

DFT Study Aiming to Reveal the Mechanism of Minor Actinides/Lanthanides Separation by Solvent Extraction

(溶媒抽出によるマイナーアクチノイド/ランタノイド分離機構の解明のための DFT 計算による研究)

深澤 優人

1. 研究背景

原子力発電により生じる使用済み核燃料の再処理後の廃液は高レベル放射性廃液(HLLW)と呼ばれる。HLLWには様々な種類の元素が含まれているが、その中でマイナーアクチノイド(MA; Np, Am, Cm)と呼ばれる元素群は、非常に長い半減期を持つことで知られている。そこで、MAに対して中性子線を照射してほかの核種に変換し、半減期を短縮させる方法が検討されているが、廃液中に同時に存在するランタノイド(Ln)はMAに対する存在比の大きさや中性子との反応断面積の大きさから、MAに対する中性子線照射を阻害する性質がある。したがって、MAとLnは核変換前に分離しておく必要がある。¹⁾分離の方法として有力視されているものの一つが、溶媒抽出法である。過去の研究では、既報のMA選択性を示す窒素配位子と硫黄配位子、およびLn選択性を示す酸素配位子について量子化学計算を用いた研究がなされ、抽出剤の選択性は配位原子と金属の間の軌道が結合的であるかどうかによる、ということが示された。²⁾しかしながら、配位形態がそれぞれの配位子で完全に同じではないことに疑問を持った。また、より選択性を向上する方法の探索を重要視した。

2. クラウンエーテル型配位子の Am/Eu 選択性についての DFT 研究³⁾

配位形態の違いを極力抑えるために、分子骨格は同一だが異なる配位原子を持つ配位子としてクラウンエーテルを採用し、研究は二段階に分けて行うこととした。まず初めに 12-クラウン-4(12C4)、15-クラウン-5(15C5)、18-クラウン-6(18C6)の3つの酸素クラウンエーテルがLnの代表であるユーロピウム(Eu)と成す錯体について量子化学計算を用いた解析を行い、最適な環サイズの決定を試みた。解析結果から各錯体が生成する場合の Gibbs エネルギー ΔG を算出すると、いずれの金属でも 18C6 の場合に最も安定な錯体を成すことがわかった。続いて、18C6 の酸素原子を窒素原子(N₆18C6)または硫黄原子(S₆18C6)に置き換えた場合(図1)について Eu

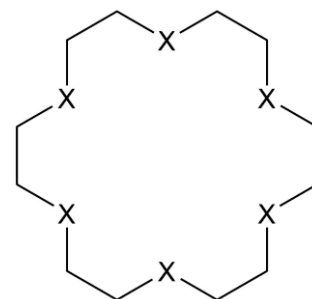


図1 X₆18C6の一般構造(X = O, S, NH)

またはMAの代表であるアメリカウム(Am)と成す錯体の解析を行った。錯生成 Gibbs エネルギー解析の結果、N₆18C6とS₆18C6はいずれも置換前の18C6よりも高いAm選択性を持つことを示唆した。結合鞍点(Bond Critical Point)解析の結果からは、Amと配位原子の間の結合はEuと比べて部分的に共有結合的であり、その傾向は18C6よりもN₆18C6、S₆18C6のときに大きくなることが示された。また、状態密度(Density of State)解析を行うと、Amのf軌道と硫黄または窒素原子の間の反結合的な寄与がAm-f軌道と酸素原子との間のものよりも小さくなり、Amと窒素・硫黄配位原子の間にはより高い共有性があることが示唆された。このことは、N₆18C6やS₆18C6が18C6よりも高いAm選択性を示したのは、Amのf軌道の共有結合に対する寄与の大きさが関わっていることを意味し、Am/Eu選択性はAmのf軌道と配位原子の間の結合の共有性に支配されているとともに、既報の酸素配位子にEu選択性を示すものがあることから、配位構造もAm/Eu選択性に寄与することが示唆され

た。

3. BTPPhen 型配位子における置換基導入効果についての DFT 研究⁴⁾

2,9-Bis(1,2,4-triazine-3-yl)-1,10-Phenanthroline (BTPPhen)を基本骨格とする配位子は Am 選択性を示し、高い酸・放射線耐性を持つことで知られている。この BTPPhen のフェナントロリン環 5,6 位の水素を臭素に置換した抽出剤は、Eu の分配比が片方のみ置換した場合またはいずれも置換しなかった場合に比べて 10 分の 1 に低減し、結果として Am/Eu 分配が大幅に向上することが判明した。⁵⁾しかしながら、その詳細は明らかでないので、DFT 計算を用いた研究に取り組んだ。研究は 2 段階に分けて行った。1 つ目は BTPPhen 型配位子の臭素置換数を変化させることにより生じる錯生成 Gibbs エネルギーや結合に関するパラメータの変化を調査・解析した。錯生成

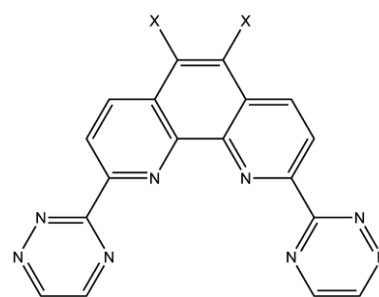


図 2 X₂BTPPhen の一般構造 (X = H, F, Cl, Br, I, CH₃, NH₂, CN)

Gibbs エネルギー解析では、実際の実験と同様に置換数が多いほど高い Am 選択性を発揮することが示された。また状態密度解析の結果、臭素置換数が増加するほど金属 d 軌道の結合への寄与が減少し、f 軌道の寄与が相対的に重要性を増すことが示唆された。2 つ目の研究では BTPPhen 型配位子のフェナントロリン環 5, 6 位の両方を各種ハロゲン(フッ素・塩素・臭素・よう素)で置換した場合について同様に解析し、置換するハロゲンの違いによる影響を比較調査した。錯生成 Gibbs エネルギー解析の結果、置換するハロゲンの電気陰性度が高いほど ΔG 値は正の方向に寄り、生成する錯体が不安定化する一方で、Am 選択性は向上する傾向が示された。この結果は、電子吸引的なハロゲン置換基を導入することにより配位子の錯形成能が低下する一方で、金属からの電子の逆供与が増加したために観測されたと考えられる。また、状態密度解析は、置換したハロゲンの電気陰性度が大きいほど金属 d 軌道の結合への寄与が減少し、f 軌道の寄与が相対的に重要となっていることを示唆した。これらの結果から、抽出剤の電子的な環境を変化させることは Am/Eu 選択性に寄与をもたらすことが示された。また f 軌道の寄与は、Eu の場合は反結合的な寄与が増加する一方で、Am の場合は結合的な寄与と反結合的な寄与の両方が増大することが示された。

4. まとめ

本研究では、Am と Eu の選択的分離における溶媒抽出機構を解明するため配位骨格を同じにして研究した。また、置換基を導入して選択性を向上させる研究を行った。現在、アミノ基なども導入して選択性向上のさらなる検討も進めている。本研究の成果を利用し、抽出機構に関する議論の深化や新たな高効率・高性能な抽出剤の開発が期待される。

5. 参考文献

- 1) K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1993, **11**, 729-768.
- 2) M. Kaneko, S. Miyashita, S. Nakashima, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7103-7109.
- 3) Y. Fukasawa, M. Kaneko, S. Nakashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2021, **329**, 77-84.
- 4) Y. Fukasawa, S. Nakashima, *RSC Advances*, 2023, **13**, 2476-2482.
- 5) A. Afsar, D. M. Laventine, L. M. Harwood, M. J. Hudson, A. Geist, *Chem. Commn.*, 2013, **49**, 8534-8536.