

ディビジョン番号	17
ディビジョン名	資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学

大項目	3. 核化学・放射化学
中項目	3-1. 核化学・放射化学
小項目	3-1-7. アクチノイド化学の展開

概要（200字以内）	<p>アクチノイドは無機化学、核化学・核物理など、様々な科学技術の分野で重要な役割を演じてきた。アクチノイド化学は多岐にわたる分野であり、環境中におけるアクチノイド化学種の挙動、凝縮相中における5f電子の状態など、それぞれの分野に特有の未解決な課題が残されている。ここでは溶液化学と分離化学に関する展開について述べる。</p>
現状と最前線	<p>1940年に最初の超ウラン元素であるネプツニウムが発見されて以来65年以上に渡り、アクチノイドは無機化学、核化学・核物理など、様々な科学技術の分野で重要な役割を演じてきた。特に、アクチノイドはエネルギー資源開発（原子力）において決定的な重要性をもつだけでなく、残念ながら核兵器としても利用されてきた。このため、これらの元素は科学者、技術者だけでなく、政治家、環境保護論者らの注目を集めており、今後もさらに関心を惹きつけていくに違いない。</p> <p><u>総論</u></p> <p>アクチノイド化学では、未解決の課題がいくつも残されている。例えば、環境中に放出されたアクチノイドの化学種とその化学挙動、アクチノイドの凝縮相中での5f電子の結合と電子状態など、様々である。これらの未知の領域を解明するため、近年、化学者らは先端的な装置技術、例えば、X線吸収分光、レーザー分光、電子顕微鏡、質量分析、中性子散乱など、数多くの実験手段を駆使し、極低濃度試料、高純度物質などを対象として、様々な極限条件下におけるアクチノイドの研究を可能にしてきた。近年、実験的アプローチだけでなく理論的研究も急速に進歩してきており、スピン軌道相互作用を取り入れた電子特性への相対論的効果が、アクチノイドのバルク固体、アクチノイド金属表面、溶液中のアクチノイド錯体、超アクチノイド原子などを対象に計算されてきた。</p> <p>このように、アクチノイド化学は多岐に渡る分野であるため、ここでは溶液化学と分離化学に関する展開について述べる。アクチノイド化学の各論については、昨年、“The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 3rd Ed. (Eds. L. R. Morss, N. M. Edelstein, and J. Fuger)” が出版されたので、こちらを参照されたい。</p> <p><u>溶液化学</u></p> <p>アクチノイドの溶液化学では、水溶液及び有機溶媒中における酸化状態の安定性とそれらのイオンの錯形成が研究されてきた。溶液中におけるアクチノイドの錯体は、環境中での動態、生物との相互作用、分離化学などを理解する上で中心的な存在であるため、50年以上に渡って絶えず興味のある話題を提供してきたが、いまだに未解明な問題も多い。これまで、アクチノイド錯体の熱力学的な安定性についての研究は多くなされてきたが、速度論的な研究は比較的少ない。例えば、環境条件を想定した系の平衡論的及び速度論的測定に、多くの実験技術が用いられてきたが、実験室で用いる測定条件からのずれが無視できないことが多い。実験室の研究では予想できない平衡や固相の生成などの速度論的に新たな経路が存在し、これまでの研究で予想した条件とは大きく異なる溶質の濃度やpHが溶液中の溶存種分布を支配することがある。近年、アクチノイドの錯形成を研究するための手法として、従来の実験技術に加え、核磁気共鳴、レーザー蛍光、X線吸収領域微細構造などの機器分析技術が、アクチノイドの溶存種（錯体）の新たな情報を得るために多用されるようになってきた。</p> <p>溶液中におけるアクチノイド錯体は、元素、酸化状態、及び配位子に関する情報を含むが、それらはいくつかの簡単な原理で理解される。アクチノイドイオンは硬いリイス酸であるため、硬いリイス塩基である配</p>

位子と水溶液中で優先的に相互作用し、強く静電的に結合する。そこで、錯体は、錯形成に際して立体的束縛が重要でなければ、イオンまたは配位子の有効電荷が大きいほど、またイオンのサイズが小さいほどより安定になる。これは+3価及び+4価のイオンで最も特徴的である。ただし、+3価から+6価までの酸化状態が安定なアクチノイドに限られること、超カリホルニウム元素の半減期が短いことなどにより、アクチノイドイオンの系統的かつ経験的な比較のために上記のような実験技術を適用できるアクチノイドの化学種は限定される。アクチノイド配位子結合の静電モデルは簡単で有用ではあるが、多くの錯形成では立体的障害などが無視できないため、アクチノイド錯体の安定性や構造について精密かつ定量的で非経験的な予測は、ごく簡単な配位子を除いて難しい。

アクチノイド錯体の多くの研究分野は未解決のまま残されている。例えば、水溶液中における中性配位子による錯形成、三元錯体の生成、アルカリ溶液中におけるアクチノイド錯体の挙動などは、今後の研究に期待するところが大きい。さらに、不安定な酸化状態のアクチノイドと錯形成する配位子の研究、アクチノイドの結合サイトに対応して錯形成する配位子の研究、アクチノイドに選択的なソフトドナー配位子の研究など、アクチノイド化学に新たな見通しをもたらすような研究の進展が期待される。

分離化学

アクチノイド分離の初期の研究は、新元素の発見とプルトニウム生産が中心課題であった。これらの研究を通して、溶媒抽出、イオン交換、沈殿/共沈など様々な分離法が開発されてきた。一方、工学的規模でのウラン回収、プルトニウムリサイクルのためのアクチノイド分離は、酸溶液を水相とする溶媒抽出法（PUREX法）により行われてきた。50年に及ぶ技術開発を経て現在、アクチノイド分離の研究開発は核燃料サイクルを完成させるとともに、蓄積された廃棄物の浄化と環境修復へと目が向けられている。

アクチノイド、特にウラン、プルトニウム以外のネプツニウム、アメリシウム、キュリウム（マイナーアクチノイド）の長期間に渡る潜在的な毒性を恒久的に処分するには、革新的原子炉または加速器を用いてそれらを燃焼させ、短寿命の核分裂生成物に核変換する方法が検討されている。アクチノイドを燃焼する際の中性子経済では、中性子捕獲断面積の大きなランタノイドが妨害となるため、アクチノイドとランタノイドの相互分離が必要である。特に高放射線場での使用に耐えうる分離法が要求される。これに対応するためのアクチノイド分離研究として、高速炉概念に基づく乾式再処理、及びアクチノイド/ランタノイド分離のための新規ソフトドナー抽出剤や錯形成剤の開発が進められている。また近年、研究されてきたイオン液体や超臨界二酸化炭素を媒体として用いる分離法なども、将来は重要な役割を演じるかもしれない。

核兵器開発競争におけるプルトニウム生産の50年の歴史的負の遺産として、超ウラン元素、長半減期核分裂生成物、化学的毒性をもつ非放射性物質などを含む大量の廃棄物が地下のタンクや貯蔵容器に保管されている。このような廃棄物は、それを取り巻く地球環境にとって潜在的な脅威となっている。廃棄物の形態としては、上記の物質が混在するスラッジ、固体、アルカリまたは酸溶液などである。このように複雑な組成の廃棄物をいかに減容するかが問われている。このためには、固体またはスラッジからアクチノイドを選択的に分離するための除染法やアルカリ溶液での分離に適した手法の開発が必要である。

地球環境には大気中核実験、チェルノブイル事故などの結果として、アクチノイドが極低濃度で存在しており、精密なスペシエーション（状態分析）技術、環境除染法、及び固定化技術が必要とされる。これらの研究では、分離技術の研究開発を含む次のような課題がある。すなわち、信頼性の高いスペシエーション技術と熱力学モデルの開発、土壌・汚染機器などからアクチノイドを除去するための固液分離法の開発、及び水圏・生物圏へのアクチノイドの移行を抑制し、固定化するための鉱物化技術の開発である。様々な場面、要求に応じて、アクチノイドをより効率よく選択的に単離するためには、既存の分離法の改良や新規分離法の開発が今後も必要である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

キーワード

アクチノイド、錯体、溶液化学、分離化学、スペシエーション

（執筆者：木村貴海）