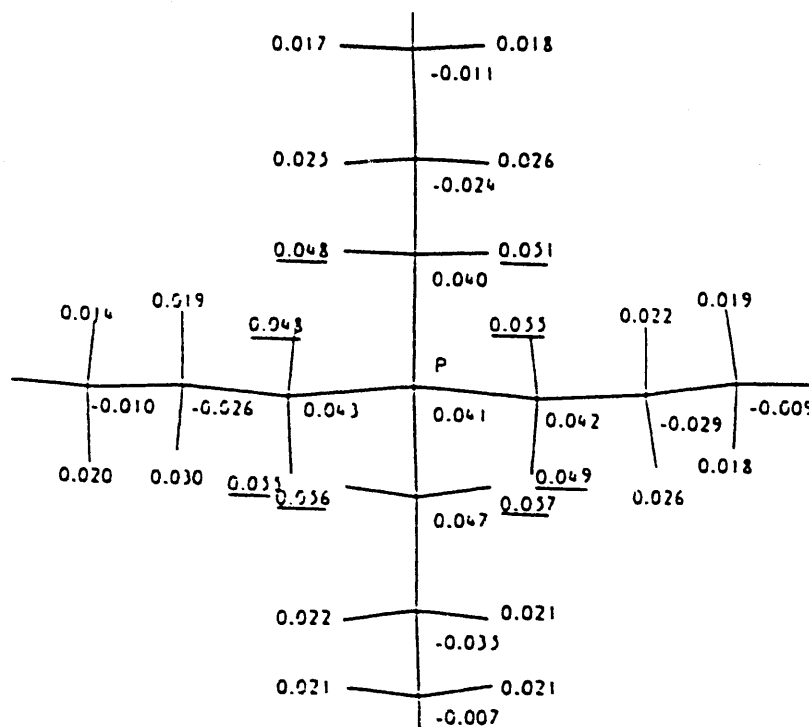


Figure 4. Calculated charge distribution of a phosphonium cationic center. The more positive charges are underlined.

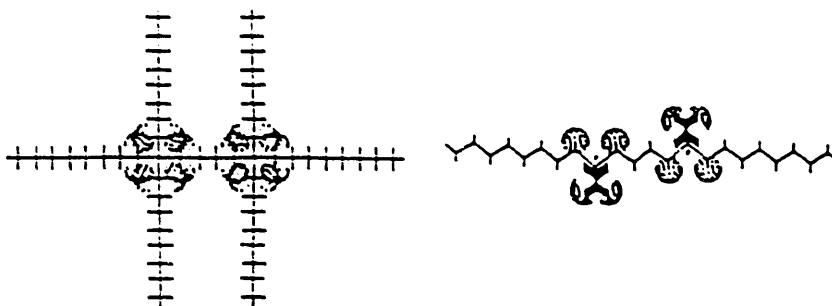
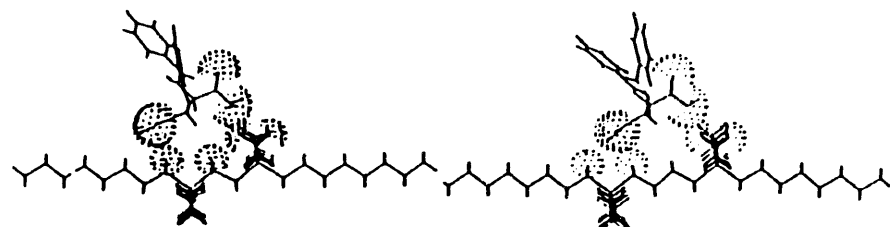
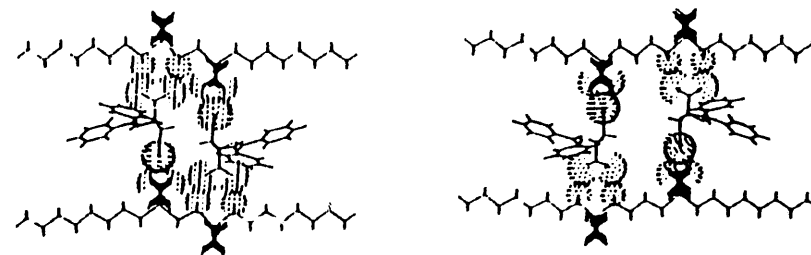


Figure 5. Conformation of  $C_4BP$  extractant, corresponding to the absolute energy minimum, under two points of view : above (5a) and on one side (5b). The hydrogen atoms charged positively are on dot surface.



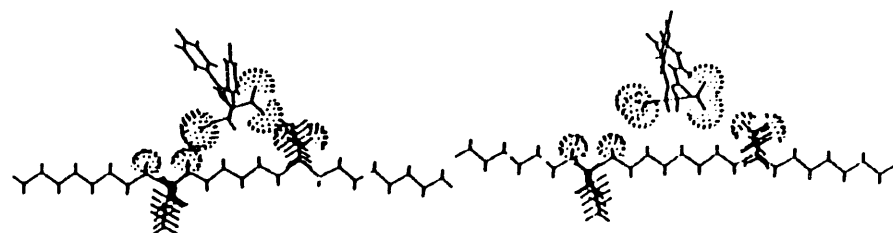
D\_dibenzoyltartrate C2BP

D\_dibenzoyltartrate C4BP



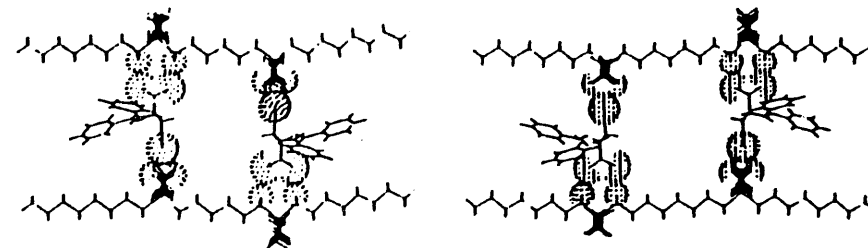
D\_dibenzoyltartrate C2BP

D\_dibenzoyltartrate C4BP



D\_dibenzoyltartrate C6BP

D\_dibenzoyltartrate C8BP



D\_dibenzoyltartrate C6BP

D\_dibenzoyltartrate C8BP

Figure 6. Representation of minimized 1:1 ion-pair complexes between D-dibenzoyltartrate and C<sub>n</sub>BPs with n = 2, 4, 6, 8. The main ionic sites are on dots surface.

Figure 7. Representation of minimized 2:2 ion-pair complexes between D-dibenzoyltartrate and C<sub>n</sub>BPs with n = 2, 4, 6, 8. The main ionic sites are on dots surface.

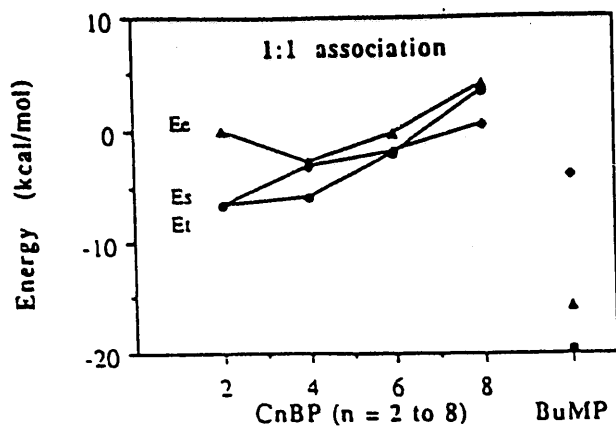


Figure 8a. Variations of minimization energies of complexes as a function of extractant considering 1:1 association  $E_t$  = total energy ( $\bullet$ ),  $E_e$  = electrostatic energy ( $\blacktriangle$ ),  $E_s$  = steric energy ( $\blacklozenge$ ).

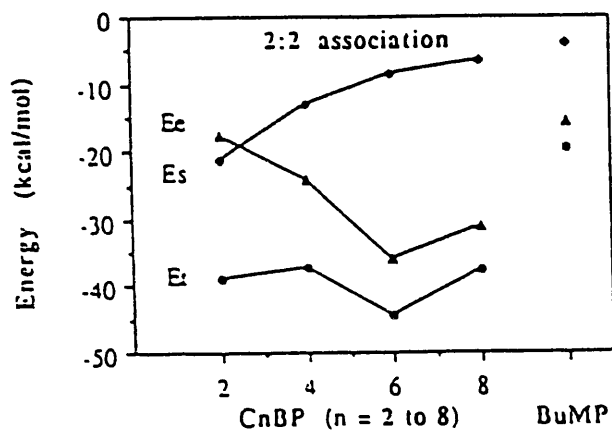


Figure 8b. Variations of minimization energies of complexes as a function of extractant considering 2:2 association  $E_t$  = total energy ( $\bullet$ ),  $E_e$  = electrostatic energy ( $\blacktriangle$ ),  $E_s$  = steric energy ( $\blacklozenge$ ).

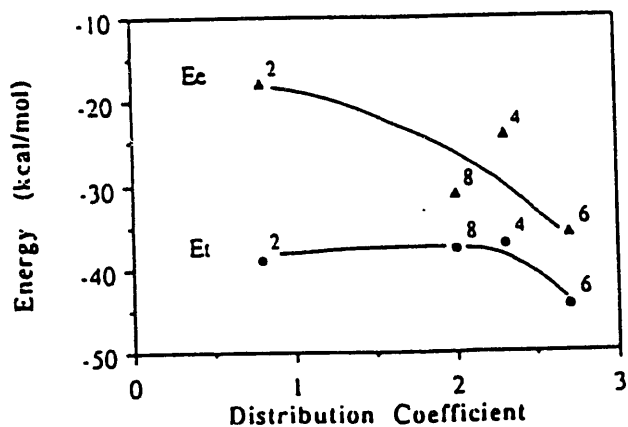


Figure 9. Plots of total energy  $E_t$  ( $\bullet$ ) and electrostatic energy  $E_e$  ( $\blacktriangle$ ) against the distribution coefficient obtained with  $C_nBP$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ). The values of  $n$  are indicated on the Figure.



[21] マクロサイクリック-クラウンエーテルとクリプタンドによるバリウム(II)のサブ化学量論的イオンペア抽出と定量

T. Fukaya, H. Imura and N. Suzuki, *Analytical Chimica Acta*, 272, 279 (1993)

要旨

Ba(II)は種々の溶媒中に溶かしたマクロサイクリックリガンド(18-クラウン-6又はクリプタンド-2.2.2)によってピクリン酸イオンとのイオンペアとして抽出される。両リガンドによる抽出は、次の順に増加する。ベンゼン<1,2ジクロロエタン<ニトロベンゼン。Ba(II)はサブ化学量論的に、1,2ジクロロエタン又は1,2ジクロロエタン-ニトロベンゼン(1:1)の中に $(0.5\text{--}1)\times 10^{-4}\text{M}$  18-クラウン-6又はクリプタンド-2.2.2によって $(1\text{--}2)\times 10^{-2}\text{M}$ のピクリン酸塩の存在でpH4--10又は7--11でそれぞれ抽出される。18-クラウン-6システムは、クリプタンド-2.2.2より他のアルカリ土類及びアルカリ金属に対する選択性に優れている。サブ化学量論的プロセスを同位体希釈法と組み合わせることにより、Y-Bi-Cu-O超伝導酸化物セラミック中の、Baの正確な分析に成功裡に応用された。

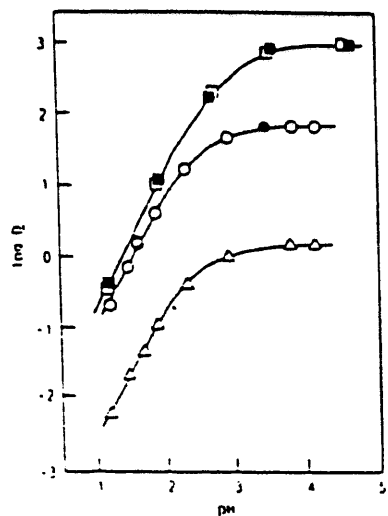


Fig. 1 Extraction of  $Ba^{2+}$  with 0.0010 M 18-crown-6 and 0.011 M picrate.  $\Delta$  = Benzene,  $\circ$ ,  $\bullet$  = 1,2-dichloroethane;  $\square$ ,  $\blacksquare$  = nitrobenzene. Open symbols,  $1.0 \times 10^{-5}$  M  $Ba^{2+}$ ; solid symbols,  $1.0 \times 10^{-6}$  M  $Ba^{2+}$ .

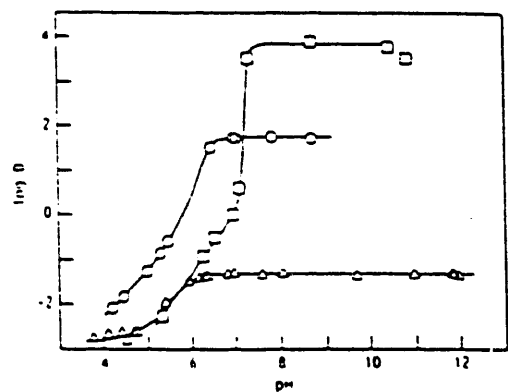


Fig. 2 Extraction of  $Ba^{2+}$  ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) with 0.0010 M cryptand-2.2.2 and 0.011 M picrate.  $\Delta$  = Benzene;  $\circ$  = 1,2-dichloroethane,  $\square$  = nitrobenzene.

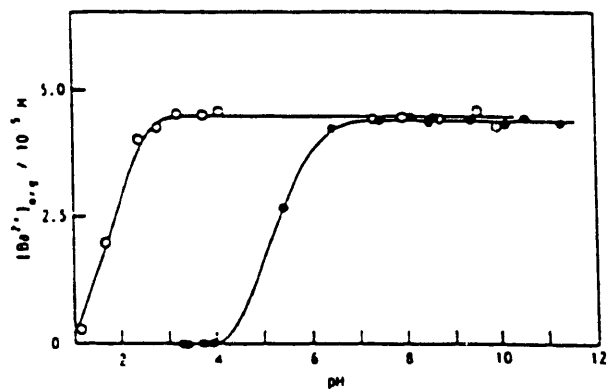


Fig. 3 Effect of pH on the substoichiometric extraction of  $Ba^{2+}$  with the macrocyclic ligand in 1,2-dichloroethane in the presence of an excess of picrate. Conditions:  $1.5 \times 10^{-4}$  M  $Ba^{2+}$ , 0.010 M picrate.  $\circ$  =  $4.8 \times 10^{-5}$  M 18-crown-6;  $\bullet$  =  $4.7 \times 10^{-5}$  M cryptand-2.2.2.

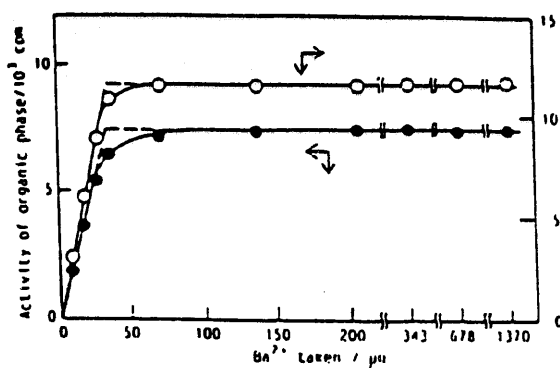


Fig. 5 Reproducibility of the substoichiometric extraction of  $Ba^{2+}$  into 1,2-dichloroethane-nitrobenzene (1-1) from aqueous solutions containing various amounts of  $Ba^{2+}$  and 0.020 M picrate.  $\circ$  =  $5.0 \times 10^{-5}$  M 18-crown-6, pH 8.3-8.4;  $\bullet$  =  $5.1 \times 10^{-5}$  M cryptand-2.2.2, pH 9.5-9.7.

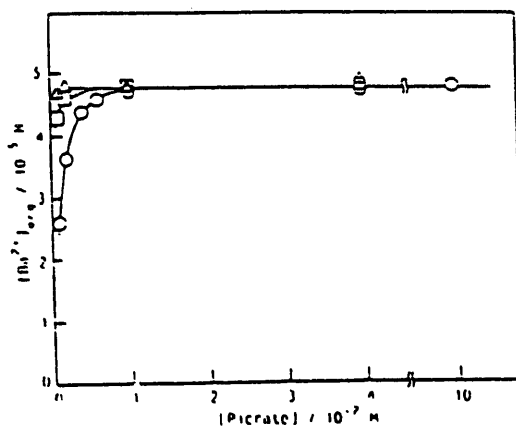


Fig. 4 Effect of picrate concentration on the substoichiometric extraction of  $Ba^{2+}$  with 18-crown-6. Conditions:  $2.0 \times 10^{-4}$  M  $Ba^{2+}$ ,  $4.8 \times 10^{-5}$  M 18-crown-6, pH 8.6-8.8.  $\circ$  = 1,2-Dichloroethane;  $\square$  = 1,2-dichloroethane-nitrobenzene (1+1);  $\Delta$  = nitrobenzene.

[23] ジノニルナフタリンスルホン酸によるEu(III)の抽出とクラウンエーテル及びトリ  
オクチルフォスフィンオキシドの相乗効果

A. Ramadan, M. Mahmoud, S. M. Khalifa, N. Souka, J. Radioanal. Nucl.  
Chem., Letters, 176(6), 457 (1993)

### 要旨

ジノニルナフタリンスルホン酸(HDNNS)のベンゼン溶液による硝酸及び過塩素酸溶液からのEu(III)の抽出について研究した。硝酸塩溶液については、 $\text{NaNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ 混合溶液を用いて水相のイオン強度を0.1Mで一定にした。Euの分配比を種々の温度で測定した。ベンゼン中におけるEu種に関する化学量論的構造式を次のように明らかにした：それぞれ硝酸塩溶液及び過塩素酸溶液から  $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_{n-1}(\text{DNNS})_n)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{H}_{n-1}(\text{DNNS})_n)_3$  (nは小さい値で、1, 2又は3である)。平衡定数を計算し、系の熱力学的パラメーターを求めた。ジシクロヘキシル-18-クラウン-6又はトリオクチルフォスフィンオキシドを加えた場合、相乗効果は認められず、むしろ反相乗効果が認められた。

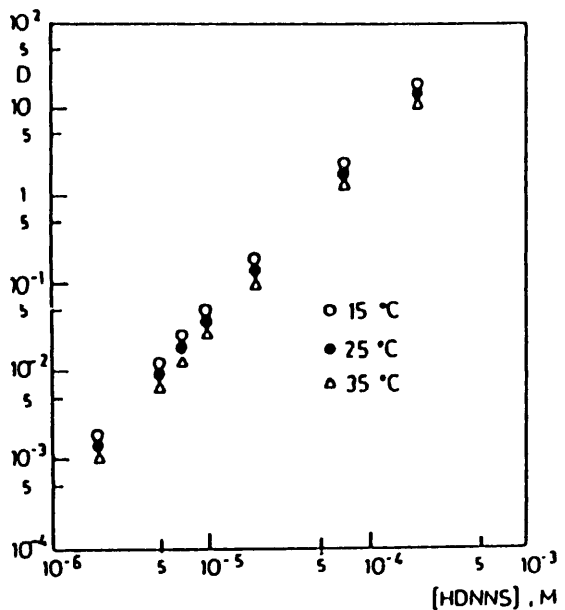


Fig. 1. Extraction of Eu(III) by HDNNS in benzene from nitrate media, pH=3

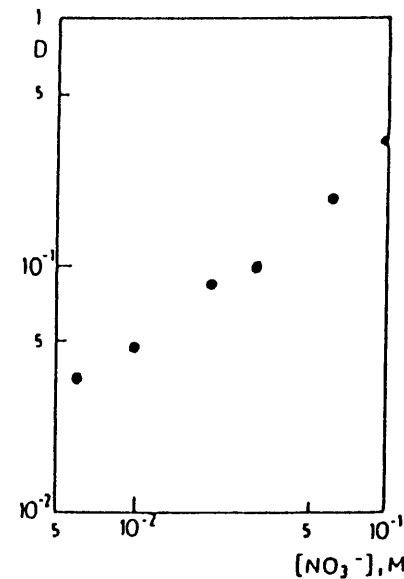


Fig. 3. Effect of [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] on the extraction of Eu(III) by HDNNS in benzene, pH=3, T=25 °C, [HDNNS]=3 × 10<sup>-5</sup> M

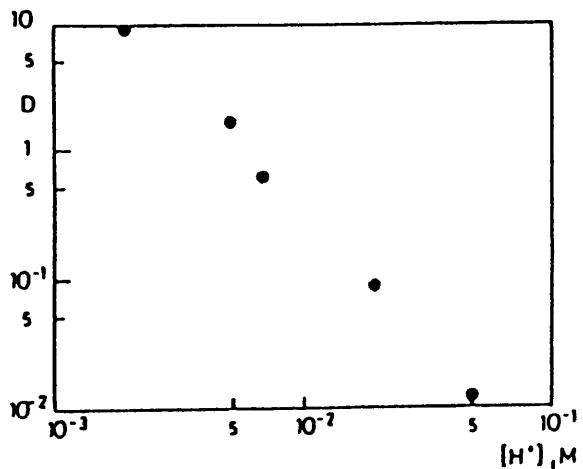


Fig. 2. Effect of [H<sup>+</sup>] on the extraction of Eu(III) by HDNNS. [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=0.1M, T=25 °C, [HDNNS]=3 × 10<sup>-4</sup> M in benzene

TABLE 1

lg  $K_{ex}$  at various temperatures for Eu(III) extraction by HDNNS in benzene from nitrate medium (0.1M) (assuming  $n = 2$ )

Temperature, °C	Lg $K_{ex}$
15	3.68 ± 0.02
25	3.56 ± 0.03
25	3.53 ± 0.06 *
35	3.42 ± 0.03

\*Value calculated from experiments shown in Fig. 2.

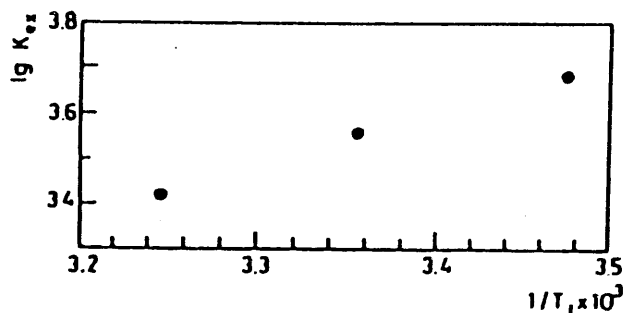


Fig. 4. Variation of lg  $K_{ex}$  for Eu-HDNNS system with the reciprocal temperature

TABLE 2

Thermodynamic parameters for the extraction of Eu(III) by HDNNS in benzene from nitrate medium (assuming  $n = 2$ )

Species	Lg $K_{ex}$ at 25 °C	$\Delta H$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H(DNNS) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3.53 ± 0.03	-23.79	-20.25	-11.88

The error in the thermodynamic parameters is less than 10%.

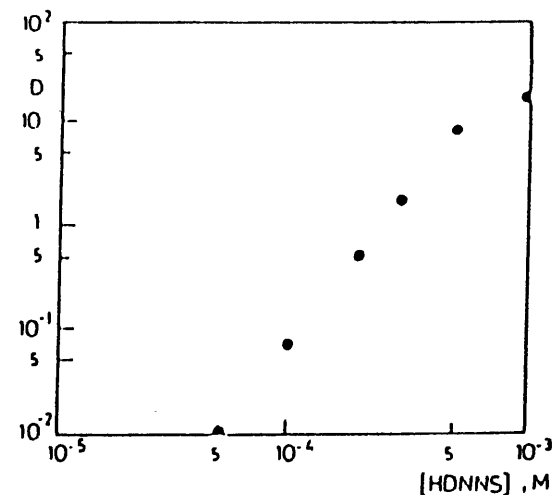


Fig. 5. Extraction of Eu(III) by HDNNS from NaClO<sub>4</sub>, pH=3

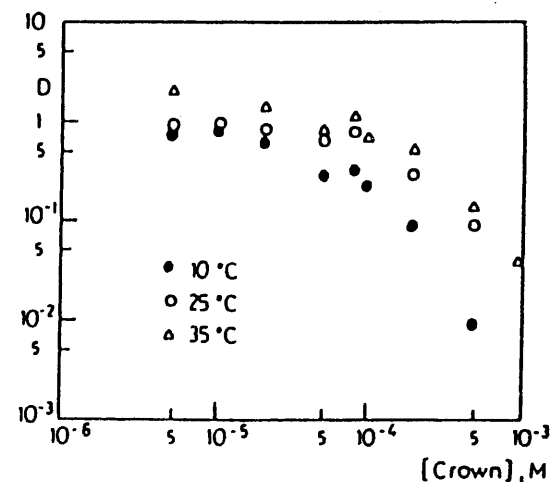


Fig. 6. Extraction of Eu(III) by mixtures of HDNNS and DB24-C-8, pH=3, [HDNNS]=5x10<sup>-5</sup>M

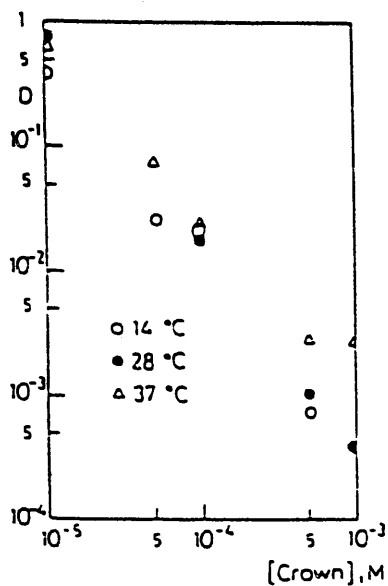


Fig. 7. Extraction of Eu(III) by mixtures of HDNNS and DCH18-C-6, pH=3, [HDNNS]=5×10<sup>-5</sup>M

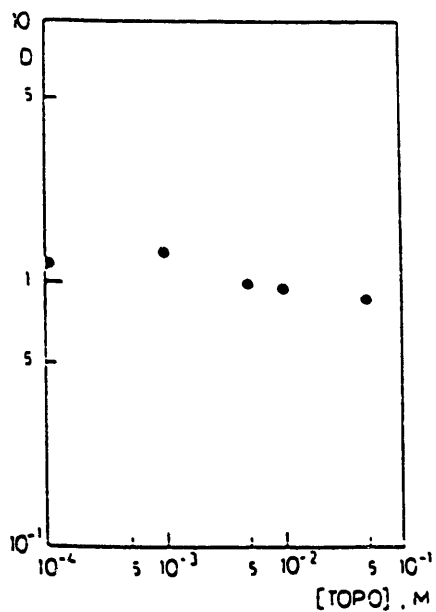


Fig. 8. Extraction of Eu(III) by mixtures of HDNNS and TOPO, [HDNNS]=5×10<sup>-5</sup>M, pH=3

[24] 過塩素酸系からのビス(2-エチルヘキシル)燐酸及び8-ヒドロキシキノリンのドデカン溶液によるEu(III)の抽出

A. Ramadan, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 176(4), 273 (1993)

要旨

Eu(III)は、ビス(2-エチルヘキシル)燐酸(HDEHP)と8-ヒドロキシキノリン(HQ)のドデカン溶液によって、イオン強度一定(0.1M:H<sup>+</sup>, NaClO<sub>4</sub>)の過塩素酸塩の水溶液系から抽出された。データーのスロープ分析の結果、HDEHP又はHQの3つの分子がEu<sup>3+</sup>に結合していることが明らかになった。抽出定数を種々の温度で求めた。データーは2つの系の抽出プロセスに関する熱力学的パラメーター(ΔG, ΔH及びΔS)を計算するのに用いた。HDEHPとクラウンエーテルの混合物を用いた場合、相乗効果は認められなかった。

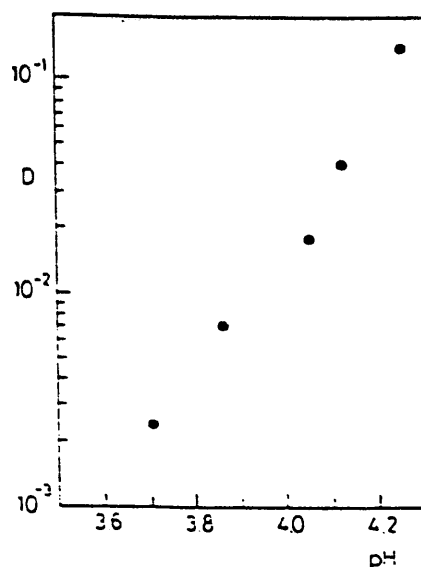


Fig. 1. Extraction of Eu(III) by 0.08M HQ in dodecane at 25 °C

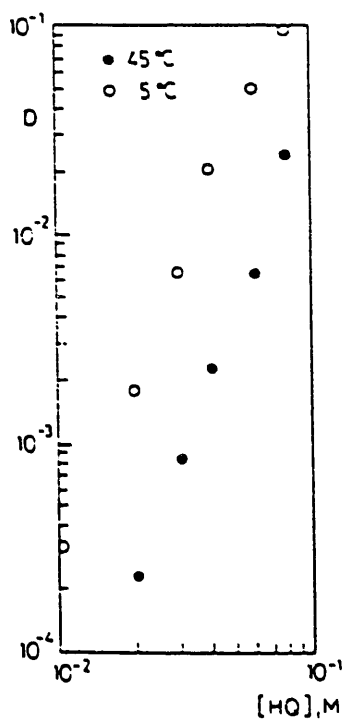


Fig. 2. Extraction of Eu(III) by HQ in dodecane from 0.1M NaClO<sub>4</sub>, pH = 4.12

TABLE 1

lg K<sub>ex</sub> at various temperatures for Eu(III)/HQ system

Temperature, °C	lg K <sub>ex</sub>
45	-10.83 ± 0.08
25	-10.45 ± 0.09
5	- 9.96 ± 0.09



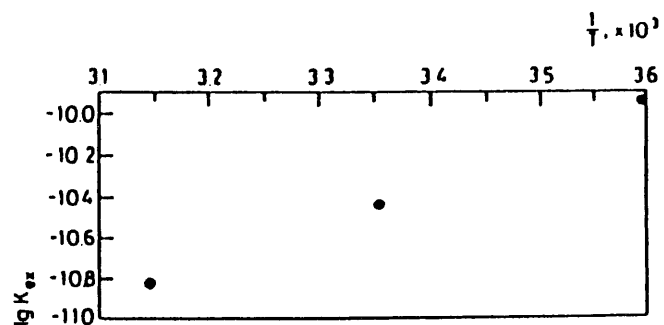


Fig. 3. Variation of  $\lg K_{ex}$  for Eu-HQ system with reciprocal temperature

TABLE 2

$\lg K_{ex}$  at various temperatures for Eu(III)/HDEHP system

Temperature, °C	$\lg K_{ex}$
45	$2.88 \pm 0.04$ *
45	$2.91 \pm 0.03$ **
35	$3.01 \pm 0.04$ **
25	$3.12 \pm 0.04$ *
10	$3.27 \pm 0.05$ **

\* Values calculated from experiments reported in Fig. 4.

\*\* Values calculated from experiments reported in Fig. 5.

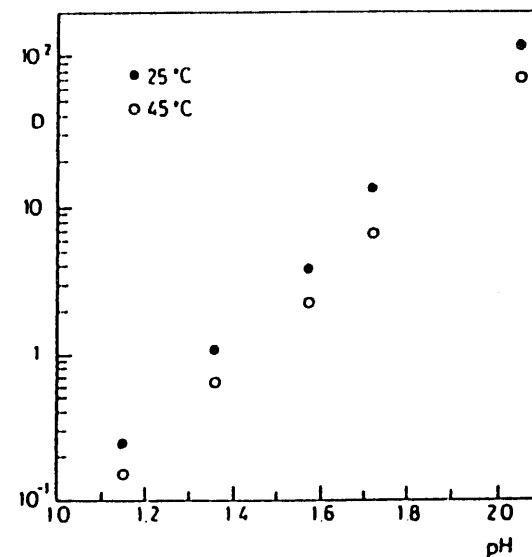


Fig. 4. Effect of pH and temperature on the extraction of Eu(III) from  $\text{NaClO}_4$ ,  $[\text{HDEHP}] = 0.004\text{M}$  in dodecane

TABLE 3

Thermodynamic parameters for the formation of  $\text{EuQ}_3$  and  $\text{Eu}[\text{H}(\text{DEHP})_2]_3$  in dodecane

Species	$\lg K_{ex}$ at 25 °C	$\Delta G$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{EuQ}_3$ (Eq. (1))	$-10.45 \pm 0.09$	59.96	-37.11	-325.7
$\text{Eu}[\text{H}(\text{DEHP})_2]_3$ (Eq. (6))	$3.12 \pm 0.04$	-17.90	-18.51	-2.0

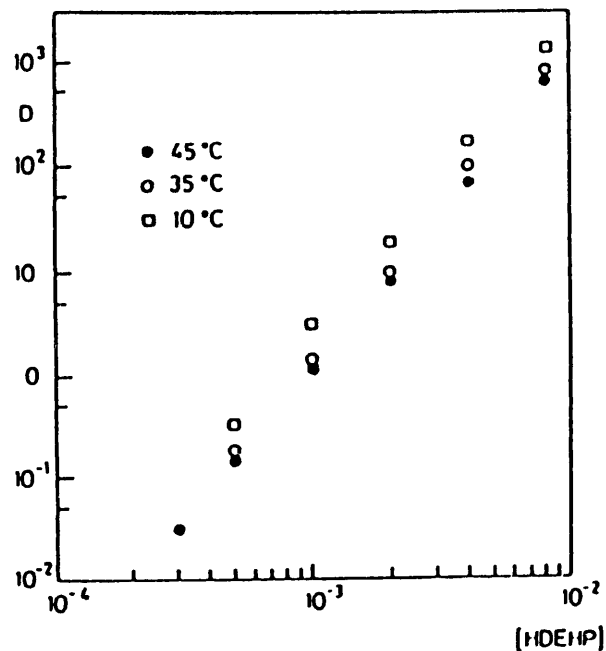


Fig. 5. Extraction of Eu by HDEHP in dodecane from 0.1M NaClO<sub>4</sub>, pH = 2.05

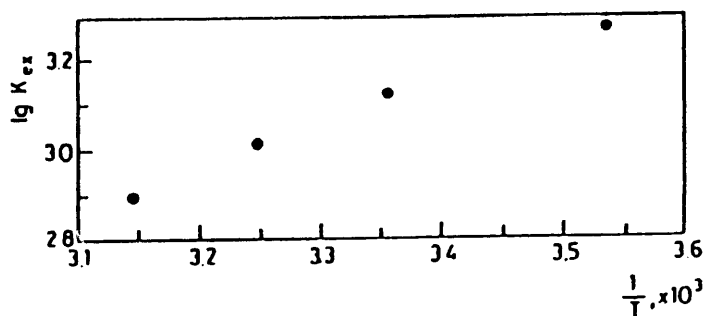


Fig. 6. Variation of lg K<sub>ex</sub> for Eu-HDEHP system with reciprocal temperature

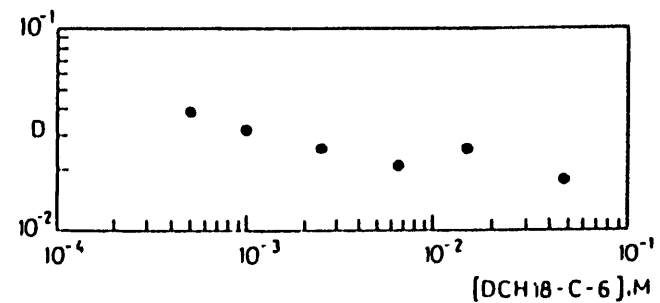


Fig. 7. Extraction of Eu by DCH18-C-6 in dodecane at [HDEHP] = 0.0003M, pH = 2.05, 45 °C

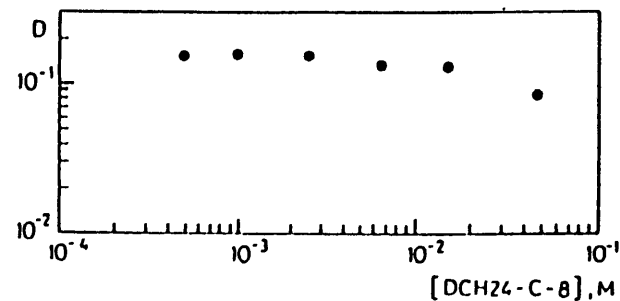


Fig. 8. Extraction of Eu by DCH24-C-8 in dodecane at [HDEHP] = 0.0005M, pH = 2.05, 45 °C

[27] 硝酸溶液からのマクロサイクリックポリエステルによる $Sr^{2+}$ 、 $Cs^{2+}$ 及び $Tl^{2+}$ の抽出

T. G. Myasoedova, M. Y. Ikonnikov, A. V. Ponomarev, P. A. Zagorets, E. A. Filipov, Radiokhimiya, 29, No.2 188 (1987)

要旨

金属濃度( $Sr$ ,  $Cs$ ,  $Tl$ ) $5 \times 10^{-2} M$ におけるジシクロヘキシル-18-クラウン-6(DCH18C6)及びジシクロヘキシル-24-クラウン-8(DCH24C8)の塩素化炭化水素溶液を含む系の抽出特性を放射性ラベルを用いて研究した。4倍過剰のクラウンエーテルの存在において、分配係数 $D$ の高い値が得られることが示された。系にエチルアルコールを加えても抽出剤に影響はなかった。 $Cs$ に対するDCH18C6からDCH24C8のシーケンスにおけるクラウンエーテルの空隙のサイズの増加は、分配比の4倍以上の増加を示した。研究した金属の $D$ の値は次の順序に並べることができる： $Sr > Tl > Cs$

TABLE 1. Distribution Coefficients of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>

System	Distribution coefficient D		Literature reference
	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	
50 vol. % D2EHPA + 50 vol. % kerosene + 0.02 M BB24C8/3 M HNO <sub>3</sub> + 0.01 M Me	0.8	200	[1]
50 vol. % D2EHPA + 50 vol. % CCl <sub>4</sub> + 0.02 M BB24C8/3 M HNO <sub>3</sub> + 0.01 M Me	0	130	[1]
5 vol. % DNSA + 27 vol. % TBP + 68 vol. % kerosene + 0.02 M B18C6/3 M HNO <sub>3</sub> + 0.01 M Me	20	200	[2]

Note. D2EHPA) di-2-ethylhexylphosphoric acid; BB24C8) 4,4'(5')-di-tertbutylbenzo-24-crown-8; TBP) tributyl phosphate; DNSA) dinonylnaphthalenesulfonic acid; B18C6) bis-4,4'(5')-1-hydroxyheptyl/-benzo-18-crown-6.

TABLE 2. Extraction of Cs from 1 M HNO<sub>3</sub> by the Adduct DB21C7·NaSbCl<sub>6</sub>. ([Cs] = 4 ppm, Ratio V<sub>o</sub>:V<sub>aq</sub> = 1.5:1)

Diluent	D	
	[DB21C7 × NaSbCl <sub>6</sub> ]	[DB21Cy × NaSbCl <sub>6</sub> ]
	0.018 M	0.036 M
Chloroform	20.3	—
1,2-Dichloroethane	25.6	54.0
1,1,2,2-Tetrachloroethane	27.9	64.3
1,2-Dichlorobenzene	28.3	68.4
Nitrobenzene	81.8	389.0

TABLE 3. Distribution Coefficients of Sr, Cs, and Tl in the Investigated Systems

System, nuclide	C <sub>L</sub> M			
	0.025 *	0.15 *	0.1 *	0.1 **
1. Sr	0.36	1.1	8.4	13.8
2. Sr	0.16	1.5	7.8	8.6
3. Cs	0.0041	0.0090	0.022	0.021
4. Cs	0.027	0.040	0.079	0.079
5. Tl	—	0.58	1.5	5.0 *

\*Metal concentration 0.05 M.

\*\*Metal concentration 0.025 M.

[33] フッ素化 $\beta$ -ジケトン及びTBPによるランタニドの超臨界流体抽出

Yuehe Lin and C. M. Wai, Analytical Chemistry 66, No.13 July 1 1971

(1994)

要旨

固体物質中の3価のランタニドイオン( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ 及び $\text{Lu}^{3+}$ )は、適切な塩素化した(HFA, TTA又はFODのような) $\beta$ -ジケトンを含む、メタノールでモディファイした2酸化炭素により、60℃、150atmで効果的に抽出される。固体試料への少量の水の添加は、抽出効率を大幅に増加させることができる。TBPは、メタノールのモディファイヤーなしで、 $\text{CO}_2$ 超臨界におけるランタニド抽出で、フッ素化 $\beta$ -ジケトンと共に強い正の相乗効果を示す。60℃、150atmにおける適切な $\text{CO}_2$ 中で、TBPとフッ素化 $\beta$ -ジケトン類の1つとの混合物を用いて、砂又はセルローズベースの固体物質からのランタニドの定量的抽出(92--98%)を行うことができる。相乗効果は、 $\beta$ -ジケトンの構造とフッ素の置換に依存している。土壌マトリックス中で、 $\text{CO}_2$ 超臨界におけるランタニドの抽出で、TBP+HFAはTBP+TTA又はTBP+FODより有効である。フッ素置換がないと、アセチルアセトンの場合のように、TBPによるランタニドの正の相乗抽出は無視できる。混合リガンド法によって、きれいな $\text{CO}_2$ による水溶液から高い効率でランタニドを抽出できる。

結論

この研究で、フッ素化した $\beta$ -ジケトン類HFA, TTA及びFODは、超臨界 $\text{CO}_2$ による3価のランタニドイオン( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ 及び $\text{Lu}^{3+}$ )の抽出のための有効なリガンドであることを示した。マトリックスのモディファイヤーとして水を、溶媒のモディファイヤーとしてメタノールを用いて、固体物質(セルローズベースの濾紙又は砂)にスパイクしたランタニドに対して、高い超臨界流体抽出効率を得ることができる。TBPとフッ素化した $\beta$ -ジケトン(HFA, TTA又はFOD)の混合物を抽出剤として用いて、濾紙及び砂の試料から、きれいな $\text{CO}_2$ によりランタニドを定量的に抽出(92--98%)することができる。土壌マトリックス中において、TBP+HFAはランタニドに対して、TBP+TTA及びTBP+FODの混合物で示された抽出効率より高い抽出効率を示した。きれいな $\text{CO}_2$ の中で、TBPとTTAの混合物により水溶液からのランタニドの相乗抽出を、同様に行うことができる。混合リガンド法を用いた、超臨界 $\text{CO}_2$ によるランタニドの抽出について、モディファイヤーは必要ではない。

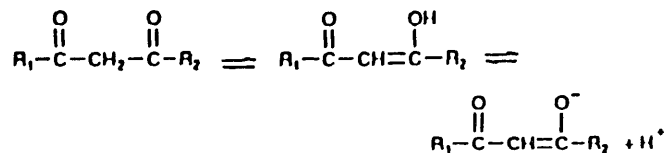


Table 1. Percent Extraction of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup> from a Cellulose-Based Filter Paper<sup>a</sup> with Supercritical CO<sub>2</sub> Containing β-Diketones at 150 atm and 60 °C

β-diketone	ligand amt (μmol)	% extraction		
		La <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
CO <sub>2</sub>				
FOD	80	10 ± 2	13 ± 2	19 ± 2
TTA	80	14 ± 2	16 ± 3	20 ± 3
HFA	80	7 ± 2	13 ± 2	15 ± 2
TAA	80	5 ± 2	10 ± 2	11 ± 2
AA	80	5 ± 2	4 ± 2	6 ± 2
CO <sub>2</sub> + 5% MeOH				
FOD	80	91 ± 2	96 ± 2	99 ± 1
TTA	80	74 ± 3	90 ± 2	94 ± 3
HFA	80	70 ± 3	93 ± 4	95 ± 3
TAA	80	54 ± 2	80 ± 3	84 ± 3
AA	80	11 ± 2	25 ± 2	33 ± 3

<sup>a</sup> Each filter paper sample (1 cm<sup>2</sup> in area) contains 10 μg each of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup>.

Table 2. Percent Extraction of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup> from the Filter Paper<sup>a</sup> with Neat CO<sub>2</sub> Containing Mixed Ligands at 150 atm and 60 °C<sup>b</sup>

ligands	amt (μmol)	% extraction		
		La <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
TBP	80	2 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
TBP+TTA	40+40	92 ± 3	94 ± 4	95 ± 4
TBP+FOD	40+40	90 ± 3	93 ± 3	95 ± 3
TBP+HFA	40+40	96 ± 3	98 ± 4	98 ± 3
TBP+TAA	40+40	20 ± 2	26 ± 3	27 ± 3
TBP+AA	40+40	3 ± 1	5 ± 2	4 ± 1

<sup>a</sup> Each filter paper sample (1 cm<sup>2</sup> in area) contains 10 μg of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup>. <sup>b</sup> 10 min of static extraction followed by 20 min of dynamic extraction.

Table 3. Percent Extraction and Recovery of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup> from Sand<sup>a</sup> with Neat CO<sub>2</sub> Containing TTA, TBP, and Mixed TTA+TBP at 60 °C and 150 atm<sup>b</sup>

ligand	amt (μmol)	% extraction			% recovery		
		La	Eu	Lu	La	Eu	Lu
TTA	80	40 ± 3	51 ± 3	65 ± 4	29 ± 3	40 ± 3	60 ± 4
TBP	80	4 ± 2	3 ± 1	5 ± 2	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1
TTA+TBP	40+40	91 ± 3	92 ± 4	95 ± 4	91 ± 3	89 ± 4	91 ± 4

<sup>a</sup> Each sand sample (300 mg by weight) contains 10 μg each of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup>. <sup>b</sup> 10 min of static extraction followed by 20 min of dynamic extraction.

Table 4. Percent Extraction of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup> from Aqueous Solution<sup>a</sup> with Supercritical CO<sub>2</sub> Containing TTA at 150 atm and 60 °C

ligand	fluid phase	% extraction		
		La <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
none	CO <sub>2</sub>	<2	<2	<2
none	CO <sub>2</sub> + 5% MeOH	<2	<2	<2
TTA	CO <sub>2</sub>	30 ± 3	38 ± 4	51 ± 4
TTA	CO <sub>2</sub> + 5% MeOH	70 ± 3	78 ± 4	81 ± 3
TBP	CO <sub>2</sub>	7 ± 2	11 ± 3	12 ± 3
TBP+TTA	CO <sub>2</sub>	75 ± 3	86 ± 4	89 ± 3

<sup>a</sup> Each water sample (4 mL) contains 2.5 μg/mL of La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Lu<sup>3+</sup> each at pH 4.0 controlled by an acetate buffer.

[34] 磷酸トリブチルでモディファイした超臨界二酸化炭素を用いた酸性溶液からのランタニドの抽出

K. E. Laintz and E. Tachikawa, Anal. Chem., 66, No.13 July 1 2190 (1994)

要旨

酸性溶液からのランタニドイオンの抽出によって、核燃料再処理における代替抽出溶媒として、超臨界二酸化炭素を用いる適用性を試験した。ランタニドは $6\text{MHNO}_3\text{-}3\text{MLiNO}_3$ 溶液から、TBPでモディファイした $\text{CO}_2$ を用いて抽出された。相乗効果についても、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)とTBPでモディファイした $\text{CO}_2$ を抽出剤として用いて研究した。 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、及び $\text{Dy}^{3+}$ の準定量的な抽出が可能であったが、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、及び $\text{Lu}^{3+}$ の抽出効率はより低いものであった。TBPでモディファイした $\text{CO}_2$ を抽出剤として用いた時に、軽いランタニドは $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\cdot 3\text{TBP}$ として抽出され、重いランタニドは $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\cdot 2\text{TBP}$ として抽出された。一方、TTAをTBPでモディファイした $\text{CO}_2$ に加えた場合には、 $\text{Lu}(\text{TTA})_3\cdot 3\text{TBP}$ と $\text{Lu}(\text{TTA})_3\cdot 2\text{TBP}$ 付加体が抽出された。

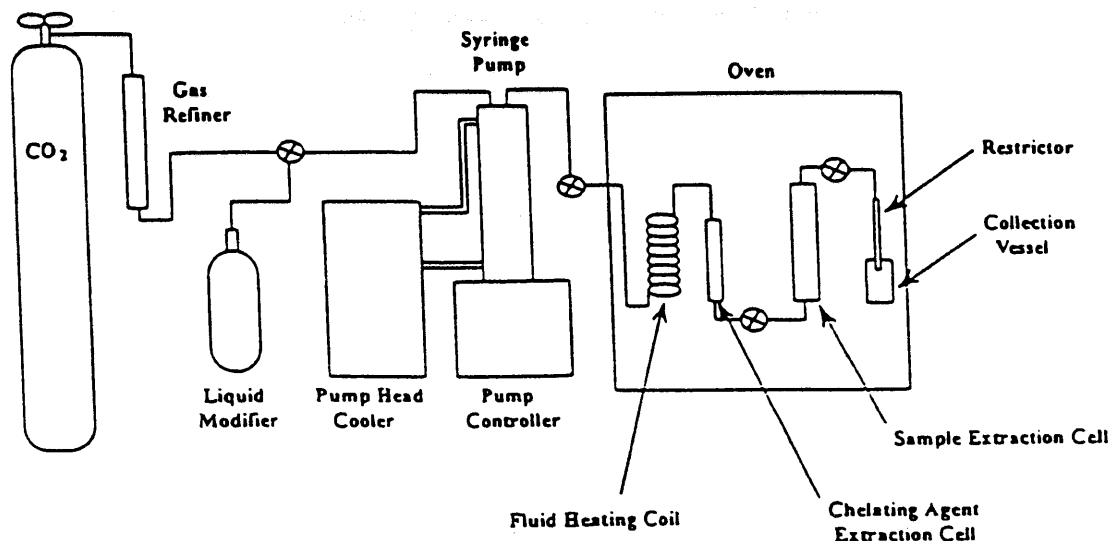


Figure 1. Schematic diagram of the experimental system used for the SFE of lanthanides from an aqueous sample.

Table 1. Analysis Parameters Used for ICP-AES Determination of Lanthanides

lanthanide	emission wavelength (nm)	observn ht above load coil (mm)	entrance slit ( $\mu\text{m}$ )	
			vertical	horizontal
La	333.749	11	300	50
Ce	413.765	11	500	100
Sm	359.260	11	500	100
Eu	381.967	11	200	25
Gd	342.247	11	300	50
Dy	353.170	11	300	50
Yb	328.937	12	300	50
Lu	261.542	12	300	50

Table 2. Percent Extraction of Lanthanide Ions from 6 M  $\text{HNO}_3$ -3 M  $\text{LiNO}_3$  Solution Using Supercritical  $\text{CO}_2$  modified with TBP at 350 atm and 80 °C

$\text{CO}_2$ modifier	% extraction							
	$\text{La}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$
neat $\text{CO}_2$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
10% TBP	<1	<1	18.4 $\pm$ 0.9	21.7 $\pm$ 0.9	18.6 $\pm$ 0.9	24.6 $\pm$ 0.5	18.6 $\pm$ 0.8	16.8 $\pm$ 0.7
20% TBP	<1	44.3 $\pm$ 3.2	64.5 $\pm$ 1.4	68.1 $\pm$ 2.1	64.9 $\pm$ 1.8	71.8 $\pm$ 1.3	53.6 $\pm$ 1.2	50.5 $\pm$ 2.4
30% TBP	43.6 $\pm$ 2.9	60.5 $\pm$ 2.4	85.1 $\pm$ 1.8	86.7 $\pm$ 2.5	86.9 $\pm$ 1.8	91.8 $\pm$ 1.4	71.9 $\pm$ 1.0	69.2 $\pm$ 1.7
10% TBP + TTA	<1	<1	27.3 $\pm$ 1.5	30.4 $\pm$ 1.5	25.6 $\pm$ 1.4	35.7 $\pm$ 1.5	27.3 $\pm$ 1.2	20.1 $\pm$ 0.6
20% TBP + TTA	35.3 $\pm$ 3.6	52.8 $\pm$ 5.3	80.6 $\pm$ 1.6	81.6 $\pm$ 1.6	80.2 $\pm$ 1.5	83.5 $\pm$ 1.4	70.4 $\pm$ 2.1	65.6 $\pm$ 1.9
30% TBP + TTA	61.2 $\pm$ 4.4	71.9 $\pm$ 2.7	90.9 $\pm$ 1.0	91.6 $\pm$ 1.5	90.0 $\pm$ 4.0	92.1 $\pm$ 1.6	79.5 $\pm$ 2.8	74.8 $\pm$ 3.9

Table 3. Plot Summary of  $\log D^*$  as a Function of  $\log (\% \text{ TBP})$

$\text{Ln}^{3+}$	TBP		TBP + TTA	
	slope	$R^2$	slope	$R^2$
Sm	2.93 $\pm$ 0.04	0.999	3.02 $\pm$ 0.33	0.988
Eu	2.87 $\pm$ 0.04	0.999	2.96 $\pm$ 0.29	0.990
Gd	3.05 $\pm$ 0.04	0.999	3.04 $\pm$ 0.42	0.981
Dy	3.18 $\pm$ 0.18	0.997	2.82 $\pm$ 0.30	0.989
Yb	2.21 $\pm$ 0.10	0.998	2.17 $\pm$ 0.38	0.970
Lu	2.22 $\pm$ 0.11	0.998	2.33 $\pm$ 0.48	0.958

\*  $D = [(\% \text{ Ln}^{3+} \text{ extracted from solution}) / (\% \text{ Ln}^{3+} \text{ remaining in solution})]$ .



## [35] クラウンエーテルと2ヨウ化ランタニドとの錯体

S. A. Kulyukhin, A. N. Kamenskaya, and L. N. Aureman, Radiokhimiya, 34, No. 3 35 (1992)

要旨

クラウンエーテル類(CEs)と2ヨウ化ランタニドとの錯体を、テトラヒドロフラン(THF)溶液から合成した。Eu, Yb, Sm, Tm, Dy, 及びNdの2ヨウ化物を用いた。クラウンエーテル類は、12-クラウン-4, 15-クラウン-5, 18-クラウン-6, ジベンゾ-18-クラウン-6, ジシクロヘキシル-18-クラウン-6, ジチオ-18-クラウン-6, ジアザ-18-クラウン-6を含んでいる。得られた化合物の組成を決定した。拡散屈折率, IRスペクトルを記録した。熱重量分析法を行った。THF中の溶解度を測定した。CH<sub>3</sub>CNと炭酸プロピレン中のLn<sup>2+</sup>のf-d吸収スペクトルを記録した。

## 結果と検討の抄訳

種々のCEsとLnI<sub>2</sub>との新しい錯体を調製した。(Table 1) Table 1からわかるように、La<sup>2+</sup>については、LnとCEとの錯体は、Ln:CE=1:1及び1:2が可能である。1:2の錯体は12C4とのみ生成するが、一方1:1の錯体は、18C6及びその誘導体とのみ生成する。15C5については、1:1([Ln<sup>2+</sup>]:[CE])について、出発溶液中で1:2より小さい)及び1:2([Ln<sup>2+</sup>]:[CE])について1:4まで及びそれ以上の錯体が得られた。Table 1からわかるように、CEsは低い酸化還元電位において、異なった安定度を持っている。たとえば、18C6はNd<sup>2+</sup>を含む。研究したすべての元素と錯体を生成するが( $E^{\circ}_{Nd^{3+}/Nd^{2+}} = -2.6V$ ), 12C4及び15C5については錯体の合成に成功したのはSm<sup>2+</sup>に限られた。(  $E^{\circ}_{Sm^{3+}/Sm^{2+}} = -1.5V$  ) 乾燥の間に、ある種の錯体においては、Ln<sup>2+</sup>は部分的に酸化され、錯体中のLn<sup>3+</sup>の含有量と一致している。(Table 1)

TABLE I. Composition of LnI<sub>2</sub> Complexes with Crown Ethers (CEs)\*

Compound	Calc., %			Found, %			
	Ln <sup>2+</sup>	I <sup>-</sup>	CE	Ln <sup>2+</sup>	Ln <sup>3+</sup>	I <sup>-</sup>	CE
[Eu(12C4) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	20.0	33.5	46.5	19.9	-	33.6	46.5
[Yb(12C4) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	22.0	32.6	45.2	22.5	-	32.4	45.1
[Sm(12C4) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	19.9	33.6	46.5	19.5	-	33.4	47.1
[Eu(15C5)]I <sub>2</sub>	24.3	40.6	35.1	24.1	-	40.8	35.2
[Eu(15C5) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	18.0	30.0	52.0	18.4	-	30.2	51.4
[Yb(15C5)]I <sub>2</sub>	26.7	39.2	34.1	26.8	-	39.4	33.8
[Yb(15C5) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	20.0	29.3	50.7	19.9	-	28.9	51.2
[Sm(15C5)]I <sub>2</sub>	24.1	40.7	35.2	21.3	2.6	39.9	36.2
[Sm(15C5) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	17.8	30.1	52.1	17.2	-	31.3	51.5
[Eu(18C6)]I <sub>2</sub>	22.7	37.9	39.4	22.5	-	37.6	39.9
[Yb(18C6)]I <sub>2</sub>	25.0	36.7	38.3	24.9	-	37.0	38.1
[Sm(18C6)]I <sub>2</sub>	22.5	38.0	39.5	22.5	-	38.1	39.4
[Tm(18C6)]I <sub>2</sub>	24.6	37.0	38.4	14.3	10.3	37.6	37.8
[Dy(18C6)]I <sub>2</sub>	23.9	37.3	38.8	6.3	17.6	36.9	39.2
[Nd(18C6)]I <sub>2</sub>	21.8	38.3	39.9	-	21.9	38.0	40.1
[Eu(DB18C6)]I <sub>2</sub>	19.8	33.2	47.0	20.1	-	33.6	46.3
[Yb(DB18C6)]I <sub>2</sub>	22.0	32.3	45.7	22.1	-	32.1	45.8
[Sm(DB18C6)]I <sub>2</sub>	19.7	33.2	47.1	19.8	-	34.0	46.2
[Tm(DB18C6)]I <sub>2</sub>	21.6	32.4	46.0	8.2	14.5	32.3	45.0
[Eu(DCH18C6)]I <sub>2</sub>	19.5	32.6	47.9	19.7	-	32.3	48.0
[Yb(DCH18C6)]I <sub>2</sub>	21.7	32.2	46.6	21.6	-	32.3	46.1
[Sm(DCH18C6)]I <sub>2</sub>	19.4	32.7	47.9	19.4	-	32.6	48.0
[Tm(DCH18C6)]I <sub>2</sub>	21.2	31.9	46.9	11.1	10.3	32.0	46.6
[Eu(DA18C6)]I <sub>2</sub>	22.7	38.0	39.3	22.8	-	37.6	39.6
[Yb(DA18C6)]I <sub>2</sub>	25.1	36.9	38.0	25.1	-	36.8	38.1
[Sm(DA18C6)]I <sub>2</sub>	22.6	38.1	39.3	22.6	-	38.7	38.7
[Tm(DA18C6)]I <sub>2</sub>	24.7	37.1	38.2	9.4	15.3	37.1	38.2

\*The compositions of LnI<sub>2</sub> complexes with DT18C6 have previously been given [5].

TABLE 2. Decomposition Temperature ( $T_{dec}$ ) and Solubility in THF ( $S$ ) of  $LnI_2$  Complexes with CEs

CE (L)	Complex composition Ln:L	$S \cdot 10^4, M$				$T_{dec}, K$			
		Eu	Yb	Sm	Tm	Eu	Yb	Sm	Tm
12-C4	1 : 2	7.8	8.0	7.7	-	-	-	446	-
15-C5	1 : 1	25.0	26.0	24.0	-	-	-	433	-
15-C5	1 : 2	17.0	19.0	16.0	-	-	-	450	-
18-C6	1 : 1	1.8	2.0	1.8	1.9	606	465	498	451 <sup>a</sup>
DB18C6	1 : 1	38.0	45.0	37.0	43.0	-	-	451	-
DCH18C6	1 : 1	23.0	28.0	20.0	27.0	-	-	469	-
DA18C6	1 : 1	9.0	10.5	8.7	9.7	-	-	518	-
DT18C6	1 : 1	19.0	36.0	15.0	26.0	-	-	470	-

<sup>a</sup>For the complex containing = 60% Tm<sup>2+</sup>.

TABLE 3. Position of CCO and COC Stretching Band Maxima in  $SmI_2$  Complexes with CEs,  $cm^{-1}$ 

CE	Compound	CCO		COC	
		$\nu_{as}$	$\nu_s$	$\nu_{as}$	$\nu_s$
12C4	Pure 12C4	1107	930	1143	1033
	$[Sm(12C4)_2]I_2$	1069	926	1120	1011
15C5	Pure 15C5	1096	942	1120	987
	$[Sm(15C5)]I_2$	1090	937	1119	985
18C6	$[Sm(15C6)_2]I_2$	1083	934	1090	979
	Pure 18C6	1093	940	1113	980
DB18C6	$[Sm(18C6)]I_2$	1070	907	-	963
	Pure DB18C6	1093	927	1127	987
DCH18C6	$[Sm(DB18C6)]I_2$	1067	907	1120	957
	Pure DCH18C6	1120	940	1150	1013
DA18C6	$[Sm(DCH18C6)]I_2$	1083	926	1144	1010
	Pure DA18C6	1080	963	1150	1020
DT18C6	$[Sm(DA18C6)]I_2$	1060	960	1126	980
	Pure DT18C6	1093	936	1134	1068
DT18C6	$[Sm(DT18C6)]I_2$	1067	934	1118	994

TABLE 4. Colors of Ln<sub>2</sub> Complexes with CEs

CE (L)	Complex composition Ln:L	Color					
		Eu	Yb	Sm	Tm	Dy	Nd
12C4	1:2	Light yellow	Light yellow	Lilac	-	-	-
15C5	1:1	The same	> >	>	-	-	-
15C5	1:2	> >	> >	>	-	-	-
18C6	1:1	> >	Light green	Ultra-marine	Blue	Dark green	Lilac
DB18C6	1:1	> >	Light rose	The same	The same	-	-
DCH18C6	1:1	> >	The same	Violet	Bluish green	-	-
DC18C6	1:1	> >	> >	Dark green	Brown	-	-
DA18C6	1:1	> >	Light green	Blue	Green	-	-

- [36]  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Lu}$ ) とクラウンエーテル(16-クラウン-5)との錯体の結晶構造  
Jianggao Mao, Zhongsheng Jin and Jiazuan Ni and Liu Yu, Polyhedron, 13,  
No. 2 313 (1994)

#### 要旨

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Lu}$ ) の16-クラウン-5との錯体の結晶構造について報告する。  
 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(16\text{-クラウン-5})][\text{Eu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2(16\text{-クラウン-5})$  の中で、  
 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの1つは、2つの2座配位硝酸塩イオン、1つのアセトニトリル分子と、ク  
ラウンエーテルの5つの酸素原子と配位しており、もう1つの $\text{Eu}^{3+}$  イオンは、4つの2  
座配位硝酸塩イオンと、2つの水分子と配位している。付加的な“半”クラウンエーテル  
分子は、反転センターに無秩序に配位し、金属イオンには配位していない。  
 $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (16\text{-クラウン-5})$  の中では、 $\text{Lu}^{3+}$  イオンは3つの2座配位硝酸塩イオ  
ンと、3つの水分子と配位している。クラウンエーテルは金属イオンに直接配位してい  
るのではなく、配位した水分子と水素結合している。 $\text{Lu}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$  と  $\text{Lu}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  の平均距  
離は、それぞれ2.39及び2.30Åである。これらの形の構造を取る可能性のある理由につ  
いて検討した。

Table 1. Summary of crystal data, data collection and refinement parameters

[Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)(16-crown-5)] [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 1/2(16-crown-5) (II)	[Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (16-crown-5) (III)	
Formula	C <sub>18.5</sub> H <sub>40</sub> O <sub>27.5</sub> N <sub>7</sub> Eu <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Lu
<i>M<sub>r</sub></i>	1104.6	649.4
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	12.468(3)	16.866(8)
<i>b</i> (Å)	16.730(4)	9.020(2)
<i>c</i> (Å)	10.113(3)	14.763(4)
$\alpha$ (°)	98.98(2)	90
$\beta$ (°)	93.99(2)	90
$\gamma$ (°)	68.41(2)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1937.3(9)	2246(1)
<i>Z</i>	2	4
<i>D<sub>calc</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.89	1.92
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) (Mo-K $\alpha$ )	33.4	47.2
$\theta$ limits (°)	3 < 2 $\theta$ < 48	3 < 2 $\theta$ < 50
Scan method	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$
Scan width (°)	1.2	1.1
Observed data ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	4446	1116
<i>R</i> , <i>R<sub>w</sub></i>	0.048, 0.053	0.033, 0.034
Data/parameter ratio	9.34	4.09
Largest residual peak (e Å <sup>-3</sup> )	0.74	1.0
( $\Delta\sigma$ ) <sub>max</sub> in last cycle	0.201	0.286

Table 2. Important molecular dimensions for compound II

Bond distances (Å)			
Eu(1)—N(0)	2.658(9)	Eu(1)—O(11)	2.479(8)
Eu(1)—O(12)	2.60(1)	Eu(1)—O(21)	2.50(1)
Eu(1)—O(22)	2.442(8)	Eu(1)—O(1)	2.40(1)
Eu(1)—O(2)	2.44(1)	Eu(1)—O(3)	2.46(2)
Eu(1)—O(4)	2.49(1)	Eu(1)—O(5)	2.456(8)
Eu(2)—O(31)	2.500(9)	Eu(2)—O(32)	2.47(1)
Eu(2)—O(41)	2.514(8)	Eu(2)—O(42)	2.539(8)
Eu(2)—O(51)	2.499(9)	Eu(2)—O(52)	2.484(8)
Eu(2)—O(61)	2.59(1)	Eu(2)—O(61)	2.58(1)
Eu(2)—Ow(1)	2.411(6)	Eu(2)—Ow(2)	2.419(8)
N(0)—C(41)	1.09(2)	C(41)—C(42)	1.49(2)
O(1)—C(1)	1.43(3)	O(1)—C(11)	1.36(3)
O(2)—C(2)	1.49(3)	O(2)—C(3)	1.29(3)
O(3)—C(4)	1.37(2)	O(3)—C(5)	1.37(3)
O(4)—C(6)	1.34(2)	O(4)—C(7)	1.42(2)
O(5)—C(8)	1.48(3)	O(5)—C(9)	1.30(3)
O(6)—C(12)	1.31(4)	O(6)—C(16)	1.44(3)
O(7)—C(14)	1.46(2)	C(13)—O(7)	1.29(4)
C(15)—O(8)	1.32(3)	O(8)—C(16a)	1.55(3)
Bond angles (°)			
N(0)—Eu(1)—O(11)	137.0(3)	N(0)—Eu(1)—O(12)	135.8(3)
O(11)—Eu(1)—O(12)	48.9(3)	O(21)—Eu(1)—O(22)	50.9(4)
O(1)—Eu(1)—O(2)	70.8(5)	O(2)—Eu(1)—O(3)	62.1(5)
O(3)—Eu(1)—O(4)	62.6(4)	O(4)—Eu(1)—O(5)	66.4(4)
O(1)—Eu(1)—O(5)	76.0(4)	O(31)—Eu(2)—O(32)	50.3(4)
O(41)—Eu(2)—O(42)	48.3(4)	O(51)—Eu(2)—O(52)	50.7(2)
O(61)—Eu(2)—O(62)	49.6(3)	Ow(1)—Eu(2)—Ow(2)	70.7(2)
C(1)—O(1)—C(11)	118(2)	C(2)—O(2)—C(3)	116(2)
C(4)—O(3)—C(5)	115(2)	C(6)—O(4)—C(7)	113(1)
C(8)—O(5)—C(9)	107(1)	C(13)—O(7)—C(14)	114(2)
C(15)—O(8)—C(16a)	116(2)	N(0)—C(41)—C(42)	174(1)

Table 3. Important molecular dimensions for compound III

Bond distances (Å)			
Lu—O(11)	2.36(2)	Lu—O(12)	2.41(1)
Lu—O(21)	2.46(1)	Lu—O(22)	2.30(1)
Lu—O(31)	2.389(9)	Lu—O(32)	2.44(1)
Lu—Ow(1)	2.22(1)	Lu—Ow(2)	2.35(3)
Lu—Ow(3)	2.32(1)		
O(1)—C(1)	1.40(3)	O(1)—C(11)	1.42(4)
C(1)—C(2)	1.46(5)	C(2)—O(2)	1.35(5)
O(2)—C(3)	1.38(5)	C(3)—C(4)	1.47(4)
O(5)—C(10)	1.39(3)	O(5)—C(9)	1.49(3)
C(10)—C(11)	1.50(5)	C(4)—O(3)	1.37(4)
O(3)—C(5)	1.46(5)	C(5)—C(6)	1.54(6)
C(6)—O(4)	1.37(4)	O(4)—C(7)	1.53(3)
C(9)—C(8)	1.46(3)	C(8)—C(7)	1.44(2)
Bond angles (°)			
O(11)—Lu—O(12)	54.5(5)	O(21)—Lu—O(22)	53.9(4)
O(31)—Lu—O(32)	52.4(6)	Ow(1)—Lu—Ow(2)	144.7(8)
Ow(1)—Lu—Ow(3)	77(1)	Ow(2)—Lu—Ow(3)	78(1)
O(1)—C(1)—C(2)	98(3)	C(1)—O(1)—C(11)	96(3)
O(2)—C(3)—C(4)	142(3)	C(2)—O(2)—C(3)	95(3)
O(5)—C(10)—C(11)	109(2)	C(10)—O(5)—C(9)	128(2)
O(3)—C(5)—C(6)	121(3)	C(4)—O(3)—C(5)	95(2)
C(9)—C(8)—C(7)	120(2)	C(6)—O(4)—C(7)	118(2)
O(4)—C(7)—C(8)	89(2)		

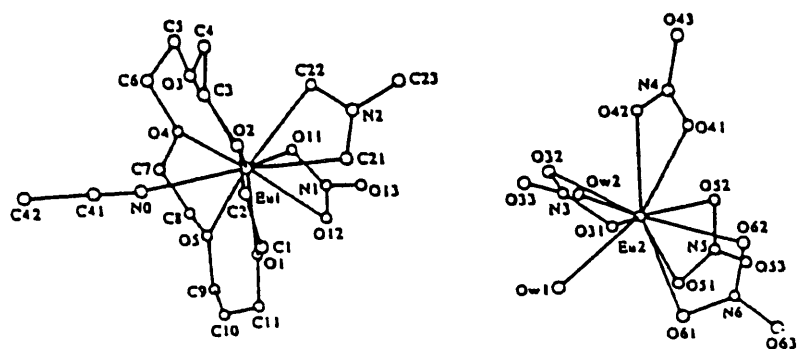


Fig. 1. Molecular structure of compound (II).

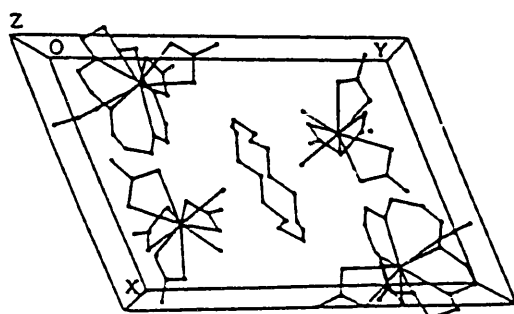


Fig. 2. Packing of compound (II) in the unit cell.

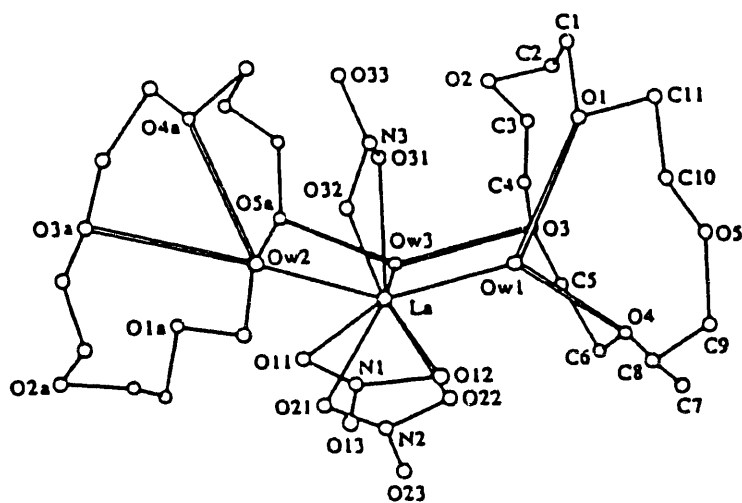


Fig. 3. Molecular structure of compound (III).



Table 4. Changes of the structural parameters for the lanthanide-16-crown-5 complexes

	La	Eu	Lu
Coordination number	11	10	9
Complexed group	$[\text{La}(\text{NO}_3)_3(16\text{-crown-5})]$	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(16\text{-crown-5})]^+$	$[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
Ln—O(ether) (Å)	2.68	2.45	
Ln—O( $\text{NO}_3^-$ ) (Å)	2.68	2.51	2.40
Bonding force between Ln <sup>3+</sup> and crown ether	ionic bond	ionic bond and Van der Waals force	hydrogen bond

[37] ランタン[2,2,2]クリプテート,  $[\text{LaCl}[2,2,2](\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $[\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)[2,2,2](\text{DMF})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ の合成及び構造的特性

Jianggao Mao and Zhongsheng Jin, *Polyhedron* 13, No.2 319 (1994)

### 要旨

2種の $\text{La}(\text{III})$ [2,2,2]クリプテート,  $[\text{LaCl}[2,2,2](\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)及び $[\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)[2,2,2](\text{DMF})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (2)をそれぞれ $\text{LaCl}_3$ 及び $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ と[2,2,2]クリプタンドとの反応によって調製し, それらの結晶構造を明らかにした。錯体1については,  $\text{La}^{3+}$ イオンは,  $\text{Cl}^-$ イオン1つと, [2,2,2]クリプタンドの8つのヘテロ原子と, 水1分子によって10配位している。錯体2の構造にあつては, 単座配位の1つの $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ イオン, クリプタンドのすべてのヘテロ原子と, 1つのDMF分子により10配位している。

Table 1. Crystal data, structural determination and refinement parameters for complexes 1 and 2

	Complex 1	Complex 2
Formula	LaCl <sub>3</sub> C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LaS <sub>3</sub> F <sub>7</sub> C <sub>24</sub> N <sub>4</sub> H <sub>44</sub> O <sub>16</sub>
<i>M</i> <sub>r</sub>	657.9	1035.8
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10.622(1)	10.703(5)
<i>b</i> (Å)	13.348(2)	18.679(4)
<i>c</i> (Å)	18.448(2)	10.113(2)
<i>z</i> ( )	90	102.52(2)
$\beta$ ( )	90	95.20(3)
$\gamma$ ( )	90	88.64(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2615.6(6)	1966(1)
Crystal dimensions (mm)	0.40 × 0.50 × 0.12	0.24 × 0.36 × 0.40
Reflections, <i>I</i> > 3 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2706	5751
<i>D</i> <sub>x</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.67	1.75
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )(Mo-K $\alpha$ )	20.1	13.8
<i>F</i> (000)	1336	1044
<i>R</i> , <i>R</i> <sub>w</sub>	0.039, 0.040	0.049, 0.052
( $\Delta \rho$ ) <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.77	0.76
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.011	0.536
2 $\theta$ range	3–54°	3–50°
Scan width ( )	1.2	1.5
<i>h, k, l</i> range	14, 18, 24	13, $\pm 23$ , $\pm 13$

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for complex 1

La—Cl(3)	2.827(2)	La—N(1)	2.801(7)	La—N(2)	2.813(6)
La—O(1)	2.705(5)	La—O(2)	2.678(5)	La—O(3)	2.658(5)
La—O(4)	2.650(6)	La—O(5)	2.663(6)	La—O(6)	2.724(5)
La—Ow(1)	2.539(5)				
Cl(3)—La—N(2)	88.4(1)	Cl(3)—La—N(1)	83.3(1)		
Cl(3)—La—O(1)	143.7(1)	N(1)—La—N(2)	169.3(2)		
N(2)—La—O(1)	62.9(2)	N(1)—La—O(1)	121.6(2)		
N(1)—La—O(2)	62.6(2)	Cl(3)—La—O(2)	142.9(1)		
O(1)—La—O(3)	106.2(2)	N(2)—La—O(2)	123.2(2)		
Cl(3)—La—O(3)	75.1(1)	O(2)—La—O(3)	134.5(2)		
N(2)—La—O(3)	61.6(2)	N(1)—La—O(3)	122.1(2)		
N(1)—La—O(4)	62.5(2)	Cl(3)—La—O(4)	73.1(1)		
O(1)—La—O(4)	140.0(2)	N(2)—La—O(4)	121.4(2)		
O(3)—La—O(4)	60.0(2)	O(2)—La—O(4)	100.9(2)		
N(1)—La—O(5)	59.3(2)	Cl(3)—La—O(5)	84.6(2)		
O(1)—La—O(5)	86.9(2)	N(2)—La—O(5)	113.3(2)		
O(3)—La—O(5)	159.0(2)	O(2)—La—O(5)	66.1(2)		
Cl(3)—La—O(6)	73.2(1)	O(4)—La—O(5)	119.3(2)		
N(2)—La—O(6)	56.9(2)	N(1)—La—O(6)	113.8(2)		
O(2)—La—O(6)	106.2(2)	O(1)—La—O(6)	72.5(2)		
O(4)—La—O(6)	146.3(2)	O(3)—La—Ow(1)	110.0(2)		
Cl(3)—La—Ow(1)	137.4(1)	O(5)—La—Ow(1)	57.6(2)		
N(2)—La—Ow(1)	92.7(2)	N(1)—La—Ow(1)	98.0(2)		
O(2)—La—Ow(1)	66.4(2)	O(1)—La—Ow(1)	70.0(2)		
O(4)—La—Ow(1)	70.1(2)	O(3)—La—O(2)	68.2(2)		
O(6)—La—Ow(1)	139.7(2)	O(5)—La—Ow(1)	132.5(2)		
C(4)—O(1)—C(5)	110.4(6)	O(1)—La—O(2)	60.3(2)		
C(14)—O(3)—C(15)	111.3(6)	C(2)—O(2)—C(3)	109.6(7)		
C(22)—O(5)—C(23)	117.1(8)	C(12)—O(4)—C(13)	114.6(7)		
C(1)—N(1)—C(21)	113.1(7)	C(24)—O(6)—C(25)	110.1(6)		
C(21)—N(1)—C(11)	106.4(7)	C(1)—N(1)—C(11)	107.6(6)		
C(6)—N(2)—C(16)	107.9(6)	C(6)—N(2)—C(26)	110.6(6)		
		C(26)—N(2)—C(16)	109.1(6)		

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for complex 2

La—O(1)	2.660(5)	La—O(2)	2.498(4)	La—O(21)	2.501(4)
La—O(4)	2.615(4)	La—O(5)	2.684(6)	La—O(6)	2.720(4)
La—O(8)	2.621(4)	La—O(9)	2.619(4)	La—N(1)	2.847(6)
La—N(2)	2.791(5)				
		O(1)—La—O(2)	66.4(1)		
O(1)—La—O(21)	72.8(1)	O(2)—La—O(21)	136.9(2)		
O(1)—La—O(4)	110.4(1)	O(2)—La—O(4)	69.0(1)		
O(21)—La—O(4)	141.7(1)	O(1)—La—O(5)	157.6(1)		
O(2)—La—O(5)	136.0(2)	O(21)—La—O(5)	85.2(2)		
O(4)—La—O(5)	84.4(2)	O(1)—La—O(6)	107.8(1)		
O(2)—La—O(6)	136.4(1)	O(21)—La—O(6)	69.1(1)		
O(4)—La—O(6)	73.9(1)	O(5)—La—O(6)	58.8(2)		
O(1)—La—N(1)	120.4(2)	O(2)—La—N(1)	104.8(2)		
O(21)—La—N(1)	84.0(2)	O(4)—La—N(1)	120.8(2)		
O(5)—La—N(2)	59.4(2)	O(6)—La—N(1)	113.6(2)		
O(1)—La—N(2)	62.0(1)	O(2)—La—N(2)	85.3(2)		
O(21)—La—N(2)	87.6(2)	O(4)—La—N(2)	63.8(1)		
O(5)—La—N(2)	114.2(2)	O(6)—La—N(2)	57.6(2)		
N(1)—La—N(2)	169.8(1)	O(1)—La—O(9)	60.7(1)		
O(2)—La—O(9)	76.5(1)	O(21)—La—O(9)	71.9(1)		
O(4)—La—O(9)	144.5(1)	O(5)—La—O(9)	116.6(2)		
O(6)—La—O(9)	141.0(1)	N(1)—La—O(9)	60.0(2)		
N(2)—La—O(9)	122.5(2)	O(1)—La—O(8)	133.6(1)		
O(2)—La—O(8)	68.8(2)	O(21)—La—O(8)	143.1(2)		
O(4)—La—O(8)	62.5(1)	O(5)—La—O(8)	67.9(2)		
O(6)—La—O(8)	112.7(2)	N(1)—La—O(8)	61.0(1)		
N(2)—La—O(8)	125.7(1)	O(9)—La—O(8)	97.5(1)		
C(10)—O(1)—C(11)	113.4(5)	C(2)—O(4)—C(3)	109.6(5)		
C(14)—O(5)—C(15)	116.9(7)	C(16)—O(6)—C(17)	113.2(6)		
C(7)—O(8)—C(4)	111.6(5)	C(6)—O(9)—C(9)	113.5(5)		
C(5)—N(1)—C(18)	110.7(5)	C(5)—N(1)—C(13)	107.7(5)		
C(3)—N(1)—C(13)	110.6(6)	C(1)—N(2)—C(18)	109.9(5)		
C(1)—N(2)—C(12)	108.0(5)	C(18)—N(2)—C(12)	109.0(5)		

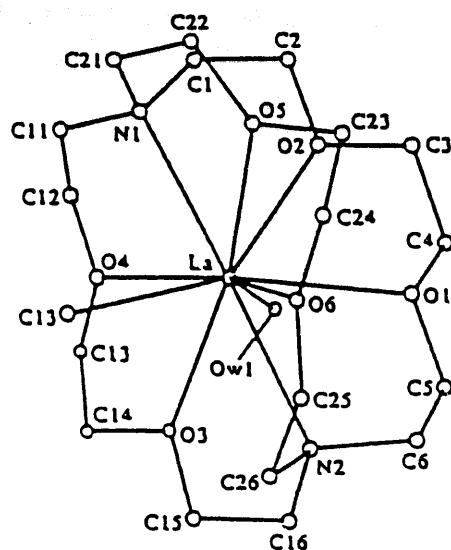
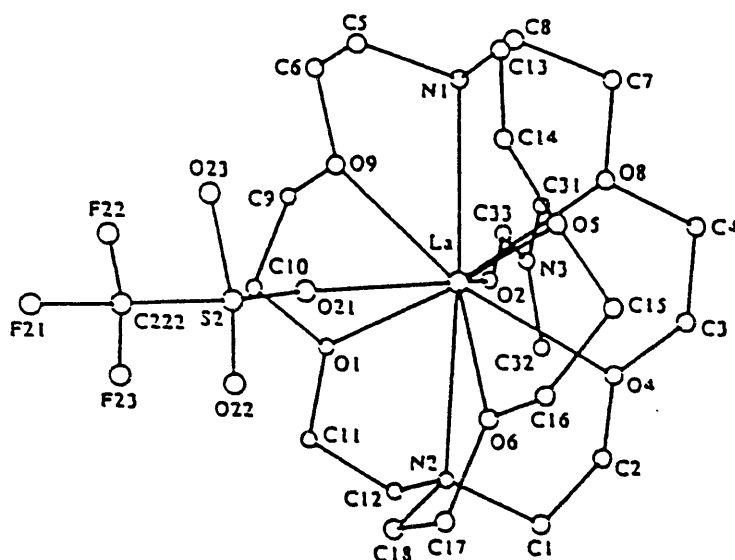
Fig. 1 Structure of  $[LaCl(2.2.2)(H_2O)]^{2+}$ .Fig. 2 Molecular structure of  $[La(CF_3SO_3)_2(2.2.2)(DMF)]^{2+}$ .

Table 4. The distance from the centre of the [2.2] ring of the cryptand to heteroatoms (Å)

$[LaCl(2.2.2)(H_2O)]^{2+}$		$[La(CF_3SO_3)_2(2.2.2)(DMF)]^{2+}$	
C(A)—O(1)	3.060	C(B)—O(1)	2.632
C(A)—O(2)	3.078	C(B)—O(4)	3.018
C(A)—O(3)	2.635	C(B)—O(5)	2.611
C(A)—O(4)	2.656	C(B)—O(6)	2.496
C(A)—O(5)	2.598	C(B)—O(8)	3.052
C(A)—O(6)	2.522	C(B)—O(9)	2.587
C(A)—N(1)	2.826	C(B)—N(1)	2.842
C(A)—N(2)	2.794	C(B)—N(2)	2.812

C(A) is the centre of the plane formed by O(5), O(6), O(3), O(4), N(1) and N(2) atoms. C(B) is the centre of the plane formed by O(1), O(5), O(6), O(9), N(1) and N(2) atoms.

[38] DCH18C6によるウランを含む硝酸溶液からの不純物の抽出

V. V. Yakshin and O. M. Vilkova, Radiokhimiya 35, No.1 80 (1993)

要旨

ウランを含む硝酸溶液からの、アルカリ、アルカリ土類金属及び鉛の不純物の抽出について、それらの完全除去を目標に研究した。多環型ポリエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6が、ウランを含む硝酸塩溶液からの鉛とストロンチウムの定量的共抽出について成功裡に用いることができる。その後の水によるストリップで個々の成分を分離できることがわかった。これは照射済核燃料の再処理プロダクト中の放射性核種を分離したり、含有量を定量するのに用いることができる。

TABLE 1. Distribution Coefficients of Metal Nitrates for Extraction by 0.4 M Dicyclohexyl-18-crown-6 A in  $\text{CHCl}_3$  from 2 M  $\text{HNO}_3$  with Variable  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ 

Starting aqueous $[\text{UO}_2]$ , g/liter	Distribution coefficients					
	U	Pb	Sr	Ca	K	Na
0	-	339	81	0.4	4.5	$10.3 \cdot 10^{-2}$
1	$3.7 \cdot 10^{-2}$	350	79	0.3	4.2	$9.3 \cdot 10^{-2}$
10	$3.2 \cdot 10^{-2}$	363	38	0.3	4.6	$3.9 \cdot 10^{-2}$
50	$3.7 \cdot 10^{-2}$	291	150	1.0	12.2	$30 \cdot 10^{-2}$
100	$19.5 \cdot 10^{-2}$	339	108	1.2	7.3	$35 \cdot 10^{-2}$

TABLE 2. Stripping of Metals by Water from 0.4 M DCH18C6 A in  $\text{CHCl}_3$ 

Starting [U], g/liter	Stripping step	Stripping extent, %					
		U	Pb	Sr	Ca	K	Na
50	1	96.4	0.6	2.3	73.3	22.3	73.5
50	2	3.6	2.5	97.6	21.1	77.1	21.4
100	1	95.6	0.5	0.6	60.0	20.9	37.7
100	2	4.3	2.1	99.3	39.0	79.0	12.2

[39] 水分子及び18-クラウン-6と $\text{BF}_3/\text{BF}_4^-$ 種との相互作用の異なったモードについての結晶学的証拠

H. Feinberg, I. Columbus, S. Cohen, M. Ravinovitz, H. Seling and G. Shoham, *Polyhedron* 12, No.24 2913 (1993)

要旨

18-クラウン-6と $\text{H}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ との錯体(I)及び18-クラウン-6と $\text{BF}_3\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ との錯体(II)の結晶及び分子構造について報告する。“ $\text{BF}_3$ ”種の $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3\text{OH}_2$ ,  $\text{BF}_3\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{BF}_4^-$ の種々のモードの出現と、と同時に構造的に重要な分子間及び分子間相互作用について検討した。錯体(I)については、オキソニウムイオンが18C6マクロサイクルの中心で結合している。オキソニウムの酸素は殆ど6つのマクロサイクルエーテル酸素から等距離(2.68--2.73Å)に存在する。 $\text{BF}_4^-$ カウンターイオンは、クラウンエーテルの同一の一般平面の中のオキソニウムイオンから7.3Å離れて位置している。この陰イオンは、いかなる直接的な分子相互間の接触には含まれず、この事実はそれが何故球面的に乱れているかを説明することができる。錯体(II)においては、マクロサイクルの空隙の中にはゲスト分子(又はイオン)は存在せず、2つの水素結合をした $\text{BF}_3\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のシステムが存在し、一般のマクロサイクル平面の各サイドで、クラウンエーテルと相互作用を及ぼしている。錯体(II)は、3種のタイプの水素結合、O(水)-H...O(クラウン)結合(2.83と2.85Å)、O(水)...H-O( $\text{BF}_3$ )結合(2.49Å)及びO( $\text{BF}_3$ )-H...O(クラウン)結合(2.65Å)で特徴付けられる強い分子間O(クラウン)...O(水)...O( $\text{BF}_3$ )及びO(クラウン)...O( $\text{BF}_3$ )相互作用により、通常不安定な $\text{BF}_3\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 種を安定化する。



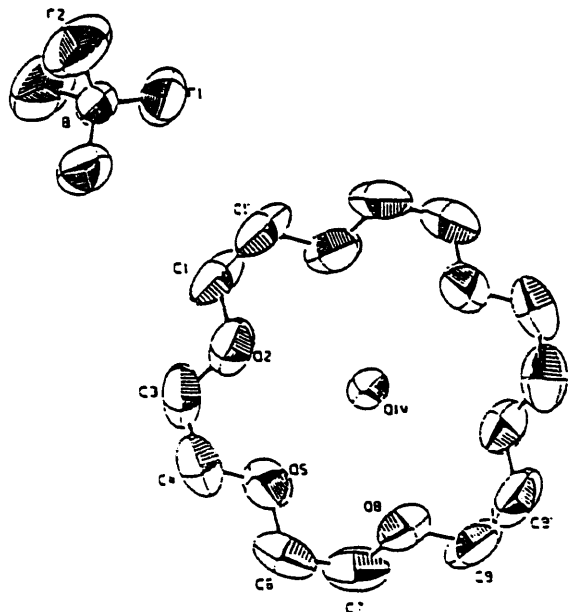


Fig. 1 The final crystal structure of the complex 18-c-6/ $H_3O^+ \cdot BF_4^-$  (compound I)

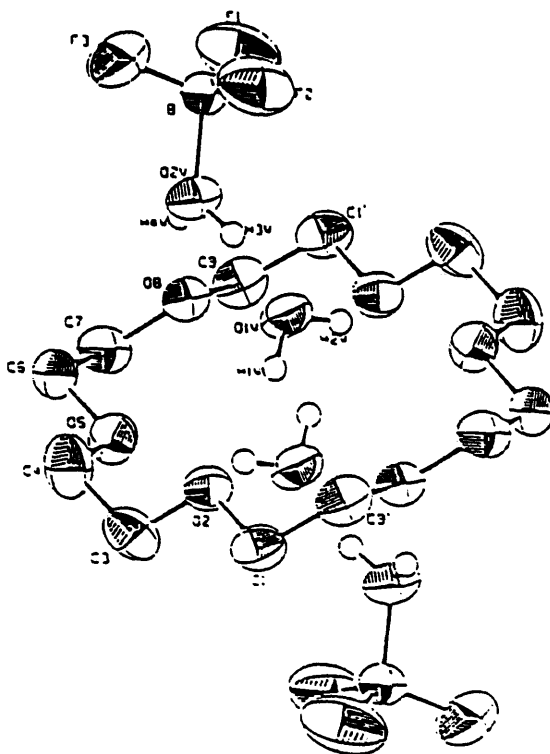


Fig. 2. The final crystal structure of the complex 18-c-6/2( $BF_3OH \cdot OH_2$ ) (compound II).

Table 1. Relevant bond lengths ( $\text{\AA}$ ) for 18-C-6/ $H_3O^+ \cdot BF_4^-$  (compound I)

C(1)—C(1')	1.45(2)	C(7)—O(8)	1.432(9)
C(1)—O(2)	1.40(1)	O(8)—C(9)	1.445(9)
O(2)—C(3)	1.38(1)	C(9)—C(9')	1.47(2)
C(3)—C(4)	1.49(1)	O(1W)—O(3)	2.634(6)
C(4)—O(5)	1.430(9)	O(1W)—O(2)	2.695(7)
O(5)—C(6)	1.403(9)	O(1W)—O(5)	2.733(5)
C(6)—C(7)	1.44(1)		

Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses

Table 2. Relevant bond angles ( $^\circ$ ) for 18-C-6/ $H_3O^+ \cdot BF_4^-$  (compound I)

C(1')—C(1)—O(2)	107.5(7)	O(5)—C(6)—C(7)	107.9(7)
C(1)—O(2)—C(3)	108.3(6)	C(6)—C(7)—O(8)	108.7(6)
O(2)—C(3)—C(4)	111.0(6)	C(7)—O(8)—C(9)	112.3(6)
C(3)—C(4)—O(5)	108.1(6)	O(8)—C(9)—C(9')	109.1(7)
C(4)—O(5)—C(6)	112.2(6)		

Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses

Table 3. Relevant bond lengths (Å) for 18-C-6/2(BF<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>·OH<sub>2</sub>) (compound II)

C(1)—O(2)	1.430(3)	O(2W)—B	1.510(3)
C(1)—C(9')	1.493(4)	F(2)—B	1.361(3)
O(2)—C(3)	1.412(3)	F(3)—B	1.342(3)
C(3)—C(4)	1.490(4)	F(1)—B	1.338(3)
C(4)—O(5)	1.437(3)	O(1W)—O(5')	2.831(3)
O(5)—C(6)	1.420(3)	O(1W)—O(2)	2.847(3)
C(6)—C(7)	1.495(4)	O(2W)—O(1W)	2.485(2)
C(7)—O(8)	1.425(3)	O(2W)—O(8)	2.652(2)
O(8)—C(9)	1.422(3)		

Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

Table 4. Relevant bond angles (°) for 18-C-6/2(BF<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>·OH<sub>2</sub>) (compound II)

O(2)—C(1)—C(9)	109.4(2)	C(1)—C(9)—O(8)	108.8(2)
C(1)—O(2)—C(3)	111.9(2)	O(2W)—B—F(2)	105.9(2)
O(2)—C(3)—C(4)	110.6(2)	O(2W)—B—F(3)	106.9(2)
C(3)—C(4)—O(5)	109.6(2)	O(2W)—B—F(1)	110.6(2)
C(4)—O(5)—C(6)	111.8(2)	F(2)—B—F(3)	107.4(3)
O(5)—C(6)—C(7)	109.1(2)	F(2)—B—F(1)	112.7(2)
C(6)—C(7)—O(8)	108.6(2)	F(3)—B—F(1)	113.0(3)
C(7)—O(8)—C(9)	112.9(2)		

Estimated standard deviations in the least significant digits are given in parentheses.

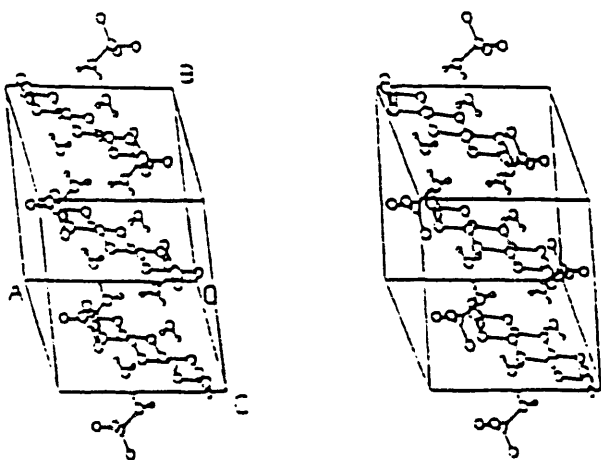


Fig. 3. Crystallographic unit cell packing of 18-C-6/2(BF<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>·OH<sub>2</sub>) (compound II). For clarity, only non-hydrogen atoms of the crown ring and all atoms of the BF<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>·OH<sub>2</sub> species are shown.

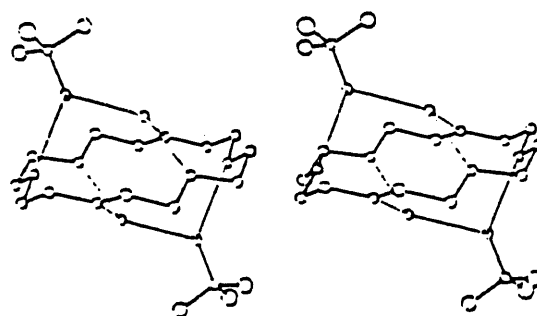


Fig. 4. Side-view of the structure of 18-C-6/2(BF<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>·OH<sub>2</sub>) (compound II), including the intermolecular hydrogen bonds (thin lines): O(1w)—O(2w), O(1w)—O(2w') = 2.49, O(1w)—O(2), O(1w')—O(2') = 2.85, O(1w)—O(5'), O(1w)—O(5) = 2.83, O(2w)—O(8), O(2w')—O(8') = 2.65 Å.

[40] 水溶液中の18-クラウン-6の分子ダイナミクスシミュレーション研究 1. 水和シエルの構造とダイナミクス

Thomas Kowall and Alfons Geiger, J. Phys. Chem., 98, 6216 (1994)

要旨

分子ダイナミクスシミュレーションを用いて、クラウンエーテル18C6及び錯体18C6/K<sup>+</sup>について水溶液中で試験を行った。D<sub>3d</sub>クラウンの水和殻の最も注目すべき特性として、クラウンエーテルの平面の両側に、水分子が望ましい2つの水素結合によって変形され、固定されている。これらの2つの水分子は、3つの等価の水素結合アクセプターサイトのごく近傍で、高められた強い異方性の回転モビリティを生じ、各サイドの3つのクラウン酸素の被覆を可能にする。3つのクラウン酸素は、このような方法で、与えられた瞬間に飽和していないが、単独で結合し、急速に交換された水分子によってゆるく配位している。水和殻の構造的及びダイナミックな性質は、親水性の領域と疎水性の領域の、明確な区別を可能にする。錯体を生成したK<sup>+</sup>は、約1Å、クラウンの中心から離れたところに位置し、2つの錯化した水分子のうちの1つと置換していることができる。262psのシミュレーションランの間に、K<sup>+</sup>はリングの両サイドの2つの等価サイトの間を数回振動している。

要約

18C6の親イオン能力と一致して、18C6の水和殻は、異なった水和現象の混合であることを示しており、はっきりと3つのカテゴリーに分けることができる。殻の凸状部分の外側における水分子の性質は、クラウン原子の上の実質的な部分的チャージにもかかわらず、非極性の溶質の疎水性の水和の映像に適合する。これらの水分子はクラウンとH-結合を作らず、その代わりに水分子との間でより強く結合している。クラウンの凹状部分の内部において、クラウンは既に文献に報告されているように強く結合した架橋水分子に適合する。このような架橋水分子-同時に陽イオンの錯体生成をブロックする-は(1:2エーテル-水錯体を生成する)全シミュレーションの間、クラウンの両サイドで出会う。そのダイポール軸の周りの強い異方性、及び高められた再方向付けされた変動性は、水に対してアイデアルゲストとしてではなく、補償されわずかに2つの可能なH-結合を提供する。各サイドの第3のエーテル酸素は、与えられた時点で空であるが、単独でゆるく結合した水分子によって配位される。

錯化された水分子は、機能的にK<sup>+</sup>イオンによって置換される。このイオンは、同じようにクラウンのセンターから約1Å外側に位置し、シミュレーションの間クラウンの平面を通して数回振動する。

本文全訳

## 1. 序論

クラウンエーテル18クラウン6(18C6)は、アーチ型のクラウンエーテルの大家族である。これらの酸素ヘテロサイクル化合物は、取扱可能な、既に十分に必要とするモデル化合物を提供する。実験的にも、理論的にも最も良く研究されているのは、18C6とその多数の錯体である。(e.g. ref 1) 最も顕著な18C6の特性は、非直接的なクーロン力によって、酸素の極性ケージの中でアルカリ金属イオンと錯体を形成する能力(“球形認識”)及びそれらを実質的に親油性の相に移行させる能力である。クラウンは中性極性ゲスト分子と、H-結合及び方向付けされた双極子力により、よく結合することができる。より抽象的な意味で、クラウンエーテル及び類似に構成された、プロトン化N-ヘテロサイクル類は(陰イオン性ゲストのカウンターパートとして)、基本的な酵素の特性に対する最も簡単なモデルシステムとして考えることができる。ホスト-ゲスト相互関係の間に存在する基本的原理は、ホストと互いに補足しあう、いくつかの可能な観点:幾何学的又は立体化学的又は静電的観点において、お互いに補足しあうゲスト分子との間の、非共有結合の相互作用である。

実験サイドでは、著実に増加する数のモディファイされたホスト基体の設計の探求は、空孔の直径、異種原子の性質、反応基の立体的配列、又は溶媒のような、広範囲にモディファイできるパラメーターが、ホスト-ゲスト錯体の安定度及び種々のゲスト分子に対する識別能力にどこまで影響するかを見出すことに向けられている。(e.g. ref 2) 理論的サイドでは、種々の18C6構造体のポテンシャルエネルギー及び種々のイオンと中性ゲストに関するポテンシャル錯化エネルギーが、多くの分子力学研究の目標とされてきた。(e.g. refs 3-7)

MCとMDのシミュレーションに関して最も興味あるのは、間違いなく水溶液である。水は、簡単からは程遠く、溶媒を殆ど含まないが、一般に溶媒依存構造体平衡及び18C6錯体の安定度に特別のインパクトを持っている。水環境における、3つの異なった固い18C6錯体について、MC研究がref 8で行われた。その結果第1の水和殻において、水分子の接近性と、H-結合のパターンに関して可成の差があることがわかった。構造及び水和エネルギーから、D<sub>3h</sub>ジオメトリーが最も好ましいことがわかった。この場合、特別な重要性は、C<sub>3</sub>-中心対称及び強くH-結合した4つの水分子の高度に協力的な配列に掃することができる。次の報告によれば、Auffinger及びWipff<sup>9</sup>は種々の構造のクリプタンドの水和パターンについて研究した。この研究においても、同様に、彼らは溶媒によって生ずる構造的予備組織化、及びある種の良く水和可能な構造体の選択的安定化による、不動の架橋水分子の役割を指摘している。

18C6はその構造的なフレキシビリティから、異なった構造体の中で、種々のゲスト分子を適応させることができる。<sup>1</sup> 主としてリングが閉じていることからおこる、これ

らの種々の構造体は、かなり高いエネルギーバリアーによって分けられている。MDシミュレーションに先立って、2つの面に関する実験結果は興味のあるものである：相対的な自由エネルギーによって決まる。与えられた溶媒中の構造体の分配平衡に加えて、とりわけ、内部エネルギーバリアーの高さによって決まる、構造異性化のタイムスケールである。

溶液中の構造に関する最も有効な重要情報は、分光学的研究によって供給される。参考文献10--13において、ラマン/赤外スペクトルのピークの位置と、オキシエチレン化合物の局部的構造との経験的相関関係は確立されている。参考文献10及び13で、18C6の水溶液のラマンスペクトルは、そのK<sup>+</sup>錯体のラマンスペクトルと似ていると報告されている。このことは、水の収容と挿入によって、K<sup>+</sup>錯体におけると同様なD<sub>3h</sub>構造をとることを意味している。一方、メタノール中ではこの状態は、-90℃に冷却するまで達成されない。<sup>11</sup> 最近の18C6の水中およびCCl<sub>4</sub>中のMC研究において、アンブレラサンプリング手法により、構造的配置スペースの探求は促進された。<sup>12</sup> 水溶液中で生ずる2面角配列においても、D<sub>3h</sub>構造体の特徴的な2面角が支配的である。

種々の溶媒中で、種々の陽イオン存在下において、異なったクラウンエーテルの超音波吸収による研究によって、構造異性化のタイムスケールが明らかにされた。水中の18C6については、 $f = 101 \text{ MHz}$  (25℃)における濃度-独立の最大吸収を示す弛緩プロセスが認められ、K<sup>+</sup>錯体生成後5--20MHzシフトする。<sup>15, 16</sup> このことは、遊離クラウンについて、特性的な弛緩時間 $\tau = 1/\omega = 1.6 \text{ ns}$ の、2つの(架空の)構造体CR<sub>1</sub>とCR<sub>2</sub>との間の構造的再配列、CR<sub>1</sub> ⇌ CR<sub>2</sub>と解釈することができる。またこれまでのデータと一致して、弛緩時間はより小さなクラウン及びより硬いクラウンで増加し、<sup>17</sup> メタノール中では短くなる。<sup>18, 19</sup>

構造ダイナミクスへの接近法として、準弾性中性子散乱法を用いることができる。しかしながら、溶液中においては、実験的知見は分子の並進及び回転運動と重なりあっている。さらにこの手法は、間接的な方法であり、内部ダイナミクスについての、パラメーター化した理論モデルが必要であり、それに対して測定した動的構造ファクター $S(q, \omega)$ を適合させなければならない。特性的な構造的ジャンプ振動数が、純粋な液体<sup>20</sup>に対して( $\nu = 1.5 \times 10^{12} \text{ S}^{-1}$ )及び希薄水溶液<sup>21</sup>に対して( $\nu = 10.72 \times 10^{12} \text{ S}^{-1}$ )報告されている。両方の中性子散乱研究は、遊離クラウンの可成急速な構造異性化を示し、超音波吸収研究結果と比べて、良く一致している。

結論として、水溶液中においては、D<sub>3h</sub>構造がより好ましいという実験的証拠がある。この観点から、水はK<sup>+</sup>イオンに匹敵する効率を持っている。構造的弛緩は、バリアを超えた、原子グループの一致した運動を含んでいる。しかしながら、構造異性化のタイムスケールの実験は、非常に異なった結果を与える。MDシミュレーションにおいて、構造的フレキシビリティは、用いたポテンシャルモデルに敏感に依存する。異なったモデル

間の可成の違ひは、ポテンシャルパラメーターは一般に平衡状態に適合させるため、より大きなフレキシブル分子の中における、ねじれバリアの高さの外挿は、可成の不確定さを持っており、驚くには当たらない。

第2節では、用いた相互作用のポテンシャルについて述べる。第3節では、水和殻の構造的及び動的特性の解析の詳細について述べる。次の論文(参考文献 22, 以下第2部として参照)で、 $K^+$ イオンの錯化のフリーエネルギーのプロファイルを示す。

## 2. ポテンシャルエネルギー関数

ポテンシャルエネルギー関数 既にシミュレーションを行った巨大分子の生物分子と比較して、オリゴエーテル18C6は非常に小さい分子であるが、それでも十分大きいため、分子間相互作用及び水との相互作用のための利用できる個々のポテンシャルはない。このような理由から、主として蛋白質と核酸について、新しく工夫されたパラメーターセットからシミュレーションをスタートした。(e.g., refs 23--26) 著者等のMDシミュレーションは、プログラムパッケージGROMOS 86を用いて行った<sup>27</sup>。

非結合の相互作用のLennard-Jonesパートについては、対応するGromosパラメーターを用いた。CH<sub>2</sub>グループは、Gromosによって用意された“結合原子近似(united atom approximation)”の中で取り扱い、砂糖パラメーターCS<sub>2</sub>を用いた。エーテル酸素は、GROMOS 86の中に組み込まれていないので、エステル酸素OSについてのパラメーターを選定した。これはすなわちAMBERの中にあり<sup>28</sup>、エーテル酸素と同じクラスの中の1つである。ヘテロ原子の部分が高い割合を占めるため、用いたポイント電荷は、ポテンシャル関数として積分したものである。この研究のために、それらはab initio計算<sup>28</sup>から移され、エーテル酸素については総計-0.4eに達した。Ref 28によれば、 $K^+$ に起因する分極効果は0.05eと評価されている。Ref 28によれば、ref 4で提案された $K^+$ が存在しない時と、存在する時の値としてそれぞれ提案された、-0.3eと-0.6eの値は、分極効果を過大評価しているとしている。

ねじれのポテンシャルを表すために、構造的フレキシビリティにとって最も決定的な項、2つの代替手法を文献の中で用いている。すべての可能な4重i-j-k-lのパラメーター化を避けるため、GROMOSでは、一般にねじれのポテンシャルは中心原子ペアj-kについてのみコサイン関数の項としてのみ供給される。原子iとjは、ねじれポテンシャルに、それらの結合していないLennard-Jones及び静電的1,4相互作用によって影響を与える。しかしながら短いレンジと長いレンジ部分の、結合していない部分の分子内相互作用は、1つの6-12-1ポテンシャルによって、同時に表すことはできない。1,4 Lennard-Jones項は、GROMOSにおいては明らかに低い値となる。Stratsma 及び Mc Cammon<sup>29</sup> は18C6について、1,4相互作用のクーロン部分に対して0.5のスケールファクターを適用している。

ここで好ましい代替法は、ねじれポテンシャルを、非結合1,4項と議論的になっているスケールファクターなしで、便利なフーリエ級数によって適合させることである。<sup>3</sup> クラウンエーテルについて、我々はクラウンエーテルと同じ構成ブロックから構成されているポリエチレンオキサイドとそれに関係した非環式化合物の中における多くの理論的な興味を利用することができる。最近報告された1,2ジメトオキシエタンのMC研究によれば、ねじれポテンシャルはMM2の結果を、3次元構造スペース( $\phi_{CO}$ ,  $\phi_{CC}$ ,  $\phi_{CO}$ )に適合することによって示される。<sup>30</sup> 1つの選ばれた構造的反応軸に対して、適合は6-31G ab initio計算によって証明された。<sup>30</sup> 図1にref 30から1,2メトオキシエタンについてのMM2ポテンシャルエネルギープロフィールを、我々のシミュレーションに用いたものとして、次式によって計算したgeneric GROMOSの結果と比較して示した。

$$V_{\text{GROMOS}}(180^\circ, \phi_{CC}, 180^\circ) = 1.4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} [1 + \cos(3\phi_{CC})] + \sum_{(1.4 \text{ to } 1.6)} (V_L + V_{\text{Coul}})$$

$$V_{\text{GROMOS}}(\phi_{CO}, 65^\circ, 180^\circ) = 0.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} [1 + \cos(3\phi_{CO})] + \sum_{(1.4 \text{ to } 1.6)} (V_L + V_{\text{Coul}})$$

中央のCC結合について、GROMOSは( $180^\circ$ ,  $\phi_{CC} = \text{gauche}$ ,  $180^\circ$ )  $\rightarrow$  ( $180^\circ$ ,  $\phi_{CC} = \text{trans}$ ,  $180^\circ$ ) ( $D_{3h}$ クラウンについての可能な構造的反応経路)の移行について、非常に小さいバリアを予報しているが、1,4クーロン相互作用エネルギーを、Straatsma及びMcCammon<sup>29</sup>のように0.5と概算するとMM2プロフィールが得られる。CO結合については、GROMOSとMM2の結果は、トランス ミニマム ( $D_{3h}$ クラウンによって採用された)の近傍で一致する。しかしながら、シス構造体に対しては、GROMOSはポテンシャルエネルギーを過剰評価している。何となれば、シス構造体における1,4-CCの距離( $r_{CC} = 2.5 \text{ \AA}$ )は、低いGROMOSパラメーター( $\sigma_{CC} = 3.4 \text{ \AA}$ )についても、 $\text{CH}_2$ ユニットのファンデアワールス半径の合計より小さくなる。水については、GROMOSの非結合パラメーターに最も良く適合するBerendsenら<sup>31</sup>のSPCモデルを用いた。 $\text{K}^+$ イオン( $q = +1.0e$ )については、SPC waterの使用に際して、特に最適化されたAqvist<sup>32</sup>のLennard-Jonesパラメーターを用いた。

ポテンシャル関数視覚化 小さいフレキシブルな分子(例えば、ブタン、シクロヘキサン)に関しては、相対的なポテンシャルエネルギーが実験的に求められ、分子間ポテ

ンシャルをチェックするための標準点を用意することができる。2,3の構造体があるに過ぎない。他次元的な構成スペースのために、そのような標準値が18C6には欠けている。文献の中には、真空中においてCi結晶構造体又はD<sub>3h</sub>構造は、最も安定であるかどうかについてさえ意見の相違がある。CiとD<sub>3h</sub>型についての構造的エネルギーの結果は、選択されたねじれのポテンシャルの性質に強く依存する。もし、大多数のこれまでの分子力学の研究で行われたように<sup>3,4,6</sup>、1,4非結合の相互作用の項を組み込むとすれば、我々の試験計算結果によれば、D<sub>3h</sub>構造( $\phi_{\text{occo}} = \pm \text{gauche}$ )は可成の00の静電的斥力によって、Ci型に関して不安定化されることがわかっている。エネルギーの差はざっと20 kJ/molに達し、直接選んだパーシャルチャージに直接依存する。しかしながら、両方の構造体についての同様なエネルギーは、我々のポテンシャルについて得られたように(表1)ref 28におけるab-initio-及びMM2-計算と一致している。

図2は、水分子の配向を各格子点で最適化した後の、固定されエネルギー的に最小化されたD<sub>3h</sub>クラウンの場におけるSPC水分子の等エネルギー線図を示す。Ref 8で報告されている同様のプロットと比較すると、我々のモデルでは、水分子はクラウンの中心により深く入り込んでいられると思われる。エーテルの3倍のシンメトリーのために、各サイドに最小エネルギー( $E_{\text{min}} = -51.1 \text{ kJ/mol}$ )の3つの等価酸素ポテンシャルが存在し、8.9 kJ/mol(図3)の分離バリアは、錯体解離エネルギーに比べて非常に小さい値である。(同様にref 33の18C6/RNH<sub>3</sub>の研究を参照)。パート2で示されるように、最小化後に、D<sub>3h</sub>とKイオンとの間の相互作用のエネルギーは $\sim 247.2 \text{ kJ/mol}$ になる。(ab initio値は $-263.0 \text{ kJ/mol}^{28}$ )。

基準モード解析 MDシミュレーションに先立って、基準座標解析によって、基準振動数と振動スペクトルを比較することによって、調和近似における分子間相互のある種の試験が可能である。多数の結合タームを入れて計算することにより、実験的スペクトルの完全な再現性に努める純粋な調和力場と対比して、<sup>11,13</sup> MDポテンシャルの要求は基本的に異なっている。それはむしろ、非調和範囲、例えばねじれバリアを含む、より広い範囲にわたって分子間ポテンシャルを表すことを意図しており、単に振動スペクトルの全体の特性を表すものである。<sup>23</sup> 表2に得られた基準振動を、その対称性と共にまとめて示した。実験的スペクトルとの比較は、クラウンスケルトンの変形とねじれモードに限られている。何となればCH<sub>2</sub>モードは $650 \text{ cm}^{-1}$ 以上で生じるためである。

これらの変形定数 $K_{\theta}(\text{COC}) = 200 \text{ Kcal/mol/rad}^2$ 及び $K_{\theta}(\text{CCO}) = 160 \text{ Kcal/mol/rad}^2$ は、特別に基準座標解析の結果を改善するために拡張した、AMBER<sup>23</sup>から得られた値であり、D<sub>3h</sub>とCi構造体の実験値と計算振動数との平均のバラツキは、 $22 \text{ cm}^{-1}$ に達する(コラムA: Ci構造体についての結果はここではリストに入れなかった)が、MDポテンシャルについて満足すべきものと考えられる。この研究(B)で用いた、GROMOSからのよりソフトな("効果的な")変形定数について、変形の高い割合を持ったモードは、振動数が低過ぎるように思われる。特に元氣付けられるのは、実験的に $279 \text{ cm}^{-1}$ で観測され、D<sub>3h</sub>構造体<sup>12</sup>



のラマンスペクトルを支配する、 $D_{3g}$ クラウンの全く対称的な“呼吸”モードの振動周波数の再現性である。

### 3. シミュレーションの概要

MDランは、GROMOSルーチンを、精度を2倍にするためアップグレードした後、SHI S400/10-ベクトル計算機を用いて行った。(REAL 8<sup>6</sup>) 隣接リストと非結合の相互作用を計算するために、CONVEX計算機に適用されたうまくベクトル化できるルーチンを各ステップにおいてグレードアップした隣接リストを用いた。表3に、それぞれ平衡時間60psを用いて行った、2つのシミュレーションの最も重要なパラメーターをまとめて示した。カットオフ半径 $r_{co}$ は、溶質の場合におけるCOCユニットからなる中性電荷グループに対して適用した。 $\tau_r$ と $\tau_p$ は、Berendsen et al<sup>34</sup>のアルゴリズムにおいて、系を常温、常圧に保つための効果的な弛緩時間である。18C6分子の結合の長さ及び水分子のジオメトリーをSHAKE<sup>35</sup>の手法によって固定した。数百psのシミュレーション時間の間に、クラウンの構造スペースの探求に関係ある重大なエルゴード的問題に直面している。サンプルセクションとした構造スペースは、スタート時の構造に密接な関係があり、一般に代表的な構造体の配列が生ずることはない。前のセクションに関して $D_{3g}$ ジオメトリーを全体を通して出発構造体とした。

### 4. 水和殻の構造とダイナミクス

#### 4.1. 半径方向のペア分布関数

##### 18C6/水(シミュレーションA)

18C6のような分子溶質に対して、ペア分布関数 溶質-水 は解釈するのが、例えば球状溶質、より困難である。水和殻の構造の説明的な洞察力を提供するために、Remerie et al<sup>36</sup>によって、彼らの水中のジオキサンのMDシミュレーション<sup>36</sup>に導入された、またある種の方法により、より定量的なペア分布の研究方法より、さらに教育的な1種の図式説明を用いた。図4に、400の分子中の原子配列に対して、水の酸素の位置とクラウン原子の位置をMDボックスを通して2つの垂直なスライスについて蓄積した。第1のクラウンの平均の平面は、外側のxy平面で回転し、すべてのその上の外側の配列は、クラウン分子が最も多く重なるようにシフトし、回転する。<sup>37</sup>

このような手順で最初の密度極大、それに続く密度極小さらに第2の極大のヒントを水和殻の中に認知できる。図4で最もはっきり見える特徴は、クラウンセンター近くの上下に、図2に示されている18C6-SPC水ペアの、相互作用のエネルギー最小点の2つの黒いスポットである。ここでは、水和殻の凹んだ部分に高い確率で、2つの目立った“錯化”された水分子が位置している。水和殻の凹部と凸部を区別するために、クラウンの中心と水原子の間のペア分布関数  $g(r)$  を、角的スペースの2つの部分について別々に評価した：水酸素のクラウン平面に体する立体角  $\Omega$  は  $30^\circ$  より大きいか小さいかである。(図5)  $g(r)$  においては、水和殻の凹部に対して、2つの錯体化した水分子が  $r_{cc-ow}=1.6\text{\AA}$  のはっきりとした最大点と、隣接した距離のはっきりとした最小点に存在するという結果を得た。水酸素の  $g(r)$  の  $r=3.0\text{\AA}$  までの積分で、非常に正確に  $n=2.0$  の配位数を与える。

ゲスト分子が3重の対称性を持つものに対して、アセトニトリル、ニトロメタン、又は有機アンモニウムイオンは、X-線の研究によって、18C6との2:1錯体を生成することが特徴としてわかっている。この研究は、水に対して  $H_3O^+$  陽イオンを除いて<sup>38</sup>、または活性化された遷移金属元素の存在において、まだ完成していない。明らかに、水は単独で2つのH-結合を提供するため、水は理想的なゲスト分子ではない。最近、結晶1:(4-6)18C6/水-錯体の存在が、溶融相状態図から推論された。<sup>40</sup> 著者等はref 40で、この組成はRanghinoら<sup>8</sup>によって、彼らの剛構造の18C6構造体のMC研究において、液体状の中に認められた、安定な1:418C6/水-錯体に適合することを示している。今回のシミュレーションによれば、結晶状態は、同様にここで試験した液体状態において、弱く結合しただけの水分子を含んでいる。(4.4節参照) この見解は、Ref 40で述べられている不確かな化学量論によって支持される。

Wipffら<sup>9, 41</sup>はある種の構造体の、選択的安定化によるクラウンエーテル及びクリプタンドの構造的事前構成について、水分子架橋が決定的であると特に強調している。従って2つの強く錯化した水分子は、クラウンの空孔を開いた状態に保ち、 $D_{3h}$ 構造を安定化させるのに決定的役割を果たしているとみなされる。このような対称性を増加させる、型版効果の代表的な例はクラウンエーテルのK錯体中のKイオンである。

#### 18C6/水/K (シミュレーションB)

比較のために、クラウンの中心に近いKイオンについて、第2のシミュレーションを行った。最初の試みで錯体は46ps後には解離したとした。その後クラウンの質量中心とイオンの間の弱い調和ポテンシャル  $V(r)=(1/2)K_r \Delta r^2$  を、小さなエーテル-イオン距離に対して、系を不安定にすることなく単純に不可逆的解離を防止するために導入した。予備的な試みの後、最終的に  $K_r=0.04\text{kcal/mol/\AA}^2$  について、262psのシミュレーションを行った。180ps後に(水分子がエーテルとイオンの間を増大させることによって誘導され)、錯体が解離したにもかかわらず、16psの中間期間の間、 $K_r$ が  $0.20\text{kcal/mol/\AA}^2$  に変

わる。(分離に先立って蓄えられた適当な再スタートファイルを用いる) Part 2で示されるように、中央接近(又は分離の)自由エネルギープロファイルは、2つの最小エネルギーを  $r=0.9\text{\AA}$  及び  $r=4.3\text{\AA}$  に接触した  $K^+$  と 18C6 ペア及び溶媒で分離された  $K^+$  と 18C6 ペアについて持っている。我々は、同様にこれらの2つの状態の間のバリアは、イオンのより横の経路によって迂回することができる証拠を示した。かくして、認められた分離は“錯体解離”プロセスというよりは、錯体の接触型から溶媒分離型への転移に対応する。さらに詳しいことは、Part 2 を参照されたい。<sup>22</sup>

図 6 は、クラウンの中心とイオンの間の距離  $\Delta r$  を時間の関数として追跡したもので、分子平面の上及び下方向の距離は符号によって区別した。既に ref 42 及び ref 43 で、静的な自由エネルギープロファイル  $W(r)$  から結論したように、イオンはクラウンのセンターのほぼ  $1\text{\AA}$  外側に位置しようとし、このようにしてクラウンとクラウンの水殻の両方の相互作用を最適化する。図 6 に示されるようにイオンは、シミュレーションの間に数回クラウン平面の上及び下の両方の状態の間を振動する。説明的には、 $K^+$  イオンは構造的及びエネルギー的観点から、これらの2つの錯化した水分子の1つの役割を引き継ぐと見做すことができる。 $g_{\text{クラウン}}(r)$  を  $3\text{\AA}$  まで積分すると配位数 1 を得る。遊離クラウンについて、水和エネルギー、即ち 18C6 とそれを取り囲んでいるカットオフまでの水分子との間の相互作用エネルギーは、 $E_{\text{水}}(18\text{C6}-\text{水}) = -359\text{kJ}$  となる。この値は、錯化エーテルによって、概算でイオンと溶媒との相互作用エネルギーの総和  $E_{\text{水}}(18\text{C6}-K^+) + E_{\text{水}}(18\text{C6}-\text{水}) = -364\text{kJ}$  と一致する。(表 3 参照) Part 2 において、錯体生成反応について更に詳細に研究する。

#### 4.2. 配向性分布

以下のセクションにおいて、水中の遊離クラウンについて水和殻の性質について、より詳細に検討する。(シミュレーションA) これは ref 8 における MC 研究の結果と比較する目的に、部分的に役立つ。さらに詳細な解析は、クラウンの結合サイトが水分子によって占められ、陽イオンの錯体生成に対してサイトをふさぐ様子をよりよく理解するために必要である。(Part 2 参照) 解析は全ての水分子について、それらの性質を別々に決定し、構造上 4 つのタイプに分類しようとするものである。

タイプ 1 : クラウンの中心に最も近い 2 つの錯化した水分子を含むものである。

タイプ 2 : 第 1 水和殻の凹部の残った部分はタイプ 2 を構成する。即ちこれらの水分子は、クラウン酸素の 1 つから少なくとも  $3.5\text{\AA}$  の距離を超えない。

タイプ 3 : 外部の殻の凸部はタイプ 3 に割当たられている。ここでは、これらの水分子は少なくとも 1 つのクラウンの原子から  $4.5\text{\AA}$  より近いところにグループをなしている。(タイプ 1 及びタイプ 2 を除く)

タイプ 4 : 残りの水分子はバルクとして表される。

溶媒に与えるクラウン溶質の方向づけの影響を、わかりやすくするために、タイプ1、3及び4の水分子及び3つの分子固定ベクトルの配向分布関数で示した、即ち双極子ベクトル  $\vec{\mu}_{O_1}$ 、及びHH-及びOH-結合ベクトル  $\vec{\mu}_{HH}$ 及び  $\vec{\mu}_{OH}$ である。対応する配向分布関数  $\rho(\cos\phi)$ を図7に示した。角 $\phi$ は、ベクトル  $\vec{\mu}_{O_1}$ 、 $\vec{\mu}_{HH}$ 及び  $\vec{\mu}_{OH}$ の1つと水の酸素とクラウン分子の基準サイトとの結合ベクトルとの間の角である。タイプ1については、この基準サイトはクラウンの幾何学的中心であり、タイプ3及びタイプ4に対しては、水の酸素の隣のクラウン原子を選んだ

タイプ1の分子は、双極子ベクトルがクラウンの平面に対して垂直になる方向を取る。従って分子間のHHベクトルの分布は、クラウン平面に関する、平行の配列に対して最大値をとる。タイプ3に対するOHの分布関数は、殻の凸部における疎水性を特に示している。 $\phi \cong 60^\circ$ と  $\phi \cong 180^\circ$ における最大値は、水中における非極性の溶質の溶媒和の状況に対応している。<sup>44</sup> 水和殻の水分子の配向は、3つの好ましい水素結合の方向は、疎水性溶質をまたいており、1つは外側を向いており、結果として水-水相互作用を最適化する。(同様に4.3.2節参照)

### 4.3. 相互作用エネルギー

#### 4.3.1. 18C6と水との間のH-結合

水分子をグループに分けて、18C6/水の相互作用を更に詳しく調べると、4.2節で提案された分離の有用性を支持している。表4の  $\bar{E}_{sw}^L$ と  $\bar{E}_{sw}^C$  は与えられたタイプの水分子とクラウンエーテルとの間の平均相互作用エネルギーのLennard-Jonesとクーロン部分を示している。図8aにおいて、これらのペアの相互作用のエネルギー(Lennard-Jonesプラスクーロン部分)の分布を図示した。さらに種々のクラスに属する水分子の平均の数に加えて、表4に18C6とこれらの水分子との間の水素結合の平均の数  $\bar{n}_{H_{sw}}$ を示した。H-結合の幾何学的定義は、Ref 45から採用した。これはOW---Oの距離は、3.3Åより短く、OW-HW---O角は145°より大きいというものである。図8bに、H-結合の平均の数を分布関数に展開して示した。ヒストグラムが示すように、タイプ3の水分子は全水和殻の、真に“疎水性”部分を構成し、溶質に対する如何なる水素結合も避けている。一方、タイプ1の分子は、18C6との相互作用で、優先的に2つの、時には3つの水素結合を生成する。不可避免的に、後者の場合には、二股に分かれるH-結合を生ずると思われる。

#### 4.3.2. 水-水相互作用

水和殻の凸部の疎水性は、水の結合性と水-水相互作用によってもまた認められる。ここで我々は、Linseの手法を適用する。<sup>45</sup> 各水分子に対して我々は、距離  $r=3.5\text{\AA}$ までの最も近い隣接している水分子の数  $n$ 、平均の水素結合の数  $\bar{n}_{H_{ww}}$ 、近くの水分子の間の平均のペア相互エネルギー  $\bar{E}_{ww}$ 、水素結合した近くの水分子の平均ペアエネルギー

$\bar{E}_{ww, n}$ を求めた。(表 5) これらすべては、18C6との相互作用を除く、近くの水のみを対象としたものである。

タイプ1-4の $n_{ii}$ の単調な増加は、主として近くの構造的水分子の数 $n$ の増加によるものである。表 5の最後の3カラムに示された量は、すべてタイプ3の水分子に関する相互作用の最大値を示し、H-結合の結合性の増加及びバルクの水と比較して、水和殻の疎水性部分の中の水-水相互作用の増加を意味する、疎水性溶液のいわゆる“構造メーキング”効果を明らかに示している。クラウンの大きな外部表面上の多数の部分的電荷は、H-結合のネットワークを乱すことはできない。

#### 4.4. 動的特性

##### 4.4.1. 水和殻中の水分子の存在確率

存在時間 $t$ の関数としての、存在確率 $P(t)$ (図 9)は、水分子のタイプの間の混合のタイムスケールへのいくつかの洞察を与え、水分子のタイプについての、相関時間までの動的量の別々の解析は意味のあることである。

図 8及び9を考慮して、クラウンの親水性の中心における、2つの錯化した水分子(タイプ1)の支配的役割が再確認された。むしろ2つの水素結合によって、クラウンとの溶媒のクーロン相互作用の主要な部分にそれらが寄与し、クラウンに対して強く結合されている。タイプ2の水分子は、クラウンと水の間の残りの水素結合に寄与する。多くはタイプ1の水分子で配位していない“第3の”クラウン酸素と単独で結合されている。従ってそれらは、非常に早く交換する。クラウン溶質と水素結合による相互作用を起さないので、タイプ3の水分子は、タイプ1及び2の水分子とはっきりと区別することができる。しかしながら、疎水性水和殻の中の近くの水分子との強められたH-結合相互作用は、その交換ダイナミックスのある種のスローダウンに寄与する。

##### 4.4.2. 水分子の再配向ダイナミックス

水分子の中に固定された3つのベクトル $\vec{\mu}_{n,1}$ 、 $\vec{\mu}_{n,2}$ 及び $\vec{\mu}_{n,3}$ に対する再配向時間相関関数は、次の式で定義される。

$$C_l(\tau) = \langle P_l(\vec{\mu}_l(0) \cdot \vec{\mu}_l(\tau)) \rangle \quad l=1,2$$

ここで $P_l$ は一次のLegendre多項式である。

$C_l(\tau)$ は図 10に示した。タイプ2の水分子は早く交換するので、明確にするために解析から除いた。指数フィットから求めた、特徴ある再配向時間定数を表 6に示した。

バルク部分(タイプ4)についての、純水と比べていくぶん大きな再配向時間は、第1水和殻を超えてなお広がっている溶質の解離の影響によるものである。疎水殻(タイプ3)の中では、全ての3つのベクトルに対して、水はバルク水と比べて期待された値より低い移動度を示す。<sup>44</sup>

2つの錯化された水分子(タイプ1)とバルク水との比較において、はっきりとした興味ある相違が認められる。タイプ1については、その双極子ベクトルの易動度は、錯化した水分子が、単純にクラウン平面に関して、垂直の配向を保持しようとする傾向を持っているため大幅に減少する。しかしながら、際だったコントラストで、OHベクトルと特にHHベクトルに関する相関時間は、バルク水中に比べて非常に小さい値である。このように、制限された錯化された水分子の移動の易動度に関する理由付けは、回転挙動の図に単純に置き換えることはできない。その双極子軸の周りに、選択的に強められた回転運動は、タイプ1の水分子は、2つの可能な水素結合で、分子のそれぞれの側のすべての3つのクラウン酸素と、効果的に平等に配位することを可能とする。このメカニズムは、ref 8の静的な図、ここでは、準中心対称の 1:4 18C6/水-錯体が観察され、非常に安定で不動の水分子の配列が含まれている、を変更するものである。真空状態におけるMDシミュレーションにおいて、同様な効果が3倍の回転運動と、イオンゲスト分子 RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> と18C6との錯体の中で報告されている。<sup>33</sup>

より抽象化した意味で、酵素的に触媒化される生物化学的反應機構との関係を、構築することができる。基本的に、反応性の種は強く結合しなければならない。それを超えて、反応は決まった相対的なホストとゲストの配向を要求する。そのため、ある種の回転易動度は、錯体の中でいくらかの利点を持っている。

さらに、上記の観察は、最近のMDシミュレーション研究の結果と一致しており、純粋な水に対して、これらの水分子はより動きやすく、4つ以上の最も近接した溶質分子の存在によって、過剰の水素結合の可能性をもっている。<sup>46</sup> 同一のメカニズムは、水相混合物の実験的研究によって確認されている。<sup>49</sup>

## 5. クラウンエーテルの構造ダイナミックス

クラウンエーテル18C6の可成の構造的フレキシビリティが、多くの理論的研究によって強調されてきた。しかしながら、多くのローカルな最小及びねじれのバリアを含む、完全な多次元ではあるが、限定された構造的空間を調査するために、通常のMDシミュレーションを必要とする。この点については、ゴーシュ/トランス比を正確に求めることが、非環式n-ブタンに対してさえ、非常に長いシミュレーションあるいは特別なサンプリングテクニックが必要であることに気付くであろう。<sup>50</sup>

StraatsmaとMc Cammonの298' Kにおける1,500psのシミュレーションにおいて、<sup>29</sup> 水

中の18C6はそれ自身非常にフレキシブルであることを示している。それらのシミュレーションの間に、1,000以上の異なった構造が例示されている。SunとKollman<sup>51</sup>は、クラウンの構造スペースを真空で500'KにおけるMDシミュレーションにより例示し、構造平行到達までに6nsが必要であると評価している。Straatsmaの研究と比べて、この研究では、クラウンは数百psのタイムスケールで、構造変移をうける傾向は驚くほど少なく、むしろ最初の構造として選ばれたD<sub>3d</sub>構造の中にとどまっている。この構造的な挙動の違いは、構造のフレキシビリティが、如何に敏感に、用いた(ねじれ)ポテンシャルに依存しているかを明白に示している。一方において、構造的弛緩が代表的なMDシミュレーションのタイムスケールにおいて遅く、第1節で述べた超音波実験の結果と一致している。

時間の関数としての上反角は、回転バリアを超えて、いくつかの寿命の短い移行を示す。(e.g. 図 11a) 長い期間においては、D<sub>3d</sub>クラウンは明らかに、完全にその構造の中に捕捉されてはいない。より正確なフレキシビリティの特性について、分子平面についてのCOCセグメントの傾斜角 $\phi_{\text{COC}}$ は、図 11bに示し、座標軸に沿ってクラウンのフレキシビリティを実体化した。エネルギー最小の孤立したD<sub>3d</sub>構造体の中で、傾斜角は、 $\phi_{\text{COC}} = \pm 41^\circ$ に等しくなる。(表 1参照) 水溶液中では(シミュレーションA)、クラウンは圧縮され、平均の角度は $\phi_{\text{COC}} = \pm 36.8^\circ$ に縮小される。K イオンの存在においては、エーテル酸素はカチオンになろうとし、シミュレーションBで、わずかな非対称性が表れる。平均の傾斜角は、イオンのサイドで $\phi_{\text{COC}} = \pm 41^\circ$ に達し、それに比べて、その反対側では $\phi_{\text{COC}} = -32^\circ$ に達する。

## References and Notes

- (1) Dobler, M. *Chimia* 1984, 38, 415-421.
- (2) *Crown ethers and analogs*; Weber, E., et al., Eds.; Wiley: Chichester, New York, 1989.
- (3) Billeter, M.; Howard, A. E.; Kuntz, I. D.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8385-8391.
- (4) Wipff, G.; Weiner, P.; Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3249-3258.
- (5) Bovill, M. J.; Chadwick, D. J.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1980, 2, 1530.
- (6) Uiterwijk, J. W. H. M.; Harkema, S.; Feil, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 1987, 721-731.
- (7) Damewood, J. R.; Anderson, W. P.; Urban, J. J. *J. Comput. Chem.* 1988, 9, 111-124.
- (8) Ranghino, G.; Romano, S.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7873.
- (9) Auffinger, P.; Wipff, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5976-5988.
- (10) Fukushima, K.; Ito, M.; Sakurada, K.; Shiraiishi, S. *Chem. Lett.* 1988, 323-326.
- (11) Takeuchi, H.; Arai, T.; Harada, I. *J. Mol. Struct.* 1986, 146, 197-212.
- (12) Fukuhara, K.; Ikeda, K.; Matsuura, H. *J. Mol. Struct.* 1990, 224, 203-224.
- (13) Miyazawa, M.; Fukushima, K.; Oe, S. *J. Mol. Struct.* 1989, 195, 271-281.
- (14) Ha, Y. L.; Chakraborty, A. K. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10781-10787.
- (15) Liesegang, G. W.; Farrow, M. M.; Purdie, N.; Eyring, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 6905.
- (16) Liesegang, G. W.; Farrow, M. M.; Rodriguez, L. J.; Burnham, R. K.; Eyring, E. M. *Int. J. Chem. Kinet.* 1978, 10, 471-487.
- (17) Rodriguez, L. J.; Liesegang, G. W.; White, R. D.; Farrow, M. M.; Purdie, N.; Eyring, E. M. *J. Phys. Chem.* 1977, 81, 2118-2122.
- (18) Chen, C. C.; Petrucci, S. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 2601-2605.
- (19) Rodriguez, L. J.; Eyring, E. M.; Petrucci, S. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 6357-6363.
- (20) Lassegues, J.-C.; Fouassier, M.; Viovy, J. L. *Mol. Phys.* 1983, 50, 417-433.
- (21) Pelc, H. W.; Hempelmann, R.; Prager, M.; Zeidler, M. D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1991, 95, 592-598.
- (22) Kowall, Th.; Geiger, A. *J. Phys. Chem.*, submitted for publication.
- (23) Weiner, S. J.; Kollman, P. A.; Case, D. A.; Singh, U. C.; Ghio, C.; Alagona, G.; Profeta, S.; Weiner, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 765-784.
- (24) Weiner, S. J.; Kollman, P. A.; Nguyen, D. T.; Case, D. A. *J. Comput. Chem.* 1986, 7, 230-252.
- (25) Brooks, B. R.; Bruccoleri, R. E.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* 1982, 4, 187-217.
- (26) Hermans, J.; Berendsen, H. J. C.; van Gunsteren, W. F.; Postma, J. P. M. *Biopolymers* 1984, 23, 1513-1518.
- (27) van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. BIOMOS b.v., Biomolecular Software; Laboratory of Physical Chemistry, University of Groningen.
- (28) Welti, M. Doctoral Thesis, ETH Zürich, 1987.
- (29) Straatsma, T. P.; McCammon, J. A. *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 3631.
- (30) Bressanini, D.; Gamba, A.; Morosi, G. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 4299-4302.
- (31) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Hermans, J. In *Intermolecular Forces*; Pullman, B., Ed.; Reidel: Dordrecht 1981.
- (32) Åqvist, J. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8021-8024.
- (33) Gehin, D.; Kollman, P. A.; Wipff, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3011-3023.
- (34) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 3684-3690.
- (35) Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.* 1977, 23, 327-341.
- (36) Remerie, K.; van Gunsteren, W. F.; Engberts, J. B. F. N. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1985, 104, 79-89. Remerie, K. Ph.D. Thesis, University of Groningen, 1984.
- (37) Kneller, G. R. *Mol. Sim.* 1991, 7, 113.
- (38) Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Coleman, A. W.; Robinson, K. D.; Whetstone, S. B.; Mitchell Means, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 8101-8102.
- (39) Elbasyouny, A.; Bruegge, H. J.; von Deuten, K.; Dickel, M.; Knoechel, A.; Koch, K. U.; Kopf, J.; Meizner, D.; Rudolph, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6568-6577.
- (40) Matsuura, H.; Fukuhara, K.; Ikeda, K.; Tachikake, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1814-1816.
- (41) Wipff, G. In *Modelling of molecular structures and properties: Studies in Physical and Theoretical Chemistry 71*; Rivail, J.-L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- (42) van Eerden, J.; Briels, W. J.; Harkema, S.; Feil, D. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 164, 370-376.
- (43) Dang, L. X.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5716-5720.
- (44) Geiger, A.; Rahman, A.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 263-276.
- (45) Krueger, P.; Strassburger, W.; Wollmer, A.; van Gunsteren, W. F. *Eur. Biophys. J.* 1985, 13, 77-88.
- (46) Linse, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1744-1750.
- (47) Guardia, E.; Padro, J. A. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6049-6055.
- (48) Sciortino, F.; Geiger, A.; Stanley, H. E. *Nature* 1991, 354, 218-221.
- (49) Kaatze, U.; Pottel, R. *J. Mol. Liq.* 1992, 52, 181-210. Kaatze, U.; Lönnecke-Gabel, V.; Pottel, R. *Z. Phys. Chem. NF* 1992, 175, 165-186.
- (50) Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* 1983, 87, 5304-5314. Clarke, J. H. R. In *Computer modelling of fluids polymers and solids*; NATO ASI Series C293; Catlow, C. R. A.; Parker, S. C.; Allen, M. P., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1990.
- (51) Sun, Y.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* 1992, 13, 33-40.



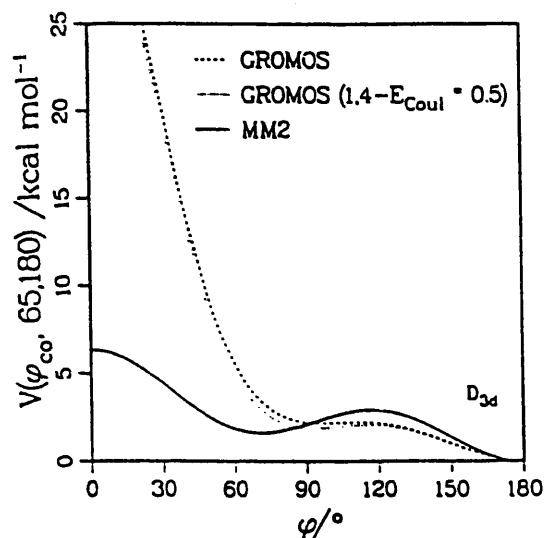
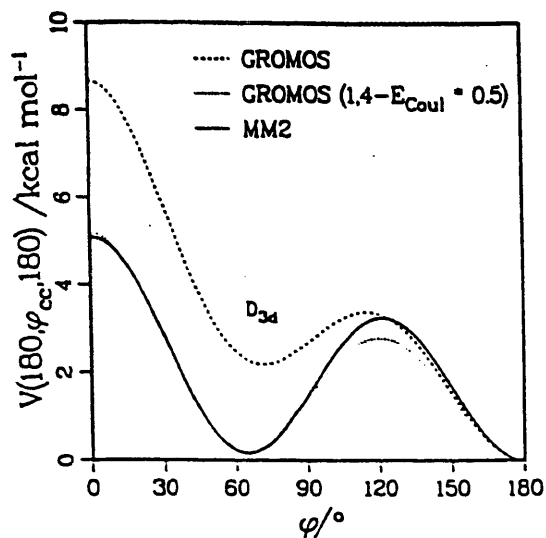


Figure 1. Potential energy profiles for 1,2-dimethoxyethane for rotation around the central CC bond  $V(180^\circ, \phi_{cc}, 180^\circ)$  (a, top) and for rotation around a CO bond  $V(\phi_{co}, 65^\circ, 180^\circ)$  (b, bottom). Depicted are the GROMOS result, the GROMOS result after additionally scaling the 1,4 Coulomb interaction by 0.5, and the MM2 result from ref 30, used in this simulation.

TABLE 1: Energetical and Geometrical Properties of a Single Crown Ether Molecule in Vacuo after Energy Minimization\*

	$C_1$	$D_{3d}$	$D_{3d}$ (in presence of $K^+$ )
$E_{def.}$ kJ/mol	0.7	1.0	0.4
$E_{cor.}$ kJ/mol	17.1	4.9	9.4
$E_U$ kJ/mol	-12.3	-5.7	-6.2
$E_{conl.}$ kJ/mol	199.1	205.6	213.2
$E_{total.}$ kJ/mol	204.6	205.9	216.8
inclination $\varphi_{coc}$ deg	-	40.7	32.1

\*  $\varphi_{coc}$  denotes the inclination angle of a COC segment with respect to the crown's plane.

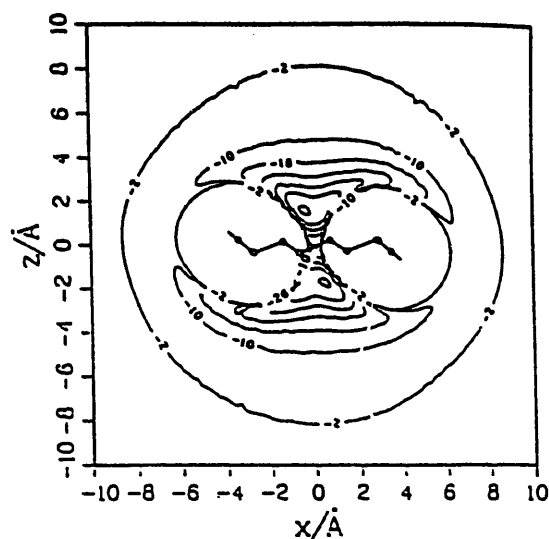


Figure 2. Isoenergy contour diagram (kJ/mol) for SPC water in the field of the  $D_{3d}$  crown (orientation of water molecule optimized at each grid point).

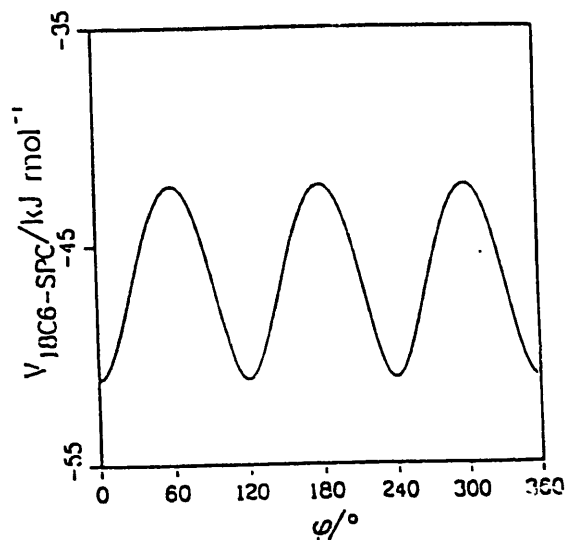


Figure 3. Energy profile for rotation of a complexed SPC water molecule around the crown's  $C_3$  axis. The three minima refer to the three possible 1,7-OO-bridges.

TABLE 2: Normal-Mode Analysis for the  $D_{3h}$  Crown: (A) Using AMBER Deformation Constants, (B) GROMOS Force Field

expt <sup>12</sup> Raman	calcd/cm <sup>-1</sup>		
	A	B	
555/550	569.3	380.2	A <sub>2g</sub>
369/364	521.2	367.6	E <sub>g</sub>
261	393.8	308.0	E <sub>g</sub>
279	297.8	223.8	E <sub>g</sub>
236	296.0	273.0	A <sub>1g</sub>
	228.0	167.7	A <sub>1g</sub>
	157.7	149.7	E <sub>g</sub>
	156.3	132.3	A <sub>1g</sub>
	89.0	87.3	A <sub>2g</sub>
	65.4	55.0	E <sub>g</sub>

expt <sup>12</sup> IR	calcd/cm <sup>-1</sup>		
	A	B	
528	552.2	391.4	A <sub>2u</sub>
	541.4	364.4	E <sub>u</sub>
	419.2	331.0	A <sub>1u</sub>
	303.5	273.6	E <sub>u</sub>
	294.4	213.1	E <sub>u</sub>
	258.7	170.4	A <sub>2u</sub>
	170.5	158.4	E <sub>u</sub>
	144.5	124.0	A <sub>1u</sub>
	124.8	125.4	A <sub>2u</sub>
	45.5	42.4	E <sub>u</sub>

TABLE 3: Overview of Simulation Parameters

	A	B
no. of 18C6 molecules	1	1
no. of SPC molecules	254	254
no. of K <sup>+</sup> ions	0	1
time step $\Delta t$ /fs	1.0	1.0
simulation time, ps	262	262
stored configurations	8192	8192
mean box length, Å	25.18	25.14
periodic boundary	trunc. octa.	trunc. octa.
$r_{CO}$ , Å	9.5	9.5
$\tau_{\tau}$ , ps	0.1	0.1
$\tau_p$ , ps	2.0	2.0
density, g/cm <sup>3</sup>	1.00	1.02
temp, K	301	302
$E_{\text{water-water}}$ , kJ/mol	-41.51	-41.21
$E_{18C6\text{-water}}$ , kJ/mol	-358.50	-140.95
$E_{K^+\text{-water}}$ , kJ/mol	-	-357.28
$E_{18C6-K^+}$ , kJ/mol	-	-223.06

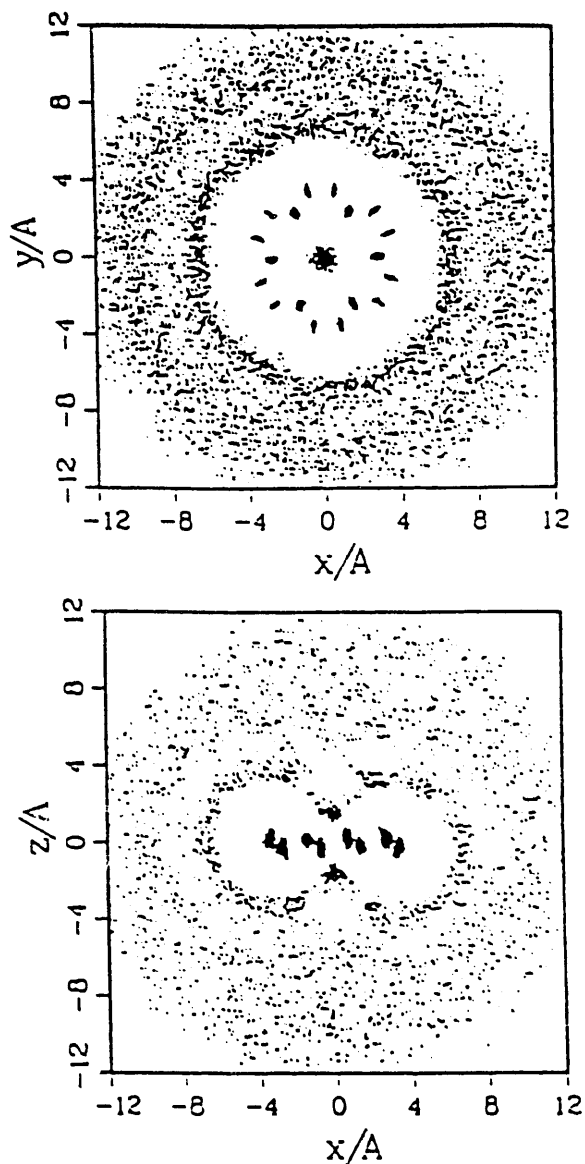


Figure 4. Structure of the hydration shell: "dot plot" of water oxygens and crown (pseudo) atoms.

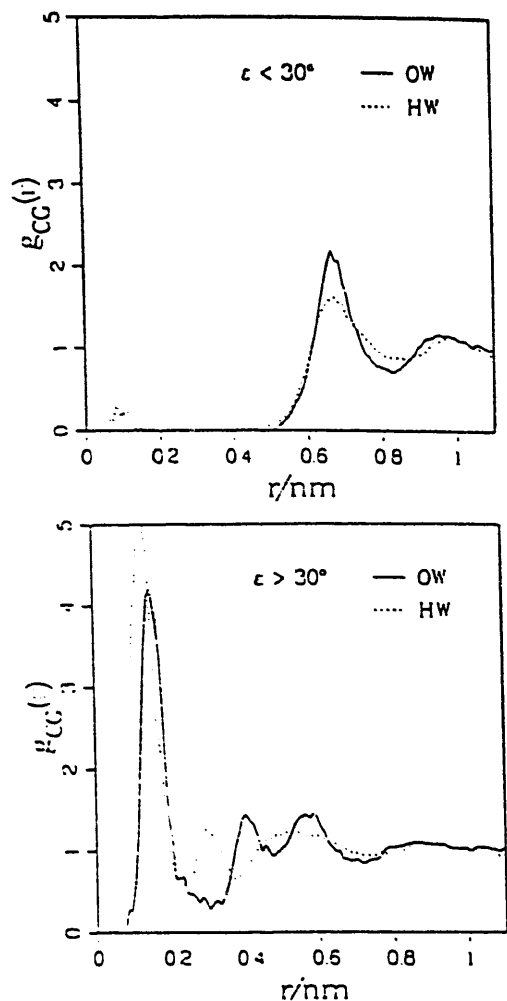


Figure 5.  $g(r)$  between the crown's center and water, separately for the concave (left) and convex (right) part of the shell.

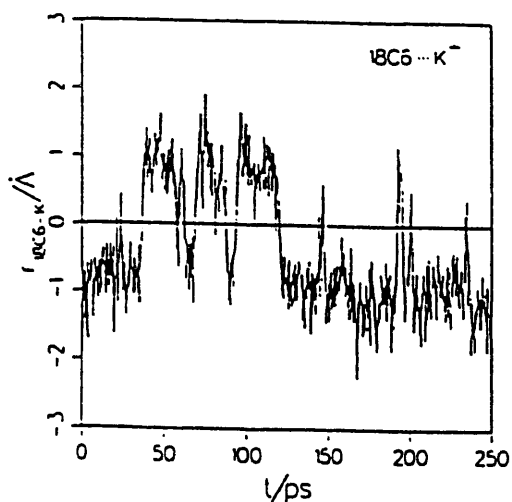


Figure 6. Distance  $r_{18C6-K^+}$  versus time (simulation B).

TABLE 4: Mean Interaction Energy and Number of H-Bonds between 18C6 and Water Molecules

type	$N$	$E_{sw}^U / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{sw}^{Coul} / \text{kJ mol}^{-1}$	$n_{HBSW}$
1	2.0	-7.75	-33.80	1.47
2	3.6	-4.64	-11.62	0.33
3	38.6	-2.85	-1.45	0.00
4	209.8	-0.18	-0.06	0.00

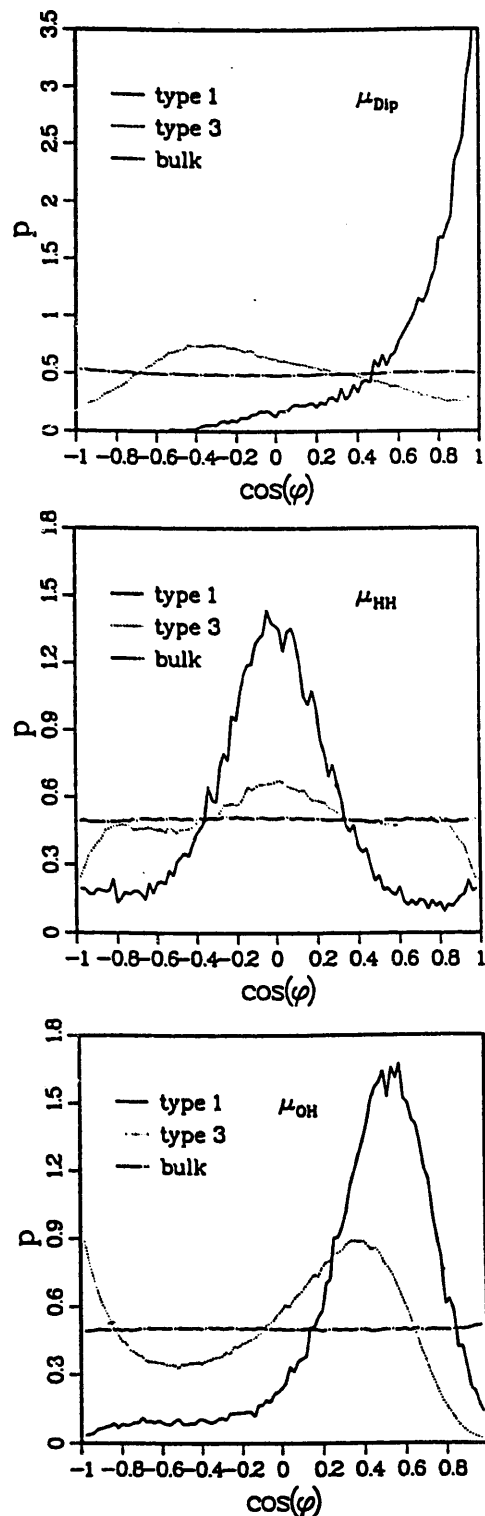


Figure 7. Distribution of the angle  $\phi$  between three water molecule fixed vectors ( $\mu_{Dip}$ ,  $\mu_{HH}$ , and  $\mu_{OH}$ ) and a vector connecting the water oxygen to a reference site in the crown molecule (see text).

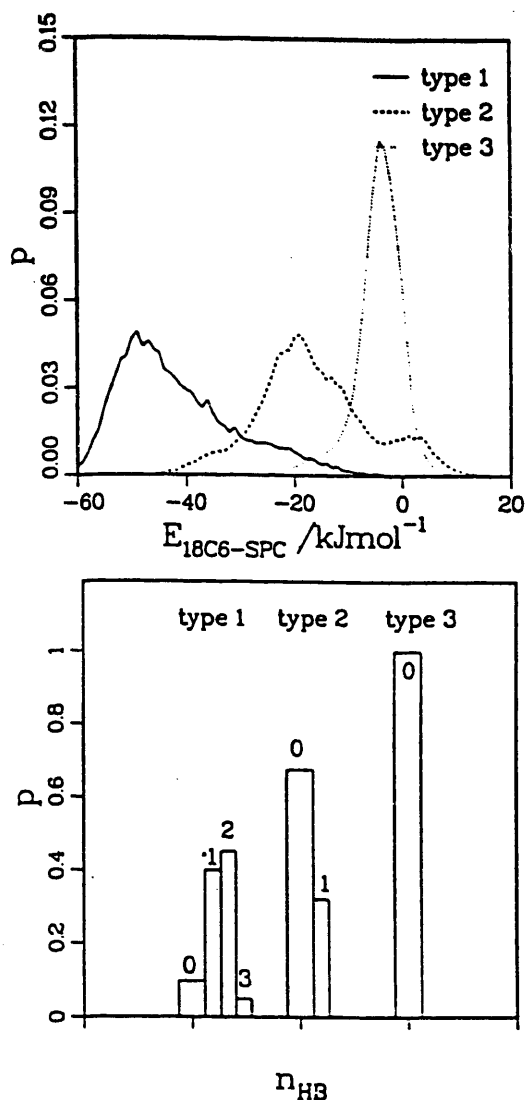


Figure 8. (a, top) Distribution of water-solute interaction energies and (b, bottom) number of H-bonds between 18C6 and a water molecule of types 1, 2, and 3.

TABLE 5: Interaction of a Water Molecule with Its Water Neighbors

type	$\bar{n}$	$n_{HB}$	$n_{HB}/n_{NN}$	$\bar{E}_{ww,HB}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\bar{E}_{ww}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$
1	3.17	1.97	0.622	-16.9	-10.52
2	4.44	2.99	0.674	-17.2	-11.56
3	4.80	3.33	0.693	-17.7	-12.25
4	5.16	3.34	0.647	-17.4	-11.23

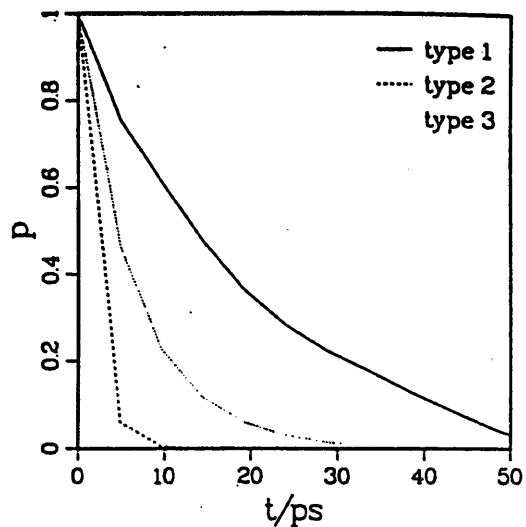


Figure 9. Probability that a water molecule belongs to type  $i$  after residence time  $t$ , if it was also of type  $i$  at  $t = 0$ .

TABLE 6: Reorientation Times of Water (ps)

type	dipole vector		HH vector		OH vector	
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$
1	80	23	2.3	1.4	2.2	1.3
3	7.8	4.0	4.4	3.8	6.1	3.6
4	4.1	2.3	3.2	2.3	3.2	1.5
SCP water <sup>47</sup>	3.2	1.3	3.0	1.6		

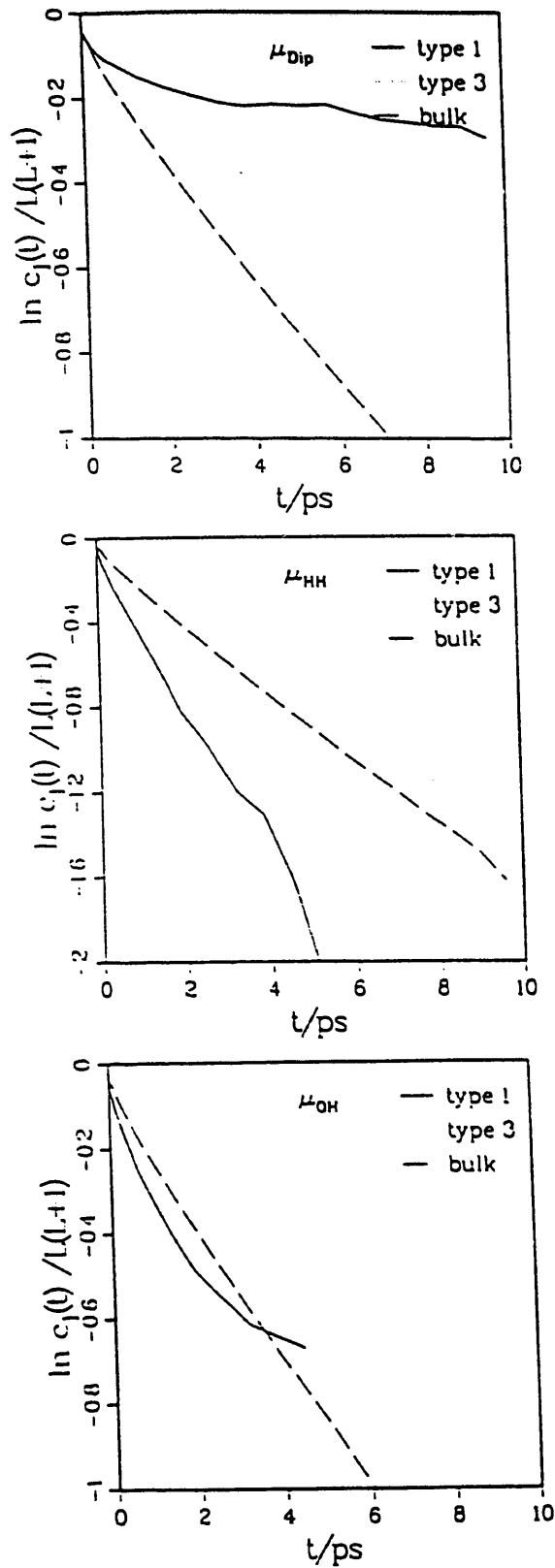


Figure 10. Reorientation-autocorrelation function  $C_l(t)$  for water fixed vectors  $\mu_{Dip}$ ,  $\mu_{HH}$ , and  $\mu_{OH}$ .

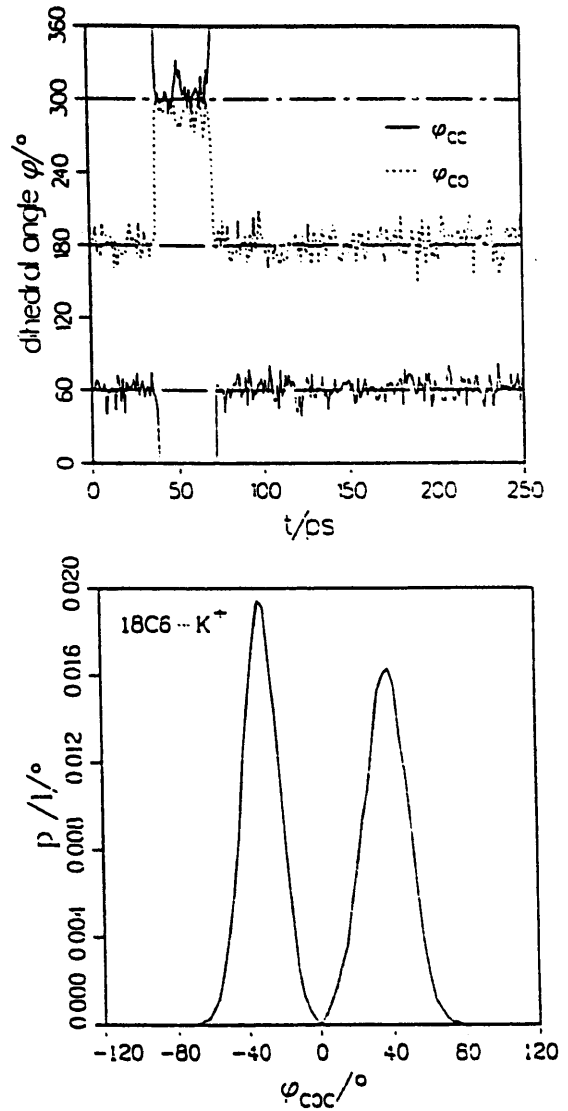


Figure 11. (a, top) Dihedral angle  $\phi$  for two adjacent CO and CC bonds versus time (simulation A, no  $K^+$ ). (b, bottom) Distribution of inclination angles  $\phi_{COC}$  of the COC segments with respect to the molecular plane (simulation B, with complexed  $K^+$  on the positive angle side).

## 5.9. 参考文献

- [1] Extraction of Trivalent f-Elements by the Macrocyclic Polyethers 18-crown-6 and 15-crown-5 in the Presence of Various Hydrophobic Anions  
V.V.Proyaev and V.V.Romanovskii ; Radiokhimiya, 34, No.1, January-February, 156 (1992) p45
- [2] Extraction of Uranyl Salts by Various Macrocyclic Compounds  
V.V.Yakshin and O.M. Vilkova ; Radiokhimiya, 34, No.5, September-October, 68 (1992) p50
- [3] Complexation of  $Es^{2+}$  by 18-crown-6 in Aqueous-ethanol  
N.B.Mikheev, S.A.Kulyukhim, and I.E.Veleshko ; Radiokhimiya, 35, No.5, September-October, 43 (1993) p55
- [4] Effect of Side-Arm Variation in Dibenzo-16-crown-5 Compounds on the Potentiometric Selectivity for Sodium Ion  
Akira Ohki, Jian-Ping Lu, and Richard A.Bartsch ; Anal. Chem., 66, No.5, March, 651 (1994) p129
- [5] Solvent Extraction of Uranium(VI) into Toluene by Dicyclohexano-18-crown-6 from Mixed Aqueous-organic Solutions  
J.P.Shukla, Anil Kumar and R.K.Singh ; Talanta, Vol.40, No.8, 1261 (1993) p57
- [6] Extraction of Microgram Amounts of Eu and Yb from Mixtures of Lanthanides and Actinides in Aqueous Ethanol  
S.A.Kulyukhin, N.B.Mikheev, and E.Veleshko ; Radiokhimiya, 34, No.3, May-June, 57 (1992) p60
- [7] Neptunium(VI) Extraction from Alkaline Media  
A.M.Rozen, A.S.Nikiforov, N.A.Kartasheva, Z.J.Nikolotova, J.G.Tananaev ; Proceedings of ISEC'90(Kyoto), T.Sekine(Editor) 183, Elsevier Science Publishers B.V. (1992) p62

---

脚注：[ ]内の数字は抄訳文献のナンバーに対応する。また参考文献の後のページ数は、本報告書に収録したそれぞれの抄録文献のページ数を示す。

- [8] New Extractants for the Nuclear Hydro-metallurgy  
C. Musikas ; Proceedings of ISEC'90(Kyoto), T. Sekine(Editor) 297, Elsevier  
Science Publishers B.V. (1992) p132
- [9] Liquid-Liquid Extraction of Plutonium(IV) by Dicyclohexano-18crown-6 from  
Aqueous-Organic Solutions  
J. P. Shukla, Anil Kumar and R. K. Singh ; Radiochim. Acta, 60, 103 (1993)  
p64
- [10] Extraction of Several Lanthanide and Actinide Radionuclides with Crown  
Ethers  
Wang Wenji, Chen Bozhong, Jin Zhong-Kao, Wang Ailing ; J. Radioanal.  
Chem., 76, No.1, 49 (1983) p67
- [11] Synergistic Extraction of Lanthanides with Mixtures of 1-phenyl-3-  
methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-one and Benzo-15-crown-5  
I. L. Dukov ; Solvent Extr. Ion Exch., 10, 637 (1992) p75
- [12] A Novel Strontium-selective Extraction Chromatographic Resin  
E. Philip Horwitz, Renato Chiarizia, and Mark L. Dietz ; Solvent Extr. Ion  
Exch., 10, 313 (1992) p135
- [13] Acid Dependency of the Extraction of Selected Metal ions by a Strontium-  
selective Extraction Chromatographic Resin : Calculated vs. Experimental  
Curves  
R. Chiarizia, E. P. Horwitz, and M. L. Dietz ; Solvent Extr. Ion Exch., 10,  
337 (1992) p141
- [14] Note Selectivity in Stripping of Alkali-metal Cations from Crown Ether  
Carboxylate Complexes  
Richard A. Bartsch, Wladyslaw Walkowiak, and Thomas W. Robison ; Sep. Sci.  
Technol., 27, 989 (1992) p144
- [15] Extraction Systems Using Bis-1,2-dicarbollylcobaltate and Polyoxonium  
Compounds for Lanthanide Separations  
Petr Vaňura and Věra Jedináková-Křizová ; Solvent Extr. Ion Exch., 10,  
847 (1992) p147
- [16] Macrocyclic-Mediated Selective Transport of Plutonium(IV) Nitrate through

Bulk Liquid and Supported Liquid Membranes Using Dicyclohexano-18-crown-6 as Mobile Carrier

J.P.Shulka, Anil Kumar and R.K.Singh ; Sep. Sci. Technol., 27, 447 (1992)  
p152

[17] Rate of Adsorption of Uranium from Seawater with a Calix[6]arene Absorbent

Takao Aihara, Akira Goto, Tokihiro Kago, Katsuki Kusakabe, and Shigeharu Morooka ; Sep. Sci. Technol., 27, 1165 (1992) p82

[18] Using 15-crown-5, 18-crown-6, and Dicyclohexano-18-crown-6 for Am, Ce, Eu and Cm Extraction from Acid Solution

Vadim V.Romanovski, Viktor V.Proyaev and Dennis W.Wester ; RECOD'94, 1550 (1994) p85

[19] Minimization and Remediation of DOE Nuclear Waste Problems Using High Selectivity Actinide Chelators

A.Gopalan, O.Zincircioglu and P.Smith ; Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 17, 161 (1993) p90

[20] A Molecular Modelling Study of Dibenzoyltartarate Extraction by Mono- and Dicationic Extractants

C.Sella and D.Bauer ; Solvent Extr. Ion Exch., 10, 491 (1992) p156

[21] Substoichiometric Ion-pair Extraction and Determination of Barium(II) with Macrocyclic Crown Ether and Cryptand

Tomoko Fukaya, Hisanori Emura and Nobuo Suzuki ; Anal. Chim. Acta, 272, (1993) p161

[22] Substituted Polyethyleneglycols in Extraction of Fission Products and Actinides II. Extraction of Eu and Am by Podands Containing Phosphoryls

I.V.Smirnov, T.I.Efremova, A.Yu.Shadrin, V.E.Baulin, and E.N.Tsvetkov ; Radiokhimiya, 35, No.1, January-February, 56 (1993) p98

[23] Extraction of Eu(III) by Dinonylnaphthalenesulfonic Acid and Synergistic Effects of Crown Ethers and Trioctylphosphine oxide

A.Ramadan, M.Mahmoud, S.M.Khalifa, N.Souka ; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 176, 457 (1993) p163

[24] Eu(III) Extraction by Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid and 8-hydroxy-



- quinoline in Dodecane from Perchlorate Medium  
A.Ramadan ; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 176, 273 (1993) p167
- [25] Advances in Plutonium and Neptunium Extraction Chemistry between the Second and Third Conferences  
A.M.Rozen and Z.I.Nikolotova ; Radiokhimiya, 30, No.5, September-October, 594 (1988) p101
- [26] Extraction of Trivalent f-elements by Polyoxacomounds in the Presence of Chlorinated Cobalt Dicarbollide  
V.V.Proyaev, V.V.Romanovskii, and V.N.Romanovskii ; Radiokhimiya, 33, No.1, January-February, 46 (1991) p103
- [27] Extraction of  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$ , and  $Tl^+$  by Macrocyclic Polyesters from Nitric Acid Solutions  
T.G.Myasoedova, M.Y.Ikonnikov, A.V.Ponomarev, P.A.Zagorets, E.A.Filippov ; Radiokhimiya, 29, No.2, March-April, 180 (1987) p171
- [28] The Extraction Chemistry of Plutonium and Neptunium  
B.N.Laskorin, D.I.Skorovarov, E.A.Filippov, and V.V.Yakshin ; Radiokhimiya, 27, No.2, March-April, 156 (1985) p106
- [29] Study and Selection of New Extractants for Actinide Extraction  
A.M.Rozen, A.S.Nikiforov, Z.I.Nikolotova, and N.A.Kartesheva ; Atomnaya Energiya, 59, No.6, 413 (1985) p109
- [30] Extraction Processes in Hydrometallurgy  
B.N.Laskorin, D.I.Skorovarov, V.V.Yakshin ; ISEC'88, モスクワ会議 7 45 (1988) p114
- [31] Size-selective Extraction of Metal Salts: The General Principles  
V.V.Yaksin ; ISEC'88, モスクワ会議 2-2 260 (1988) p116
- [32] Prediction and Control of Extraction Ability and Some Physico-chemical Properties of Extractants  
A.M.Rozen ; ISEC'88, モスクワ会議 1-1 62 (1988) p121
- [33] Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated  $\beta$ -Diketones and Tributyl Phosphate

- Yuehe Lin and C.M.Wai ; Anal. Chem. 66, 1971 (1994) p173
- [34] Extraction of Lanthanides from Acidic Solution Using Tributyl Phosphate Modified Supercritical Carbon Dioxide  
K.E.Laintz and E.Tachikawa ; Anal. Chem. 66, 2190 (1994) p175
- [35] Complexes of Lanthanide Diiodides with Crown Ethers  
S.A.Kulyukhin, A.N.Kamenskaya, and L.N.Auerman ; Radiokhimiya, 34, No.3, May-June, 35 (1992) p177
- [36] Crystal Structures of  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln}=\text{Eu, Lu}$ ) Complexes with a Crown Ether (16-crown-5)  
Jianggao Mao, Zhongsheng Jin and Jiazuan Ni ; Polyhedron, 13, 313 (1994) p181
- [37] Synthesis and Structure Characterization of Lanthanum[2.2.2]cryptates.  
[ $\text{LaCl}[2.2.2](\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] and [ $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)[2.2.2](\text{DMF})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ]  
Jianggao Mao and Zhongsheng Jin ; Polyhedron, 13, 319 (1994) p186
- [38] Extraction of Impurities from  $\text{HNO}_3$  Solution Containing U by DC18C6  
V.V.Yakshin and O.M.Vilkova ; Radiokhimiya, 35, No.1, January-February, 80 (1993) p190
- [39] Crystallographic Evidence for Different Modes of Interaction of  $\text{BF}_3/\text{BF}_4^-$  Species with Water Molecules and 18-crown-6  
H.Feinberg, I.Columbus, S.Cohen, M.Rabinovitz, H.Selig and G.Shoham ; Polyhedron, 12, 2913 (1993) p192
- [40] Molecular Dynamics Simulation Study of 18-Crown-6 in Aqueous Solution.  
1. Structure and Dynamics of the Hydration Shell  
Thomas Kowall and Alfons Geiger ; J. Phys. Chem., 98, 6216 (1994) p195
- [106] Crown Ether as Actinide Extractants in Acidic Aqueous Biphasic Systems : Partitioning Behavior in Solution and Crystallographic Analyses of the Solid State  
Robin D.Rogers, Cary B.Bauer and Andrew H.Bond ; Journal of Alloys and Compounds, 213/214 305 (1994) p125

## 6. あとがき

「各種抽出剤によるアクチニドの抽出に関する調査」の平成6年度の調査報告をまとめた。この調査はそれまでに実施した、単座配位及び2座配位有機化合物を中心とした3価のアクチニドの抽出に関する調査に引き続き、それ迄の調査では調査対象から除いた、多座配位有機化合物の1つポリエーテルのうちで、クラウンエーテルに注目し、クラウンエーテルによるアクチニドの抽出に重点を置いて実施した。

これまでの調査結果によれば、現在までに得られた知見から、クラウンエーテル類は3価のアクチニドの抽出剤としては、特に有効なものとは思われない。しかしながら、新しいクラウンエーテル同族体あるいはこれまでに知られているクラウンエーテル類を含む新しい抽出剤系について、その有効性が認められる可能性もあり、今後の研究に期待したい。

(以上)