

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007~2009

課題番号：19760606

研究課題名 (和文) 熱量測定によるアクチノイド錯生成反応機構の解明

研究課題名 (英文) Study on the mechanism of actinide complexation by calorimetry

研究代表者

桐島 陽 (Akira Kirishima)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00400424

研究成果の概要 (和文)：放射性廃棄物の地層処分の安全評価においては、核種の地中での反応挙動を評価しなくてはならない。ここで科学的に充分妥当な評価を行うには反応の詳細な機構の理解が不可欠であり、そのためには反応の平衡定数 (ギブズ自由エネルギー) のみならずエンタルピーやエントロピーなどの熱力学量の情報が必要となる。そこで本研究ではマイクロカロリメータを用いた熱量測定により、代表的なアクチノイドイオンであるウラニルイオンとモノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸の錯生成熱力学量( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ )を決定した。

研究成果の概要 (英文)：For the safety assessment of the geological disposal of radioactive waste arising from nuclear power generation system, prediction of the migration behaviour of radio nuclides in groundwater is one of the most important subjects, which should be performed based on the detailed understanding of the expected reaction mechanism. Therefore, the thermodynamic quantities ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$ ) of U(VI) complexation with mono-carboxylic acids, aliphatic di-carboxylic acids and aromatic di-carboxylic acids were determined by the calorimetric measurement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：アクチノイド、錯生成、有機酸、熱量滴定、マイクロカロリメトリー

## 1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物や TRU(長半減期低発熱)廃棄物は地層中に処分される計画となっているが、この処分システムの安全評価において、人工バリアの健全性を保証し得ない

遠い将来、長半減期の放射性核種 (金属イオン特にアクチノイド) がガラス固化体から溶出し、地下水を媒体として生態圏へ移行するというプロセスの評価が必要となる。これは超長期にわたるプロセスとなることから、化

学平衡論を基に核種に関して地中で起こる各反応の評価を行い、速度論的考察を加えてそれらをまとめ上げプロセス評価とする。この際評価対象となる反応は自然界の地層中で起こるため想定に必要な反応条件は非常に多岐に渡り、実際に実験室系ですべての条件についてこれを求めることは不可能である。ゆえに標準条件での平衡定数より種々の条件へ外挿していくことが必要となるが、科学的に充分妥当な外挿を行うには反応の詳細な機構の理解が不可欠であり、このためには反応の平衡定数（ギブズ自由エネルギー）のみならずエンタルピーやエントロピーなどの熱力学量の情報が必要となる。

OECD の Nuclear Energy Agency (NEA) は近年、放射性廃棄物地層処分の安全評価に必要となる、世界的に品質の保証された熱力学諸量を公に提供するために、“NEA Thermodynamics Database Project”を進めている。このプロジェクトの中でもエンタルピーおよびエントロピーの重要性は理解され、強調されているが信頼にたるデータの報告が極めて少ないために、データベースに収録されているアクチノイドの錯生成反応に関するエンタルピーおよびエントロピーのデータ数はギブズ自由エネルギーのデータ数の4割に満たない不十分な整備状況となっている。

## 2. 研究の目的

前述した背景に基づき、本研究ではこれまで空白に近かったアクチノイド溶液内反応のエンタルピーの直接取得に道を開き、それにより、アクチノイドの反応機構の議論において非常に重要となるエントロピーを高い精度で得る。これを近年発展を続ける分光化学および理論化学計算手法による構造解析の情報と組み合わせることにより放射性廃棄物地層処分の安全評価に必要な反応機構の詳細な解明を目指す。

## 3. 研究の方法

(1)有機酸の酸解離にかかわる熱力学量の決定：

有機酸塩による金属イオンの錯生成を調べるには、有機酸自身の酸解離の平衡定数が必要となる。このため、錯生成配位子であるモノカルボン酸やジカルボン酸について、電位差滴定（アルカリを加えていってその時のpcHを測定する）を行い、25°Cにおける酸解離定数を決定した。また、酸解離にかかわるエンタルピーおよびエントロピーも、金属イオンとの錯生成熱力学量との比較検討のために重要となるので、これについてはマイクロカロリメータ (Model ITC-4200, Calorimetry Sciences Corp.)を用いて熱量滴定を行い熱力学量を決定した。

(2)有機酸塩とウラニル(VI)イオンの錯生にかかわる熱力学量の決定：

モノカルボン酸やジカルボン酸とウラニルイオンの錯生成定数を求めるために電位差滴定（ウラニル溶液に配位子を含む溶液を滴下していき、その際のpcHの変化を測定）を行った。この際に錯生成反応のほかには有機酸のプロトン化も起こるが、これについては先に求めた有機酸の酸解離定数を用いて評価した。また、錯生成のエンタルピーおよびエントロピーは電位差滴定と同様の系について熱量滴定（各滴定点ごとに系に発生した熱量を測定）を行い熱力学量を決定した。

(3)カルボン酸ウラニル錯体の構造解析：

先に述べた実験により熱力学量を決定した錯体化学種について蛍光スペクトル測定を行い、錯体の生成を確認し、電位差滴定により決定した錯生成定数の妥当性を確認した。この際、日本分光製蛍光光度計

(FP6500-DS)に自動滴定ユニット（日本分光製 ATS-443）を取り付け測定を行った。さらに、いくつかのカルボン酸ウラニル錯体について、錯体構造を計算化学手法により評価した。計算は分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 を東北大学金属材料研究所・計算材料学センターのスーパーコンピューターおよびアプリケーションサーバー計算機上で実行した。第一水和圏の水分子を含む、1分子の金属-ジカルボン酸錯体の最も安定な構造を汎関数 B3LYP を用いた密度汎関数理論(DFT)法により導出し、得られた錯体構造を解析し、官能基-金属原子間距離や水和数について考察した。

## 4. 研究成果

(1)モノカルボン酸の錯生成熱力学量への配位子炭素鎖長の影響（主に発表論文2で発表）：

本研究で検討したモノカルボン酸の  $\text{UO}_2^{2+}$  錯体の 1:1 錯生成熱力学量を図1および図2に示す。モノカルボン酸の 1:1 ウラニル錯体のギブズの自由エネルギー(- $\Delta G$ )の値は 10~15 kJ/mol の範囲に収まっており、錯体の安定度をギブズの自由エネルギーだけで判断すれば、その差は微小である。しかし、エンタルピー成分とエントロピー成分に分けてそれぞれの値を比較すると、その値は互いに異なることが分かる。これら4種類のモノカルボン酸のうち、グリコール酸だけは水酸基を持つが、その他はカルボキシル基をひとつ持つ直鎖の構造をとっており、ギ酸(Formic acid)、酢酸(Acetic acid)、プロピオン酸(Propionic acid)の順に炭素鎖長がひとつずつ長くなる構造を持つ。これら3つのモノカルボン酸の熱力学量を比較すると、エントロピー項は鎖長が長くなるほど大きくなること

が分かる。これに対して、エンタルピー項はギ酸、酢酸ではほぼ変わらないのに対して、プロピオン酸のほうが錯体形成を妨げる方向に働いていることが分かる。一方、グリコール酸の錯生成熱力学量は、 $-\Delta G$  は他の配位子とほとんど変わらないが、エントロピー項は小さく、エンタルピーは大きくなっていることが読み取れる。グリコール酸は酢酸と同じ長さの炭素鎖を持ち、水酸基をひとつ持つ構造である。この二つを比較すると、 $-\Delta G$  の大きさは酢酸のそれとほとんど変わらないが、エンタルピーは  $5 \text{ kJ/mol}$  程度大きく、エントロピーは  $4.5 \text{ kJ/mol}$  程度小さくなっている。ここから、水酸基の存在によって、1対1ウラニル錯体形成時には水と水の脱離が抑制されておりエントロピー的には錯体形成に不利となっているが、エンタルピー的には錯体形成に有利となっているといえる。

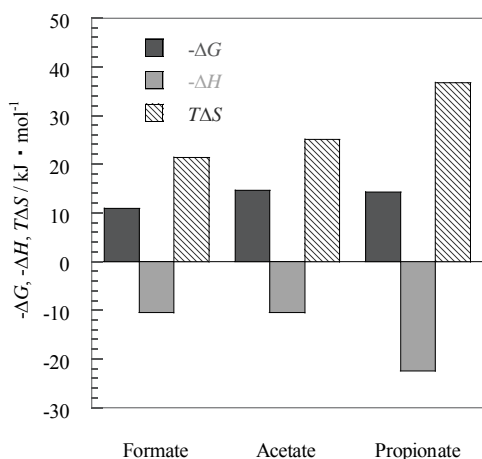


図1 モノカルボン酸-ウラニル 1:1 錯体 ( $ML_1$ )錯生成熱力学量の比較

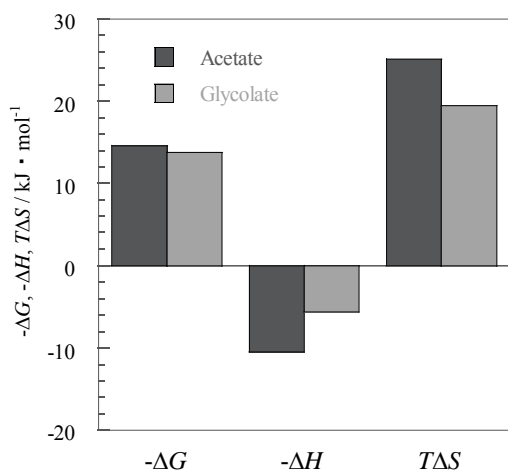


図2 酢酸ウラニル、グリコール酸ウラニル 1:1 錯体錯生成熱力学量の比較

(2) ジカルボン酸の錯生成熱力学量への配位子炭素鎖長の影響 (主に発表論文1で発表):

カルボキシル基を2つ持つジカルボン酸について、構造中の炭素鎖の長さによって錯生成熱力学量にどのような影響が出るか比較を行った。図3に炭素鎖が異なる5つの配位子のウラニル錯体についてその1:1錯体の熱力学量を比較した。

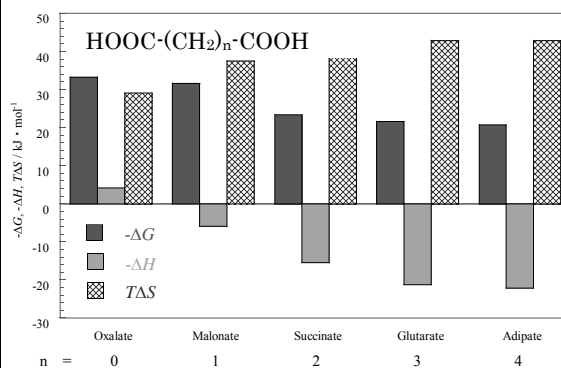


図3 ジカルボン酸-ウラニル 1:1 錯体 ( $ML_1$ ) 錯生成熱力学量の比較

左からシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の熱力学量であり、順に炭素鎖が長くなる。これらはすべて直鎖のジカルボン酸であり、他の官能基、側鎖は持たない。図中黒の棒が $-\Delta G$ 、灰色が $-\Delta H$ 、網掛けが $T\Delta S$ である。この図から鎖長が長い配位子の錯体ほど $-\Delta G$ は小さく、 $-\Delta H$ も同様に小さく、反対に $T\Delta S$ は大きくなっていることがわかる。図43で示したウラニル錯体のうち、シュウ酸、マロン酸、コハク酸について、想定される1:1錯体構造を表1に示す。

表1 ウラニル 1:1 錯体 ( $ML_1$ ) の構造

	Uranyl Oxalate	Uranyl Malonate	Uranyl Succinate
構造			
員環構造	五員環構造	六員環構造	七員環構造
特徴	鎖長: 短 体積: 小	鎖長: 中 体積: 中	鎖長: 長 体積: 大

ジカルボン酸の錯生成では2つの解離カルボキシル基でウラニルイオンに錯生成すると考えられる。シュウ酸ウラニル錯体、マロン酸ウラニル錯体、コハク酸ウラニル錯体はそれぞれ、5員環、6員環、7員環のキレート構造をとり、配位子の炭素鎖の長さによってよりウラニル錯体の体積が大きくなる。エントロピー変化は反応によって系内に増減する自由粒子数を反映するので、配位子の鎖長が長いものほど配位可能なエカトリアル面の占有率が高く、錯体形成時にウラニルの水と水を多く排除しなければならない。これによって $T\Delta S$ の値は



の順、つまり炭素鎖長の長い配位子の錯体のほうが大きく、錯体形成に有利になると考えられ、実験結果もこれと一致している。エントロピー変化に影響を及ぼす因子としては、このほかに錯体構造自体に起因するエントロピーの効果も存在するが、水溶液中の反応では構造エントロピーの影響は熱力学的な自由粒子数そのものの増減に比べ十分に小さいとみなすことができる。これに対してエンタルピー変化は以下の式のように、結合によって生成されたウラニル-配位子間の結合エネルギーと、錯生成に伴って切断されたウラニル-水和水間の結合エネルギーの差を示す。

$$-\Delta H = nE_{ML}^{\text{bind}} - mE_{\text{MHO}}^{\text{bind}} \quad (1)$$

$\Delta S$  の大きな配位子ほど金属-水和水間結合をより多く切断するため、より多くのエネルギーを消費する必要がある。さらに、二重結合を含まないキレート環については、結合力と結合角のバランスより、五員環を形成するのが最も安定な結合を作ることが知られているため、このキレート効果によって(1)式の右辺第1項についてはシュウ酸錯体が最も大きくなると考えられる。この両者の効果が合わさった結果、図に示した3つの配位子の $-\Delta H$ の値が

Uranyl-Oxalate > Uranyl-Malonate > Uranyl-Succinate

の順になると考えられ、実験結果もこの考察に一致している。より炭素鎖長の長いジカルボン酸であるグルタル酸、アジピン酸についても、TAS、 $-\Delta H$ 共に上記3種類のジカルボン酸と同様の傾向を示した。キレート構造を持つ化合物としては4員環から9員環をもつ化合物が知られているので、これらの配位子についても前述のような機構で錯体が形成されていると考えられる。

### (3) 芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸の熱力学量の比較：

芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸の熱力学量を比較することで、配位中の芳香環の存在が錯生成に及ぼす影響を検討した。比較に用いた脂肪族ジカルボン酸はジグリコール酸(ODA)、イミノ二酢酸(IDA)、チオグリコール酸(TDA)、グルタル酸(GA)の4種類であり、芳香族ジカルボン酸は2,5-フランジカルボン酸(FDCA)、ジピコリン酸(DPA)、2,5-チオフェンジカルボン酸(TDCA)の3種類である。それぞれの熱力学量の比較を図4で行った。

芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸の熱力学量を比較すると、脂肪族ジカルボン酸のギブズ自由エネルギー項( $-\Delta G$ )は芳香族ジカルボン酸に比べ系統的に大きくなっていることがわかる。また、脂肪族ジカルボ

ン酸の錯生成は明らかなエントロピー駆動であるのに対し、芳香族ジカルボン酸の錯生成の場合はエンタルピーとエントロピーの両方が反応の駆動力となっていることが分かる。さらに、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸間のエントロピー項(TAS)の差に着目すると、脂肪族ジカルボン酸の錯生成のエントロピー利得が大きく、その差はギブズ自由エネルギー項の差よりさらに大きくなっていることが分かる。芳香族は芳香環があることにより分子が大きい上に、脂肪族配位子に比べ疎水性が高い。このためウラニルイオンと芳香族ジカルボン酸が錯体を形成すると、非常に体積が大きく、かつ親水性の低い分子が溶液中に形成されることになる。親水性の低い分子は水溶液中では自由度が低くなり、自由粒子としての熱運動が阻害されている可能性がある。この結果、芳香族ジカルボン酸錯体自体の構造エントロピーは脂肪族ジカルボン酸錯体の構造エントロピーよりも著しく小さくなっている可能性がある。ゆえに錯生成を伴う脱水和数が同じとなる反応でも、芳香族ジカルボン酸錯体の反応エントロピー変化 $\Delta S$ は同様の構造を持つ脂肪族ジカルボン酸錯体の $\Delta S$ よりも小さくなっていると考えられる。

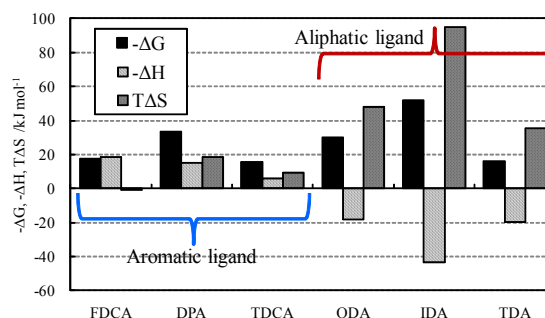


図4 芳香族ジカルボン酸とジカルボン酸の熱力学量の比較

一方エンタルピー項( $-\Delta H$ )に着目すると、芳香族ジカルボン酸錯体のエンタルピー変化は、脂肪族ジカルボン酸錯体に比べ非常に有利であることが分かる。脂肪族錯体の場合の $-\Delta H$ の値は大きく負であるのに対し、芳香族錯体ではゼロもしくは正の値となっている。これについて、さらに考察するために、それぞれの錯体構造を汎関数 B3LYP を用いた密度汎関数理論(DFT)法により導出した。図5に二つのカルボキシル基を接続する炭素骨格中に酸素原子を含む脂肪族配位子(ODA)と芳香族配位子(FDCA)の構造を比較し、同様に図6に炭素骨格中に硫黄原子を含む脂肪族配位子(TDA)と芳香族配位子(TDCA)の構造を比較した。両図中の C.N. はウラニルのエカトリアル面中の配位数を示す。両図から、理論計算により求めた最適化構造では脂肪族配

位子である ODA と TDA はウラニルイオンに対してカルボキシル基中の酸素原子により二座配位しており、一方、芳香族配位子である FDCA と TDCA はカルボキシル基中の酸素原子に加え芳香環中の酸素もしくは硫黄原子もウラニルイオンに直接配位する三座配位構造となっていることが分かった。

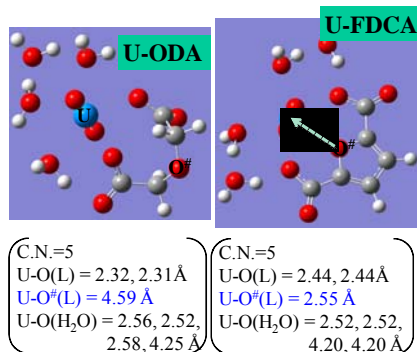


図5 U(VI)-ODA および FDCA 錯体の最適化構造

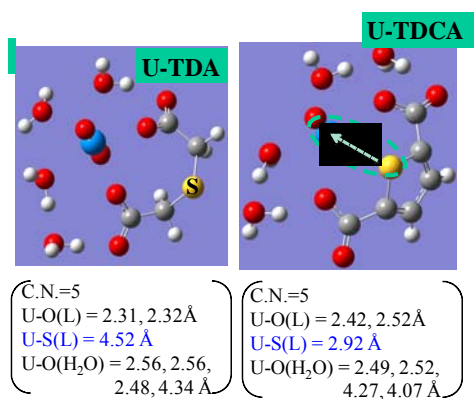


図6 U(VI)-TDA および TDCA 錯体の最適化構造

芳香族ジカルボン酸の場合は脂肪族ジカルボン酸に比べ、一つ多い結合が形成されており、この第三の結合形成に起因する結合エネルギーの利得の結果として、図4に見られるように、芳香族ジカルボン酸錯体は、脂肪族錯体に比べより多くのエンタルピー利得が得られていると解釈できる。また、同じく図4より、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸の両方において、窒素原子をもつ配位子 (DPA、IDA) はギブズ自由エネルギーが他の配位子の錯生成よりも大きく、錯体として安定していることがわかる。これにより、配位子の形状(鎖状、環状など)に加え、配位子自体に含まれる原子の種類も錯生成に大きく影響を与えていることが分かった。

## 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 2 件)

1. Akira Kirishima, Yuko Onishi, Nobuaki Sato, Osamu Tochiyama, Thermodynamic study on the U(VI) complexation with dicarboxylates by calorimetry, *Radiochimica Acta* (査読有), **96**, 581-589 (2008).
2. A. Kirishima, Y. Onishi, N. Sato, O. Tochiyama, Determination of The Thermodynamic Quantities of Uranium(VI)-carboxylate Complexes by Microcalorimetry, *The Journal of Chemical Thermodynamics* (査読有), **39**, 1432-1438 (2007)

[学会発表] (計 5 件)

1. 桐島陽、放射性廃棄物処理・処分研究の基礎としての溶液化学・熱力学、第4回核燃料サイクル・高レベル放射性廃棄物処分ワークショップ、日本、茨城県、2009年11月18日
2. 桐島陽、廃棄物処分および再処理の基礎研究と放射化学、2009日本放射化学学会年会・第53回放射化学討論会、日本、東京、2009年9月29日
3. A. Kirishima, T. Koizumi, N. Sato, Thermodynamic study on the U(VI) complexation with di-carboxylic acids by micro calorimetry, Migration 2009 (12th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere), USA, Kennewick, 2009年9月21日
4. 桐島陽、小泉達也、佐藤修彰、熱量測定を用いたウラニル(VI)イオンとカルボン酸の錯生成熱力学量の決定；(3) 配位子構造中の窒素および硫黄原子の効果、日本原子力学会 2009年春の年会、東京都、2009年3月25日
5. A. Kirishima, Y. Ohnishi, N. Sato, O. Tochiyama, Thermodynamic Study on the U(VI) Complexation with Carboxylic Acid by Calorimetry, MIGRATION'07 (11th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere), Germany, Munchen, 2007年8月29日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

桐島陽 (KIRISHIMA AKIRA)  
 東北大学・多元物質科学研究所・助教  
 研究者番号：00400424