



| | |
|--------------|--|
| Title | Studies on X-Ray Absorption Fine Structure for Divalent and Trivalent First Transition Metal Complexes |
| Author(s) | Sakane, Hideto |
| Citation | 大阪大学, 1991, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/2964357 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | | | | |
|---------|---|---------|----|-------|
| 氏名・(本籍) | さか | ね | ひで | と |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 第 | 9 6 3 7 | 号 | |
| 学位授与の日付 | 平成 3 年 3 月 26 日 | | | |
| 学位授与の要件 | 理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当 | | | |
| 学位論文題目 | Studies on X-Ray Absorption Fine Structure for Divalent and Trivalent First Transition Metal Complexes (2 価および 3 価の第 1 遷移金属錯体の X 線吸収微細構造に関する研究) | | | |
| 論文審査委員 | (主査) | | | |
| | 教授 | 横山 | 友 | |
| | (副査) | | | |
| | 教授 | 海崎 純男 | 教授 | 金丸 文一 |

論文内容の要旨

金属錯体の EXAFS 解析において、現在では、単に調節用変数としてしか扱われていないパラメータの、中心金属や配位子の種類に対する依存性を調べた。一連の単純な 6 配位と 4 配位の第 1 遷移金属錯体のなかで、アクア錯体とアンミン錯体の間にも、これらの錯体の固体と水溶液の間にも、また Cl, Br, I の錯体の間にも、EXAFS フーリエ変換のピーク強度により相関関係が見られた。このピーク強度は EXAFS の理論式のパラメータの内、スケール因子に比例しデバイワラー因子に反比例する。そこで、これら 2 種の因子が中心金属イオンや配位子に固有の値を持ち、もとの測定値が両者の積で表すことができると仮定した。また吸収端シフト量に対して、その値の変化量が中心イオンや配位子の種類に依存することから、その変化量に加成性が成り立つと仮定した。このような仮定に基づき、カーブフィット計算で得られた上記 3 種のパラメータの中心金属イオンと配位子に割り当てられる固有の値を求めた。各固有の値は元の測定値をほぼ測定誤差の範囲内で再現することができた。再現した 3 種のパラメータの値を用いて EXAFS 解析を再度行った。その再現値を用いて得られた原子間距離は再現値を用いなかった時の距離と比べて、X 線回折で得られている値により近い値になることが多かった。しかし、配位数は 1 程度の大きい誤差を与える場合があった。

種々の固体中と溶液中の Co (Ⅲ) EDTA 錯体の X 線吸収スペクトルには、大きな溶媒効果と対イオン効果が見られた。Co (Ⅲ) シュウ酸錯体の溶液の X 線吸収スペクトルを測定し、溶媒効果について詳しく調べた。その結果、溶媒の電子吸引性が大きくなるにつれて、Co-配位子間距離が短くなることがわかった。さらに距離と溶媒のアクセプタ数の間に相関関係があることが明らかになった。距離の変化は Co から遠い原子の方が大きく、溶媒の電子吸引性によって配位子の形もわずかに変化することが

わかった。

Fe(Ⅲ)のEDTA錯体とEDDDA錯体の水溶液中の構造を調べるため、各錯体の水溶液と固体のX線吸収スペクトルを測定した。その結果、7配位の固体試料のXANESスペクトルの主ピークは2本に分裂するが6配位では1本であること、またEXAFSフーリエ交換の強度は7配位の方が6配位より明らかに小さいことがわかった。これらの特徴と水溶液のスペクトルを比較した結果、水溶液中ではFe(Ⅲ)の配位数はEDTA錯体は7、EDDDA錯体は6であることがわかった。

論文審査の結果の要旨

X線吸収スペクトルに現れる微細構造(XAFS)は物質の構造解析の手段として利用され、無機化学の分野でもとくに単結晶の得られぬ場合や溶液中での構造を調べたいとき貴重な解析の手段となっている。しかし現在のところ、これらの解析によって主に原子間距離と配位数に関する情報が利用されているにすぎず、他のパラメータは調節用の変数としてしか扱われていない。

阪根君は、錯体の置かれた環境による構造の変化を調べ、かつ広域X線吸収微細構造(EXAFS)の理論式に現れる調節用パラメータの化学的意義を明らかにするために、多数の2価及び3価の第1遷移金属錯体のX線吸収スペクトルを測定した。第一に50種類の錯体結晶と23種類の錯体水溶液のX線吸収スペクトルを測定して、そのEXAFS解析を系統的に行った。その結果EXAFSの理論式のスケール因子とデバイワラー因子は、中心金属イオンと配位子とにあらかじめ割り当てられた固有の値の積で表されることを見出した。一方吸収端しきいエネルギーの測定値と計算値の差(吸収端シフト量)も、中心金属イオンと配位子にあらかじめ割り当てられた固有の値で表されることを見出した。こうして求められた3種のパラメータの値を既知量としてEXAFS解析を行ったとき、得られた原子間距離はX線回折により求められた値により近い値を示す場合が多く、明らかに正確さの改善が見られた。第二に各種Co錯体のXAFSを測定して、結晶中の対イオンの種類及び溶液中の溶媒の種類とともに広域および近吸収端の微細構造XANESが変化することを見いだした。そしてこの溶媒による効果は、中心金属イオン-配位子間距離の変化と平行して起っていることをCo(Ⅲ)しょう酸塩錯体を用いて明らかにした。また各種Fe(Ⅲ)錯体の構造解析にも応用し、Fe(Ⅲ)EDTA錯体は7配位の形で溶存することを見出した。

阪根君の研究は、以上のようにXAFSの解析を無機錯体の構造解析に応用して種々の新しい知見を得るとともに、EXAFSの解析パラメータの値を定量化してその化学的意義を明らかにした。よって本論文は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。