

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14915

研究課題名(和文)化学結合評価に基づくランタノイド抽出パターンの解明

研究課題名(英文)Elucidation of lanthanides extraction pattern based on chemical bonding evaluation

研究代表者

金子 政志(Kaneko, Masashi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：50781697

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):高レベル放射性廃液の分離変換技術の開発に向けて、マイナーアクチノイドとランタノイドの分離プロセスの効率化が求められている。本研究では、ランタノイド系列の抽出パターンに着目し、ランタノイドと抽出剤からなる錯体の構造及び電子密度を密度汎関数法により解析し、化学結合特性を議論した。メスbauer分光パラメータに基づいた化学結合解析やカルコゲン及びニクトゲンドナー配位子を用いた系統的な電子状態解析により、金属イオンのd及びf軌道が配位結合に大きく寄与していることが明らかとなった。また、ランタノイドとアミド抽出剤による錯生成反応に基づいたランタノイドパターンについても議論を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高レベル放射性廃液からのマイナーアクチノイド及びランタノイドの分離は、有害度低減につながる重要な研究テーマであり、本研究は、その分離メカニズムを計算化学的に明らかにする一つの試みである。また、化学における基礎的な考え方の一つである化学結合とその分離メカニズムをリンクすることにより、化学結合に対する理解を深めることによる基礎科学的視点と、化学結合をコントロールすることによる新規分離材料の開発に役立てる可能性を持つ。

研究成果の概要(英文):Aiming to develop partitioning and transmutation strategy of high-level radioactive liquid waste, effective separations of minor actinides and lanthanides have been required. This study focused on lanthanides extraction pattern to discuss geometrical and electronic structures of lanthanide complexes with several extractants by using density functional theory calculations. Chemical bonding analysis combined with Moessbauer spectroscopic parameters as well as systematic electronic state analysis using chalcogen- and pnictogen-donor ligands revealed that d- and f-orbital electrons contribute to coordination bonds with the ligands. We also discussed lanthanides pattern based on complex formation reactions between lanthanides and amide-type extractants.

研究分野：計算化学

キーワード：ランタノイド マイナーアクチノイド 密度汎関数法 分離変換技術 メスbauer分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) 使用済み核燃料の再処理によって生じる高レベル放射性廃液中には、長半減期を持ち有害なマイナーアクチノイド(MA)が含まれる。高レベル放射性廃液の有害度低減のための有用な方法として、分離変換技術の開発が世界的に進められている[1]。MAの選択的な分離を行うためには、化学的性質の類似したランタノイド(Ln)に対する分離メカニズムを解明することが必要であるが、溶媒抽出によるLnの分離パターンやMAとLnの分離選択性の起源は、未だ解明されていない部分が多い。
- (2) 我々は、これまでに密度汎関数法を用いた計算化学アプローチにより、MAとLnの分離選択性は、金属イオンと用いる抽出剤との化学結合特性に起因することを示し、硫黄ドナー及び酸素ドナー抽出剤のMA/Ln選択性の違いについて新たな知見を与えた[2]。しかしながら、この議論は、限られたドナー抽出剤による化学結合特性の違いに絞られ、分離選択性の起源に対する系統性を持たない。さらに、議論に用いられた対象元素は、AmとEuであり、ランタノイド系列全体に対する選択性に対する包括的な議論はできない。

2. 研究の目的

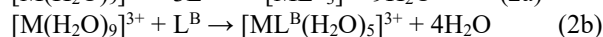
- (1) MA及びLnイオンは、溶液中において様々な配位子と配位結合を形成して、金属錯体として存在する。配位結合は、イオン結合と共有結合の中間的な性質を持ち、正確な配位結合の再現は難しい。よって本研究の第一段階として、密度汎関数法による配位結合の再現のためのベンチマーク研究を行った。
- (2) Am/Euの分離選択性は、金属イオン中のf軌道とドナー元素との軌道相互作用の違いによって説明されてきた[2]。しかし、硫黄ドナー配位子と酸素ドナー配位子からなる錯体は、配位モードや配位幾何学が統一されておらず、系統的な分離選択性の起源については未だ解明されていない。よってこれまでのAm/Eu分離選択性に対する議論を拡張するため、配位幾何学の統一化や、ドナー配位子の種類を拡張した。
- (3) Am/Eu分離メカニズムの議論をLn系列全体に展開する足掛かりとして、分離実績のあるアミド系抽出剤による分離挙動に対するアプローチを行った。Ln系列の錯生成反応に対して密度汎関数法を用いて議論した。

3. 研究の方法

- (1) メスバウアー分光パラメータの一つであるメスバウアー異性体シフト(δ)は、式1に示すように、原子核位置の電子密度(ρ_0)に比例する[3]。よって、金属イオンの原子核の δ 値の変化は、配位結合の強弱を定量的に表すパラメータである。この比例関係を用いて、いくつかの錯体の δ 報告値(δ^{exp})と、密度汎関数計算によって得られた $\rho_0(\rho_0^{\text{calc}})$ による δ^{exp} vs ρ_0^{calc} プロット(図1)の線形性を比較することによって、計算手法の妥当性を議論した。メスバウアー異性体シフトが報告されているEu及びNp錯体をベンチマークセットとして用いた。

$$\delta = (3Ze^2c/10\epsilon_0 E_\gamma)(R_e^2 - R_g^2)(\rho_0^A - \rho_0^S) = \alpha(\rho_0 - \beta) \quad (1)$$

- (2) Am/Eu分離選択性の議論拡張のために、カルコゲン(O, S, Se, Te)ドナー配位子 L^A 及びニクトゲン(N, P, As, Sb)ドナー配位子 L^B を用いたモデル錯体 $[ML^A_3]$ 、 $[ML^B(H_2O)_5]^{3+}$ (図2a, b)を考慮した。それぞれの錯体の構造最適化及びギブズエネルギー解析に基づいてAm/Eu分離選択性を議論し、電子密度に基づく配位結合解析により、分離選択性の起源についてアプローチする。反応式2に基づくギブズエネルギー差(ΔG_M)の大小により、分離選択性を見積った。



- (3) Ln系列の錯生成反応の傾向を密度汎関数計算でモデル化するために、ニトリロトリアセトアミド配位子 L^C を用いたモデル錯体 $[ML^C_2]^{3+}$ (図2c)を考慮した。反応式3に基づくギブズエネルギー差(ΔG_M)の大小により、Ln系列の錯生成反応の傾向を見積った。

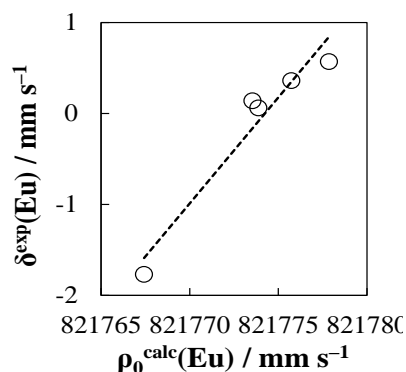


図1 δ^{exp} vs ρ_0^{calc} プロット

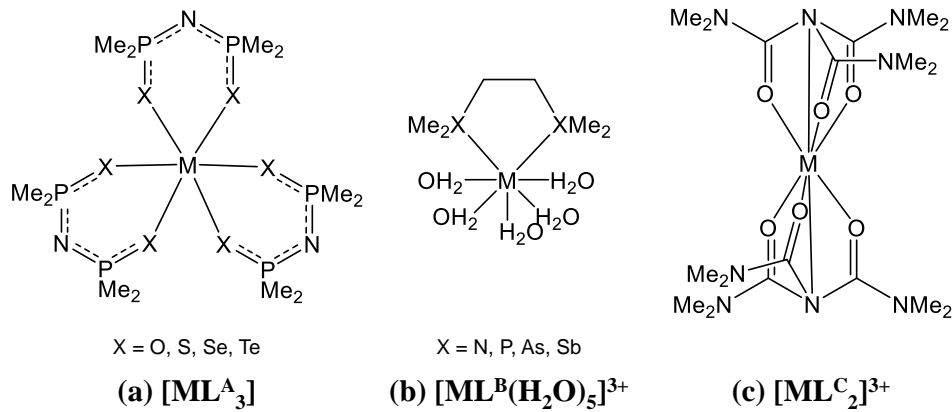


図2 カルコゲン及びニクトゲン配位子を持つ MA, Ln 錯体モデル

4. 研究成果

(1) メスバウアー異性体シフトを用いた密度汎関数計算のベンチマーク研究[4]

メタ GGA 汎関数である TPSS を用いて、one parameter 混成汎関数における pure-GGA 交換項と Hartree-Fock 交換項の最適な混合パラメータを決定した。図3に各混合パラメータを設定した密度汎関数計算を用いて、Eu 及び Np 錯体の δ vs ρ_0 プロットにより得られた式に基づいて得られた δ 計算値と δ 実験値との標準偏差を示した。その結果、Hartree-Fock 交換項が 40~60% の TPSS 混成汎関数が、Eu, Np 錯体の δ 値をよく再現することが分かった。自身らの先行研究により、Hartree-Fock 交換項を 53% 含む混成汎関数が、メスバウアー異性体シフトをよく再現することが分かっており[5]、この結果は、先行研究をサポートするものである。この手法は、Eu, Np 錯体のベンチマークに留まらず、錯体のメスバウアー分光パラメータの報告が多い白金族元素(Ru, Os, Ir, Pt, Au 等)の金属についても適用可能であり、計算手法の妥当性評価に用いられることが期待される。

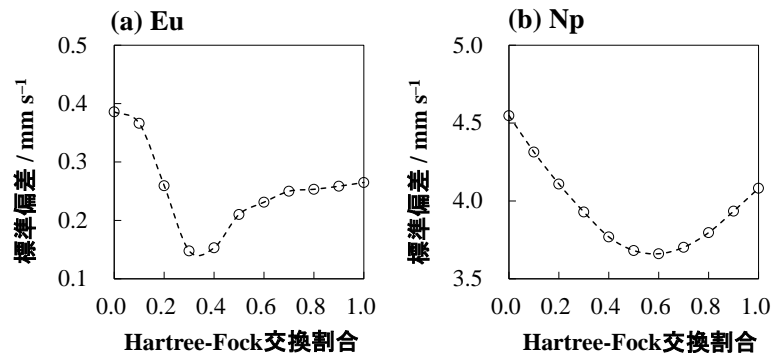


図3 Hartree-Fock 交換割合の決定

(2) カルコゲン及びニクトゲンドナーによる Am/Eu 分離選択性[6,7]

(1)で最適化した計算手法及び式2a, bにより見積もった ΔG_M を表1に示した。興味深いことに、式2a, bのどちらもドナー元素 X の原子番号が増加するにつれて ΔG_M が増加する傾向にあることが分かった。これは、Pearson の HSAB 分類における hard acid classification の傾向と一致しており[8]、Am, Eu イオンともにカルコゲン及びニクトゲン配位子との相互作用は、硬い酸の特性を有することが示唆された。また、Am/Eu 分離選択性を示す $\Delta\Delta G (= \Delta G_{Am} - \Delta G_{Eu})$ の傾向は、soft acid classification の傾向と一致しており、Eu イオンに比べて Am イオンの軟らかい酸としての特性が高いことが、Am/Eu 分離選択性発現の鍵を握っていることが示唆された。Am イオンの軟らかい酸としての特性は、5f 軌道の共有結合特性に基づくことが示唆されており、この結合特性をコントロールすることが、新たな Am 分離剤の開発に繋がることを示した。

表1 ギブズエネルギー差(kJ/mol)

式	X	ΔG_{Am}	ΔG_{Eu}	$\Delta\Delta G$
2a	O	-497.3	-508.2	+10.8
2a	S	-296.2	-266.8	-29.3
2a	Se	-249.3	-218.8	-30.5
2a	Te	-227.6	-199.2	-28.4
2b	N	-35.9	-34.8	-1.1
2b	P	-11.6	-8.7	-2.8
2b	As	+19.8	+20.0	-0.2
2b	Sb	+55.8	+51.7	+4.1

(3) N, O ドナーによる Ln 錯生成反応エネルギーのパターン[9]

図4左に La に対する相対ギブズエネルギー差計算値と、報告されている分配比の実験値 (水相: 0.06 M 硝酸/n-ドデカン相: 0.05 M HONTA)[10]を示した。計算値における Ln 水和イオンの水和数の原子番号の増加による変化は、Duvail ら[11]の値を参照し、9 水和錯体と 8 水和錯体の混合エントロピーの考慮によって反映した。その結果、 ΔG_{Ln} が軽 Ln から中 Ln まで減少し、重 Ln にかけて増加した。実験値の分配比の増減幅から見積った相対値 ~ 6 kJ/mol と比較すると、計算値は 2~3 倍程度その増減幅を過大評価するが、HONTA による Ln の抽出パターンを概ね再現することが分かった。図4右に ΔH_{Ln} と $T\Delta S_{Ln}$ の相対値を示したが、 ΔH_{Ln} は概ね原子番号に比例して減少し、Ln と L^C との静電相互作用の増加によるものであり、 $T\Delta S_{Ln}$ は中 Ln を境に減少し、水和数が 9 から 8 に減少することを反映したものであることが分かった。

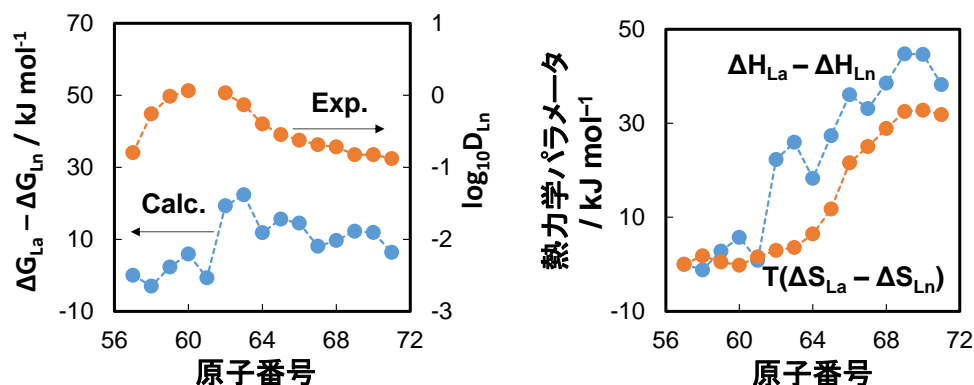


図4 熱力学パラメータの Ln パターン

<引用文献>

- [1] H. Oigawa, K. Nishihara, S. Nakayama, Y. Morita, *Proceedings of 10th Information Meeting*, 2010, pp. 123-131.
- [2] M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 7103-7109.
- [3] F. Neese, T. Petrenko, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, ed by P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 137-199.
- [4] M. Kaneko, M. Watanabe, S. Miyashita, S. Nakashima, *Hyperfine Interact.*, 2018, 239, 20_1-20_10.
- [5] M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 8080-8088.
- [6] M. Kaneko, M. Watanabe, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018, 316, 1129-1137.
- [7] T. Kimura, M. Kaneko, M. Watanabe, S. Miyashita, S. Nakashima, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 14924-14931.
- [8] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533-3539.
- [9] 金子, 渡邊, 鈴木, 松村, 第33回希土類討論会, 2017, 2B01.
- [10] 鈴木, 山下, 村山, 伴, 柴田, 黒澤, 川崎, 佐川, 佐々木, 松村, 2017年日本原子力学会春の年会, 2017, 3I01.
- [11] M. Duvail, R. Spezia, P. Vitorge, *ChemPhysChem*, 2008, 9, 693-696.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kaneko Masashi, Kato Akane, Nakashima Satoru, Kitatsuji Yoshihiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Density Functional Theory (DFT)-Based Bonding Analysis Correlates Ligand Field Strength with 99Ru Moessbauer Parameters of Ruthenium-Nitrosyl Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14024 ~ 14033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kimura Taiki, Kaneko Masashi, Watanabe Masayuki, Miyashita Sunao, Nakashima Satoru	4. 巻 47
2. 論文標題 Computational chemical analysis of Eu(III) and Am(III) complexes with pnictogen-donor ligands using DFT calculations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14924 ~ 14931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01973H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kaneko Masashi, Suzuki Hideya, Matsumura Tatsuro	4. 巻 57
2. 論文標題 Theoretical Elucidation of Am(III)/Cm(III) Separation Mechanism with Diamide-type Ligands Using Relativistic Density Functional Theory Calculation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14513 ~ 14523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Sunao Miyashita, Satoru Nakashima	4. 巻 239
2. 論文標題 Benchmark study of DFT with Eu and Np Moessbauer isomer shifts using second-order Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Hyperfine Interact.	6. 最初と最後の頁 39_1 ~ 39_15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10751-018-1495-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe	4. 巻 316
2. 論文標題 Correlation between Am(III)/Eu(III) selectivity and covalency in metal-chalcogen bonds using density functional calculations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Radioanal. Nucl. Chem.	6. 最初と最後の頁 1129 ~ 1137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10967-017-5683-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 金子政志、加藤茜、中島覚、北辻章浩、渡邊雅之
2. 発表標題 正八面体型ニトロシルルテニウム錯体の配位子場解析
3. 学会等名 平成31年度日本原子力学会北関東支部若手研究者発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaneko Masashi, Kato Akane, Nakashima Sastoru, Kitatsuji Yoshihiro
2. 発表標題 Ligand field analysis of ruthenium nitrosyl complexes using DFT calculation combined with 99Ru Moessbauer isomer shift
3. 学会等名 International Conference on the Applications of the Moessbauer Effect 2017 (ICAME2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaneko Masashi, Watanabe Masayuki
2. 発表標題 Benchmarking of DFT with Moessbauer Isomer Shift Values for Heavy Metal Complexes
3. 学会等名 The 4th Mediterranean Conference on the Applications of the Moessbauer Effect (MECAME2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子政志、渡邊雅之、鈴木英哉、松村達郎
2. 発表標題 ジアミド型配位子によるAm/Cm分離メカニズムに関する計算化学研究
3. 学会等名 日本原子力学会2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kaneko Masashi、Watanabe Masayuki
2. 発表標題 Benchmarking of density functional theory with Moessbauer isomer shift and the application to f-block metal coordination chemistry
3. 学会等名 The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on New Developments and Prospects for the Future of Moessbauer Spectroscopy (IWMS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子政志、渡邊雅之、松村達郎
2. 発表標題 TPEN配位子へのカルボニルドナー導入によるマイナーアクチノイド分離性能の理論的予測
3. 学会等名 日本原子力学会第13回再処理・リサイクル部会セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe
2. 発表標題 Density functional study on the Am(III)/Eu(III) selectivity correlated to the covalency in metal-chalcogen bond
3. 学会等名 6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC17) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Sunao Miyashita, Satoru Nakashima
2. 発表標題 Benchmark study of DFT with Eu and Np Moessbauer isomer shifts using second-order Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian
3. 学会等名 International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect 2017 (ICAME2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Noboru Aoyagi
2. 発表標題 Time-dependent density functional study on tetravalent uranium halides in tetrahydrofuran solution
3. 学会等名 ACTINIDES2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金子政志, 渡邊雅之, 鈴木英哉, 松村達郎
2. 発表標題 ニトリロトリアセトアミドによるランタノイド抽出パターンに対する計算化学研究
3. 学会等名 第33回希土類討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----