

Title	メリト酸銅（II）の結晶構造：偽対称構造の精密化
Author(s)	田村, 初江
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36832">https://hdl.handle.net/11094/36832</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	た　　むら　　はつ　　え 田　　村　　初　　江
学位の種類	理　　学　　博　　士
学位記番号	第　　9　0　2　8　号
学位授与の日付	平成　2　年　3　月　19　日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	メリト酸銅(Ⅱ)の結晶構造—偽対称構造の精密化—
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 教授 木下 達彦　　教授 海崎 純男　　教授 徂徠 道夫

### 論文内容の要旨

$\text{Cu}_{3.5}\text{C}_6(\text{COO})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{9.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (メリト酸銅(Ⅱ), 斜方)と $\text{Cu}_4\{\text{C}_6(\text{COO})_5(\text{COOH})\}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (メリト酸銅(Ⅱ), 単斜)の結晶をX線構造解析した。それにより両化合物の正確な化学式が判明した。メリト酸銅(Ⅱ), 斜方は強磁性的相互作用を示し, メリト酸銅(Ⅱ), 単斜は反強磁性的相互作用を示す。これら2種類のメリト酸銅(Ⅱ)の構造と磁性との関係を対照させながら, 各々の化合物の特徴を明らかにした。

#### 結晶データ

メリト酸銅(Ⅱ), 斜方.  $\text{Cu}_{3.5}\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{O}_{27}$ ; 斜方晶系,  $Iba2$ ,  $a = 19.274(3)$ ,  
 $b = 21.054(7)$ ,  $c = 12.956(4)\text{Å}$ ,  $V = 5258(3)\text{Å}^3$ ,  $Z = 8$ .

メリト酸銅(Ⅱ), 単斜.  $\text{Cu}_5\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_{46}$ ; 単斜晶系,  $Ia$ ,  $a = 25.757(1)$ ,  
 $b = 9.533(1)$ ,  $c = 18.540(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 97.96(1)^\circ$ ,  $V = 4507.9(5)\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ .

メリト酸銅(Ⅱ), 単斜の結晶構造は偽対称を示す。原子座標の精密化に工夫をした。 $R$ 因子は, メリト酸銅(Ⅱ), 斜方では3.7%, メリト酸銅(Ⅱ), 単斜では7.6%である。

#### 構造と磁性

メリト酸銅(Ⅱ), 斜方では, 6個のカルボキシル基のうち, 4個はそれぞれCu 1個に配位している。残り2個のうち, 1個はCu 2個に配位し, あと1個はどのCuにも配位していない。2個のCuに配位したカルボキシル基は, 2個のCu間を架橋したOHとともに6員環を形成している。こ

の6員環内で、酸素原子を介した2個のCu(II)イオンの間に、強磁性的相互作用が存在するとして磁化率を計算すると、超交換相互作用の強さを $2J/k = +30\text{K}$ としたとき、実測の温度変化をよく再現できることが分かった。Cuに配位していないカルボキシル基は $\text{COO}^-$ の傾向をもつ。4種類のCuのまわりは五配位四角錐であるが、底面は四面体的に歪んでいる。

メリト酸銅(II)、単斜では、当初、 $I2/a$ の空間群が妥当であると思われ、これによって解析を進めたが、 $R$ 因子は13%以下に下げることが困難であった。実は、この空間群のもつ対称中心は、真の構造が偽対称をもつために、存在するように見えるだけであることが分かったので、空間群を $Ia$ とし、点対称を順次外すことにより正しい偽対称構造を得た。

6個のカルボキシル基のうち、3個はそれぞれCu1個に配位し、もう1個はCu2個に配位している。残りの2個はCuには配位しないで、1個は $\text{COOH}$ の形で残り、他は $\text{COO}^-$ の状態である。

5種類のCuのうち、4種類のCuのまわりはメリト酸銅(II)、斜方の場合と同様である。残り1個のCuのまわりは六配位八面体構造をとり、その頂点位にカルボキシル基のOが配位してメリト酸銅(II)の網目をつないでいる。八面体の赤道面は4個の配位水からなり、 $\text{COO}^-$ の電荷が中和されている。メリト酸銅(II)の網目から $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ を通り、次のメリト酸銅(II)の網目にいたる3個のCuの間に弱い反強磁性的相互作用が働いていて、その強さ( $2J/k$ )が $-6\text{K}$ であるとする、実測の磁化率の温度変化によく一致する計算曲線が得られた。

## 論文の審査結果の要旨

田村初江君の論文は、斜方晶および単斜晶の2種のメリト酸銅(II)の結晶構造の決定と、その磁性との関係に関するものである。X線回折法によって、正しい化学組成もはじめて決定された。単斜晶については、偽似的対称心の存在のために構造決定の精密化が進行しなくなったので、偽対称構造の精密化に特別な工夫をこらし、これによって $R$ 因子が7.6%まで下がった構造に到達できた。

この両者の構造では銅原子の配置にかなりの相違が見られ、これが、斜方晶では強磁性的相互作用、単斜晶では反強磁性的相互作用であることと関連づけられた。田村君の論文は、銅(II)の配位化合物のうちでも特異な構造の複雑な配置の決定において、偽対称構造精密化の一つの方法を提出したものであり、理学博士の学位論文として十分な価値をもつものと認める。