

北海道大学 大学院理学院化学専攻 博士後期課程 2年 山田 哲也

課題番号 ; 2008A1728

利用ビームライン ; BL01B1

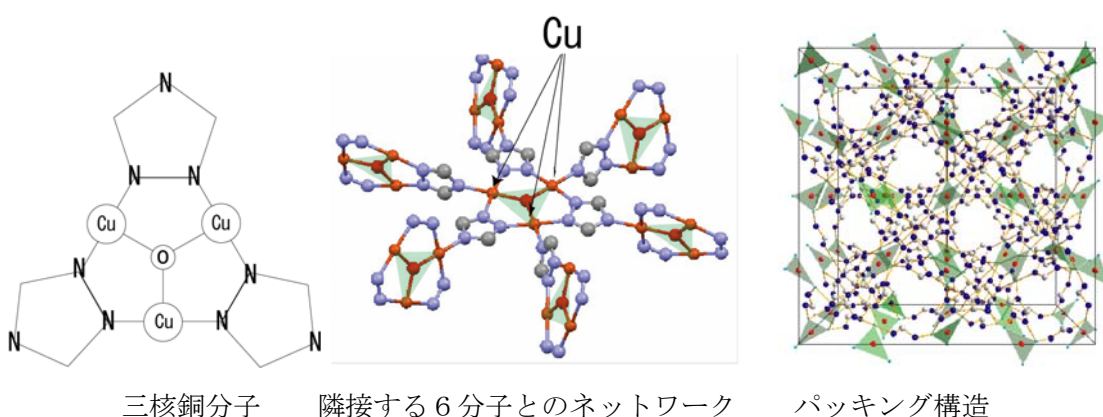
課題名 ;

三次元構造を持つ配位高分子  $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$ ) の Cu の局所構造の解明

Local structural analyses of Copper in Coordination polymers  $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]_n$  with three dimensional structure

### イントロダクション

我々は3つの三核銅錯体  $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_3(\mu_3\text{-O})\text{X}_2] \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$ ) (以下それぞれ Cl 体、Br 体、SO<sub>4</sub> 体) の結晶構造の決定を試みている。すでにそれぞれについての X 線単結晶構造解析を行っており、骨格構造は3つとも類似して、下図のような銅の三核錯体構造を持つことが明らかになっている。



我々の課題はアニオン X と H<sub>2</sub>O の位置が決定できていないことにある。

X については元素分析、XPS 測定等からその存在が確認されるものの、恐らくはディスオーダーしているために X 線でも位置が決定できていない。X の位置としては Cu の axial 位に配位している場合と、Cu からは離れて、上図のパッキング構造に見られる空間内に存在している場合の2種類の可能性がある。今回の錯体同様に Cu-X の配位構造を持ついくつかの化合物を参考にすると、X が Cu に配位している場合は Cu-X の距離は 2~2.5 Å 程度であると考えられることから、EXAFS 測定ではこれに対応する結果が得られることが期待できる。

H<sub>2</sub>O についても元素分析、TG-DTA などから三核銅分子1個あたり、1 : 2 の比で異なる環境にある2種類の H<sub>2</sub>O が計6分子 (つまり 2 H<sub>2</sub>O + 4 H<sub>2</sub>O) 存在している結果が得られている。こちらについてもディスオーダーにより位置が決定できていないものの、Cu の

axial 位に配位している可能性がある。この場合 H<sub>2</sub>O の Cu からの距離は類似錯体を参考に  
して、約 2.6 Å であると考えられることから、X と同様に EXAFS 測定により観測ができる  
ことが期待できる。

これまで行った幾つかの測定を元に配位構造を考えると、Cu の axial 位にある 6 つの配  
位箇所は 2 つの X (SO<sub>4</sub> 体については 1 つ) と 4 つの H<sub>2</sub>O で埋まり、残りの 2 H<sub>2</sub>O が結晶  
水として分子間の空間に存在している可能性が高い。

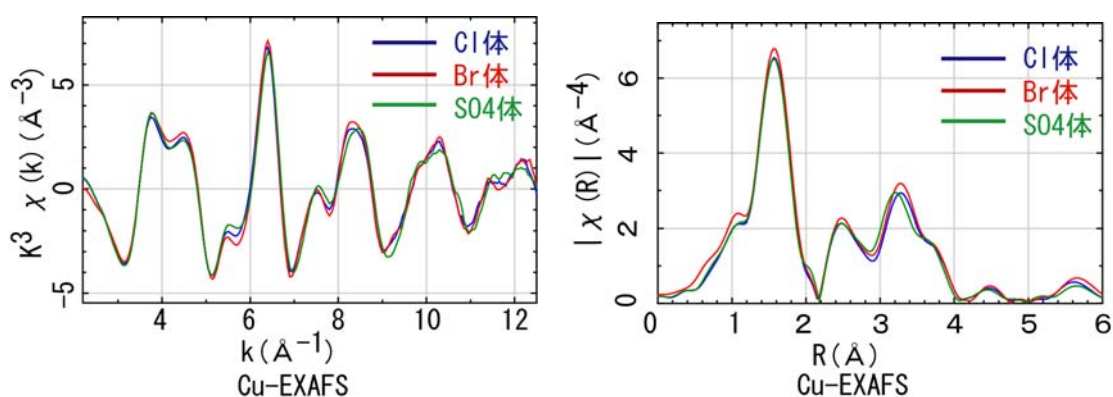
更に情報を得るために我々は EXAFS 測定が対象原子からの一次的距離情報を得ること  
が出来る利点を利用することにした。本実験では Cu もしくは X からの 1 次的距離情報を  
得ることで X, H<sub>2</sub>O の配位状況をより詳しく理解することを試みた。

## 実験

実験は B L O 1 B 1 のビームラインにて、Cu, Br の 2 つの元素について透過法を用いて  
QEXAFS 測定を行った (以下 Cu-EXAFS, Br-EXAFS)。測定は室温条件下でのみを行った。  
装置は全て備え付けのものを利用した。試料は全て固体であり、BN と混合したものを、  
錠剤形成器を用いてペレット状にして測定用とした。測定では Cu-EXAFS では目的物で  
ある Cl 体、Br 体、SO<sub>4</sub> 体の他に比較試料として Cu(pyrazol)<sub>2</sub>, CuCl(pyridazine), Cu(OH)<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub> について測定した。Br-EXAFS については  
Br 体と比較試料として CuBr<sub>2</sub> について測定した。試料は全て、total μt ~ 2.5、Δμt ~ 1 と  
なるように調整した。なお解析にはフリーソフトの athena, artemis を用いた。

## 結果

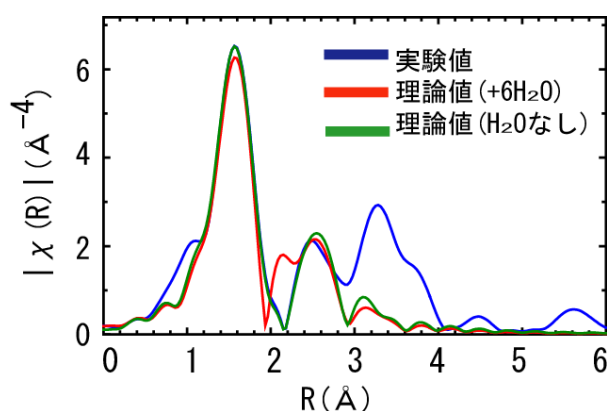
Cu-EXAFS から得られた 3 つの目的物の  $k^3 \chi(k)$  (Å<sup>-3</sup>) とフーリエ変換後のスペクトルを下  
図に示す。



ここでは  $3 < k < 15 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換を行っている。  $k > 12$  以降はノイズが大きくなる  
が分解能を優先した。右図の 2 Å 付近の大きなピークは Cu に最近接した N 原子と 3 つの  
Cu の中心に存在する O 原子によると考えられる。また 2.5 Å 付近のピークは第二近接の N  
原子と最近接 N 原子に隣接する C 原子と考えられる。位相シフトは約 0.4 Å である。

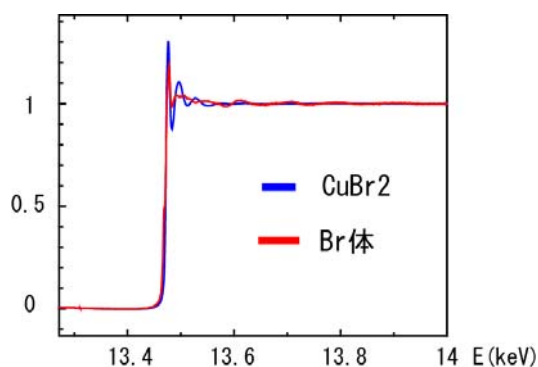
これらのスペクトルからは、明らかに3つのスペクトルが類似している様子が見て取れる。3つの錯体ではほぼ一致した結果が得られたことは、これまで似明らかにした3つの錯体の骨格構造がほぼ同じことに対応する。しかし Cl, Br, SO<sub>4</sub> の配位子に対応する違いは、得られたスペクトルからは観測できなかった。特に SO<sub>4</sub> イオンは Cl, Br と明確な形の違いがあるので、もし X が Cu の近くにある場合、明らかな相違点が見られるにもかかわらず、得られたスペクトルからはそのような違いは見られない。このことから配位子 X は今回の Cu-EXAFS 測定では見られなかったと考えられる。

次に H<sub>2</sub>O の Cu への配位状況を調べるために、6 H<sub>2</sub>O が Cu に全て配位した場合と Cu には何も配位しない場合の2種類を考えて、X=Cl 体について Cu-EXAFS のフーリエ変換後のスペクトルについて実験値との比較を行った。結果を下に示す。



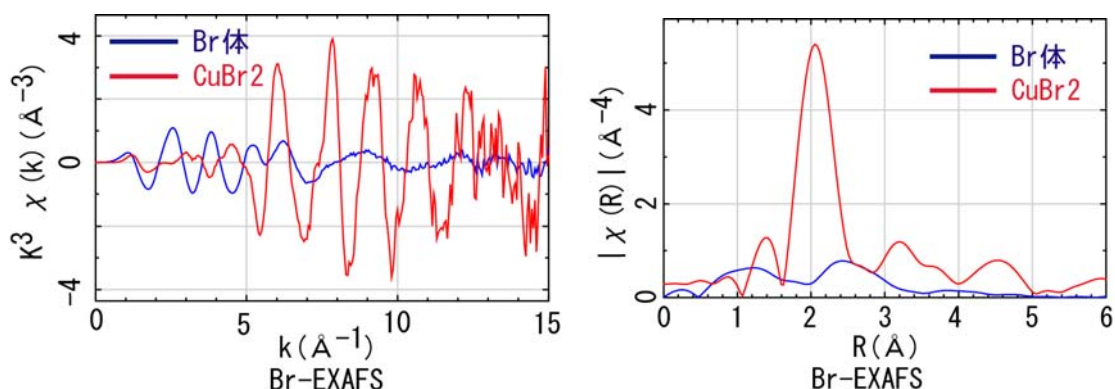
ここで理論値には 3 Å 以上の距離情報は考慮に入れてない。実験値は明らかに 6 H<sub>2</sub>O が配位したモデルではなく、H<sub>2</sub>O が配位しないモデルに類似している。よって H<sub>2</sub>O は Cu-EXAFS では見えなかったことが分かった。

次に X=Br 体について行った、Br-EXAFS の結果を示す。



まず Br-K edge のエネルギー吸収を見ると比較試料である CuBr<sub>2</sub> との大きな違いが見られるものの、Br 体にはっきりした吸収が見られる。このことからサンプル中に間違いなく X が存在していることが確認できた。このことに言及したのは、分子中にアニオン X が存在しない可能性を排除するためである。

次に Br 体と比較試料  $\text{CuBr}_2$  の  $k^3 \chi - k (\text{\AA}^{-1})$  とフーリエ変換後のスペクトルを示す。



$3 < k < 13 \text{\AA}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換を行った。こちらも分解能を優先して広い  $k$  範囲を用いている。 $\text{CuBr}_2$  は平面鎖状構造をもち、最近接は約  $2.4 \text{\AA}$  の長さを持つ 2 つの Br-Cu 結合で、フーリエ変換後のデータに見られる最も大きなピークに対応すると考えられる。それに比べて Br 体では、ピークらしきものは確認できるが  $\text{CuBr}_2$  に比べると強度が非常に小さく、ピークとは言い難い。さらに左図の  $k^3 \chi - k (\text{\AA}^{-1})$  スペクトルに見られる  $\text{CuBr}_2$  は  $k=7 \text{\AA}^{-1}$  付近の極大をもつことから銅の後方散乱振幅は  $7 \text{\AA}^{-1}$  付近では十分に観測できることが分かる。しかし Br 体では  $7 \text{\AA}^{-1}$  付近では強度が非常に微弱になっている。このことから Br-EXAFS スペクトルでも  $X$  の近くに Cu を含め、阻害元素が見えない結果が得られた。エネルギーの関係で、Cl 体、 $\text{SO}_4$  体での Cl-EXAFS, S-EXAFS は出来なかったが、これまでの議論からこれらの錯体も同様の結果が期待できる。

## 考察

我々は 6 月頃、利用報告書を提出した後に、これらの錯体に対して幾つかの固体 NMR 測定を行った。ここでの結果は NMR 測定の結果も考慮に入れて考察することにした。その結果、利用報告書提出段階での結論とは異なる点があるが、ご容赦願いたい。

Cu-EXAFS の結果からは  $X, \text{H}_2\text{O}$  がみえず、Br-EXAFS からは  $X$  の近くに阻害原子が見えないことが明らかになった。これらの結果から配位状況を考察していく。今回の結果から  $X, \text{H}_2\text{O}$  が見えなかったことは Cu の axial 位と考えられる位置に何らかの原子の存在も確認できなかったことを意味する。Cu の axial 位が配位可能であるならば、 $X, \text{H}_2\text{O}$  の一部が Cu の近くにいるはずだが、今回の錯体では、ディスオーダーしているためにどちらも観測できなかったと考えるのが妥当である。つまり Cu-EXAFS からは  $X, \text{H}_2\text{O}$  のどちらもディスオーダーしている結果が得られたことになる。

Br-EXAFS では  $X=\text{Br}$  の近くに Cu を含めて、阻害原子が見えない結果が得られた。これは  $X$  自身が揺らいでいる、もしくは近くに他の原子が無いためと考えられる。ただし、これらの錯体の骨格構造を見ると、最も離れた位置でも最近接原子とは約  $4 \text{\AA}$  の距離にしかないことから、この距離は EXAFS 解析可能な領域であるので、近くに他の原子が無い

とは考えられない。よって Br-EXAFS で Cu を含めた阻害元素が見えなかったのは X が他の原子と十分に離れているためではなくて、ディスオーダーしているためであると考えられる。この結果は過去に行った単結晶 X 線回折実験や、今回の Cu-EXAFS 測定結果とも一致する。以上より今回の実験からは X と H<sub>2</sub>O が全てディスオーダーして存在していることが明らかとなったといえる。

本実験の他に、我々が行った固体 NMR 測定からは現在のところ、アニオン X が複数の Cu から遠くない位置に存在して、その影響を受けていることを示唆する結果が得られている。このことを考慮に入れると、現時点では当初の予測どおり X は Cu にディスオーダーして配位しており、空いた残りの Cu の axial 位に 4 つの H<sub>2</sub>O がディスオーダーして配位している可能性が高いと考えられる。

## まとめ

今回の EXAFS 測定から  $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_3(\mu_3\text{-O})\text{X}_2]\text{H}_3\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4)$  の結晶構造に関する情報を得ることが出来た。Cu, Br-EXAFS 測定により、X, H<sub>2</sub>O は全てディスオーダーしていることが分かった。また、アニオン X が分子中に存在していることを X 線により実験的に確認することも出来た。現在のところ、結晶構造の決定には至らなかったものの、X は Cu にディスオーダーして配位しており、空いた残りの Cu の axial 位に 4 つの H<sub>2</sub>O がディスオーダーして配位している可能性が高いと考えられる。

今後は X = SeO<sub>4</sub> 体の結晶構造解析や低温での新たな EXAFS 測定も視野に入れて構造決定を進めていくことが課題である。