

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2016

課題番号：16H07439

研究課題名(和文) 化学結合評価に基づくマイナーアクチノイド分離剤の開発

研究課題名(英文) Development of the separation materials for minor-actinides based on evaluation of the chemical bonding

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 原子力基礎工学研究センター・博士研究員

研究者番号：50781697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：原子力発電サイクルによって生じる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(MA)の効率的な分離が求められている。本研究では、MAの化学結合評価という観点から、MAとランタノイド(Ln)の分離メカニズムを解明し、高い分離性能を有するMA/Ln分離試薬を計算化学的に分子設計した。

分光パラメータや抽出実験に基づいて計算手法を確立し、化学結合解析を行った結果、MA/Ln選択性はf軌道電子の結合重なりに強く相関することを明らかにした。この手法をもとに、新規分離試薬をデザインし、分離性能を予測した結果、従来の試薬より分離性能が大きく改善することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The effective separation of minor-actinides (MA) has been desired to develop partitioning and transmutation. This study, from the viewpoint of chemical bonding, revealed a separation mechanism of MA from lanthanides (Ln) and demonstrated molecular design with high separation performance of MA from Ln using computational chemistry.

We established computational method by benchmarking with spectroscopic data and extraction experiments and analyzed the chemical bonding. The result indicated that MA/Ln selectivity strongly correlates to the bond overlap between f-orbital and donor-atoms. We also designed the separation material of MA from Ln. It was expected that the separation performance can be improved compared to an original separation material.

研究分野：計算化学

キーワード：マイナーアクチノイド 密度汎関数法 化学結合 分離変換技術

1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃液の分離変換技術の開発において、長寿命半減期を持ち有害なマイナーアクチノイド(MA)を選択的に分離することは重要な課題の一つである。特に、核分裂生成物として共存するランタノイド(Ln)は、MAと化学的性質が類似しており、それらを相互に分離するのは非常に困難である。溶媒抽出法は、MAとLnの分離に有用な実験手法であり、様々な抽出分離試薬を用いてMA/Ln分離性能が試されてきた。その結果、Hard-and-Soft Acid-and-Base (HSAB)則におけるSoftなドナーを有する抽出試薬はMAを分離し、Hardなドナーを有する抽出試薬はLnを分離し、ドナー元素によってMA/Ln分離選択性が異なることが分かってきた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、計算化学的な手法を用いた化学結合評価に基づいて、ドナー元素によるMA/Ln選択性の違いを明らかにすることを目的とした。具体的には、金属イオンとドナー元素の結合状態に着目し、MA/Ln選択性とMA、Lnの化学結合の違いとを相関づけることを目的とした。

(2) MAに対して高い選択性を有する抽出分離試薬を計算化学的に分子設計することを目的とした。具体的には、これまでに実績のある抽出試薬に分子修飾を行うことで、MA/Ln分離性能が改善されるかを評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) MA、Lnなどのfブロック元素の結合状態を正しく評価可能な計算手法を選択する必要がある。そのために、メスバウアー異性体シフトと呼ばれる化学結合を定量化可能な実験パラメータを用いて、用いる計算理論の妥当性を評価した。計算には、量子化学計算の一種である密度汎関数法を用いた。実験的な指標としては、 ^{151}Eu メスバウアー異性体シフトを用いた。

(2) 化学結合を正しく評価可能な計算手法を用いて、MA/Ln分離モデルを構築した。系を単純化するため、AmとEuの分離選択性のみに着目した。Am/Eu選択性が明確に比較しやすい系として、アルキルジチオホスフィン酸(硫黄ドナー)、アルキルホスフィン酸(酸素ドナー)による抽出系をモデル化した。

(3) 構築したAm/Eu分離評価モデルを用いて、新たな分離試薬の分離性能を理論的に評価した。これまでに実績のある配位子N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN)に、カルボニルドナーを導入した抽出試薬を設計し、Eu、Am錯体をモデル化・分離予測を行い、性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 5つのEuベンチマーク錯体に対して、 ^{151}Eu メスバウアー異性体シフト値を計算し、実験値との比較を行った。実験値と計算値の一次の相関係数は、用いる密度汎関数によって異なり、BP86, B3LYP, B2PLYP理論で、それぞれ0.891, 0.942, 0.984であった。標準偏差は、それぞれ0.381, 0.282, 0.151 mm s^{-1} であり、BP86, B3LYP, B2PLYPの順に再現性が増加していることが分かった。これは、それぞれの理論に含まれるHartree-Fock交換ポテンシャルの割合が、それぞれ0, 20, 53%と異なることが、Eu錯体の結合状態の評価に差を与えていることを示した。最も再現性の高いB2PLYP理論による結果を用いて、Eu錯体中のEu原子軌道における電子密度解析を行った。s, p, d, f軌道電子のうち、d, f電子が化学結合への寄与が大きく、その電子密度の計算値 $\rho_{\text{Eu}}^{\text{calc}}$ を実験値のメスバウアー異性体シフト値 $\delta_{\text{Eu}}^{\text{exp}}$ をプロットした(図1)。その結果、良い相関が得られたことから、Euのd, f電子が化学結合の強弱に関与していることが示唆された。

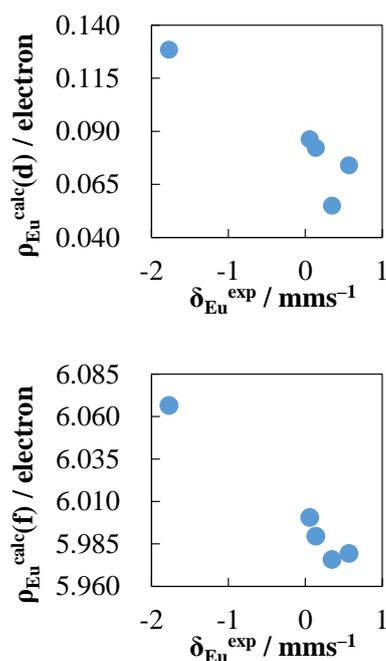


図1. ^{151}Eu メスバウアー異性体シフト実験値($\delta_{\text{Eu}}^{\text{exp}}$)と錯体中のEu電子密度計算値($\rho_{\text{Eu}}^{\text{calc}}$)の相関(d電子[上], f電子[下]).

(2) 硫黄ドナー抽出剤としてジメチルジチオホスフィン酸($\text{Me}_2\text{PS}_2\text{H}$)、酸素ドナー抽出剤としてジメチルアルキルホスフィン酸($\text{Me}_2\text{PO}_2\text{H}$)を用いて、錯生成反応をモデル化した。9水和イオン $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ に対して配位子が錯生成し、 $\text{Me}_2\text{PS}_2\text{H}$ と反応して $[\text{M}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3]$ 、 $\text{Me}_2\text{PO}_2\text{H}$ と反応して $[\text{M}\{(\text{Me}_2\text{PO}_2)_2\text{H}\}_3]$ となるモデルを作成した。(1)のベンチマーク研究によるB2PLYP理論を

用いて、この錯生成反応に基づくギブズエネルギー変化を Am, Eu イオンそれぞれについて見積もった。硫黄ドナー抽出剤は Am イオンと選択的に錯生成し、酸素ドナー抽出剤は Eu イオンと選択的に錯生成する結果となり、溶媒抽出実験における Am/Eu 選択性をよく再現した。このドナーによる選択性の違いを探るために、分子軌道に基づく化学結合解析を行った。その結果、d 軌道はドナー元素の違いや金属イオンによらず分子軌道の重なりにほとんど変化が見られなかったのに対して、f 軌道はドナー元素、金属イオンによって分子軌道の重なり方は大きく異なった。硫黄原子は、Eu とほとんど重なりを持たないが、Am とは結合性の重なりを持つことが分かった。この結果は、MA と Ln の化学的性質の類似性は d 軌道の相互作用によるものであり、MA/Ln のドナーによる安定性の違いは f 軌道の相互作用によるものであることを示唆した。

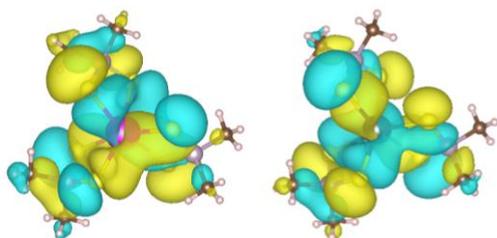


図 2. 硫黄ドナー抽出剤による錯体における d 軌道型分子軌道(Eu 錯体[左], Am 錯体[右]).

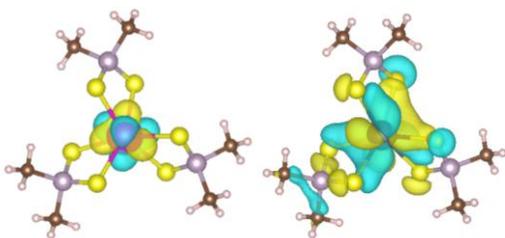


図 3. 硫黄ドナー抽出剤による錯体における f 軌道型分子軌道(Eu 錯体[左], Am 錯体[右]).

(3) MA に対する選択性を有するソフトドナー抽出剤であり、分子修飾による応用研究も豊富な TPEN 配位子は、二つのアミン窒素、四つのピリジン窒素の六つの窒素で一つの金属に配位する。これまでに行われてきた TPEN 骨格への分子修飾は、エチレンジアミン骨格やピリジン炭素への疎水基の導入が試みられてきた。本研究では、疎水性を増加させることができ、且つカルボニルドナーとしても機能するアミド基をそれぞれのピリジン基の 6 位に導入した XTPEN(図 4)を設計した。比較のために、実験値の入手可能なカルボン酸を導入したものについても計算した。

(2)で採用した Am/Eu 分離予測方法を用いて分離性能評価を行った結果、分配比の比で表される分離係数 D_{Am}/D_{Eu} は、従来の 90 から 3750 まで大きく増加した。カルボン酸を導入したものの 520 よりも高い Am 選択性を有しており、アミド基を導入した XTPEN の応用可能性が期待される。

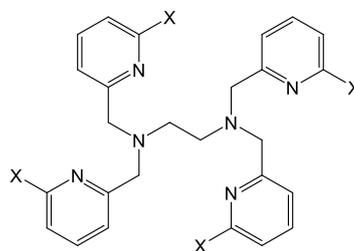


図 4. XTPEN の分子構造式

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件 査読有)

① “Bonding study on trivalent europium complexes by combining Mössbauer isomer shifts with density functional calculations”
Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Sunao Miyashita, Satoru Nakashima
Radioisotopes, **2017**, accepted.

② “Estimation of $\Delta R/R$ values by benchmark study of the Mössbauer isomer shifts for Ru, Os complexes using relativistic DFT calculations”
Masashi Kaneko, Hiroki Yasuhara, Sunao Miyashita, Satoru Nakashima
Hyperfine Interact., **2017**, 238, in press (DOI: 10.1007/s10751-017-1413-y).

③ “Roles of d- and f-orbital electrons in the complexation of Eu(III) and Am(III) ions with alkyldithiophosphinic acid and alkylphosphinic acid using scalar-relativistic DFT calculations”
Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Sunao Miyashita, Satoru Nakashima
J. Nucl. Radiochem. Sci., **2017**, 17, 9-15 (<http://www.radiochem.org/en/paper/JN171/jn17102.pdf>).

④ “The separation mechanism of Am(III) from Eu(III) by diglycolamide and nitrilotriacetamide extraction reagents using DFT calculations”
Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Tatsuro Matsumura
Dalton Trans., **2016**, 45, 17530-17537 (DOI: 10.1039/C6DT03002E).

[学会発表] (計 7 件)

① “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”
金子政志, 渡邊雅之, 松村達郎, 日本原子力

学会 2017 年春の年会, 2017 年 3 月 28 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県・平塚市).

② “Separation mechanism of Am(III) from Eu(III) based on chemical bonding” (Invited)

Masashi Kaneko, Asia International Symposium in the 97th Annual Meeting of Chemical Society of Japan, 2017 年 3 月 18 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市).

③ “同一の配位幾何学を示すカルコゲンドナーを有する Eu, Am 錯体の結合状態”

金子政志, 渡邊雅之, 宮下直, 中島覚, 第 27 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 2016 年 11 月 25 日, 東海村産業・情報プラザ (茨城県・東海村).

④ “Bonding investigation on some europium(III) complexes by combining DFT calculation ¹⁵¹Eu Mössbauer isomer shifts”

Masashi Kaneko, Masayuki Watanabe, Sunao Miyashita, Satoru Nakashima, XV Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME2016), 2016. 11. 17, Panama-City (Panama).

⑤ “f 軌道電子の結合特性とマイナーアクチノイド分離挙動の相関”

金子政志, 渡邊雅之, 宮下直, 中島覚, 2016 年日本放射化学会年会・第 60 回放射化学討論会, 2016 年 9 月 12 日, 新潟大学 (新潟県・新潟市).

⑥ “メスバウアー分光パラメータと密度汎関数法を用いた d, f ブロック錯体の結合状態研究” (学会賞受賞特別講演)

金子政志, 2016 年日本放射化学会年会・第 60 回放射化学討論会, 2016 年 9 月 12 日, 新潟大学 (新潟県・新潟市).

⑦ “DGA および NTA 抽出試薬の Am/Eu 分離メカニズムに対する計算化学研究”

金子政志, 渡邊雅之, 松村達郎, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 2016 年 9 月 9 日, 久留米シティプラザ (福岡県・久留米市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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 原子力基礎工学研究センター・博士研究員

金子 政志 (Kaneko Masashi)

研究者番号 : 50781697