

ATR FT-IR および EXAFS 分光法による MO₄⁻-MIDOA 錯体 (M=Tc, Re) の構造研究

(原子力機構¹, HZDR²) ○佐伯盛久¹, 佐々木祐二¹, Dipanjan Banerjee²,
Andreas C. Scheinost², Harald Foerstendorf²

【序】近年、2,2'-(methylimino)bis(N,N-dioctyl-acetamide) (MIDOA; 図 1) と呼ばれる有機抽出剤が開発され、この抽出剤により酸化物負イオン MO₄⁻ (M=Tc, Re) を効率的に水相から有機相へ抽出できることが明らかにされた[1]。MIDOA は有機相中において MO₄⁻ と 1:1 錯体を形成することが確認されており、この事実に加え、i. 抽出過程において MO₄⁻ の酸化状態は変化しない、ii. 電気的中性を保つために有機相では MIDOA はプロトン付加体 (図 1 参照) になり MO₄⁻⋯H⁺MIDOA という構造をもつ錯体が形成される、という 2 つの仮定を置くと、抽出平衡式は以下のように記述することができる。

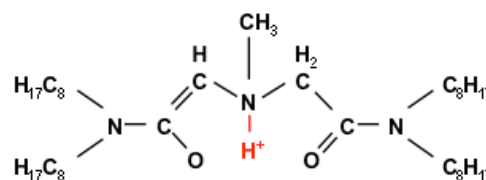
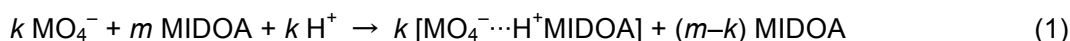


図 1 MIDOA およびそのプロトン付加体 H⁺MIDOA の構造式



本研究ではこの抽出平衡式の妥当性を実証するため、広域 X 線微細構造 (EXAFS) 分光法により抽出前後での MO₄⁻ の酸化状態を調べ、フーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光法により MO₄⁻-MIDOA 錯体の赤外スペクトルを測定した。そして、密度汎関数 (DFT) 法により MO₄⁻⋯H⁺MIDOA の安定構造および振動スペクトルを計算し、測定結果と比較することにより錯体構造を決定したので報告する。なお Tc と Re では類似した結果が得られたので、ここでは Tc のデータのみを説明する。

【実験】200 mM HCl に KMO₄ を溶かした水溶液と 100 mM MIDOA の有機溶液 (ドデカン n-C₁₂H₂₆ または四塩化炭素 CCl₄) で 2 相系を形成し、2 時間震蕩することにより全ての MO₄⁻ を水相から有機相に抽出した。その後、混合試料を 10 分間遠心分離して有機相と水相を完全に分離し、有機相だけを取り出すことにより、MO₄⁻-MIDOA 錯体の有機溶液試料を準備した。EXAFS は Rossendorf Beamline ROBL (フランス、グルノーブル) において測定した。Tc では 21.05 keV にある K 吸収端を、Re では 10.53 keV にある LIII 吸収端を利用して EXAFS 振動を測定し、同時に Mo の K 吸収端 (20.004 keV) を測定することによりエネルギーキャリブレーションを行った。赤外スペクトルは MCT 検出器を備えた FT-IR 分光器に溶液測定用の ATR 結晶デバイスを取り付けて、800–3800 cm⁻¹ の波数領域で測定した。なお、1800–2800 cm⁻¹ では ZnSe を、それ以外の領域ではダイヤモンド結晶を ATR デバイスとして使用した。

【結果と考察】抽出前の TcO₄⁻ イオン (水相中) および抽出後の TcO₄⁻-MIDOA 錯体 (有機相中; n-C₁₂H₂₆ を使用) の EXAFS 振動を解析して得られた Tc 近傍に位置する O 原子の配位数、結合距離および Debye-Waller factor 因子を表 1 に示す。なお、EXAFS では Tc-O 結合に帰属できる成分のみが支配的に観測され、それよりも長距離の結合に関しては情報が得られなかった。表 1 より、

表 1 Tc 周りの O 原子の配位数 (CN)、結合距離 (R) および Debye-Waller factor 因子 (σ²)

	CN	R	σ ² [Å ²]
TcO ₄ ⁻ イオン	4.0	1.72	0.0014
TcO ₄ ⁻ -MIDOA錯体	3.8	1.73	0.0013

抽出前後において Tc-O 結合の配位数は 4 のまま誤差範囲内 (± 0.5) で変化せず、水相の TcO_4^- がその酸化数を保った状態で有機相へ抽出されていること (仮定 i) が確認できた。

TcO_4^- -MIDOA 錯体 (有機相中 ; CCl_4 を使用) の赤外スペクトルを、錯形成前の MIDOA のスペクトルと共に、図 2 に示す。錯形成前の MIDOA では 1650 cm^{-1} および $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 付近に MIDOA の C-O 伸縮振動および C-H 伸縮振動が観測されており、さらに 1500 cm^{-1} よりも低波数領域に H-C-O など変角振動が観測されている。これらの振動バンドに加え、 TcO_4^- -MIDOA 錯体では 900 cm^{-1} に TcO_4^- の TcO 伸縮振動に由来するバンドが、また 3300 cm^{-1} 付近に幅広いバンドが新たに現れている。この 3300 cm^{-1} 付近のバンドはその振動数から N-H⁺ 振動バンドに帰属することができ、 TcO_4^- -MIDOA 錯体が $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$ という構造を持つこと (仮定 ii) を支持する結果が得られた。

B3LYP/cc-pVDZ レベルの DFT 計算により得られた $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$ の安定構造のうち、1 番目および 2 番目に安定な異性体を図 3 に示す。いずれの異性体でも H⁺ が MIDOA の中心 N 原子に付加することにより H⁺MIDOA が形成され、H⁺MIDOA と TcO_4^- は異性体 A では複数の C-H \cdots O 水相結合により、異性体 B では N-H⁺ \cdots O 水相結合により相互作用している。異性体 A および B についてシミュレーションした振動スペクトルを測定結果と比較してみると (図 2)、N-H⁺ 伸縮振動が異性体 A では 3100 cm^{-1} 付近に計算されるのに対し、異性体 B では 2600 cm^{-1} 付近に計算され、異性体 A の方が実験結果をよりよく再現していることがわかった。よって $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$ 錯体は異性体 A のように、複数の C-H \cdots O 水相結合により安定化されていると結論した。異性体 A における H⁺ の役割については当日説明する。

【参考文献】 [1] Sasaki, Y. et al., Chemistry Letter Vol. 36, 2007, p1394-p1395.

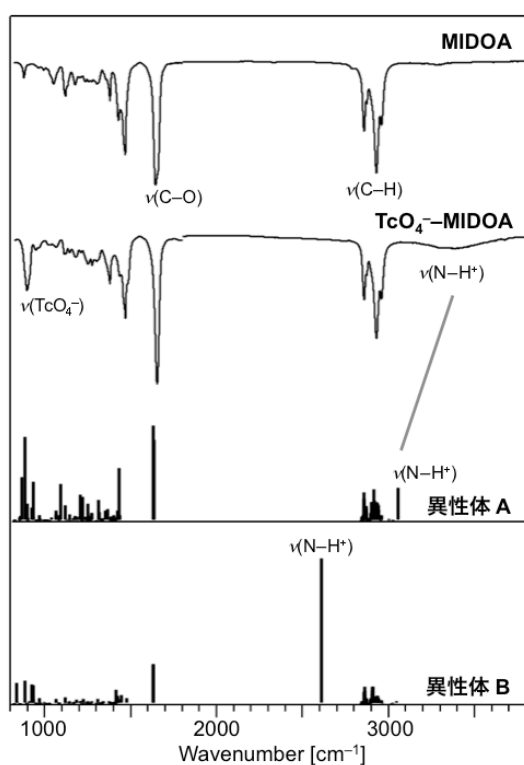


図 2 CCl_4 中での MIDOA, TcO_4^- -MIDOA 錯体の赤外スペクトルおよびシミュレーションした異性体 A, B の振動スペクトル

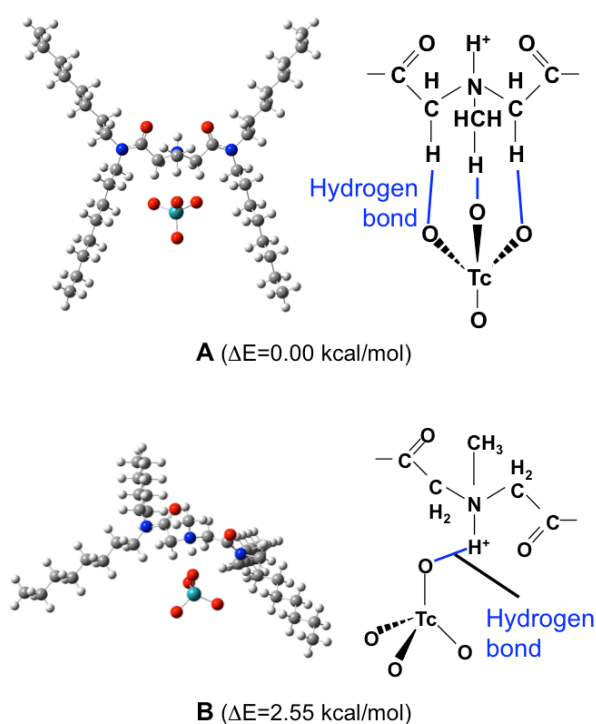


図 3 B3LYP/cc-pVDZ レベルで得られた $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$ 錯体の安定構造。中心部を構造式で示す。