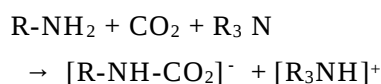


1Pa004 密度汎関数を用いたブチルアミンカルバメートにおける炭素同位体効果の解析

(東工大・原子炉) ○小野ゆり子, 藤井靖彦
(東工大・工学部) 川内進
(SUNY StonyBrook) 石田孝信

【概要】一級アミン及び二級アミンは二酸化炭素と可逆反応しカルバメートを生成する。カルバメートは取り扱いやすさ、安全性、効率の面から化学的炭素同位体濃縮の媒体として注目されているが、どのアミンを選択するかは重要な問題である。同位体分離に用いる反応形を選択するにあたり、一般にスペクトルデータより同位体分離係数の理論算定が可能であることが知られているが、算出に用いる正確な分光データを実験的に得ることは困難であることが多い。本研究では密度汎関数を用い4種のブチルアミンカルバメートに対し構造最適化及び振動数計算を行い、理論的分離係数を算出し、高い分離係数をもたらす分子の各種因子について考察を行った。

【計算対象】アミンは二酸化炭素と非常に親和性が高く、二酸化炭素の吸着分離に広く用いられている。二酸化炭素は1級アミンもしくは2級アミンと反応し、この反応で生じる物質はカルバミン酸塩(カルバメート)と呼ばれる。反応は次式で表される。



液層中の $[\text{R-NH-CO}_2]^-$ と気層中の CO_2 との間に炭素の同位体の交換反応が起こり、 ^{13}C はカルバメート中に濃縮されることがいくつかの実験と理論で証明されている。

【理論】換算分配関数比 (s/s') は、Bigeleisen-Mayer¹⁾によって導き出され、分子内振動から評価することが出来る。一般に次のように表される同位体交換反応を考える。



平衡定数 K は、分配関数 Q を用いて次に表される。

$$K = \frac{(Q_{\text{BX}} / Q_{\text{AX}})}{(Q_{\text{BX}'} / Q_{\text{AX}'})}$$

ここで全ての分子内振動と分子外振動とが調和振動であるとみなすと換算分配関数比は次の式で表され、 $b(u_i)/b(u_i')$ はBigeleisen-Ishidaの方法より次に定義される。また分離係数 α は次の式で定義される。(h : プランク定数, c : 光速, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ν_i : i 番目の基準振動の振動数, s : 分子構造の対称数, $u_i = h c \nu_i / k T$)

$$\frac{s}{s'} f = \prod_i \frac{u_i}{u_i'} \frac{\exp(-u_i/2) \{1 - \exp(-u_i')\}}{\exp(-u_i'/2) \{1 - \exp(-u_i)\}}$$

$$\ln b(u_i) = -\ln u + \frac{u}{2} + \ln(1 - e^{-u})$$

$$\ln \alpha = \ln \frac{s}{s'} f[\text{Carbamate}] - \ln \frac{s}{s'} f[\text{CO}_2]$$

【方法】 Gaussian98A11 を用いて Origin2000(SGI)上で計算を行った。計算手法、基底関数は B3LYP/6-311+G を用いた。 CO_2 及びカルバメートの構造最適化を行った後、分子振動数解析を行い、求められた全振動数を用いて換算分配関数比及び分離係数を算出した。算出される分離係数の絶対値ではなく、複数のカルバメートの炭素同位体効果の相対的な傾向のみに関心があるので Scale Factor による振動数の補正は行っていない。

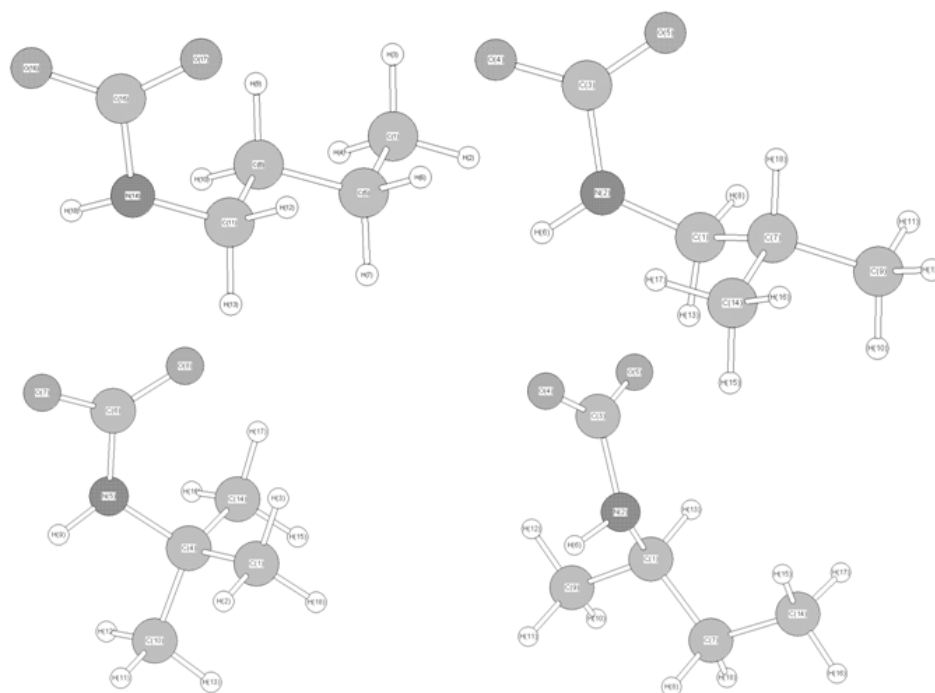
【結果】4種のC4アミンからなるカルバメートについて計算を行った。最適化後の構造を図

に示す。また得られた構造より計算された振動数より、換算分配関数比及び分配係数の計算を行ない実験値との比較ⁱⁱを行った。構造最適化はそれぞれの分子について考えられる全てのコンフォメーションについて行い、最もエネルギーの低い構造を採用した。他のコンフォメーションについても同様に振動数計算及び分配係数の計算を行ったが、最低エネルギーを持つ構造から得られた分配係数と大きな相違は確認されなかった。ブチルアミンカルバメートは分子内相互作用を及ぼす基を持たない為と考えられる。実験値との比較を表に示す計算対象とした分子の中では、炭化水素基の分岐が多くなる程、分配係数は小さくなる。炭化水素基の分岐がアミノ基より近い位置で起こると分配係数は小さくなる傾向を示した。また分離係数とカルバメートのCO₂基のMulliken電荷とは

相関関係があることが確認された。同位体分配係数測定には非常に精密な扱いが必要であるが、NMR測定等を用い、より簡便に分離係数の相対的な傾向の推定が可能であることが示唆された。

表 計算により得られたブチルアミンカルバメートにおける炭素同位体分配係数と実験値の比較

	Experimental (S ₁₃ ^{max})	Mulliken charge	Calculated (α)
tBA	1.5	+0.42	1.0128
sBA	1.57	+0.39	1.0130
iBA	1.96	+0.35	1.0132
nBA	1.78	+0.30	1.0133



図． B3LYP/6-311++(2df,2p)による最適化後の4種のブチルアミンカルバメートの構造。

左上より時計回りに n-butylamine-CO₂ , i-butylamine-CO₂ , s-butylamine-CO₂ , t-butylamine-CO₂ ,

ⁱ J. Bigeleisen, M. G. Mayer, . Chem. Phys. 15, 251 (1947)

ⁱⁱ J. P. Agrawal, Solvent carrier method for the separation of carbon-13 and oxygen-18 isotopes by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates in non-aqueous solutions, Ph. D. dissertation, Columbia University (1967)