

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5317256号
(P5317256)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 D 213/68 (2006.01) C O 7 D 213/68 C S P
G 2 1 C 19/46 (2006.01) G 2 1 C 19/46 M
C 2 2 B 3/26 (2006.01) C 2 2 B 3/00 J

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-210038 (P2007-210038)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成19年8月10日 (2007.8.10)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2009-40751 (P2009-40751A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成21年2月26日 (2009.2.26)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成22年8月6日 (2010.8.6)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(74) 代理人	100106781
			弁理士 藤井 稔也
		(74) 代理人	100113424
			弁理士 野口 信博
		(74) 代理人	100116126
			弁理士 山口 茂

最終頁に続く

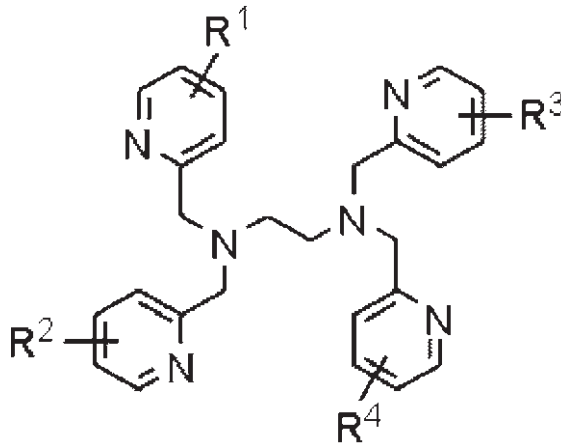
(54) 【発明の名称】 抽出剤及び抽出分離方法、並びにN, N', N'', N'''-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)

【化1】



(I)

(式中、R¹ ~ R⁴ は炭素数が2 ~ 20のアルコキシ基を示す。) で表されるN, N', N'', N'''-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体を含有する抽出剤。

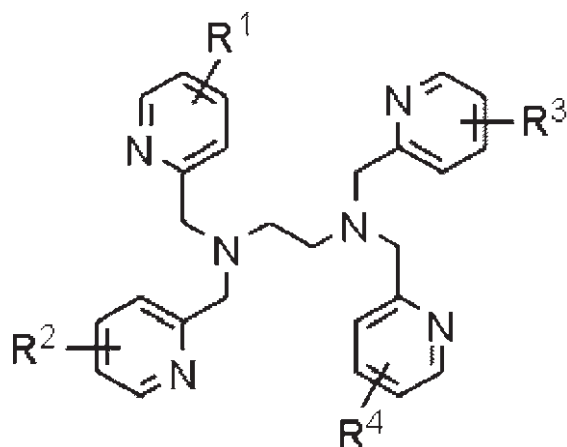
【請求項2】

上記 (I) 式中、 $R^1 \sim R^4$ はブトキシ基を示すことを特徴とする請求項 1 記載の抽出剤。

【請求項 3】

下記一般式 (I)

【化 2】



10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が 2 ~ 20 のアルコキシ基を示す。) で表される N, N, N', N'-テトラキス (2-メチルピリジル) エチレンジアミン誘導体を含む抽出剤と、有機溶媒と、希土類元素及び 3 価マイナーアクチノイド元素を含む水溶液とを混合し、酸性条件下で上記 3 価マイナーアクチノイドを有機相に移動させることを特徴とする抽出分離方法。

20

【請求項 4】

上記 (I) 式中、 $R^1 \sim R^4$ はブトキシ基を示すことを特徴とする請求項 3 記載の抽出分離方法。

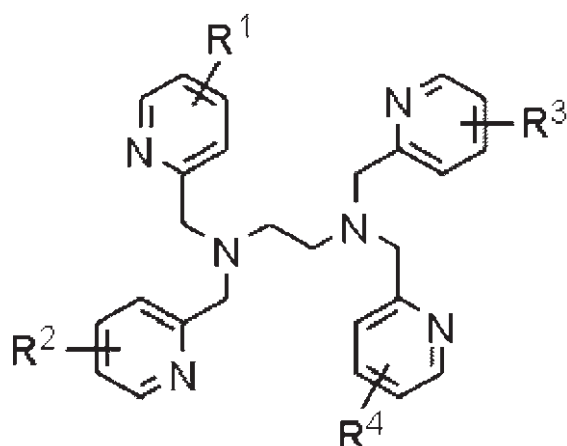
【請求項 5】

pH 3 以下で上記 3 価マイナーアクチノイドを有機相に移動させることを特徴とする請求項 3 記載の抽出分離方法。

【請求項 6】

下記一般式 (I)

【化 3】



30

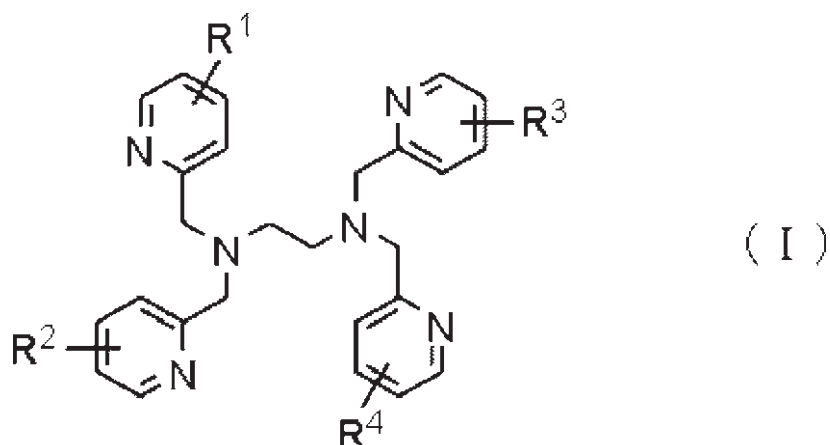
40

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が 2 ~ 20 のアルコキシ基を示す。) で表される N, N, N', N'-テトラキス (2-メチルピリジル) エチレンジアミン誘導体を含む抽出剤と、有機溶媒と、遷移金属を含む水溶液とを混合し、遷移金属を有機相に移動させることを特徴とする抽出分離方法。

【請求項 7】

50

下記一般式 (I)
【化 4】



10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が 2 ～ 20 のアルコキシ基を示す。) で表される N, N, N', N'-テトラキス (2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体。

【請求項 8】

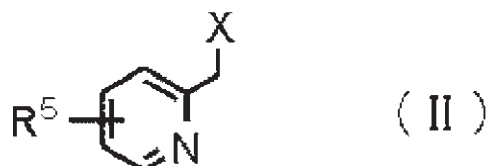
上記 (I) 式中、 $R^1 \sim R^4$ はブトキシ基を示すことを特徴とする請求項 7 記載の N, N, N', N'-テトラキス (2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体。

20

【請求項 9】

下記一般式 (I I)

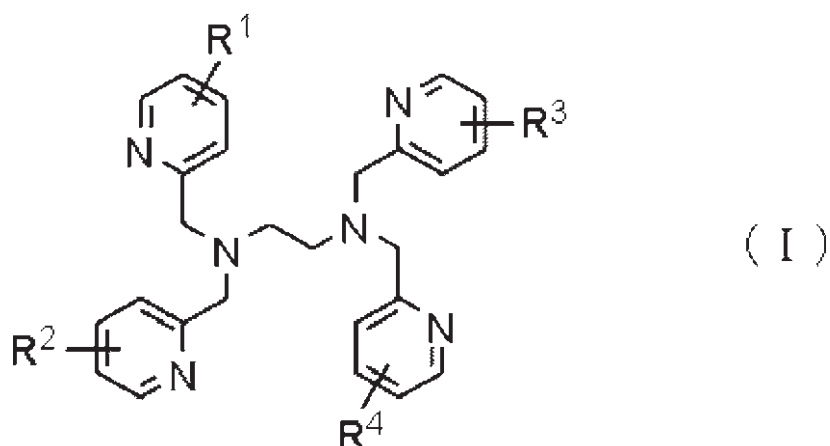
【化 5】



(式中、 R^5 は炭素数が 2 ～ 20 のアルコキシ基を示し、X はハロゲン置換基を示す。) で表されるピリジン化合物と、エチレンジアミンとをアルカリ条件下で反応させることを特徴とする 下記一般式 (I)

30

【化 6】



40

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が 2 ～ 20 のアルコキシ基を示す。) で表される N, N, N', N'-テトラキス (2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体の製造方法。

【請求項 10】

上記 (I I) 式中、 R^5 はブトキシ基を示すことを特徴とする請求項 9 記載の N, N, N', N'-テトラキス (2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、使用済核燃料に含まれる高毒性・長半減期核種である3価マイナーアクチノイド元素（3価MA）を抽出可能な抽出剤及び抽出分離方法、並びにN, N, N', N'テトラキス（2-メチルピリジル）エチレンジアミン誘導体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

使用済核燃料に含まれる3価マイナーアクチノイド元素（3価MA）は、長半減期核で放射能毒性が高いことから、3価MAを使用済核燃料から分離することによって、その処分における環境負荷を著しく軽減させることが期待されている。また、3価MAは、高速炉や加速器によってエネルギー源として利用しつつ短半減期への核種変換を行うことが可能である。このため、その核反応を阻害する希土類元素の分離が必須となる。

10

【0003】

しかし、3価MAと希土類元素は、化学的挙動が非常に似ているため、相互分離プロセスの構築が非常に困難であった。分析化学においてこれらを分離する手法は、イオン交換樹脂によるカラムを利用したクロマト分離であるが、この方法は回分法でありかつ大型化が困難であるため、大規模な生産設備には適用が不可能であった。なお、この方法は、実験用の3価MAを生産するために適用された例があるが、それ以上のスケールの応用例はない。

20

【0004】

イオン交換法に代わる分離技術として、廃液の大量処理に適した溶媒抽出法が考えられる。溶媒抽出法による従来技術には次のような例がある。

【0005】

DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）を利用した溶媒抽出プロセス

DTPAを利用した溶媒抽出プロセスは、CMPPO（オクチル（フェニル）-N, N-ジイソブチルカルバモイルメチルホスフィンオキッド）やDIDPA（ジイソデシルリン酸）等の抽出剤によって有機相に共抽出されている3価MAと希土類から、水相中に溶解させた錯化剤であるDTPAによって3価MAのみを選択的に逆抽出する方法である。この方法は、溶媒抽出法における3価MAの分離プロセスでは最も開発が進んでおり、使用済核燃料を使用したプロセス試験も行われている。このプロセスは、水溶性の錯化剤による選択的逆抽出による分離を利用しているため、得られた3価MAの水溶液中で3価MAは錯体となっている。このため下流側の分離プロセスの構築が困難となるほか、そのまま燃料製造に供給すると有機物の存在のために配慮が必要となる。さらに、錯化剤が消費されるため、常に供給する必要があるため、二次廃棄物の発生量も多い。

30

【0006】

BTP（ビス（ジアルキルトリアジン）ピリジン）を用いた溶媒抽出プロセス

BTPを用いた溶媒抽出プロセスは、窒素ドナー配位子の一つであるBTPを利用し、高度な3価MA選択能によって、3価MAを選択的に有機相に抽出するプロセスである。したがって、水相には錯化剤等の添加は必要なく、また、BTPの特性により、高硝酸濃度（1M以上）の溶液から3価MAの選択抽出が可能である。このプロセスは、主としてフランスが開発を進めており、既に使用済核燃料を使用した小型プロセス試験を行った実績がある。しかし、このプロセスは、上述のような長所がある反面、BTPの化学的安定性、放射線分解耐久性に大きな問題があり、プロセスを運転する過程でBTPの分解が進む欠点がある。また、BTPによる3価MAの抽出平衡は、反応が遅いため、バッチ試験により確認された分離性能から期待されるようなプロセスの試験結果は得られていない。

40

【0007】

抽出クロマト分離システム

低い分離係数の配位子であっても、配位子を樹脂に担持し、カラムに充填してクロマト

50

法を適用することで3価MAの分離を実現する開発も進められている。しかし、前述のイオン交換樹脂によるカラム法と同様、大型化が困難であり実現の見込みは得られていない。また、使用済みの樹脂が放射性廃棄物となる欠点もあることから、実用化のための課題は多い。

【0008】

その他の配位子

Cyanex 301 (ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ジチオホスホン酸)のような硫黄を含む配位子は、非常に高い分離性能を示している(Am(III)の分離係数6000以上)。しかし、硫黄を含む化合物は、化学的安定性に問題がある上、配位子が廃棄物となった後の処理の問題があり、基礎的な実験の域を出ていない。

10

【0009】

本件発明者らは、4つのピリジル基を持つ包接型6座配位子であるTPEN(N, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン)を用いて希土類元素(Eu(III))から3価アクチノイド(Am(III))を抽出することに成功している(例えば、非特許文献1参照)。この配位子は、廃棄物となっても固形成分を残さずに適切な処理を行うことが可能である。これまでの研究において、この配位子は、3価MAの希土類に対する分離係数についてpH4.5程度にて250以上の値を示している。

【0010】

【非特許文献1】T.Matsumura and K.Takeshita: Extraction Behavior of Am(III) from Eu(III) with Hydrophobic Derivatives of N,N,N',N'-tetrakis(2-methylpyridyl)ethylenediamine (TPEN), J. Nucl.Sci.Technol., 43, 824-827 (2006)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、TPENは、酸性領域ではプロトン化するため、溶媒抽出において水相にも分配してしまい、使用できるpH域が弱酸性から中性に限定され、廃液等の酸濃度の高い水溶液には適用が困難であった。

【0012】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、優れた分離性能を発揮することができる抽出剤及び抽出分離方法、並びにN, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体及びその製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本件発明者らは、様々な観点から鋭意研究を重ねてきた結果、4つのピリジル基を持つ包接型6座配位子(TPEN)のピリジル基末端に疎水性官能基を導入することにより、酸性度の高い領域でも高い分離性能を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

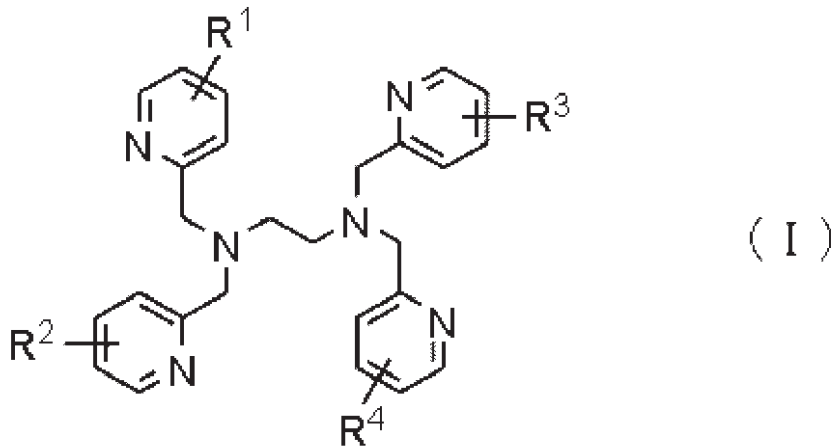
【0014】

すなわち、本発明に係る抽出剤は、下記一般式(I)

40

【0015】

【化1】



10

【0016】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が2～20のアルコキシ基を示す。)で表されるN, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体含有することを特徴としている。

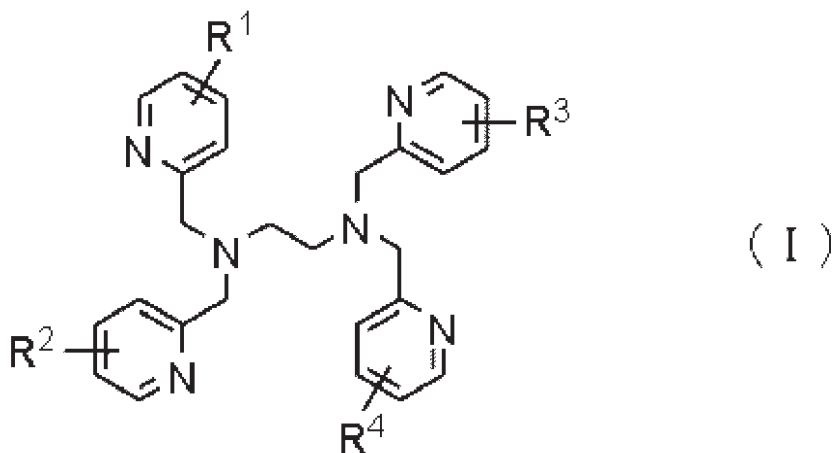
【0017】

また、本発明に係る抽出分離方法は、下記一般式 (I)

20

【0018】

【化2】



30

【0019】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が2～20のアルコキシ基を示す。)で表されるN, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体含有する抽出剤と、有機溶媒と、希土類元素及び3価マイナーアクチノイド元素を含む水溶液とを混合し、酸性条件下で上記3価マイナーアクチノイドを有機相に移動させることを特徴としている。

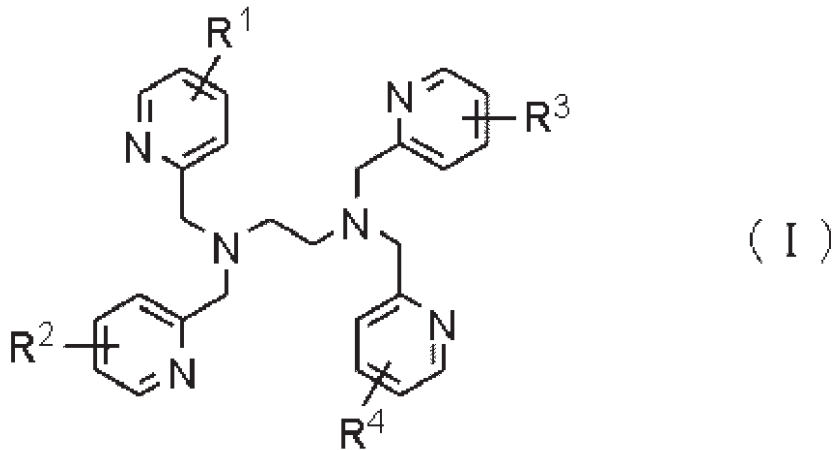
40

【0020】

また、本発明に係る抽出分離方法は、下記一般式 (I)

【0021】

【化3】



10

【0022】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が2～20のアルコキシ基を示す。)で表されるN, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体を含む抽出剤と、有機溶媒と、遷移金属を含む水溶液とを混合し、遷移金属を有機相に移動させることを特徴としている。

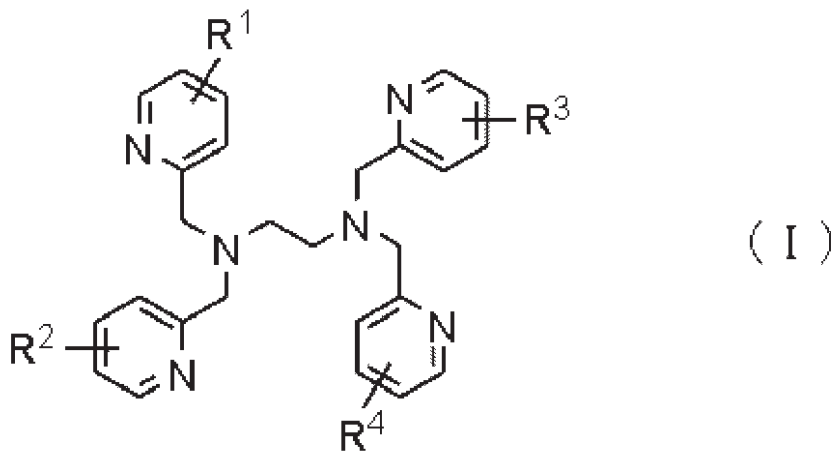
【0023】

20

また、本発明に係るN, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体は、下記一般式(I)

【0024】

【化4】



30

【0025】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が2～20のアルコキシ基を示す。)で表されることを特徴としている。

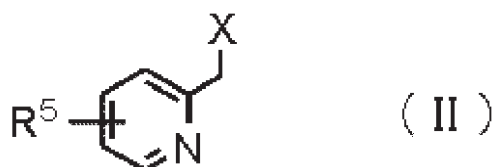
40

【0026】

また、本発明に係る上記一般式(I) (式中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数が2～20のアルコキシ基を示す。)で表されるN, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン誘導体の製造方法は、下記一般式(II)

【0027】

【化5】



【0028】

(式中、 R^5 は炭素数が2～20のアルコキシ基を示し、Xはハロゲン置換基を示す。) で表されるピリジン化合物と、エチレンジアミンとをアルカリ条件下で反応させることを特徴としている。

10

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、ピリジル基末端に炭素数が2～20のアルコキシ基を導入することにより、抽出剤の疎水性が向上するとともに酸性度の高い領域においても高い分離性能を発揮することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。TPEN (N, N, N', N'-テトラキス(2-メチルピリジル)エチレンジアミン) 誘導体は、4つのピリジル基を持つ包接型6座配位子のピリジル基末端に疎水性官能基を導入したものである。

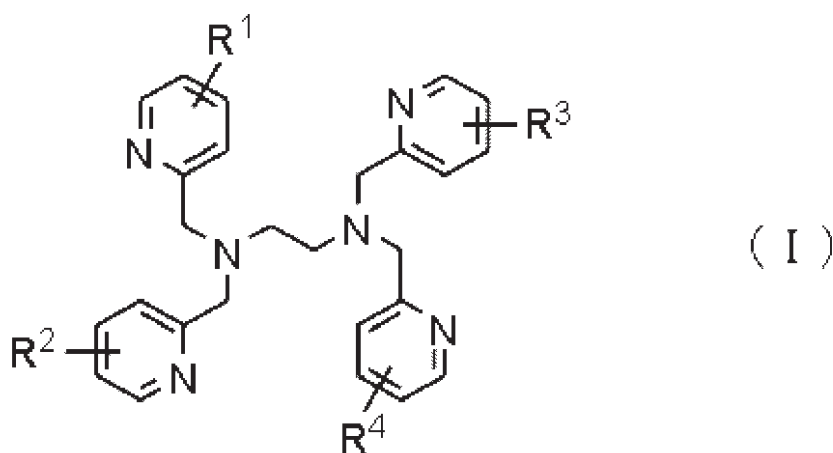
20

【0031】

すなわち、TPEN誘導体は、下記(I)式で表される。

【0032】

【化6】



30

【0033】

式中、 $R^1 \sim R^4$ は疎水性官能基を示す。なお、 $R^1 \sim R^4$ は、全て同一でも異なっても構わない。また、疎水性官能基は、ピリジン環の結合可能な全ての位置に結合して構わないが、配向性よりピリジン環上の4、又は5の位置に結合するものが安定である。

40

【0034】

疎水性官能基は、高炭素数のアルキル基であることが好ましく、直鎖、枝分かれのいずれの構造であっても構わない。また、アルキル基の炭素数は、2～20であることが好ましい。アルキル基の炭素数が2より小さいと疎水性が十分ではなく、20より大きいと溶解性が悪くなる。

【0035】

また、疎水性官能基は、高分子のアルコール、カルボン酸、シランなどであっても構わない。また、疎水性官能基とピリジル基とは、直接結合しても、例えばエーテル基、アミノ基などを介して間接的に結合しても構わない。

50

【0036】

すなわち、疎水性官能基は、当該末端がアルキル基、アルコール基、カルボン酸基、シラン基、エーテル基、アミノ基から選択される1種であることが好ましい。

【0037】

このようにTPEN分子の外側に位置するピリジル基に疎水性官能基を結合させることにより、水相への分配を防止するとともに、錯形成を阻害せず、良好な分離性能を発揮することができる。また、TPENの良好な安定性、分離性能などをそのまま維持することができる。

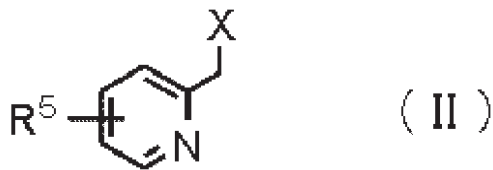
【0038】

TPEN誘導体の製造方法は、下記一般式(II)

10

【0039】

【化7】



【0040】

(式中、R⁵は疎水性官能基を示し、Xはハロゲン置換基を示す。)で表されるピリジン化合物と、エチレンジアミンとをアルカリ条件下で反応させることにより合成することができる。ここで、疎水性官能基は、上述した疎水性官能基(R¹~R⁴)と同様であるため、説明を省略する。また、ハロゲン置換基は、求核剤(エチレンジアミン)の攻撃を受けて置き換わることが可能なCl、Br等である。

20

【0041】

また、この合成反応は、触媒量の相関移動触媒存在下で行うことが好ましい。これにより、TPEN誘導体の収率を向上させることができる。相関移動触媒としては、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ミリスチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化オレイルトリメチルアンモニウム、臭化オレイルトリメチルアンモニウムなどのアルキルトリメチル型のアンモニウムを用いることができる。

30

【0042】

反応後の生成物は、カラムクロマトグラフィーにより精製することにより、高純度のTPEN誘導体を得ることができる。カラムクロマトグラフィーに用いる充填剤としては、アルミナ等を用いることが好ましい。

【0043】

次に、TPEN誘導体の適用例について説明する。

TPEN誘導体を含有する抽出剤は、遷移金属に対して配位可能な6個の窒素ドナーを持つポタンド型の包接化合物である。この抽出剤は、HSA B則(Hard and Soft Acid and Base)に基づく、軟らかい金属、いわゆるソフト金属に優れた選択性を有している。例えば、後述するように、Cdの抽出百分率は、pH1においてもほぼ100%の結果を得ることができる。また、分離が困難であるとされるAmとEuにおいても、両イオン間のわずかなソフト性の違いを利用し、高い分離係数を得ることができる。

40

【0044】

上述した遷移金属の抽出方法では、TPEN誘導体を含有する抽出剤と、有機溶媒と、遷移金属を含む水溶液とを混合し、遷移金属を有機相に移動させることにより、抽出分離される。

【0045】

有機溶媒としては、クロロホルム、ニトロベンゼン、1-オクタノール等のTPEN誘

50

導体が溶解可能な任意のものを用いることができる。

【0046】

ここで、一般式(I)で表されるTPEN誘導体は、疎水性官能基が導入されているため、TPENのように酸性領域でプロトン化するのを防ぐとともに、溶媒抽出において水相に分配するのを防ぐことができる。したがって、高レベル放射性廃液等の酸濃度の高い水溶液にも直接適用することができる。

【実施例】

【0047】

以下、実施例を参照して詳細に説明する。

(実施例1)

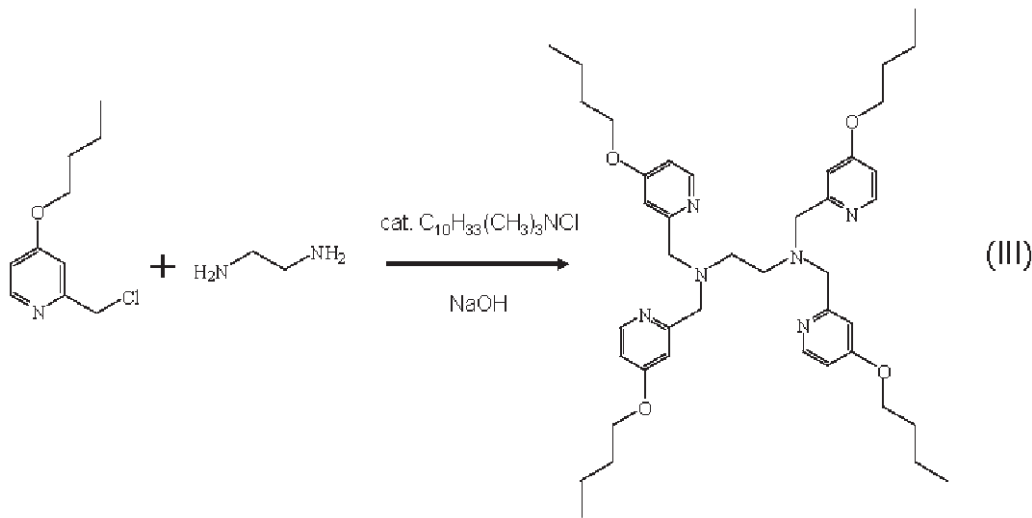
実施例1では、TBPEN(N, N, N', N'-テトラキス[4-(2-ブチルオキシ)-2-ピリジルメチル]-1, 2-エチレンジアミン)を合成した。

【0048】

まず、2-クロロメチル-4-ブトキシピリジンとエチレンジアミンとを、触媒量の塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム存在下に水酸化ナトリウム水溶液中で反応させた。室温で4日間攪拌させた反応混合物をジクロロメタンを用いて抽出し、乾燥、濃縮後にアルミナによるカラムクロマトグラフィーにより精製した。また、カラムクロマトグラフィーによる精製後、リサイクル分取HPLC(High performance liquid chromatography)による再精製を行い、下記一般式(III)で表されるTBPENを53%の収率で得た。この収率は、従来法の5倍以上であった。

【0049】

【化8】



【0050】

核磁気共鳴装置により、TBPENの¹H-NMRスペクトルを測定したところ、7~8 ppmにピリジン環由来の水素原子が観測された。また、4 ppm付近にエーテル酸素に結合したメチレン水素に由来するピークが観測され、目的の生成物が合成されたことが分かった。

【0051】

このようにクロロメチルピリジン誘導体とエチレンジアミンを触媒量の塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム存在下で反応させることにより、炭素鎖長4個からなるエーテル構造をもつTPEN誘導体を効率よく合成することができる。また、生成物の後処理後にアルミナを用いるカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、目的とする生成物を効率的に得ることができる。また、カラムクロマトグラフィーによる精製後、リサイクル分取HPLCによる再精製を行うことにより、高純度の目的生成物を得ることができる。

10

20

30

40

50

(抽出試験 1-1)

次に、TBPENを用いてソフト金属であるCd(II)の抽出試験を行った。有機相にはTBPENをクロロホルムで2mMに希釈したものをを用いた。硝酸、硝酸ナトリウムを用いて任意のpH及びイオン強度(0.1)に調整した1mMの硝酸カドミウム水溶液に、同量の有機相を加え、24時間以上振とうした。抽出温度は25℃とした。ICP発光分析装置により水溶液中のCd濃度を測定し、Cdの抽出百分率を算出した。また、比較例として、TPEN(株式会社同仁化学研究所社製)を用いて上記同様の抽出試験を行った。

【0052】

図1は、Cd抽出試験の結果を示すグラフである。pH1~4の領域において、TPENによるCdの抽出百分率は、数%程度と低かった。これに対して、ピリジル基をブトキシ基で疎水化したTBPENのCd抽出百分率は、pH1においてもほぼ100%であった。このようにTPENの疎水化によって、従来のTPENでは抽出が困難であった低pH領域(酸性領域)での抽出が可能であることが分かる。

10

(抽出試験 1-2)

次に、TBPENを用いてAmとEuとの抽出分離試験を行った。有機相にはTBPENをニトロベンゼンで1mMに希釈したものをを用いた。硝酸、硝酸ナトリウムを用いて任意のpH及びイオン強度(1.0)に調整したAm(100Bq/ml Am-241)とEu(400Bq/ml Eu-152)との混合溶液に同量の有機相を加えて90分振とうした。抽出温度は25℃とした。振とう後、水溶液1.0mlをサンプルとして分取し、γ線測定用チューブに密封した。半導体検出器にてγ線を測定し、この測定値による計数率をAm、Euの濃度として採用し分配比を求めた。

20

【0053】

図2は、AmとEuの共抽出試験の結果を示すグラフである。pHの低下とともにAmとEu分配比はいずれも減少した。これは酸性度の増加によるTBPENの窒素ドナーへのプロトン付加のためである。このときのAm/Eu分離係数の変化を調べてみると、酸性度の増加(pH低下)に伴って分離係数が増加し、pH3では分離係数97を示した。従来のTPENを用いた共抽出では、pH4.5~5.5の範囲でAm/Eu分離係数が50~200程度であることを考えれば、ピリジル基にアルキル基(ブチル基)を導入してTPENを疎水化することによって、酸性域でのAm/Eu分離が可能であると結論付けられる。

30

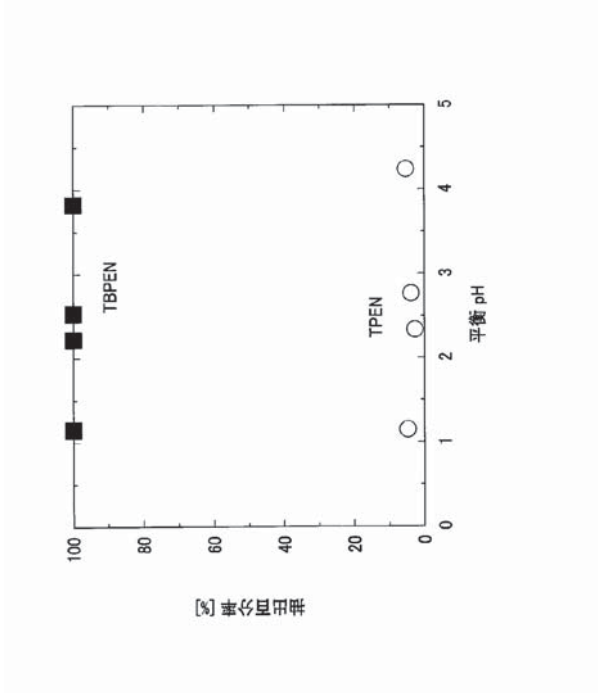
【図面の簡単な説明】

【0054】

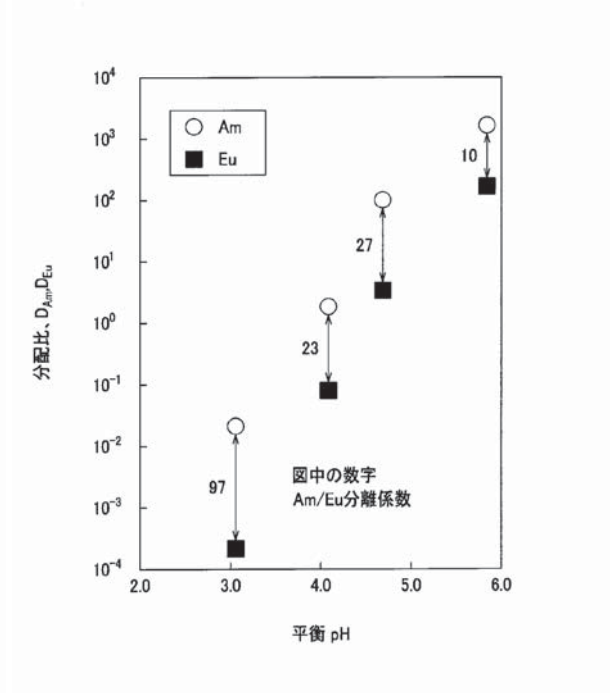
【図1】Cd抽出試験の結果を示すグラフである。

【図2】AmとEuの共抽出試験の結果を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 竹下 健二

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 森 敦紀

兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 松村 達郎

茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 国際公開第2007/031640 (WO, A1)

特開平06-130056 (JP, A)

国際公開第2008/009993 (WO, A1)

Angew. Chem. Int. Ed., 2005年, 44, pp. 7595-7598

Chem. Pharm. Bull., 2000年, 48 (10), pp. 1514-1518

HELVETICA CHIMICA ACTA, 1990年, 73, pp. 1149-1162

Inorganica Chimica Acta, 2001年, 324, pp. 108-116

J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1987年, (17), pp. 1292-1294

HELVETICA CHIMICA ACTA, 1990年, 73, pp. 2083-2089

Chemistry Letters, 2007年, 36 (8), pp. 1032-1033

Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, 2007年12月, 44 (12), pp. 1481-1483

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 213/68

C22B 3/26

G21C 19/46

CAplus/REGISTRY (STN)