

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550088

研究課題名（和文）金属錯体の溶存構造解析用実験室系 in-situ X 線吸収スペクトル測定装置の開発

研究課題名（英文）Development of in-situ X-ray absorption laboratory spectrometer for aqueous metal complexes

研究代表者

栗崎 敏 (KURISAKI TSUTOMU)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：20268973

研究成果の概要（和文）：我々は実験室で測定可能な X 線吸収スペクトル測定装置の設計と開発を行った。今回開発した装置は小型 X 線管球、SDD 検出器および制御用のノート型コンピュータで構成されている。装置は鉛ガラス製のケースで覆われており、測定時の X 線はこのケースによって遮蔽される。我々は合成したトリアザ環銅(II)錯体の X 線吸収スペクトル測定を行った。測定したスペクトルは DV-X $\alpha$  分子軌道法で解析を行い、溶液中の銅錯体の溶存構造解析を行った。

研究成果の概要（英文）：We started to design and develop our laboratory measurement system for X-ray absorption spectrometer. This spectrometer consists of small X-ray tube, SDD detector and laptop computer. The spectrometer is covered with lead glass case, and X-rays from the tube are shielded with the case at the time of measurement. We performed the spectrum measurement of synthesized copper complexes. The measured spectra analyzed by a DV-X $\alpha$  method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：X 線吸収分光法、溶存構造、金属錯体、装置開発

## 1. 研究開始当初の背景

金属錯体は、化学工業や生命現象において本質的な役割を演じている。植物の光合成に非常に重要な役割を果たしている葉緑素はマグネシウムの錯体であり、人間などの動物の血液中で酸素

を運搬する役割を担っているヘモグロビン鉄の錯体である。このように金属錯体は多様な機能を有しているが、その反応は主に溶液中で行われている。そのため、溶液中の金属錯体の溶存構造を決定することは、金属錯体の性質

や反応性を明らかにする上で非常に重要である。一般に、金属錯体の構造は固体状態で単結晶構造解析などを用いて多くの研究が行われている。しかしながら、溶液中の金属錯体は pH や濃度などの条件により複数の化学種として存在するため、その構造を決定することは非常に困難である。これまで我々は、X線吸収分光法を用いて溶液中の金属錯体の溶存構造解析を行ってきた。初めに、Cu(II)サイクラム錯体など比較的容易に溶存構造を推定可能な金属錯体の XAFS 解析を行い、分子軌道法(DV-X $\alpha$  法)を用いて解析した結果と組み合わせることで溶液中の金属錯体の立体構造解析に成功した。さらに、ペンダント基を1個導入したサイクラムを用いて銅(II)錯体を合成し、水溶液中で pH を変化させ XANES スペクトル測定を行い、多重散乱法(FEFF)を用いて解析を行った。その結果、溶液中では pH によって2種類の錯体種が平衡状態で存在していることを明らかにした。また、我々は軽金属の溶存構造解析を行うために生体試料内軽元素の X線吸収スペクトル測定装置の設計と開発を行った。作製した装置を九州シンクロトロン光研究センターの BL12 に設置し、1M~5M NaCl 水溶液中の Na K-XANES スペクトルの測定に成功した。

## 2. 研究の目的

各種金属錯体の合成反応や触媒反応中に実験室系で in-situ X線吸収スペクトル測定が可能な装置開発を行う。今回開発するこの装置は実験室において合成中や反応中の金属錯体を含む溶液の X線吸収スペクトル測定が可能である。

測定したスペクトルを分子軌道計算法や多重散乱計算法を用いて解析を行い反応溶液中の金属錯体の溶存構造を明らかにすることで、より最適な合成反応条件の決定や触媒反応機構の解明が期待される。本研究では、種々のトリアザ環配位子を用いた銅(II)錯体を合成し、合成した銅(II)錯体を用いリン酸ジエステル結合の加水分解反応を行う。これら反応溶液中における銅(II)錯体の X線吸収スペクトルを測定可能な実験室系 in-situ X線吸収スペクトル測定装置の開発を目指す。

## 3. 研究の方法

図1に本研究で開発予定の実験室系 in-situ X線吸収スペクトル測定装置の模式図を示す。本研究では初めに小型 X線源と高感度 X線検出器を組み合わせた X線吸収スペクトル測定装置の設計および開発を行う。その後、作製した装置を用いて銅箔などの標準試料を測定し今回開発した装置の性能評価を行う。装置の性能を確認後、実試料測定用の試料セルを作製し測定装置への組み込みを行う。次に、この装置を用いてこれまで我々が溶存構造を明らかにした銅(II)錯体を試料として X線吸収スペクトルを測定し、分子軌道法および多重散乱法を用いて解析を行い、

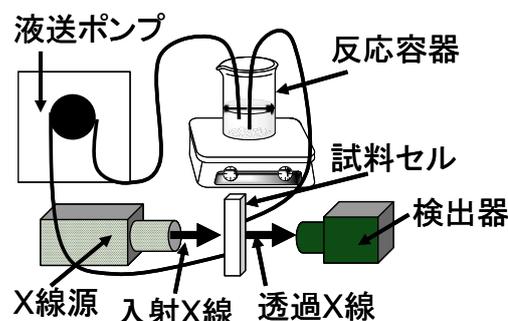


図1 本研究の実験模式図

放射光施設で測定した結果との比較を行う。その後、実際の合成や触媒反応中の銅(II)錯体を用いた測定および溶存構造解析を行い、実験室系 in-situ X線吸収スペクトル測定装置の開発を行っていく。

#### 4. 研究成果

平成22年度は実験室系in-situX線吸収スペクトル測定装置の開発を行うために、装置に搭載するX線源や装置全体の構成についての検討を行った。同じ分野の研究を行っている方からの意見を参考に、X線源としてMOXTEX社製X線管Miniature PSを購入することに決定した。またこのX線源のコントローラー(FTC-200)を平成23年度に購入した。その後、購入したX線源と既存の高感度X線検出器(SDD)を基にして装置の基本配置を決定し、装置の作成を行った。(図2)今回作成した装置はインターロック機構を有しており鉛ガラ

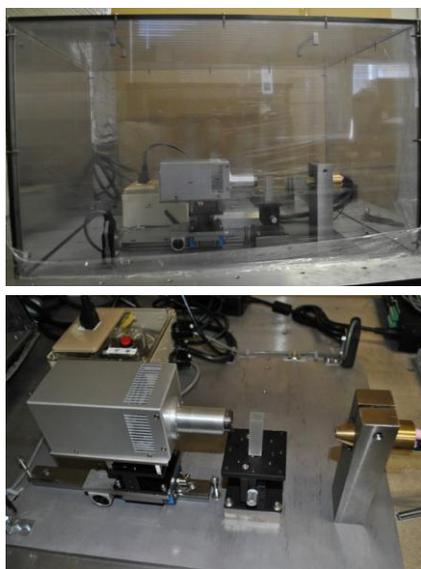


図2 開発した in-situ X線吸収スペクトル測定装置の外観(上図)とX線源と検出器の基本配置(下図)

ス製のケースが閉じられていない場合、X線が発生されないようになっている。今

回作成した装置にX線源と検出器を取り付け、動作確認を行った。その後、各種スペクトルの測定を行い、装置の性能評価を行った。

次に、これまでに合成した9から12員トリアザ環配位子を用いて各種銅(II)錯体の合成を行った。得られた銅(II)錯体を触媒として用い、BNPPのリン酸ジエステル結合の加水分解反応を行った。触媒反応により生じたp-ニトロフェノレートの吸光度測定は紫外可視分光光度計を用いて行った。得られた結果から反応速度定数

表1 BNPP の加水分解反応に対するトリアザ環銅錯体の触媒能

	L1	L2	L3	L4
HEPES	3.25	7.60	12.1	17.8
CHES	21.5	38.6	104	336

HEPES(7.2),CHES(pH9.2)

L1:1,4,7-triazacyclononane

L2:1,4,7-triazacyclodecane

L3:1,4,8-triazacycloundecane

L4:1,5,9-triazacyclododecane

の決定を行った。(表1)

その結果、環サイズの増加や測定時のpH

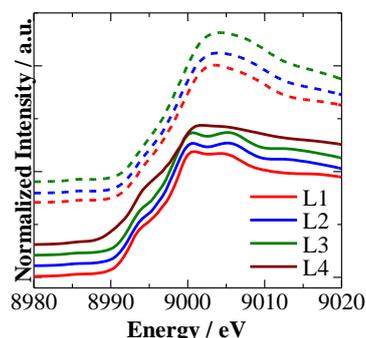


図3 固体(実線)および水溶液中(破線)のトリアザ環銅錯体のXANES スペクトル

が高い場合、銅(II)錯体の触媒能が向上することが示された。さらに、合成した銅(II)錯体のXAFSスペクトル測定を佐賀県立九州シンクロtron光研究センターのBL-11で行った。固体で測定したXANESスペクトルは配位子の環サイズが9から11員環では大きな変化が観測されなかった。一方、固体状態と溶液状態で測定したXANESスペクトルはその形状に大きな差が観測された。(図3)

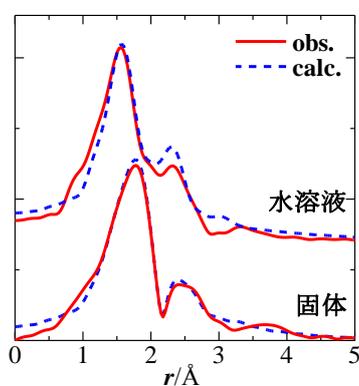


図4 固体および水溶液中のトリアザ環銅錯体のEXAFSスペクトルのフーリエ変換

また、配位子L1の銅(II)錯体で得られたEXAFSスペクトルの解析の結果、固体では銅(II)イオンはL1配位子の3個の窒素原子と二個の塩化物イオンが配位した五配位構造を有していることが示された。一方、溶液状態では銅(II)イオンは配位子L1の3個の窒素原子と二個の水分子が配位した五配位構造をとっていることが示された。(図4)

この様に、水溶液中の銅(II)錯体のXAFSスペクトルを測定することで、溶存構造を明らかにすることが可能であることが示された。また、XANESスペクトルの解析

にDV-X $\alpha$ 分子軌道法を用いることで銅(II)イオン周りの電子構造を明らかにすることが可能である。最後に、我々の作製した装置で得られたスペクトルと放射光施設で得られたスペクトルの比較を行い、装置の有用性の検討を行った。その結果、我々が作製した装置にはまだ改良の余地が見られた。今後、放射光の測定で得られたスペクトルと同程度のスペクトルが得られるように装置の改良を引き続き行っていく。今回の研究で得られた成果は以下の論文や学会で報告を行った。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Kurisaki, M. Hamano, H. Wakita, [Bromo(1, 4, 7, 10, 13-pentaazacyclohexadecane)cobalt(III) Bromide] Dihydrate, Acta Cryst. E, 査読有、69, m179-m180, (2013)

DOI: 10.1107/S1600536813004947

- ② M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, (他 3 名、3 番目)、Visible-light photocatalysis with phosphorus-doped titanium(IV) oxide particles prepared using a phosphide compound, Applied Catalysis B, 査読有、132-133, 39-44, (2013)

DOI:10.1016/j.apcatb.2012.11.014

- ③ M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, H. Wakita, Characterization and photocatalytic activity of nitrogen-doped titanium(IV) oxide prepared by doping titania with TiN powder, Applied Catalysis A, 査読有、455, 86-91, (2013)

DOI:10.1016/j.apcata.2013.01.016

- ④ T. Kurisaki, D. Tanaka(他 6 名、1 番目)、The Surface Analysis of Ionic Liquids Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 査読有、116、10870-10875、(2012)  
DOI: 10.1021/jp301658k
- ⑤ 栗崎 敏、三木祐典(他 6 名、1 番目)、軟 X 線吸収分光法を用いた水溶液中のナトリウムおよびマグネシウムイオンの溶存構造解析、福岡大学理学集報、査読有、42(1)、29-35、(2012)
- ⑥ 栗崎 敏、三木祐典(他 6 名、1 番目)、軟 X 線吸収分光法による固体および溶液中の軽元素の状態分析、X 線分析の進歩、査読有、42、281-290 (2011).
- ⑦ 岩瀬元希、藤尾侑輝、長濱 俊、山田啓二、栗崎 敏、脇田久伸、新規リンドープ酸化チタンの XRD・XPS による解析、X 線分析の進歩、査読有、42、213-219 (2011).
- ⑧ 栗崎 敏、迫川泰幸、松尾修司、脇田久伸、軟 X 線分光スペクトル測定装置用生体試料測定システム的设计・開発・性能評価、X 線分析の進歩、査読有、41、165-170 (2010).
- [学会発表] (計 11 件)
- ① 栗崎 敏、南 慧多、横山尚平、岩瀬元希、脇田久伸、軟 X 線吸収分光法を用いた塩化ナトリウムおよび臭化ナトリウム水溶液中のナトリウムイオンの溶存構造解析、第 72 回分析化学討論会、2012 年 5 月 20 日、鹿児島
- ② 栗崎 敏、脇田久伸、DV-X $\alpha$  法を用いた軽金属イオンの溶存構造解析、第 25 回 DV-X $\alpha$  研究会、2012 年 8 月 6 日、福岡
- ③ 栗崎 敏、横山尚平、常住勇弥、脇田久伸、各種トリアザ環銅錯体の溶存構造と触媒能との相関、日本分析化学会第 61 年会、金沢、2012 年 9 月 21 日、金沢
- ④ T. Kurisaki、Y. Sakogawa, Y. Miki, S. Kokubu, K. Minami, S. Yokoyama, and H. Wakita, The Characterization of Light Element Ions in Aqueous Solution by Soft X-ray Absorption Spectral Measurement Apparatus using Polycapillary X-ray Optics、International Congress on Analytical Sciences 2011、2011 年 5 月 24 日、京都
- ⑤ 栗崎 敏、横山尚平、南 慧多、岩瀬元希、脇田久伸、ポリキャピラリー集光レンズを導入した生体試料測定システムを用いる水溶液中の軽金属イオンの溶存構造解析、第 47 回 X 線分析討論会、2011 年 10 月 29 日、福岡
- ⑥ T. Kurisaki、Y. Sakogawa、H. Wakita、Characterization of Light Element Ions in Aqueous Solution by Soft X-ray Absorption Spectroscopy using Liquid Cell System、6th International Conference on DV-X $\alpha$  and the 23rd DV-X $\alpha$  Annual Meeting、2010 年 8 月 4 日、Daejeon、Korea
- ⑦ M. Iwase, S. Kokubu, K. Yamada, T. Kurisaki, H. Wakita、Electronic Structure of Phosphorus-doped TiO<sub>2</sub> with visible-light photocatalytic activity、6th International Conference on DV-X $\alpha$  and the 23rd DV-X $\alpha$  Annual Meeting、2010 年 8 月 4 日、Daejeon、Korea
- ⑧ S. Kokubu, T. Kurisaki, H. Wakita、Characterization of Iron Slags and Lump Found from Reverberatory Furnace Vacant Lot by X-ray Absorption Spectroscopy (2)、6th International Conference on DV-X $\alpha$  and the 23rd

DV-X $\alpha$  Annual Meeting、2010年8月4日、Daejeon、Korea

- ⑨ 栗崎 敏、X線吸収スペクトル測定装置の開発と各種金属イオンおよび金属錯体の溶存構造解析、第46回X線分析討論会、2010年10月22日、広島
- ⑩ T. Kurisaki, D. Tanaka, S. Kokubu, H. Wakita、Characterization of minerals and archeological samples by soft X-ray spectroscopy、Pacifichem、2010年12月18日、Honolulu、USA
- ⑪ M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, H. Wakita、X-ray absorption spectroscopic characterization of Phosphorus-doped TiO<sub>2</sub> with visible-light photocatalytic activity、Pacifichem、2010年12月19日、Honolulu、USA

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

栗崎 敏 (KURISAKI TSUTOMU)  
福岡大学・理学部・助教  
研究者番号：20268973

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし