3P127

クリプタンドに包摂された Li^+、Cs^+、Sr^{2+}カチオンの同位体交換平衡定数の理論的計算

（東海大学・理）○松村　亜登夢, 石川　滋

Theoretical Calculations of the Isotopic Exchange Constants of Li^+, Cs^+, and Sr^{2+} Cations Included in Cryptands

(Tokai Univ.) ○Atomu Matsumura, Shigeru Ishikawa

【序】福島第一原子力発電所の事故によって発生した汚染水の処理が喫緊の課題となっている。汚染水に含まれている放射性同位体を除去するために、吸着材にゼオライトやフェロシアン化物、チタン酸塩などを用いた除去装置が現在稼働中である。一方、これらの吸着材の他に、水溶液中のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを選択的に包摂する化合物にクラウンエーテルやクリプタンドがある。本研究では、クリプタンドの汚染水処理への利用を図るため、二環式の B 型クリプタンドを選び、このクリプタンドが、これらの金属イオンを包摂するときの安定度定数と同位体交換平衡定数を、気相反応モデルを用いて理論的に求めた。計算は B3LYP/SDD レベルの分子軌道法で行い、安定度定数については、報告されている実験値と比較した。同位体交換平衡定数は Bigeleisen の式を用いて評価した。

【気相反応モデル】水溶液中で、B 型クリプタンド[n. m. m]が金属イオンを包摂する反応を、気相反応モデルで表した。

$$[\mathrm{n.m.m}] + \mathrm{M}^{q+}(\mathrm{H_2O})_k \rightleftarrows [\mathrm{M}^{q+} \subset \mathrm{n.m.m}] + (\mathrm{H_2O})_k \qquad (1)$$

ここで$\mathrm{M}^{q+}(\mathrm{H_2O})_k$は金属イオン$\mathrm{M}^{q+}$の水和クラスターを、$[\mathrm{M}^{q+} \subset \mathrm{n.m.m}]$は$\mathrm{M}^{q+}$を包摂したクリプタンド（クリプテート）を表している。金属イオン同位体の交換平衡は

$$[\mathrm{M}^{q+} \subset \mathrm{n.m.m}] + \mathrm{M}^{*q+}(\mathrm{H_2O})_k \rightleftarrows [\mathrm{M}^{*q+} \subset \mathrm{n.m.m}] + \mathrm{M}^{q+}(\mathrm{H_2O})_k \qquad (2)$$

と表せる。ここでM^{*q+}はM^{q+}より質量数の大きい同位体を表す。Bigeleisen によれば、同位体交換平衡$\mathrm{A} + \mathrm{B}^* \rightleftharpoons \mathrm{A}^* + \mathrm{B}$の平衡定数は、温度と分子振動数のみに依存する換算分配関数$f[\mathrm{A}^*/\mathrm{A}]$を用いて

$$\mathrm{EIE} = \frac{(\sigma_A^*/\sigma_A) f[\mathrm{A}^*/\mathrm{A}]}{(\sigma_B^*/\sigma_B) f[\mathrm{B}^*/\mathrm{B}]} \qquad (3)$$

と表現される。ここでσ_Aは対称数を表す。本研究では、対称数はすべて1とした。$f[\mathrm{A}^*/\mathrm{A}]$は

$$f[\mathrm{A}^*/\mathrm{A}] = \prod \frac{u_i^{\mathrm{A}^*}\left(1 - e^{u_i^{\mathrm{A}}}\right)}{u_i^{\mathrm{A}}\left(1 - e^{u_i^{\mathrm{A}^*}}\right)} e^{\frac{u_i^{\mathrm{A}} - u_i^{\mathrm{A}^*}}{2}}, \quad u_i^{\mathrm{A}} = \frac{h\nu_i^A}{kT} \qquad (4)$$

と表される。ここでν_iは分子振動数を表す。$u_i^{\mathrm{A}} \ll 1$のとき、$f[\mathrm{A}^*/\mathrm{A}]$は

$$f^{\mathrm{apprx}}[\mathrm{A}^*/\mathrm{A}] = 1 + \frac{1}{12}\sum_i \left(\frac{h\nu_i^A}{k_B T}\right)^2 \frac{\Delta\nu_i^A}{\nu_i^A}, \quad \Delta\nu_i^A = \nu_i^A - \nu_i^{A^*} \qquad (5)$$

と近似できる。ここで$\Delta\nu_i^A$は同位体シフトである。(5)式は EIE が同位体シフトの大きさに直接関係することを表している。

【結果】水分子 26 個からなる水クラスター$(H_2O)_{26}$を用いて、金属イオンの水和クラスター$M^{q+}(H_2O)_{26}$を作った。$(H_2O)_{26}$の構造ならびに、Be^{2+}を除く$M^{q+}(H_2O)_{26}$の構造は、すべて S_4 対称性の下で最適化された。金属イオンを包摂させるクリプタンドには[2.1.1]、[2.2.1]、[2.2.2]と[3.3.3]を用いた。図 1 に、気相反応モデルによるアルカリ金属イオンクリプテートの安定度定数の計算値($\ln K$)を、実験値($\log K_s$)と比較して示す。気相反応モデルは実験より大きな安定度定数を与えるが、その増減の傾向は実験とほぼ同様である。[2.1.1]は Li^+に、[2.2.1]は Na^+に、[2.2.2]は K^+に対して大きな安定度定数を与え、これらのクリプタンドに対しては、気相反応モデルは実験から得られたアルカリ金属イオン選択性を再現する。[3.3.3]の計算値は K^+-Cs^+に対して大きな安定度定数を与えるが、Na^+に対してはより大きな値を与える。Na^+に対する高い選択性の原因は不明である。

次に ^6Li と ^7Li、^{133}Cs と ^{137}Cs の同位体交換平衡の結果を示す。表1に、$[Li^+ \subset n.m.m]$と$Li^+(H_2O)_{26}$の振動自由度 n_{vib}、同位体シフトの合計 $\Sigma\Delta\nu_i$、$f[A^*/A]$、EIE を示す。これらの Li^+錯体の中で、$[Li^+ \subset 2.1.1]$が最大の $\Sigma\Delta\nu_i$ と$f[A^*/A]$を与えるので、その EIE は 1 を超えかつ最大となる。このことは、平衡状態では^7Li は[2.1.1]中に、^6Li は水和クラスター中に多く含まれることを示す。表 1 に、大きな同位体シフトを与える振動自由度の数 n_{vib}'と、これらが寄与する $\Sigma'\Delta\nu_i$、$f^{apprx}[A^*/A]$、EIE^{apprx} の値を示す。[2.1.1]では、全自由度 141 中で 3 自由度が同位体シフトの 80%を占め、交換平衡を支配していることがわかる。表 2 に Cs^+の結果を示した。

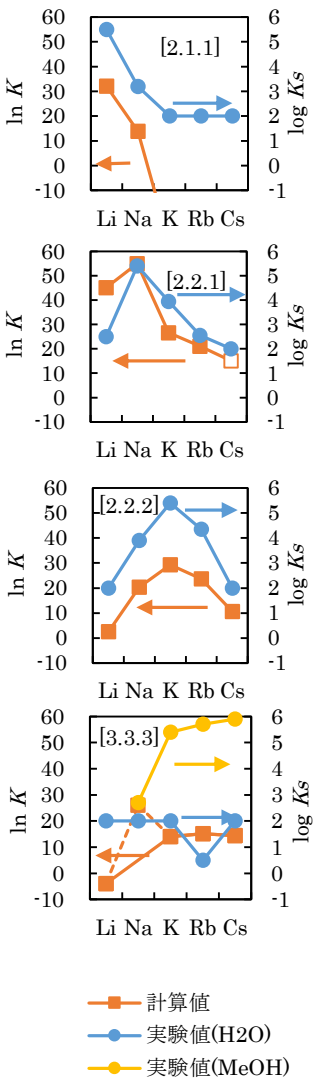

図 1. アルカリ金属イオンクリプテートの安定度定数の気相モデルによる計算値$\ln K$と実験値$\log K_s$

表 1. $[Li^+ \subset n.m.m]$と$Li^+(H_2O)_{26}$の振動自由度 n_{vib}、同位体シフト $\Sigma\Delta\nu_i$、換算分配関数$f[A^*/A]$、交換平衡定数 EIE. n'_{vib} は主要な自由度.

	n_{vib}	$\Sigma\Delta\nu_i/cm^{-1}$	$f[A^*/A]$	EIE	n'_{vib}	$\Sigma'\Delta\nu_i/cm^{-1}$	$f^{apprx}[A^*/A]$	EIE^{apprx}
[2.1.1]	141	97.8	1.0647	1.0011	3	78.3	1.0694	1.0020
[2.2.1]	162	87.2	1.0536	0.9906	6	81.3	1.0573	0.9906
[2.2.2]	183	77.1	1.0170	0.9562	6	66.5	1.0358	0.9705
[3.3.3]	246	79.3	1.0586	0.9953	36	77.9	1.0625	0.9955
$(H_2O)_{26}$	231	92.3	1.0636		11	78.3	1.0673	

表 2. $[Cs^+ \subset n.m.m]$と$Cs^+(H_2O)_{26}$の振動自由度 n_{vib}、同位体シフト $\Sigma\Delta\nu_i$、換算分配関数$f[A^*/A]$、交換平衡定数 EIE. n'_{vib} は主要な自由度.

	n_{vib}	$\Sigma\Delta\nu_i/cm^{-1}$	$f[A^*/A]$	EIE	n'_{vib}	$\Sigma'\Delta\nu_i/cm^{-1}$	$f^{apprx}[A^*/A]$	EIE^{apprx}
[2.1.1]	141	1.6	1.0002	1.0000	5	1.3	1.0002	1.0000
[2.2.1]	162	2.4	1.0003	1.0002	5	2.1	1.0003	1.0002
[2.2.2]	183	3.3	1.0005	1.0003	6	2.6	1.0005	1.0004
[3.3.3]	246	2.2	1.0002	1.0001	12	1.7	1.0002	1.0001
$(H_2O)_{26}$	231	2.0	1.0002		9	1.5	1.0002	