

金薄膜に化学吸着したランタノイドジグリコールアミド錯イオンのSEIRA分光

¹広島大院理, ²原子力研究開発機構

本田匠¹, 加治屋大介¹, 金子政志², 齋藤健一¹, 灰野岳晴¹, 江幡孝之¹, ○井口佳哉¹

SEIRA Spectroscopy of Lanthanide-Diglycolamide Complexes on Gold Surface

Takumi Honda¹, Daisuke Kajiya¹, Masashi Kaneko², Ken-ichi Saitow¹, Takeharu Haino¹, Takayuki Ebata¹, and ○Yoshiya Inokuchi¹

¹ Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

² Japan Atomic Energy Agency, Japan

【Abstract】 We synthesize a thiol derivative of diglycolamide (DGA), and it is chemisorped on gold surface, which is prepared by vacuum deposition on a Si prism for the ATR IR measurement. We put a solution of lanthanide salts on the surface to form lanthanide-DGA complexes ($\text{Ln}^{3+}(\text{DGA})_3$) and measure SEIRA spectra by an FT-IR spectrometer. We assign the SEIRA spectra with the aid of quantum chemical calculations.

【序】 原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物（水溶液）には、長寿命で放射性毒性の高いマイナーアクチノイド（MAn）に加えて、ランタノイド（Ln）が含まれている。この高レベル放射性廃棄物を地層処分する際、MAnとLnを分離し、MAnをより短寿命で低毒性の核種へと変換する必要がある。この分離には主に溶媒抽出法が用いられているが、MAnとLnはその化学的性質が似ているために、これらを選択的に分離することは容易ではない。これまでの研究によると、MAnやLnが有機配位子と錯体を形成する場合、そのf電子が関与した共有結合が有機配位子との間で形成されていること、またその共有結合性の有無が選択的分離に関与していることが理論的に示唆されている[1]。我々の研究の最終目的は、イオンと配位子の間で形成される結合を実験的にとらえ、選択的分離の起源を分子科学的に明らかにすることである[2, 3]。本研究では、分離の現場で使用されているジグリコールアミド（DGA）と Ln^{3+} イオンの錯イオン形成の検出とその赤外スペクトルの観測をSEIRA分光法で行うことを試みた。

【方法 (実験・理論)】 最初に、金薄膜に化学吸着させるDGA配位子（2-[(diethylcarbamoyl)methoxy]-N-methyl-N-(6-sulfanylhexyl)acetamide）を有機合成により得た。ATR測定で使用するSiプリズム上に金薄膜（~7 nm）を真空蒸着し、その上にDGA配位子のDMSO溶液を添加して、配位子を金薄膜に化学吸着させた（模式図を図1に示す）。表面を洗浄の後、 Ln^{3+} イオンを含む水溶液を添加して $\text{Ln}^{3+}(\text{DGA})_3$ 錯イオンを生成させた。この錯イオンの赤外スペクトルをSEIRA分光により得た。赤外スペクトルは、 Ln^{3+} イオンの有無による赤外スペクトルの変化（差スペクトル）として得た。また、錯イオンおよびDGA配位子の安定構造と理論赤外スペクトルをOrca, Gaussian 09を用いて計算した。なお、

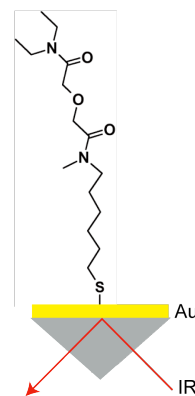


Fig. 1. DGA on Au surface.

量子化学計算は DGA の窒素末端部分をテトラメチル化した 2-[(dimethylcarbamoyl)methoxy]-N,N-dimethylacetamide について行った。

【結果・考察】図 2 に得られた SEIRA 差スペクトルを示す。上向きが錯イオンの、下向きが配位子の吸収に対応する。いずれの Ln^{3+} イオンにおいても、 1630 cm^{-1} 付近に明瞭な微分形の信号が観測され、これは金薄膜上で Ln^{3+} と DGA 配位子の間で錯イオンを形成していることを表している。 $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ の信号は、DGA 配位子の C=O 伸縮振動 (アミド I) と帰属される。上向きの信号が低波数側に観測されていることから、 Ln^{3+} との錯イオン形成により C=O 伸縮振動は低波数側にシフトすることがわかる。この SEIRA 差スペクトルからは錯イオンの stoichiometry は不明であるが、以前の研究から $\text{Ln}^{3+}:\text{DGA} = 1:3$ の錯イオンを形成していることが示唆されている[4]。図 3 に量子化学計算により得られた $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$ 錯イオンの構造を示す。DGA のカルボニルとエーテルの酸素が Eu^{3+} に配位している。この $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$ 錯イオンと DGA 配位子の理論赤外スペクトルにより得られた赤外差スペクトルを、実験で得られた SEIRA 差スペクトルと共に図 4 に示した。SEIRA 差スペクトルで得られた 1630 cm^{-1} 付近の微分形の信号を、計算のスペクトルはよく再現しており、量子化学計算結果は妥当であると考えられる。現在、 1600 cm^{-1} より低波数に出現している微弱な信号についても量子化学計算の結果を用いた解析を進めており、この解析によって Ln^{3+} イオンと DGA の間の分子間結合に関する情報を得る予定である。

【参考文献】

- [1] M. Kaneko *et al.* *Inorg. Chem.* **54**, 7103 (2015).
- [2] Y. Inokuchi *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **592**, 90 (2014).
- [3] Y. Inokuchi *et al.* *New J. Chem.* **39**, 8673 (2015).
- [4] K. Shimojo *et al.* *Anal. Sci.* **30**, 263 (2014).

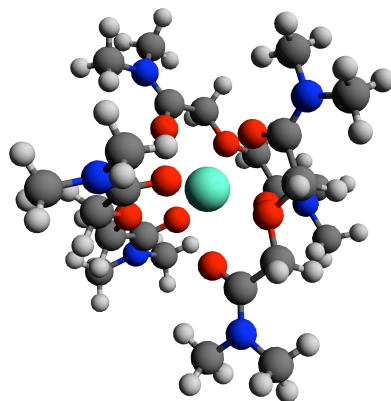


Fig. 3. $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$ complex.

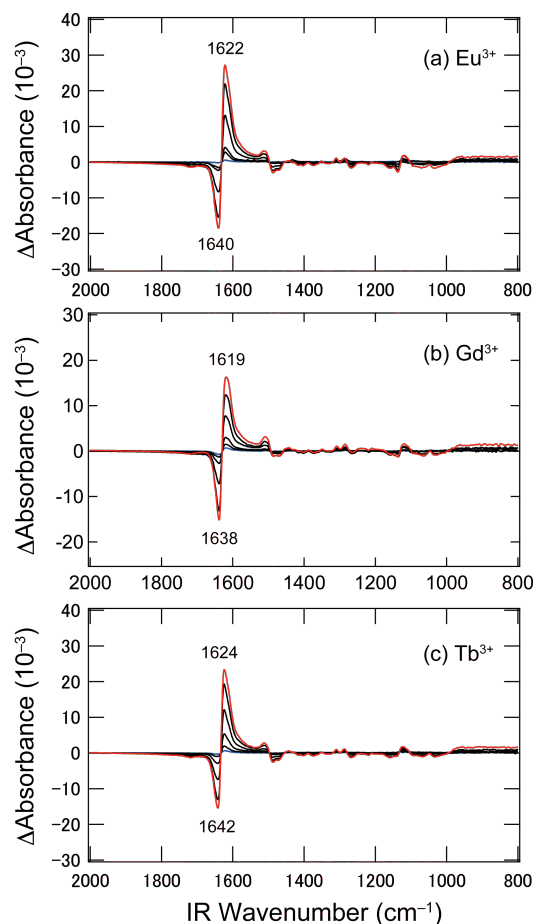


Fig. 2. SEIRA spectra of the complexes.

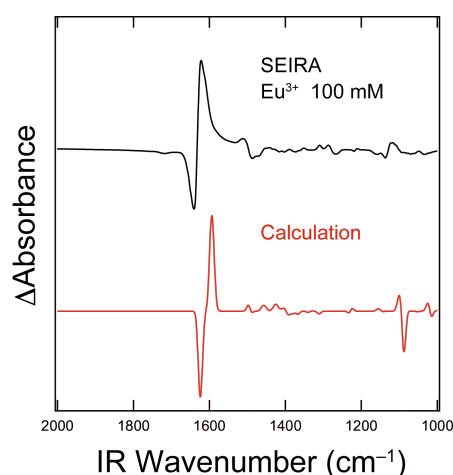


Fig. 4. Comparison of the SEIRA spectrum with the calculated spectrum of $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$.