

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

Theoretical prediction of separation performance of minor-actinides

by introducing carbonyl donors to TPEN ligand

*金子 政志¹, 渡邊 雅之¹, 松村 達郎¹

¹ 日本原子力研究開発機構

希土類元素とマイナーアクチノイドを選択的に分離する新規抽出剤として、TPEN 配位子にカルボニルドナーとしてアミド基を導入した分離剤を設計した。密度汎関数法による Am/Eu 分離性能予測の結果、無置換 TPEN に比べ 8 倍ほど分離係数が増加した。

キーワード：分離変換，MA 分離，TPEN，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) と希土類元素 (RE) の相互分離試薬の開発を行ってきた。本研究では、高い MA 選択性を有する *N,N,N',N'*-tetrakis(2-methylpyridyl)ethylenediamine (TPEN)^[1] の分離性能向上を目的として、ピリジンの 6 位にカルボニルドナーを導入した配位子(右図)を設計し、Am/Eu 分離性能の密度汎関数法(DFT)による理論的予測を試みた。

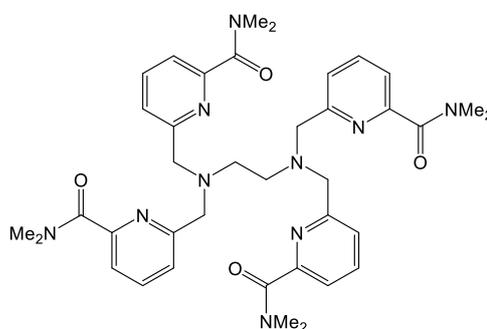


図 新規 TPEN 配位子

2. 計算

全ての DFT 計算には、プログラム ORCA ver. 3.0 を用いた。ゼロ次正規近似によりスカラー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。構造最適化は、置換基がカルボン酸である単結晶構造を初期構造として BP86 汎関数を用いて行った。エネルギー計算には、f ブロック元素の結合状態および Am/Eu 分離性能をよく再現する B2PLYP 汎関数を用いた^[2]。

3. 結果と考察

得られた Am, Eu 錯体は local minimum 構造であり、配位子は 6 個の N と 4 個の O の 10 座キレートとして機能している。錯生成におけるギブスエネルギー差を比較すると、Eu に比べて Am は 12.1 kJ mol⁻¹ ほど安定化した。この結果は、無置換 TPEN による計算値 7.0 kJ mol⁻¹ と比較して増加しており、分離係数 (D_{Am} / D_{Eu}) に換算すると 17 から 132 と高い分離性能を有することが期待された。発表では、分離性能の向上の理由を電子密度解析によって議論する。

参考文献

- [1] For example. (a) M. Watanabe, et al., *Chem. Lett.*, **2002**, 1230., (b) R. Mirvaliev, et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **2004**, 41, 1122.
[2] (a) M. Kaneko, et al., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7103. (b) M. Kaneko, et al., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 17530..

*Masashi Kaneko¹, Masayuki Watanabe¹ and Tatsuro Matsumura¹

¹Japan Atomic Energy Agency