

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410156

研究課題名(和文) 実験室系XAFSおよび紫外可視吸収スペクトル同時測定装置の開発と触媒反応への応用

研究課題名(英文) Development of simultaneous measurement system of XANES and UV-vis absorption spectrometer

研究代表者

栗崎 敏 (Kurisaki, Tsutomu)

福岡大学・理学部・准教授

研究者番号：20268973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々は実験室でX線吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを同時に測定可能な装置の設計と開発を行った。今回開発した装置は以前に開発した実験室系X線吸収スペクトル測定装置にマルチチャンネル分光光度計、外部光源と投光用ファイバーの組み込みを行った。我々は、新たに開発したこの装置を用いて水溶液中の銅(II)水和錯体の可視吸収スペクトルの測定を行った。その結果、良好なスペクトルを短時間で得ることができた。また、新たに開発した装置の性能評価を行うため市販の装置で測定したスペクトルと比較を行ったところ、ほとんど同程度のスペクトルを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We started to design and develop our simultaneous measurement system of XANES and UV-vis absorption spectrometer. This spectrometer consists of in-situ X-ray absorption laboratory spectrometer and multi-channel Photo Detector system. We performed the spectrum measurement of copper complexes in aqueous solution. The measured spectra are in agreement with the spectra using commercially available spectrometer.

研究分野：分析化学

キーワード：装置開発 可視吸収スペクトル 溶存構造 金属錯体 X-ray 同時測定

1. 研究開始当初の背景

生体内で生じている種々の化学反応において、各種金属錯体は非常に重要な役割を担っている。たとえば人間など哺乳類の血液中にはヘモグロビンが酸素運搬の役割を担っており、ポルフィリン誘導体の鉄錯体が反応に関与している。また、人間に必須な栄養素の一つであるビタミンB12はポルフィリン環に類似した環状配位子のコバルト錯体である。このように金属錯体は生体中などで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し、同時に反応性を明らかにすることは反応機構解明を行う上で非常に重要である。しかしながら、溶液中の金属錯体は pH やその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、市販の分析機器を使用して溶液中の金属錯体の溶存構造と反応性を同時に測定することは非常に困難である。

これまで我々は、XAFS 法を用いて溶液中の各種金属錯体の溶存構造解析を行ってきた。初めに、Cu(II)サイクロ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 測定を行い、分子軌道法(DV-X α 法)を用いて解析した結果、水溶液中の金属錯体の立体構造解析に成功した。(研究分担者：栗崎敏、各種機器分析法を組合せた溶液内平面性金属錯体の金属周囲立体分子構造解析、平成 11 ~ 12 年度科学費基盤研究 C 研究成果報告書、T. Kurisaki, et. al., *J. Mol. Liq.*, **119**, 153-158 (2005))。また、我々は軽金属イオンの溶存構造解析を行うために生体試料中の軽元素の XAFS スペクトル測定装置の設計と開発を行った。開発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、0.5M ~ 5M 塩化ナトリウム水溶液中の Na-K XANES スペクトルの測定に成功した。(研究分担者：

栗崎敏、生体溶液試料用軟 X 線分光測定システムの開発、平成 17 年度 ~ 18 年度科研費補助金基盤研究 B 研究成果報告)。得られたスペクトルを解析した結果、ナトリウムイオンは水溶液中で濃度により二種類の水和錯体種が平衡状態で存在していることが明らかとなった。さらに、我々は小型 X 線管球と高感度 X 線検出器(SDD)を組み合わせることで、実験室において容易に遷移金属錯体の XAFS スペクトルが測定可能な実験室系 XAFS スペクトル測定装置の開発を行った。

2. 研究の目的

そこで本研究では以前の科研費で開発した実験室系 XAFS スペクトル測定装置に外部光源とマルチチャンネル分光光度計を組み込み、触媒反応を行いながら XAFS と紫外可視吸収スペクトルの同時測定を世界で初めて行う。今回開発するこの装置は、以前の科研費(平成 22 年度 ~ 24 年度基盤研究 C)において開発した実験室系 in-situ XAFS スペクトル測定装置に新たに外部光源とマルチチャンネル分光光度計を組み込むことで、同時に反応溶液中の金属錯体の XAFS スペクトル測定と金属錯体や反応生成物の紫外可視吸収スペクトル測定が可能となる。得られた XAFS スペクトルの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。さらに、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルの測定結果から金属錯体の触媒能を明らかにし、詳細な触媒反応機構の解明を行う。得られた結果を基に、より効果的な触媒としての金属錯体の創製方法の確立を行う。

3. 研究の方法

図4に本研究で開発予定の実験室系 XAFS および紫外可視吸収スペクトル測定装置の模式図を示す。本研究では昨年度までに開発し

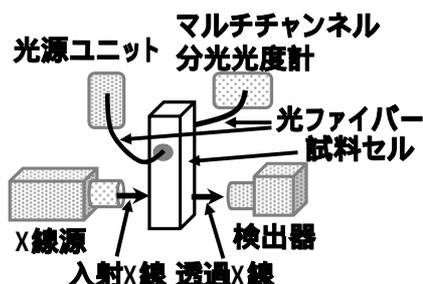


図1 今回作製する装置の模式図

た実験室系 in-situ XAFS スペクトル測定装置にマルチチャンネル分光光度計と光源ユニットを組み合わせ XAFS および紫外可視吸収スペクトルが同時に測定可能な装置の設計および開発を行う。

その後、開発した装置を用いて水溶液中の各種銅(II)錯体のスペクトル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、この装置を用いて我々が合成した銅(II)錯体を試料として XAFS および紫外可視吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルを解析することで銅(II)錯体の溶存構造と触媒能を明らかにする。その後、他の金属錯体についても本装置を用いて測定を行い、得られた結果を基に反応機構解明を行い、高い触媒能を有する金属錯体の創製手法の確立をめざす。

4. 研究成果



図2 in-situ X線吸収スペクトル測定装置の外観

平成 25 年度は以前の科研費で開発した実験室系 in-situ XAFS スペクトル測定装置(図2)で紫外可視吸収スペクトルと XAFS スペクトルの同時測定を行うために、装置に搭載するための機器の検討および既存の装置全体の構成等についての検討を行った。何社かの装置のカタログ等を検討した結果、大塚電子製瞬間マルチ則光システム(MCPD-6800)に決定した。そこで、平成 26 年度に、外部



図3 開発した同時測定装置

光源とマルチチャンネル分光光度計を購入した。また、本装置を用いて紫外可視吸収スペクトルと XAFS スペクトルの同時測定を行うために試料周りの設計等を行った。平成 27 年度には投光用ファイバーを購入し、XAFS スペクトル測定装置に光源とマルチチャンネル分光光度計を組み込み、動作確認を行った。その後各種スペクトル等の測定を行い、装置の性能評価を行った。

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

	L ¹	L ²	L ³	L ⁴
HEPES	3.25	7.60	12.1	17.8
CHES	21.5	38.6	104	336
HEPES(7.2), CHES(pH9.2)				
L ¹ :1,4,7-triazacyclononane				
L ² :1,4,7-triazacyclodecane				
L ³ :1,4,8-triazacycloundecane				
L ⁴ :1,5,9-triazacyclododecane				

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の決定を行った。(表1)

その結果、環サイズの増加や測定時が高い場合、銅(II)錯体の触媒能が向上することが示された。合成した銅(II)錯体について JASCO V-660 分光光度計を用いて可視吸収スペクトルの測定を行った。(図4)

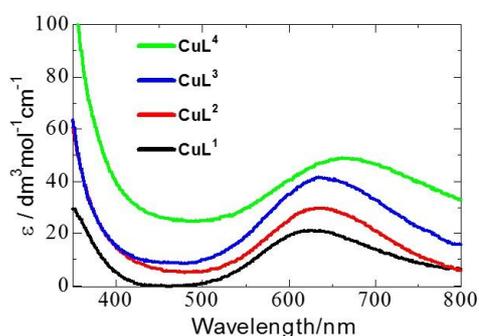


図4 水溶液中のトリアザ環銅(II)錯体の可視吸収スペクトル

その結果、トリアザ環の環サイズが大きくなるにつれてピーク強度と形状が徐々に変化している。一般に、L¹配位子の銅(II)錯体は水溶液中で正四角錐型構造を取ると報告されている。環サイズが大きくなるにつれ、ピーク位置や強度が変化するのは銅(II)イオン周りの構造が正四角錐型から三方両錐型へと変化しているためと推測される。

このように可視吸収スペクトルを測定することで、容易に溶液中の金属イオンの局所構造を推測することが可能である。次に、我々の作成した装置の性能を評価するために、市販の装置で測定したスペクトルとの比較を行った。(図5)測定に用いた試料は硫酸銅(II)水溶液を用いた。赤い実線は市販のJASCO V-660分光光度計を用いて測定した結果である。青い実線は、今回我々が作成した装置を用いて測定した結果である。赤い実線と青い

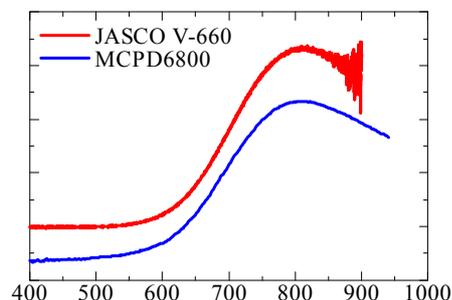


図5 市販の装置と今回作成した装置の可視吸収スペクトルの比較

実線を比較すると、ほとんど差は見られなかった。これらのことから、今回作成した装置で測定した可視吸収スペクトルは市販の装置で測定したスペクトルとほぼ同程度の精度でスペクトルを得ることが可能であることが示された。

今後は、X線照射により試料の局所構造変化が期待される試料を測定し、金属イオンの溶存構造を明らかにする。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 6 件)

- H. Wakita, T. Kurisaki, Y. Ohbana, T. Yamaguchi, C. Numako, T. Yokoyama, S. Nagano, Analytical Chemistry Study on Cannon Balls Prepared at Late Edo and Meiji Period from Saga, Izumo and South Morioka, Proc. 5th International Symposium on History of Indigenous Knowledge, 査読有, 5, 127-137 (2015)
- Y. Obana, T. Kurisaki, C. Numako, S. Nagano, T. Yokoyama, T. Yamaguchi, Analysis of Historical Iron Samples Distribution all over Japan by Means of ICP-MS and Portable Type XRF, Proc. 4th

International Symposium on History of Indigenous Knowledge, 査読有, 4, 138-144 (2014)

T. Kurisaki, M. Etou, Y. Okaue, H. Wakita, T. Yokoyama, Polyhedron, Acid-base Behaviour and Al³⁺ Complex Formation of Synthesized 2, 3-Dihydroxyterephthalic Acid (DHTPA) at pH 3 as a Model Compound of Inogashira Fulvic Acid (IFA), Polyhedron, 査読有, 72, 135-139, (2014)

doi:10.1016/j.poly.2014.02.006

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

DOI: 10.1107/S1600536813004947

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

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

[学会発表](計 7 件)

栗崎 敏, 尾花 侑亮, 沼子 千弥, 横山拓史, 長野暹, 脇田久伸, 山口敏男, 質量分析法による近世に製造された歴史鉄試料

中に含まれる微量元素および鉛の分析, 日本分析化学会第 64 年会 (2015) 9 月 10 日、福岡

H. Wakita, T. Kurisaki, Y. Ohbana, T. Yamaguchi, C. Numako, T. Yokoyama, S. Nagano, Analytical Chemistry Study on Cannon Balls Prepared at Late Edo and Meiji Period from Saga, Izumo and South Morioka, 5th International Symposium on History of Indigenous Knowledge (2015), 10, November, China

Y. Obana, T. Kurisaki, C. Numako, T. Yokoyama, T. Yamaguchi, H. Wakita, S. Nagano, Analysis of Historical Iron Samples distribute all over Japan by Means of ICP-MS and Portable type XRF, 4th International Symposium on History of Indigenous Knowledge (2014), 25-28, October, Saga

栗崎 敏, 横山尚平, 脇田久伸, DV-X 分子軌道法による各種トリアザ環銅(II)錯体の溶存構造解析, 第 26 回 DV-Xa 研究会, (2013), 8 月 6 日、京都

T. Kurisaki, D. Tanaka, Y. Inoue, H. Wakita, B. Minofar, S. Fukuda, S. Ishiguro, Y. Umabayashi, Electronic Structure Analysis of Ionic Liquids Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ASIANALYSISXII, (2013), 22, August, Fukuoka

H. Wakita, T. Kurisaki, Soft X-ray spectrometers developed for measuring XANES spectra of light element materials, TXRF2013, (2013), 24, September, Osaka

T. Kurisaki, D. Tanaka, Y. Inoue, H. Wakita, B. Minofar, S. Fukuda, S. Ishiguro and Y. Umabayash, The Surface Analysis of Ionic Liquids Using

X-ray Photoelectron Spectroscopy, 33rd
International Conference on Solution
Chemistry, Kyoto, 9, July, (2013)

なし

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

栗崎 敏 (KURISAKI TSUTOMU)

福岡大学・理学部・准教授

研究者番号：20268973

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者