

分光学的手法によるランタノイド/マイナーアクチノイド 分離を目的とした研究

広島大院理

○本田 匠, 灰野 岳晴, 江幡 孝之, 井口 佳哉

A spectroscopic study aimed to separation of lanthanide/minor actinide

○Takumi Honda, Takeharu Haino, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 We synthesized two type of organic ligands (TPEN and DGA) and measured IR and UV spectra of their complexes with Eu^{3+} and Na^{+} in liquid phase. IR difference spectra indicate that TPEN can form complexes only Eu^{3+} ion, whereas DGA interacts with both Eu^{3+} and Na^{+} . The UV spectrum of Eu^{3+} in solution shows the absorption peak corresponding to the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition at 393.8nm. This absorption peak shifts to the red by the complex formation with TPEN and DGA. These results of the IR and UV spectra indicate that f orbitals of Eu^{3+} ion are involved in the formation of the complexes with TPEN and DGA.

【序】

ランタノイドやアクチノイドは原子番号の増加にしたって、f 軌道に電子が充填されていくことが知られており、またこの f 軌道は化学的性質に大きく関与しないためこれらの元素の化学的性質は極めて似てくる。そのためランタノイドやアクチノイドの相互分離は一般にとっても難しく、現在も有機配位子を用いた選択的分離に向けた研究が行われている。近年、量子化学計算により、選択的分離に金属元素の f 軌道と有機配位子間に形成される共有結合性の有無が関与しているという報告がなされた^[1]。そこで我々は、ランタノイドイオンと有機配位子で形成された錯体に対し紫外、赤外分光を行い、実験的に f 軌道の関与した化学結合の観測を試みると共に、これらの測定結果と量子化学計算の結果を比較することで、共有結合性の有無や錯体の構造、電子状態について明らかにしようと試みた。

【実験方法】

有機配位子には合成した N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN) と Diglycolamide (DGA) を用いた (**Figure 1**)。赤外分光は溶液中に有機配位子のみ溶解させたものと、配位子と共に金属塩化物($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または NaCl) を溶解させたものの吸収スペクトルを測定した。錯形成前のスペクトルから錯形成後のスペクトルを差し引いた差スペクトルから、錯形成の確認や錯形成に伴う構造の変化について調べた。溶媒には水とメタノールの混合比 1:1 の溶液を使用し、溶液の濃度は 0.1M に調製した。紫外分光は Eu^{3+} イオン溶液に配位子を加え、それに伴う Eu^{3+} の吸収スペクトルの変化を調べた。 Eu^{3+} 溶液は 0.1M に調製し溶媒には水とメタノールの混合比 1:1 の溶液を使用した。混合溶液は配位子と Eu^{3+} の濃度比を 1:1 に調製したものを測定に用いた。

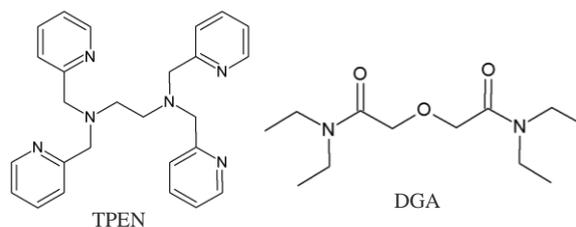


Figure 1. Structure of organic ligands

【結果】

Figure 2 に Eu^{3+} 、 Na^{+} をそれぞれ 2 つの配位子と錯形成させた際の IR 差スペクトルを示す。 $\text{Eu}\cdot\text{TPEN}$ 錯体では $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ 付近に微分形のピークが観測されており、錯形成により配位子の吸収ピークがブルーシフトしていることがわかる。これらのピークは TPEN の piridyl 基由来の振動とエチレンジアミン部由来の振動に帰属でき、これらの部位の N 原子が配位した錯体を溶液中で形成してことが示唆される。これに対し、 Na^{+} を加えたものでは特にピークが観測されず、配位子と相互作用をほとんどしていないことがわかる。DGA では Eu^{3+} 、 Na^{+} どちらの場合でも、DGA のカルボニル基由来のピークシフトが観測された。また、 Eu^{3+} 錯体のスペクトルには Na^{+} 錯体には観測されていないピークが存在することから、金属への配位形態に違い

があると考えられる。

紫外吸収の実験では、 Eu^{3+} 特有のシャープな吸収ピークを 393.8 nm に観測した (**Figure 3**)。このピークは Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_0$ 状態から ${}^5\text{L}_6$ 状態への遷移に帰属されており^[2]、f 軌道が関与する遷移である。 Eu^{3+} の溶液に TPEN を加えると、先ほど観測された 393.8 nm のピークに加えて長波長側に錯体のピークが観測された。また、TPEN と比較すると波長シフトの度合いは小さいが、DGA を加えた場合にも長波長側にピークが観測された。この結果から、配位子と Eu^{3+} イオンが f 軌道を介した相互作用をしていることが推測できる。

これらの結果より Eu^{3+} と TPEN, DGA は溶液中で Eu^{3+} 錯体を形成しており、また錯形成することで配位子の構造が変化し、配位子は Eu^{3+} イオンの f 軌道と相互作用していることがわかった。現在、量子化学計算により、 Eu^{3+} と配位子間の共有結合性の評価、および IR スペクトルの帰属を進めている。

【参考文献】

- [1] Masashi Kaneko *et al.* *Inorg. Chem.*, **54**, 7103 (2015)
- [2] W. T. Carnall *et al.* *J. Chem. Phys.* **49**, 10 (1968)

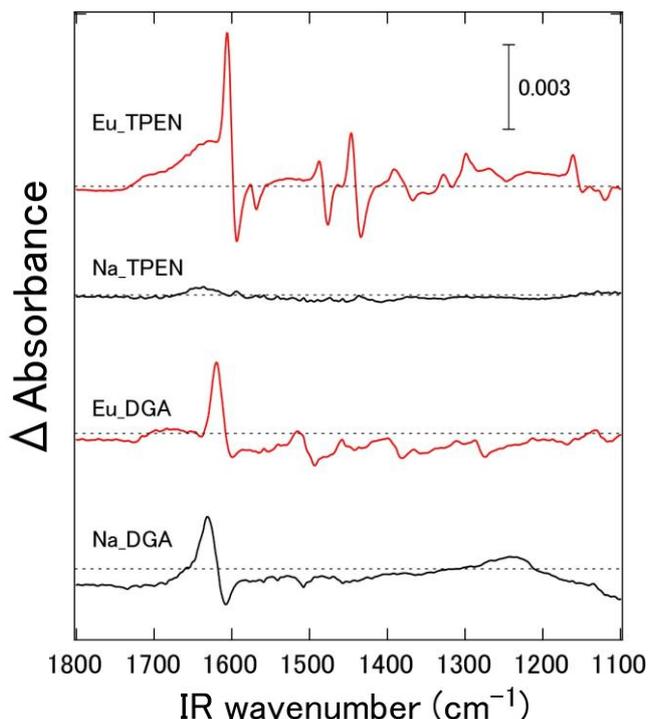


Figure 2. IR spectra of Eu and Na complexes

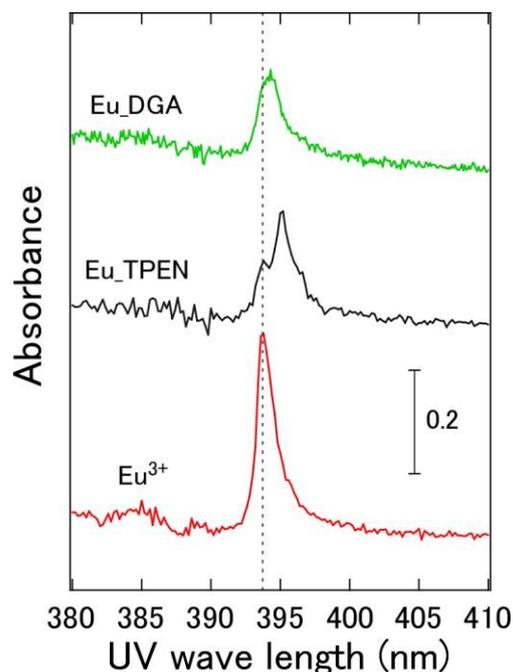


Figure 3. UV spectra of Eu^{3+} ion and Eu^{3+} complexes