

ジアミド型配位子による Am/Cm 分離メカニズムに関する計算化学研究

Computational chemical study on separation mechanism of Am from Cm with diamide-type ligands

*金子 政志¹, 渡邊 雅之¹, 鈴木 英哉,¹ 松村 達郎¹

¹ 日本原子力研究開発機構

計算化学的手法である密度汎関数法を用いて、中心骨格に異なるドナー元素を有する二つのジアミド型配位子(DGA、ADAAM)の Am/Cm 分離挙動の違いを明らかにするために錯生成反応のモデル化を行った。

キーワード：分離変換、MA 分離、DGA、ADAAM、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、三価マイナーアクチノイドである Am(III), Cm(III)の相互分離のための溶媒抽出試薬の開発を行ってきた。これまでに、ジグリコールアミド(DGA)抽出剤は Am(III)よりも Cm(III)を好んで抽出し、アルキルジアミドアミン(ADAAM)抽出剤は、Cm(III)よりも Am(III)を好んで抽出することを明らかにしてきた^[1]。本研究では、計算化学的手法の一つである密度汎関数法を用いて、Am(III)及び Cm(III)と DGA 及び ADAAM の錯体モデルを理論的に解析し、Am/Cm 分離メカニズムの解明を行うことを目的とした。

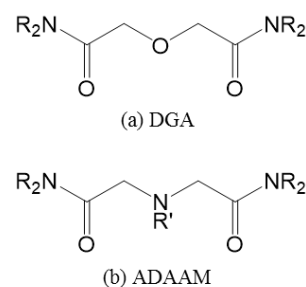
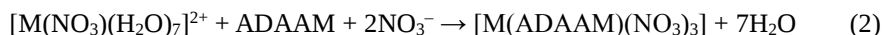
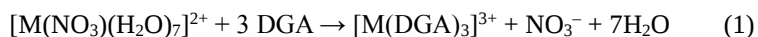


図 DGA, ADAAM 抽出試薬

2. 計算

DGA 及び ADAAM の錯体モデル $[M(DGA)_3]^{3+}$, $[M(ADAAM)(NO_3)_3]$ は、先行研究の抽出分離スキーム^[1]及び類似錯体の単結晶 X 線構造^[2]を参照し、アミド及びアミンのアルキル鎖は全てメチル基に置換して作成した。構造最適化及び一点エネルギー計算には、真空条件下でそれぞれ BP86、B2PLYP 汎関数を用いた。錯体の基底状態は、高スピン状態のみを考慮した。計算には、ORCA ver. 3.0 プログラムを用いた。

3. 結果と考察



錯生成反応を上式(1), (2)のようにモデル化し、M = Am, Cm について Gibbs エネルギー差(ΔG_M)を求め、 ΔG_{Am} と ΔG_{Cm} を比較した。その結果、DGA の場合、Cm(III)の方が $0.24 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほど安定に錯生成し、ADAAM の場合、Am の方が $1.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほど安定に錯生成し、実際の Am(III)/Cm(III)分離挙動を再現した。発表では、化学結合解析を用いて Am(III)/Cm(III)分離挙動の違いについて議論する。

4. 結論

DGA, ADAAM による Am(III)及び Cm(III)の錯生成反応をモデル化し、密度汎関数法を用いて Am(III)/Cm(III)分離挙動を再現し、金属錯体の安定性の違いが分離に大きく寄与することを見出した。

参考文献

- [1] (a) Y. Sasaki, et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2001**, 19, 91. (b) H. Suzuki, et al., *Anal. Sci.*, **2017**, 33, 239.
[2] (a) G. Tian, et al., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 18469. (b) Q. Wang, et al., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3431.

*Masashi Kaneko¹, Masayuki Watanabe¹, Hideya Suzuki and Tatsuro Matsumura¹

¹Japan Atomic Energy Agency