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

Computational study on the separation mechanism of Am from Eu by DGA and NTA extraction reagents

*金子 政志 [1], 渡邉 雅之 [1], 松村 達郎 [1]
[1] 日本原子力研究開発機構

ジグリコールアミド(DGA)、ニトリロトリアセトアミド(NTA)試薬による Am/Eu 抽出分離メカニズムについて、計算化学的手法である密度汎関数法を用いてアプローチを行った。

キーワード：分離変換、MA 分離、DGA、NTA アミド、f ブロック錯体化学、密度汎関数法、化学結合

1. 緒言

日本原子力研究開発機構では、分離変換技術の主要分離プロセスの開発の一環として、マイナーアクチノイド(MA)とランタノイド(Ln)の一括分離および相互分離試薬の開発を行ってきた。本研究では、計算化学的手法である密度汎関数法を用いて、MA, Ln 一括分離能を有するジグリコールアミド(DGA)[1]、MA/Ln 相互分離能を有するニトリロトリアセトアミド(NTA)[2]の Am および Eu 錯体を解析し、Am/Eu 分離メカニズムの解明に迫る。

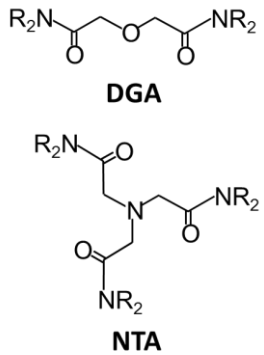

図 DGA, NTA 抽出試薬

2. 計算

全ての密度汎関数計算には、プログラム ORCA ver. 3.0 を用いた。零次正規近似により相対論効果を考慮し、全電子基底関数を全ての元素に割り当てた。構造最適化計算に BP86 汎関数、一点計算に B2PLYP 汎関数を用いた。全ての Eu(III), Am(III)化合物のスピン多重度は spin septet とし、非制限法で計算した。DGA、NTA 錯体の構造は既報の単結晶データを参照し、アミドのアルキル鎖は全てメチル基で置換して計算した。

3. 結果と考察

$[M(H_2O)_9]^{3+} + 3\ DGA \rightarrow [M(DGA)_3]^{3+} + 9H_2O$ (1)

$[M(H_2O)_9]^{3+} + NTA \rightarrow [M(NTA)(H_2O)_5]^{3+} + 4H_2O$ (2)

水溶液中での錯形成反応を上式(1), (2)のようにモデル化し、M = Eu, Am について Gibbs エネルギー差(ΔG_M)を求めた。ΔG_M を Eu と Am で比較すると(右表)、DGA は Eu と選択的に配位し、NTA は Eu よりわずかに Am を好む結果となり、実験の分離挙動を再現した。さらに、密度解析によって Am と配位子の結合状態が DGA と NTA でわずかに異なることが示唆された。

表 ΔG_M の比較

	ΔG_M / kJ mol^{-1}	
	M=Eu	M=Am
DGA	–402.9	–391.1
NTA	–214.2	–215.9

4. 結論

DGA, NTA による Am/Eu 分離挙動を密度汎関数法によって再現した。また、DGA, NTA 配位子の Eu に対する Am 選択性が、結合状態の違いに依存することを提示した。

参考文献

[1] (a) Y. Sasaki, et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1993**, *11*, 729. (b) Y. Sasaki, et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **2007**, *44*, 405.

[2] (a) Y. Sasaki, et al., *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 91. (b) Y. Sasaki, et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2014**, *32*, 179.

*Masashi Kaneko[1], Masayuki Watanabe[1] and Tatsuro Matsumura[1]

[1]Japan Atomic Energy Agency