

溶液の XAFS

渡辺 巖 (大阪大学大学院理学研究科*)

1. 序

水溶液中に溶解している金属イオンの幾何学構造を直接的に知る手段はほとんどない。X線回折あるいは中性子回折が時に用いられるがそのために必要な濃度は数 mol dm⁻³ にもなり、我々の知りたい試料の濃度とはかけ離れていることが多い。しかし、XAFS 法ならば対象元素種にもよるが数ミリ mol dm⁻³ より大きな濃度の試料について構造解析が可能である。

2. 対象とする化学種

最も多いのは、溶液中の遷移金属錯体の構造を知ろうと言うものである。この例には、水分子のみが配位している水和錯体、種々の有機溶媒に溶解している金属イオン、溶液中で多量体を形成するもの、複数の配位座を持つ有機化合物(キレート)と錯体を形成したもの、生化学的に重要な働きを行う含金属酵素、酸化還元に伴う錯体の構造変化、など無機化合物から生体関連物質まで多くの分野で応用例¹⁾がある。溶液中におけるこれらの化学種の構造を知らずに溶液化学反応を正しく理解できないことは自明であり、XAFS はこの分野にとって強力な研究手段となっている。また液体試料を用いるならば、二つの流路から流した反応剤を急速に混合することで反応開始から任意の時間経過後の試料を得ることができる。この方法で化学反応の中間体の構造を決定することも試みられている²⁾。

高温高压の超臨界溶媒は通常の溶媒とは全く異なった化学反応の場となることが知られている。この様な溶媒中の化学種の溶媒和構造は通常のものとは異なっていることに興味を持たれている³⁾。

3. 溶液試料の持つ特徴

研究対象が溶液試料ではない分野の方に知っていただきたいこととして、溶液試料が XAFS 研究にもたらす利点をあげよう。

a. XAFS 測定にとって理想的な試料を得やすいこと:

XAFS 測定には透過法、蛍光法、電子収量法、などいくつかの手法があるが、最も信頼できるのは透過法である。この手法は、ピンホールが無く、厚さが適当で濃度の均一な試料を必要とする。しかし、硬い固体試料あるいは逆に柔らかく粘りのある固体試料の場合、適当な濃度(厚

さ)の試料を作製するのは、時に困難となる。特に配位数を正確に知ろうとする際には注意深い試料調製が必要である。この点、溶液試料は厚さの調整が極めて容易であり、濃度の均一性は理想的である。

b. 理論との比較に用いやすい試料であること:

結晶試料は構造とその温度依存性が予め分かっているので EXAFS の理論と実験の対照を行うためによく用いられるのであるが、時には単純な EXAFS スペクトルを与える溶液試料の方がこの目的には向いている。溶液中では、注目する化学種から少し離れると周囲の溶媒分子の配置が大きく乱れて EXAFS に寄与しないからである。中心原子の周囲構造が高い対称性を持つ錯体の場合、結晶中では隣接する錯体や対イオンとの相互作用のために必ずしもその高い対称性を維持できないことがある。しかし溶液中ではこの様な歪みが緩和され本来の高い対称性を発揮できる。また多くの遠方原子が散乱過程に寄与しやすい結晶試料よりも、近接原子による多重散乱過程を抽出することが容易となる。

4. (固体試料ではなく) 溶液試料が展開した新しい切り口の XAFS

化学の分野では、XAFS は構造解析のための手段として用いられるか、XANES から電子状態の情報を得ることを目的とするか、どちらかである。いずれにしても XAFS が直接的に与える情報が何であるかは既に確立されたものであるかのごとく扱われる。

しかし、ここでは、たまたま試料が溶液であることが XAFS 解析の問題点を明快に指摘した例と EXAFS が構造解析の手段にとどまらず化学結合の強さや溶液内での反応性の指標を与えた例を示そう。

4.1 EXAFS 領域に現れる多電子励起構造

構造が正確に分かっている結晶試料を用いるならば、EXAFS の理論スペクトルが計算でき、それと実験スペクトルの差から、極く弱い多電子励起構造(MEES)を抽出することができる。しかし、この構造は通常無視して良い位に弱いので、EXAFS を単に構造解析手段として用いている研究者には余り知られていない。多電子励起過程に興味を持つ研究者が、精度の高いスペクトルの測定に挑戦

* 大阪大学大学院理学研究科 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1
TEL 06-6850-5413 FAX 06-6850-5414 e-mail watanabe@chem.sci.osaka-u.ac.jp

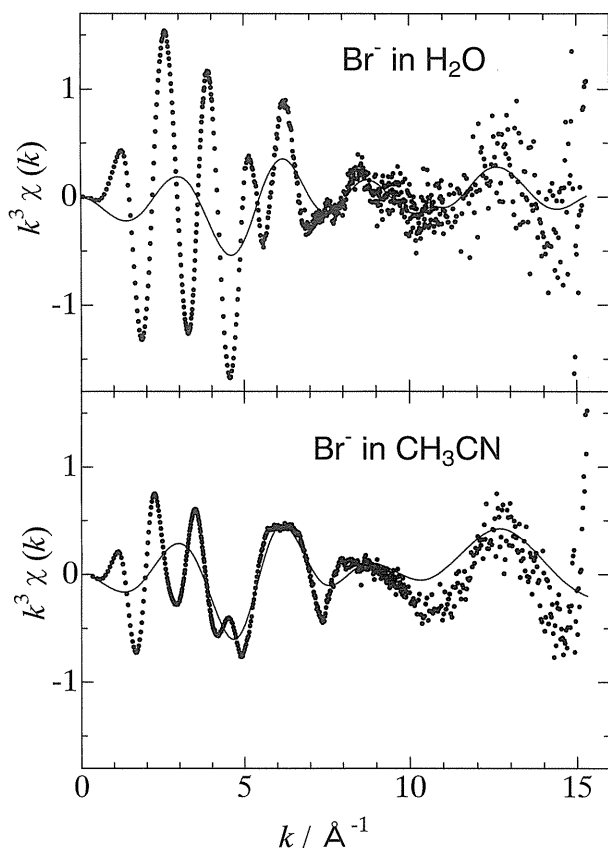


図1 水およびアセトニトリルに溶解した Br^- イオンの Br K 端 EXAFS スペクトル (点線)⁴⁾。実線はこれらのバック・グラウンド・スペクトルであるが、特に5および7 \AA^{-1} 付近に目立つ異常な構造は多電子励起過程によるものである。

して、この構造のデータを収集している。

ところが、臭化物イオンを有機溶媒に溶かしたものは、一見して分かる異様な形状の EXAFS スペクトルを与え、これが Br の K 吸収に伴う MEES であることが分かった⁴⁾。図1下にアセトニトリル (CH_3CN) を溶媒とした時の EXAFS スペクトルを示す。EXAFS 振幅が小さいので MEES が 5 \AA^{-1} , 7 \AA^{-1} 当たりにも明瞭に現れている。これは Br^- イオンの溶媒和構造が第一配位圏についてすら乱雑な構造を持つことによる。合金やガラスなどのアモルファス材料であっても第一配位圏にこれほどの乱雑さはない。MEES は原子固有のものであるので全ての EXAFS スペクトルに大なり小なり含まれているはずであり、実際に図1の上下のバック・グラウンド・スペクトル (実線: MEES 成分の寄与が大きく現れている) はほぼ同一である。水溶液の方は EXAFS 振幅が大きいのて異常が目立たないが、EXAFS 振動が上下に揺れているのは分かっていたであろう。特にゆらぎの大きな系を解析する際には、この様な MEES を考慮する必要がある。希ガス気体試料以外にこれほど明瞭な MEES を見せる試料は知られていない。

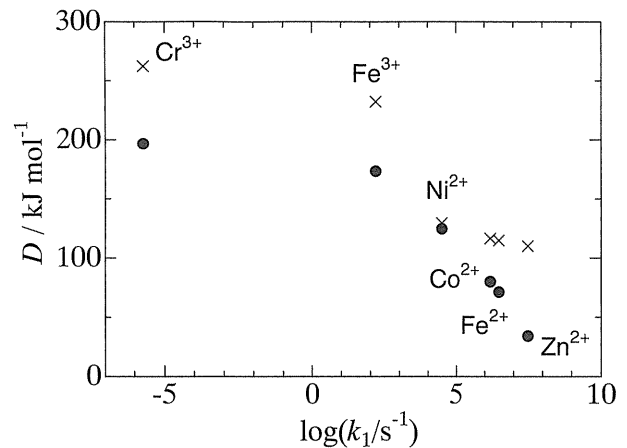


図2 水溶液試料の温度依存 EXAFS を解析して得た金属-配位子結合の解離エネルギー D と水溶液中での配位水分子の交換反応速度定数 k_1 の関係 (●)⁷⁾。それぞれの EXAFS フーリエ変換スペクトルにおけるピーク (金属-酸素 (配位水分子中) の相互作用によるもの) の高さ h を縦軸に取ってプロットしてもこの図とそっくりなものを得る⁵⁾。(×) は分子軌道計算から得た D をプロットしたもの¹⁰⁾。

4.2 化学反応性の指標となる EXAFS 振動振幅

Cr から Zn にいたる第一遷移金属の II 価, III 価イオンの水溶液の EXAFS を互いに比較すると、振動振幅がかなり異なっていることが分かる (第一配位殻は全て水分子の O 原子である)。我々は EXAFS 振動をフーリエ変換した時に得られるピークの高さ h を用いるだけの簡単な方法で振動振幅を評価した。これらのイオンはいずれも似た配位距離に水分子を6個配位させている。従って EXAFS の理論式からは、EXAFS の振幅の違いは専らデバイ・ワラー類似因子に依存するものとして解釈される。

ところで水溶液中では、これらのイオンは配位させている水分子をバルクの水分子と常に交換している。その交換反応速度定数 k_1 はイオンによって大きく異なり、10桁以上もの広がりを見せる。我々はこの k_1 が h とよい相関を持つことを見出した⁵⁾。水分子を配位させた結晶試料から得た h は水溶液試料のものとはほぼ同一であるので、実際に水分子の交換が行われているかどうか h を支配している訳ではない。また、金属イオン-水分子間結合のバネ定数を反映する振動スペクトルの振動数は h とは相関しない。これらのことから、結合が切れるほどの大きな変位にわたるポテンシャル・エネルギー曲線の形状を介して配位子交換反応と EXAFS 振動が関連していることが分かった。そこで、EXAFS の温度変化から非調和振動項を取り入れたポテンシャル・エネルギー曲線を実験的に求め、これから結合の解離エネルギー D を計算⁶⁾してみると、交換反応の活性化エネルギーをよく表現することが分かった (図2)⁷⁾。

溶質と溶媒の相互作用の強さを種々の経験的パラメータで表現し、これらを用いて溶液内における溶質の活動度を

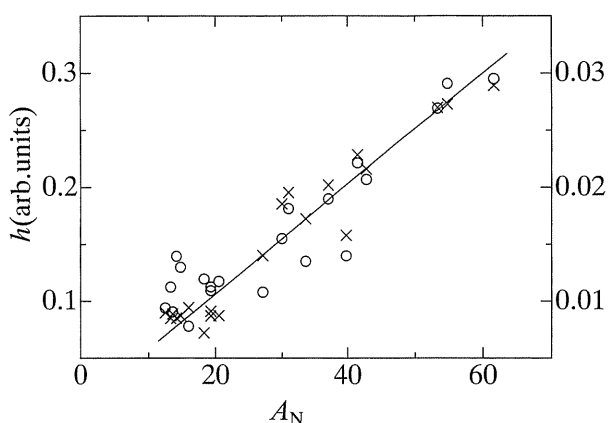


図3 Br⁻ (×:左軸)⁹⁾およびI⁻ (○:右軸)⁸⁾イオン溶液のBr K端, I K端 EXAFS フーリエ変換スペクトルにおけるピークの高さ h と溶媒のアクセプター数 A_N の関係。溶媒は水, アルコール類から種々の有機溶媒まで20種以上を含む。

予言することは実用的価値のある非常に重要なものである。なぜなら, 反応の過程や速度, 酸化還元電位, 溶解度, 溶媒抽出における分配平衡, などが溶媒の種類へ依存する様子をこれらの経験的パラメータが見事に説明することが多いからである。その様な経験的パラメータの一つに, 溶媒が溶質から電子を受容する程度を表現するアクセプター数 A_N と呼ばれるものがある。これは, 指標分子である有機リン化合物 ((C₂H₅)₃P=O) を種々の溶媒に溶解させた時の ³¹P 核 NMR を測定し, これの化学シフト値を用いたものである。この分子の酸素原子の孤立電子対が溶媒に供与される程度が化学シフト値に反映され, 溶質—溶媒間相互作用が主に電荷移動量によって支配される系に

については, 溶媒和の強さのよい指標となることが多くの例により知られている。

図3は, 種々の溶媒に溶解したヨウ化物イオン⁸⁾, 臭化物イオン⁹⁾の EXAFS 振幅 h を溶媒の A_N 値に対してプロットしたものである。これらの陰イオンは溶媒分子の正電荷密度の高い部分 (プロトン性, 非プロトン性溶媒の H-O 基, H₃C 基の水素原子) を引き付けているに違いない。そしてイオン—溶媒間の親和性が強い程, それらの間の引力が強くなり, 相互間の距離のゆらぎが小さいであろう。また配位する溶媒分子の数が増えるであろう。これらのことから, 定性的には h と A_N が正の相関をすることは容易に想像できるが, これほどの直線的関係にあることは, これら両者の値が溶質—溶媒相互作用に関する共通の因子に共通の形で依存していることを予想させるものである。

参考文献

- 1) J. Synchrotron Rad. **6**, (1999), J. Phys. IV, **7**(C2), (1997), Physica B, **208-209**, (1995) など。
- 2) Y. Inada, H. Hayashi, S. Funahashi and M. Nomura: Rev. Sci. Instrum. **68**, 2973 (1997).
- 3) J. L. Fulton, D. M. Pfund, S. L. Wallen, M. Newville, E. A. Stern and Y. Ma: J. Chem. Phys. **105**, 2161 (1996).
- 4) H. Tanida, H. Sakane, I. Watanabe and Y. Yokoyama: Chem. Lett. 1647 (1993).
- 5) T. Miyanaga, H. Sakane and I. Watanabe: Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 819 (1995).
- 6) Y. Sawa, T. Miyanaga, H. Tanida and I. Watanabe: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **91**, 4389 (1995).
- 7) T. Miyanaga, H. Sakane and I. Watanabe: to be published.
- 8) H. Tanida and I. Watanabe: to be published.
- 9) H. Tanida, H. Sakane and I. Watanabe: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **15**, 2321 (1994).
- 10) R. Akesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandstrom and U. Wahlgren: J. Am. Chem. Soc. **116**, 8705 (1994).