

# 化学交換反応系における同位体効果

大阪大学大学院工学研究科  
環境・エネルギー工学専攻 教授

藤井 俊行

## 1 はじめに

大阪大学工学部原子力工学科及び同大学院工学研究科原子力工学専攻在学中に、化学交換法による同位体濃縮を研究した。溶媒抽出法、液膜輸送法、イオン交換クロマトグラフィーなどの配位子置換反応系における溶質元素の同位体比の変動に関する研究である。同位体の化学的な性質はわずかながら異なり、この違いによって生じる化学的效果は同位体効果（化学同位体効果）として知られている。化学交換法は、同位体効果を利用した同位体分離法のひとつであり、簡便かつ経済的な手法である。原子力学分野ではウラン以外にも、水素、リチウム、ホウ素、窒素、亜鉛、ジルコニウム、ガドリニウムなどの濃縮同位体が必要とされており、高効率で経済的な分離法の研究開発が継続して行われている。

同大学院博士後期課程修了後も継続して同位体効果の研究に関わってきた。本紙において、原子力学分野から発信した研究成果が他分野に与えた影響について報告する。

## 2 同位体効果

同位体効果は、分子内のある元素が質量の異なる同位体に置換することにより同位体分子種 (isotopologue) の分子内振動エネルギーに差が生じるために起こる。調和振動子近似した2原子分子のポテンシャルエネルギー曲線を図1に示す。ここで A' は軽い同位体、A は重い同位体、X は配位子である。配位子が Y に置換された場合、AX-A'Y 間の零点エネルギーの差と A'X-A'Y 間の零点エネルギーの差に違いがあれば同位体効果が発現する。X、Y の配位子置換反応は、



であり、この反応の見かけの（活量係数を含まない）平衡定数は、同位体分離係数 $\alpha$ と等価である。

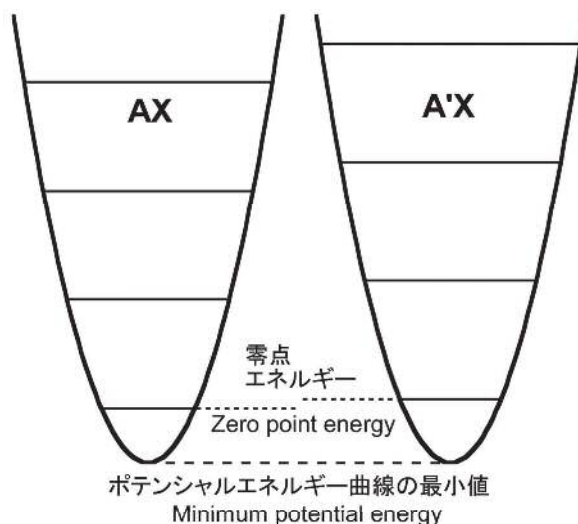


図1 2原子分子のポテンシャルエネルギー曲線

$$\alpha = \frac{([A]/[A'])_Y}{([A]/[A'])_X} \quad (2)$$

ここで下付文字 X は同位体分子種 A'X 及び AX を表す (Y も同様である)。実験により同位体分離係数を求める場合は、異なる化学種を分離し、質量分析計を用いてそれぞれの化学種中における元素 A の同位体比  $[A]/[A']$  を測定すれば良い。

同位体濃縮係数  $\epsilon$  は  $\epsilon = \alpha - 1$  として定義される (他分野では同位体分別係数として取り扱われることがある)。化学交換系における  $\alpha$  は 1 に近い値であるから、 $\epsilon$  は正または負の非常に小さな値となる。 $\epsilon$  の大きさは、千分率‰を用いて議論されることが多く、正確な議論を行うためには、高い精度と確度をもった同位体比分析技術により得られたデータが不可欠である。

同位体効果の基礎理論は 1947 年に Urey<sup>1)</sup> 及び Bigeleisen と Mayer<sup>2)</sup> によって論文発表された。要約すると以下の3点が重要となる。 $\epsilon$  は、

- ・ 同位体の質量数差に比例し質量の2乗にほぼ逆比例する。
- ・ 温度の2乗に逆比例する。

・化学種間の振動数の差が大きいほど大きい。  
従って、 $\epsilon$ を質量数順にプロットすると、直線で結ばれる。また、 $\epsilon$ は元素番号が重くなるに従い非常に小さな値となる。化学交換法によりリチウム等の軽元素の同位体濃縮は可能であるが、中あるいは重元素について有意な  $\epsilon$ を期待することはできない。

しかしながら、この理論に従わない同位体効果が 1989年に発見される。<sup>3)</sup> 予測よりも大きな同位体効果が重元素のウランに発現し、 $\epsilon$ は  $^{234}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}$  及び  $^{238}\text{U}$  の質量に比例するが、 $^{235}\text{U}$  のそれは比例関係から逸脱していた。この効果は奇数質量数同位体と偶数質量数同位体の濃縮挙動の違いとして議論されるが、原因を特定するには至らなかった。1995年、西澤ら<sup>4)</sup>は、同位体ごとの  $\epsilon$ の大小関係と原子核の大きさの大小関係が似ていることから、軌道電子と原子核との相互作用が同位体効果に現れている可能性を指摘した。

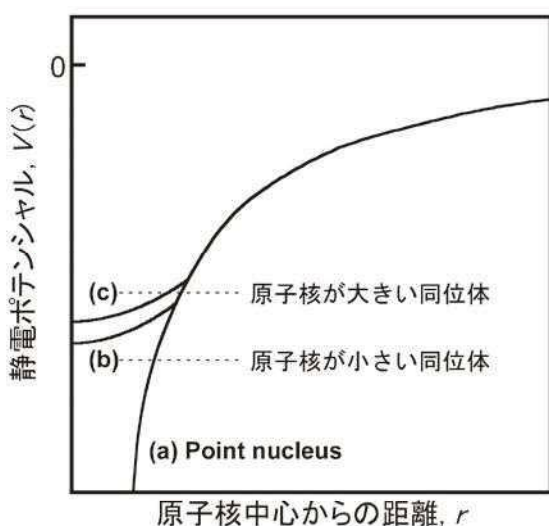


図2 原子核の静電ポテンシャル

図2に原子核の静電ポテンシャルを示す。同位体は原子核を構成する中性子の数が異なるため、質量だけではなく原子核の体積も異なっている。すなわち、同じ核電荷を持つ同位体間では、原子核内部の電荷分布が異なり、原子核が形成する静電ポテンシャルも異なる。従って、同位体分子種間の電子状態は異なり、そのエネルギー差は同位体効果の原因のひとつとなる。図1のポテンシャルエネルギー曲線においては、曲線の最小値が同位体分子種間では異なることを意味する。

原子核は球形以外にもさまざまな形をとるため、原子核の体積の指標として用いられる平均二乗半径  $\langle r^2 \rangle$  は、核の「大きさ」と「形」の情報を内包する。同位体の  $\langle r^2 \rangle$  は質量数順に比例して増加しない。核子の偶奇性の問題から、同位体の  $\langle r^2 \rangle$  を中性子数でプロ

ットするとジグザグ線状の変化 (odd-even staggering 効果)<sup>5)</sup>を示す。また中性子数が魔法数となる場合には、原子核の変形が最小になる傾向がある。1996年、先述の  $^{235}\text{U}$  に発現した効果は、原子核の大きさや形の効果であると結論づけられた。<sup>6,7)</sup> 原子核の大きさや形の効果が電子状態に表れる現象は、分光学の分野では、フィールドシフト (field shift) として知られている。<sup>5)</sup> 原子スペクトル線 (もしくは分子スペクトル線) の振動数が同位体 (もしくは同位体分子種) によってずれるアイソトープシフトの原因のひとつであり、重い元素で顕著となる。アイソトープシフトは軌道電子に起こる現象であるから、化学交換反応における同位体効果と相関があつて当然である。同位体効果における核の大きさと形の効果は nuclear field shift 効果と名付けられる。<sup>6)</sup>

### 3 NFS (nuclear field shift) 効果

同位体効果の基礎理論は Bigeleisen 本人によって NFS 効果を加えることにより更新された。<sup>6)</sup> 次式となる。

$$\epsilon = \frac{hc}{kT} \nu_{fs} a + \frac{1}{24} \left( \frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \frac{\delta m}{mm'} b \quad (3)$$

ここで  $\nu_{fs}$  はフィールドシフト (波数) であり、 $\delta \langle r^2 \rangle$  (同位体間の  $\langle r^2 \rangle$  の差) の関数である。 $m'$  は軽い同位体の質量、 $m$  は重い同位体の質量、 $\delta m$  は同位体間の質量の差  $m - m'$  である。 $a$  及び  $b$  はそれぞれフィールドシフトと質量が  $\epsilon$  に与える寄与の重みで、スケーリングファクターと呼ばれている。その他は一般的な物理化学記号である。第1項が NFS 効果の項、第2項が従来の質量依存の同位体効果 (以降、質量効果という) の項である。その他、いくつかの補正項が挙げられているが、質量に関わらない同位体効果の原因は NFS 効果であるとして、ウランの同位体効果には、質量効果の3倍の大きさの NFS 効果が寄与していると発表された。

スケーリングファクターを実験から決定するには、一定温度条件下で二相に分配する化学平衡の実験を行い、分配した目的元素の同位体比を分析し、得られた  $\epsilon$  について式 (3) を用いて回帰分析すればよい。この方法は、 $a$ 、 $b$ 、2つの変数を求めるため、3つ以上の同位体 (2つ以上の同位体対) を有する元素にしか適用できない。また、 $\langle r^2 \rangle$  と質量の相関が比例関係に近いほど、解析結果の信頼性は下がる。 $\delta \langle r^2 \rangle$  と  $\delta m / mm'$  の相関が比例関係であるときは解析できない。

図3にルテニウムの核の平均二乗半径<sup>8)</sup>を示す。上述の odd-even staggering 効果が確認できる。同位体

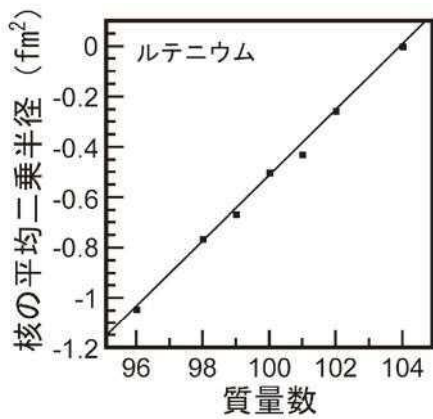


図3 ルテニウムの核の平均二乗半径

濃縮実験を行った場合、図3の特徴を有する NFS 効果と質量効果が加減した効果が現れる。NFS 効果の実験的証明には、高精度の同位体比分析技術を必要とすることが分かるであろう。筆者は、NFS 効果の実験的証明を行うため、リヨン高等師範学校の地球化学の研究室に研究留学した。世界で最も精度と確度の高い同位体分析技術を有する研究室のひとつである。ルテニウムについて、水溶液と有機溶媒の二相にルテニウムを分配し、両相から回収したルテニウムの同位体比分析を行い、 $\epsilon$ を評価した。<sup>9)</sup> 結果のひとつを図4に示す。なお、解析は高精度で分析することができる存在比の高い同位体（質量数 99~104）に限定した。分析誤差はプロットのサイズよりも小さい。NFS 効果の存在は明かであり、ルテニウムはウランよりも軽い元素であるが、質量効果の数割の大きさで NFS 効果が寄与していることが明らかになった。

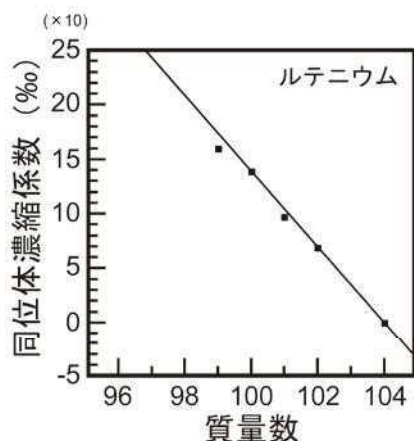


図4 二相分配系でのルテニウムの同位体効果

NFS 効果の存在は、地球化学の分野にとっても興味深いものとなった。隕石等の試料中に含まれる元素の同位体比は、(地球上の) 標準物質のそれと比較される。この場合、同位体比の偏位を詳細に評価するために、ひとつの同位体対について標準化が行われる。図5にマ

ーチソン隕石に見られるルテニウムの同位体異常の報告値を示す。質量数 99 と 101 の同位体対で標準化されている。プロットが有意な値を示さない場合、標準物質と同じ特徴を有することとなり、有意な値を示す場合には、起源に試料特有の特徴があることとなり、元素合成や試料生成の過程が議論される。同位体対に関する標準化は概して質量に比例した効果の除去を意味する。従って、同位体効果が質量効果のみだとされていた従来は、化学交換反応が同位体異常を作ることはありえないとされてきた。図5において、質量数 100、102、104 の同位体には分析誤差を超える同位体異常が見られ、この原因は不明であった。しかしながら、NFS 効果の存在が明らかとなったことにより、化学反応が引き起こす同位体効果は標準化を行っても除去されないこととなる。図5において、同位体異常の特徴が、NFS 効果の特徴に似ていることが分かる。すなわち、試料が形成される化学反応過程において NFS 効果が起これば、この同位体異常は異常ではないと説明できる。<sup>9)</sup>

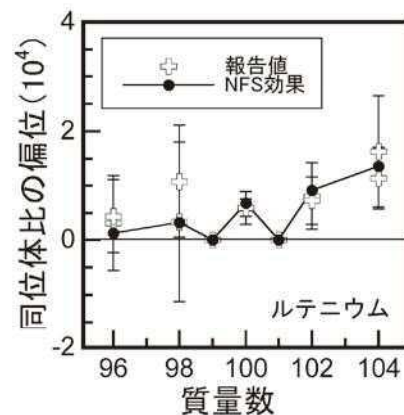


図5 マーチソン隕石中のルテニウムの同位体異常

最新の研究論文において、年代決定法に用いる試料の化学精製分離過程において NFS 効果が起こっており、この効果が年代決定法におけるバイアスのひとつとなっていることが報告された。<sup>10)</sup> すなわち NFS 効果の寄与分を減じた上で年代決定法を行わなければ、その結果の解釈は信頼性を失うこととなる。

現在、NFS 効果は、原子力学はもちろん、地球化学、環境化学、生物学等、様々な分野において、質量にかかわらず同位体効果として広く認知されるに至っている。

2007 年以降、第一原理に基づく NFS 効果の理論化学的な考察が行われている。<sup>11,12)</sup> 相対論的な Dirac 法を基盤として、有限核モデルを導入した原子理論や分子理論を用いることで化学交換平衡系の NFS 効果の実験値を再現することが可能となってきている。



## 4 質量効果の計算評価

化学交換反応における同位体効果は NFS 効果と従来の質量効果との和として発現する。NFS 効果は重い元素でより顕著に発現する。周期表前半の元素の同位体効果においては、質量効果の寄与が大きいため、化学反応に参与する同位体分子種の分子内振動を正確に評価することができれば、質量効果の大きさ、すなわち同位体効果の大きさを見積もることができるはずである。

量子計算化学の分野の発展と共に、質量効果の見積もりの正確さは増し、計算プログラムが汎用化されることで、実験化学者が自身の立体化学、配位化学に関する知識を導入しながら理論化学的な考察を行うことが可能となってきた。反応に参与する化学種の最適な構造を計算し、分光分析によって得られた分子構造パラメータ、実験化学的に得られた熱力学パラメータとの整合性を確認する。それらが整合する計算法、基底関数、モデル、を調査し、最適な組み合わせを見出し、同位体分子種の分子内振動を計算する。同位体置換反応によるエントロピー変化、すなわち分子構造の変化、は議論しない。分子内の目的とする元素の質量を変化させながら、分子内振動を計算する。

ある同位体分子の質量効果の大きさは換算分配関数比の自然対数、 $\ln(s/s')$ 、 $f$  (もしくは  $\ln \beta$ ) で表現される。<sup>2)</sup>  $\ln \beta$  は同位体分子種のすべての振動モードについての分子内振動エネルギーの関数であり、量子化学計算によって得られた分子内振動エネルギー値を関数に入力すれば求まる。質量効果の大小は化学交換反応に関係する分子の、 $\ln \beta$  の大小で議論される。ある化学条件下、系内に存在する分子種の同位体比が出発原料のそれからどれだけずれているかは、 $\ln \beta$  と分子のモル分率を用いて、同位体のマスバランスが系内で保たれているように解析すれば算出できる。すなわち、化学種の錯生成定数を導入し、質量効果の大きさを、酸性度 (pH) や電位 (Eh) 等の関数として表現することができるわけである。以下に、鉄、ニッケル、銅及び亜鉛についての研究例を示す。<sup>13-15)</sup>

海水を模擬した水和無機錯体間の同位体交換系では、重い同位体が硫酸錯体、炭酸錯体、及び加水分解種に濃縮しやすい。pH の増加と共に、炭酸錯体に重い同位体が濃縮される傾向がある。硫化物が生成する還元条件になると、硫化物が軽い同位体を濃縮する効果が強く、他の化学種との間に大きな同位体分別が起こる可能性がある。これらの結果は海洋化学研究の実測値と整合する。

植物の代謝を模擬した系として、リン酸錯体、リンゴ酸錯体、クエン酸錯体、等の質量効果を評価した。クエン酸錯体やリンゴ酸錯体は、リン酸錯体よりも軽い同位体を濃縮する傾向があり、このことは、根から、茎、葉に向かって、軽い同位体が濃縮するという実測報告を裏付ける結果となった。

銅について、Cu(I) 及び Cu(II) の水和イオン、Cu(II) のアスコルビン酸錯体及びシュウ酸錯体間の質量効果を評価した。ビタミン C が分解し、シュウ酸になり、腎結石となる反応経路は銅の重い同位体を濃縮する。このことは、哺乳類の腎臓中の銅の同位体組成が天然のそれよりも重いという分析事実に整合する。また、ワールブルク効果による乳酸の代謝系の質量効果の評価結果は、血清に銅の軽い同位体が、腫瘍細胞に重い同位体が濃縮しているという分析事実を支持するものであり、生体内に分布している銅の同位体比を精密に測定することにより癌のバイオマーカーになる可能性を示唆している。

## 5 おわりに

質量に関わらない同位体効果である NFS 効果は、中・重元素で観測され同位体異常とみなされてきた効果の原因となっている可能性がある。この事実は現在世界に広く知られており、NFS 効果の寄与を無視すると議論の信頼性を失いかねない。質量効果は、軽・中元素において支配的であり、量子化学計算により見積もられた効果の大きさは正確さを増してきている。自然界における同位体分別、生体内における同位体濃縮等の発現メカニズムを理解する際、理論化学的に導出された換算分配関数比は大切なヒントを与える。

大阪大学において同位体濃縮の工学研究として学び始めた同位体効果について、多様な分野の研究者との協力研究を経てその原理を追求した結果、他分野の多くの研究者からも興味を惹くことができるようになった。

最後に、同位体効果の魅力を余すところなく教えてくださった西澤嘉寿成先生、地球化学分野への研究留学を支えてくださった平田岳史先生、Francis Albarède 先生、及び投稿の機会を与えてくださった福田武司先生に感謝いたします。

## References

- 1) H. C. Urey, "The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances", J. Chem. Soc., pp. 562-581 (1947).

- 2) J. Bigeleisen, M. G. Mayer, "Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions", *J. Chem. Phys.*, 15, pp. 261-267 (1947).
- 3) Y. Fujii, M. Nomura, M. Okamoto, H. Onitsuka, F. Kawakami, K. Takeda, "An Anomalous Isotope Effect of  $^{235}\text{U}$  in U(IV)-U(VI) Chemical Exchange", *Z. Naturforsch.*, 44a, pp. 395-398 (1989).
- 4) K. Nishizawa, T. Satoyama, T. Miki, T. Yamamoto, M. Hosoe, "Strontium Isotope Effect in Liquid-Liquid Extraction of Strontium Chloride Using a Crown Ether", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, pp. 1230-1235 (1995).
- 5) W. H. King, *Isotope Shifts in Atomic Spectra*, Plenum Press (1984).
- 6) J. Bigeleisen, "Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Elements", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, pp. 3676-3680 (1996).
- 7) M. Nomura, N. Higuchi, Y. Fujii, "Mass Dependence of Uranium Isotope Effects in the U(IV)-U(VI) Exchange Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, pp. 9127-9130 (1996).
- 8) G. Fricke, K. Heilig, *Nuclear Charge Radii (Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology-New Series)*, Springer (2004).
- 9) T. Fujii, F. Moynier, P. Telouk, F. Albarède, "Mass-independent Isotope Fractionation of Molybdenum and Ruthenium and the Origin of Isotopic Anomalies in Murchison. *Astrophys. J.*, 647, pp. 1506-1516 (2006).
- 10) D. L. Cook, Maria Schönbachler, "High-precision Measurement of W Isotopes in Fe-Ni Alloy and the Effects from the Nuclear Field Shift", *J. Anal. At. Spectrom.*, 31, pp. 1400-1405 (2016).
- 11) E. A. Schauble, "Role of Nuclear Volume in Driving Equilibrium Stable Isotope Fractionation of Mercury, Thallium, and Other Very Heavy Elements", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, pp. 2170-2189 (2007).
- 12) M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, "An Ab Initio Study Based on a Finite Nucleus Model for Isotope Fractionation in the U(III)-U(IV) Exchange Reaction System", *J. Chem. Phys.*, 128, 144309 (2008).
- 13) T. Fujii, F. Moynier, M. Abe, K. Nemoto, F. Albarède, "Copper Isotope Fractionation between Aqueous Compounds Relevant to Low Temperature Geochemistry and Biology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 110, pp. 29-44 (2013).
- 14) T. Fujii, F. Moynier, J. Blichert-Toft, F. Albarède, "Density Functional Theory Estimation of Isotope Fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among Species Relevant to Geochemical and Biological Environments", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 140, pp. 553-576 (2014).
- 15) P. Telouk, A. Puisieux, T. Fujii, V. Balter, V. P. Bondanese, A. Morel, G. Clapisson, A. Lambouxa, F. Albarède, "Copper Isotope Effect in Serum of Cancer Patients. A pilot study", *Metallomics*, 7, pp. 299-308 (2015).

(原子力 平成7年卒 9年前期 11年後期)