

ハロゲン置換されたフェナントロリン系配位子のアメリカシウム/ユウロピウム錯体についての DFT 計算による研究

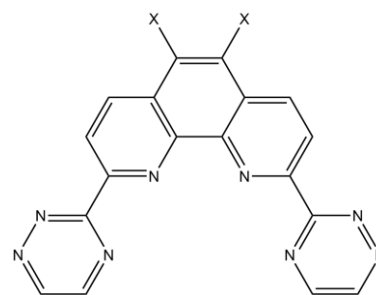
(広島大院先進理工¹・広島大 N-BARD²) ○深澤 優人¹・中島 寛^{1,2}

DFT calculation study of americium/europium complexes with halogen-substituted phenanthroline-type ligands (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, ²Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University)○Yuto Fukasawa,¹ Satoru Nakashima,^{1,2}

Bis(triazinyl)phenanthroline(BTPhen) is known as highly minor actinide-selective ligand in the region of selective separation of minor actinide from lanthanides by solvent extraction. It was revealed in previous research [1] that bromine substitution of BTPhen's 5, 6-positions of phenanthroline moiety causes improvement greatly of minor actinide selectivity while no additional report about the detail of this interesting phenomena. In this study, we aimed to reveal the mechanism of selectivity improvement and extraction behavior by DFT calculation and analysis of complexes of halogen-substituted/non-substituted BTPhen and americium/europium. For the case of bromine substitution, results from bonding state analysis between metal and nitrogen donor atoms indicated that electron density at bond critical point (point which show smallest electron density on the bond) increased. Additionally, electron donation to metal center from nitrogen donor atom also increased in the case of americium whereas decreased in the europium case. Molecular orbital overlap population analysis showed results that decreasing anti-bonding contribution of metal-nitrogen bond after substitution.

Keywords : Solvent extraction, Minor actinide, DFT calculation, High-level liquid waste

溶媒抽出によるマイナーアクチノイド・ランタノイド分離の研究において、ビス(トリアジニル)フェナントロリン(BTPhen)は高いマイナーアクチノイド選択性を発揮することが知られている。先行研究^[1]において、この BTPhen 系配位子のフェナントロリン環 5,6 位の水素を臭素に置換することにより分離能が大幅に向上することが確認されているが、この理由について



詳細に解析した報告はない。本研究では、無置換の BTPhen およびハロゲン置換した BTPhen と代表的なマイナーアクチノイドおよびランタノイドであるアメリカシウム・ユウロピウムが成す錯体について、DFT 計算を用いて解析し、選択性が向上した理由や抽出メカニズムを解明することを目指とした。配位子の配位窒素原子—金属間結合の結合状態解析の結果、水素から臭素に置換した場合、まず結合上の鞍点(電荷密度が最小である点)における電荷密度がアメリカシウムの場合に増大し、加えて中心金属が配位窒素から受ける電子供与が、ユウロピウムの場合は減少し、アメリカシウムの場合は増大することがわかった。また分子軌道重なり密度解析の結果、アメリカシウムの場合に反結合的な寄与が減少することも示された。

[1] A. Afsar, D. M. Laventine, L. M. Harwood, M. J. Hudson, A. Geist, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8534.