

# 化学反応経路中のウラン同位体効果 Uranium isotope effects in chemical reaction pathways

(首都大学東京 理化)

○阿部穰里、佐藤有汰留、波田雅彦

**【背景】** *Shewanella*属等のバクテリア中の酵素が触媒する、6価ウランの4価ウランへの生物性還元では、重い同位体<sup>238</sup>Uが生成物の4価ウランに分別し、軽い同位体<sup>235</sup>Uは6価ウランに分別する<sup>1</sup>。一方、一般的な非生物性還元では、生物性還元とは異なる同位体効果を示す<sup>1</sup>。(例外として、6価ウランの溶液からの除去速度(還元速度および還元剤への吸着速度)が遅い場合のみ、生物性と同じ分別を起こすことが近年報告されている<sup>2</sup>。)天然試料のウラン同位体比から太古の生物活動を理解するためにも、生物性および非生物性還元における分別機構の違いの解明は重要であり、議論が続いている。本研究では、生物性還元に焦点を当て、熱的平衡を仮定した各素反応における同位体分別係数 $\epsilon$ をab initio法により計算し、実験値の $\epsilon$ と比較しつつ反応機構について議論する。

**【理論・計算方法】** 同位体分別係数 $\epsilon$ は $\{[^{235}\text{U}_R]/[^{238}\text{U}_R]\} / \{[^{235}\text{U}_P]/[^{238}\text{U}_P]\} - 1$ で定義され、 $[\text{U}_R]$ 、 $[\text{U}_P]$ は反応前後のウラン濃度を表す。 $\epsilon$ は、同位体間の核体積差に起因する電子エネルギー差からの寄与(核体積項)と、同位体分子間の振動エネルギー差による寄与(核質量項)の和として計算される<sup>3</sup>。ウランのような重元素では核質量項が支配的であり、有限核モデルを用いた相対論的な電子状態計算が不可欠となる。そのため核体積項はDIRAC16を用いて、高精度2成分相対論法のX2C法で電子エネルギーを計算した。核質量項についてはGaussian09で調和振動数を計算し求めた。

**【反応モデル】** 本研究では図1に示すSundararajanらの理論計算によって提案された還元経路を用いる<sup>4</sup>。酵素残基に結合したウランがU(VI)-U(VI)の価数をもつ二核錯体を形成し、酵素からの電子移動や不均化を経てU(IV)へと還元される。二核錯体中のU原子のうち図1において右側の原子がU(IV)へと還元され、系外に放出されたのち、リン酸を含むアモルファス状の最終生成物が生じる。

**【結果・考察】** 各素反応における $\epsilon$ の計算結果を図1に示す。ウランの価数が増える素反応における $\epsilon$ が大きいことが分かる。また各素反応の $\epsilon$ を全て足し合わせて全過程における $\epsilon$ を求めると2.71%となる。これは実験値(0.88%)<sup>1</sup>と同符号だが、約3倍の過大評価となっている。当日の発表

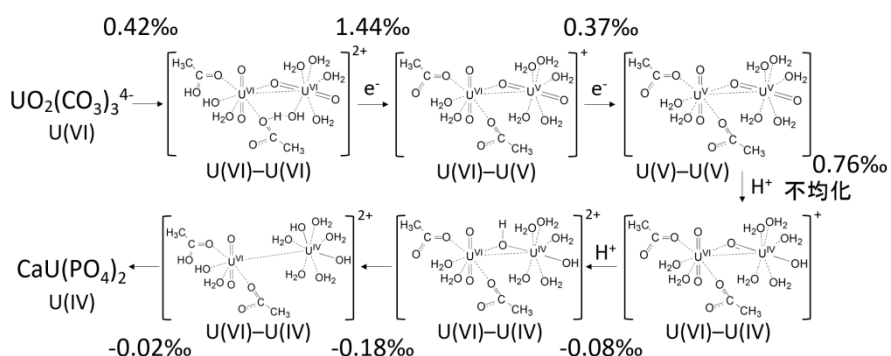


図 1. 還元経路および各素反応における $\epsilon$ (‰)

では、実験と計算結果の違いを、定常状態モデルに基づく同位体分別機構を用いて説明する。

1) M. Stylo *et al.*, *PNAS*. **112**, 5619 (2015). 2) ST. Brown *et al.*, *PNAS*. **115**, 8688 (2018).

3) J. Bigeleisen, *JACS*. **118**(15), 3676 (1996). 4) M. Sundararajan *et al.*, *JPCA*. **112**, 4451 (2008).