

(様式第5号)

X線吸収分光法を用いた溶液中の金属錯体の溶存構造解析  
The structure analysis of the metal complexes in the solution using the X-ray  
absorption spectroscopy

栗崎 敏、横山尚平、脇田久伸  
Tsutomu Kurisaki, Shohei Yokoyama, Hisanobu Wakita

福岡大学理学部化学科  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。  
※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

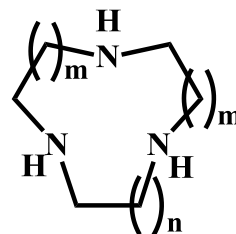
各種トリアザ環配位子とその銅錯体の合成を行った。我々は水溶液中の銅錯体の Cu K XAFS スペクトルの測定を行った。測定を行った各種銅錯体は水溶液中で銅(II)イオンが環状ポリアミン配位子の3個の窒素原子と2個の水分子が配位した五配位構造を取ることが示された。

(English)

A series of macrocyclic polyamine ligands and their copper(II) complexes have been synthesized. We measured Cu-K XAFS spectra of a various copper complexes in aqueous solution. In the aqueous solution the copper(II) complexes have 5-coordinated structure with three N atoms of macrocyclic polyamines and two oxygen atoms of water.

2. 背景と目的

近年、物質科学のめざましい進展により様々な機能を有する金属錯体が合成されている。これらの金属錯体は生体試料のモデル化合物、塗料、MRIのコントラスト増強試薬や各種化学反応の触媒などとして工業や医薬などの分野で非常に活発に研究が行われている<sup>1</sup>。そのため、より高い活性や高い機能を持つ金属錯体を合成することは非常に重要である。一般に、化学反応の触媒や生体化合物のモデルとしてこれらの錯体を使用する場合は溶液中で行なわれている。そのため、溶液中の金属錯体の構造を明らかにすることは金属錯体の機能向上を行うために必要不可欠である。通常、溶液中の金属錯体の構造を明らかにする分析手法は、NMR、ESR、紫外可視分光法やラマン分光法などが使用されている。しかしこれらの手法は測定可能な金属イオンに制限があり、また、間接的な情報しか得ることができず、金属イオンと配位原子との結合距離や配位数といった直接的な情報を得ることが困難である。そこで、本研究ではX線吸収分光法を用いて我々が合成した機能性金属錯体の溶存構造解析を行う。



9員環：m=n=1 (tacn)  
10員環：m=1, n=2 (tacd)  
11員環：m=2, n=1 (tacud)  
12員環：m=2, n=2 (tacdd)

図1 合成した各種トリアザ環配位子

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

我々は1,4,7-tiazacyclononane (tacn), 1,4,7-triazacodecan (tacd), 1,4,8-triazacycloundecane (tacud), 1,5,9-triazacyclododecane (tacdd)の四種類の配位子を合成した。合成した四種類のトリアザ環配位子を用いて合成された銅(II)錯体と塩化銅などの標準試料のXAFSスペクトルの測定を行う。試料の形状は固体と溶液で、測定は室温で透過法を用いて行った。測定に用いた水溶液の濃度は、sampleプログラムを使用して決定し、すべての錯体で0.5Mになるように調整した。解析はプログラムAthenaおよびArtemisをもちいて行った。

### 4. 実験結果と考察

固体試料の9員環~12員環銅(II)錯体のXANESスペクトル測定の結果、9~11員環銅(II)錯体はほぼ同じピーク形状を示した(図2)。一方、12員環銅(II)錯体のXANESスペクトルは他のトリアザ環銅(II)錯体のスペクトルと異なった形状を示した。この結果から、9~11員環銅(II)錯体中の銅(II)イオン周りの局所構造は、ほぼ同一であるが、12員環銅(II)錯体とは異なっていることを示唆している。次に、水溶液中の9員環~11員環銅(II)錯体のXANESスペクトル測定を行った。その結果、固体試料と同様に9~11員環でXANESスペクトルに形状の変化は観測されなかった(図3)。しかしながら、水溶液中の9~11員環銅(II)錯体のXANESスペクトルの形状は、固体のスペクトルとは形状が異なっていた。これは、固体と水溶液状態では銅(II)錯体中の銅(II)イオンの局所構造が異なっていることを示している。そこで、固体と水溶液中の9員環銅(II)錯体のEXAFS解析を行った。解析の結果、固体中では銅(II)イオンは、9員環の3個の窒素と2個の塩化物イオンが配位した五配位構造を取っていることが示された。一方、水溶液中では銅(II)イオンは9員環の3個の窒素と2個の水分子が配位した五配位構造を取っていることが示された。このように9員環銅(II)錯体は固体と水溶液中では異なった配位構造を有しており、他の10、11員環銅錯体でも同様な構造変化が起こっていることが示唆された。

### 5. 今後の課題

今回の測定により、固体中と水溶液の銅(II)錯体では明らかにXANESスペクトルに形状変化が観測された。しかしながら、今回の測定では水溶液中の12員環銅(II)錯体のXAFSスペクトル測定が時間の都合上できなかった。そのため環サイズと銅錯体の構造との相関を詳細に議論するには12員環銅(II)錯体のXAFSスペクトル測定が必要である。

### 6. 参考文献

1) Monopicolinate Cyclen and Cyclam Derivatives for Stable Copper(II) Complexation, L. M. P. Lima, D. Esteban-Gómez, R. Delgado, C. Platas-Iglesias, and R. Tripier, *Inorg. Chem.*, 51, 6916-6927 (2012)

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Recent development of the XANES spectral analysis methods for the structure characterization of metal complexes in solution, T. Kurisaki, S. Matsuo, I. Toth, and H. Wakita, *Anal. Sci.*, 24 1385-1392 (2008)

### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

XAFS, 銅錯体, 溶存構造解析

### 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

② 研究成果公報の原稿提出

(報告時期: 2015年 3月)

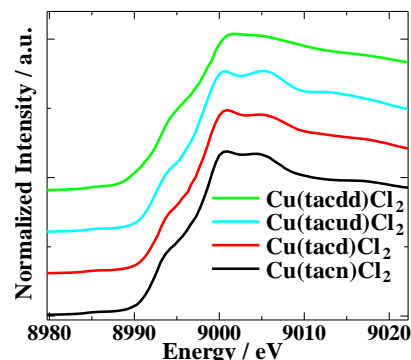


図2 固体中のトリアザ環銅(II)錯体のXANESスペクトル

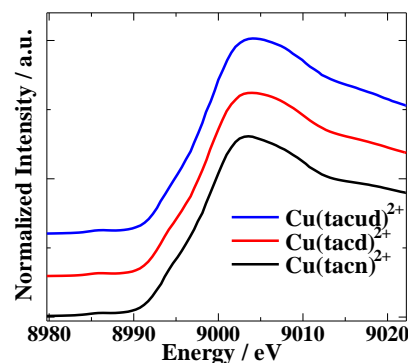


図3 水溶液中のトリアザ環銅(II)錯体のXANESスペクトル