

Title	EXAFSによる銅（II）及びクロム（II）イオンの水和及び置換反応の研究
Author(s)	松林, 信行
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35190
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【18】

氏名・(本籍)	まつ 松	ばやし 林	のぶ 信	ゆき 行
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7184	号	
学位授与の日付	昭和61年3月25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	EXAFSによる銅(Ⅱ)及びクロム(Ⅱ)イオンの水和及び置換反応の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教・授	池田	重良	
	(副査)			
	教 授	新村	陽一	教 授 長場 宏

論 文 内 容 の 要 旨

X線吸収スペクトルにおいて吸収端の高エネルギー側30~1000 eVあたりにかけて現われる振動微細構造を広域X線吸収端微細構造 (EXAFS) と呼び、吸収原子のまわりの局所構造について近接原子の数や距離、ゆらぎなどの情報を含んでいる。結晶である必要がないので、溶液や非晶質などX線回折法が応用できない場合に特に有効となる。このような特長を生かして銅(Ⅱ)及びクロム(Ⅱ)、(Ⅲ)のアクア錯体の水溶液中の構造と塩素イオンとの配位子置換反応について研究を行った。

銅(Ⅱ)、クロム(Ⅱ)などの高スピンド⁹、d⁴錯体にはJahn-Teller効果による配位構造の歪みが期待される。これらの歪みについてはCuCl₂、CrCl₂などの結晶のX線回折により確かめられている。しかし、結晶中では結晶構造や対イオンの影響を受けるため本来のJahn-Teller効果による歪みを観測することはできない。また、X線回折法では時間的に比較的長い間(1秒)の平均構造が得られるが、EXAFSの場合、非常に短い時間(10⁻¹⁵秒程)の現象について平均化されことなく知ることができる。このため、動的なJahn-Teller効果(長軸の変換が絶えず起こっているような場合)に対して、X線回折法では平均化されてしまい歪みが観測されないことになるが、EXAFSでは長軸が異なるものも等価になるので歪みが観測されるはずである。このような現象が過塩素酸銅6水和物結晶の場合に観測された。

解析は基本的にSternらによる一電子近似の式を用いて行ったが、バックグラウンド吸収、孤立原子の吸収の推定法を改良し、マイクロコンピュータでの自動解析を可能にした。また、フーリエ変換による解析の他に、最大エントロピー法を応用し、有限フーリエ変換に伴う打ち切り効果によるリップルピークや分解能の低さを補った。また、パラメータフィット法についてはTeoとLeeにより計算された位相シフトと後方散乱能の値を標準試料により補正して用い、制限フィットにより、吸収原子と散乱原子との

間の距離、配位数、ゆらぎについての値を得た。この結果、銅(Ⅱ)、クロム(Ⅱ)イオンは水溶液中で歪んだ八面体構造をとっており、軸方向のゆらぎは赤道方向のゆらぎよりも大きいことがわかった。また、置換不活性錯体であるクロム(Ⅲ)のアクア錯体のゆらぎが小さく、置換活性であるクロム(Ⅱ)のゆらぎがそれに比べて大きいことから交換反応の速度とゆらぎが関係があると考えられる。又銅(Ⅱ)のクロロ錯体について塩素イオン濃度を変化させ平衡を移動させて、そのときの平均構造の変化から各クロロ錯体の構造を推定した。

論文の審査結果の要旨

溶液に溶解している金属イオンの水和構造を明らかにすることは溶存-溶質相互作用を知る上で最も基本的な事項の一つであって、さらに溶液内化学反応の機構を微視的に解析する上でも有用である。しかし、溶液中の化学種は常に動いているものであり、これをいかにつかまえて周囲の構造を直接知るかということは非常に難しい問題である。原子のX線吸収端から、X線の高エネルギー側1000 eV位までの間に観測される波状の質量吸収係数の変動は広域X線吸収微細構造と呼ばれ(Extended X-ray Absorption Fine Structure 略してEXAFS)、原子がX線を吸収してイオン化したとき放出する光電子波が隣接原子と相互作用することによって発生する現象である。この現象を利用すると非晶質物質や溶存化学種でも特定の元素の周囲の局所構造や電子構造を明らかにすることが出来る。松林君はphotodiode ArrayをX線の測定に用いるという新しい試みによる実験室用迅速EXAFS測定装置の共同試作を行い、いろいろの水和イオンの中心の金属元素と水分子の距離を測定する方法を確立した。

松林君の研究はまずEXAFSによる分析法の精密化から始まった。同君は質量吸収係数の規格化法を従来と全く異なる方法を創案し、有限フーリエ変換による低周波成分にもとづく雑音の除去に成功し、さらに最大エントロピー法という情報理論をデータ解析に応用する方法をつくりあげ、また、局所構造のモデルを用いた規格化質量吸収係数のシミュレーション法についても改良を加え従来よりもはるかに精密な分析法を確立した。次いで同君は水溶液中でJahn Teller効果によって歪んだ6配位水和構造をとっているといわれるCu(Ⅱ)の水和イオンの構造解析を行い、他の方法では見られない水分子のゆらぎに関する情報を定量的に評価することに成功した。更に空気中で非常に不安定なCr(Ⅱ)の水和イオンについての測定をすることにも成功し、その構造をはじめて明らかにした。そしてCu(Ⅱ)の水和イオンと塩素イオンの水分子交換反応の過程においてCu(Ⅱ)の配位構造が $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ から $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に変わる時点で8面体6配位構造から4面体4配位構造に変化することを明らかにした。これらの研究は溶液化学の研究に新しい道を開き、またその解析結果は分析化学、無機溶液化学の立場からも非常に新しい事実である。理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。