

トリウムやウランのエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 錯体の結晶構造

野口大介*

Crystal structures of thorium and uranium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) complexes

by

Daisuke NOGUCHI*

The present report provides a brief summary of the crystal structures of both thorium and uranium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) complexes, along with their corresponding coordination numbers, whose data are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). The complexes of four kinds of Th-EDTA and six kinds of U-EDTA are identified. The Th-EDTA complexes are all mononuclear, however, the U-EDTA complexes include both mononuclear and multinuclear complexes, where EDTA anions bridge some uranyl ions. Understanding these chemical structures would be expected to aid in comprehending and predicting the transportation process of such radioactive actinides in the environment for the *Planetary Health*, and also providing a guideline to construct new metal-organic frameworks (MOFs) in the field of chemistry and materials engineering.

Key words: Actinide, Aminopolycarboxylic acid, Complex ion, Coordination compound, Ligand.

1. はじめに

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は溶液中で金属イオンと安定な水溶性錯体を形成するキレート剤である。Lu & Shao (1961) が最初にその結晶構造を報告した (図 1) [1]。EDTA は原子炉部品の除染剤としてや、核物質処理中の四価アクチノイドの分離にも広く用いられ、液体放射性廃棄物に含まれる[2-6]。環境中における移動過程の理解やその予測にとって化学構造に関する知見は重要であるためアクチノイドのうちトリウム(Th)とウラン(U)の EDTA 錯体(Th-EDTA, U-EDTA)に関する結晶構造研究も、それぞれ報告されている。

しかし、例えば配位数に基づくトリウム配位の包括的総説 (Tutson & Gorden 2017) [7]には、Th-EDTA 錯体 ($[\text{Th}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造が一つ取り上げられたが[3]、その時点で入手可能であった別の

錯体である $[\text{Th}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_4]$ の結晶構造[4]には言及されていない。加えて、後にさらに異なる Th-EDTA 錯体 $\{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_4[\text{Th}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{CO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造が報告されている (Janicki & Mondry 2019) [5]。一方、U-EDTA 錯体の結晶構造に関しては、Loiseau et al. (2014) によるウランのカルボン酸塩の結晶化学の総説[8]に取り上げられてさえない。そのため、プラネタリーヘルスにとって重要なこれらを、まとめておく。

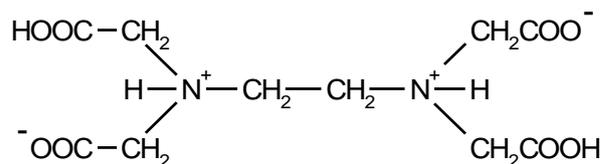


図 1 EDTA の化学構造[1].

2. 結果と考察

Th-EDTA は 4 種類, U-EDTA は 6 種類がケンブリッジ結晶学データセンター (CCDC) に登録されているのを確認した (表 1). Th-EDTA 錯体はいずれも単核で, U-EDTA では単核錯体 ($\{C(NH_2)_3\}_3[U(EDTA-4H)F_3]$ と $C(NH_2)_3[U(EDTA-4H)F(H_2O)_2]$) の他に, EDTA アニオンが複数のウラニルイオンを架橋した複核錯体もあることが明らかとなった. 例として, グアニジニウムイオンを除いた $\{C(NH_2)_3\}_4[(UO_2F_2)_2(EDTA-4H)]$ のアニオン部分の結晶構造を図 2 に示す. この錯体はウラニルイオン UO_2^{2+} を有し, ウランの酸化数が +6 である.

表 1 結晶構造データが CCDC に登録されている Th-EDTA および U-EDTA 錯体の化学式, 配位数 (CN) および参考文献 (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)

(1) トリウム (Th)	CN	Ref	CN	Ref
$\{C(NH_2)_3\}_3[Th(EDTA-4H)F_3]$	9	[9]	$[Th(EDTA-4H)(H_2O)_4]$	10 [4]
$[Th(EDTA-4H)(H_2O)] \cdot 2H_2O$	9	[3]	$\{C(NH_2)_3\}_4[Th(EDTA-4H)(CO_3)_2] \cdot 5H_2O$	10 [5]
(2) ウラン (U)				
$\{C(NH_2)_3\}_4[(UO_2F_2)_2(EDTA-4H)]$	7	[10]	$K_4[(UO_2)_4(O_2)_2(EDTA-4H)_2(IO_3)_2] \cdot 16H_2O$	8 [6]
$\{C(NH_2)_3\}_3[U(EDTA-4H)F_3]$	9	[9]	$LiK_3[(UO_2)_4(O_2)_2(EDTA-4H)_2(H_2O)_2] \cdot 18H_2O$	8 [6]
$C(NH_2)_3[U(EDTA-4H)F(H_2O)_2]$	9	[11]	$[Ni(cyclam)][UO_2(EDTA-4H)] \cdot 2H_2O$	8 [12]

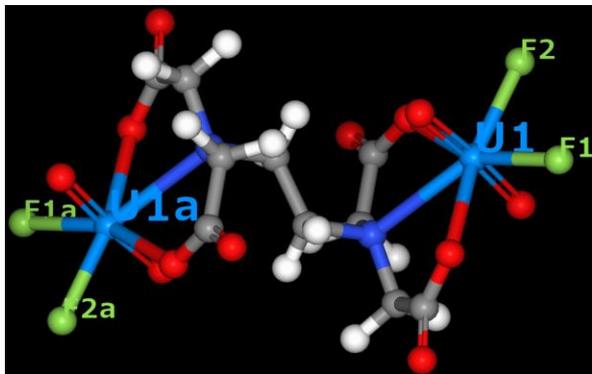


図 2 $[(UO_2F_2)_2(EDTA-4H)]^{4+}$ の結晶構造 [10].

これまでの調査から, ${}_{90}Th$ に原子番号の近い ${}_{83}Bi$ であつてもその EDTA 錯体の配位数は最大で 9 である (野口 2023a) [13]. EDTA 錯体における配位数 10 は, ランタン (La) からガドリニウム (Gd) のランタノイド (Ln), 特に軽希土類 (LRE) -EDTA 錯体の一部で見られる (野口 2023b) [14] ほかには Th-EDTA が唯一であり, EDTA 錯体の結晶中における配位数としては最大であることが, 今回の調査によって確認された. ランタノイド以降の原子番号の原子ではたとえ原子番号が増加してもイオン半径がそれほどには増加しないことは, 「ランタノイド収縮」によって説明される. EDTA 錯体の配位数に関する本知見は, EDTA を配位

子として金属有機構造体 (MOFs) を構築する際に, 化学・物質工学における指針の一つになりうると期待される.

なお, トリウムやウランと同じくアクチノイドの一種であるプルトニウムの EDTA 錯体の結晶構造は知られていないが, 試みはされており, 例えば, 「Attempts to isolate single crystals of individual species that would be suitable for XRD analysis have not been successful.

(XRD 分析に適した個々の化学種の単結晶を単離する試みは成功していない.)」 とある (Boukhalfa et al. 2004) [15].

謝辞: 相互貸借 (ILL) による文献複写でお世話になった長崎大学附属図書館の関係各位に感謝申し上げます.

引用文献

- [1] Lu, Y., Shao, M. The crystal structure of ethylenediaminetetra acetic acid. *Acta Phys. Sin.* 1961, 17(7): 304-309. [In Chinese.] doi:10.7498/aps.17.304
- [2] 大町康, 放射性元素の対外除去剤. *YAKUGAKU ZASSHI* 2015, 135(4), 557-563. doi:10.1248/yakushi.14-00227-3
- [3] Thuéry, P. Solid state structure of thorium(IV) complexes with common aminopolycarboxylate ligands. *Inorg. Chem.* 2011, 50(5): 1898-1904. doi:10.1021/ic102359q
- [4] Fairley, M., Unruh, D. K., Donovan, A., Abeyasinghe, S., Forbes, T. Z. Synthesis and characterization of homo- and heteronuclear molecular Al^{3+} and Th^{4+} species chelated by the ethylenediaminetetraacetate (edta) ligand. *Dalton Trans.* 2013, 42(37): 13706-13714. doi:10.1039/C3DT51517F
- [5] Janicki, R., Mondry, A. Structural and thermodynamic aspects of water-carbonate exchange equilibrium for $M^{III/IV}$ -EDTA-carbonate systems. *Inorg. Chem. Front.* 2019, 6(1): 153-163. doi:10.1039/C8QI01062E

- [6] Qiu, J., Ling, J., Sieradzki, C., Nguyen, K., Wylie, E. M., Szymanowski, J. E. S., Burns, P. C. Expanding the crystal chemistry of uranyl peroxides: four hybrid uranyl-peroxide structures containing EDTA. *Inorg. Chem.* 2014, 53(22): 12084-12091. doi:10.1021/ic5018906
- [7] Tutson, C. D., Gorden, A. E. V. Thorium coordination: A comprehensive review based on coordination number. *Coord. Chem. Rev.* 2017, 333: 27-43. doi:10.1016/j.ccr.2016.11.006
- [8] Loiseau, T., Mihalcea, I., Henry, N., Volkringer, C. The crystal chemistry of uranium carboxylates. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 266-267: 69-109. doi:10.1016/j.ccr.2013.08.038
- [9] Mikhailov, Yu. N., Lobanova, G. M., Kanishcheva, A. S., Sergeev, A. V., Bolotova, G. T., Shchelokov, R. N. Crystal structures of $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{U}(\text{Edta})\text{F}_3]$ and $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{Th}(\text{Edta})\text{F}_3]$. *Sov. J. Coord. Chem.* 1985, 11(4): 312-317.
- [10] Shchelokov, R. N., Orlova, I. M., Sergeev, A. V., Mikhailov, Yu. N., Lobanova, G. M., Kanishcheva, A. S., Mixed uranyl compounds with a bridging ethylenediaminetetraacetato group. *Sov. J. Coord. Chem.* 1985, 11(2): 103-111.
- [11] Zhuravlev, M. G., Sergeev, A. V., Mistriukov, V. E., Mikhailov, Yu. N., Shchelokov, R. N., Mixed ethylenediaminetetraacetatofluorides of lanthanides (3) and actinides (4). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1989, 306(4): 878-833. [In Russian.]
- [12] Atoini, Y., Harrowfield, J., Kim, Y., Thuéry, P. Filling the equatorial garland of uranyl ion: its content and limitations. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2021, 100(1-2): 89-98. doi:10.1007/s10847-021-01048-8
- [13] 野口大介, 高周期 15 族元素 (Sb, Bi) -EDTA キレート構造ならびに他の主要族金属-および第一系列遷移金属-EDTA との比較. 長崎大学大学院工学研究科研究報告 2023a, 53(100): 63-70. doi:10.51094/jxiv.206
- [14] 野口大介, 希土類-エチレンジアミン四酢酸 (REE-EDTA) の結晶状態における配位数: ミニ・レビュー. 長崎大学大学院工学研究科研究報告 2023b, 53(101): 46-53. doi:10.51094/jxiv.395
- [15] Boukhalfa, H., Reilly, S. D., Smith, W. H., Neu, M. P. EDTA and mixed-ligand complexes of tetravalent and trivalent plutonium. *Inorg. Chem.* 2004, 43(19): 5816-5823. doi:10.1021/ic035484p