

3P054 重元素を含むキレート化合物の電子状態の理論研究

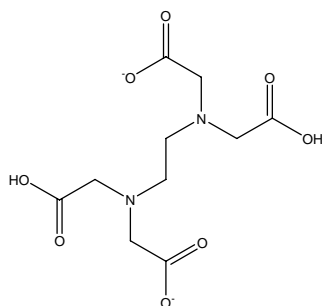
(九大院・総理工) ○安島英孝、三好永作

【はじめに】

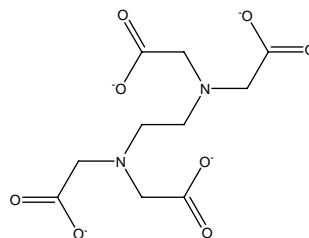
EDTA をはじめとするキレート剤は、その特定金属の選択性の為、工業・医療・農業などの分野で広く研究開発が進められている。EDTA をベースとして、目的物質をより効率的に捕獲できるように、配位部の構造を置き換えたり、骨格を長くするなどの工夫がなされてきた。従来は報告の多くはキレート剤と遷移金属元素との結合状態についてのものであり、ラジウム (Ra) のようなトランズラドンの重元素に関する報告は、実験・理論計算ともに、ほとんどなされていない。これは、その放射能のため、実験的に取り扱うのが難しく、また、理論的にも重元素ゆえに、計算対象となる電子数が多くなり、全電子計算をすると計算コストがかかり、やはり実行が難しかったからである。しかし、近年、理論的な面而言えば、計算機の性能の向上に加え、今回使用するECP法などの理論の発展により重元素を含んだ系を対象として計算できる環境が整いつつある。実験では危険を伴い測定が困難なことでも、理論計算なら安全に行うことができ、実験に対してよりの確な指針を提供できるようになると期待される。今回は前述のように、相対論的有効内殻ポテンシャル法 (ECP 法) を用いることで、全電子計算を行うことなく重元素を含んだ系を *ab initio* で計算する。同時に水分子や他イオンの共存下での挙動も吟味する予定である。

【計算方法】

計算コスト軽減の為、基底関数には cc-pVDZ から分極関数を除いたものを使用。プログラムは GAMESS を使用。RHF 計算で構造最適化を行った。計算対象としては EDTA の 4 つのカルボキシル基からそれぞれ 4 つのプロトンがとれた EDTA⁴⁻ (図 1) と 2 価カチオンのアルカリ土類金属元素 (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺) を組み合わせた系、および全体の電荷がニュートラルになるように、先の系の EDTA⁴⁻ にプロトンを 2 つ加えた (図 2) 系を計算した。

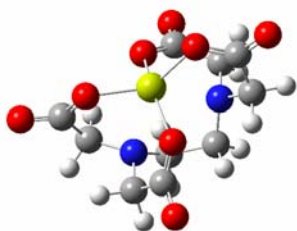


〈図 1〉EDTA⁴⁻

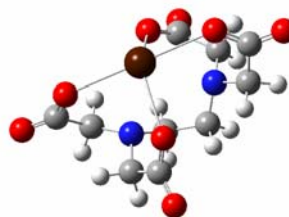


〈図 2〉EDTA²⁻

【計算結果および議論】



〈図 3〉 (Mg-EDTA)²⁻の構造



〈図 4〉 (Ra-EDTA)²⁻の構造

上の図 3 は EDTA⁴⁻と Mg²⁺の系を、図 4 では EDTA⁴⁻と Ra²⁺の系を構造最適化した結果である。この比較からも明らかなように、原子番号の小さな Mg イオンは EDTA に大きく内包されており、それに対して中心金属の原子半径が大きくなるにつれて金属元素が外側にせり出してくることがわかる。以下の表 1 には、EDTA⁴⁻と 2 価カチオンのアルカリ土類金属元素 (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺) を組み合わせた系の構造パラメータを示す。周期表の下側にいくにつれ、例外なく配位子-金属間の距離が大きくなっていることが確認できる。

〈表 1〉 アルカリ土類金属 EDTA キレート化合物の構造パラメーター

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺
r(M-O) (Å)	2.013	2.312 (2.41 ^a)	2.462	2.626 (2.70 ^b)	2.695
r(M-N) (Å)	2.402	2.608 (2.67 ^a)	2.762	2.945 (2.92 ^b)	3.020
d(NC2C2N)	61.4	65.5 (61.9 ^a)	67.7	70.0 (75.5 ^b)	70.4

但し、r(M-O)、r(M-N)はそれぞれ、金属-酸素間、金属-窒素間の距離 [Å]、d(NC2C2N)は二面角 [°] である。また、カッコ内の値は実験値である。

a) 2Ca²⁺/EDTA⁴⁻/ 7H₂O; see Ref. [1]

b) 2Ba²⁺/EDTA⁴⁻/2.5H₂O; see Ref. [2]

【共存イオンによる影響】

EDTA⁴⁻と 2 価カチオンのアルカリ土類金属元素 (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺) を組み合わせた系での結合エネルギーは明らかに過大評価している。これは真空中で EDTA が 4-のアニオンになっているという前提の描像が不適當であるためと考えられる。プロトンを 2 つ加えた系では先の過大評価が多少なりとも改善されることが確認されている。実際の溶液中には、溶媒和の効果も考慮に入れねばなるまい。それらの影響については、当日、報告する。

【参考文献】

[1] B. L. Barnett and V. A. Uchtman, *Inorg. Chem.* **18**, 2674 (1979).

[2] S. Meicheng, T. Zengren, G. L. Tongchang, S. Shiying, T. Yougi, *Scientia Sinica* **22**, 912 (1979).