

課題目標・目的及び研究成果

<p>研究開発課題名（研究機関名）： <div style="text-align: center;">温度スイングクロマト分離法のための感温性ゲル抽出剤の開発</div> <div style="text-align: right;">（国立大学法人東京工業大学）</div> </p> <p>研究開発の実施者： 機関名：東京工業大学 代表者氏名：竹下健二 機関名：神戸大学 代表者氏名：森 敦紀 機関名：原子力機構 代表者氏名：松村達郎</p> <p>研究期間及び予算額：平成18年度～平成20年度（3年計画） 222,541千円 平成18年度 105,750千円 平成19年度 58,647千円 平成20年度 58,144千円</p>	
項目	内 容
1. 目的・目標	<p>感温性ゲルを利用した温度スイングクロマト分離法による MA/Ln 分離技術を確立する。この分離法では、体積相転移現象と呼ばれる「ポリマーネットワークの立体配置が温度によって大きく変化する感温性ゲル特有の現象」を利用し、ポリマーネットワーク上に導入した高機能配位子（TPEN 誘導体）と金属イオンの錯形成の安定度を温度で制御することにより、目的金属イオン（MA）を Ln から抽出分離する。温度スイングクロマト分離技術による MA/Ln 分離プロセスの確立のため、以下の研究課題に取り組む。</p> <p>(1) 3価 MA を高選択吸着する感温性ゲルの開発</p> <p>1) 耐放射線性試験 耐放射線性試験に供する感温性ゲルを合成する。得られた感温性ゲルに γ 線照射及び α 核種の保持を行った後、その分離性能の変化を測定することによって耐放射線性を確認する。</p> <p>2) TPEN 誘導体の合成</p> <p>① スペーサー構造の異なる TPEN 誘導体の合成 TPEN と感温性高分子の間をつなぐスペーサーの化学構造は TPEN 誘導体の MA 包接及び温度スイング吸脱着に大きな影響を与える。ピリジル基に導入されるスペーサーの炭素鎖長、分岐構造及び官能基を変化させた TPEN 誘導体の錯形成に関する解析を行うとともに合成について検討する。</p> <p>② ピラジン基を導入した TPEN 誘導体の合成 ピリジル基の代わりにピラジン基を導入した TPEN 誘導体は酸性域での MA 抽出性能の向上に有効である。ピラジン基を導入した TPEN 誘導体を合成するために、前駆体であるクロロメチルピラジン誘導体の合成、クロロメチルピラジン誘導体と骨格材であるジアミン化合物との反応、クロロメチルピラジン誘導体とジアミン化合物の反応性の向上について検討する。</p> <p>③ 重合性官能基の導入位置が異なる TPEN 誘導体の合成 TPEN 誘導体への重合性官能基（炭素-炭素 2 重結合）の導入位置、導入個数はゲルの MA 吸脱着性能に大きな影響を与える。重</p>

	<p>合性官能基を含むクロロメチルピリジン誘導体とジアミン化合物の反応を制御し、重合性官能基の導入位置、導入個数が異なる TPEN 誘導体の合成について検討する。</p> <p>④ TPEN 骨格の分子構造を変化させた TPEN 誘導体の合成 TPEN 誘導体の骨格構造は MA のようなカチオンの抽出において最も重要な部位である。骨格を構成する 2 つ窒素原子間をつなぐ化学構造の炭素鎖長や分岐構造を変化させた TPEN 誘導体の合成について検討する。</p> <p>3) TPEN 誘導体を含む感温性ゲルの合成 2) 項で検討された TPEN 誘導体を感温性ゲルモノマーと共重合することによって、感温性ゲル抽出剤を合成する。合成条件、架橋剤量、合成方法の感温性ゲル形成への影響を検討して、ゲル抽出剤の温度スイング効果を向上させるためのゲル構造について検討する。</p> <p>4) TPEN 誘導体を含む感温性ゲルの MA/Ln 分離試験 トレーサー濃度の MA と Ln を含む水溶液を用いて、2) 項で検討された TPEN 誘導体の MA/Ln 分離係数を溶媒抽出法によって調べ、TPEN 構造と MA 分離性能の関係を評価する。更に、3) 項で合成が検討された感温性ゲルを用いて MA/Ln 分離能の温度依存性を調べ、ゲルの膨潤・収縮特性と MA 分離能の関係を検討する。</p> <p>(2) 感温性ゲルを導入したクロマト分離剤の開発 1) 多孔質ガラスへの感温性ゲルの塗布技術の開発 ① 多孔質ガラスへの感温性ゲルの導入 細孔容量、平均細孔径の異なる多孔質ガラスに有機試薬を浸漬させて細孔表面の親疎水性を変化させ、感温性ゲルを塗布する。細孔表面の親疎水性のゲル塗布への影響を検討する。 ② 多孔質ガラスのシラン化処理によるゲルの固定化 多孔質ガラスの細孔表面をビニルシラン処理により改質し、感温性ゲルを細孔表面に固定化する技術について検討する。</p> <p>2) クロマト分離剤の MA/Ln 分離試験 1) 項で検討されたゲル塗布クロマト分離剤について、MA/Ln 分離試験を行い、ゲルを多孔質ガラスに塗布することによる MA 分離への影響を評価する。</p> <p>(3) 温度スイングクロマト分離プロセスの開発 1) プロセスシミュレータの開発 温度スイングクロマト分離プロセスによる MA/Ln 分離をシミュレーションできる計算コードを作成し、現状のゲルの MA 分離性能をプロセス工学的に評価する。 2) 小型カラムによるトレーサー濃度 MA/Ln 分離試験 クロマト剤を充填した小型カラムと Am、Eu トレーサーを用いてカラム内での吸着バンドの形成及び昇温脱離特性を評価する。 3) 小型カラムによる高濃度 MA/Ln 分離試験 実廃液を想定した濃度の Am、Eu 混合溶液を用いて小型カラムによる MA/Ln 分離試験を行い、高濃度溶液における本分離法の適用性を評価する。</p>
--	---

<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> • 成果 • 副次的な成果 • 論文、特許等 	<p>【研究開発項目 1】3 価 MA を高選択吸着する感温性ゲルの開発 [得られた成果]</p> <p>本開発項目は、① 耐放射線性試験、② TPEN 誘導体の合成 (1) スペーサー構造の異なる TPEN 誘導体の合成、2) ピラジン基を導入した TPEN 誘導体の合成、3) 重合性官能基の導入位置が異なる TPEN 誘導体の合成、4) TPEN 骨格の分子構造を変化させた TPEN 誘導体の合成)、③TPEN 誘導体を含む感温性ゲルの合成、④TPEN 誘導体を含む感温性ゲルの MA/Ln 分離試験の 4 項目から成る。各項目の研究成果を以下にまとめる。</p> <p>① 耐放射線性試験</p> <p>感温性ゲル(tppen-NIPA ゲル)に γ 線照射 (照射量 100kGy) 及び α 核種の保持 (1 週間) を行った後、Am/Eu 分離性能の変化を測定した。γ 線照射、α 核種保持のいずれの耐放射線試験においても、Am 分配及び Am/Eu 分離性能に有意な変化は認められなかった。更に、最終年には、クロマト分離剤 (TPPEN-NIPA ゲル塗布多孔質ガラス) に最大吸収線量 420kGy の γ 線を照射し、Am/Eu 分離性能を評価した。実 MA 回収プロセスで推定される年間吸収線量 100kGy では γ 線照射による吸着・分離性能の低下は見られなかった。150kGy を超えると吸着・分離性能のわずかな低下が観測されたが、本試験の 420kGy においても吸着率の低下は最大 8%程度であった。これらの結果は、本クロマト分離剤が MA/Ln 分離剤としてすぐれた耐放射線性を有し、実プロセスでの使用上問題がないことを示唆している。</p> <p>② TPEN 誘導体の合成</p> <p>1) スペーサー構造の異なる TPEN 誘導体の合成</p> <ul style="list-style-type: none"> ● ニトロ基をもつピリジンオキシドと 3-ブテン-1-オールを反応させることにより、ピリジンオキシドへの炭素数 4 からなる置換基を導入した。それに無水酢酸、水酸化ナトリウム/塩化チオニルと反応させクロメチルピリジン誘導体を得た。この化合物をエチレンジアミンと反応させることにより炭素鎖長 4 個からなるエーテル結合をもつ TPEN 誘導体 (TBPEN) が合成できた。同様の合成手法で、アルケニル基の炭素鎖に分岐構造をもつ TPEN 誘導体及びアルケニル基をピリジル基に直接結合させた「エーテル酸素をもたない」TPEN 誘導体が合成できた。 ● これらスペーサー鎖長の異なる TPEN 誘導体の合成においてクロメチルピリジン誘導体とエチレンジアミンとの反応の効率化について検討した。溶媒 (水系、非水系)、塩基 (水酸化物、炭酸塩)、触媒 (四級アンモニウム塩) 添加剤 (ハロゲン化アルカリ) の効果を検討し、収率の向上を図った結果、水・非水二相系の反応では、水酸化ナトリウム、長鎖四級アンモニウム塩触媒、水酸化ナトリウムを用いる系が、また長鎖アルキル基を導入する非水系反応では、炭酸カリウム、長鎖四級アンモニウム塩触媒、ヨウ化カリウム (ナトリウム) を添加する反応系が最適であることを明らかにした (収率 10%→72%)。更に、TPEN 誘導体の前駆体であるアリル基をもつクロメチルピリジン誘導体の合成方法を再検討し大量合成が可能な合成ルートを確認した (収率 33%→79%)。 ● TBPEN の Eu 錯体について MM (分離力学) 計算を行った結果、この錯体は TPEN-Eu 錯体と同様の包接構造を持ち、ブチル基を錯体外側に突き出した構造をとる。TPEN の 4 つのピリジル基に直鎖ア
---	---

ルキル基を導入するならば金属錯体形成を直接阻害しないものと考えられる。

2) ピラジン基を導入した TPEN 誘導体の合成

- ピリジル基のかわりにピラジン基を導入した TPEN 誘導体を合成するために、前駆体であるクロロメチルピラジン誘導体の合成とそのジアミンとの反応について検討した。ラジカル開始剤として過酸化ベンゾイルを用いて、N-クロロコハク酸イミドで 2-メチルピラジンを塩素化し、良好な収率でクロロメチルピラジンを得た。重合性官能基をもつピラジン誘導体 (4-アリルオキシ-2-ピリジんカルバルデヒド) とエチレンジアミンを 2 : 1 で反応して得られた生成物とクロロメチルピラジンを反応させることで、2 個のピラジン基と 2 個の重合性官能基を有する「ピラジン基導入 TPEN 誘導体」を合成できた。(平成 19 年度)
- 更にピラジン基を導入する方法をとして、エチレンジアミンとの反応において、還元的アミノ化法及びアルキル化法を検討した結果、ピラジン基の導入にアルキル化法が有効であることを明らかにした。アルキル化法によりエチレンジアミンと 4 倍量のクロロメチルピラジン誘導体を反応させたところ、ピラジン基を 4 つもつ TPEN 誘導体 (TBPZEN) が合成できた。(平成 20 年度)
- TBPZEN の Eu 錯体構造について MM 計算を行ったところ、この錯体は TPEN-Eu 錯体と同様の基本構造を持ち、TPEN-Eu 錯体よりもエネルギー的に安定度が高いことがわかった。

3) 重合性官能基の導入位置が異なる TPEN 誘導体の合成

- 重合性官能基 (炭素-炭素二重結合) の導入位置、導入個数の異なる TPEN 誘導体の合成法について検討し、重合性官能基の導入位置の異なる TPEN 誘導体として、1 ~ 4 個の重合性官能基もつ TPEN 誘導体を合成できた。

4) TPEN 骨格の分子構造を変化させた TPEN 誘導体の合成

- TPEN 誘導体の骨格構造を構成する二つの窒素原子間をつなぐ化学構造 (炭素鎖長や分岐構造) が異なる TPEN 誘導体として、エチレンジアミンの代わりにフェニレンジアミン及びシクロヘキサレンジアミンを導入した TPEN 誘導体を合成できた。

③ TPEN 誘導体を含む感温性ゲルの合成

- 炭素鎖長の異なるアルケニル基を導入した TPEN 誘導体、ピラジン基導入 TPEN 誘導体、重合性官能基を 3 つ以上もつ TPEN 誘導体、重合性官能基を対称位置に 2 つもつ TPEN 誘導体は NIPA (N-イソプロピルアクリルアミド) と共重合することでゲル化することができた。これらのゲルは温度変化によって体積相転移 (30°C より低温では膨潤、高温では収縮) を起こし、感温性ゲルであることを確認した。合成されたゲルは模擬金属 (Cd) の吸着試験によって、金属配位能を有することを確認した。

④ TPEN 誘導体を含む感温性ゲルの MA/Ln 分離試験

- 溶媒抽出試験 4 個のピリジル基にアルキル基 (ブチル~オクチル) を結合させたスパーサー構造の異なる TPEN 誘導体 (TBPEN) の MA/Ln 分離性能を調べた。その結果、長鎖アルキル基を導入による疎水化のために pH < 3 の酸性域でも高い抽出能を示した (ブチル基導入 TPEN 誘導体 (TBPEN) による Am/Eu 分離係数は pH 3.0 でも 100 以上)。ピラジン基導入 TPEN 誘導体は高い Am 分離性能を示し、pH 6 で $SF_{Am/Eu}=180$ であった。骨格にフェニル基やシクロ

へキシル基を導入した TPEN 誘導体では Am 抽出能、Am/Ln 分離能が共に低下し、骨格構造への嵩高い官能基の導入は好ましくない。

- **ゲル抽出試験** 感温性ゲルの Am 抽出能の温度変化は高分子の合成状態で大きく変化し、低架橋度・低密度の高分子では高温抽出・低温脱離の傾向があり、高架橋度・高密度の高分子では低温抽出・高温脱離の傾向がある。スパーサー構造の異なる TPEN 誘導体導入ゲルでは長いスパーサーを有すると Am/Ln 分離能が低下する傾向にあり、スパーサーが C3 程度（プロペニルオキシ基）の TPPEN が TPEN 誘導体モノマーとして好ましい。高温抽出・低温脱離型の TPPEN-NIPA ゲルでは、高温（45℃）、pH5 付近で 20 以上の Am/Eu 分離係数が得られた。ピラジン基導入 TPEN 誘導体による感温性ゲルでは低温抽出・高温脱離の傾向を示し、低温（5℃）、pH6 で Am/Eu 分離係数 26 が得られた。TPEN を高分子内に化学的に固定化したにもかかわらず、20 以上の高い分離係数を維持できた。また、安定した温度効果を示す感温性ゲルの合成には、高分子のネットワーク形成を制御する技術の確立が必要である。

[副次的，発展的に得られた成果]

- スパーサー長の異なる TPEN 誘導体の合成において合成の困難性から見合わせていた「エーテル酸素を介さないスパーサー構造をもつ TPEN 誘導体」合成法が，研究実施中に偶然見出され，平成 19 年度にその合成に成功した。この TPEN 誘導体は酸性域での窒素ドナーのプロトネーションが抑制でき、高酸性雰囲気での MA 分離に利用できることから，MA 廃液の液性（主に pH）調整なしに分離プロセスに導入できる可能性がある。まだ，収率の向上などの問題があるが，この物質は次期研究プロジェクトを推進するための重要な武器になる。
- 当初，重合性官能基をピラジン骨格中に導入することが困難と予想していたため，ピラジン骨格を 2 個，重合性官能基をもつピリジン骨格を 2 個もつ TPEN 誘導体を合成した（H19 年度）。引き続き，ピラジン基に重合性官能基を導入した前駆体の合成，そのピラジン基を 4 つ導入した TPEN 誘導体合成に着手し，H20 年度の終わりまでにその合成に成功した。この物質も工学研究に使用するには今後，収率向上を図る必要があるが，この物質が Am に対して高い分離能を有することを確認することができた。
- スパーサー長の異なる TPEN 誘導体の合成において，高収率（70～80%）で長鎖アルキル基を TPEN に導入する合成技術を確立できた。得られた高疎水性の TPEN 誘導体は溶媒抽出法あるいは抽出クロマト分離法に利用できる。これらの疎水性 TPEN は pH<2 以下の酸性域でも水溶相に溶解分配されず，酸性域での MA 抽出分離プロセスに利用できる。

【研究開発項目 2】感温性ゲルを導入したクロマト分離剤の開発

[得られた成果]

①多孔質ガラスへの感温性ゲルの塗布技術の開発

1) 多孔質ガラスへの感温性ゲルの導入

- 大粒径（1.2～2.4mm 径）の多孔質ガラス粒子の細孔内にドリッピング法によりモノマー溶液を含浸させゲル化を行う方法では，細孔

内にゲルが過剰に担持されゲルの膨潤時に多孔質ガラス粒子が破壊される傾向があった。そこで含浸させたモノマー溶液の一部を遠心分離により取り除く方法を検討したが、本法はクロマト分離剤として一般に利用される小粒径（50～100 μm 径）粒子への適用が難しいという欠点があった。

- 小粒径（100 μm 以下）の多孔質ガラス粒子の細孔内でゲルの膨潤・収縮を繰り返しても多孔質構造を破壊することのないゲル塗布法として分子結晶成長法（小径多孔質ガラス粒子を略最密充填して、モノマー溶液が粒子層下部から上部へ、針状結晶形成を伴いながら自発的に浸透するモノマー含浸法）を提案した。この方法で合成したクロマト分離剤を用いて、Cd による温度スイング試験を行い、Cd 吸脱着を繰り返すことができることを確認した。更に含浸工程を遮光することで、重合後に安定した高分子ネットワークが得られ、結果として安定した温度スイング吸脱着特性を確認できた。
- 遮光含浸で合成したゲル塗付多孔質ガラスの吸着量（＝脱着量）は遮光なしの粒子に比べて2倍以上に向上した。クロマト分離剤として適した小粒径 50 μm の多孔質ガラス粒子に対しても本ゲル担持方法が有効であった。
- SEM 観察により細孔内部に担持されたゲルが基材の一次粒子の表面を薄膜状に被覆している様子が観察された。塗布されたゲルは膨潤・収縮によってもガラス粒子の細孔を閉塞することもなく、充填カラムで使用した場合にも、ゲルの膨潤時に圧力損失が増加することはない。

2) 多孔質ガラスのシラン化処理によるゲルの固定化

- 分子結晶成長法でゲルを担持した場合、シラン化処理による吸脱着性能への有意な影響は見られなかった。これは、ゲルが多孔質ガラスの一次粒子に薄膜状にきれいに塗布されているため、固定化の影響が見られなかったものと思われる。Cd による 10 回程度の温度スイング試験ではゲルを固定化しなくても保持性に問題はなかったが、長期使用においては考慮する必要があるかもしれない。

② クロマト分離剤の MA/Ln 分離試験

- MA/Ln 分離試験にはゲルの塗布条件（遮光条件、ゲル塗付量、モノマー純度）の異なる合計 7 種類のクロマト分離剤を用い、Am, Eu の吸着容量及び Am/Eu 分離の pH 依存性を調べた。ゲルには高温吸着・低温脱離型の吸着特性を示すもの（低架橋・低密度の高分子）を用いた。ゲルの吸着性能及び分離性能の向上に遮光の影響が最も大きく、遮光によって分配比は 20 倍以上、分離係数も 3～5 倍に増加できた。
- 平均細孔径 400nm の多孔質ガラスにおいて最も大きな温度効果は発現され、分離係数 $SF_{Am/Eu}=27$ が得られた。カラムに充填可能な高性能クロマト分離剤が合成できた。
- カラム温度を 40℃から 5℃の範囲で変化させ、温度スイング試験を行った。高温から低温に温度変化させることで、吸着力が低下し Am 分配比は 1/10 以下に低下できた。更に温度スイング操作によって、Am、Eu の吸脱着を安定に繰り返すことに成功した。このとき Am/Eu 分離係数は高温条件で 10～20 程度が得られた。
- 「分子結晶成長法」で合成したゲル塗付多孔質ガラスは高い分離係数、安定した温度スイング操作を可能にし、クロマト分離剤として使用できることがわかった。

[副次的, 発展的に得られた成果]

- ゲル研究において、従来から「ゲルは面白い特性をもつ割にはプロセス化が難しい」とされてきた。それは、ゲルがソフトマテリアルであるゆえに従来の化学プロセスに適用しにくいいためである。本プロジェクトで開発されたゲル塗布多孔質ガラスは、ゲルが多孔質ガラスに均質に塗布され、かつ膨潤・収縮に伴う体積変化があっても細孔の閉塞など起こさず安定したプロセス操作が可能である。「分子成長結晶法」(H19 特許申請)と命名したこのゲル塗布技術は、ゲルの実用分離技術への道を開く想定以上の研究成果であり、「アイデアはいいが、実用化が難しい」と言われているゲルテクノロジー分野の最近の手詰まり感を払しょくできる。本技術は MA 分離回収に限定されるものではなく、ゲルを利用した分離技術一般(生化学、医療分野を含む)に広範な適用が可能である。

【研究開発項目 3】 温度スイングクロマト分離プロセスの開発

[得られた成果]

① プロセスシミュレータの開発

- 温度スイングクロマト分離プロセスによる MA/Ln 分離をシミュレーションできる計算コードを作成し、現状のゲルの MA 分離性能をプロセス工学的に評価した。温度スイング操作におけるカラムの熱移動過程のシミュレーション、クロマト分離、脱離における物質輸送シミュレーションが可能で数値解析計算コードを作成した。この計算コードを用いてゲル塗布多孔質ガラスを充填した温度スイングクロマト分離プロセスの成立性を確認できた。

② 小型カラムによるトレーサー濃度 MA/Ln 分離試験

- 温度スイングによる Am 回収 低温吸着・高温脱離型の TPPEN-NIPA ゲルを多孔質ガラス粒子(粒子径 50 μm 、平均細孔径 400nm)に「分子結晶成長法」で塗布したクロマト分離剤を合成し、ガラスカラムに充填(充填量 0.2g-wet)した。 ^{241}Am を 50Bq/ml 含む水溶液(pH3.8、イオン強度 0.01M)を通液して、40 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1ml/min で Am を破過させた後、カラム温度を 5 $^{\circ}\text{C}$ に降温して再度 Am を破過させた。その後 40 $^{\circ}\text{C}$ にカラムを昇温すると、流出液中にフィード溶液の Am 濃度の 7 倍に相当する高濃度 Am が測定された。このときの Am 溶離量は吸着工程の Am 吸着量とほぼ一致した。
- Am/Eu 分離 ^{241}Am 、 ^{152}Eu の混合溶液を用いた場合、クロマト分離剤に Am のみが残留され、Eu を溶出させることができた。

③ 小型カラムによる高濃度 MA/Ln 分離試験

- T 高温吸着・低温脱離型の PPEN-NIPA ゲルを「分子結晶成長法」で塗付した多孔質ガラス(粒子径 50 μm 、平均細孔径 400nm)を合成し、ガラスカラムに充填した。使用した ^{241}Am は 1.22mg で、カラムに供給した原液の Am 濃度は、0.25 mM であった。Eu は一般試薬により安定同位体を 1.0 mM 添加した。40 $^{\circ}\text{C}$ →5 $^{\circ}\text{C}$ の温度スイング操作を実施し、高温(40 $^{\circ}\text{C}$)時、低温(5 $^{\circ}\text{C}$)時、酸洗浄(硝酸 pH1)時の 4 つのフラクションに分けて採取した。溶離率は高温(40 $^{\circ}\text{C}$ 、ゲルは収縮状態)では Eu のほうが Am よりも溶離しやすく、Am を吸着状態で選択的に残すことができる。ついで低温(5 $^{\circ}\text{C}$ 、ゲルは膨潤状態)にすると、Am、Eu とともに溶離率は増加するが、特に Am の溶離率は 10 倍近く大幅な増加を示した。

④ プロセス評価

- ステップ応答型でカラム操作を行えば温度スイング効果を十分にさせるが、パルス応答型では難しい。そこでパルス応答型のカラム操作でも温度スイング効果を大きく発現するためのクロマト分離剤の設計要件を明らかにした。

[副次的, 発展的に得られた成果]

- 合成したクロマト分離剤を用いて Am/Eu の高選択分離と温度スイング操作による Am 回収に成功したが、このクロマト分離剤を用いて高 pH での Am/Eu 分離と低 pH 溶離液による Am 回収ができることから、この技術は現在 JAEA で開発を進めている抽出クロマトグラフィープロセスに容易に適用できる。TPEN 誘導体 (TPEN) は高分子ネットワークに固定化されていることから、従来の抽出クロマト剤で問題であった「抽出剤の溶出」などの問題がなく、更に耐放射線性にも優れていることから、安定した Am 分離回収性能を長期間にわたり発揮できると思われる。

【事業全体】を通して

- 事業の流れは、①TPEN 誘導体モノマーの構造最適化と大量供給技術の確立 (機能物質の分子設計・合成) →②多孔質担体への感温性ゲルの均質塗布技術の確立 (機能物質を含む分離剤の粒子設計・合成) →③温度スイングクロマト MA 分離技術の確立 (分離剤を使った工業プロセス) であり、機能分子設計からプロセス概念までの広範な研究領域をバランスよく研究を進め、「温度スイングクロマト分離法」という新しい MA 分離技術とそのプロセス概念を確立できた。
- 機能性ゲルの性質を失うことなく、ゲルを硬いガラス骨格に固定化することができた。温度スイング分離への応用ばかりではなく、ソフトマテリアルを利用した多方面の用途 (例えば、固定化酵素やドラッグデリバリーシステムなど) への応用が可能である。

【論文、特許等】

Fugate, G. A., Takeshita, K., and Matsumura, T.; "Separation of Americium (III) and Lanthanide(III) Ions using TPEN Analogs." *Sep. Sci. Technol.*, **43**, 2619-2629 (2008).

Takeshita, K., Matsumura, T., and Nakano, Y.; "Separation of Americium(III) and Europium(III) by thermal-swing extraction using thermosensitive polymer gel," *Prog. Nucl. Energy*, **50**, 466-469 (2008).

Takeshita, K., Matsumura, T., and Nakano, Y.; "Thermal-swing extraction separation of Am (III) and Eu (III) with poly-NIPA gel crosslinked with TPEN derivative," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 1481-1483 (2007).

Fukuoka, S., Inaba, Y., Mori, A., Matsumura, T., Nakano, Y., and Takeshita, K.; "TPEN-NIPA gel as a Potential Extracting Agent for Minor Actinides in the High-Level Atomic Waste," *The Fifth International Symposium on Integrated Synthesis*, Kobe, Japan (2008)

Takeshita, K., Nakano, Y., Matsumura, T., and Mori, A.; "Extraction Separation of Am(III) and Eu(III) with Thermosensitive Gel Introducing TPEN Derivatives," *The 3rd International ATALANTE Conference (Atalante2008)*, O3-05, Montpellier, France.

Takeshita, K., Ogata, T., Nakano, Y., Matsumura, T., and Mori, A.; "Thermal-swing Extraction Separation of Am(III) and Eu(III) by

	<p>Thermosensitive Gel with Encapsulating Ligand,” Fifteenth Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, p. 36, Tennessee, USA (2007).</p> <p>Takeshita, K., Matsumura, T., Fugate, G. A., Nakano, Y., and Mori, A.; “Separation of Actinide(III) from Lanthanide(III) by Thermosensitive Gel Copolymerized with TPEN Derivatives,” Global2007, Idaho, USA (2007).</p> <p>特願 2009-36794, N,N,N', N'-テトラキス (2-ピリジルメチル) エチレンジアミン誘導体およびその中間体, 国立大学法人 神戸大学, 独立行政法人 日本原子力研究開発機構, 森敦紀, 竹下健二, 松村達郎</p> <p>特願 2009-36793, N,N,N', N'-テトラキス (2-ピリジルメチル) エチレンジアミン誘導体およびその中間体, 国立大学法人 神戸大学, 森敦紀, 稲葉優介, 竹下健二</p> <p>特願 2009-36792, N,N,N', N'-テトラキス (2-ピラジニルメチル) エチレンジアミン誘導体およびその中間体, 国立大学法人 神戸大学, 森敦紀, 稲葉優介, 竹下健二</p> <p>特願 2007-340476, 分離剤及び分離剤の製造方法, 国立大学法人 東京工業大学, 国立大学法人 神戸大学, 独立行政法人 日本原子力研究開発機構, 竹下健二, 中野義夫, 森敦紀, 松村達郎.</p> <p>特願 2007-210038, 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, 国立大学法人 東京工業大学, 国立大学法人 神戸大学, 独立行政法人 日本原子力研究開発機構, 竹下健二, 中野義夫, 森敦紀, 松村達郎.</p> <p>喜田達也, 福岡佐千緒, 稲葉優介, 森敦紀, 中野義夫, 竹下健二; “TPEN 誘導体架橋 NIPA ゲルの合成と機能,” 第 55 回高分子研究発表会, Pb-18, 兵庫県民会館 (2009.07.17). [Poster]</p> <p>稲葉優介, 津曲貴幸, 福岡佐千緒, 森敦紀, 中野義夫, 竹下健二; “放射性廃棄物からのマイナーアクチノイド抽出を目指した TPEN 誘導体架橋 NIPA ゲルの合成,” 第 58 回高分子学会年次大会, 1J09, P. 1383, 神戸国際会議場 (2009)</p> <p>津曲貴幸, 福岡佐千緒, 稲葉優介, 森敦紀, 中野義夫, 竹下健二; “高レベル放射性廃棄物からのマイナーアクチノイド抽出を目指した TPEN 誘導体架橋 NIPA ゲルの合成と評価,” 日本化学会第 89 春季年会, 1G6-30, 日本大学 (2009)</p> <p>喜田達也, 渡部渉, 稲葉優介, 森敦紀, 竹下健二; “フルオロアルキル基を有する機能性配位子 TPEN 誘導体の合成とソフト金属抽出機能評価,” 日本化学会第 89 春季年会, 1G6-31, 日本大学 (2009).</p> <p>竹下健二, 緒明 博, 松村達郎, 森敦紀, 稲葉優介; “マイナーアクチノイド分離のための無劣化抽出クロマト分離剤の開発,” 第 27 回溶媒抽出討論会, S-211, 上智大学 (2008).</p> <p>竹下健二, 尾形剛志, 中野義夫, 松村達郎, 森敦紀, “TPEN 誘導体を導入した MA 分離用抽出クロマト分離剤の開発,” 日本原子力学会 2008 年秋の大会, P39, 高知工科大学 (2008).</p> <p>竹下健二, 中野義夫; “温度スイングクロマト分離法による Am(III) と Eu(III) の分離,” 日本原子力学会 2008 年春の年会, D18, 大阪大学 (2008).</p> <p>竹下健二, 尾形剛志, 中野義夫, 森敦紀, “感温性高分子ゲルを用いた温度スイングクロマト分離プロセスの開発,” 化学工学会第 73 年</p>
--	--

	<p>会, S320, 静岡大学 (2008).</p> <p>竹下健二, 尾形剛志, 中野義夫, 松村達郎, “TPEN 誘導体を導入した感温性高分子ゲルによる Am(III) と Eu(III) の分離,” 第 26 回溶媒抽出討論会, 0-10, 北九州国際会議場 (2007).</p> <p>竹下健二, 尾形剛志, 中野義夫, 松村達郎, 森敦紀, “TPEN 構造をもつ感温性高分子ゲルを利用した MA/Ln 分離プロセスの開発,” 日本原子力学会 2007 年秋の大会, 058, 北九州国際会議場 (2007).</p> <p>竹下健二, 尾形剛志, 中野義夫, 松村達郎, “包接配位子を導入した感温性高分子ゲルによる難分離金属の高選択回収,” 化学工学会第39回秋季大会, K118, 北海道大学 (2007).</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実施計画の進捗 ・ 革新的なブレイクスルー ・ 成果及び発展性 	<p>【実施計画の進捗】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実施予定の項目は概ね計画通りに実施したと認められるが、各実施項目ごとの検討内容についてはやや不足が認められる。 ・ TPEN誘導体と感温性モノマーNIPAの共重合によるゲルの開発は精力的に展開されていると評価できる。今後はより工学的な応用に適した収率の良い合成手法の改良を期待する。 ・ 抽出剤の合成以外の研究項目については、目標を達成するという観点で、条件設定に不適切なものがあつた。例えば、照射劣化は変化しやすい（検知しやすい）ものであるので評価すべき事項であつた。また、ゲル単体だけではなく、ガラスに塗布した状態の試験試料として供試すべきであつた。結合エネルギーから照射によって切断される位置は推定できるので、そこに注目したデータを採取すべきであつた。 ・ 模擬廃液での試験から得ておくべきであつた知見のうち不足している事項は今後の課題となつた。この抽出剤の開発で実施する模擬試料を使った試験においては、温度スイングに関する基礎的知見を得るために、例えば「カラムの温度を変化させて、ゲルの膨潤特性とクロマト分離特性の関係を調べる。」といったことなど、もっと精力的にデータを取得しておく事が必要であつた。 ・ クロマト分離でのプロセス構築を議論／評価するための速度論的及びゲル内での物質輸送論的考察が不十分であつたと考えられる。 ・ Cdを模擬物質として吸着試験を実施しているが、MA/Lnの分離に着目した試験としては、模擬性についての検討が不足していたと思われる。 ・ プロセスシミュレータの開発も課題としてあげられていることから、シミュレータで使用するようなデータの取得、またはそのようなデータ整理の仕方が不可欠である。たとえば、等温吸着線がないなど、データ取得に一部不足が認められる。 ・ Amを用いた分離試験の実施が遅れ、分離効果の確認・再現性の確認が不十分である等、研究の進捗としては不足な点があつた。 ・ 本法の適用先については、処理能力に関するこれまでの結果を踏まえて、実際に適用できる可能性を有するプロセスについて検討することが必要と思われる。 <p>【革新的なブレイクスルー】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ これまでのクロマト分離手法に新たな視点を加えた興味深い課題である。さまざまな合成法の改良を実施し成果を上げたことは評価できる。

	<ul style="list-style-type: none"> • Am、Euの実濃度溶液での実験は回数を重ねる必要があったこと、温度スイング効果を確認するためのコールド実験の数の少ないことなど、温度スイングクロマト分離を確認する化学検証の試験データの質と量が少なく成果を判断出来るだけの十分な材料がそろわなかったこと、また、実際のプロセスに適用する際に必要となる処理容量に対して吸着能力がかなり小さいことがあり、温度スイングクロマト分離のメカニズムや実証性を示すまでには至らなかったと判断する。 <p>【成果及び発展性】</p> <ul style="list-style-type: none"> • 本研究において、TPENの新たな化合物を合成したことで、アクチノイド元素と希土類元素との分離で高めの分離係数が狙える方向に導いたことなど、今後につながる結果も得られている。感温性ゲルと合体した抽出クロマト剤の温度スイング効果についての十分な実験的検証を得るために、これまでの研究で明らかになった課題について、今後の精力的な取り組みに期待する。 • 新たな分子を開発しTPEN系有機物質とAm/Euのゲル内相互作用という視点での化学的知見の一部が収集されるとともに、残された課題の明確化が進んだ。今後は、実際に使える技術としての完成を目指してもらいたい。 • 感温性ゲルの温度変化の分離能発現に関する基礎的知見として、ミクロスコピックな化学機構を解明することが必須である。他の金属イオンの相互分離系に発展させるためにも、本質的な機構の理解が欠かせない。
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> • Am と Eu 以外のアクチノイド元素とランタノイド元素が分離できることを確認することが必要である。また、温度スイングクロマト分離の研究を飛躍的に進展させるためには、分離メカニズムの解明が必須である。