



Denise Girnt (Autor)

Metallazyklen der Selten-Erd-Elemente mit verbrückten Bisamidinatliganden für die Katalyse und Liganden für die Actinoiden/Lanthanoiden Trennung



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/16>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1. Einleitung

1.1. Lanthanoide

1.1.1. Einleitung

Als Lanthanoide („dem Lanthan ähnlich“) bezeichnet man die im Periodensystem auf das Element Lanthan folgenden 14 Elemente. Streng genommen zählt dementsprechend das namensgebende Lanthan selbst eigentlich nicht zu den Lanthanoiden, wird aber gemäß den aktuellen Empfehlungen der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) aufgrund des so in der Literatur eingebürgerten Gebrauchs mit hinzugezählt.^[1] Zusammen mit Scandium und Yttrium werden diese Elemente auch als „Seltenerdmetalle“ (Tabelle 1) oder „Seltene Erden“ bezeichnet, wobei letzterer Begriff sich aber nur auf die Oxide der Seltenerdmetalle bezieht. „Selten“ ist hierbei allerdings etwas irreführend, da die Elemente weit häufiger vorkommen, als der Name vermuten lässt. So ist die relative Häufigkeit des Elements Europium ($0.99 \times 10^{-5} \%$) in der Erdkruste fast genauso so groß wie die von Silber ($1 \times 10^{-5} \%$). Am häufigsten kommt Cer ($4.3 \times 10^{-3} \%$) vor, welches damit an 26. Stelle der Vorkommen der Elemente in der Erdkruste steht.^[2] Der Name Seltene Erden beruht auf der Tatsache, dass ursprünglich nur einige wenige Lagerstätten für Seltenerdminerale bekannt waren. Heutzutage werden etwa 97 % der Seltenen Erden in China abgebaut, was ein Quasi-Monopol auf diesem Gebiet darstellt.^[3] Gründe hierfür dürften unter anderen die geringen Personalkosten und mangelnden Umweltvorschriften sein, die den kommerziellen Abbau der Seltenen Erden für lange Zeit nur in China rentabel machten. Für die Weltwirtschaft sind die Seltenen Erden mittlerweile unverzichtbar, da sie für die Herstellung vieler aktueller High-Tech-Produkte benötigt werden, wie z.B. für Mobiltelefone, Flachbildschirme und für Batterien in der Automobilindustrie.^[4]

Die stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +III, wodurch auch eine große Ähnlichkeit zu den Elementen der 3. Gruppe gegeben ist. Als weitere Oxidationsstufen lassen sich neben den Metallen (0) nur +II und +IV in organischen Lösungsmitteln realisieren. Die klassische Koordinationschemie der +II- und +IV- Verbindungen waren bis 2002 von Sm^{2+} -, Eu^{2+} -, Tm^{2+} -, Yb^{2+} -, oder Ce^{4+} -



Verbindungen^[5,6] geprägt. Seitdem konnte erstmals *Evans* von Tm^{2+} -, Dy^{2+} - und Nd^{2+} -Verbindungen^[7,8] im Festkörper berichten. Für die anderen Lanthanoide sind diese Oxidationsstufen aufgrund zu extremer Redoxpotentiale üblicherweise instabil.

| Z | Name | Symbol | Elektronenkonfiguration | |
|----|------------|--------|-------------------------|---------------|
| | | | Ln^0 | Ln^{3+} |
| 21 | Scandium | Sc | $[Ar]3d^1 4s^2$ | $[Ar]$ |
| 39 | Yttrium | Y | $[Kr]4d^1 5s^2$ | $[Kr]$ |
| 57 | Lanthan | La | $[Xe]5d^1 6s^2$ | $[Xe]$ |
| 58 | Cer | Ce | $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ | $[Xe]4f^1$ |
| 59 | Praesodym | Pr | $[Xe]4f^3 6s^2$ | $[Xe]4f^2$ |
| 60 | Neodym | Nd | $[Xe]4f^4 6s^2$ | $[Xe]4f^3$ |
| 61 | Promethium | Pr | $[Xe]4f^5 6s^2$ | $[Xe]4f^4$ |
| 62 | Samarium | Sm | $[Xe]4f^6 6s^2$ | $[Xe]4f^5$ |
| 63 | Europium | Eu | $[Xe]4f^7 6s^2$ | $[Xe]4f^6$ |
| 64 | Gadolinium | Gd | $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$ | $[Xe]4f^7$ |
| 65 | Terbium | Tb | $[Xe]4f^9 6s^2$ | $[Xe]4f^8$ |
| 66 | Dysprosium | Dy | $[Xe]4f^{10} 6s^2$ | $[Xe]4f^9$ |
| 67 | Holmium | Ho | $[Xe]4f^{11} 6s^2$ | $[Xe]4f^{10}$ |
| 68 | Erbium | Er | $[Xe]4f^{12} 6s^2$ | $[Xe]4f^{11}$ |
| 69 | Thulium | Tm | $[Xe]4f^{13} 6s^2$ | $[Xe]4f^{12}$ |
| 70 | Ytterbium | Yb | $[Xe]4f^{14} 6s^2$ | $[Xe]4f^{13}$ |
| 71 | Lutetium | Lu | $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$ | $[Xe]4f^{14}$ |

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration von Ln^0 und Ln^{3+} .

Bedingt durch die relativ großen Ionenradien werden im Allgemeinen auch große Koordinationszahlen realisiert. Während bei den Übergangsmetallen und auch bei den Hauptgruppenelementen Koordinationszahlen von 2 bis 6 typisch sind, sind bei den Lanthanoiden Koordinationszahlen von 6 bis 10 gängig.^[9] Des Weiteren besitzen Lanthanoide eine hohe Lewis-Acidität. Bevorzugt reagieren diese mit starken Lewis-Basen, wie z.B. Wasser, weshalb vor allem in der Organometallchemie der Lanthanoide unter rigidem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet werden muss. Mit steigender Ordnungszahl sinken sukzessiv die Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoidkationen. Die Ursache für diesen als Lanthanoiden-



kontraktion bekannten Effekt liegt in der diffusen Gestalt und radialen Ausdehnung der 4f-Orbitale begründet, welche die zunehmende Kernladung (wenn besetzt) nur schlecht abschirmen und somit eine verstärkte Anziehung der äußeren, vollbesetzten 5s- und 5p-Orbitale bewirken. Die Anzahl der 4f-Elektronen hat dabei auf die Chemie der Lanthanoide kaum Auswirkungen,^[10] da Überlappungen mit Ligandenorbitalen praktisch kaum vorkommen und somit Bindungen hauptsächlich mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklärt werden.^[11]

Dies hat zur Folge, dass klassische Liganden der Nebengruppenmetalle in der Chemie der Lanthanoide so gut wie keine Rolle spielen. So sind z.B. Carbonylkomplexe bisher nur in einer Argonmatrix bei 4 K isoliert worden, da keine Elektronen für die stabilisierende π -Rückbindung zur Verfügung stehen.^[10] Vorteilhafter sind anionische Liganden, die sterisch anspruchsvoll genug sind, um das große Lanthanoidkation gut abzuschirmen. Diese Anforderungen erfüllen der Cyclopentadienylligand (Cp) und seine Derivate in optimaler Weise. Aus diesem Grund war die Organometallchemie der Lanthanoide lange Zeit vom Cp-Liganden geprägt. Der Cp-Ligand dient vor allem als sogenannter Zuschauerligand, welcher Komplexe vor der Zersetzung schützt, Reaktionszentren formt und selten an chemischen Reaktionen teilnimmt. In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, den Cp-Liganden durch andere Ligandensysteme zu ersetzen. Man erhofft sich dadurch, die elektronischen und sterischen Eigenschaften noch einfacher modifizieren zu können, bzw. Verbindungen mit neuartigen Eigenschaften darzustellen.

1.1.2. Lanthanoide in der Katalyse

Mit der Zielsetzung neuartige Katalysatorsysteme für organische Reaktionen zu finden, werden zunehmend Organolanthanoidverbindungen zum Gegenstand aktueller Untersuchungen. So können mittlerweile eine Vielzahl unterschiedlicher Transformationsreaktionen mit teils hohen Aktivitäten (insbesondere bei Olefintransformationen) katalysiert werden. Beispiele hierfür sind Hydroaminierungs-,^[12-15] Hydrosilylierungs-^[16-18] und Polymerisationsreaktionen.^[19,20]

Ein Komplex kann erst katalytisch aktiv sein, wenn dieser am Metallzentrum über eine freie Koordinationsstelle verfügt. Diese Koordinationsstelle kann entweder



bereits vorhanden sein oder im Laufe des katalytischen Prozesses durch Abspaltung der sogenannten Abgangsgruppe gebildet werden. Ein geeigneter Aufbau eines Lanthanoidkatalysators besteht somit aus dem Metallzentrum, einem oder mehreren Zuschauerliganden welche das Reaktionszentrum formen, sowie einem weiteren – bevorzugt schwach gebundenen – Liganden, der nach Abspaltung die freie Koordinationsstelle generiert (Abbildung 1).^[21]

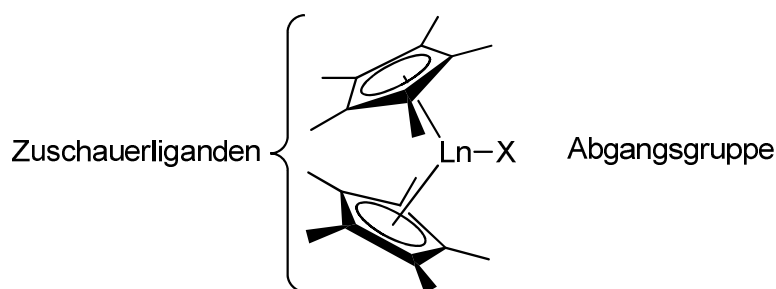


Abb.1: Schema eines Lanthanoid-Katalysators.

Neben dem dominanten Cp-Liganden kommen vor allem monoanionische Verbindungen wie Amidinate,^[22,23] β -Diketimate,^[24] Bisoxazolate,^[25] Aminotropionate^[26] und Bis(phosphinimino)methanide,^[14,27,28] sowie dianionische Liganden wie Diamide,^[29] Biphenolate^[30] und Binaphtolate^[31,32] als Zuschauerliganden zur Anwendung. Als gute Abgangsgruppen zeichnen sich vor allem Alkyle wie Trimethylsilylmethanid (TMS) und Amide wie Bistrimethylsilylamid (BTSA) aus.

Solche Systeme lassen sich wie bereits erwähnt für die Transformationen wie C-C-Mehrfachbindungen einsetzen. Eine dieser Reaktionstypen ist die Hydroaminierung. Unter der Hydroaminierungsreaktion versteht man die formale Addition eines Amins an eine C-C-Mehrfachbindung und wird u.a. auch in unserer Arbeitsgruppe intensiv untersucht.^[14,33,34] Der Vorteil der katalytischen Hydroaminierung zur Darstellung von Aminen besteht darin, dass kaum Abfall- und Nebenprodukte entstehen. Dies ist ökologisch und ökonomisch sehr effizient und dadurch sind sie den klassischen Aminsynthesen wie der Gabrielsynthese oder der Staudingerreaktion überlegen. Generell weisen lanthanoidbasierende Katalysatoren dabei sehr hohe Aktivitäten auf.^[12,13] Bereits 1989 wurde von *Marks et. al.*^[35] über die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoolefinen berichtet. Die Details des dazugehörigen Katalysezyklus konnte drei Jahre später publiziert werden (Abbildung 2).^[36] Hierbei wird ein Präkatalysator (L_2Ln-R) durch ein Aminoalken im Initiierungsschritt (**A**)



protolysiert und bildet dabei einen Amidokomplex. Über einen viergliedrigen Übergangszustand (**B**) folgt dann die intramolekulare Insertion des Alkens in die Ln-N-Bindung (**C**). Durch ein weiteres Aminoalken wird die Ln-C-Bindung aminolysiert und setzt dabei das heterozyklische Produkt frei (**D**), worauf der Zyklus abgeschlossen ist und erneut beginnen kann.

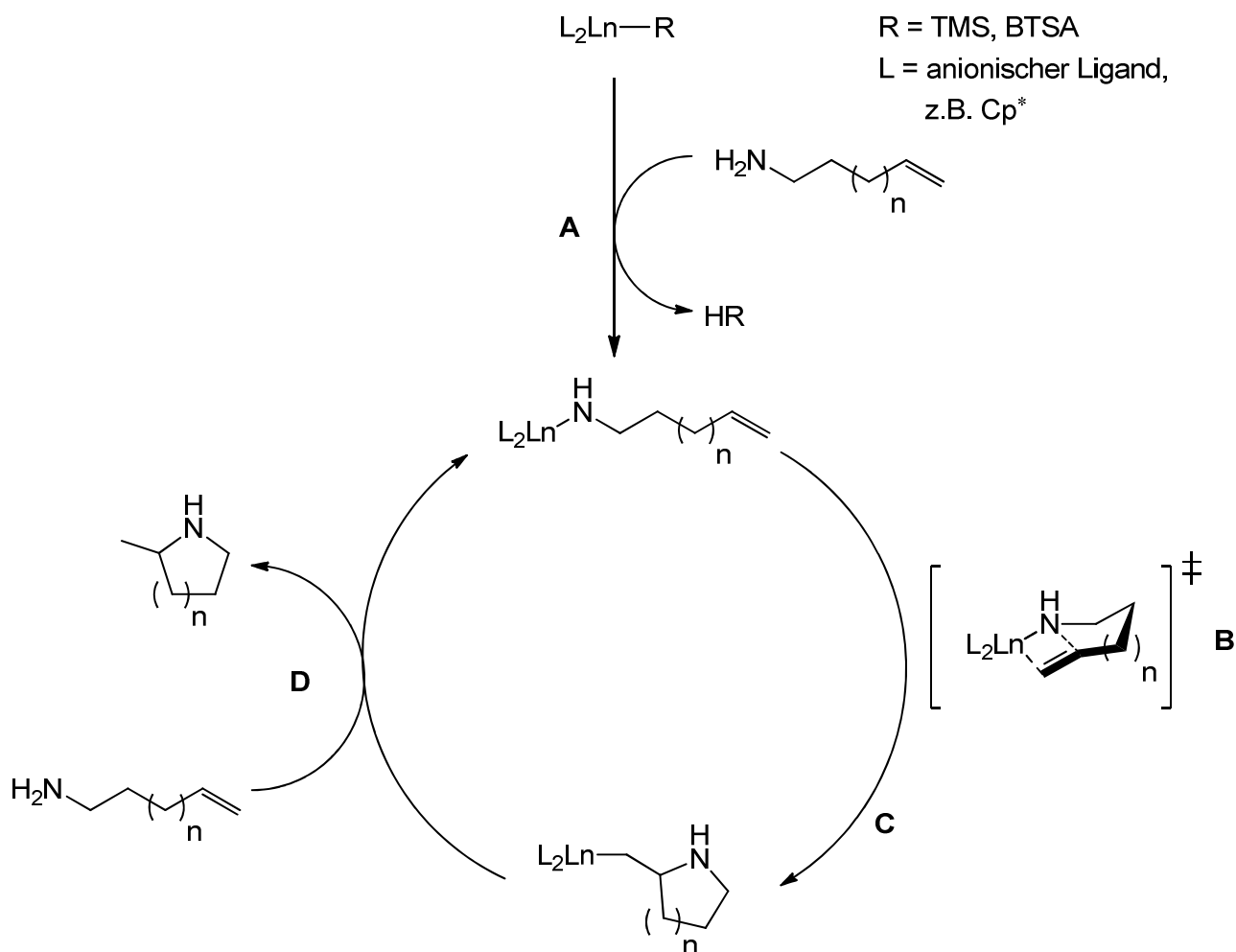


Abb.2: Mechanismus der lanthanoidkatalysierten intramolekularen Hydroaminierung.

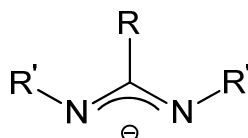
Durch die Verwendung von bimetallicchen Homogenkatalysatoren, in denen zwei reaktive Metallzentren in definierter räumlicher Umgebung zueinander stehen, kann die Katalysatoraktivität drastisch erhöht werden. Erstaunliche Beispiele hierfür liefern katalytische Prozesse auf Enzybasis.^[37-40] Aufgrund des kooperativen Effekts der multimetallicchen Reaktionszentren katalysieren Enzyme zudem mit sehr hoher Selektivität. Erste homodinuklearen Komplexe der Lanthanoide wurden ebenfalls von *Marks et. al.* synthetisiert und in der homogenen Katalyse für C-C-Mehrfachbindungstransformationen verwendet.^[41]



Dieser Katalysator basiert auf einem phenylenverbrückten, binuklearen Cp-Lanthanoidkomplex. Weitere Systeme mit 4f-Metallen sind zurzeit nicht bekannt, was im Rahmen dieser Arbeit durch die Synthese von Bisamidinat-Komplexen der Lanthanoide geändert werden sollte.

1.2. Bisamidinate

Eine gute Alternative zu den Cp-Liganden stellen die monoanionischen Amidinate dar. Amidinate sind die Stickstoffanaloga der Carboxylate (Abbildung 3) und finden eine vielfache Anwendung als Liganden in der Haupt- und Nebengruppenchemie sowie in der Chemie der Lanthanoide.^[22,23,42]



R = H, Alkyl, Aryl

R' = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Trimethylsilyl

Abb.3: Schematischer Aufbau von Amidinaten.

Aufgrund ihrer guten Modifizierbarkeit bieten sich die Amidinate für den Einsatz als flexible Ligandensysteme an. So können die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Amidinats durch gezielte Veränderungen der drei Substituenten an der zentralen NCN-Einheit gesteuert werden. Damit ist eine Optimierung eines bestehenden Katalysatorsystems relativ einfach möglich. Weiterhin können Amidinate recht flexibel in einer Vielzahl von verschiedenen Bindungsmodi an das Metall koordinieren. Die wichtigsten drei sind in Abbildung 4 dargestellt, wobei im häufigsten vorkommenden Modus der Amidinat-Ligand das Metallatom chelatisiert (**I**). Bei sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten können die Amidinate auch als einzähnige Liganden fungieren (**II**) oder in Abhängigkeit der jeweiligen Metallatome verbrückend koordinieren (**III**), ein Strukturmotiv welches oft bei Nebengruppenelementen auftritt.^[42]

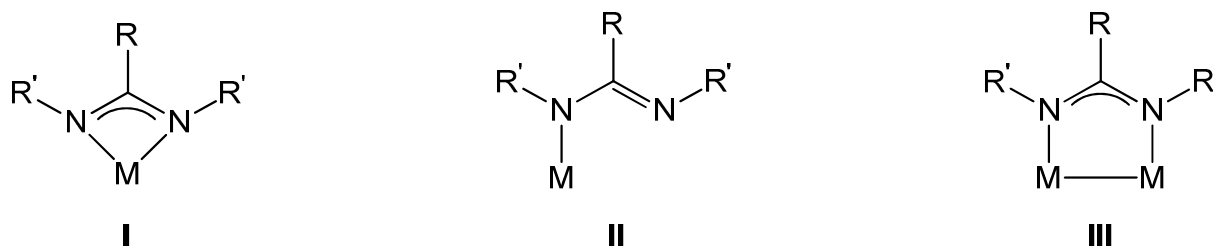


Abb.4: Bindungsmodi des Amidinat-Liganden.

Verknüpft man nun zwei Amidinatfunktionen miteinander, so gelangt man zu den dianionischen Bisamidinaten. Die einfachsten Vertreter dieser Gruppe von Liganden stellen die Oxalamidine (**a**) (Abbildung 5) dar, in welchen zwei Amidin-Einheiten direkt über eine C-C-Bindung verbrückt vorliegen. Mit diesem Ligandensystem sind bimetallische Komplexe der vierten Nebengruppe^[43] und der Actinoide^[44] bekannt. In diesen Komplexen konnte jedoch kein kooperativer Effekt der Metallzentren festgestellt werden. Ebenso verhält es sich bei Komplexen in denen die Verbrückung der Amidinateinheiten mittels einer flexiblen C3-Kette direkt über die Stickstoffatome (**b**) bewerkstelligt wird.^[45,46] Bimetallische Komplexe sind insofern interessant, da unter Umständen kooperative Wechselwirkungen zwischen den Metallkationen auftreten können. Hierzu gehören bei den Übergangsmetallen z.B. Kopplung zwischen NMR aktiven Kernen,^[47] Quenchvorgänge bei Luminophoren^[48] und Spin-Cross-Over zwischen paramagnetischer Metallzentren.^[49] Die Wahrscheinlichkeit von kooperativen Effekten zwischen den unterschiedlichen Metallzentren steigt vermutlich bei der Verwendung von starren Ligandenrückgraten (Spacern). Dadurch lässt sich ein wohldefinierter Abstand zwischen dem Metallzentrum einstellen. Als Spacer kommen z.B. polyzyklische Aromaten in Frage. *Hagadorn et. al.* berichten über Systeme mit kooperativen Effekten, welche über starre Ligandenrückgrate aus polyzyklischen Aromaten (**c,d**) verfügen. So konnten dinukleare Komplexe mit Elementen der vierten Nebengruppe^[50,51] sowie des Aluminiums^[52] dargestellt werden. Durch das starre Rückgrat lässt sich so ein definierter Abstand zwischen den Koordinationszentren erreichen.

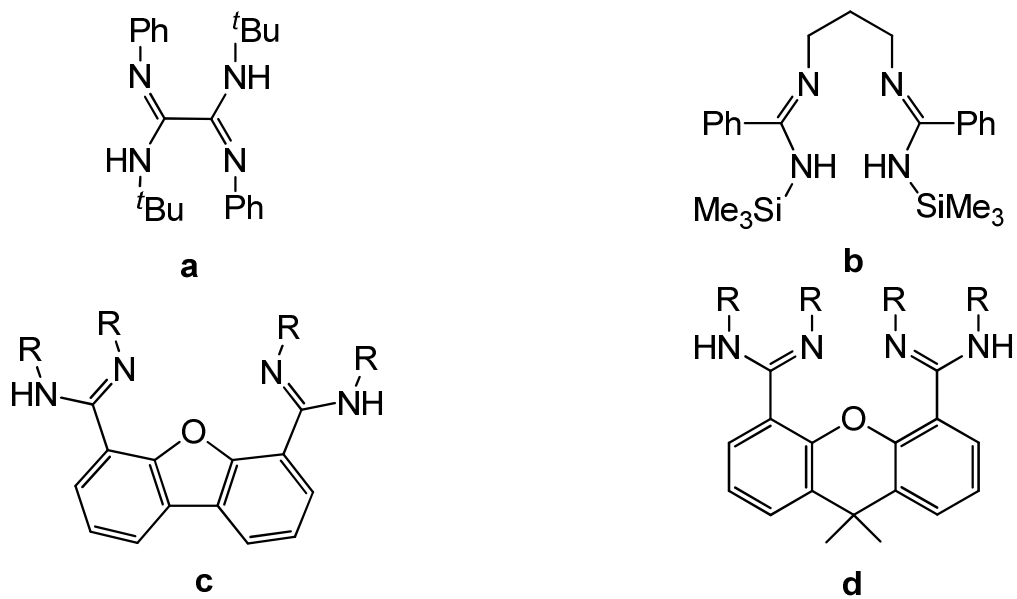


Abb.5: Literaturbekannte Bisamidinsysteme.



1.3. Actinoiden/Lanthanoiden Trennung

1.3.1. Einleitung

Im Jahr 2010 waren weltweit 443 Kernkraftwerke am Netz und produzierten mit etwa 2630 TWh 13 % des elektrischen Stroms.^[53] Deutschland erzeugte mit 17 Kernkraftwerken 23 % seines Strombedarfs.^[54] Aufgrund des Atomunglücks in Japan 2011 wird Deutschland voraussichtlich bis 2022 seine Kernkraftwerke abschalten.^[55] Trotzdem steht die Entsorgung und Endlagerung radioaktiver Abfälle im Fokus der aktuellen Forschung, da ein schlüssiges Konzept bis heute nicht besteht.

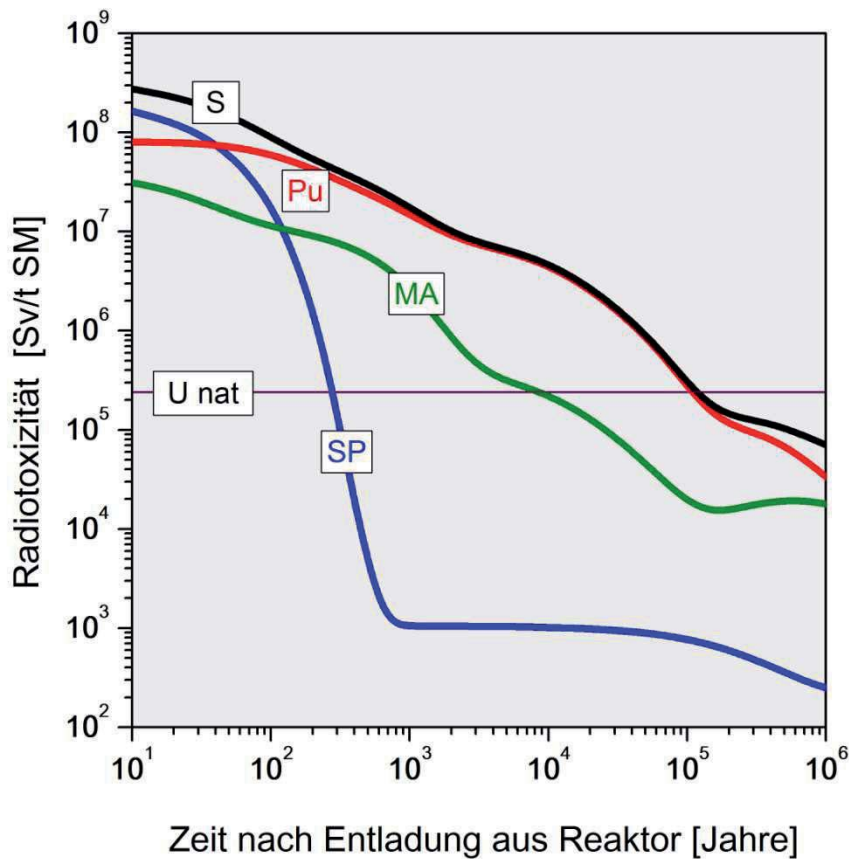
Pro Jahr fallen weltweit rund 10500 t abgebrannter Kernbrennstoffe an. Etwa zwei Drittel werden endgelagert, etwa ein Drittel wird aufbereitet.^[56] Bei der Wiederaufbereitung werden die Wertstoffe Uran und Plutonium zurückgewonnen. Die Spaltprodukte und die nicht abgetrennten Actinoiden werden als hochradioaktiver Abfall in Glas eingeschmolzen und in tiefen geologischen Formationen endgelagert. Die Lagerungszeit der hochradioaktiven Abfälle wird durch das Langzeitgefährdungspotential bestimmt, welches sich aus der Radiotoxizität ableiten lässt.

1.3.2. Radiotoxizität

Die Radiotoxizität ist ein Maß dafür, wie gesundheitsschädlich ein Radionuklid ist. Die Abhängigkeit wird bestimmt durch die Strahlenart, die Strahlenenergie sowie die Aufnahme, Resorption und Verweildauer des Radionuklids im Organismus. Abbildung 6^[57] zeigt die Radiotoxizität von einer Tonne abgebranntem Brennstoff in Abhängigkeit von der Zeit nach seiner Entladung aus dem Reaktor sowie die Radiotoxizitätsverläufe von Spaltprodukten (SP), minoren Actinoiden (MA: Neptunium, Americium, Curium) und Plutonium (Pu), welche ebenfalls im Brennstoff enthalten sind. Erst nach mehr als hunderttausend Jahren erreicht die Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs (Kurve S) das Niveau von natürlich vorkommendem Natururan. Sie wird anfangs durch die Spaltprodukte (SP) – insbesondere ^{137}Cs und ^{90}Sr – bestimmt, deren Radiotoxizität aber wegen der verhältnismäßig kurzen Halbwertszeit innerhalb von einigen hundert Jahren um mehr als fünf Größenordnungen abnimmt (SP-Kurve). Nach etwa 200 Jahren bestimmen Plutonium und in geringerem Maße die minoren Actinoiden die Radiotoxizität des



abgebrannten Kernbrennstoffs. Aus diesem Grund führen die Abtrennung und Transmutation von Plutonium und den MA zu einer deutlichen und langfristigen Verringerung der Radiotoxizität.



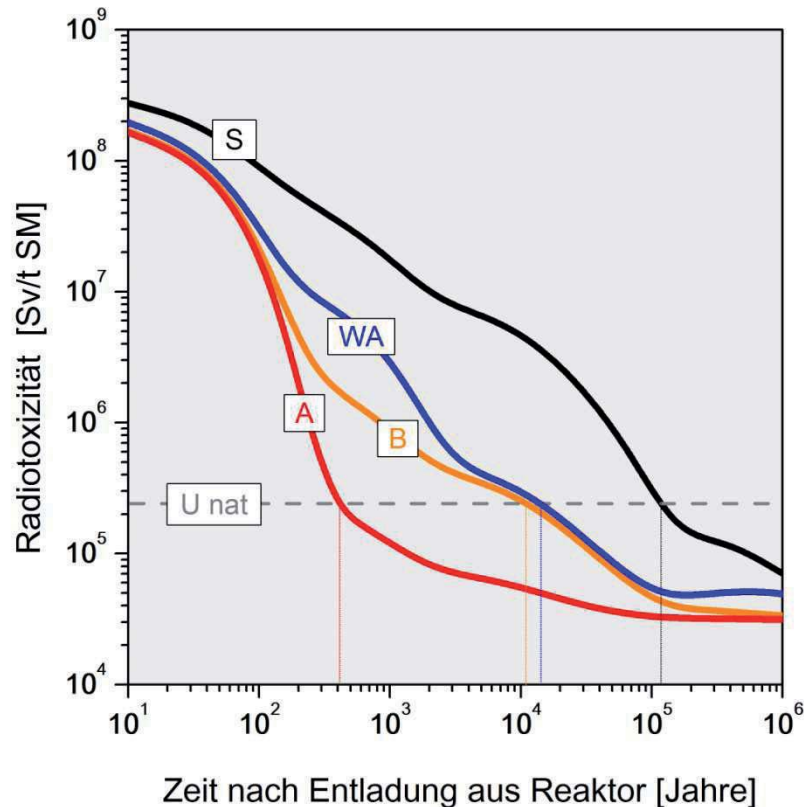
Waagerechte Linie U nat.: Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, die zur Herstellung einer Tonne frischem, angereichertem Kernbrennstoff benötigt wird.
 Kurve S: Radiotoxizität des abgebrannten Brennstoffs.
 Kurve SP: Radiotoxizität der kurzlebigen Spaltprodukte, insbesondere ^{137}Cs und ^{90}Sr .
 Kurve MA: Radiotoxizität der minoren Actinoiden Neptunium, Americium und Curium.
 Kurve Pu: Radiotoxizität von Plutonium.

Abb.6: Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs in Abhängigkeit von der Zeit nach seiner Entladung aus dem Reaktor.^[57]



1.3.3. Partitioning und Transmutation (P&T)

Das Langzeitgefährdungspotenzial hochradioaktiver Abfälle wird durch die Abtrennung langlebiger Radionuklide (Partitioning) und ihre Umwandlung in speziellen Reaktoren durch Neutronenbestrahlung in kurzlebige oder stabile Spaltprodukte (Transmutation) reduziert. Die Auswirkung der Abtrennung von Plutonium und den MA auf die Radiotoxizität in Abhängigkeit der Zeit wird in Abbildung 7^[57] dargestellt. Als Vergleich ist die Radiotoxizität von der Menge Natururan angegeben, die benötigt wird um eine Tonne frischen Kernbrennstoff herzustellen. Kurve S beschreibt den Radiotoxizitätsverlauf, wenn keine Abtrennung erfolgt. Dies ist bei der direkten Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe der Fall. Die Radiotoxizität von Natururan wird erst nach rund 170 000 Jahren erreicht. Kurve WA (Wiederaufbereitung) zeigt den Radiotoxizitätsverlauf, wenn Plutonium und Uran abgetrennt werden. Die Abtrennung von Uran und Plutonium erfolgt im PUREX-Prozess (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction) aus abgebrannten Kernbrennstäben. Dieses Verfahren ist bereits heute kerntechnischer Stand. Nach Auflösung des Kernbrennstoffs in Salpetersäure trennt ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren mit Tri-*n*-butyl-phosphat (TBP) Uran und Plutonium selektiv von MA und SP ab. Entsprechende großtechnische Wiederaufbereitungsanlagen befinden sich in La Hague (Frankreich), Sellafield (Großbritannien) und Rokkasho (Japan). Durch die Abtrennung von 99 % des Plutoniums erreicht die Radiotoxizität des verbleibenden Abfalls (Kurve WA) das Niveau von Natururan nach etwa 14 000 Jahren. Dieser Radiotoxizitätsverlauf entspricht dem von verglasten Abfällen aus der Wiederaufbereitung. Wenn aber auch noch die MA zu 99,5 % abgetrennt werden, dann fällt die Radiotoxizität (Kurve A) steil ab, und bereits nach etwas über 300 Jahren ist die Radiotoxizität von Natururan erreicht.^[58] Wenn die MA nur zu 95 % abgetrennt werden (Kurve B), wird das Niveau von Natururan erst nach 10 000 Jahren erreicht.



Waagerechte Linie U nat.: Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, die zur Herstellung einer Tonne frischem, angereichertem Kernbrennstoff benötigt wird.
Kurve S: ohne Abtrennung (direkte Endlagerung).
Kurve WA: hochradioaktiver Abfall nach Wiederaufbereitung (Abtrennung des Urans und Plutoniums).
Kurve A: Abtrennung von Plutonium und minoren Actinoide mit einer P&T-Effizienz von 0.995.
Kurve B: Abtrennung von Plutonium und minoren Actinoide mit einer P&T-Effizienz von 0.95.

Abb.7: Auswirkung der Abtrennung und Transmutation von Plutonium und minoren Actinoiden auf den Verlauf der Radiotoxizität.^[57]

Die selektive Abtrennung der minoren Actinoiden aus dem hochradioaktiven Abfall stellt eine besondere Herausforderung an die nuklearchemische Forschung dar. Bei dem in Europa entwickelten Partitioningkonzept^[59] (Abbildung 8) handelt es sich um einen zum großtechnischen PUREX-Verfahren kompatiblen Prozess. Americium und Curium werden gemeinsam mit den Lanthanoiden im DIAMEX-Prozess (DIAMide-EXtraction) von den SP extrahiert. Liganden, die sich bereits im halbtechnischen Maßstab als geeignet erwiesen haben, sind z.B. *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)-malonamid (DMDOHEMA) und *N,N,N',N'*-Tetra-*n*-octyldiglycolamid



(TODGA).^[60-62] Zur weiteren Separation der Lanthanoide von den Actinoiden wird der SANEX-Prozess (Selective ActiNoide EXtraction) angewendet.

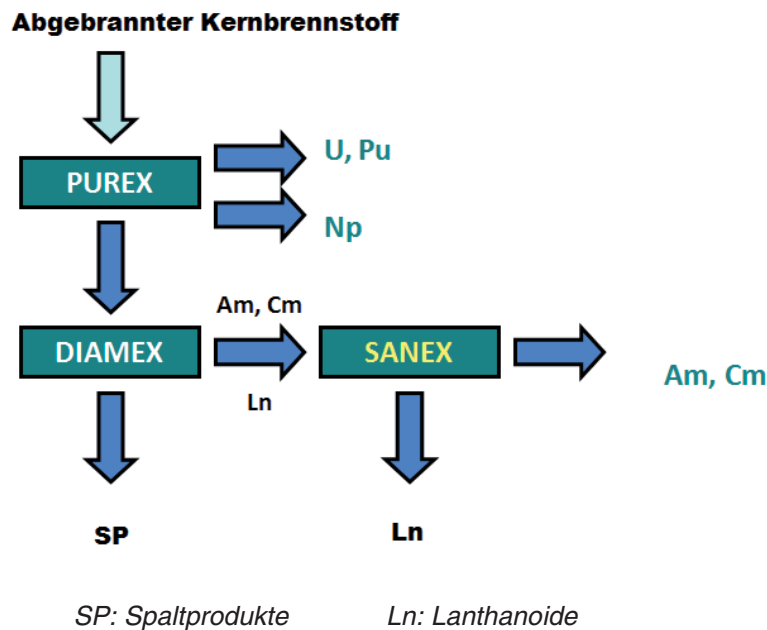


Abb.8: Der Partitioning-Prozess zur selektiven Auftrennung der abgebrannten Kernbrennstoffe.^[59]

1.3.4. Selektive Extraktion der Actinoide

Um die minoren Actinoiden durch Transmutation in Nuklide mit kürzeren Halbwertszeiten umzuwandeln oder als Kernbrennstoff in neuen Atomreaktoren zu recyceln, ist ihre vollständige Abtrennung von den Lanthanoiden notwendig. Diese besitzen hohe Neutronenabsorptionsquerschnitte, verhindern also bei Anwesenheit den Transmutationsprozess.

Die Separation von Americium und Curium von den Lanthanoiden aus der Produktlösung des DIAMEX-Prozesses stellt eine extreme Herausforderung im SANEX-Prozess dar. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten der dreiwertigen Actinoide und der Lanthanoide (Oxidationszahl, Ionenradius wegen der Actinoiden- und Lanthanoidenkontraktion) ist die Separation der beiden Elementgruppen äußerst schwierig mit befriedigender Selektivität zu realisieren. Der SANEX-Prozess stellt somit einen Schlüsselschritt des Partitionings dar. Die selektive Extraktion der Actinoide neben den Lanthanoiden aus der stark salpetersauren Produktlösung des DIAMEX-Prozesses stellt eine hohe Anforderung an die verwendeten



Extraktionsmittel. Eine Trennung gelingt nur mit Liganden, die über weiche Donoratome (N, S) koordinieren und folgende Kriterien^[63] besitzen: hohe Selektivität, gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln, hohe Hydrolysestabilität, hohe Radiolysestabilität, Fähigkeit zur direkten Extraktion aus salpetersauren Lösungen, Möglichkeit der Dekomplexierung zur Rückextraktion der Actinoide in eine wässrige Phase und Rückgewinnung des Liganden, schnelle Transferkinetik sowie die Befolgung des CHON-Prinzips. Das CHON-Prinzip besagt, dass alle Prozesschemikalien nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen sollen. Dies bringt den Vorteil einer rückstandslosen Verbrennbarkeit der Prozessabfälle und somit der Reduktion des Volumens von Sekundärabfällen. Aus diesem Grund fokussiert sich die Entwicklung neuer selektiver Ligandensysteme im Wesentlichen auf die Synthese weicher heteroaromatischer Stickstoffbasen. Als erfolgreiche Extraktionsliganden (Abbildung 9) erwiesen sich die 1999 entwickelten 2,6-Bis-triazinyl-pyridin-Derivate (BTP)^[64] und die 2005 entwickelten Bis-triazinyl-bipyridin-Derivate (BTBP).^[65] Diese mehrzähligen heterozyklischen *N*-Donor-Liganden wurden im Labormaßstab untersucht.

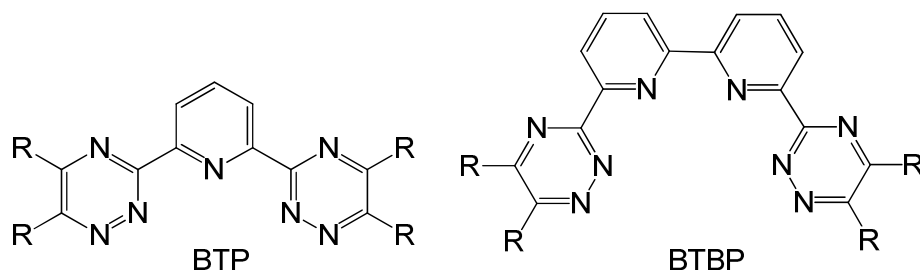


Abb.9: Allgemeine Strukturformel der BTP- und der BTBP-Liganden.

Diese ersten hochselektiven Ligandenklassen extrahieren trivalentes Americium neben Europium mit Trennfaktoren (*SF*) über 100^[64-71] aus prozessrelevanten Lösungen. Die molekulare Ursache der ausgezeichneten Selektivitäten, welche mit diesen Ligandenklassen erzielt werden, ist jedoch bisher weitgehend unklar. Kenntnisse bezüglich der Ursache der Selektivität sind jedoch für ein umfassendes Prozessverständnis sowie als Grundlage zur Optimierung der Extraktionsmittel unerlässlich.^[72] Durch Extraktionsergebnisse von BTP-Liganden mit Actinoiden(III) in 1 M salpetersaurer Lösung und anschließender Rückextraktion mit verdünnter Salpetersäure zeigt sich, dass der 1:3 Komplex extrahiert wird.^[64,66] Die Bestätigung erfolgt durch röntgenkristallographische Untersuchungen an kristallinen Komplexen mit verschiedenen Lanthanoiden(III).^[73,74] Die BTP-Liganden, bestehend aus einem



zentralen Pyridinring, sind tridentate Chelatliganden, wobei die koordinative Bindung über das Stickstoffatom des Pyridinrings und beide Stickstoffatome in 2-Position der Triazinringe erfolgt. Die tetradentaten BTBP-Chelatliganden hingegen erzeugen 1:2 Komplexe^[68,69,71] von Actinoiden(III) und Lanthanoiden(III) in Extraktionsversuchen sowie 1:1 Komplexe von Lanthanoiden(III)^[75], die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Eine spektroskopische Quantifizierung der Komplexspezies in Lösung erfolgte mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS, *Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy*). Aufgrund der hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften wird Cm(III) als exemplarischer Vertreter der dreiwertigen Actinoiden herangezogen. Mit TRLFS steht eine Methode zur Verfügung, welche die Quantifizierung von Komplexspezies in submikromolaren Konzentrationen erlaubt und bereits erfolgreich in Studien zur Komplexbildung partitioning-relevanter Liganden eingesetzt werden konnte^[76-78]. Eine weitere Speziationsmethode für Actinoid(III)-Komplexe stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, *X-Ray Absorption Spectroscopy*) dar. Die erweiterte Feinstruktur eines XAS-Spektrums stellt EXAFS (EXAFS, *Extended-X-ray Absorption Fine Structure*) dar. TRFLS: Elektronische *f-f*-Übergänge der 4*f*-Elemente sind Laporte-verboden, ihre Banden sind sehr scharf, und die Lebensdauer ihrer angeregten Zustände ist sehr lang (μs - ms).^[79] Die Energien dieser Zustände sind aufgrund der Abschirmung der 4*f*-Zustände durch die gefüllten $5s^25p^6$ -Unterschalen wohldefiniert und nicht ligandenfeldabhängig,^[80] im Gegensatz zu den Actinoiden. Allerdings sind einige dieser Übergänge, hier z.B. bei Cm^{3+} , charakteristisch in Bezug auf die Koordinationsumgebung des Kations und ändern ihre Intensität oder Bandenform signifikant bei der Änderung der Koordinationszahl oder der näheren chemischen Umgebung. Dies macht sie ideal zum Einsatz in der Biomedizin als optische Sensoren, bzw. in der optischen Bildgebung oder in Lasern.^[81,82] EXAFS ist ein Verfahren der Röntgenabsorptionsspektroskopie, mit dessen Hilfe Art, Anzahl und Entfernung von Nachbaratomen (Liganden) eines bestimmten chemischen Elements sowohl in Lösung als auch im Festkörper bestimmt werden können. Dieser Prozess beruht darauf, dass ein Atom bei der Absorption eines Röntgenquants ionisiert wird. Das dadurch freigesetzte Elektron, dessen kinetische Energie von der Energie der Röntgenstrahlung abhängt, breitet sich als Welle aus und wird von den benachbarten Atomen gestreut. Je nach Wellenlänge des Elektrons kommt es zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz zwischen der auslaufenden Welle



und den zurückgestreuten Wellen. Diese Interferenzen sind abhängig von der Art der Nachbaratome und deren Abstand vom Absorberatom.^[83] Aus der Feinstruktur des Spektrums lassen sich durch Fouriertransformation und durch das Fitten an ein Modell Bindungslängen und –winkel extrahieren. Gemessen wurde jeweils die L3 Kante des Metallatoms, was der Anregung eines 2p-Elektrons entspricht.