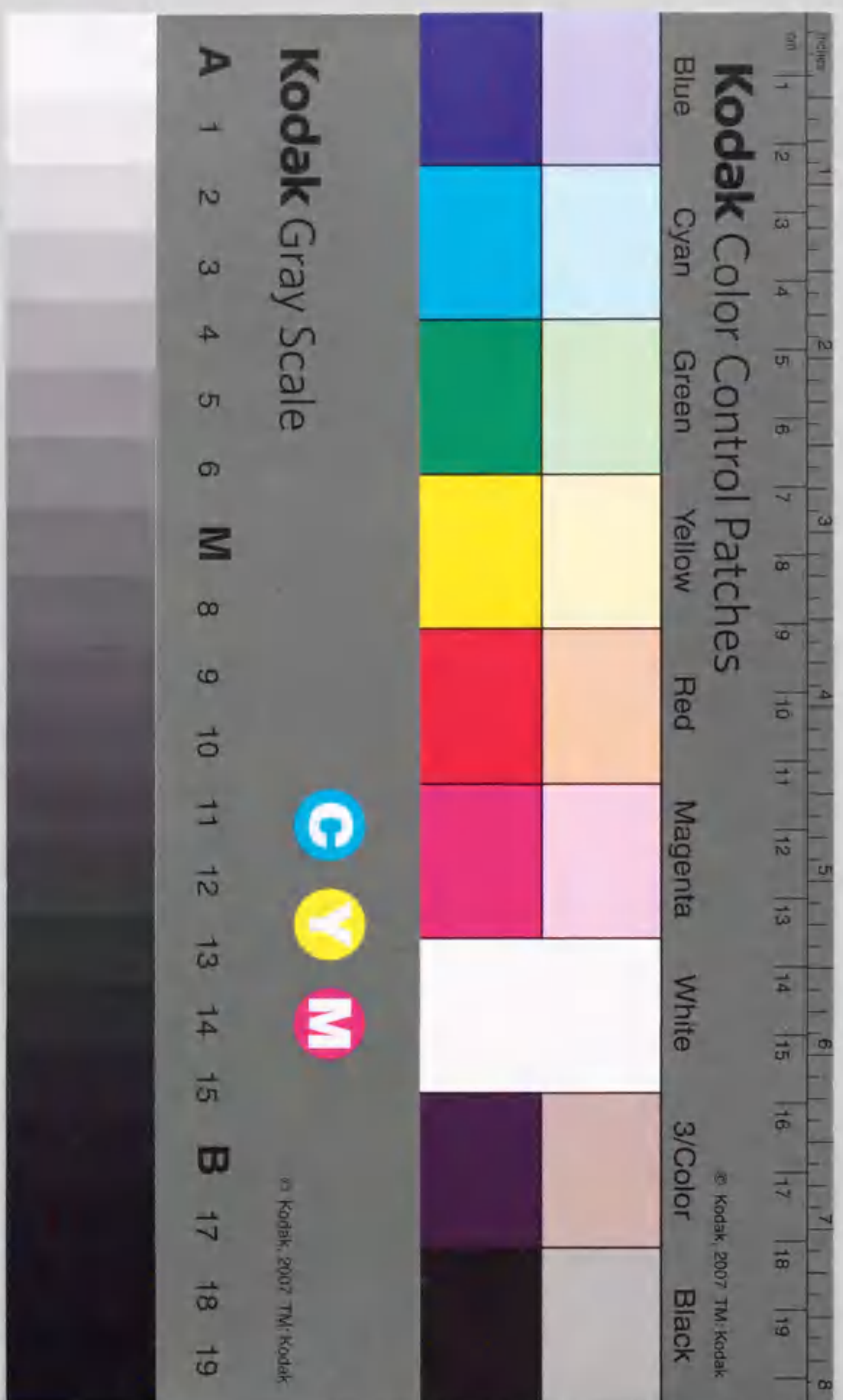


時間分解EXAFS法の開発と
金属イオンを含む
短寿命反応中間体の
局所構造解析

瀬田 康宏



①
報告番号 乙第 5347 号

時間分解EXAFS法の開発と
金属イオンを含む
短寿命反応中間体の
局所構造解析

稲田 康宏

1980年 10月

中國科學院植物研究所
昆明植物所
昆明

昆明

目錄

1. 植物所

2. 昆蟲所

3. 動物所

4. 微生物所

5. 土壤所

6. 環境所

7. 植物所

8. 昆蟲所

9. 動物所

10. 微生物所

11. 土壤所

12. 環境所

13. 植物所

14. 昆蟲所

15. 動物所

16. 微生物所

17. 土壤所

18. 環境所

19. 植物所

20. 昆蟲所

21. 動物所

22. 微生物所

主論文

23. 植物所

24. 昆蟲所

25. 動物所

主論文

26. 植物所

27. 昆蟲所

28. 動物所

29. 微生物所

30. 土壤所

31. 環境所

32. 植物所

33. 昆蟲所

34. 動物所

35. 微生物所

36. 土壤所

37. 環境所

38. 植物所

39. 昆蟲所

40. 動物所

41. 微生物所

42. 土壤所

目次

第1章 序論	13
1.1 溶媒和金属イオンの静的構造解析	13
1.1.1 水中における溶媒和構造	13
1.1.2 非水溶媒中における溶媒和構造	14
1.1.3 X線回折法とEXAFS法	23
1.1.4 溶液試料と単結晶試料の構造解析	24
1.1.5 金属イオンの溶媒和に関する理論的取り扱い	25
1.2 金属イオンの関与する溶液内化学反応	27
1.2.1 溶媒交換反応	27
1.2.2 配位子置換反応	32
1.2.3 電子移動反応	33
1.3 本研究の目的と背景	34
1.3.1 時間分解EXAFS法	35
1.3.2 反応活性化学種の構造解析	35
第2章 時間分解EXAFS法	39
2.1 EXAFS装置	39
2.1.1 分光方法	39
2.1.2 X線源	39
2.1.3 分光結晶	40
2.1.4 検出器	41
2.2 時間分解EXAFS測定	41
2.2.1 時間分解検出	41
2.2.2 試料のサンプリング	42
2.3 角度走査型ストップフローEXAFS装置	44
2.3.1 システム構成	44
2.3.2 ストップフロー装置	46
2.3.3 性能の評価	47
2.4 エネルギー分散型ストップフローEXAFS装置	49
2.4.1 システム構成	49
2.4.2 フォトダイオードアレー検出器	49
2.4.3 ストップフロー装置	51
2.4.4 光学系のアライメント調整とエネルギー補正	53
2.4.5 測定ルーチン	54
2.4.6 フォトダイオードアレー検出器の検出直線性の評価	54
2.4.7 EXAFSスペクトルの積算の効果	55
2.4.8 性能の評価	57
2.5 放射光を光源とした時間分解EXAFS装置	57
2.5.1 システム構成	57

2.5.2	ストップフロー装置	58
2.5.3	時間分解の測定ルーチン	60
2.5.4	性能の評価 L-アスコルビン酸による $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応について	61
2.5.5	時間分解能の限界	66
第3章	EXAFS スペクトルの理論と解析	67
3.1	EXAFS スペクトルの理論	67
3.1.1	遷移確率と規格化 EXAFS 振動の導出	67
3.1.2	原子間距離分布と光電子寿命の導入	71
3.1.3	EXAFS 振動での高次キュムラント	72
3.1.4	異なる環境下にある散乱原子からの寄与	73
3.1.5	多重散乱の効果	73
3.1.6	球面波補正	75
3.2	EXAFS スペクトルの解析	75
3.2.1	X 線吸収スペクトルからの EXAFS 振動の抽出	75
3.2.2	フーリエフィルタリング	79
3.2.3	カーブフィッティング	81
第4章	ペルオキシクロム中間体	85
4.1	序	85
4.1.1	金属錯体に関する内圏型電子移動反応	85
4.1.2	クロム酸イオンの過酸化水素による還元反応	86
4.2	実験	87
4.2.1	試薬	87
4.2.2	時間分解 EXAFS 測定	88
4.2.3	EXAFS スペクトルの解析	88
4.3	結果と考察	88
4.3.1	ペルオキシクロム中間体の測定条件	88
4.3.2	反応に伴う X 線吸光度の時間変化	90
4.3.3	EXAFS 測定条件下におけるペルオキシクロム中間体生成の確認	92
4.3.4	ペルオキシクロム中間体の XANES スペクトル	93
4.3.5	ペルオキシクロム中間体の時間分解 EXAFS 測定	94
4.3.6	安定類似錯体との構造の比較	97
第5章	ヘテロ二核ポルフィリン中間体	101
5.1	メタレーション反応の機構 これまでの知見	101
5.2	アセトニトリル中におけるメタレーション反応に関する新たな知見	102
5.2.1	アセトニトリルの Brønsted 塩基性	102
5.2.2	SAT 錯体の生成反応	103
5.2.3	銅 (II) イオンとピリジンとの錯形成反応	109
5.2.4	ピリジン共存下における SAT 錯体の生成	115
5.2.5	SAT 錯体からの脱プロトン反応	118
5.2.6	メタレーション反応の機構	121
5.3	ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造解析	122
5.3.1	研究の意義	122
5.3.2	実験操作	123
5.3.3	ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造	125

5.3.4	中間体としての構造上の特徴	130
第6章	本研究のまとめ	133
6.1	時間分解ストップフロー EXAFS 装置	133
6.2	ペルオキシクロム中間体の構造	134
6.3	銅 (II)/水銀 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造	135
	参考文献	137
	謝辞	149

目次

1.1	水和金属イオンの構造パラメーター	14
1.2	DMF、TMP、TMU および HMPA 分子の空間充填模型	15
1.3	種々の温度における Zn(II) イオン TMP 溶液の EXAFS スペクトル	19
1.4	非経験的分子軌道計算による TMP 分子の配座によるエネルギー変化	20
2.1	中間体を含む反応系のエネルギープロフィール	43
2.2	角度走査型ストップフロー EXAFS 装置のシステム概略図	44
2.3	角度走査型ストップフロー EXAFS 装置の回路構成図	45
2.4	角度走査型ストップフロー EXAFS 装置に用いたストップフロー装置の模式図	46
2.5	逆流防止弁のメカニズム模式図	47
2.6	エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置のシステム概略図	49
2.7	フォトダイオードアレー検出器の模式図	50
2.8	検出回路構成図	51
2.9	エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置に用いたストップフロー装置の模式図	52
2.10	ストップフロー装置内の拡大図	52
2.11	分光結晶調整の模式図	53
2.12	短寿命反応中間体の EXAFS 測定ルーチン	54
2.13	X 線の露光時間と検出強度値の関係	55
2.14	硫酸銅水溶液の EXAFS スペクトルの積算による変化	56
2.15	放射光を光源とした時間分解ストップフロー EXAFS システムの構成模式図	58
2.16	ストップフロー装置の模式図	59
2.17	時間分解 EXAFS 測定のタイミングチャート	60
2.18	7.131 keV における X 線吸光度の時間変化	63
2.19	Fe の K 吸収端近傍における時間分解 X 線吸収スペクトル	64
2.20	条件速度定数の L-アスコルビン酸総濃度依存性	65
2.21	二次速度定数の水素イオン濃度の逆数に対するプロット	65
2.22	7.130 keV における X 線吸光度の時間変化	66
3.1	EXAFS スペクトル測定例	76
3.2	実測の EXAFS スペクトルと $\mu_b(E)$	77
3.3	$\mu_{\text{obs}}(E)$ から $\mu_b(E)$ を差し引いた $\mu(E)$	77
3.4	$\mu(E)$ と $\mu'_0(E)$	78
3.5	E_0 の見積もり	79
3.6	亜鉛 (II) イオン水溶液の $\chi_{\text{obs}}(k)$ 曲線	80
3.7	亜鉛 (II) イオン水溶液のフーリエ変換関数	81
3.8	亜鉛 (II) イオン水溶液の $k^3\chi_{\text{filt}}(k)$	82
3.9	亜鉛 (II) イオン水溶液についてのカーブフィッティングの結果	82
4.1	Cr(VI) 水溶液の化学種組成の pH 依存性	90

4.2	X線吸光度の時間変化	91
4.3	相対X線吸光度値の H_2O_2 初濃度に対する依存性	93
4.4	ペルオキシクロム中間体のXANESスペクトル	94
4.5	ペルオキシクロム中間体のEXAFSスペクトル測定の結果	95
4.6	k の重みをつけた $\chi_{fit}(k)$ 曲線	96
4.7	ペルオキシクロム中間体の構造	98
4.8	安定なオキソジペルオキシクロム(VI)錯体の結晶構造	99
5.1	種々の有機酸の非水溶媒中における酸解離定数	104
5.2	アセトニトリル中における反応の可視吸収スペクトル変化と生成物の 1H -NMRスペクトル	106
5.3	SAT錯体のポルフィリン骨格	107
5.4	SAT錯体生成の条件速度定数	108
5.5	700 nmでの滴定曲線	110
5.6	各構成錯体の可視吸収スペクトル	111
5.7	$k^3\chi_{obs}(k)$ 曲線	113
5.8	フーリエ変換関数	113
5.9	フーリエフィルタリングを施したEXAFS振動	114
5.10	ビリジン共存下における吸収スペクトルの変化と条件速度定数	116
5.11	Cu(tpp)生成の条件速度定数における遊離のビリジン濃度依存性	117
5.12	SAT錯体とビリジンとの反応の可視吸収スペクトル変化と条件速度定数	119
5.13	実測した $k^3\chi_{obs}(k)$ 曲線	126
5.14	フーリエ変換関数	126
5.15	$k^3\chi_{fit}(k)$ 曲線と計算曲線	127
5.16	金属置換反応の反応機構	131

表目次

1.1	ドナー性非水溶媒中における金属イオンの溶媒和構造	16
1.2	DMF、TMP、TMUおよびHMPA中におけるいくつかの金属イオンの溶媒和数	18
1.3	Zn(II)イオンTMP溶液のEXAFSスペクトルの解析結果	18
1.4	溶媒和数に伴うM-O結合距離の変化	21
1.5	配位窒素原子の種類による結合距離の変化	22
1.6	Cu(I)イオンの溶媒和構造と単結晶中での構造	24
1.7	水交換反応の活性化パラメーターとM-O間対称伸縮振動数	29
1.8	非水溶媒中における溶媒交換反応の活性化体積	30
1.9	4配位Co(II)錯体の配位子交換反応の活性化パラメーター	31
1.10	Co(II)イオンの溶媒交換反応の活性化パラメーター	31
1.11	Co(II)イオンと芳香族アミン配位子との錯形成反応のパラメーター	32
1.12	Co(II)イオンと芳香族アミン配位子との錯形成化学種の構造	33
1.13	時間分解EXAFS装置の開発例	35
1.14	短寿命化学種の構造解析	36
2.1	角度走査型ストップフローEXAFS装置の性能評価	48
2.2	Cr^{3+} 水溶液および $Cr_2O_7^{2-}$ 水溶液の構造パラメーター	48
2.3	エネルギー分散型ストップフローEXAFS装置を用いて測定した Cu^{2+} 水溶液の構造パラメーター	57
2.4	L-アスコルビン酸による $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の還元反応の時間分解EXAFS測定のための試料溶液の組成と還元反応の条件速度定数	62
2.5	L-アスコルビン酸による $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の還元反応の二次速度定数	63
3.1	三体モデルにおける散乱過程	74
4.1	ペルオキシクロム中間体の生成、解離、分解に関する熱力学および速度論的パラメーター	89
4.2	ペルオキシクロム中間体、 $Cr_2O_7^{2-}$ および Cr^{3+} の構造パラメーター	96
5.1	H_2tpp と生成物の 1H -NMR化学シフト	105
5.2	EXAFS測定用試料溶液の組成	112
5.3	EXAFS測定用試料溶液内の構成錯体のモル分率	112
5.4	$Cu(py)_n^{2+}$ 錯体の構造パラメーター	115
5.5	試料溶液の組成	124
5.6	Cu(II)中心周りの構造パラメーター	128
5.7	ヘテロ二核ポルフィリン中間体と類似錯体のR	129
6.1	時間分解ストップフローEXAFS装置の比較	134

第1章

序論

本研究は、静的測定がほとんどであった拡張 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) の測定に、対象試料のサンプリングからの時間軸を導入した時間分解 EXAFS 法を確立し、それを用いて溶液内における金属イオンの関与する無機化学反応の過渡過程に存在する短寿命反応中間体の構造を解析することを目的としている。この時間分解 EXAFS 測定という動的な測定手段を開発し、実際に短寿命化学種の構造を解析するうえで、一般に広く利用されている静的 EXAFS 測定による金属イオンの溶媒和構造や、金属イオンの関与する無機化学反応の分類など、本研究の背景となる知見をまとめておくことは重要である。以下に、溶液内化学種の静的な構造解析という観点から、特に金属イオンの溶媒和構造に関して、X 線を用いた直接的な手法によって決定されている結果をまとめたのち、これまでに行われてきた幾つかの反応活性化学種の構造解析の結果をまとめる。

1.1 溶媒和金属イオンの静的構造解析

溶液内における金属イオンは、その周囲を複数の溶媒分子によって取り囲まれた状態で溶存しており、この相互作用は溶媒和と呼ばれる。金属イオンの第一配位圏が溶媒以外の配位子によって取り囲まれた金属錯体が溶解する場合にも、金属錯体の周囲を溶媒分子が取り囲み、この相互作用も同じく溶媒和と呼ばれる。金属中心に直接相互作用する溶媒和と、金属錯体の周囲、すなわち、金属イオンの第二配位圏より外側での溶媒和とは、相互作用の強さも形態も異なるうえ、それらの構造性にも大きな相違があると考えられる。したがって、これらを区別する必要がある。本研究では、配位子を持たない金属イオンの第一配位圏へ溶媒分子が直接配位する相互作用を溶媒和と呼ぶことにする。

1.1.1 水中における溶媒和構造

金属イオンの溶媒和は、その静的構造を決定するために様々な手法を用いて研究が続けられている。静的な溶媒和構造を直接決定するための実験手段としては、X 線や中性子線を用いた回折法や吸収法があり、金属イオンを中心とした動径方向の電子密度分布関数を求めることができ、金属イオンの静的溶媒和構造を原子レベルで決定することができる。水中の水和構造に関しては、既に数多くの報告があり、その結果が総説にまとめられている [1-4]。X 線回折法によって決定された金属イオンの水和構造の構造パラメーターを周期表にしたがって図 1.1 に示す。後述する非水溶媒中での溶媒和構造においても同様であるが、金属イオンと溶媒分子との間の相互作用の形態は、金属イオンの種類によって大きく異なると考えられる。アルカリ金属 (I) イオンやアルカリ土類金属 (II) イオンなど、周期表の左側に属する金属イオンでは、金属イオンの正電荷と水分子の双極子および部分電荷との間のイオン結合的相互作用が主な因子であると考えられるのに対し、遷移金属イオンなどの周期表の中期に位置する金属イオンでは、金属イオンと配位原子の原子軌道間の共有結合的相互作用の寄与も無視できないと考えられる。イオン結合的相互作用をする金属イオンについては、水和数は金属イオンの大きさと関係があり、イオン半径の小さい金属イオンでの約 4 から、イオン半径の増大に伴って 8~9 まで増加する傾向がある。これは、金属イオンの周囲に集まる水分子間の反発に起因している。遷移金属 (II) イオンについては、その大部分が 6 配位八面体の水和構造をとる。この水和数は、金属イオン-水間の引力相互作用と配位水分子間の

H ⁺ 4 195-225																	He				
Li ⁺ 4-6 195-225	Be ²⁺ 4 167															B	C	N	O	F ⁻ 4-6 262-292	Ne
Na ⁺ 4-8 240-242	Mg ²⁺ 6 209-212															Al ³⁺ 6 187-190	Si	P	S	Cl ⁻ 6 310-325	Ar
K ⁺ 4-8 270-292	Ca ²⁺ 6 240-244	Sc	Ti	V	Cr ^{2+/3+} 4/6 208/199	Mn ²⁺ 6 220	Fe ^{2+/3+} 6/6 212/200	Co ²⁺ 6 208-210	Ni ²⁺ 6 204-206	Cu ²⁺ 4+2 197-231	Zn ²⁺ 6 208-211	Ga ³⁺ 6 197	Ge	As	Se	Br ⁻ 6 329-340	Kr				
Rb	Sr ²⁺ 8 260-264	Y ³⁺ 6-8 236-237	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh ³⁺ 6 204-206	Pd	Ag ⁺ 4 241	Cd ²⁺ 6 229-231	In ³⁺ 6 215	Sn ^{2+/4+} -4 221-234	Sb	Te	I ⁻ 6-8 355-370	Xe				
Cs ⁺ 6-8 295-321	Ba ²⁺ 9.5 290	(1)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt ²⁺ 4 201	Au	Hg ²⁺ 6 233-241	Tl ³⁺ 6 223-224	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	(2)	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	Uue													
(1)	La ³⁺ 9 248-258	Ce	Pr ³⁺ 9 248-254	Nd ³⁺ 9 248-251	Pm	Sm ^{2+/3+} 8.5-8.8 245-247	Eu ^{2+/3+} 8.3-8.6 243-245	Gd ³⁺ 7.5-8.0 237-243	Tb ³⁺ 7.9-8.2 236-241	Dy ³⁺ 7.4-8.1 237-240	Ho	Er ³⁺ 8 230-237	Tm ³⁺ 8 233-236	Yb ^{2+/3+} 8 232-238	Lu ³⁺ 8 231-234						
(2)	Ac	Th ⁴⁺ 7-8 249-255	Pa	U ⁴⁺ 8-9 250-251	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

図 1.1. 水和金属イオンの構造パラメーター

上段の数字は配位数、下段の数字は金属イオン-配位酸素原子間距離 (pm)。参考文献 [1-4]。

斥力相互作用の兼ね合いによって決まっており、イオン半径が大きいながらも電荷の小さい Ag(I) イオンは 4 配位四面体であるが、イオン半径が小さくても電荷の大きな Al(III) イオンは 6 配位八面体の水和構造をとる。開殻の d 電子配置をとる金属イオンでは、d 電子の配位子場安定化の効果も寄与している。例えば、Jahn-Teller 効果のある Cr(II) や Cu(II) イオンでは四角形の配位環境を形成し、d⁸で配位子場分裂の大きな Pt(II) イオンは 4 配位平面四角形の水和構造をとる。比較的イオン半径が大きく、+3 価の電荷を有する希土類金属 (III) イオンの系列では、8~9 個の水分子が水和する。この系列では、原子番号の増大に伴ってイオン半径が減少するために、La(III) から Nd(III) のように原子番号の小さい軽希土類金属 (III) イオンが 9 配位の三面冠三方柱構造をとるのに対し、Dy(III) から Lu(III) のように原子番号の大きな重希土類金属 (III) イオンは 8 配位の正方ねじれ柱構造をとり、その中間に位置する金属イオンは 9 配位と 8 配位の状態が混在していることが知られている。

1.1.2 非水溶媒中における溶媒和構造

メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA)、リン酸トリメチル (TMP)、リン酸トリエチル (TEP)、リン酸トリブチル (TBP)、1,1,3,3-テトラメチル尿素 (TMU)、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA)、アセトニトリル (AN)、プロピオニトリル (PN)、ブチロニトリル (BuN)、イソブチロニトリル (iBuN)、バレロニトリル (VN)、ベンゾニトリル (BzN)、アンモニア、エチレンジアミン (EN)、1,3-プロパンジアミン (TN)、*n*-プロピルアミン (PA)、ピリジン (PY)、4-メチルピリジン (4MPy)、3-メチルピリジン (3MPy)、2-メチルピリジン (2MPy)、テトラヒドロチオフェン (THT)、*N,N*-ジメチルチオホルムアミド (DMT) など、溶媒分子の中に金属イオンへ供与することができる非共有電子対を有するドナー性非水溶媒中においても、金属イオンの第一配位圏を溶媒分子が取り囲んでいる。近年、我々も含めた幾つかのグループが中心となって、主に EXAFS 法を用いて、これらドナー性非水溶媒中における金属イオ

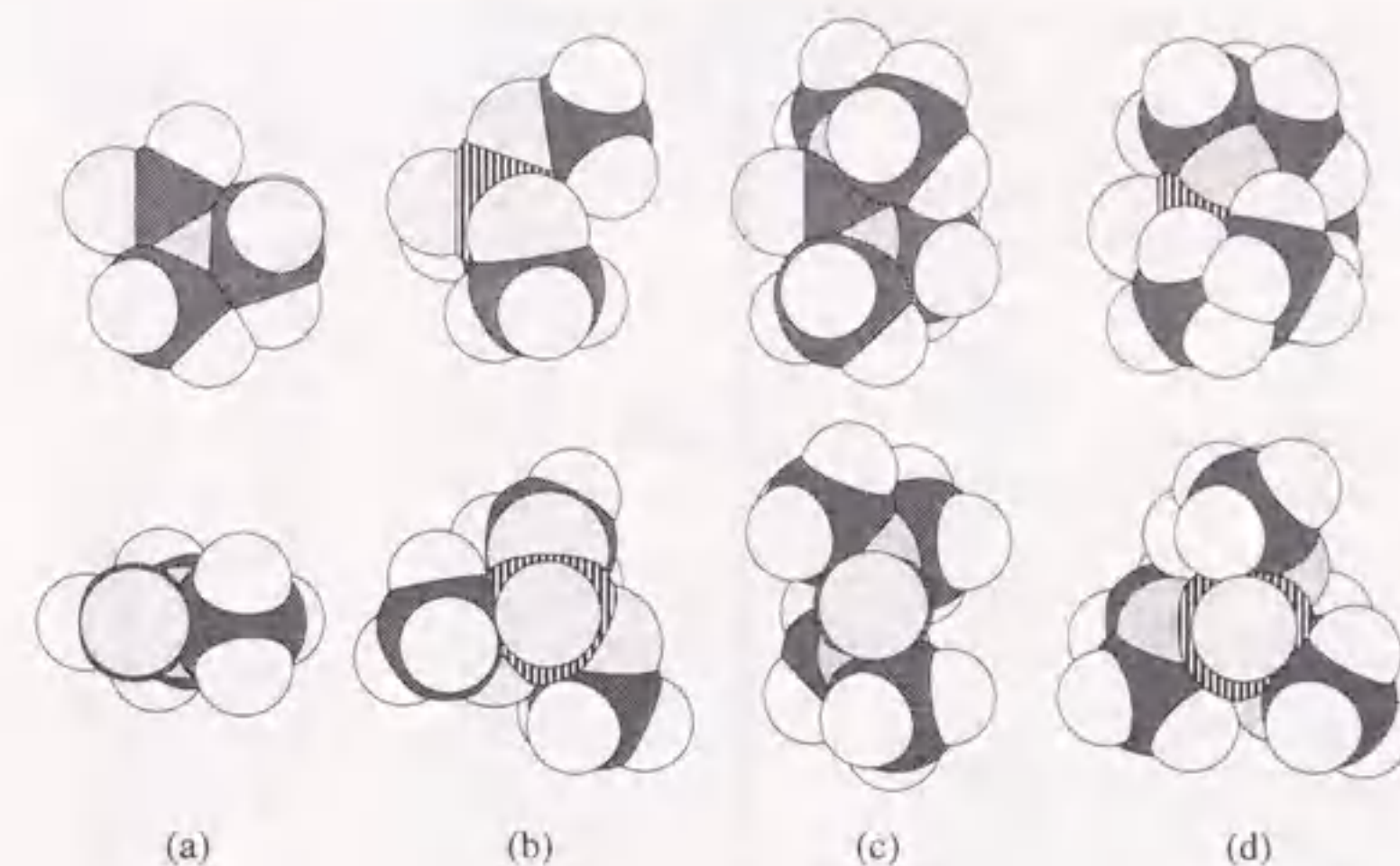


図 1.2. DMF、TMP、TMU および HMPA 分子の空間充填模型
(a)DMF、(b)TMP、(c)TMU、(d)HMPA。上段が金属イオンへの配位軸を横から見た図であり、下段は同軸を正面から見た図である。

ンの溶媒和構造の解析が進んでいる。現在までに得られている溶媒和数 (N) と溶媒和結合距離 (R /pm) の値を表 1.1 に示す。現在は、遷移金属イオンに関するデータが集められており、アルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンについての系統的な溶媒和構造の情報はないが、遷移金属イオンの溶媒和構造に関しては、水和構造に見られたのと同様の傾向がドナー性非水溶媒中の溶媒和構造にも現れている。遷移金属イオンの溶媒和数は多くの溶媒中において 6 であり、水中と同様な八面体の溶媒和構造をとると考えられるが、非水溶媒中においては、水中では観測されない幾つかの特徴がある。

溶媒和数

水中においては、金属イオンの大きさに応じた水和数の変化が観測され、その要因は、金属イオン-溶媒分子間の引力相互作用と配位溶媒分子間の斥力相互作用の兼ね合いによるものである。同様に、非水溶媒中においても、溶媒分子の大きさに応じて溶媒和数が変化する傾向が観測される。表 1.1 に示した溶媒の中では、極めてかさ高い溶媒である TMP や TMU、HMPA 中において、6 配位八面体の溶媒和構造で大きな安定化が得られる第一遷移金属 (II) イオンについてさえも、配位数が 4~5 へ減少する場合がある [8,9]。表 1.2 には、DMF、TMP、TMU および HMPA 中におけるいくつかの金属イオンの溶媒和数を、Shannon によってまとめられた有効イオン半径 [33,34] と合わせて示す。また、これらの溶媒分子を空間充填模型で図 1.2 に示す。DMF 中における溶媒和数はいずれの金属イオンについても水中と同じであり、DMF 分子のかさ高さは、表 1.2 に挙げた金属イオンに対して溶媒和構造を変化させるほど大きくはない。HMPA は、これらの溶媒の中で最もかさ高い分子構造を有しており、大きな金属イオンである Cd(II) および Mn(II) イオンにおいても、溶媒和数は 5 に減少し、他の金属イオンでは、いずれも 4 配位四面体の溶媒和構造をとる [9]。HMPA ほどではないものの、かさ高い溶媒である TMU 中においては、Cd(II) イオンでは水中と同じ 6 配位八面体構造をとるが、Mn(II) や Fe(II) イオンでは 5 配位四角錐となり、さらに、Cu(II)、Zn(II)、Ga(III) イオンでは 4 配位四面体に溶媒和構造が変化する [8]。このような配位数の減少は、溶媒分子のかさ高さによる配位溶媒分子間の立体反発に起因していると考えられるが、HMPA よりも立体反発の少ない TMU においては、金属イオンの d 電子配置によ

表 1.2. DMF、TMP、TMU および HMPA 中におけるいくつかの金属イオンの溶媒和数

金属 (II)	有効イオン半径 / pm ^a	DMF ^b	TMP ^c	TMU ^d	HMPA ^e
Ag(I)	100 ^f	3.9	4.0	3.9	—
Cd(II)	95	6	—	5.9	4.8
Mn(II)	83.0	5.8	6.1	4.9	4.9
In(III)	80.0	6.0	5.9	5.9	—
Fe(II)	78.0	5.8	6.1	4.9	4.0
Co(II)	74.5	5.9	5.7	4.1	3.9
Zn(II)	74.0	5.8	5.0	3.8	4.1
Ni(II)	69.0	5.9	6.2	4.8	4.2
Ga(III)	62.0	—	5.9	4.1	—
Cu(II)	57 ^g	4.1 ^h +2.0 ⁱ	4 ^{h,j} +2 ^{i,j}	3.9	3.7

^a周囲に6個の配位原子を有するO²⁻の半径を140 pmとしたときの有効イオン半径で、6配位の場合の値。参考文献 [33,34]。^b参考文献 [7]。^c我々の測定した未発表データ。^d参考文献 [8]。^e参考文献 [9]。^f4配位四面体の場合の値。^g4配位四角形の場合の値。^hエカトリアル位。ⁱアキシナル位。^j固定して解析した値。

表 1.3. Zn(II) イオン TMP 溶液の EXAFS スペクトルの解析結果

温度 / °C	構造パラメーター		
	N ^a	R / pm ^b	σ / pm ^c
8	5.0	205	9.6
21	4.8	204	9.5
29	4.9	204	9.8
38	5.0	205	9.6

^a溶媒和数。^bZn-O 結合距離。^cDebye-Waller 因子。

て配位子場安定化の効果が現れている。Co(II) イオンと Ni(II) イオンの TMU 中における溶媒和数はそれぞれ4と5であり、イオン半径の大きな Co(II) イオンが4配位四面体構造を、イオン半径の小さな Ni(II) イオンが5配位四角錐構造をとる。これは、d⁷の Co(II) イオンでは、4配位四面体構造で5配位四角錐や三角両錐構造よりも大きな配位子場安定化が得られるのに対し、d⁸の Ni(II) イオンではその逆であるためと解釈できる。また、水中で見られる金属イオンの電荷の影響が、TMU 中においても観測される。In(III) イオンは、有効イオン半径としては5配位四角錐構造をとる Mn(II) と Fe(II) イオンの間に位置する大きさであるにもかかわらず、溶媒和数は6である。電荷の大きな金属イオンでは、金属イオン-配位溶媒分子間の引力相互作用が大きく、+2価の金属イオンで5配位しかとれないような大きさの金属イオンに対しても、6配位したときの配位溶媒分子間の立体反発の増加を打ち消すだけの安定化があると考えられる。

TMP は TMU よりも小さい溶媒分子であり、大部分の金属イオンは水中や DMF 中と同じ溶媒和数をとる。しかしながら、Zn(II) イオンにおいては、測定されるみかけの溶媒和数が5に減少している。この場合、5配位化学種単一の状態と、4配位および6配位化学種が等モル混在している状態の二通りが考えられる。図 1.3 および表 1.3 に示す 8~38 °C における温度変化 EXAFS 測定の結果、温度の変化に対して配位数や結合距離の値は変化しない。したがって、4配位および6配位化学種の混在状態とは考えられず、5配位の溶媒和構造をとると結論できる。TMP 分子には3本のエーテル結合があり、その周りの回転によって様々な配座をとることが可能であるため、それらの相対配座を考慮した状態での分子モデルを考える必要がある。TMP 分子が金属イオンに配位する場合は、分子エネルギーを低く保ちな

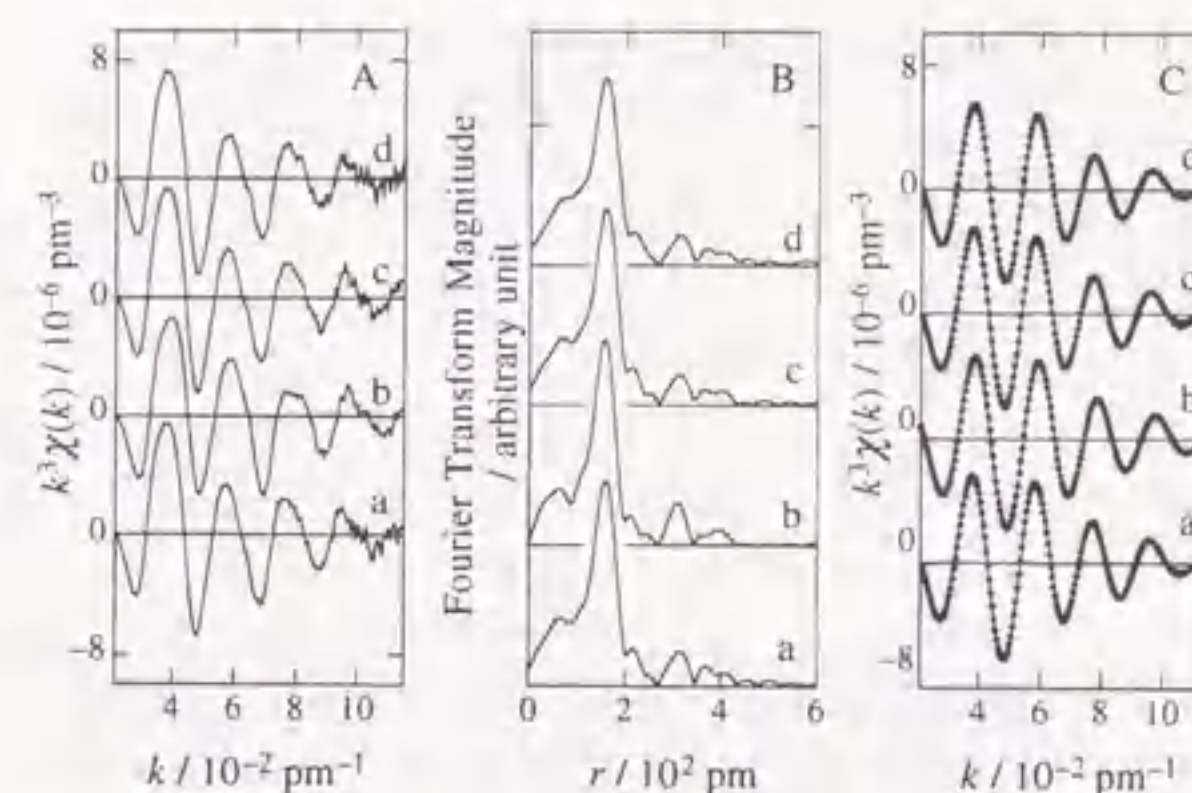


図 1.3. 種々の温度における Zn(II) イオン TMP 溶液の EXAFS スペクトル

(A) k^3 の重みを付けた EXAFS 振動、(B) 動径構造関数、(C) 最小二乗計算による EXAFS 振動の解析結果。それぞれについて、(a)8 °C、(b)21 °C、(c)29 °C、(d)38 °C。

がら、O=P 結合方向から見たときの3本のエーテル鎖のかさ高さを小さくするような配座をとる方が有利である。図 1.4 には、Gaussian94 [35] を用いた非経験的分子軌道計算による TMP 分子の安定配座の解析結果を示す。図 1.4 中の上段の図は、O=P 結合の周りに C₃対称を仮定したときの、P-O 結合に対する O=P 結合と O-C 結合の二面角 (ω) に対する全エネルギーの変化を示したものであり、 ω が45°のときに最も安定であることが分かる。 $\omega = 180^\circ$ では、3つのメチル基同志の立体反発によって不安定になり、一方、 $\omega = 0^\circ$ では、エーテル酸素上の非共有電子対間の反発によって不安定になる。図 1.4 の中段の図には、3個の ω の内の2個を45°に固定し、もう一つの ω を変えたときの全エネルギーの変化が示してある。この場合、上の図の45°に対応する所でエネルギー極小が見られるが、さらに、 $\omega = 180^\circ$ のときに準安定状態がある。図 1.4 の下段の図には、3個の ω の中で、一つを45°、もう一つを180°に固定したときの、残り一つの ω に対する全エネルギーの変化が示してある。この場合、 ω が0°から60°、および、315°から360°の所でエネルギー変化がない。以上の結果から、金属イオンに配位したときに最もコンパクトであり、かつ、エネルギー的に安定な配座は、3つの ω が(45°, 60°, 180°)の組み合わせのときであると考えられる。図 1.2 に示した空間充填モデルはこの配座のときのものであり、実測されている溶媒和構造にも現れているように、TMP 分子のかさ高さは、DMF よりも大きく、TMU よりも小さいことが分かる。Zn(II) イオンよりもイオン半径の小さい Ga(III) イオンの TMP 中における溶媒和数は6であるが、これは、TMU 中における In(III) イオンで見られたのと同様に、Ga(III) イオンの高い電荷に由来していると考えられる。

Ag(I) イオンについては、大きいイオン半径と低い電荷のために、小さい分子である水中においても4配位四面体の溶媒和構造をとる。これは、表 1.2 に示した非水溶媒中においても同様である。4配位の場合、HMPA のように非常にかさ高い溶媒でさえも、そのかさ高さが溶媒和構造に影響を及ぼすことはない。また、配位数が1から6まで変化した場合の Ag(NCH)_n⁺ ($n = 1-6$) 分子のエネルギーを非経験的分子軌道法を用いて計算し、Ag(I) イオンに NCH 分子が配位していくときのエンタルピー由来の安定化と、それに伴うエントロピーの低下が明らかになっている [24]。この計算結果によると、エントロピーの低下が n の増加に伴って直線的に変化するのに対し、エンタルピー由来の安定化の割合は n の増加に伴って少なくなる。これは、 n が大きい場合には、 $n - 1$ 個の NCH が配位していることによる Ag(I) イオン上の電荷の中和に起因して Ag-N 間相互作用エネルギーが n の小さい場合よりも小さくなるという要因に加え、配位する NCH 分子間の反発に由来するエネルギー損失が n の増大に伴って増え

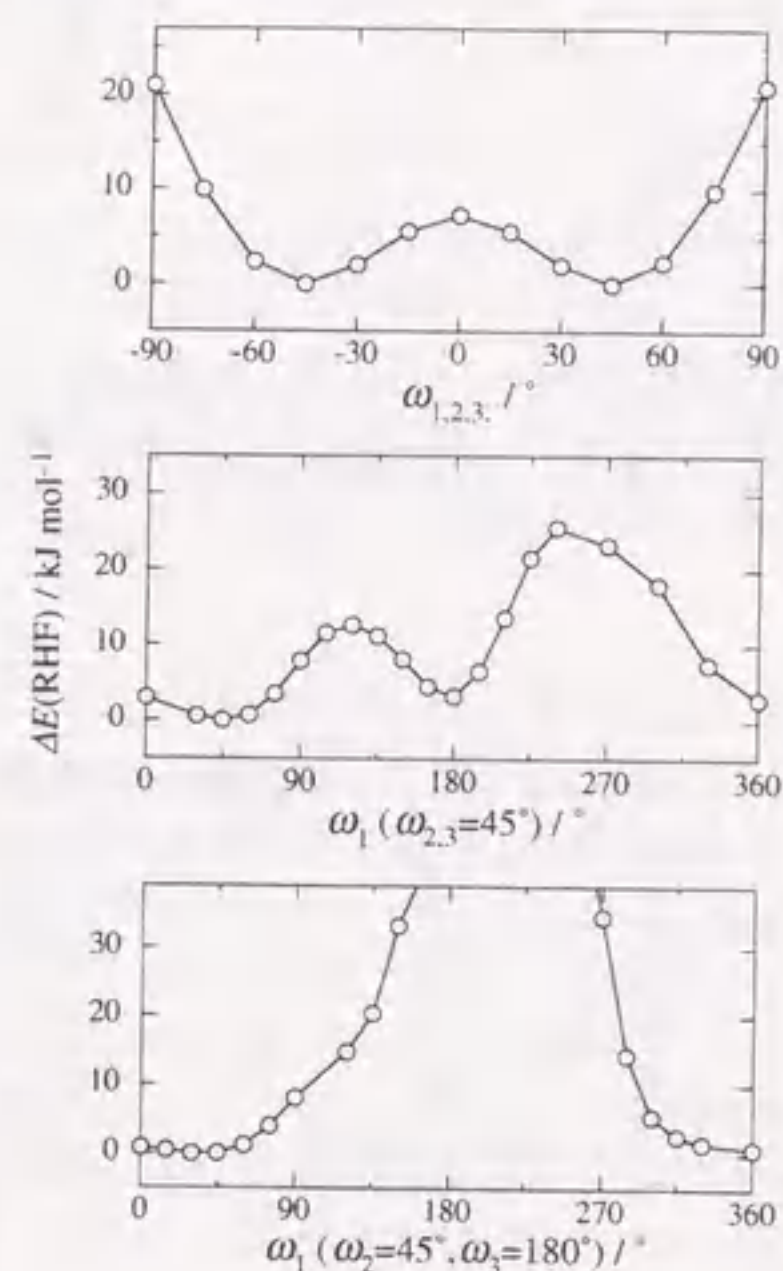


図 1.4. 非経験的分子軌道計算による TMP 分子の配座によるエネルギー変化

上の図は、O=P 結合の周りに C_3 対称を仮定したときの、P-O 結合に対する O=P 結合と O-C 結合の二面角に対する全エネルギーの変化。中の図は、3 個の O=P-O-C 二面角の中の二ヶ所を 45° に固定したときの、もう一つの二面角に対する全エネルギーの変化。下の図は、3 個の O=P-O-C 二面角の中で、一つを 45° 、もう一つを 180° に固定したときの、残り一つの二面角に対する全エネルギーの変化。

表 1.4. 溶媒和数に伴う M-O 結合距離の変化

金属 (II)	溶媒和 M-O 結合距離 / pm			有効イオン半径 / pm ^a		
	R_6^b	R_5^c	R_4^d	$r_{ion}(6)^e$	$r_{ion}(5)^f$	$r_{ion}(4)^g$
Mn(II)	220	209 ^h	-	83.0	75	66
Fe(II)	212	205 ^h	198 ⁱ	78.0	-	63
Co(II)	208-210	-	195 ⁱ	74.5	67	58
Ni(II)	204-206	200 ^h	197 ⁱ	69.0	63	55
Zn(II)	208-211	202 ^j	195 ^h	74.0	68	60
Ga(III)	197	-	188 ^h	62.0	55	47
Cd(II)	229-231	223 ⁱ	-	95	87	78

^a参考文献 [33,34]。^b6 配位構造を取るときの溶媒和結合距離。水中の値。^c5 配位構造を取るときの溶媒和結合距離。^d4 配位構造を取るときの溶媒和結合距離。^e6 配位での有効イオン半径。^f5 配位での有効イオン半径。^g4 配位での有効イオン半径。^hTMU 中の値。参考文献 [8]。ⁱHMPA 中の値。参考文献 [9]。^jTMP 中の値。

るためである。これらのエネルギー項の兼ね合いにより、Ag(I) イオンの溶媒和数として 4 が最も安定であることが証明される。

金属イオンの溶媒和数を変化させる要因として、溶媒分子のかさ高さに加え、溶媒の電子供与能力がある。PA は非常に強い σ -ドナーであり、アミン窒素上の非共有電子対を金属イオンに対して強く供与する。溶媒分子による強い電子供与は、金属イオン上の電荷密度を低下させ、金属イオン-配位溶媒分子間の引力相互作用を低下させる。さらに、金属イオンの d 電子と溶媒分子の供与電子間および金属イオンの d 電子間の電子反発を増大させる。これらの効果は、いずれも配位数を減少させる寄与をする。実際、PA 中における d⁷ の Co(II) イオンでは、室温付近において、6 配位八面体-4 配位四面体の二種類の溶媒和化学種の間の平衡状態にあることが明らかになっている [15]。しかしながら、Co(II) イオンよりも d 電子数の少ない Fe(II) や Mn(II) イオンでは、PA 中において配位数の減少は観測されず [11]、溶媒分子の電子供与による溶媒和構造の変化は、d 電子数の多い金属イオンに対して重要な効果であると言える。EN や TN は、PA と同様に強い σ -ドナー性を有しているが、二座配位子であることから、3 分子がいずれもキレート環を形成した 6 配位八面体の溶媒和構造をとるようである [11,15]。

溶媒和の結合距離

酸素原子で金属イオンに配位する非水溶媒で水中と同一の溶媒和数をとる場合、その溶媒和の結合距離は水中の値と同一である。一方、溶媒分子がかさ高く、6 よりも減少した配位数を取る場合の結合距離は、配位数の減少に伴って短くなる。表 1.4 には、酸素原子で配位する非水溶媒中で、5 配位あるいは 4 配位の溶媒和構造を取るときの結合距離の値を、それぞれの配位数での有効イオン半径の値と併せて示した。有効イオン半径は、周囲に 6 個の原子が存在するときの O^{2-} の半径を 140 pm とし、様々な結晶中での M-O 結合距離から O^{2-} の半径を差し引いて得られた値であるから [33,34]、配位数に伴う有効イオン半径の変化は、結晶中での M-O 結合距離の変化と考えるのが妥当である。表 1.4 に示した値によると、 R_6 と R_5 、 R_5 と R_4 および R_6 と R_4 の差は、ほぼ $r_{ion}(6)$ と $r_{ion}(5)$ 、 $r_{ion}(5)$ と $r_{ion}(4)$ および $r_{ion}(6)$ と $r_{ion}(4)$ の差に一致しており、溶媒和数の減少に伴う結合距離の短縮は、結晶中の M-O 結合距離の配位数の減少に伴う短縮と同様である。金属イオンへの配位数が減少すると、配位原子の非共有電子対によって金属イオンの周囲に形成される電場の総負電荷が減少する。これにより、金属イオンの d 電子と配位子による電場との間の電子反発が低下すると同時に、配位子場分裂をしていないと考えたときの d 電子軌道エネルギー準位が低下し、d 電子間の電子反発も減少する。さらに、配位数の減少は、金属イオンの近傍に集められる負に帯電した配位原子間の電子反発を減少させる。これらの効果は、い

表 1.5. 配位窒素原子の種類による結合距離の変化

金属 (II)	溶媒和 M-N 結合距離 / pm ^a		
	sp ³ 窒素	sp ² 窒素	sp 窒素
Mn(II)	227-228	224-225	220-222
Fe(II)	222	-	-
Co(II)	217	214-216	-
Ni(II)	212-214	210-211	207
Cu(I) ^b	-	205-206	199-200
Cu(II) ^c	204	204	199
Zn(II)	-	203	-
Ag(I) ^b	229-231	229-230	224-225
Cd(II)	-	-	235
Pt(II) ^d	-	-	200
Au(I) ^b	-	216	216

^a6配位八面体構造をとる溶媒中での値。^b4配位四面体での値。^cD_{4h}対称でのエカトリアル位の値。^d4配位平面四角形での値。

ずれも M-O 間距離を短縮させるものであり、溶媒和構造や結晶中での結合距離に見られる傾向を理解することができる。

酸素原子で配位する溶媒は、その配位原子の種類によって、酸素原子上の電子軌道が sp³混成である水、MeOH、EtOH のグループと、sp²混成である DMSO、DMF、DMA、TMP、TMU、HMPA のグループに分けられる。さらに後者は、配位する酸素原子に結合している原子によって、スルホキシド酸素の DMSO と、カルボキシル酸素の DMF、DMA および TMU と、リン酸酸素の TMP および HMPA に分類することができる。しかしながら、同一の配位数を有する場合、これらの配位酸素原子の種類に応じた結合距離の相違はほとんど見られない。金属イオンの第二溶媒和圏に存在する溶媒分子との静電的相互作用が最も強いと考えられる水中での結合距離が、他の溶媒中の値よりも若干大きい傾向にあるが、その相違も 1~2 pm と極めて小さい。一方、窒素原子で配位する溶媒中の結合距離は、その窒素原子の種類に応じて大きな変化を示す。窒素原子で配位する溶媒は、窒素原子上の電子軌道が sp³混成である NH₃、EN、TN、PA の脂肪族アミン類と、sp²混成である PY、4MPy、3MPy、2MPy のピリジン類と、sp 混成である AN、PN、BuN、iBuN、VN、BzN のニトリル類の 3 種類に分類でき、表 1.5 に、それぞれの窒素原子を配位原子とするときの結合距離の値をまとめた。現在までに十分なデータの蓄積はなされていないが、これまでに報告されている表 1.5 の値によると、M-N 間結合距離の値には、sp³窒素 > sp²窒素 > sp 窒素の傾向がある。非共有電子対が入る電子軌道の p 軌道性が高いほど、その軌道の窒素原子中心から動径方向の広がりが大きいため、金属イオンに配位したときの M-N 結合距離は長くなることが予想され、実測の傾向と一致している。しかしながら、この順序での結合距離の短縮の割合は、金属イオンによって異なっている。第一遷移金属 (II) イオンについて、Mn(II) イオンでは、sp³窒素から sp²窒素、sp 窒素へと変わるときに、結合距離の値は 3~5 pm ずつ減少する。この内、Ni(II) イオンでの約 4 pm や Cu(II) イオンでの約 5 pm のように、sp²窒素と sp 窒素との結合距離の差は、他の第一遷移金属 (II) イオンでも見られる。これに対し、sp³窒素と sp²窒素との結合距離の差は、原子番号が大きくなるにしたがって小さくなり (Co(II) イオンで約 2 pm、Ni(II) イオンで約 1 pm)、Cu(II) イオンでは結合距離に差がなくなる。sp 窒素で配位するニトリル類は、金属 (II) イオンからの π-逆供与を受ける C-N 結合の空の π* 軌道を有しており、他の窒素原子で配位する溶媒よりも第一遷移金属 (II) イオンとの共有結合的相互作用の寄与が大きいと考えられる。この場合、第一遷移金属 (II) イオンに供与する配位原子の電子軌道の個性は、第一遷移金属 (II) イオン種類によらず、結合距離に現れると考えられる。sp²窒素で配位するピリジン類についても、第一遷移金属 (II) からの π-逆供与を受ける空の π* 軌

道を有しているが、そのエネルギー準位は sp 窒素のものよりも高く、また、第一遷移金属 (II) イオンの原子番号が増大するに伴って非結合性 d 軌道のエネルギー準位は低下するため、第一遷移金属 (II) イオンとの共有結合的相互作用の割合は減少すると考えられる。sp³窒素で配位する溶媒には、π-逆供与を受けることのできる空軌道はない。したがって、Mn(II) イオンで見られた sp³窒素と sp²窒素との間の結合距離の差が Cu(II) イオンで見られなくなる現象は、π-逆供与による金属 (II) イオンとの共有結合的相互作用の割合が減少するためである。

1.1.3 X 線回折法と EXAFS 法

以上のように、X 線回折法や EXAFS 法などの X 線を用いた手法によって、溶液内における金属イオンの溶媒和構造が明らかになってきている。しかしながら、特に非水溶媒中における溶媒和構造のデータは現在でも蓄積が進められているところであり、溶液内における金属イオンと配位原子との間の相互作用形態を詳細かつ定量的に理解するには至っていない。第 3 章で詳しく述べるが、EXAFS 法では、配位環境が類似し、構造が既知であるような標準試料が解析の際に必要となる場合、結合距離と相関する位相シフトを含むために、動径構造関数が実際の動径分布関数と一致しないなどの制約がある。一方、X 線回折法ではこれらの制約が一切ないので、溶液試料の構造解析の目的には有効な手法であり、水和構造のほとんどが X 線回折法を用いて決定されている。ところが、X 線回折法で得られる金属イオンを中心とした動径分布関数には、溶液内に含まれる全ての原子対に関する情報が含まれる。つまり、目的とする金属イオン周りの溶媒和結合の情報に加え、溶媒分子の分子内の原子対や、溶媒が構造性を有する場合の分子間の原子対、金属イオンの対イオンの分子内の原子対、また、対イオン周りに溶媒分子が構造を形成する場合の対イオンと溶媒分子間の原子対などの情報が含まれる。これらの中から、金属イオンと溶媒分子との間の相互作用を抽出する操作が必要であり、特に、非水溶媒のような複雑な分子構造を有する場合には、抽出操作の際に誤差を導入する可能性がある。また、この抽出の精度を高めるためには、金属イオンの濃度を可能な限り高く設定する必要があるが、非水溶媒の比誘電率は一般に水よりも小さく、金属塩の溶解度は低いのが普通である。通常の X 線回折法の実験で最低限必要となる金属イオン濃度は数 mol dm⁻³ であり、非水溶媒でこの濃度を達成するのは困難な場合が多い。また、溶解したとしても、低い誘電率のために、金属イオンとその対イオンとの間のイオン対形成を考慮する必要がある。仮に、金属イオンの第一配位圏で金属イオンと対イオンとが直接相互作用する接触イオン対が形成されるとすると、その状態での金属イオン-溶媒分子間の結合は、対イオンが存在しない場合と比べて大きく異なると考えられるので、金属イオンの溶媒和構造を解析する目的にはそぐわないような状況になることもある。

一方、試料溶液にエネルギー走査した X 線を照射し、透過する X 線や散乱する蛍光 X 線の強度を測定して求める X 線領域の吸収あるいは蛍光スペクトルに現れる、吸収端よりも高エネルギー側の微細構造を解析する EXAFS 法では、上に述べたような幾つかの制約はあるものの、得られる情報が金属イオン近傍の局所構造に関するもののみであるので、X 線回折法で必要となる目的以外の原子対の情報を取り除く操作が必要でなくなる。さらに、吸収法で要求される金属イオンの濃度は約 0.1 mol dm⁻³ であり、X 線回折法の 10 分の 1 以下である。蛍光法で測定する場合には、用いる検出器にも依存するが、最高で 10⁻⁴ mol dm⁻³ の濃度の試料を測定することが可能であり、希薄な溶液試料を用いることができる。これは、比誘電率の低い非水溶媒試料においては極めて重要な利点であり、金属イオンの対イオンの影響を化学的に排除することができる。また、X 線回折法では、多くの場合、水平ゴニオメーターを利用して作り出す溶液表面へ X 線を入射するため、大気中の水分の試料溶液への混入を防止するのが難しく、また、揮発性の高い溶媒での測定は困難な場合が多い。これに対し、EXAFS 法では、X 線を透過する観測窓を備えた溶液セルに試料溶液を封入して測定することが可能であり、非水溶媒試料を調製するうえでも EXAFS 法の方が有利である。これらの理由から、非水溶媒中における金属イオンの溶媒和構造を解析するためには、EXAFS 法が最も適した手法と言える。

X 線回折法と EXAFS 法は、要求される試料溶液の濃度が異なるだけでなく、測定に要する時間が

表 1.6. Cu(I) イオンの溶媒和構造と単結晶中での構造

溶媒または結晶	N	R / pm	σ / pm	参考文献
AN	4 ^a	200	7.8	
Cu(an) ₄ ClO ₄	4	199 ^b		[36]
PY	4 ^a	205	7.2	
Cu(py) ₄ ClO ₄	4	204.6 ^b		[37]
4MPy	3.9	205	7.1	
2MPy	3.1	201	7.4	
Cu(2mpy) ₃ ClO ₄	3	199 ^b		[38]
Cu(24dmpy) ₂ ClO ₄ ^c	2	186 ^b		[39]
26DMPy ^d	3.0	201	6.5	
Cu(26dmpy) ₂ ClO ₄ ^d	2	193.6 ^b		[39]

^a固定値。^b単結晶中の結合の平均値。^c24DMPy = 2,4-ジメチルピリジン。^d26DMPy = 2,6-ジメチルピリジン。

それぞれの手法で大きく異なる。X線回折法は、単色のX線を試料に入射し、試料溶液表面から散乱されるX線を半空間内での角度を変えながら測定する手法であり、一般に散乱X線の強度が弱いので、解析に耐える散乱データを得るのに、最低でも半日以上の間積算が必要である。一方、EXAFS法では、エネルギー分布が滑らかで強度の高い放射光をX線源として用いれば、一つのスペクトルを得るのに要する時間は約10分である。本研究で目的とする溶液内における短寿命化学種の構造解析を行う場合には、化学反応に伴う状態変化を追跡することになるので、進行する化学反応を追跡するのに必要な時間分解能を達成するためには、X線回折法よりもEXAFS法の方が有利である。また、一般に、試料溶液の濃度が高くなると、その中で進行する化学反応の速度も速くなることが予想され、その意味でもEXAFS法を用いた方が本研究の目的のためには有利である。したがって、本研究で目的とする溶液内における金属イオンの関与する化学反応過程に存在する短寿命反応中間体の構造解析のためには、時間分解検出系と短寿命中間体のサンプリングが可能な機構を備えた時間分解EXAFS法を確立することとした。

1.1.4 溶液試料と単結晶試料の構造解析

金属イオンの溶媒和構造を解明する場合に、溶液試料の測定から得られる結果は二次元情報であり、配位原子-金属イオン-配位原子などの結合角に関する情報は得られない。このような情報を得るためには、金属イオンの周囲に溶媒分子が配位した単結晶溶媒和錯体の構造解析を行うのも有効な手段であるが、単結晶中においては、結晶格子から金属錯体に働く格子力の影響により、溶液中とは異なる構造をとることがある。典型的な例がCu(I)イオンの溶媒和構造に見られる。EXAFS法を用いて決定した幾つかの溶媒中におけるCu(I)イオンの溶媒和数と結合距離の値を、単結晶構造解析の結果と合せて表1.6に示す。ANやPY中においては、溶液中と単結晶中[36,37]とで同一の構造パラメータをとっており、ともに4配位四面体構造である。4MPy中における構造パラメータはPY中の値とほぼ一致し、同じく4配位四面体の溶媒和構造をとる。この場合、4MPyの分子構造から予想されるように、4位のメチル基による溶媒和構造への立体的な影響はない。2位にメチル基が導入された2MPy中においては、配位数が減少した3配位の溶媒和構造をとり、単結晶中においても同じ3配位平面三角形構造が報告されている[38]。ところが、2位に加えて、Cu(I)イオン近傍で立体障害とならない4位にもメチル基を導入した24DMPyが配位した錯体は、2配位直線型の単結晶構造であり[39]、溶液内で予想される構造とは異なっている。さらに、溶液中における26DMPy溶媒和錯体の構造は、2MPyと同じ3配位平面三角形であると考えられるのに対し、単結晶中においては、2配位直線型の錯体構造が報告されている[39]。結晶中においては、2個の26DMPy分子が同一平面内でCu(I)イオンへ配向し、Cu(26dmpy)₂⁺分子間

のパッキングを高めるような構造をとっている。これは、結晶の格子力によって制限された構造であり、溶液中においては、3個の26DMPy分子がCuN₃平面から立った状態で配向することにより、3配位平面三角形の溶媒和構造をとると考えられる。このように、溶液内と結晶中とで金属イオン周りの構造が異なる場合があり、溶液試料を用いた直接的な構造解析は、化学反応に関する溶液内化学種の動態などを解明するうえで極めて重要である。

1.1.5 金属イオンの溶媒和に関する理論的取り扱い

金属イオンの溶媒和構造を実験的に決定する研究とは別に、金属イオンの溶媒和現象を理論的に解釈するための溶媒和モデルの構築も進展している。この場合に、構築した理論の妥当性を評価する尺度となるのは溶媒和自由エネルギー($\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}$)であり、水溶液中における $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}$ は、様々な手法によって測定され、総説にまとめられている[40]。また、非水溶媒中における $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}$ についても、主に溶媒間移行エネルギーの形で測定されている[41]。これらの実測データを正しく再現できる溶媒和モデルの構築に向けて、1920年のBornの報告以来、様々な展開が試みられている。

1920年にBornが発表した古典的溶媒和モデルによると[42]、 $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}$ は、イオンを真空中から比誘電率 ϵ の誘電連続媒体中へ移動したときの自由エネルギー変化((1.1)式)と捕らえている。

$$\Delta G_{\text{sol}}^{\circ} = -\frac{q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (1.1)$$

ここで、 q は金属イオンの電荷、 r は金属イオンの半径である。この極めて単純かつ優雅な式は、金属イオンの溶媒和という様々な要素が絡み合った現象を表現するには不十分であり、Born式の r にGoldschmidt[43]やPauling[44]の結晶イオン半径を用いると実測値との間に食い違いが生じる。そのため、この食い違いを解消するための補正值を導入した修正Born式((1.2)式)が報告されている[45,46]。

$$\Delta G_{\text{sol}}^{\circ} = -\frac{q^2}{2(r+\delta)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (1.2)$$

ここで、 δ がイオン半径の補正值であり、陽イオンで85 pm、陰イオンで10 pmの値が報告された[45]。同様に、イオンの周囲に存在する溶媒分子からの電子密度の寄与が無視できるような領域の半径を r と考えるのが妥当であるとの認識で、陽イオンの場合は共有結合半径の、陰イオンの場合にはイオン半径のそれぞれ7%増しを r に用いることで、多くのイオンについての実測値が極めて良く再現されることも報告されている[46]。

一方、溶媒を誘電連続媒体とみなすのではなく、溶媒分子に大きさを取り入れ、イオンと溶媒分子の二体間での静電相互作用を用いて液体論的に取り扱う研究も行われている[47]。ここでは、イオンとして、半径 R_1 、電荷 z_1 、数密度 ρ_1 の剛体球を、また、溶媒として、半径 R_2 、数密度 ρ_2 の剛体球で中心に点双極子(双極子モーメント μ)を持つものとするモデル系を仮定し、次のイオン-イオン間((1.3)式)、イオン-双極子間((1.4)式)、双極子-双極子間ポテンシャル((1.5)式)を用いている。

$$u_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r}, \quad r > R_1 \quad (1.3)$$

$$u_{id}(r, \omega) = -\frac{z_i e \mu \cos \omega}{r^2}, \quad r > \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (1.4)$$

$$u_{dd}(r, \omega_1, \omega_2) = -\frac{\mu^2 (2 \cos \omega_1 \cos \omega_2 - \sin \omega_1 \sin \omega_2 \cos \phi)}{r^3}, \quad r > R_2 \quad (1.5)$$

ここで、 r は2つの剛体球の中心間距離、 ω は2つの剛体球の中心間を結ぶ直線と溶媒の点双極子がなす角、 ϕ は2つの点双極子がなす二面角である。したがって、イオン i から距離 r の位置の静電ポテンシャル $\psi_i(r)$ が次式で表される。

$$\psi_i(r) = \frac{z_i e}{r} + \sum_j \rho_j \int \frac{z_j e h_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}} dr_{ij} - \frac{\rho_d}{4\pi} \iint \frac{\mu_d \cos \omega_d h_{id}(r_{id}, \omega_d)}{r_{id}^2} d\omega_d dr_{id}$$

ここで、 $h(r)$ は距離 r を隔てた位置関係にある添え字が表す2つの粒子を見出す確立から1を引いた二体全相関関数であり、第1項は中心イオン i によるポテンシャル、第2項は他のイオン j からの寄与、第3項は周囲の溶媒双極子 d からの寄与である。イオン i と r_{ik} の距離にある別のイオン k がこの静電場を受けるとすると、 i と k の間の二体相関関数 $g_{ik}(r_{ik})$ は、

$$g_{ik}(r_{ik}) = \exp(-\beta z_k e \psi_i(r_{ik}))$$

の積分方程式を解くことによって得られる。同様に、イオン-溶媒間の二体相関関数 $g_{id}(r_{id}, \omega_d)$ も求められ、そこから溶媒和自由エネルギー $\Delta G_{\text{solv}}^\circ$ が、

$$\Delta G_{\text{solv}}^\circ = \int_0^\epsilon \frac{\rho_d}{4\pi\epsilon'} \iint u_{id} g_{id}(r_{id}, \omega_d) d\omega_d dr_{id} d\epsilon'$$

を解いて得られる。実際には、

$$\Delta G_{\text{solv}}^\circ = -\frac{z_i^2 e^2}{R_1 + \delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad \delta = \left(\frac{1}{2} - \frac{3\xi}{1+4\xi}\right) R_2 \quad (1.6)$$

となる。ここで、 ξ は密度 ρ_d と双極子モーメント μ_d から派生する定数であり、室温での水について $\xi = 0.178$ である。また、 $R_2 = 3 \text{ \AA}$ であれば、 $\delta = 0.56 \text{ \AA}$ となる。ここでの展開は、イオンと溶媒分子を剛体球で近似 (Mean Spherical Approximation: MSA) したうえで静電的ポテンシャルのみを用いた純粋に液体論的なものであり、このような導出から得られた (1.6) 式が、経験的に導出された (1.2) 式と同じ形をとっていることは注目すべき点である。

上で述べた MSA での取り扱い、完全に巨視的なエネルギー表現である Born 式を微視的なモデルを用いた液体論的取り扱いによって再評価しようとする試みであり、同様な取り扱いが、より詳細な分子モデルである相互作用点モデル (Interaction Site Model: ISM) を用いて行われている [48]。ISM では、溶質や溶媒の構造をモデルに取り入れており、分子 u の中のあるサイト α と別の分子 v の中のあるサイト γ 間のベクトル $\mathbf{r}_{\alpha\gamma}$ を次式で表す。

$$\mathbf{r}_{\alpha\gamma} = (\mathbf{R}^v + \mathbf{l}_\gamma^v) - (\mathbf{R}^u + \mathbf{l}_\alpha^u)$$

ここで、 \mathbf{R}^u と \mathbf{R}^v は分子 u と分子 v の代表点の位置ベクトルであり、 \mathbf{l} は各分子の代表点から下付添字のサイトまでのベクトルである。このように表した ISM を用い、Lennard-Jones ポテンシャルなどの適当な分子間ポテンシャルでの RISM 方程式 [49-60] を解くことにより、分子間の二体相関関数が求められる。ここから計算される $\Delta G_{\text{solv}}^\circ$ は、実測の値を極めて良く再現するが、用いる分子間ポテンシャルに経験パラメーターが入っていることに注意しなければならない。

また、完全に非経験的な手法として、次式の Hartree-Fock ハミルトニアン \mathbf{H} を用いた Schrödinger 方程式を SCF レベルで解くことによって、 N 原子溶質分子 (全電子数 n) の全波動関数を求める *Ab Initio* 分子軌道法がある [61]。

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i - \sum_{j=1}^N \frac{z_j e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i>k}^n \frac{e^2}{r_{ik}} + \sum_{j>j'}^N \frac{z_j z_{j'} e^2}{r_{jj'}}$$

この式は、第1項から順番に、電子の運動エネルギー、電子-原子核間のクーロンポテンシャルエネルギー、電子間のクーロンエネルギー、原子核間のクーロンエネルギーである。ここに、この分子が比誘電率 ϵ の連続誘電媒体中にあるとしたときの、溶質-溶媒間の Born 型クーロンポテンシャルと、溶媒中に溶質を入れるための空孔を生成するためのポテンシャルを付け加えたハミルトニアン \mathbf{H}' を用いて SCF 計算を行うことにより、溶媒の効果を取り入れた分子軌道計算をすることができる。

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N \frac{z_j z_{j'} e^2}{r_{jj'}} + \sum_{j=1}^N \sigma_j A_j$$

しかしながら、溶媒効果を取り入れたハミルトニアンでは、溶媒を誘電連続体として取り扱い、さらに、経験的パラメーターである σ_j や A_j が含まれている。これは、RISM 方程式を用いる液体論的取り扱いで、分子間ポテンシャルに経験パラメーターが入っているのと対称的である。これらの相反する2つの手法を混合したのが RISM-SCF 法である [62,63]。この手法では、SCF 計算によって前もって決定した溶質の部分電荷の組を用いて RISM 方程式を解き、周囲の溶媒の分布関数を求め、そこから溶媒の電荷分布を取り出し、その分布でのクーロンポテンシャルを取り入れたハミルトニアン \mathbf{H}'' を用いて再度 SCF 計算を行い、再び溶質の部分電荷の組を求める。

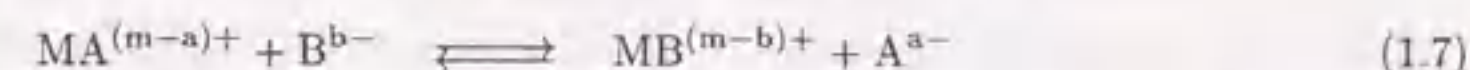
$$\mathbf{H}'' = \mathbf{H} - \sum_i \frac{z_i e^2 \rho \sum_{j'} \int 4\pi r_{jj'}^2 z_{j'} h_{jj'}(r_{jj'}) dr_{jj'}}{r_{ij}}$$

この操作をつじつが合うまで繰り返すことにより、溶質の構造および波動関数と溶媒の分布関数を同時に決定することができる。

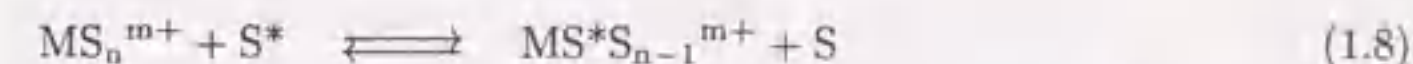
以上のように、金属イオンの溶媒和に関する理論的取扱いは、Born 式の巨視的描像に始まり、溶質についての量子化学的計算と溶媒についての分子液体論的取り扱いを組み合わせた RISM-SCF 法にまで発展している。しかしながら、これらの理論的取扱いは、実験から得られる事実を解釈するためのものであり、溶媒和構造などの構造化学的パラメーターや溶媒和自由エネルギーなどの熱力学的パラメーターがなければ、その妥当性を評価することもできない。水溶液については、これらの実験データはかなり集積されているといえるが、非水溶媒に関しては、まだ十分に求められているとは言えない。溶媒和現象そのものを本質的に理解するためだけでなく、溶液内で進行する化学反応を理解するためにも、これらの静的条件下における基礎的パラメーターが必要不可欠であり、その集積は今後重要な意味を持つと考えられる。

1.2 金属イオンの関与する溶液内化学反応

金属イオンの関与する溶液内化学反応は、大きく分けると配位子置換反応と電子移動反応に分類される。前者は、反応中に金属中心の酸化数を保持したまま、金属イオン (M^{m+}) の第一配位圏に配位している配位子 (A^{a-}) が別の配位子 (B^{b-}) によって置換される反応であり ((1.7) 式)。



これに分類される最も基本的な反応が、溶媒和金属イオン (MS_n^{m+} , $S = \text{溶媒}$) の溶媒交換反応 ((1.8) 式) である。



我々の身の回りには数多くの配位子置換反応が存在し、様々な金属イオンと配位子との組み合わせにおいて、配位子置換反応の反応速度や活性化および平衡の熱力学的パラメーターが測定されている。しかしながら、金属イオンと配位原子間の結合形態などが定量的には解明されておらず、配位子置換反応の活性化過程をエネルギー論的に解釈することは現在ではまだ不可能である。

1.2.1 溶媒交換反応

金属イオンの周囲で起こる配位子置換反応の中で、金属イオンの第一配位圏から脱離する配位子と金属イオンの第一配位圏に進入する配位子のいずれもが溶媒分子であり、反応前後の自由エネルギー変化が0であるような、最も基本的な反応が溶媒交換反応である。金属イオンに配位子が配位する場合には、金属イオンにもともと配位している溶媒分子の脱離が必ず起こる。また、金属イオンに配位している溶

媒以外の配位子が置換するような反応においても、溶媒交換反応は比較の対象として最も適したものである。また、近年、医療機器として実用化されている Magnetic Resonance Imaging (MRI) は、体内の¹H NMR を測定して腫瘍などを検知するためのものであるが、体内に大量に存在する水の¹H 核による妨害があるため、得られる映像のコントラストを高めるための試薬として、ポリアミノポリカルボン酸の配位した Gd(III) 錯体を投与して測定が行われている。ここで用いる Gd(III) 錯体は、配位しているポリアミノポリカルボン酸以外に、Gd(III) 中心に1個あるいは2個の水分子が配位しており、この水分子は、バルクの水と溶媒交換反応を行う [64-70]。Gd(III) 核は常磁性であり、ここに配位している水分子の¹H NMR ピークは、常磁性金属イオンとの相互作用によって、低磁場側に大きくシフトすると同時に広幅化し、事実上、観測できない。このような条件下で、Gd(III) 錯体上での溶媒交換反応が速ければ、バルクの水の¹H NMR ピークも低磁場シフトと広幅化する。この性質を利用して、Gd(III) のポリアミノポリカルボン酸が MRI 用のコントラスト試薬として用いられている。溶媒交換反応は、溶液内で起こる金属イオンの基礎的配位子置換反応であり、そのものを利用した計測機器も開発されていることにより、溶媒交換反応機構の解明や反応動力学的解釈が現在でも盛んに行われている。

これまでに、数多くの金属イオンについて、主に、水中における溶媒交換反応の速度や活性化パラメーターの値が報告されている [71-100]。また、特に遷移金属イオンについて、MeOH [101-106]、AN [107-112]、DMF [113-116]、DMSO [117-119]、DMA [120]、TMP [73, 75]、EN [20, 121, 122]、TN [11, 15] などの非水溶媒中での値も報告されている。第一遷移金属 (II) イオンについて系統的に活性化パラメーターが決定されている水交換反応について、活性化体積 ($\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$) の値は、Mn(II) イオンでの $-5.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ から、原子番号が大きくなるにしたがって正になり、Ni(II) イオンでは $+7.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ に変化する。このことに対して、Merbach らは、会合的機構から解離的機構への反応機構の変化があるためと解釈した。これは、金属 (II) イオン半径の減少に伴う脱離および進入水分子間の立体反発の増大と、d 電子数の増加に伴う脱離および進入水分子の供与電子と d 電子との間の電子反発の増加に由来すると解釈されている。この反応機構の変化からは、活性化エンタルピー ($\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$) と活性化エントロピー ($\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$) も変化することが予想されるが、Mn(II) から Ni(II) イオンにかけて、 $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ と $\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ ともに増加する。このことは、反応機構が会合的から解離的へ変化するとする解釈と一致している。金属イオンの水交換反応については、*Ab Initio* 分子軌道計算によって活性化過程の量子化学的追跡が行われている [123-132]。これらの結果、V(II) や Mn(II) イオンでは会合的な遷移状態を経る経路がエネルギー的に有利であり、一方、Ni(II) イオンでは会合的な遷移状態は存在せず、解離的な経路で進行することが示され、実測の $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ の傾向から予想された反応機構の変化が量子化学的にも証明されている。また、分子動力学計算を用いて、金属イオンの水交換反応の動力学的アプローチの研究も行われており、分子軌道計算が困難な希土類金属 (III) イオンなどの水交換反応の遷移状態に関する情報が得られている [133-135]。以上の、実験化学的および計算化学的研究により、特に遷移金属イオンの水交換反応の反応機構は明らかになっている。しかしながら、水交換反応の反応速度を決定する $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ と $\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ の値に対し、そこに含まれる因子を明確に定義している研究はなく、最も基本的な配位子置換反応である水交換反応においてさえも、その反応速度を予測できるような理論は得られていない。

表 1.7 には、金属イオン水溶液のラマンスペクトルから決定した M-O 原子間の対称伸縮振動モードの振動数 ν_{sym} を、水交換反応の反応速度定数 k_{ex} および活性化パラメーターと合せて示した。表 1.7 のデータからも明らかなように、水交換反応の反応速度や活性化パラメーターは、M-O 結合の ν_{sym} と全く相関関係がない。 ν_{sym} は、M-O 結合の原子間ポテンシャルが調和振動子で近似できるような微小な結合長変位の振動での値であるのに対し、水交換反応の遷移状態では、その近似が成り立たない程の金属イオン-脱離水分子および金属イオン-進入水分子間距離であると考えられるので、これらの値の間に相関関係がないのはむしろ妥当である。したがって、水交換反応の活性化パラメーターを解釈するためには、M-O 原子間の非調和ポテンシャルを見積もる必要があると考えられるが、現在、水溶液に関しても、そのようなポテンシャルパラメーターは報告されていない。今後、水交換反応の動力学的エネルギー論的に解釈するためにも、水和金属イオンの非調和 M-O 原子間ポテンシャルの導出が重要である。第3章で詳しく述べるが、EXAFS スペクトルの中には、金属イオンと配位原子間の熱振動に関する情

表 1.7. 水交換反応の活性化パラメーターと M-O 間対称伸縮振動数

金属	k_{ex}^a s^{-1}	$\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ kJ mol^{-1}	$\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	ν_{sym}^b cm^{-1}
Ca(II)	$\sim 10^8$ ^c	—	—	—	~ 290 ^d
Cr(II)	$\sim 7 \times 10^8$ ^e	—	—	—	~ 455 ^f
Mn(II)	2.1×10^7	32.9	5.7	-5.5	358 ^d
Fe(II)	4.4×10^6	41.4	21.2	3.8	380 ^d
Co(II)	3.2×10^6	46.9	37.3	6.1	375 ^g
Ni(II)	3.2×10^4	56.9	32.0	7.2	390 ^d
Cu(II)	4.4×10^9	11.5	-21.8	2.0	436 ^h
Zn(II)	$\sim 2 \times 10^7$	—	—	—	390 ^d
Ti(III)	1.8×10^5	43.4	1.2	-12.1	517 ⁱ
Cr(III)	2.4×10^{-6}	108.6	11.6	-9.6	522 ^j
Fe(III)	1.6×10^2	64.6	12.1	-5.4	506 ⁱ
Ga(III)	4.0×10^2	67.1	30.1	5.0	537 ⁱ
Ru(III)	3.5×10^{-6}	89.8	-48.2	-8.3	532 ^k
Rh(III)	2.2×10^{-9}	131.2	29.3	-4.1	529 ^j

^a25°Cにおける水交換反応速度。^bラマンスペクトルから決定した M-O 原子間の対称伸縮の振動数。^c参考文献 [71]。^d参考文献 [136, 137]。^e参考文献 [138]。^f参考文献 [124]。^g参考文献 [139]。^h参考文献 [140]。ⁱ参考文献 [141]。^j参考文献 [142]。^k参考文献 [143-145]。

報が含まれており、広範な温度領域での EXAFS 測定を行うことによって、非調和原子間ポテンシャルを決定できる可能性がある。これは、最近になって指摘された EXAFS スペクトルの新しい利用法の一つである。

非水溶媒中における溶媒交換反応については、十分にデータが集積されているとは言えないが、現在までに報告されているものの活性化パラメーターによると、水交換反応では見られない幾つかの特徴がある。表 1.8 には、いくつかの金属イオンの非水溶媒中における溶媒交換反応の $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ の値を示した。ここに示した溶媒交換反応は、いずれも基底状態で 6 配位八面体構造をとるときに値である。同一の溶媒で見た場合、Mn(II) から Ni(II) イオンにかけて、水中と同様に徐々に $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ が増加する。これは、水交換反応の場合と同様の要因により、反応機構が会合的から解離的へ変化しているためと解釈されている。また、分子サイズの小さい水中において解離的な反応機構で進行する Ni(II) や Co(II) イオンでは、溶媒分子の大きさが変化しても $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ はさほど変化しないのに対し、水中で会合的および交替機構で進行する Mn(II) および Fe(II) イオンでは、分子のかさ高さが大きくなるにしたがって $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ が正で大きくなる傾向がある。これは、分子サイズの大きな溶媒中における溶媒交換反応の遷移状態で、脱離溶媒分子と進入溶媒分子間の立体反発が増加するため、より解離的に溶媒交換反応が進行するためと解釈されている。これらの $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ の値を基にした溶媒交換反応機構の解釈は水交換反応での成功を根拠にするものであるが、かさ高い溶媒分子が配位している場合の遷移状態では、交換に関与しない他の結合溶媒分子の幾何構造や結合長がわずかに変化するだけでも $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ に多大の寄与をする可能性がある。また、 $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ は、遷移状態での溶媒と金属イオンの部分モル体積と基底状態の部分モル体積の差で定義される量であり、基底状態において第二配位圏以降の溶媒分子が入り込めない領域 (内圏) に、進入溶媒分子が貫入した体積減少分と、脱離溶媒分子が内圏から脱離することによる体積増加分の間の差に等しくなる [112, 146]。したがって、溶媒分子の分子サイズが異なることにより、金属イオンから見た内圏の半径も異なることが予想される。この場合、溶媒分子の大きさの違いによる $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ の変化を議論することは意味を持たず、 $\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ$ を基にした反応機構の分類が妥当か否かについては、まだ結論が出ていない。非水溶媒中における溶媒交換反応については、溶媒分子の分子構造が複雑であるために、分子

表 1.8. 非水溶媒中における溶媒交換反応の活性化体積

溶媒	$\Delta^\ddagger V_{ex}^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$								
	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Al(III)	Ga(III)	Cr(III)	Fe(III)
H ₂ O	-5.4 ^a	3.8 ^a	6.1 ^a	7.2 ^a	2.0 ^a	5.7 ^b	-	-9.3 ^c	-5.4 ^d
MeOH	-5.0 ^e	0.4 ^e	8.9 ^f	11.4 ^f	8.3 ^g	-	-	-	-
DMF	2.4 ^h	8.5 ^h	6.7 ^f	9.1 ⁱ	8.4 ^a	13.7 ^j	7.9 ^j	-6.3 ^c	-0.9 ^k
DMSO	-	-	-	-	-	15.6 ^j	13.1 ^j	-11.3 ^l	-3.1 ^k
TMP	-	-	-	-	-	22.5 ^a	20.7 ^a	-	-
EN	-0.6 ^m	-1.2 ^m	0.9 ^m	11.4 ^m	-	-	-	-	-
TN	0.1 ⁿ	5.8 ⁿ	6.6 ⁿ	7.2 ⁿ	-	-	-	-	-
AN	-5.8 ^o	3.0 ^p	6.7 ^q	12.0 ^r	-	-	-	-	-
PN	-2.1 ^o	-	-	13.7 ^r	-	-	-	-	-
BuN	-5.0 ^o	-	-	13.1 ^r	-	-	-	-	-
iBuN	-2.5 ^o	-	-	12.4 ^r	-	-	-	-	-
VN	0.6 ^o	-	-	14.4 ^r	-	-	-	-	-
BzN	-	-	-	13.1 ^r	-	-	-	-	-

^a参考文献 [90] とそこに引用されている文献。^b参考文献 [147]。^c参考文献 [148]。^d参考文献 [86]。
^e参考文献 [102]。^f参考文献 [105]。^g参考文献 [106]。^h参考文献 [113]。ⁱ参考文献 [104]。^j参考文献 [117]。^k参考文献 [118]。^l参考文献 [119]。^m参考文献 [122]。ⁿ参考文献 [11]。^o参考文献 [111]。^p参考文献 [107]。^q参考文献 [110]。^r参考文献 [112]。

軌道計算や分子動力学計算によって遷移状態を計算するような試みは皆無である。

かさ高い溶媒中では、基底状態において配位数が減少した溶媒和構造を取ることがある。そのような配位数の減少した状態での溶媒交換反応については、我々の行った TMU 中における Co(II) イオンの研究例があるのみである [149]。TMU 中における Co(II) イオンは 4 配位四面体の溶媒和構造をとっており、d-d 遷移の吸収スペクトルから、Co(II) 中心周りは D_{2d} 対称の CoO₄ クロモフォアとなっている [8]。純溶媒中で配位数が減少した状態での溶媒交換反応の研究はこの一例のみであるが、4 配位 Co(II) イオンについては、不活性溶媒中における 4 配位錯体の配位子交換反応がいくつかの反応系で研究されている [150-153]。表 1.9 には、4 配位 Co(II) 錯体の配位子交換反応の活性化パラメーターをまとめた。不活性溶媒中における 4 配位 Co(II) 錯体の配位子交換反応においては、多くの場合、交換する配位子の濃度に反応速度が依存し、二次の速度定数とそれを基にした活性化パラメーターが得られている。TMU 中での溶媒交換反応速度は一次定数で決定されているため、異なる次元を持つ反応速度から得られた $\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ を直接比較することはできない。一方、 $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ は速度定数の温度依存性の係数であるため、温度によって反応機構が変化するなどの特殊な状況でない限り、異なる次元の速度定数から得られた値であっても比較することは可能である。まず、表 1.9 に示した 4 配位 Co(II) 錯体での $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ は、表 1.10 に示した 6 配位八面体溶媒和構造を取る場合の溶媒交換反応の $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ よりも全般に小さく、さらに、TMU 中での $\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ は、6 配位八面体構造をとる溶媒中での $\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ よりも著しく小さい。Co(II) イオン-配位原子間の非調和原子間ポテンシャルの形状が配位原子の種類によってさほど違わないとすると¹、溶媒交換反応の遷移状態において、交換に関与する溶媒の配位原子と Co(II) イオンの距離が短いほど、 $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ は小さくなり、 $\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$ はより負になると考えられる。つまり、6 配位八面体の溶媒和構造をとる溶媒中での Co(II) イオンの溶媒交換反応機構が解離的であるのに対し、TMU 中における溶媒交換反応は会合的な機構で進行していると考えられる。表 1.9 に挙げた一連の配位子置換反応においても、 $\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$ が

¹ 残念ながら、Co(II)-配位原子間の非調和原子間ポテンシャルは求められていないために、この仮定が正しいか否かを判断する材料はない。当然ながら、配位原子が Co(II) イオンから無限に離れた状態を基準にしたときの、原子間ポテンシャルの谷の深さは、配位原子の種類によって大きく異なると考えられる。しかしながら、ポテンシャル曲線が無制限に向かかって高くなる過程の曲率が、配位原子の種類に依存しない可能性は高い。

表 1.9. 4 配位 Co(II) 錯体の配位子交換反応の活性化パラメーター

錯体	交換配位子	$\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$	$\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$
		kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Co(tu) ₂ Cl ₂ ^a	tu	5	-121
Co(tu) ₂ Br ₂ ^a	tu	12	-100
Co(tu) ₂ I ₂ ^a	tu	13	-100
Co(mtu) ₂ Cl ₂ ^a	mtu	10	-109
Co(mtu) ₂ Br ₂ ^a	mtu	13	-105
Co(mtu) ₂ I ₂ ^a	mtu	16	-96
Co(dmtu) ₂ Br ₂ ^a	dmtu	15	-100
Co(dmtu) ₂ I ₂ ^a	dmtu	20	-84
Co(2mpy) ₂ Cl ₂ ^b	2mpy	20	-61
Co(hmpa) ₂ Cl ₂ ^c	hmpa	27	-96
Co(hmpa) ₂ Br ₂ ^c	hmpa	19	-125
Co(tm _u) ₄ ²⁺	tm _u	26	-20
Co(ttop) ₂ Cl ₂ ^d	ttop	18	-121
Co(ttop) ₂ Br ₂ ^d	ttop	23	-105
Co(ttop) ₂ I ₂ ^d	ttop	24	-104
Co(bdpp) ₂ Br ₂ ^d	bdpp	30	-71
Co(bdpp) ₂ I ₂ ^d	bdpp	32	-96
Co(tphp) ₂ Cl ₂ ^d	tphp	37	-42
Co(tphp) ₂ Br ₂ ^d	tphp	32	-79
Co(tphp) ₂ I ₂ ^d	tphp	38	-71

^atu = チオ尿素、mtu = メチルチオ尿素、dmtu = 1,3-ジメチルチオ尿素。参考文献 [150]。^b参考文献 [151]。^c参考文献 [152]。^dttop = トリ(パラトリル)フォスフィン、bdpp = ブチルジフェニルフォスフィン、tphp = トリフェニルフォスフィン。参考文献 [153]。

表 1.10. Co(II) イオンの溶媒交換反応の活性化パラメーター

溶媒	$\Delta^\ddagger G_{ex}^\circ$ ^a	$\Delta^\ddagger H_{ex}^\circ$	$\Delta^\ddagger S_{ex}^\circ$	参考文献
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹	
TMU	32	26	-20	
PA	26	36	35	[11]
NH ₃	46	47	43	[154]
H ₂ O	36	47	37	[84]
CH ₃ CO ₂ H	39	37	-6	[155]
DMSO	41	49	28	[156]
DMF	41	57	53	[105]
AN	42	50	27	[105]
MeOH	49	58	30	[104]

^a25 °C における活性化の標準自由エネルギー変化。

表 1.11. Co(II) イオンと芳香族アミン配位子との錯形成反応のパラメーター^a

パラメーター	bpy	4mbpy	biquin	6dmbpy
$\Delta^\ddagger H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	32.4	29.6	40.0	41.3
$\Delta^\ddagger S_f^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-31.6	-40.1	-58.2	-53.5
$\Delta^\ddagger V_f^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	14.3	17.2	7.8	10.2
$\Delta^\ddagger H_b^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-	-	76.7	73.2
$\Delta^\ddagger S_b^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-	-	-30.7	-33.3
$\Delta^\ddagger V_b^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-	-	3.7	5.7
$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-	-	-27.5	-21.9
$\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-	-	-27.5	-20.2
$\Delta V^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-	-	4.1	4.5

^a下付添字で、“f”は錯形成方向、“b”は解離方向を表す。

TMU 中での溶媒交換反応と同程度の大きさであり、会合的機構で進行していると考えられる。

TMU 中における Co(II) イオンの溶媒交換反応の解析結果は、基底状態において配位数が減少した構造をとっている場合の反応機構が、通常の 6 配位八面体構造の場合と大きく異なることを意味している。したがって、遷移状態の構造を直接的に検出することは困難であるが、基底状態や準安定な状態の構造を、目的とする化学反応の進行しているその場で決定することは、反応の機構を解釈する上で極めて重要である。このことは、次節で述べる配位子置換反応においてさらに顕著である。

1.2.2 配位子置換反応

配位子置換反応の中で、少なくとも 1 個の溶媒分子が金属イオンに配位しており、その金属イオンに溶媒とは異なる配位子が配位し、代わりに溶媒分子が解離するような反応を、特に錯形成反応と呼ぶ。錯形成反応ならびに配位子置換反応は、化学のほとんど全ての分野で見られる反応であるため、様々な金属イオンと配位子との組み合わせで数多くの研究が行われている。それらの大部分は、対象とする反応が、どのような反応経路で進行し、それらの活性化過程や反応前後でのエネルギー変化に及ぼす因子を明らかにしようとするものである。このような研究の一例として、我々が行った TMU 中における Co(II) イオンへの芳香族アミン配位子の錯形成反応の研究について、以下に概略する。

前述したように TMU 中における Co(II) イオンは、配位する TMU 分子間の立体反発によって、配位数の少ない 4 配位四面体の溶媒和構造をとっている。ここに、2,2'-ビピリジン (bpy)、1,10-フェナントロリン (phen)、イソキノリン (iquin)、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン (4dmbpy)、6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジン (6dmbpy)、2,2'-ビキノリン (biquin) を加えると、Co(II) イオンにこれらの芳香族アミン配位子が配位する錯形成反応が観測される。Co(II) イオンが配位子よりも過剰の条件下において、それぞれのモノ錯体が生成する過程の反応速度を、種々の温度と圧力のもとで測定して得た活性化および平衡のパラメーターを表 1.11 に示す。また、広範な配位子濃度での吸光度滴定法による錯形成平衡の解析により、bpy、phen、iquin は三段階の、また、6dmbpy と biquin は二段階の錯形成反応が起こることが明らかになった。このときの各平衡化学種の構造を、EXAFS スペクトルと紫外・可視・近赤外の吸収スペクトルから解析した結果を表 1.12 に示す。

bpy と phen は平面性の高い二座配位子であり、モノ錯体が形成する過程で 1 分子の TMU が解離して 5 配位錯体となり、さらに、ビス錯体が形成する過程で、もう 1 分子の TMU が解離して 6 配位錯体になる。bpy や phen が配位するのに伴って Co(II) イオン周りの配位数が増加するのは、bpy や phen が TMU よりも立体障害の小さい形状であるためである。一方、6dmbpy や biquin は、bpy や phen と同様な二座配位子であるが、Co(II) イオンに配位する部位の近傍がかさ高いために、モノ錯体は bpy や phen と同様な 5 配位錯体であるものの、ビス錯体が形成する段階で 2 分子の TMU の解離が必要であ

表 1.12. Co(II) イオンと芳香族アミン配位子との錯形成化学種の構造

配位子 (L)	配位数 ^a (TMU 分子数 ^b)		
	CoL ²⁺	CoL ₂ ²⁺	CoL ₃ ²⁺
bpy	5 (3)	6 (2)	6 (0)
phen	5 (3)	6 (2)	6 (0)
iquin	4 (3)	5 (3)	6 (3)
6dmbpy	5 (3)	5 (1)	-
biquin	5 (3)	5 (1)	-

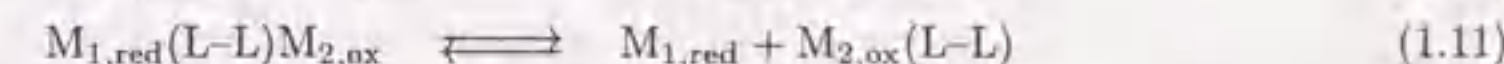
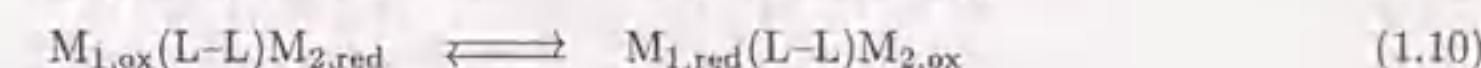
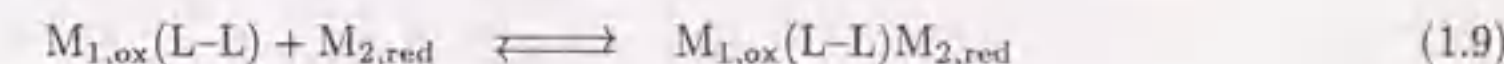
^aCo(II) イオン周りの総配位数。^bCo(II) イオンに配位している TMU 分子の数。

り、トリス錯体の生成は観測されない。iquin は、唯一単座配位する配位子であり、モノ錯体は 4 配位、ビス錯体は 5 配位、トリス錯体は 6 配位の構造をとる。iquin でのビス錯体の Co(II) 周りの環境は、bpy や phen のモノ錯体と同様であることから、Co(II) イオンに 1 分子の bpy や phen が配位する段階を、1 番目の配位原子が単座配位する過程と 2 番目の配位原子が配位してキレート環を閉じる過程に分けたときの、bpy や phen が単座配位したような中間体のモデルが iquin のモノ錯体であると考えられる。また、同様に、bpy や phen のビス錯体が形成される反応の過渡過程に存在する、2 分子目の bpy や phen が単座配位したような中間体のモデルが、iquin のトリス錯体に対応すると考えられる。

TMU 中における Co(II) イオンは配位数の減少した 4 配位四面体の溶媒和構造をとっているため、その錯形成過程で配位数の増加と錯体構造の変化がある。このような場合、熱力学的な測定から得られるパラメーターを解釈するためには、反応前後の化学種の構造を明らかにすることが重要であり、また、反応の過渡過程に存在する中間体を直接的に検出し、中心金属イオン周りの構造が明らかになれば、全反応の反応経路を確定することができ、反応機構を解明するための重要な情報になる。以上の観点から、本研究では、時間分解 EXAFS 法を用いて、金属イオンの配位子置換反応の過渡過程に存在する短寿命中間体の構造を解明することを目的の一つとする。

1.2.3 電子移動反応

電子移動反応は、外圏型機構と内圏型機構で進行する反応に分類され、特に外圏型機構の動力学に関しては、Marcus によって理論的に研究がなされている [157]。内圏型機構の反応は、一般に、(1) 2 つの金属中心 (M_1 と M_2) の間で配位子置換反応が起こり両中心間が架橋配位子 (L-L) で架橋された前駆中間体が形成する過程 ((1.9) 式)、(2) 前駆中間体中の金属中心間での分子内電子移動反応により後続中間体が形成する過程 ((1.10) 式)、(3) 後続中間体中の架橋配位子と一方もしくは両方の金属中心からの解離により生成物が形成する過程^{*2}の三段階で進行すると考えられる。



未知の電子移動反応が外圏型機構で進行するか内圏型機構で進行するかを区別するために、外圏型機構の動力学が Marcus 理論によって記述されることが利用される。つまり、目的の電子移動反応の反応速

^{*2}(1.11) 式では架橋配位子が M_2 へ移動する反応式を記したが、 M_1 に残る場合は、



であり、また、 M_1 と M_2 のいずれからも解離する場合は、



となる。

度を測定し、Marcus 理論から予想される速度定数との比較が行われる。しかしながら、外圏型機構であっても、Marcus 理論からの予想値と実測値とが2桁程度ずれることもある³。内圏型機構では金属中心の配位子置換反応を含むため、その一般的な速度定数と比較して、明らかに内圏型機構の可能性が無視できる場合には、外圏型機構で進行すると判断できるが、Marcus 理論からの予想値との比較のみで反応機構を判断するのは危険である。そのような場合、電子移動反応の過渡過程に存在する前駆中間体や後続中間体を検出することができれば、反応機構を決定するためのより直接的な手法となる。また、(1.9) 式や (1.11) 式は金属中心における配位子置換反応であるため、(1.9) 式や (1.11) 式を進行するのに要するエネルギーなどを詳細に見積もることは不可能であり、それによって、(1.10) 式の分子内電子移動過程そのものの活性化動力学を記述することもできない。しかしながら、電子移動反応の過渡過程に存在する前駆中間体や後続中間体を直接的に検出し、中心金属イオン周りの構造などが明らかになれば、全電子移動反応の反応スキームを分子論的に記述することができると同時に、分子内電子移動過程の活性化障壁を理解するための重要な情報になると期待される。この目的に対して、時間分解 EXAFS 法は最も適した実験手段であり、これまで外圏型か内圏型かの区別ができなかったような反応系に対して、反応機構を決定するための決定的な情報を与えるものである。以上の観点から、本研究では、開発する時間分解 EXAFS 装置を用いて、金属錯体の電子移動反応過程に存在する短寿命中間体の構造を解明することを目的の一つとする。

1.3 本研究の目的と背景

溶液内における金属イオンの関与する配位子置換反応や電子移動反応では、その過渡過程に短寿命の反応中間体が存在する場合が多くある。そのような反応系において、反応中間体中に含まれる金属イオン周りの構造に関する知見は、反応機構を解明するための決定的な情報となる。本研究では、溶液内に存在する金属イオンの周囲の構造を決定するために適した手法である EXAFS 法と、配位子置換反応や電子移動反応の過渡過程に存在する短寿命反応中間体を観測セル内でサンプリングするためのストップフロー法とを組み合わせた、時間分解ストップフロー EXAFS 装置の開発を目的とした。その上で、金属イオンの配位子置換反応の一例である金属ポルフィリン錯体形成過程に存在する Sitting-Atop 中間体のモデルとなる、銅(II)/水銀(II)ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の銅(II)イオン周りの構造解析を行った。金属ポルフィリン錯体の生成反応は、生体内で起こるヘモグロビン生成の最終段階のモデルであり、金属ポルフィリン生成反応の反応機構を解明することは生物化学的にも重要な意味を持つ。また、ポルフィリンの大きなモル吸光係数を利用する金属イオンの微量分析や、金属ポルフィリン錯体生成速度の金属イオンによる違いを利用する速度論的分析法の確立においても、金属ポルフィリン生成反応の反応機構を分子論的に知ることが重要である。さらに、内圏型電子移動反応の一例として、弱酸性条件下におけるクロム酸イオンの過酸化水素による還元反応の過渡過程に存在するペルオキシクロム中間体中のクロム中心周りの構造解析を行った。クロム酸イオンに含まれる Cr(VI) 核は、それを含む廃棄物が特別管理産業廃棄物に指定されるほど、人体や自然界に対して極めて有害であり、その毒性を低下させるために還元反応が利用されている。過酸化水素を用いた還元反応は古くから良く知られており、その過渡過程にペルオキシクロム中間体が存在することも分かっている。しかしながら、ペルオキシクロム中間体の構造を直接解明した研究はなく、本研究では、時間分解ストップフロー EXAFS 装置を用いてその構造を解析し、クロム酸イオンの過酸化水素による還元反応の反応機構を決定することを目的とした。

³このずれが生じる要因はいくつか考えられるが、主に、活性化過程における内配位圏の構造変化に要するエネルギー成分の見積もりが不十分であることと、反応化学種の自己交換反応の遷移状態と目的の交差反応の遷移状態が完全に一致しないことによると考えられる。

表 1.13. 時間分解 EXAFS 装置の開発例

施設	開発年	時間分解能	光学系	サンプリング機構	参考文献
SSRL ^a (米)	1981	100 ms	エネルギー分散		[158,159]
LURE ^b (仏)	1982	100 ms	エネルギー分散		[160,161]
SSRL ^a (米)	1983	100 μ s	角度走査	レーザー光など	[162,163]
CHESS ^c (欧)	1984	100 μ s	角度走査	レーザー光など	[164]
PF ^d (日)	1986	10 ms	エネルギー分散	ストップフロー	[165]

^aStanford Synchrotron Radiation Laboratory. ^bThe LURE Synchrotron. ^cCornell High Energy Synchrotron Source. ^dPhoton Factory.

1.3.1 時間分解 EXAFS 法

これまでに、短寿命化学種の EXAFS スペクトルを測定するための時間分解 EXAFS 装置は、世界中の5つの放射光実験施設において開発が行われている。表 1.13 に、本研究以前に報告されていた時間分解測定が可能な EXAFS 装置の開発例をまとめる。Stanford の SSRL において開発されたエネルギー分散型光学系と位置敏感検出器を備える装置 [158,159] は、世界で最初に報告された時間分解 EXAFS 装置であるが、金属箔や水溶液試料などの静的 EXAFS スペクトルが示されているのみであり、時間分解測定は行われていない。続いて、Orsay の LURE において、SSRL で開発されたのと同様にエネルギー分散型の装置が開発された [160,161]。これも、粉末試料の静的 EXAFS スペクトルが報告されたのみである。これらの研究により、エネルギー分散型光学系を用いた EXAFS 装置が開発され、その性能が評価されたが、必ずしも短時間で良好なスペクトルを得ることができず、エネルギー分散型光学系での時間分解 EXAFS 装置はその後しばらく開発されていない。次に開発されたのは、Stanford の SSRL での角度走査型光学系を用いた時間分解 EXAFS 装置であり [162,163]、それまでエネルギー分散型光学系に用いた位置敏感検出器の制約により 100 ms の時間分解能が限界であったものが、ハードの上では一気に 100 μ s まで短縮された。ここでは、放射光リングをシングルパンチで運転したときに得られる数 100 ns のパルス X 線を用いる時間分解 EXAFS 測定の概念が提案され、 μ s を上回る時間分解測定の可能性が示唆された。引き続き、Cornell の CHESS において、角度走査型光学系を用いた時間分解 EXAFS 装置が開発された [164]。この装置の仕様は、SSRL のものとほぼ同じであるものの、フラッシュランプの発光と X 線強度の検出とを同期することによって、カルボキシミオグロビンの光励起状態という短寿命化学種の EXAFS スペクトルの測定に世界で始めて成功した。1981~1983 年にかけてのエネルギー分散型光学系での開発から約 5 年を経過して、筑波の PF において、再びエネルギー分散型光学系とフォトダイオードアレイ検出器を用いた時間分解 EXAFS 装置が開発された [165]。この装置には、短寿命化学種のサンプリングのためにストップフロー装置が組み合わせられ、Fe(III) イオンのヒドロキノンによる還元反応の時間分解スペクトルが報告された。これらの装置は、いずれも、放射光を X 線源とする装置であるため、その利用には時間と地理的な制約があり、実際に短寿命化学種の構造解析に応用した研究は数例あるのみである [166-169]。放射光を光源とする実験施設では、試料を配置する位置の周囲に自由度が少なく、特殊なサンプリング装置を放射光ビームラインに組み込むのが困難な場合がある。目的とする短寿命化学種を EXAFS 装置と組み合わせるためには、試料周りの改造が容易な実験室規模の X 線発生装置を用いる EXAFS 装置の利用が有用であるが、そのような装置の開発は報告されていない。

1.3.2 反応活性化学種の構造解析

本研究の遂行以前に行われていた短寿命化学種の構造解析の例を表 1.14 にまとめる。これら以外に、筑波の PF において、Fe(III) イオンのヒドロキノンによる還元反応の観測がなされているが [165,170,171]、

表 1.14. 短寿命化学種の構造解析

反応系	サンプリング	条件	参考文献
カルボキシミオグロビンの光分解 ^a	レーザーフラッシュ	固体, 4 K	[166,167]
Pt ₂ (P ₂ O ₅ H ₂) ₄ ⁻ の三重項励起状態 ^b	レーザーフラッシュ	室温	[168]
(C ₅ H ₅)Ni(NO)の光励起状態 ^c	水銀灯	ガラス状態, 20 K	[169]

^aSSRL (米) で測定。 ^bCHESS (米) で測定。 ^cNSL (National Synchrotron Light Source, 米) で測定。

ここでは、ストップフロー装置による反応溶液の混合によって開始される化学反応を追跡しているのみであり、短寿命化学種の構造解析としての分類には含めていない。表 1.14 に示した 3 つの研究の中で、カルボキシミオグロビンの光分解状態と (C₅H₅)Ni(NO) の光励起状態については、それぞれ、4 K と 20 K の凍結状態であり、凍結試料に励起光を照射し続けることで、光分解および光励起状態を溶液内に蓄えて測定を行っている。したがって、これらの研究については、時間分解 EXAFS 測定を行っていることにはならない。Pt₂(P₂O₅H₂)₄⁻ の三重項励起状態の研究では、室温の試料溶液をフローしながら、X 線を照射する直前に励起光であるレーザーフラッシュを照射すること (ポンププローブ法) によって時間分解測定を行っている。この実験を行ったビームラインはウィグラー光源であり、極めて強度の高い X 線を用いているが、一般的な光励起状態に共通して見られるように、系内の全 Pt 核の中で励起状態として存在しているものの割合が 18 % と少なく、実験データの精度はあまり高くない。それでも、光励起しないときのスペクトルとの差スペクトルを解析し、基底状態で 292.5 pm であった Pt···Pt 間距離が、光励起によって 259.3 pm に短縮されると報告している。この錯体では、Pt···Pt 以外の、Pt-P や Pt-O 結合も同時に短縮しており、光励起によって、分子全体が圧縮されるような描像が得られている。

短寿命化学種の構造を解析するための時間分解 EXAFS 装置は、いずれも放射光実験施設に設置されており、個々の研究者が興味を持っている反応系についての時間分解 EXAFS 測定を容易に行うことはできず、対象とする短寿命化学種の構造を決定することができるにもかかわらず、短寿命化学種の構造を解析した研究例は非常に少ない。本研究では、X 線強度の制約から、放射光を光源とした装置と比べると時間分解能がはるかに低いと予想されるが、容易に利用することができる実験室規模の時間分解 EXAFS 装置の開発を行った。

本研究で対象とする短寿命反応中間体は、金属イオンの配位子置換反応および電子移動反応の過渡過程に存在するものであり、これらの反応は、反応溶液を混合することによって生み出される濃度振動によって開始され、熱的励起によって進行する熱化学反応である。したがって、特殊な状況を除けば、これまでの時間分解 EXAFS 測定で用いられているような、レーザーフラッシュや水銀灯などによる光励起で反応を開始することはできない。このような系には、反応溶液の混合を迅速に行うストップフロー装置を用いて、反応を開始させるのが最も適している。したがって、本研究で開発する時間分解 EXAFS 装置では、短寿命反応中間体を生成する熱化学反応を開始させ、混合溶液を迅速に観測セルへ導入するストップフロー装置を組み合わせる。また、より高精度で、より高い時間分解能の EXAFS 測定が可能な装置として、筑波の PF において、放射光を光源とする時間分解ストップフロー EXAFS 装置の開発も行う。PF では、以前に、ストップフロー装置を備え、エネルギー分散型の光学系を有する時間分解 EXAFS 装置が開発されているが [165]、現在、この装置は解体され、利用不可能な状態である。また、光学系や検出系の再立ち上げを行ったとしても、エネルギー分散型の光学系へ白色の X 線を取り出すことのできるビームラインがなく、この装置は利用できないので、角度走査型の光学系を備える汎用の EXAFS ビームラインで時間分解 EXAFS 測定が可能なストップフロー EXAFS システムの開発を行った。

これらの時間分解ストップフロー EXAFS 装置を用い、ペルオキシクロム中間体および銅 (II)/水銀 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体中のクロムおよび銅中心周りの構造を解析することが本研究の目的である。これまで、反応中間体も含めた短寿命化学種の構造に関する情報を得るためには、その短寿命

化学種を何らかの手段でサンプリングし、紫外・可視吸収、赤外吸収、核磁気共鳴、電子スピン共鳴などを時間分解で測定して得られるスペクトルを、構造既知の化学種のスペクトルと比較することで類推する手法が用いられている。また、その化学種の生成および分解過程の平衡論的測定や速度論的測定を行い、生成・分解反応の化学量論や反応の次数を決定し、それらから推測する方法も用いられている。しかしながら、これらの手法から予想される構造はあくまで推定構造である。本研究で開発する時間分解ストップフロー EXAFS 装置では、短寿命化学種の中に含まれる金属中心周りの配位数や結合距離などの構造パラメーターを決定することができる。特に、金属中心周りの結合距離については、安定化学種との間に明らかな違いが予想され、目的の短寿命化学種が有限の寿命を有することの本質的な要因を明らかにすることができると思われる。

第2章

時間分解 EXAFS 法

これまでの EXAFS 測定の大部分は、対象とする化学種の静的構造を解明する目的に使用されており、短寿命な化学種に対して適用した測定例は極めて少ない。本研究では、従来の EXAFS スペクトルの測定に、反応の開始からの時間軸を導入することによって、有限な寿命を有する化学種の構造解析が可能な時間分解 EXAFS 法の確立を目的としている。本章では、時間分解 EXAFS 法を確立するために必要な装置上の制約を概略し、本研究において開発した三種類の時間分解 EXAFS 装置に関して詳細に述べる。

2.1 EXAFS 装置

一般に、EXAFS スペクトルを測定するための装置は、目的とするエネルギー領域の X 線を発生する X 線源、X 線を単色化するための分光器、X 線の強度を測定するための検出器から構成されるが、白色 X 線の分光方法に応じてそれらの選択や配置方法などが大きく異なる。以下では、分光の方法を角度走査型の場合とエネルギー分散型の場合とに大別し、それぞれの EXAFS 装置の特徴や制限などを記述する。

2.1.1 分光方法

EXAFS 装置で用いられている分光方法は、角度走査型 [172-181] とエネルギー分散型 [182-187] の二種類に大別される。前者は、X 線が試料に入射する以前に単色化し、入射 X 線のエネルギーを走査しながら入射光強度と透過光強度とを測定して EXAFS スペクトルを得る手法であるのに対し、後者は、試料に白色の X 線を入射したのち、透過 X 線を分光して EXAFS スペクトルを得る手法である。後者では、後述する多素子検出器と組み合わせることによって、EXAFS スペクトルとして必要なエネルギー領域全体の透過光強度を同時に測定することが可能である。したがって、角度走査型とエネルギー分散型の光学系は大きく異なり、それぞれの光学系で用いられる分光結晶や検出器は全く異なったものである。

2.1.2 X 線源

実験室規模の装置の X 線源としては、X 線管球、あるいは、18 kW (最大印加電圧 40 kV、最大管電流 450 mA) の最大出力を有する回転対陰極型の X 線発生装置が用いられる。発生する X 線強度の観点から、前者を用いた装置は現在ではほとんどなく、その大部分が後者を X 線源として利用している。回転対陰極型 X 線発生装置は、単結晶の X 線構造解析装置や粉末 X 線回折装置などに用いられる X 線源と同様のものであるが、これらの装置が X 線発生装置に取り付けた回転対陰極の材質に応じたエネルギーで発生する特性 X 線を利用するのは対照的に、エネルギーの変が必要となる EXAFS 測定では、特性 X 線に比べて 1 桁以上強度の低い白色 X 線を用いることになる。このとき、局部的に発生している高強度の特性 X 線は EXAFS 測定の妨害となるため、回転対陰極と陽極 (電子銃) との間の印加電圧を可能な限り下げるとか、特性 X 線の発生するエネルギーに対応する角度の所で管電流を一時的に下げるなどの手法が用いられる。そのため、EXAFS 測定用の X 線発生装置としては、低印加電圧において大電流での運転が可能な低電圧ユニットや、特性 X 線のエネルギー領域で電流を低下させる電流制御ユニットを備えたものを用いる必要がある。これらのユニットを備えた X 線発生装置を用いたとしても、発生する

X線の強度が 10^6 cps程であるため、1エネルギー当り数十秒の観測時間が一般に必要である。さらに、特性X線を含む白色X線を分光結晶で単色化するために、分光結晶上でのコンプトン散乱が試料に入射する可能性があり、EXAFSスペクトルのS/N比に悪影響を及ぼすなどの問題がある。第一遷移金属元素のK吸収端エネルギー領域のEXAFS測定において妨害となる特性X線は、主にフィラメント材として使用されるWに由来するものであるため、近年では、フィラメント材料としてLaB₆を用いたX線発生装置が市販されている。

実験室規模のX線発生装置をX線源として利用する以外に、より強力なエネルギー分布が滑らかなX線源として、放射光を用いたEXAFS装置が広く利用されている。国内では、現在、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光研究施設(PF)および立命館大学においてEXAFS測定が可能である。また、第三世代の放射光源として設立されたSPring-8においても、EXAFS測定可能なビームラインの建設が進められている。これらの放射光源のX線強度は、実験室規模のX線発生装置に比べて3~6桁以上高いために、より短時間での測定が可能である。約 0.1 mol dm^{-3} の第一遷移金属(II)イオンの溶液試料を透過法で測定する場合には、1エネルギー当り1~2秒で十分解析に耐えるEXAFSスペクトルを得ることができる。

実験室規模のX線発生装置と放射光との相違は、X線の強度とエネルギー分布の滑らかさのみではない。実験室規模のX線発生装置では、X線を発生する焦点から半空間へ広がる発散X線が放出されるのに対し、放射光はほぼ平行光である。この相違は、特にエネルギー分散型での分光方式を用いた場合の光学系に違いをもたらす。

2.1.3 分光結晶

角度走査型とエネルギー分散型のいずれの分光方法においても、X線領域の光を分光するために、単結晶上でのBragg反射を利用する点は共通であるが、試料を配置する位置や光の発散光路の相違によって、それぞれの分光方法で使用する分光結晶の形状は様々である。また、光学系の相違に加えて、線源から得られるX線が発散光か平行光かによっても分光結晶の形状は異なる。

実験室規模のX線発生装置を用いた場合の角度走査型では、X線の発散スリット、試料への入射スリット、および、分光結晶表面をローランド円周上に配置した光学系が用いられる[172-181]。ここで、分光結晶としては、平板状、ヨハン形湾曲、ヨハンソン形湾曲のいずれの形状のものを使用することも可能であるが、分光結晶で反射した後の単色X線を集光することができるという点で湾曲分光結晶を用いる場合が多い。一方、実験室規模のX線発生装置をエネルギー分散型で使用する場合には、平板状分光結晶を用いる必要がある。このときは、平板状分光結晶上での反射によって分光する方法と平板状分光結晶を透過させて分光する方法がある。透過での分光法は、発散X線が一度集光するために、試料を小さくすることができるか、受光スリットを配置することができるなどの利点が挙げられるが、分光結晶を透過する際のX線の吸収があるため、より長い時間の積算をする必要があるなどの欠点もある。

放射光を角度走査型で用いる場合には、PFなどの多くのビームラインで採用されているように、二枚の平板状結晶を用いた二結晶分光器が使用される[188-191]。極めて高強度の放射光を用いるために、実験室規模で使用される湾曲型の分光結晶を用いる必要はないが、結晶上で発生する熱を処理するための工夫が必要とされる。また、多くの場合、二結晶間の平行度を低下させることによって、分光結晶上での高次反射による高次光の混入を防ぐ工夫もなされている。一方、放射光をエネルギー分散型で使用する場合には、平行光を発散光に変えるために湾曲分光結晶が用いられる[158-165]。この場合、湾曲結晶に入射する位置の違いに応じて入射角が異なるため、反射するX線のエネルギーが連続的に変化することを利用して白色X線を分光する。

2.1.4 検出器

角度走査型の光学系を有するEXAFS装置の場合、X線強度を測定するための通常の検出器である、シンチレーションカウンター、ガス比例計数管、半導体検出器などを用いることができる。このうち、検出器自体がエネルギー分解能を有し、ダイナミックレンジの広い半導体検出器が最も優れた検出器であるが、適当な内部ガスをフローあるいは封入したガス比例計数管も広く利用されている。EXAFSスペクトルを得るには、透過X線の強度に加えて、試料に入射したX線の強度も必要であるので、試料を光路から外した状態での入射X線強度の測定を行わなければならない。しかしながら、測定中に試料の位置が動くことにより、試料の光路長の均一性に影響し、EXAFSスペクトルのベースラインに不都合を及ぼすことがある。したがって、試料を固定したまま入射X線強度を測定するために、半透過型のガス比例計数管を試料の前に置き、入射X線強度を測定するのが一般的である。実験室規模のX線発生装置を用いる場合には、測定するX線エネルギーに応じて、He、Ar、Xeなどを内部ガスとして封入した比例計数管(SPC)が使用され、放射光を光源とする場合には、N₂、Ar、Krおよびそれらの混合ガスを用いたフロー型比例計数管を使用する。これらのガス比例計数管を入射X線強度と透過X線強度の測定にそれぞれ使用することによって、両X線強度を同時に測定することが可能となり、精度の高いEXAFSスペクトルが得られる。この場合、試料に入射するX線の強度は半透過型のガス比例計数管を透過したX線強度であるため、実際に得られるX線吸光度は見かけの値となる。

エネルギー分散型光学系の検出器としては、水平平面内にエネルギー分散したX線をその位置ごとに検出する必要があるため、主に位置敏感比例計数管(PSPC)やフォトダイオードアレーが用いられる。PSPCは、角度分散型光学系で使用されるガス比例計数管と同様の検出原理であり、X線検出器としての感度やダイナミックレンジは十分な性能を有しているものの、位置敏感検出器としての位置分解能が低く、複数のPSPCを遠方に並べて使用する必要がある。これは、装置の大型化をもたらす上、分散X線の輝度が低下した領域での測定となり、実験室規模のX線発生装置で使用することは事実上不可能である。これに対し、フォトダイオードアレーの位置分解能はEXAFSスペクトルを測定する目的には十分であるが、検出素子の半導体が非常に薄いためにダイナミックレンジが十分とはいえない。また、市販されているMOS型半導体を検出素子とするフォトダイオードアレーのX線に対する検出感度は一般に低い。このように、エネルギー分散型で使用するのに適したX線検出器は確立されていないのが現状であるが、ダイナミックレンジや低感度の弱点を改善する積層フォトダイオードのアレー化、CCD検出器のX線への適用、イメージングプレートの利用など様々な試みがなされている。さらに、位置敏感検出器であり半透過型であるような検出器は現在存在せず、入射X線強度を同時に測定することができないので、試料側での工夫も必要となる。

2.2 時間分解 EXAFS 測定

前節で説明した各装置を組み合わせて時間分解EXAFS装置が構成されるが、EXAFSスペクトルを時間分解測定するためのシステムとして必要となる幾つかの要素がある。本節では、それらについて記述する。

2.2.1 時間分解検出

時間分解分光法は、試料のサンプリングと目的とする光強度検出との組み合わせに応じて、連続検出法とバッチ検出法とに大別される。前者は、試料のサンプリング時間を0とし、そこから細かい時間間隔で光強度を連続的に検出・記憶していく時間分解法であり、後者は、試料のサンプリングから適当な遅延時間後の光強度を検出するが、この遅延時間を様々に変えて繰り返し測定することによって時間分解する方法である。前者は、試料のサンプリング回数を減らすことが可能であるため、貴重な試料やサンプリングの再現性を得ることが困難な場合に適しているが、検出の時間間隔内で検出強度の増幅・計

数・記憶を完了できるような、高速の検出器ドライブ回路と演算回路が必要となる。後者では、高速のドライブ回路や演算回路が同様必要である上、繰り返し行うサンプリングに高い再現性が要求されるほか、試料に光を入射する時間を高い精度で制御する機構が必要であるなどの制約が加わるものの、パルスの光源を用いることによって前者に比べてより速い時間分解が可能である利点がある。

いずれの検出法についても同様であるが、試料に入射する光子数は、パルスの光源を用いる場合以外では、検出時間間隔に対して連続的のみならず程十分に強い必要がある。実験室規模の X 線発生装置と湾曲型分光結晶を用いた角度走査型分光系で得られる単色 X 線の強度は一般的に 10^6 cps 程度であり¹、1回のサンプリング時に 10^5 個以上の X 線光子が試料に入射する必要があるとすれば²、最高の時間分解間隔は数 10 ms となる。また、PF の BL-12C において集光ミラーを用いたときの Cu の K 吸収端付近での光子数は 10^{12} cps mm⁻² オーダーであるため [191]、X 線光子数の観点からは μ s オーダーの時間分解が可能であると考えられる。

2.2.2 試料のサンプリング

本研究で開発する時間分解ストップフロー EXAFS 装置が対象とする短寿命化学種は、溶液内で進行する熱化学反応過程に存在する反応中間体であるため、反応の開始による反応中間体のサンプリングと時間分解検出系との同期をとる必要がある。本研究では、溶液内熱化学反応の開始に最も有用であり、数多くの速度論的測定に用いられているストップフロー装置 [78, 192-195] を反応中間体のサンプリングに使用した。X 線を用いる測定法に利用可能なストップフロー装置がいくつか開発されている。Moody らは、Gibson-Durrum 型ミキサーを備えるストップフロー装置を用いて X 線散乱の研究に利用している [196]。また、長村らは、スリット型ミキサーを備えるストップフロー装置の開発を行い [197]、PF における時間分解 EXAFS 測定に用いられている [165, 170, 171]。ストップフロー装置を X 線検出用に用いるためには、通常の紫外・可視光用のものとは異なる観測窓を用いなければならない。Moody らは 30 μ m のマイカ板を [196]、長村らは 50 μ m の石英板を [197]、PF における時間分解 EXAFS 測定では 100 μ m のマイラー板をそれぞれ用いているが [165, 170, 171]、X 線の透過率を高める必要性からこのような薄い板を用いている。このため、溶液のフローに対する物理的耐久性が乏しく、観測中に窓板が振動することがある。ストップフロー EXAFS 装置を開発するためには、このような問題点を克服する窓材の確立が必要である。

ストップフロー法を用いる場合は、反応溶液がミキサーで混合されてから観測セル内の測定点に到達するまでに要する時間の間は測定が不可能であり、不感時間がある。この不感時間は、溶液の流路や観測セルの形状、溶液のフロー速度に依存しており、現在開発されているストップフロー装置の不感時間は数 ms である。実験室規模の X 線発生装置を用いる場合には、X 線光子数から予想される最大時間分解能が 10 ms オーダーであることから、ストップフロー装置の不感時間は問題にならないが、放射光を光源とする場合には、さらに不感時間の短いサンプリング機構が必要になる可能性もある。化学反応の開始に溶液混合を行うサンプリング機構としてストップフロー装置よりも不感時間の短いものに、Pulsed-Accelerated Flow (PAF) 法がある [198-202]。PAF 法の不感時間は数 μ s のオーダーであり、Margerum らは、PAF 法を用いて溶液内高速無機化学反応の解析を行っている [203-214]。PAF 法では、2つの反応溶液をそれぞれ複数の流路に分流し、混合点中心に向けて反同心円方向で同時にフローすることにより混合した上で、溶液のフロー軸方向で観測を行うことにより不感時間の短縮が達成されている。この手法は、フロー法の中で最高の時間分解測定を可能にするが、溶液の流速を高い精度で制御する必要があるために、市販されるには至っていない。一方、溶液の混合操作を伴わずに溶液内熱化学反応を開始させる手法として、温度ジャンプ法や圧力ジャンプ法などの摂動法がある。温度ジャンプ法に

¹X 線発生装置で発生する X 線の強度は印可する管電圧の 1 乗と管電流の 2 乗に比例し、また、X 線のエネルギーにも依存する。さらに、分光結晶として用いた結晶面の種類や、発散スリットや試料直前に配置する受光スリットの幅によっても変化する。本文中に記述した強度は、12 kV の管電圧と 200 mA の管電流で X 線発生装置を運転し、Ge(220) 面のヨハンソン型の湾曲型分光結晶を用いて分光した Cu の K 吸収端付近での値である。

²EXAFS スペクトルは、X 線吸光度に現れる微小な振動を抽出して得られるものであり、吸光度の値に約 5 桁の精度が要求される。

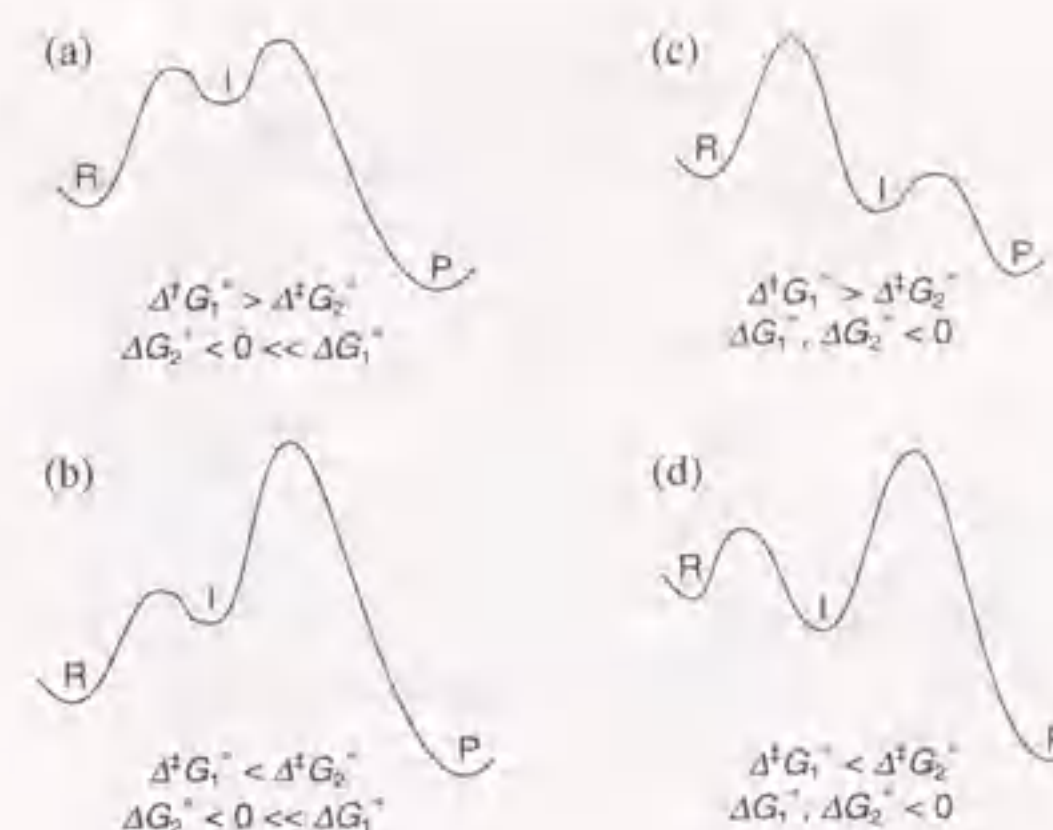


図 2.1. 中間体を含む反応系のエネルギープロフィール
R が反応系、P が生成系、I が中間体を表す。

ついては、目的化学種に対しては不活性な光-熱変換色素を系内に添加し、レーザーなどのパルス光照射することにより、励起した光-熱変換色素を熱源とするレーザー温度ジャンプ法もある [215]。この手法は、照射するパルス光を用いる溶媒が吸収することができれば、色素を添加することなしに温度ジャンプを発生させることができる [216, 217]。これらは、平衡状態にある反応系に微小の平衡移動を起こすような温度あるいは圧力変化を迅速に加え、反応系が新しい平衡系へ追従する過程を観測する手法であり、いずれのジャンプ法についても、反応系に温度あるいは圧力の摂動を加えるのに要する時間は数 10 ns~数 μ s であり、その後の反応系の熱化学反応を追跡することが可能である。摂動法は、通常、熱化学反応の反応速度を測定するために用いられ、得られるデータの解析を容易にする目的で、反応系が平衡移動する量を微小にしている。この場合、検出系に高い精度が要求されるのに加え、反応過程に存在する短寿命中間体の割合も微小になる。しかしながら、反応系の時間変化の解析は困難になったとしても、巨大な温度あるいは圧力摂動を加えることにより、平衡の移動量を大きくすることで、短寿命中間体の濃度を稼ぐことも可能と考えられる。以上のように、短寿命反応中間体をサンプリングするための様々な機構があるが、本研究では、目的とする反応中間体の寿命が最大でも ms オーダーであることから、ストップフロー装置をサンプリング機構に用いた時間分解 EXAFS 装置の開発を行った。

ところで、上述したようなサンプリング機構を用いたとしても、反応系のエネルギープロフィールによっては、どのような観測手段を用いても検出可能な場合がある。ここでは、反応系 R が中間体 I を経由して生成系 P に至る二段階反応で、反応系よりも生成系の方が安定な反応系 ($\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \ll 0$) を例にとる。



このように反応する反応系のエネルギープロフィールを図 2.1 に示す。この場合、4つの標準自由エネルギー変化量、 $\Delta^\ddagger G_1^\circ$ 、 $\Delta^\ddagger G_2^\circ$ 、 ΔG_1° 、 ΔG_2° の大小関係によって 4通りに分類される。図 2.1 の (a) と (b) は R よりも I の方が不安定であり、これらの場合は、 $\Delta^\ddagger G_1^\circ$ と $\Delta^\ddagger G_2^\circ$ の大小関係の如何にかかわらず、反応中のどの時間フレームにおいても I としての存在濃度が極めて低く、I を直接検出することは不可能である³。また、図 2.1 の (c) と (d) は R よりも I の方が安定な場合であり、(c) は $\Delta^\ddagger G_1^\circ$ が

³ここで議論は、 $\Delta G_1^\circ \gg 0$ の場合についてである。 ΔG_1° が正であっても、その値が kJ mol^{-1} 程度と小さければ、R と I の比率が 10 : 1 程度であり、I を検出する可能性はある。

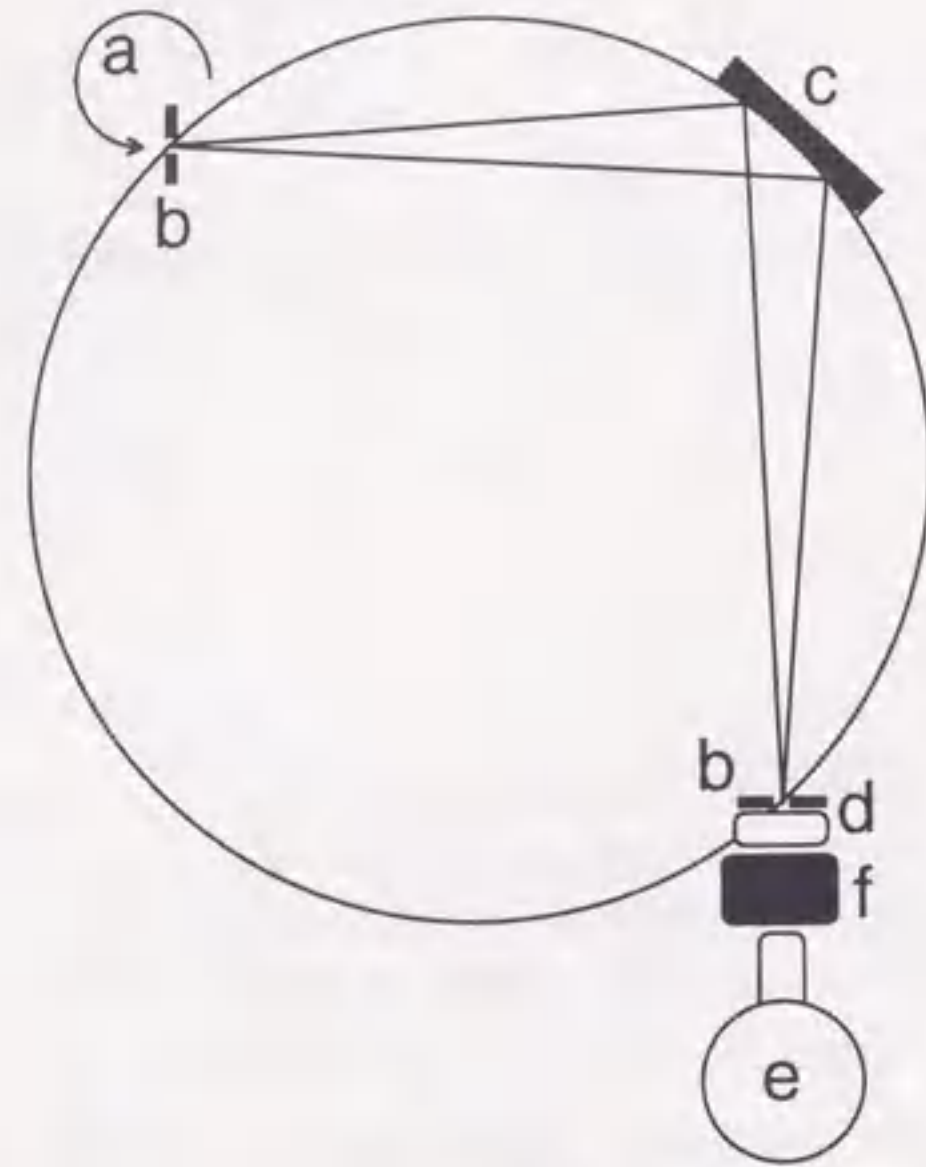


図 2.2. 角度走査型ストップフロー EXAFS 装置のシステム概略図

(a) 回転対陰極型 X 線発生装置、(b) 発散スリット、(c) 湾曲型分光結晶、(d) 封入型ガス比例計数管、(e) 半導体検出器 (SSD)、(f) ストップフロー装置。

$\Delta^{\ddagger}G_2^{\circ}$ よりも大きく、逆に、(d) は $\Delta^{\ddagger}G_1^{\circ}$ が $\Delta^{\ddagger}G_2^{\circ}$ よりも小さい場合である。(c) では、R から I に至る速度よりも I から P に至る速度の方が遅く、時間分解能がいかに高くても、I を検出することは不可能である。(d) の場合、速い反応で I が形成されたのち、I から P への遅い反応が観測され、全体としては二段階反応となる。この場合、R から I への速い反応が完了するような時間帯において、反応系内に I が蓄積される。その時間帯での EXAFS スペクトルを測定することにより、反応中間体 I の構造に関する情報を得ることができる。

2.3 角度走査型ストップフロー EXAFS 装置

溶液内で生成する金属イオンを含んだ短寿命反応中間体の EXAFS 測定を目的とし、反応の開始装置としてストップフロー装置を組み入れた実験室規模の角度走査型ストップフロー EXAFS 装置を開発した [218]。以下に、本装置の詳細を記述する。

2.3.1 システム構成

本装置では、X 線発生装置で発生する白色 X 線をあらかじめ分光結晶で単色化したのち、入射 X 線と透過 X 線の強度を測定する角度走査型の光学系を採用した。装置の概略図を図 2.2 に示す。X 線源としては、Mo を対陰極とする理学電機製の回転対陰極型 X 線発生装置をラインフォーカスで使用した。最大出力は 18 kW (最大印加電圧 40 kV、最大管電流 450 mA) であるが、第一遷移系列の金属元素の K 吸

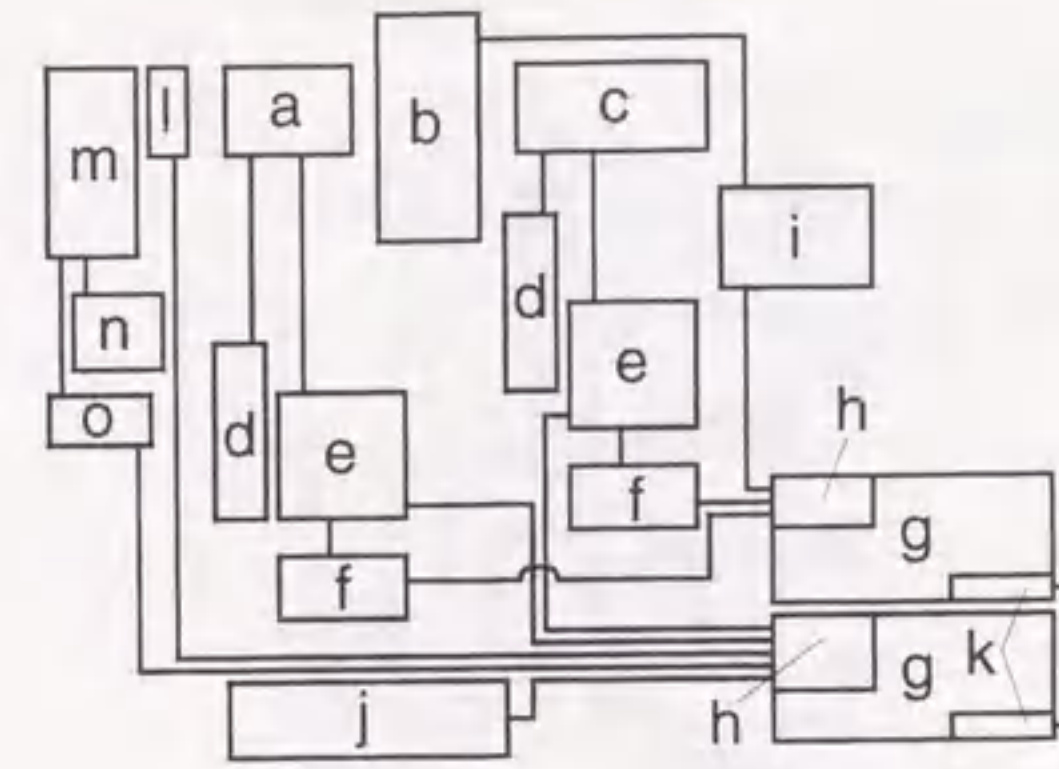


図 2.3. 角度走査型ストップフロー EXAFS 装置の回路構成図

(a) SPC、(b) ストップフロー装置、(c) SSD、(d) 高電圧ユニット、(e) パルス高解析ユニット、(f) パルスカウンター、(g) パーソナルコンピューター、(h) インターフェース、(i) ストップフロー装置駆動ユニット、(j) ゴニオメーター、(k) RS-232C インターフェース、(l) シャッターユニット、(m) X 線発生装置、(n) 印可電圧制御ユニット、(o) 管電流制御ユニット。

収端での EXAFS 測定においては、対陰極上に付着するフィラメント材料 (タングステン) の特性 X 線が測定を妨害するため、印加電圧を 10~12 kV としてそれらの発生を抑制した。白色 X 線は、Ge(220) または Ge(111) 面を用いたヨハンソン形湾曲分光結晶を用いて集光しつつ分光した。分光結晶と検出器の位置を設定するゴニオメーターには、市販の EXAFS スペクトロメーター (R-XAFS2100S、理学電機) を用いた。入射 X 線および透過 X 線の強度は、それぞれ、Ne または Ar ガスを封入した SPC (理学電機) と単結晶 Ge の半導体検出器 (SSD、キャンベラ) で同時に測定した。ストップフロー装置は SPC と SSD の間に配置した。

時間分解での EXAFS 測定において、白色 X 線は測定中に常時発生しており、X 線シャッターは常に開放する。この状態で分光結晶とゴニオメーターを目的角度に移動したのち、ストップフロー装置の駆動により反応を開始する。ストップフロー装置のピストン動作の終了とともに発生するトリガー信号を検出系側で検出したのち、入射および透過 X 線の強度をそれぞれ SPC と SSD で測定する。SPC および SSD の前段および後段アンプからのパルス出力信号は、パルス高解析を通して目的とするエネルギー成分のみを抽出したのち、二系統のパルスカウンターを用いて同時に計数する。用いたアンプやパルスカウンターの時定数は μs オーダーであるが、分光した後の X 線強度を考慮すると、数 10 ms が限界の時間分解能であると考えられるため、パルスカウンターの最小検出時間間隔は 100 ms に設定した。図 2.3 に同装置の回路構成図を示す。本装置では、X 線発生装置の印可電圧制御回路と管電流制御回路、ゴニオメーター角度、分光結晶角度、後段アンプ電圧、SPC 用高電圧、パルス高解析回路を 1 台のパーソナルコンピューターで統括し、ストップフロー装置ドライブ回路、パルスカウンター制御回路、アナログ-デジタル変換回路 (ADC) を別のパーソナルコンピューターで統括している。時間分解 EXAFS の測定では、ストップフロー装置による反応の開始と SPC や SSD による検出強度の時間分解測定とを同期させる必要があるため、2 台のパーソナルコンピューターの間を RS232C で通信することによって同期をとった。100 ms の検出時間間隔では、この通信に要する時間は無視できる。

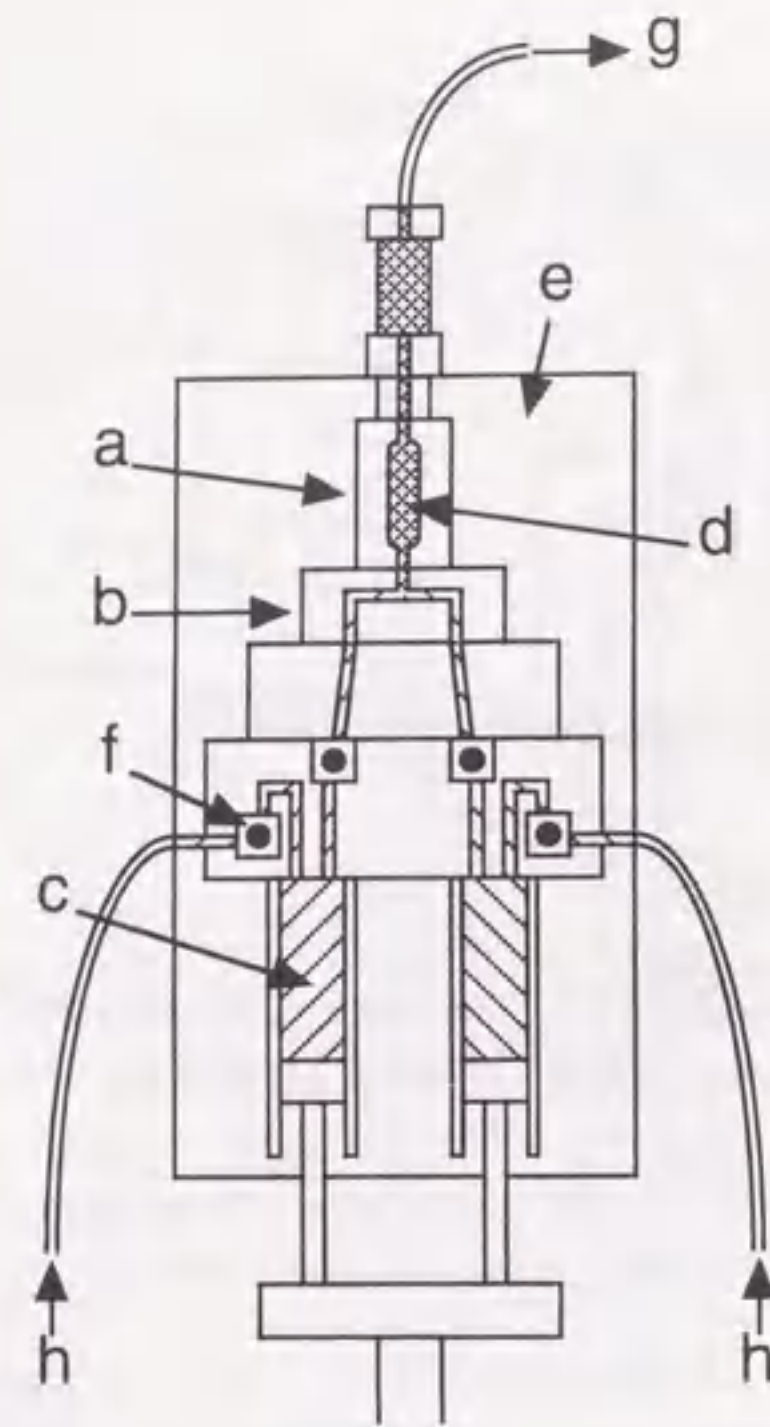


図 2.4. 角度走査型ストップフロー EXAFS 装置に用いたストップフロー装置の模式図
(a) 観測セル、(b) ミキシングチャンバー、(c) ピストンシリンダー (0.18 cm³)、(d) セル窓 (2×10 mm)、(e) 恒温ブロック、(f) ルビーボール、(g) ドレインチューブ、(h) 試料溶液の吸入口。

2.3.2 ストップフロー装置

本装置に用いたストップフロー装置の模式図を図 2.4 に示す。それぞれの試料溶液はテフロンチューブを通してリザーバーからピストンシリンダーへ吸引されたのち、ピストンの上昇によって、ミキシングチャンバーを通り、観測セルへ導入される。ピストンの停止は、ピストン駆動用シリンダーに取り付けたマグネティックスイッチで検出する。反応の観測が終了したのち、再び試料溶液を吸引し、ピストンを上昇させることにより次の角度での測定を行う。このとき、前回の測定を行った反応後の混合溶液は、ドレインチューブを通してストップフロー装置から排出される。2本のピストンによる1回のフローで、セル容量の約10倍の混合溶液が観測セルを通過するため、1回のピストンフローでセル内は新たな混合溶液に完全に置換される。ピストンシリンダーへの試料溶液の吸入とピストンシリンダーからの試料溶液の排出は、それぞれ別の経路を通るように、両方の経路内にルビーボールを埋め込んだ逆流防止弁が取り付けられている。これは、ルビーボールに対して鉛直上方から溶液のフローがあった場合には、ルビーボールが台座に接触して経路をふさぎ、逆に鉛直下方からのフローの際には流路が確保されるような機構の逆流防止弁であり(図 2.5)、これを採用することにより、遠隔操作による連続的な繰り返し測定が可能となった。

ストップフロー装置内の観測セル部の受光面横幅は、X線の水平面内発散を考慮して2 mmに設定

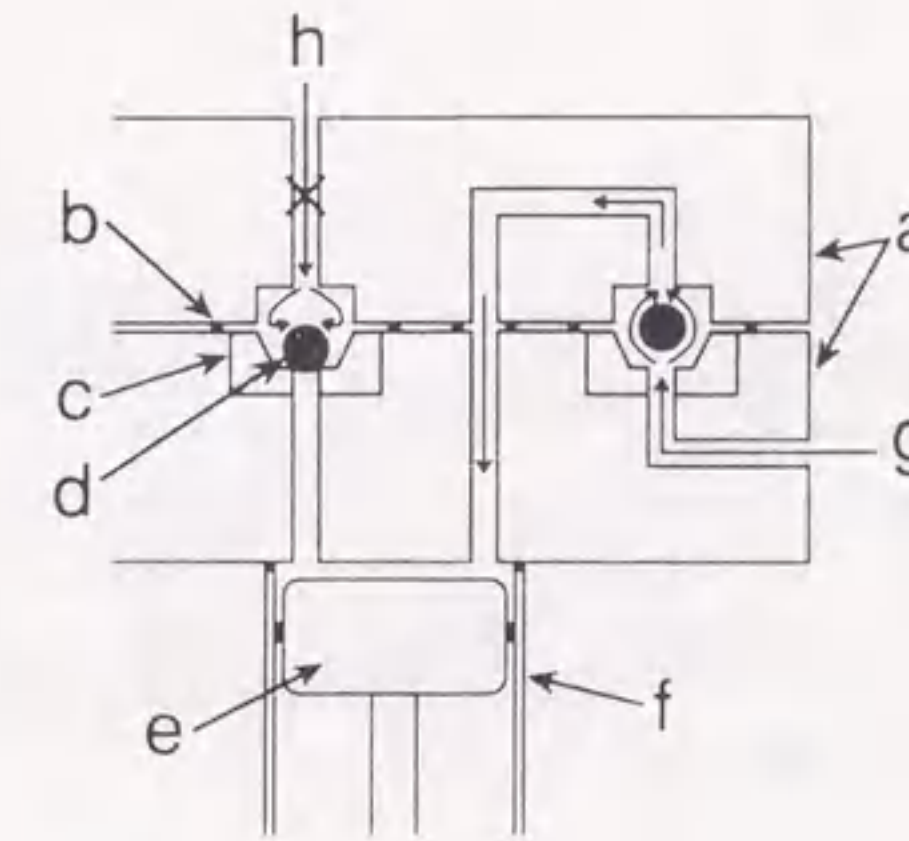


図 2.5. 逆流防止弁のメカニズム模式図

(a) セラミックブロック、(b) o-リング、(c) サファイア台座、(d) ルビーボール (直径 1 mm)、(e) ピストンヘッド、(f) ピストンシリンダー、(g) リザーバー、(h) ミキシングチャンバー。

し、受光面縦幅は X 線発生装置のラインフォーカスでの有効ライン長である 10 mm に設定した。観測セルの窓材としては、50 μm 石英板、120 μm ベリリウム板、120 μm ベリリウム板+20 μm 石英フィルム、120 μm ベリリウム板+約 1 μm 白金蒸着+テフロン吹き付け、120 μm ベリリウム板+約 200 μm パラジウム蒸着+約 1 μm 金蒸着、150 μm 圧縮窒化ホウ素板+ポリイミド浸透、150 μm 熱合成窒化ホウ素板などを試した。ストップフロー EXAFS 装置としては、(1) X 線に対する透明度、(2) 溶液試料に対する化学的安定性、(3) ストップフロー装置での溶液のフローに対する物理的耐久性を兼ね備える必要があるが、150 μm 熱合成窒化ホウ素板は (2) と (3) の制約を十分にクリアしている。さらに、300 μm の熱合成窒化ホウ素板の 8 keV の X 線に対する透過率は約 89% であり、(1) の制約に関しても、マイラーや石英などに比べて優位である。したがって、観測窓の材料として、150 μm 熱合成窒化ホウ素板を採用した。これは、信越化学から PBN として市販されているものである。

2.3.3 性能の評価

本装置の EXAFS 装置としての性能を評価する目的で、表 2.1 に示す 4 種類の操作での Cr の K 吸収端における EXAFS 測定を行った。操作 No.1 は、比較のためにストップフロー装置を用いずに行った測定であり、操作 No.2 は、ストップフロー装置による影響を評価するための測定である。操作 No.3 と 4 では、ストップフロー装置による混合操作による影響の有無を確認した。ストップフロー装置内の観測セルの光路長は、Cr の K 吸収端領域の X 線の媒質溶液による吸収を考慮して 0.3 mm とした。測定した EXAFS スペクトルを解析して得られた構造パラメーターの値を表 2.2 に示す。同表中には、以前に報告されている類似試料での構造パラメーターの値も含めてある。

表 2.2 に示すように、角度走査型ストップフロー EXAFS 装置を用いて測定した EXAFS スペクトルから得られた値は、他の手法から得られた値と誤差範囲内で一致している。したがって、ストップフロー装置およびストップフロー装置での混合操作による EXAFS スペクトルへの影響はないと判断できる。

表 2.1. 角度走査型ストップフロー EXAFS 装置の性能評価

操作 No	試料 1	試料 2	$-\log([H^+] / \text{mol kg}^{-1})$	ストップフロー
1	$0.509 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Cr}(\text{NO}_3)_3$	—	0.90	不使用
2	$0.509 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Cr}(\text{NO}_3)_3$	—	0.90	使用 ^a
3	$1.055 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Cr}(\text{NO}_3)_3$	水	0.74	使用 ^b
4	$0.509 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	水	3.36	使用 ^b

^a混合操作はせずに、ストップフロー装置内に目的溶液を導入して測定した。^b各エネルギー毎に1回の混合操作をして測定した。

表 2.2. Cr^{3+} 水溶液および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 水溶液の構造パラメーター

溶質	濃度 / mol kg^{-1}	$-\log([H^+] / \text{mol kg}^{-1})$	n	R / pm	σ / pm
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3^a$	0.509	0.90	6 ^b	198 ± 1	4.0 ± 0.2
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3^c$	0.509	0.90	6 ^b	198 ± 1	4.0 ± 0.2
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3^d$	0.528	0.74	6 ^b	198 ± 1	4.4 ± 0.2
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3^e$	0.5	0.3	6	198	
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3^f$	1.0		6	199	8.06
$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3^g$		-0.48	6	196.6	6.5
CrCl_3^h	1	0.22	6	195.5	7.0
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^i$	0.255	3.36	3 ^b	163 ± 1	3.5 ± 0.2
			1 ^b	174 ± 3	6.2 ± 0.5
$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^j$			3 ^k	162	
			1 ^l	177	
K_2CrO_4^m			4	165.1	6.0

^a本研究での操作 No.1. $E_0 = 5992 \pm 1 \text{ eV}$, $\lambda = 480 \pm 9 \text{ pm}$. ^b固定値. ^c本研究での操作 No.2. $E_0 = 5993 \pm 1 \text{ eV}$, $\lambda = 445 \pm 8 \text{ pm}$. ^d本研究での操作 No.3. $E_0 = 5993 \pm 1 \text{ eV}$, $\lambda = 488 \pm 6 \text{ pm}$. ^eX線回折法での結果. 参考文献 [219]. ^fX線回折法での結果. 参考文献 [220]. ^gEXAFS法での結果. 参考文献 [221, 222]. ^hX線回折法での結果. 参考文献 [223]. ⁱ本研究での操作 No.4. $E_0 = 5999 \pm 1 \text{ eV}$, $\lambda = 342 \pm 5 \text{ pm}$. ^jX線結晶構造解析での結果. 参考文献 [224]. ^k末端酸素原子での平均値. ^l架橋酸素原子の値. ^m粉末試料についての EXAFS 法での結果. 参考文献 [225].

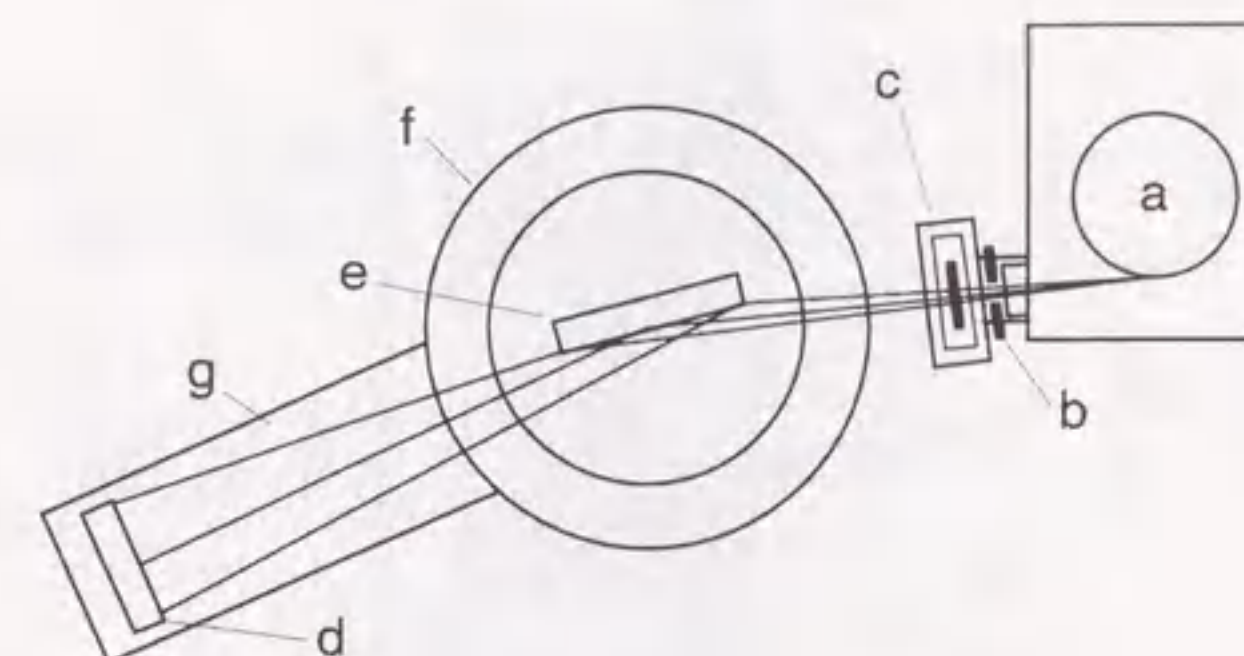


図 2.6. エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置のシステム概略図
(a) 回転対陰極型 X 線発生装置、(b) 発散スリット、(c) ストップフロー装置、(d) フォトダイオードアレイ検出器、(e) 平板状分光結晶、(f) ゴニオメーター、(g) 検出器用アーム。

2.4 エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置

前節で記した角度走査型ストップフロー EXAFS 装置と同様の目的であるが、対象とするエネルギー領域全体を同時に測定できるエネルギー分散型光学系を備えたストップフロー EXAFS 装置を開発した [226]。以下に、本装置の詳細を記述する。

2.4.1 システム構成

本装置の概略図を図 2.6 に示す。X 線源は Mo をターゲットとした実験室規模の X 線発生装置 (RU-300、理学電機) であり、W の特性 X 線による妨害を低減するために、12 kV の印可電圧で運転した。ラインフォーカスでの X 線発生装置から得られる白色 X 線は、発散スリットを通ったのち、ストップフロー装置内の観測セルを透過し、LiF(200) を用いた平板状分光結晶で水平面内へエネルギー分散させる。検出器としては、市販のフォトダイオードアレイ (S3904-1204Q、浜松ホトニクス) を用いた。ゴニオメーターは同一の回転中心を持つ 2 つの異径ディスクから成っており、内側のディスク上に平板状分光結晶を取り付けた。したがって、分光結晶平板上への X 線の入射角は内側ディスクを回転することによって変化させることができる。フォトダイオードアレイ検出器は、外側ディスクに取り付けたアーム上に設置した。アーム上には、分光結晶からフォトダイオードアレイ検出器までの距離を 15 cm から 45 cm までの範囲内でスライド可変することが可能なレールを取り付けた。このレールの中心軸が 2 つのディスクの回転中心上を通ることは光学的に保証し、また、フォトダイオードアレイ検出器の素子配列軸がレールの中心軸と垂直となることは機械的に保証した。

2.4.2 フォトダイオードアレイ検出器

図 2.7 にフォトダイオードアレイ検出器の模式図を示す。本装置に用いたフォトダイオードアレイ (S3904-1024Q) は 1024 個の MOS 型検出素子から成っている。各検出素子は、高さ 2.5 mm、幅 20 μm 、厚さ 10 μm の n 型半導体であり、これらは 5 μm の間隔で厚さ 400 μm の p 型シリコンベース上に並んでいる。フォトダイオードは、冷却によって熱ノイズと暗電流を大幅に低減できることが知られている。

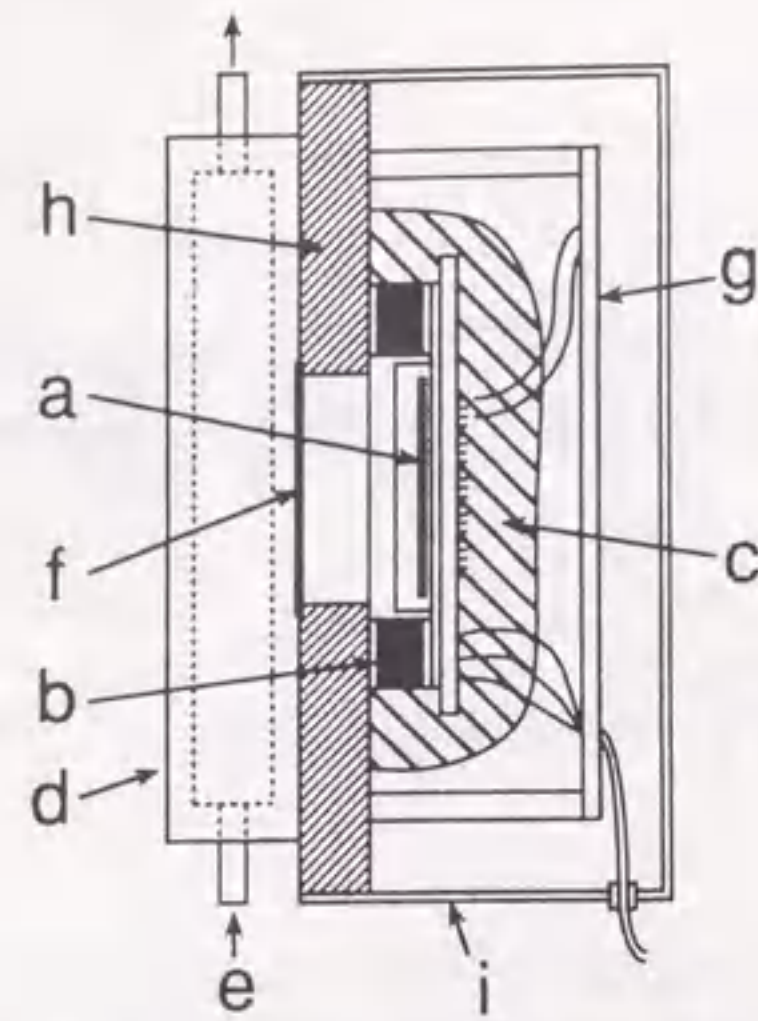


図 2.7. フォトダイオードアレイ検出器の模式図

(a) フォトダイオードアレイ、(b) サーモジュール (ペルチェ素子)、(c) 断熱材 (ウレタンフォーム)、(d) ヒートシンク、(e) 冷却水、(f) アルミニウム箔 (1 μm)、(g) 回路ボード、(h) アルミニウムブロック。

で [185, 227, 228]、冷媒を循環したヒートシンクに取り付けたサーモジュール (ペルチェ素子) を用いて -20°C まで冷却して使用した。冷却による水蒸気の結露を防ぐために、ウレタンフォームの断熱材を用いた。これにより、暗電流が冷却前の約 40% まで低下し、熱ノイズも低下した。1 μm 厚のアルミニウム箔は、X 線以外の光を遮光するためのものである。

フォトダイオードアレイを検出器として用いる場合の信号処理は以下のような手順となる。まず、セル内を媒質溶液で満たした状態で、検出素子上に蓄積されている電荷を消去するためにダミースキャンを行う。この所用時間は約 30 ms である。続いて、所定の露光時間を経過したのち、測定スキャンを行い、X 線を照射しない状態での暗信号値を測定する。その後、X 線発生装置のシャッターを目的の露光時間だけ開放して X 線を入射し、測定スキャンを行い、検出値を測定する。ここで検出した値から、あらかじめ測定した暗信号値を差し引くことにより、媒質溶液からの透過 X 線強度を求める。次に、再度暗信号値を測定したのち、ストップフロー装置を駆動して反応を開始し、所定の遅延時間だけ待ったのち、ダミースキャンを行って蓄積電荷を消去してから、目的の露光時間だけ待って、測定スキャンを行う。ここでの検出値から暗信号値を差し引き、試料溶液からの透過 X 線強度を求める。以上が 1 回分の測定系列であり、媒質溶液と試料溶液からの透過 X 線強度から EXAFS スペクトルを得ることができる。

図 2.8 にエネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置の回路構成図を示す。プリアンプを通して出力されるフォトダイオードアレイからの出力パルス信号は、サンプルホールド回路を通したのち、各種アンプによって適切な電圧に増幅し、12-bit の ADC によってデジタル化する。得られたデジタル信号は、パーソナルコンピュータに備えた外部記憶装置内に蓄積される。これらの検出回路やゴニオメーターの角度、X 線シャッター、ストップフロー装置のドライバーは、いずれも 1 台のパーソナルコンピュータで統括制御した。

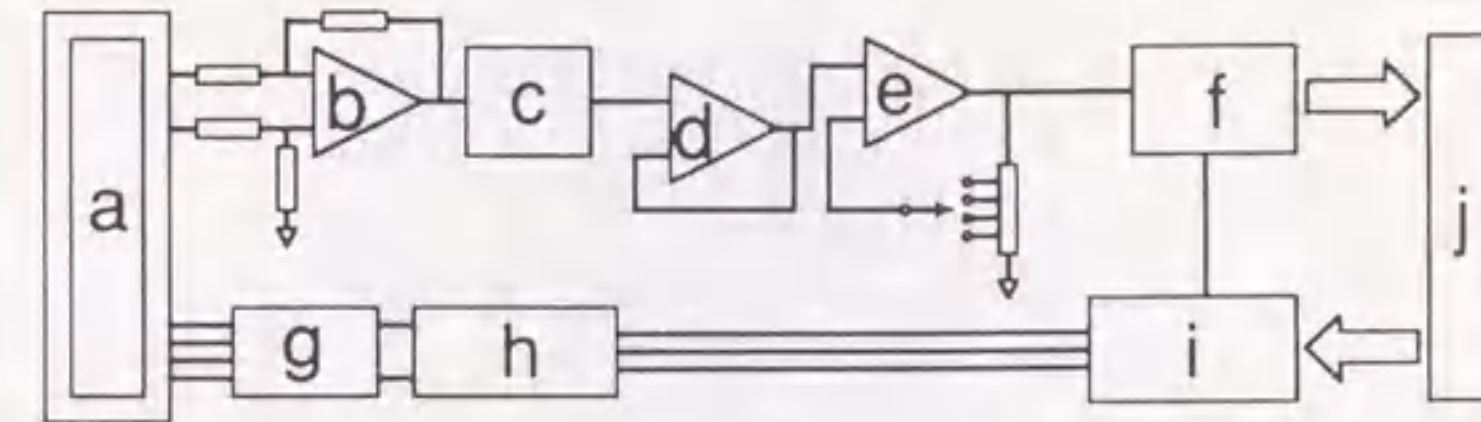


図 2.8. 検出回路構成図

(a) フォトダイオードアレイ、(b) プリアンプ、(c) サンプルホールド回路、(d) バッファアンプ、(e) ゲインアンプ、(f) ADC、(g) ドライブ回路、(h) タイミング回路、(i) インターフェース回路、(j) パーソナルコンピューター。

2.4.3 ストップフロー装置

本装置に用いたストップフロー装置全体の模式図を図 2.9 に、また、ストップフロー装置内のミキシングチャンバーから観測セルまでの拡大図を図 2.10 に示す。2つの試料溶液 (図 2.9 の A と B) は、それぞれのリザーバーからピストンシリンダー内へ吸入されたのち、ミキシングチャンバーへ排出される。本装置でも、図 2.5 に示したルビーボールによる逆流防止機構を採用することによって、自動的な繰り返し測定が可能となっている。これは、強度の低い実験室規模の X 線発生装置を用いた場合、複数回の測定結果を積算する必要があるために必要不可欠なメカニズムである。

エネルギー分散型の光学系を用いる場合、発散する横幅の広い X 線 (幅 5 mm 幅 \times 高さ 8 mm の X 線) を試料へ導入する必要があるため、幅広い観測窓を有したストップフロー装置でなければならない。長村らは、以前に、本装置と同様な目的に用いられるストップフロー装置を報告している [197]。ここでは、多数のミキシングポイントを観測窓に沿って配置したスリット型ミキサーを用いて、平坦なフロー面を持つ混合溶液の流れを作り出す工夫がなされているが、個々のミキシングポイントでの溶液のフロー速度に相違があり、混合効率が異なる問題があった。本装置では、図 2.10 に示すように、各試料溶液が P と 2 つの P' で混合する 4 ジェット型のミキサーを採用しており、このような問題はない。また、幅広い面積の観測セル内に混合溶液を均一にフローするために、12 個の小穴を開けた拡散ノズルをミキシングチャンバーと観測セルの間に導入した。ミキシングチャンバーから拡散ノズルを経て観測セルまでの流路の容積は約 100 mm^3 であり、ピストンを 0.2 MPa の圧力で駆動した場合の混合溶液の流速は約 6000 $\text{mm}^3 \text{ s}^{-1}$ であるため、本装置の不感時間は約 16 ms である。

本ストップフロー装置では、エネルギー分散型の光学系を用いるために、入射 X 線強度を測定するための工夫が必要である。このため、ストップフロー装置の観測セル内を媒質溶液で置換し、媒質溶液の透過 X 線強度を測定することが可能な機構を導入した。媒質溶液用容器には約 1.3 気圧の圧力をかけておき、二方電磁弁を開放することにより、観測セル内に媒質溶液が図 2.10 中の M を通って流れ、セル内を完全に置換することができる。この置換は、約 10 cm^3 の媒質溶液を約 10 s 間で流すことによって達成できることを確認している。

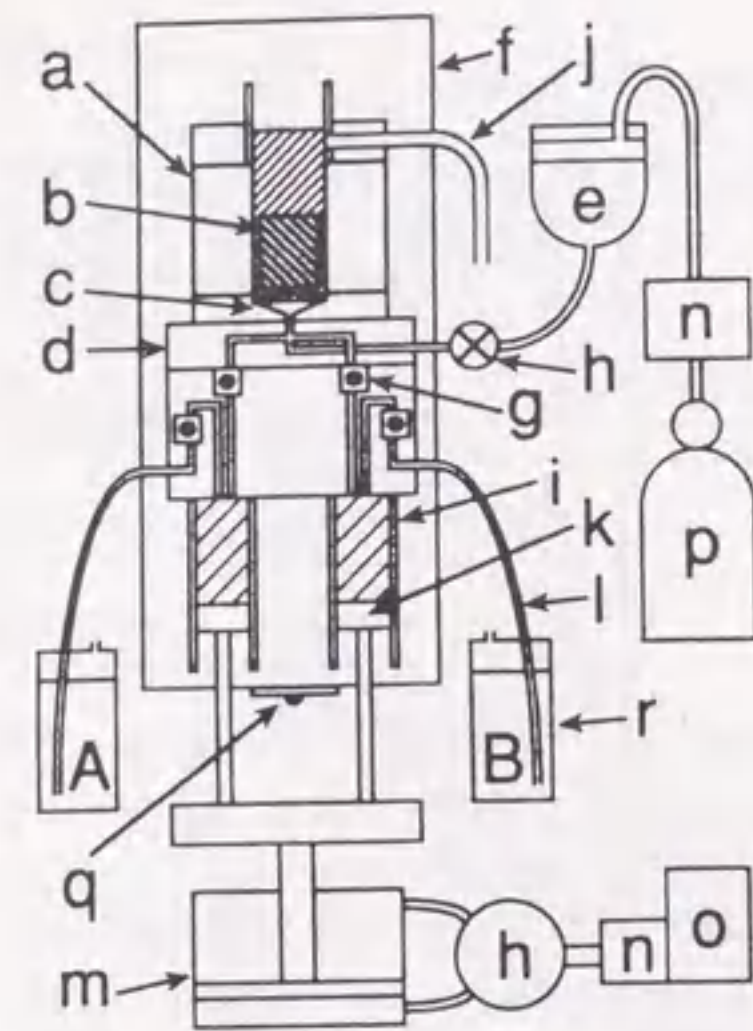


図 2.9. エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置に用いたストップフロー装置の模式図

(a) 観測セル、(b) 観測窓、(c) 拡散ノズル、(d) ミキシングチャンバー、(e) 媒質溶液用容器、(f) 恒温ブロック、(g) ルビーボール、(h) 二方電磁弁、(i) ピストンシリンダー、(j) ドレインチューブ、(k) ピストンヘッド、(l) 試料溶液吸入用テフロンチューブ、(m) ピストン駆動用ガスシリンダ、(n) 圧力レギュレーター、(o) エアーコンプレッサー、(p) 窒素ガスポンプ、(q) マイクロスイッチ、(r) リザーバー。

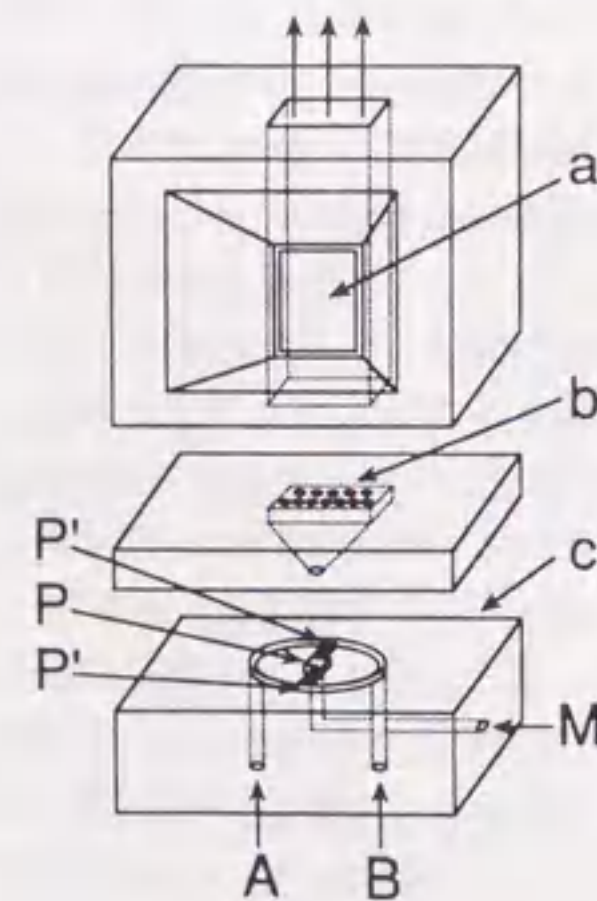


図 2.10. ストップフロー装置内の拡大図

(a) 観測窓、(b) 拡散ノズル、(c) ミキシングチャンバー。P および P' が試料溶液の混合点を示し、A、B および M はそれぞれ試料溶液 1、試料溶液 2 および媒質溶液を示す。

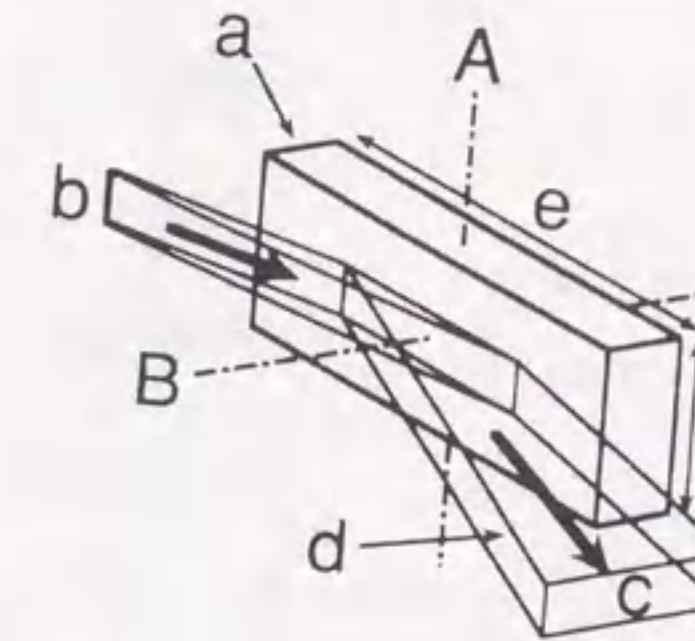


図 2.11. 分光結晶調整の模式図

(a) 平板状分光結晶、(b) X 線源、(c) フォトダイオードアレイ検出器、(d) 発散 X 線、(e) 7.5 cm、(f) 3.0 cm。A および B は分光結晶の回転軸と並進軸を表す。

2.4.4 光学系のアライメント調整とエネルギー補正

分光結晶とゴニオメーターで構成されるエネルギー分散型光学系のアライメント調整は、以下の手順で行った。まず、分光結晶への入射角 (θ) が 0° の位置を機械的に配置した赤外線センサーで検出する。これによって、発散スリットの中心、ゴニオメーターの 2 つの回転ディスクの回転中心、フォトダイオードアレイ検出器の中心 (512 チャンネル位置) が同一直線上に配置される (ゼロ点配置)。続いて、入射角 0° での分光結晶表面の影が 512 チャンネル位置と一致するように分光結晶を動かす (ゼロ点調整)。これは、主に、図 2.11 に示す A 軸周りの回転によって (必要があれば B 軸方向の並進を組み合わせて) 調整する。次に、W の特性 X 線 ($L_{\alpha 1}$ 線あるいは $L_{\beta 1}$ 線) が検出器の中心に現れると予想される θ に分光結晶をあわせ、実際に検出器中心に特性 X 線が観測されるように、図 2.11 の B 軸方向の並進で調整する (前後調整)。例えば、面間隔 ($2d$) が 4.0267 \AA の LiF(200) 面の場合、W の $L_{\alpha 1}$ 線 ($\lambda = 1.4764 \text{ \AA}$) が 512 チャンネル位置に観測されるのは $\theta = 21.510^\circ$ のときであり、また、 $L_{\beta 1}$ 線 ($\lambda = 1.2818 \text{ \AA}$) が 512 チャンネル位置に観測されるのは $\theta = 18.562^\circ$ のときである。このゼロ点調整と前後調整を繰り返して行うことにより、フォトダイオードアレイ検出器のチャンネル位置と、その場所で検出した X 線の分光結晶への入射角との間に線形関係を保証する。

続いて、目的元素の全 EXAFS スペクトルがフォトダイオードアレイ検出器の中に包括されるように、分光結晶中心への X 線入射角 (θ_c) と検出器位置を設定する。このとき、フォトダイオードアレイ検出器の 512 チャンネル位置で検出される X 線の波長は $2d \sin \theta_c$ である。この状態で、波長 (λ_p) 既知の特性 X 線の検出されるチャンネル位置が p であるとすると、チャンネル p で検出される X 線の分光結晶への入射角 (θ_p) は $\theta_p = 2d \sin^{-1} (\lambda_p / 2d)$ である。これらの値を用いて、任意のチャンネル位置 (x) で検出される X 線の分光結晶への入射角 (θ_x) は、次式で求めることができる。

$$\theta_x = \frac{\theta_c - \theta_p}{512 - p} (x - 512) + \theta_c \quad (2.1)$$

したがって、チャンネル x で検出された X 線のエネルギー (E_x) は、 $E_x = hc / (2d \sin \theta_x)$ で与えられる。ここで、 h はプランク定数、 c は光速である。

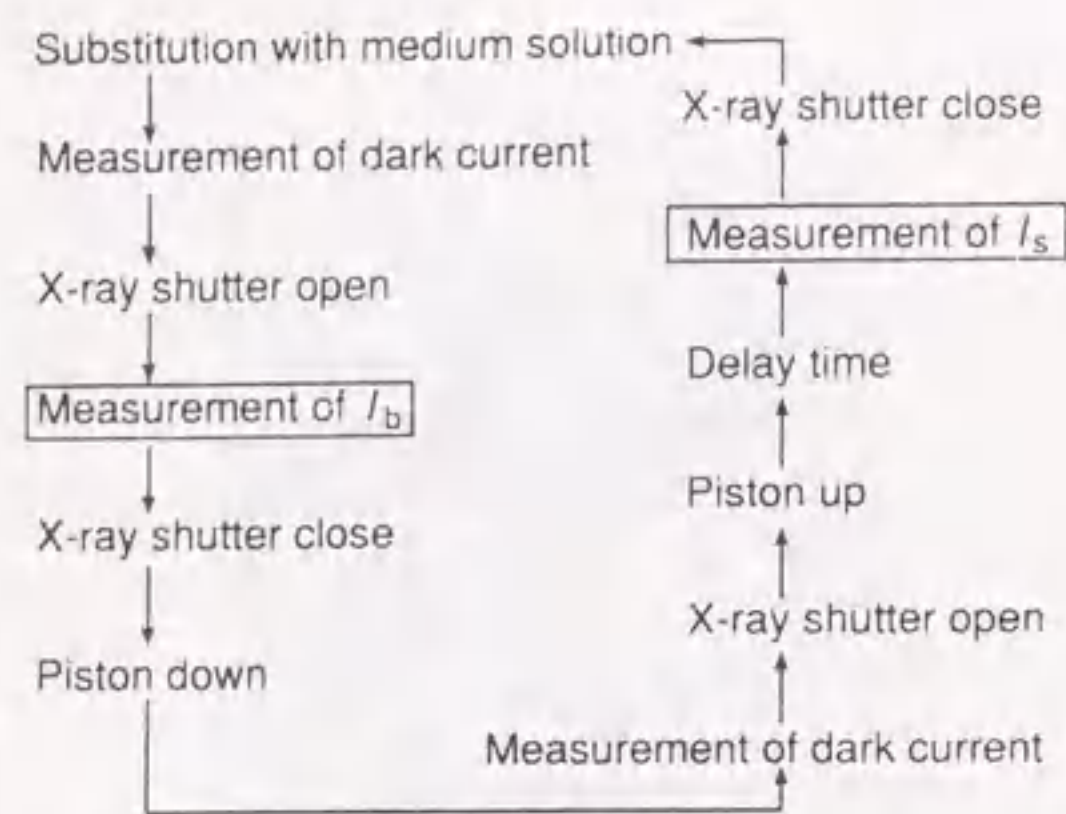


図 2.12. 短寿命反応中間体の EXAFS 測定ルーチン

2.4.5 測定ルーチン

本装置を用いた短寿命反応中間体の時間分解 EXAFS 測定ルーチンを図 2.12 に示す。初めに、観測セル内を媒質溶液で置換するために、二方電磁弁(図 2.9 中の h) を開放する。観測セル内の溶液の置換が完了したのち、二方電磁弁を閉じ、X 線シャッターを開放する前にフォトダイオードアレー検出器の暗信号値を検出する。X 線シャッターを目的とする露光時間分だけ開放し、媒質溶液の透過 X 線強度 (I_b) を測定する。続いて、再度暗信号値を測定したのち、ストップフローピストンを下げ、試料溶液をリザーバー(図 2.9 中の A および B) からピストンシリンダー(図 2.9 中の i) へ導入する。次に、X 線シャッターを開放したのち、ピストンを上げて試料溶液をミキシングチャンバー(図 2.9 中の d) へ押し出す。ピストンの停止をピストンシリンダに取り付けたマイクロスイッチ(図 2.9 中の q) で検出してから、反応中間体が生成するのに要する時間分(delay time)だけ待ったのち、試料溶液の透過 X 線強度 (I_s) を露光時間(gate time)だけ測定する。その後、X 線シャッターを閉じて 1 回分の測定が完了する。これらの操作を、解析に耐えるような S/N 比の EXAFS スペクトルが得られるまで繰り返し、 I_b および I_s を積算する。

2.4.6 フォトダイオードアレー検出器の検出直線性の評価

フォトダイオードアレーを X 線用検出器として利用する上で、フォトダイオードアレーでの測定値が、入射する X 線の強度と比例することを確認するのは重要である。そこで、露光時間を 0 から 25 s の範囲で変化させたときの検出強度の値を測定した。その結果を図 2.13 に示す。図 2.13 に示した検出値は、501 から 600 チャンネルで検出した値を平均したものである。横軸には露光時間をとったが、数 10 s の時間であれば、X 線発生装置で発生している X 線の強度は一定と考えられるため、横軸は検出器に入射した X 線の強度とみなすことができる。図 2.13 から明らかなように、露光時間が 25 s 以下の範囲であれば、検出器へ入射する X 線の強度とその検出値との間に比例関係があることが分かる。また、測定の都度、暗信号値を測定し、検出値から差し引く操作を行えば、図 2.13 のプロットが原点を通ることが確かめられた。これは、 I_s と I_b から X 線吸光度を求める際に保証されなければならないポイントである。

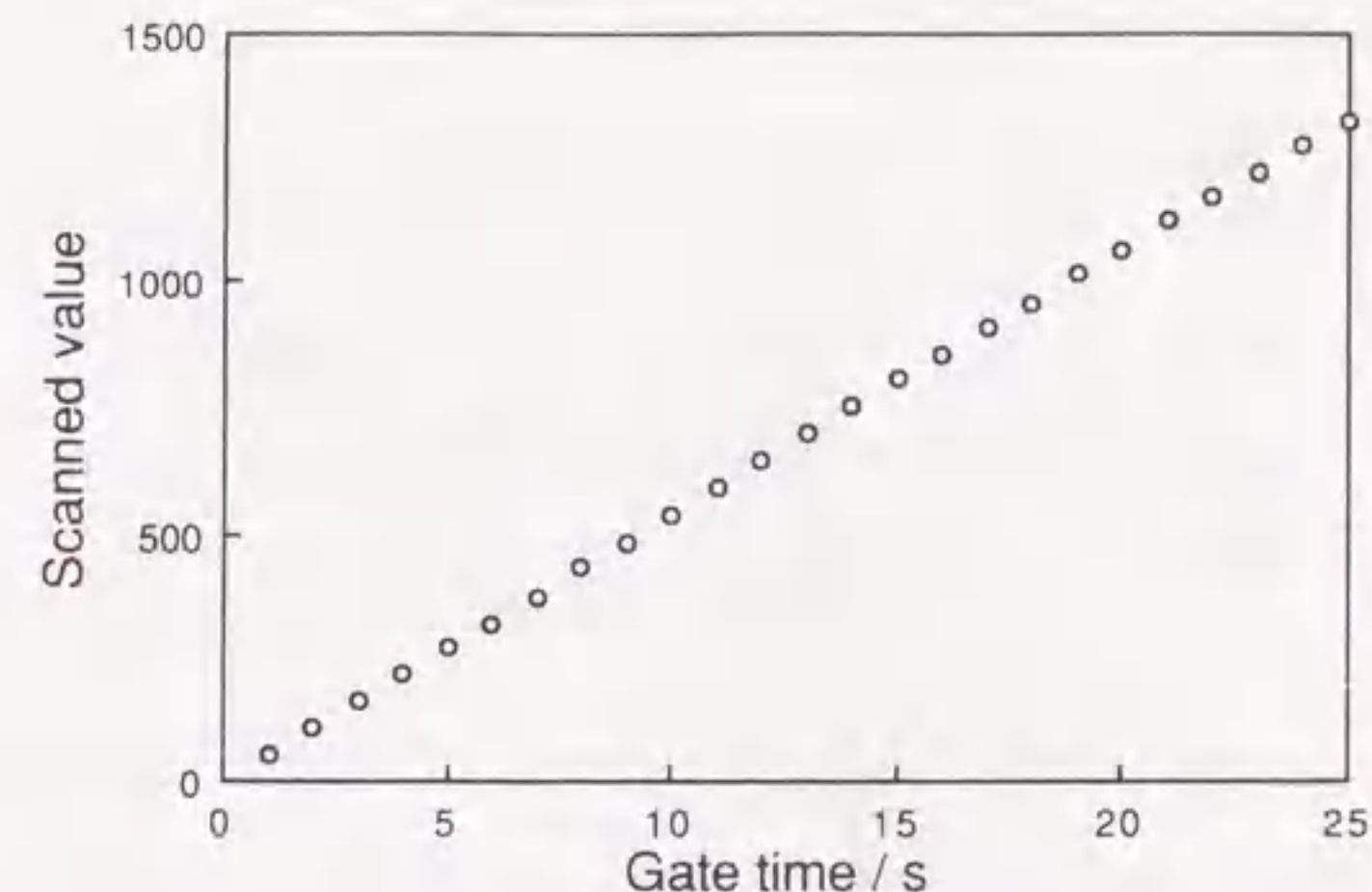


図 2.13. X 線の露光時間と検出強度値の関係

2.4.7 EXAFS スペクトルの積算の効果

EXAFS スペクトルの S/N 比を向上させる目的で行う積算の効果を評価し、解析に耐える EXAFS スペクトルを得るために必要な露光時間を見積もる目的で、 0.2 mol dm^{-3} の硫酸銅水溶液を 5 s の露光時間で複数回測定した。得られた I_b と I_s を積算したときの EXAFS スペクトルの変化の様子を図 2.14 に示す。この測定において、X 線発生装置は、印可電圧 12 kV、管電流 160 mA で運転し、平板状分光結晶として LiF(200) 面を使用した。分光結晶中心への X 線入射角は 19.5° に設定した。図 2.14 から明らかなように、積算に伴って EXAFS スペクトルの S/N 比は向上する。また、解析に耐える精度のスペクトルを得るのに必要な測定時間は、ほぼ 3000 s であることが分かる。前節で記述したような、角度走査型の光学系で湾曲型分光結晶を用いた一般的な実験室規模の EXAFS 装置の場合、 0.2 mol dm^{-3} の Cu^{2+} 水溶液の EXAFS スペクトルを測定するのに要する時間は、1 エネルギー当たり 10 s ずつ約 250 点のエネルギーで測定をずらすとして 2500 s であるから、本装置は、通常の角度走査型 EXAFS 装置と同等の性能であると考えられる。しかしながら、角度走査型光学系を持つ EXAFS 装置を用いた場合の Cu^{2+} 水溶液の EXAFS スペクトルでは、吸収端付近に吸光度の大きなホワイトラインと呼ばれる鋭いピークが見られるが、本装置で測定したスペクトルでは、ホワイトラインの線幅がブロードである。これは、光学系のエネルギー分解能が低いことに起因しているが、フォトダイオードアレー検出器の素子数は十分であるため、エネルギー分解能が低い要因は、分光結晶として LiF(200) 面を用いたことにあると考えられる。LiF(200) では、構成元素の原子番号が低いために、入射した X 線が結晶の内部まで潜り込んで反射する可能性が高く、エネルギー分解能が低くなる。その反面、反射率が高いという利点があるため、多少のエネルギー分解能の低下を招いたとしても、より短い測定時間で精度の良い EXAFS スペクトルが得られる。本研究の目的は、反応中間体の EXAFS スペクトルを測定し、中心金属周りの局所構造を決定することにあるため、吸収端近傍のエネルギー分解能はさほど要求せず、LiF(200) 面を分光結晶として用いても十分である。より高エネルギー分解能の分光結晶としては、Ge(220) 面や Ge(400) 面が挙げられ、XANES スペクトルを測定する際には、これらの結晶を選択し、より長時間の積算を行えば良い。

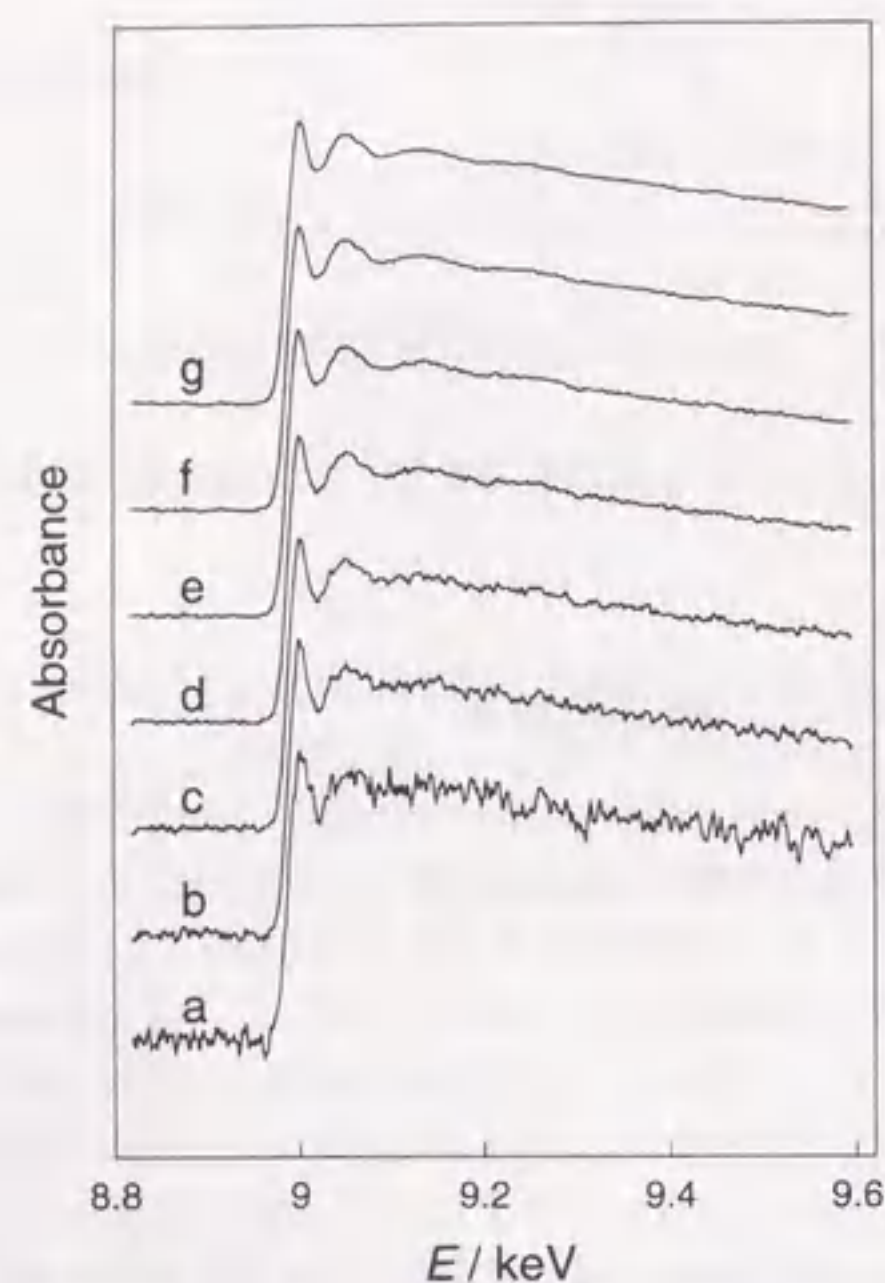


図 2.14. 硫酸銅水溶液の EXAFS スペクトルの積算による変化
濃度は 0.2 mol dm^{-3} 。積算した時間は、(a)30 s、(b)120 s、(c)270 s、(d)750 s、(e)1470 s、
(f)3000 s、(g)3800 s である。

表 2.3. エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置を用いて測定した Cu^{2+} 水溶液の構造パラメーター

溶質	相互作用 ^a	<i>n</i>	<i>R</i> / pm	σ / pm	装置
CuSO_4^b	Cu-O _{eq}	4 ^b	197±1	6.0±0.2	本装置
	Cu-O _{ax}	2 ^c	223±3	11.6±0.4	
$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	Cu-O _{eq}	4 ^c	197±1	5.7±0.1	BL-10B
	Cu-O _{ax}	2 ^c	229±3	12.4±0.4	

^a下付きの“eq”と“ax”は、それぞれ、歪んだ八面体構造の銅(II)イオンのエカトリアル位とアキシャル位を表す。^b $E_0 = 8989 \pm 1 \text{ eV}$ 、 $\lambda = 540 \pm 20 \text{ pm}$ 。^c固定値。

2.4.8 性能の評価

本装置の EXAFS 装置としての性能を評価する目的で 0.2 mol dm^{-3} の硫酸銅水溶液の EXAFS スペクトルを、光路長 1 mm の観測セルを用い、印可電圧 12 kV、管電流 160 mA、1 回当たり 5 s の測定時間で 600 回測定し、3000 s 分の結果を積算した。比較のために、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の BL-10B において、 0.2 mol dm^{-3} の $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 水溶液の EXAFS スペクトルを測定した。BL-10B の光学系は、Si(311) のチャンネルカット分光器を備えた角度走査型であり、入射 X 線強度は N_2 ガスをフローした 17 cm のイオンチャンバーで、また、透過 X 線強度は 1:3 の Ar+ N_2 混合ガスをフローした 31 cm のイオンチャンバーで測定した。測定時間は、1 エネルギー当たり 2 s で、1 回のみをスキャンとした。測定した EXAFS スペクトルを解析して得られた構造パラメーターの値を表 2.3 に示す。本研究で開発したエネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置で得られた値は、BL-10B で測定した EXAFS スペクトルから得られた値と良く一致している。したがって、ストップフロー装置が EXAFS スペクトルに及ぼす影響はなく、また、エネルギー分散型光学系での測定も正しく行われていることが確認された。

2.5 放射光を光源とした時間分解 EXAFS 装置

実験室規模の X 線発生装置を X 線源に用いる場合は、得られる X 線強度が十分ではないために、100 ms よりも短い時間オーダーの測定は困難である。溶液内での金属イオンの関与する化学反応過程に存在する反応中間体の構造解析を行うためには、ストップフロー装置の不感時間である数 ms オーダーの時間分解測定が必要である。時間分解能の向上には高強度の X 線源を使用することが必要不可欠であるため、放射光を光源とした時間分解ストップフロー EXAFS 装置を開発した [229]。以下に、本装置の詳細を記述する。

2.5.1 システム構成

X 線源としては、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の BL-12C を用いた。本装置の構成模式図を図 2.15 に示す。このビームラインは、Si(111) の二結晶分光器と Rh 被膜した湾曲円錐台型集光ミラーを有する角度走査型の光学系を備えており、Cu の *K* 吸収端近傍では $10^{12} \text{ counts s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ の単色 X 線強度が得られる [191]。これは、現在利用可能な国内の EXAFS 用の汎用放射光ビームラインの中で最も高強度のものである。入射および透過 X 線強度は、それぞれ 17 cm および 31 cm のイオンチャンバーで測定し、出力信号は高速電流アンプで増幅した。通常の静的 EXAFS 測定においては、電流アンプの応答時間 (rise time) を 100 ms で用いるが、本装置においては、ms オーダーの時間分解測定を目的とするため、30 μs の応答時間に設定して使用した。電流アンプからの出力電圧は、パーソナル

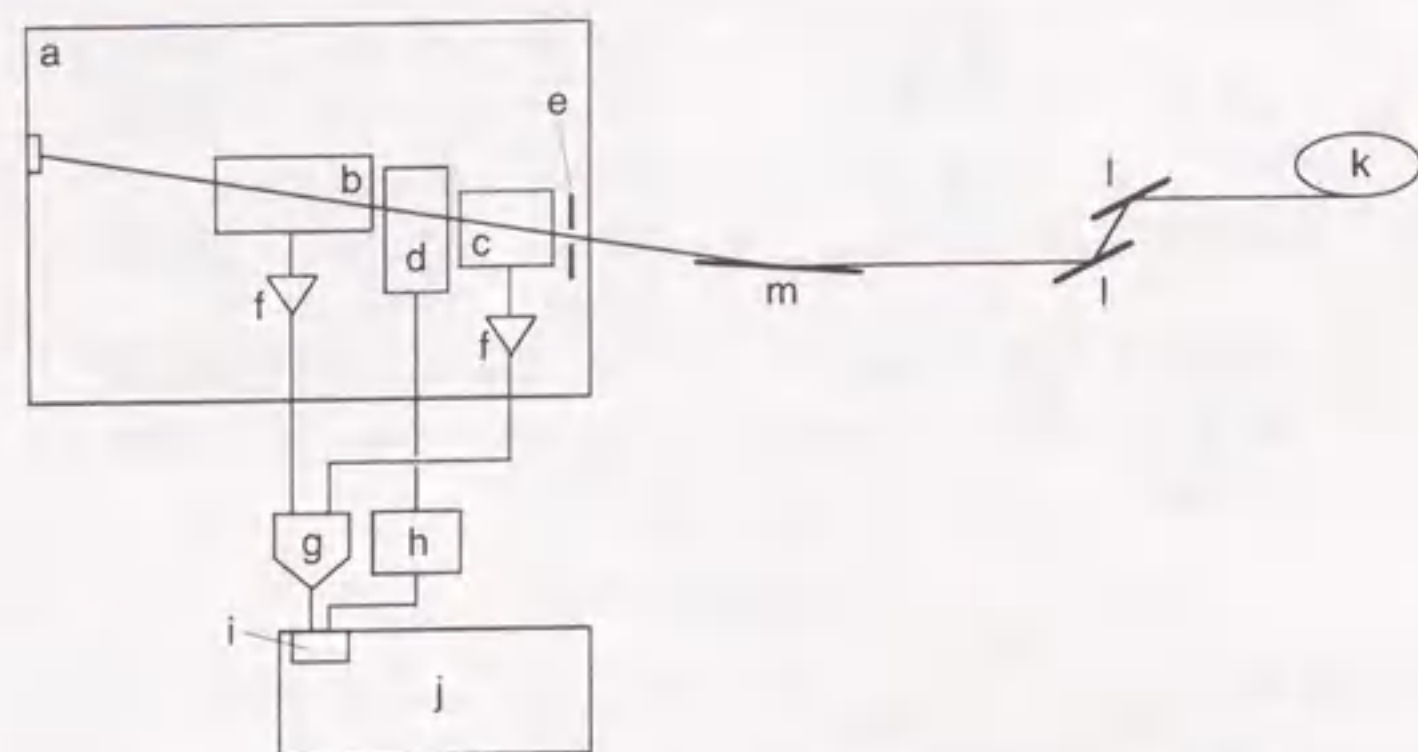


図 2.15. 放射光を光源とした時間分解ストップフロー EXAFS システムの構成模式図
^aPF の BL-12C の実験ハッチ。^b透過 X 線強度を測定するための 31 cm イオンチャンバー。^c入射 X 線強度を測定するための 17 cm イオンチャンバー。^dストップフロー装置の観測セル部。^e入射スリット。^f電流アンプ。^g高速 AD 変換部。^hストップフロー装置のコントローラー。ⁱインターフェース。^jパーソナルコンピューター。^k放射光リング。^lSi(111) の二結晶分光器。^mRh 被膜した湾曲円錐台型集光ミラー。

コンピューターに取り付けた 16-bit 高速 ADC ボード (AD16-16(98)E、CONTEC) でデジタル化し、同ボードに備えるメモリ内に記憶する。ストップフロー装置の観測セル部は、2つのイオンチャンバーの間に配置した。本システムの光学デバイスや ADC ボード、ストップフロー装置のコントローラーなどは、パーソナルコンピューターで統括制御した。

2.5.2 ストップフロー装置

本システムに用いたストップフロー装置は、BL-12C の幾何学に合わせて新たに開発した。ストップフロー装置の模式図を図 2.16 に示す。BL-12C の実験ハッチ内での取り回しの容易さを考慮して、観測セル部とピストン部を別々にした。観測セル部は、遠隔操作が可能な XZ ステージを用いて観測窓が光軸上に位置するようにセットした。これら 2つのユニット間の試料溶液経路は、外径 2 mmφ、内径 1 mmφ のテフロンチューブで接続した。ピストン部には、ピストンシリンダーへの試料溶液の吸入とミキシングチャンバーへの排出の経路を自動的に切り替えるための、4つのルビーボールを用いた逆流防止機構を備えている。

観測セル部は、ミキシングチャンバー、観測セル、ドレインチューブ、熱交換部、恒温バスで構成される。観測セルの窓材には、X 線に対する透明度、化学的安定性、物理的耐久性を兼ね備える 150 μm の PBN 板を用いた。BL-12C では、集光した単色 X 線をハッチ内に取り出すことができるため、観測窓の受光面は幅 2 mm × 高さ 2 mm に設定した。単色 X 線のビームサイズは、入射 X 線強度測定用イオンチャンバーの前にあるスリットで幅 1 mm × 高さ 1 mm にした。試料溶液の測定温度は、熱交換部によって ±0.1°C に制御した。この熱交換部は、ピストンのフルストロークの 2 倍以上の容積の試料溶液を蓄えることが可能な長さのテフロンチューブが、循環式恒温槽によって温度制御された恒温液体に浸る構造になっている。2つのピストンは、1つのピストン駆動用ガスシリンダーによって同時に駆動さ

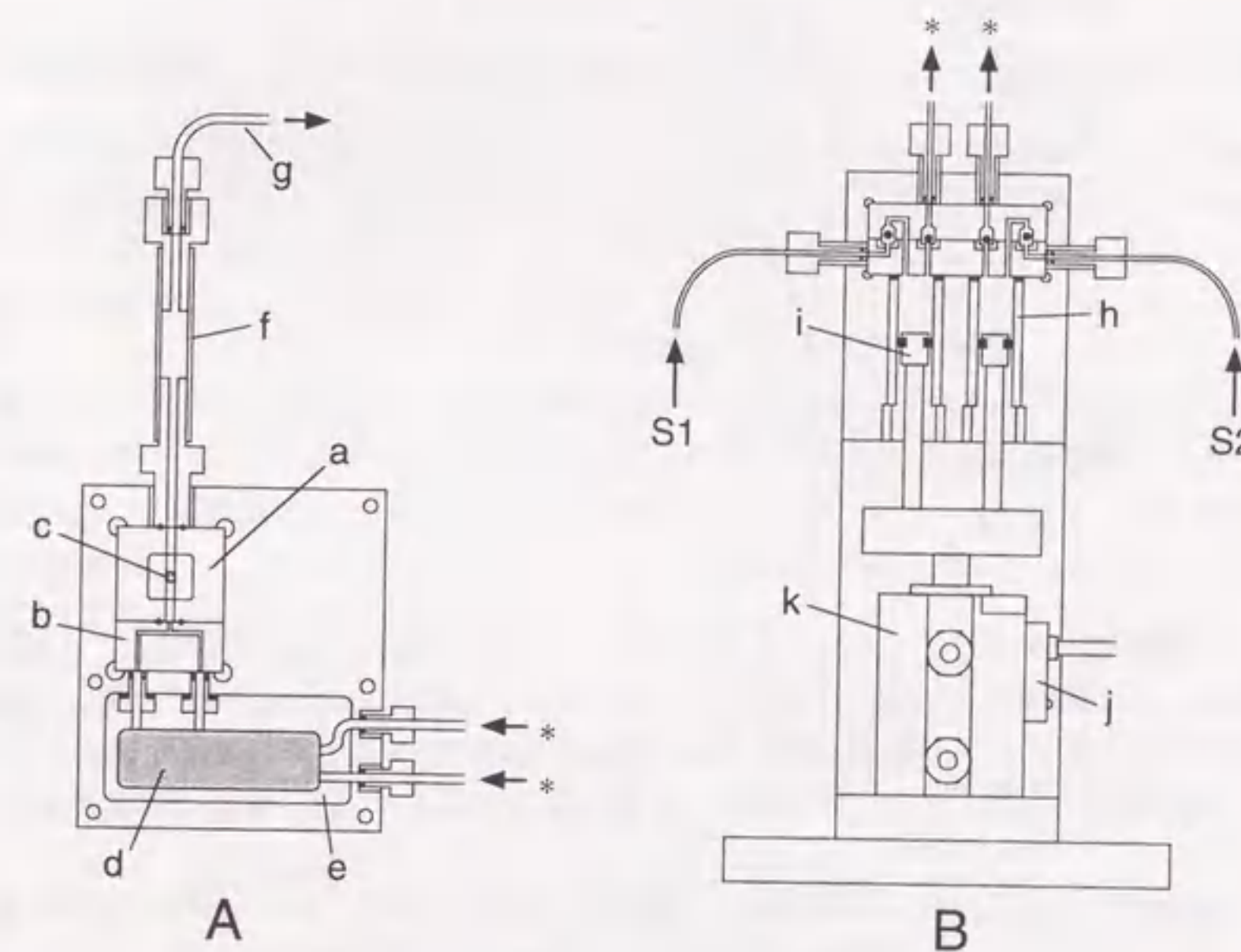


図 2.16. ストップフロー装置の模式図

観測セル部 (A) とピストン部 (B) の間の溶液経路はテフロンチューブ (*) で接続する。S1 と S2 は試料溶液を表す。(a) 観測セル、(b) ミキシングチャンバー、(c) 観測窓 (幅 2 mm × 高さ 2 mm)、(d) 熱交換部、(e) 恒温バス、(f) シリコンゴムチューブ、(g) ドレインテフロンチューブ (外径 2 mmφ、内径 1 mmφ)、(h) ピストンシリンダー (フルストロークでの容積は 0.24 cm³ / piston)、(i) ピストンヘッド、(j) 磁気スイッチ、(k) ピストン駆動用ガスシリンダー。

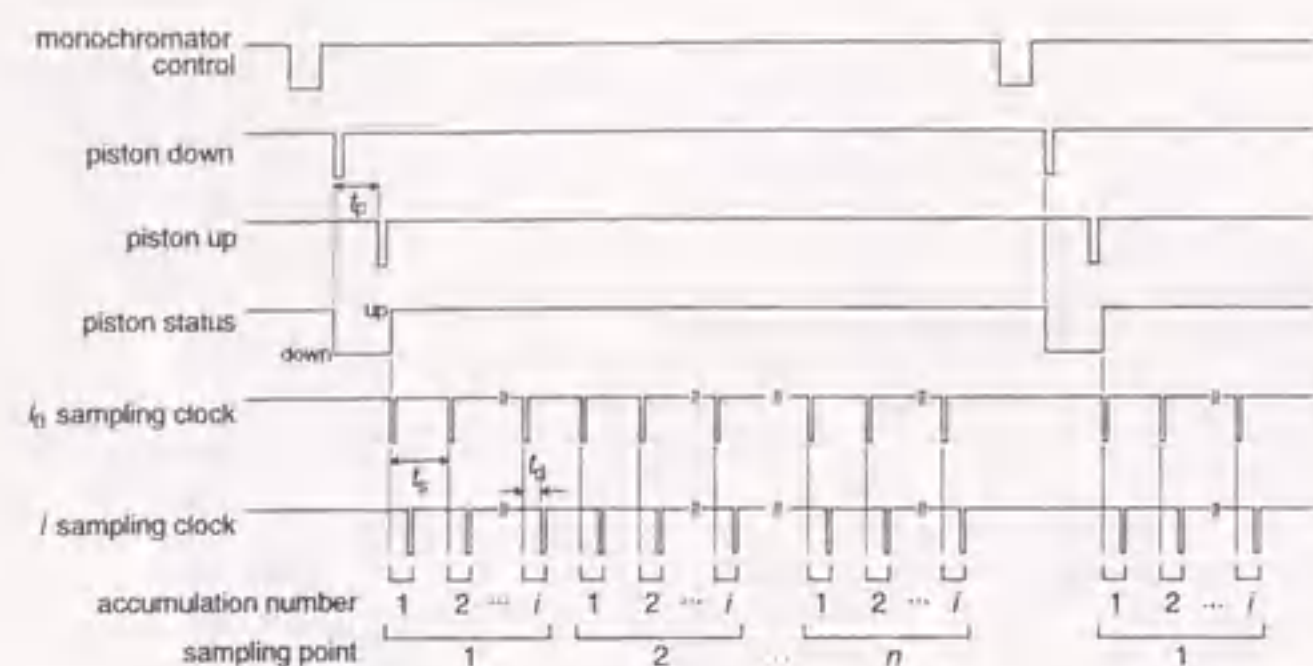


図 2.17. 時間分解 EXAFS 測定のためのタイミングチャート

t_p 、 t_s 、 t_d はそれぞれピストン駆動のための待ち時間 (3 s)、サンプリングクロック (任意に設定)、入射 X 線強度 (I_0) のサンプリングから透過 X 線強度 (I) のサンプリングまでの時間 (10 μ s) である。

れ、ピストン駆動用ガスシリンダーは、2つのレギュレーターによって圧力設定された圧縮空気によって駆動される。この駆動圧力が 0.2 MPa であるとき、ピストンは約 6000 $\text{mm}^3 \text{s}^{-1}$ の速度で駆動される。ミキシングチャンパー内の試料溶液の混合点から観測セル内の受光点までの経路の容積が 21.5 mm^3 であるため、0.2 MPa の駆動圧力でドライブしたときの本ストップフロー装置の不感時間は 3.6 ms である。

ピストン駆動用ガスシリンダーの駆動圧力の最適値を求めるために、ストップフロー装置で水をフローしたときの X 線吸光度の時間変化を測定した。駆動圧力を 0.3 MPa に設定したとき、ピストンの駆動中に急速な吸光度の増加が見られ、それに引き続く吸光度の減少がピストン駆動の停止から 1 s の間に観測された。この変化は、ピストンの駆動によって生じる圧力による光路長の増加によるものと考えられる。約 1 s 間で吸光度が減少する速度は、ドレインテフロンチューブ中での摩擦抵抗に關係しており、より細いテフロンチューブ (外径 1 mm ϕ 、内径 0.5 mm ϕ) をドレインチューブとして用いた場合、吸光度の減少が完了するのに要する時間は約 2 s に増加した。これに伴い、吸光度の増加量も約 2 倍になった。外径 2 mm ϕ 、内径 1 mm ϕ のテフロンチューブをドレインチューブとして用い、0.2 MPa の圧縮空気でピストンを駆動した場合には、X 線吸光度には変化が見られず、これらの値を最適値とした。

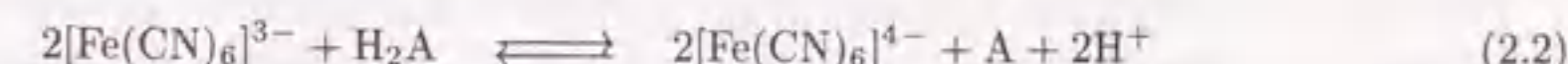
2.5.3 時間分解の測定ルーチン

本装置での時間分解 EXAFS 測定のためのタイミングチャートを図 2.17 に示す。初めに、分光結晶を目的の角度に設定する。続いて、ピストンを下げることで、溶液のリザーバーからピストンシリンダーへ試料溶液を吸入する。ここで、ピストンの吸入動作が完了するまで待ったのち (3 s)、ピストンを圧縮空気で駆動して、試料溶液をミキシングチャンパーで混合し、観測セルへ導入する。ADC でのサンプリングは、ピストンの動作が停止したときに発生するマグネティックスイッチからの信号を受信してから開始される。入射 X 線強度 (I_0) のサンプリングクロック (t_s) は、20 μ s から 6.71 s までの範囲内で任意に設定することができる。透過 X 線強度 (I) のサンプリングは、 I_0 のサンプリングから 10 μ s 後に行われる。この時間は、それぞれの X 線強度を ADC でサンプリングするのに要する時間である。したがって、 I_0 のサンプリングと I のサンプリングを同時に行うことはできないが、ストップフロー装置の不感時

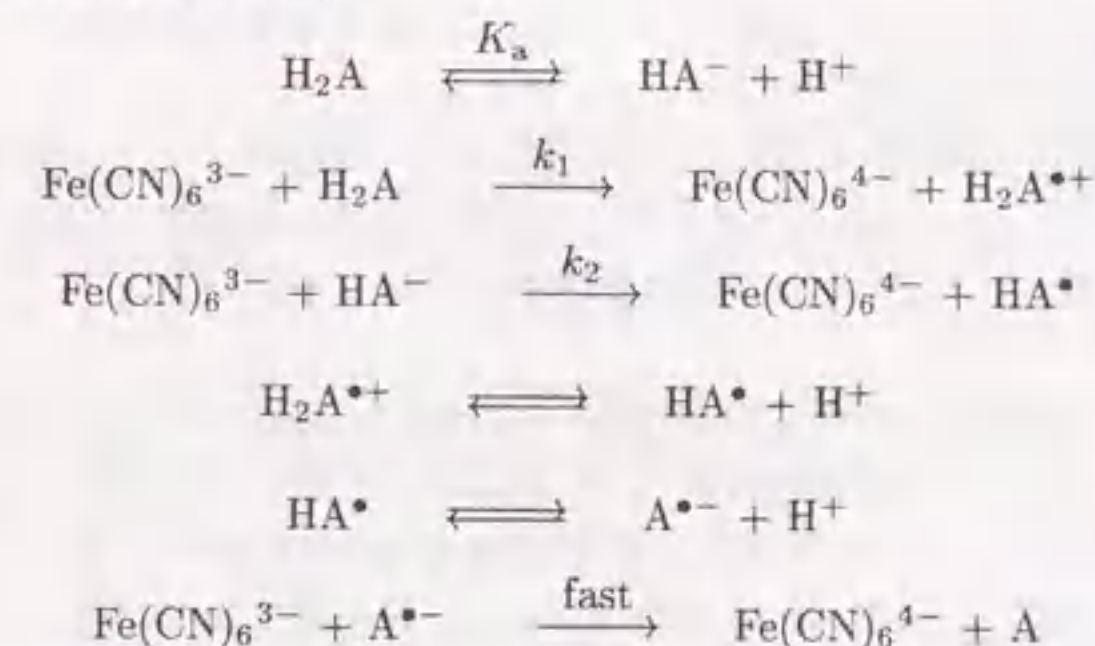
間は 3.6 ms であり、最大の時間分解能を数 ms に設定するため、10 μ s の時間のずれは無視できると考えられる。図 2.17 に示すように、シグナルの S/N 比を向上させるため、 i 回ずつの I_0 と I のサンプリング強度をそれぞれ積算し、その積算を n 回繰り返す。例えば、 t_s 、 i 、 n をそれぞれ 50 μ s、260、500 に設定したとすると、500 個ずつの I_0 と I の値が 13 ms (50 μ s \times 260) の間隔で得られることになり、全測定時間は 6.5 s (13 ms \times 500) となる。これにより、1 エネルギーにおける時間分解測定が完了する。これらの操作を EXAFS スペクトルを得るのに必要なエネルギーにおいて複数回繰り返すことにより、時間分解 EXAFS スペクトルが得られる。

2.5.4 性能の評価 L-アスコルビン酸による $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応について

反応系 本装置での時間分解 EXAFS 測定の実用性を評価するために、反応機構と速度論的パラメーターが明らかな反応系を用いて時間分解 EXAFS 測定を行った。酸性水溶液中における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の L-アスコルビン酸 (H_2A) による還元反応は、以前に、可視光をプローブ光としたストップフロー分光光度計を用いて明らかにしている [230]。この全反応式は (2.2) 式で表され、 H_2A は 2 電子還元剤として作用する。



この反応についての速度論的研究の結果、 H_2A が反応する経路 (k_1) とその脱プロトン化した化学種 HA^- が反応する経路 (k_2) があり、途中で生成するラジカル化学種の反応は速いことが示されている [230]。反応機構は以下のようにまとめられる。



したがって、反応中に H_2A の総濃度 ($C_{\text{H}_2\text{A}}$) と水素イオン濃度が変化しないような擬一次の条件下における条件速度定数 (k_{obs}) は式 (2.3) で表される。

$$k_{\text{obs}} = 2C_{\text{H}_2\text{A}} \frac{k_1 + k_2 K_a [\text{H}^+]^{-1}}{1 + K_a [\text{H}^+]^{-1}} \quad (2.3)$$

ここで、 H_2A のプロトン解離定数は 25 $^\circ\text{C}$ において $pK_a = 4.092$ であるから、pH が 2 以下の酸性条件下において、(2.3) 式は (2.4) 式に近似することができる。

$$k_{\text{obs}} = 2C_{\text{H}_2\text{A}} (k_1 + k_2 K_a [\text{H}^+]^{-1}) \quad (2.4)$$

X 線吸光度の時間変化 装置の性能を評価するための測定に用いた試料溶液を表 2.4 に示す。表中には、 H_2A と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の水溶液をストップフロー装置で混合した直後の濃度が示してある。これらの試料溶液は、いずれも総濃度が 1.99 mol dm^{-3} の NaHSO_4 - Na_2SO_4 緩衝液であり、反応の前後で溶液の pH が変化しない条件を保証している。時間分解 EXAFS スペクトルの測定は、Fe の K 吸収端付近で行ったため、入射 X 線に含まれる分光結晶上での高次反射光を除くために、二結晶分光器の平行度を 7.111 keV での I_0 の値が最大値の 60% になるまで下げて使用した。検出器の暗信号値は、X 線を入射しない状態で別途測定した値を用いた。

表 2.4. L-アスコルビン酸による $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応の時間分解 EXAFS 測定のための試料溶液の組成と還元反応の条件速度定数^a

試料 No	$C_{\text{H}_2\text{A}} / \text{M}$	C_{Fe} / M	$-\log([\text{H}^+] / \text{M})$	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
C1	0.252	0.100	0.669	1.06 ± 0.07
C2	0.301	0.100	0.669	1.36 ± 0.13
C3	0.347	0.100	0.669	1.53 ± 0.13
C4	0.429	0.100	0.669	1.83 ± 0.16
P1	0.301	0.0999	-0.004	0.400 ± 0.004
P2	0.302	0.0997	0.424	0.851 ± 0.045
P3	0.305	0.0996	0.998	2.59 ± 0.25

^a $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ 。 $C_{\text{H}_2\text{A}}$ と C_{Fe} はそれぞれ L-アスコルビン酸総濃度と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の初濃度を表す。溶液の pH は総濃度が 1.99 mol dm^{-3} の $\text{NaHSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液で調整した。

試料 C2 について測定した 7.131 keV における X 線吸光度の時間変化を図 2.18 に示す。このときの測定条件は、 $t_s = 77 \mu\text{s}$ 、 $i = 260$ 、 $n = 500$ である。得られた X 線吸光度の時間変化は、(2.5) 式に示す一次の速度式を用いて完全に再現することができた。

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0) \exp(-k_{\text{obs}} t) \quad (2.5)$$

ここで、 A_0 、 A_t 、 A_∞ は、それぞれ、時間 0、 t 、 ∞ における X 線吸光度の値であり、 k_{obs} は条件速度定数である。X 線吸光度の時間変化が (2.5) 式で表されるということは、イオンチャンパーで検出した信号の ADC による時系列での取り込みが正しく行われたことを意味している。同様の測定を他の X 線エネルギーにおいても行い、(2.5) 式を用いて解析した結果、反応の前後で X 線吸光度に違いのある X 線エネルギーにおいて得られた k_{obs} の値は、誤差範囲内で一致した。

時間分解 EXAFS スペクトル 試料 C2 での時間分解測定を X 線エネルギーが 7.081 keV から 7.151 keV の範囲で行った。このときの測定条件は、 $t_s = 77 \mu\text{s}$ 、 $i = 260$ 、 $n = 500$ である。各エネルギーでの測定結果を (2.5) 式を用いてそれぞれ解析し、各 X 線エネルギーにおける A_0 、 A_∞ 、 k_{obs} の値を決定した。これらの値を用いて描いた時間分解 X 線吸収スペクトルを図 2.19 に示す。図 2.19 の (a) および (b) には、 $t = 0, 0.25, 0.5, 1.0, 3.0 \text{ s}$ のときのスペクトルが重ねて描いてあり、7.127 keV と 7.133 keV 付近に等吸収点が観測される。この時間分解スペクトルを図 2.19(c) に示した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のスペクトルと比較すると、時間分解スペクトルに反応の化学変化から予想される特徴が再現されていることが分かる。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ へ変化すると、中心原子の電荷の減少による内殻電子の束縛エネルギーが減少し、吸収端エネルギーが低エネルギー側へシフトする。また、反応前に観測されていた 7.117 keV 付近に見られる吸収端前のピークは、 Fe^{3+} に特徴的な 1s 軌道から 3d 軌道への遷移に帰属されるものであるが、還元反応の進行に伴い、このピークが消滅する様子が再現されている。図 2.19(a) の時間分解スペクトルの S/N 比は、通常の EXAFS 測定に比べて低い。これは、260 点分の測定を積算しているものの、1 点当たりの測定が瞬間の強度値を取り込んでいるのみであることから⁴、全測定時間は高々 1 ms であり、S/N 比が低い原因となっている。さらに、図 2.19(a) の時間分解スペクトルに見られる特徴として、吸収端前の領域の吸光度値が、反応の進行に伴って増加することが挙げられる。反応の前後で系内に存在する元素の総量に変化はないため、吸収端前の領域の吸光度の増加は、観測している化学反応そのものに由来するものではない。(2.2) 式に示した全反応式によると、反応の前後に含まれる化学種の電荷の絶対値の和は増加する。この電荷の増加は、溶質周りの電縮の増加をもたらす。それに伴い溶液の密度が増加するとともに、吸収端前の領域の X 線吸光度が増加すると考えられる。

⁴このときの正確な測定時間を求めることはできないが、ADC でのデータ変換に要する時間が $10 \mu\text{s}$ であることから、約 $1 \mu\text{s}$ 間分のデータを取り込んでいることに相当すると考えられる。

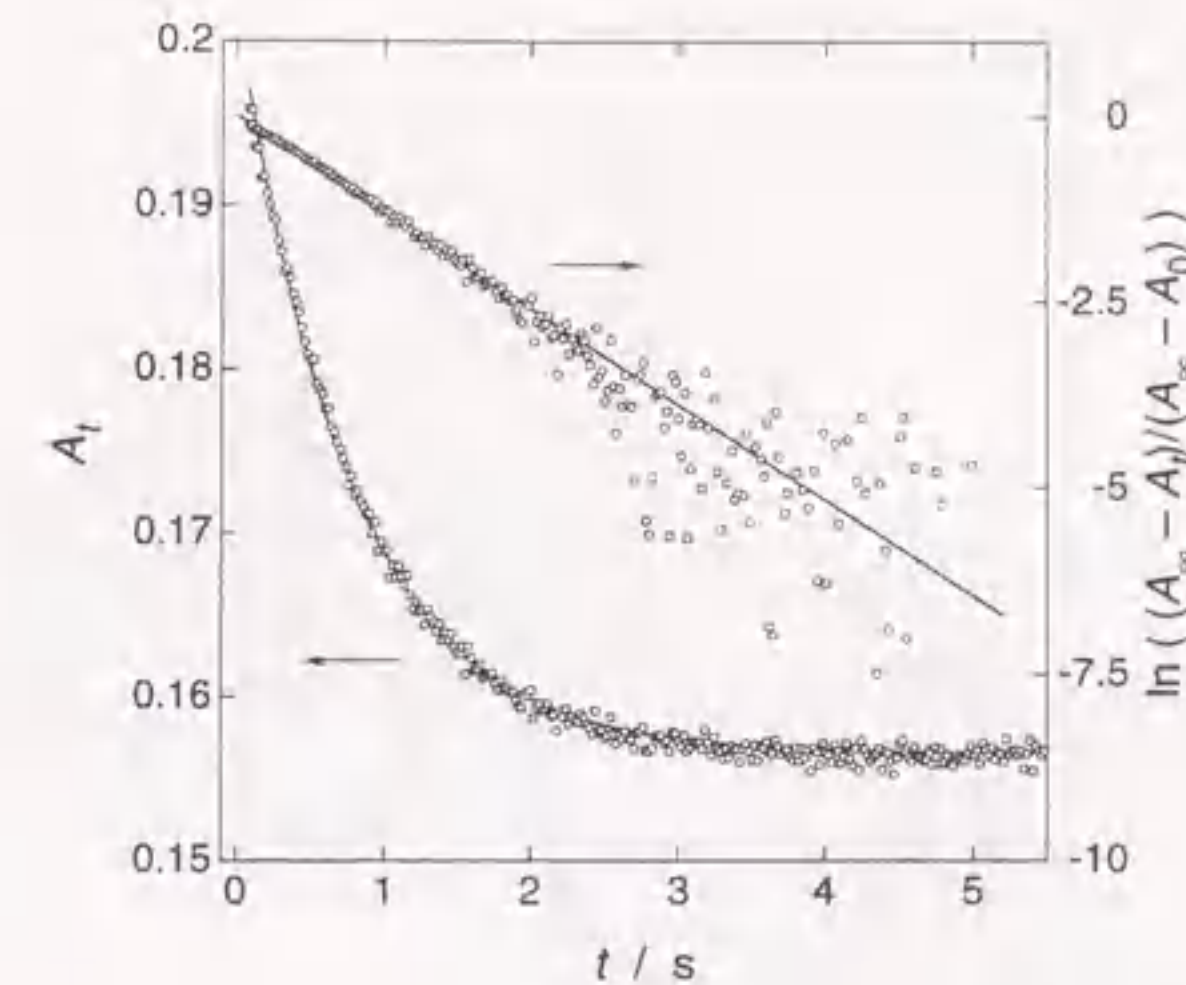


図 2.18. 7.131 keV における X 線吸光度の時間変化
丸印が実測値、実線は最適化したパラメーターを用いて描いた計算曲線である。

表 2.5. L-アスコルビン酸による $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応の二次速度定数

プローブ光	$k_1 / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	媒質溶液
X-ray	0.33 ± 0.06	$(4.9 \pm 0.1) \times 10^3$	$1.99 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$
UV-vis ^a	0.366	3.6×10^2	$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$
		3.8×10^3 ^b	

^a参考文献 [230]。 ^b $1.99 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液と同じイオン強度に補正したときの値。

反応の速度論的パラメーター 表 2.4 に示した各溶液について、7.131 keV における X 線吸光度の時間変化を測定し、(2.5) 式を用いた解析により k_{obs} の値を決定した。表 2.4 中には、得られた k_{obs} の値も含めてある。これらのうち、同一の pH の試料溶液 (C1-C4) で得られた k_{obs} の値を $C_{\text{H}_2\text{A}}$ に対してプロットした図を図 2.20 に示す。このプロットは、原点を通る直線関係を示し、(2.4) 式からの予想と一致する。また、C2 と P1-P3 の試料溶液について得られた結果を用いて、 $k_{\text{obs}} / 2 C_{\text{H}_2\text{A}}$ の値を $[\text{H}^+]^{-1}$ に対してプロットした図を図 2.21 に示す。(2.4) 式から予測されるように、図 2.21 のプロットは切片を有する直線となり、その切片と傾きの値から、 $k_1 = 0.33 \pm 0.06 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ 、 $k_2 = (4.9 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ が得られた。これらの値を、以前に可視光をプローブにして決定した値と比較して表 2.5 に示す。L-アスコルビン酸が無電荷の状態で反応する経路の k_1 の値は、X 線をプローブ光として用いた場合と可視光を用いた場合とで完全に一致している。一方、 HA^- が反応する k_2 の値には約 1 桁の相違が見られる。この経路の場合、反応種間の外圏会合の過程が媒質のイオン雰囲気によって影響されることが Debye-Hückel 理論から予期され、本研究で用いたイオン強度の高い溶液中においては、反応速度が大きくなる傾向にある。以前の研究において、 0.1 mol dm^{-3} の NaClO_4 水溶液中で決定した値を、分子模型から予想される最近接距離 (4 \AA) を用いて、本研究で使用したイオン強度へ補正すると、 $k_2 = 3.8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ となる。この値は、X 線をプローブに用いたときの値と良く一致している。これらの結果は、本研究で開発した時間分解ストップフロー EXAFS システムでの測定が妥当であることを意味している。さらに、本システムは、従来の可視・紫外光を用いるストップフロー分光光度計で

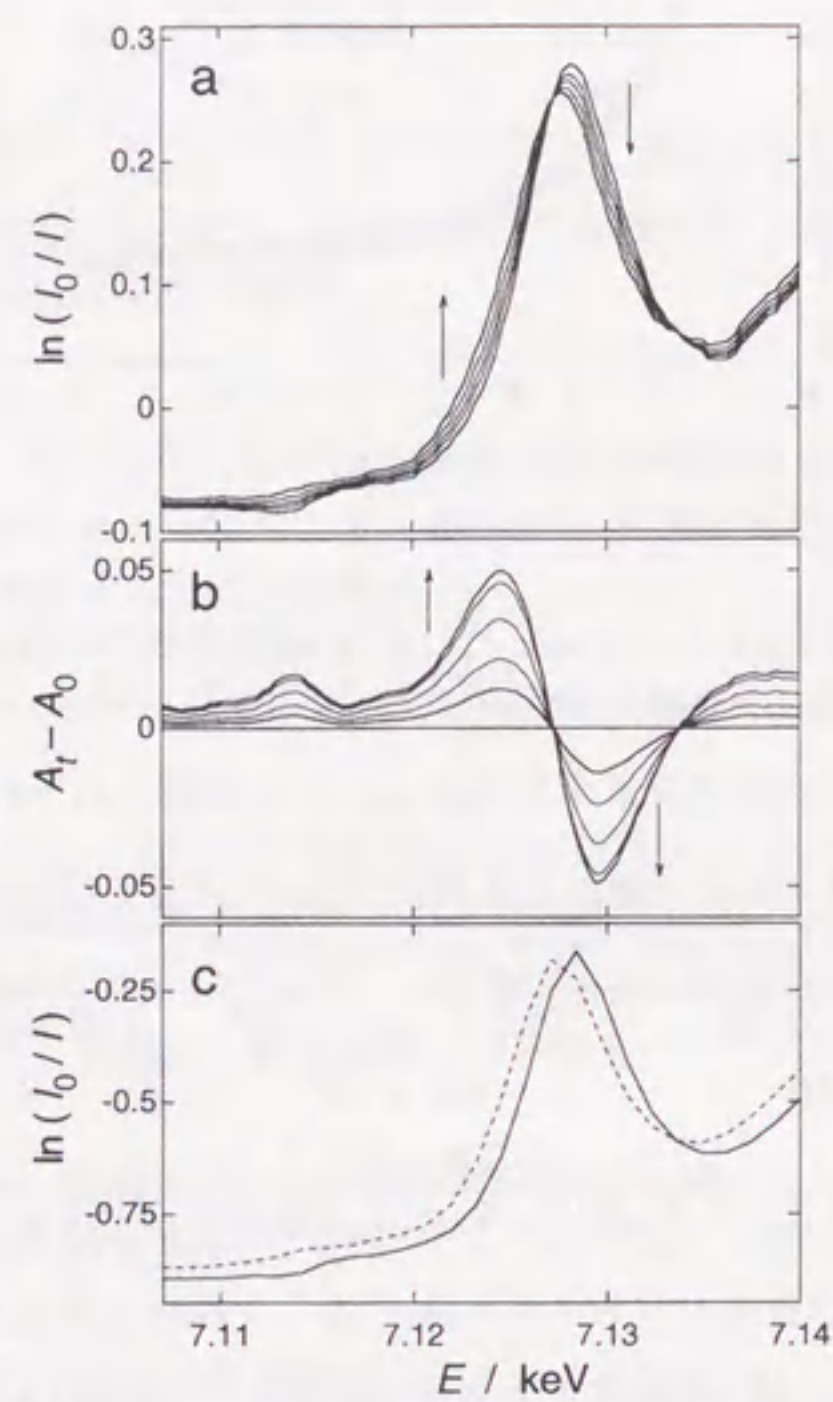


図 2.19. Fe の K 吸収端近傍における時間分解 X 線吸収スペクトル
(a) と時間 0 のときのスペクトルとの差スペクトル (b)、および、独立に測定した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ((c) 中の実線) と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ((c) 中の破線) のスペクトル。(a) 中には、 $t = 0, 0.25, 0.5, 1.0, 3.0$ s のときのスペクトルを示す。

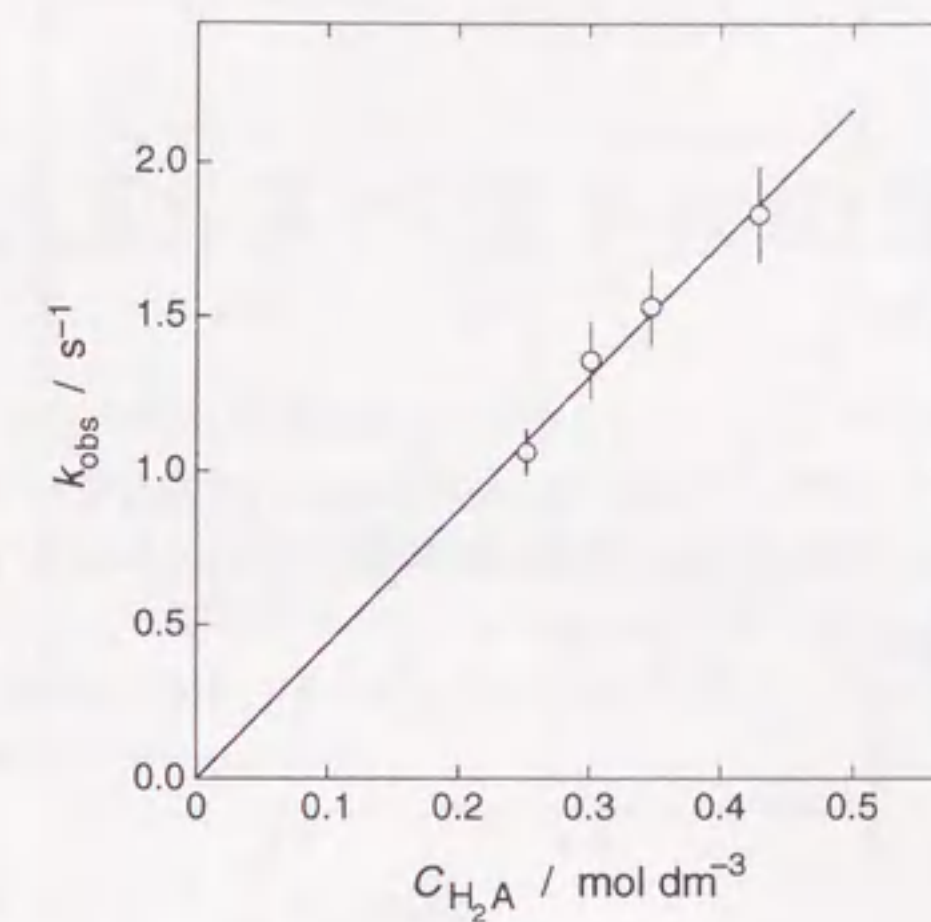


図 2.20. 条件速度定数の L-アスコルビン酸総濃度依存性
 $C_{\text{Fe}} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $\text{pH} 0.669$ 、 $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

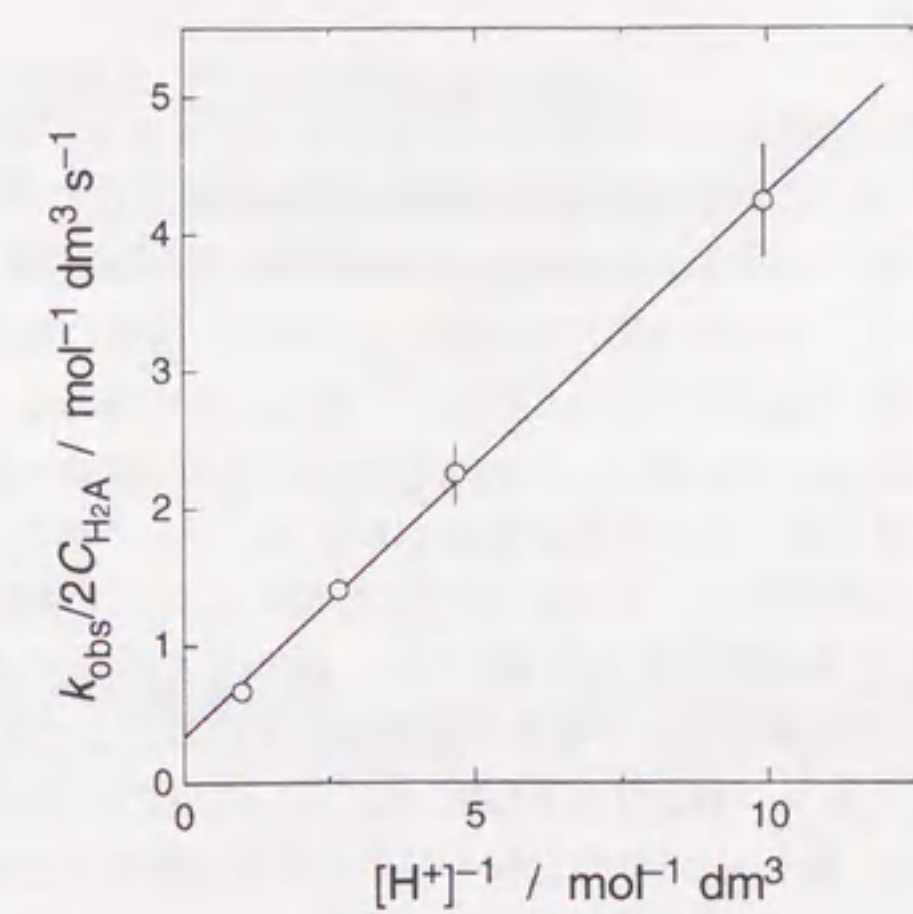


図 2.21. 二次速度定数の水素イオン濃度の逆数に対するプロット
 $C_{\text{Fe}} = 0.0996\text{--}0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $C_{\text{H}_2\text{A}} = 0.301\text{--}0.305 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

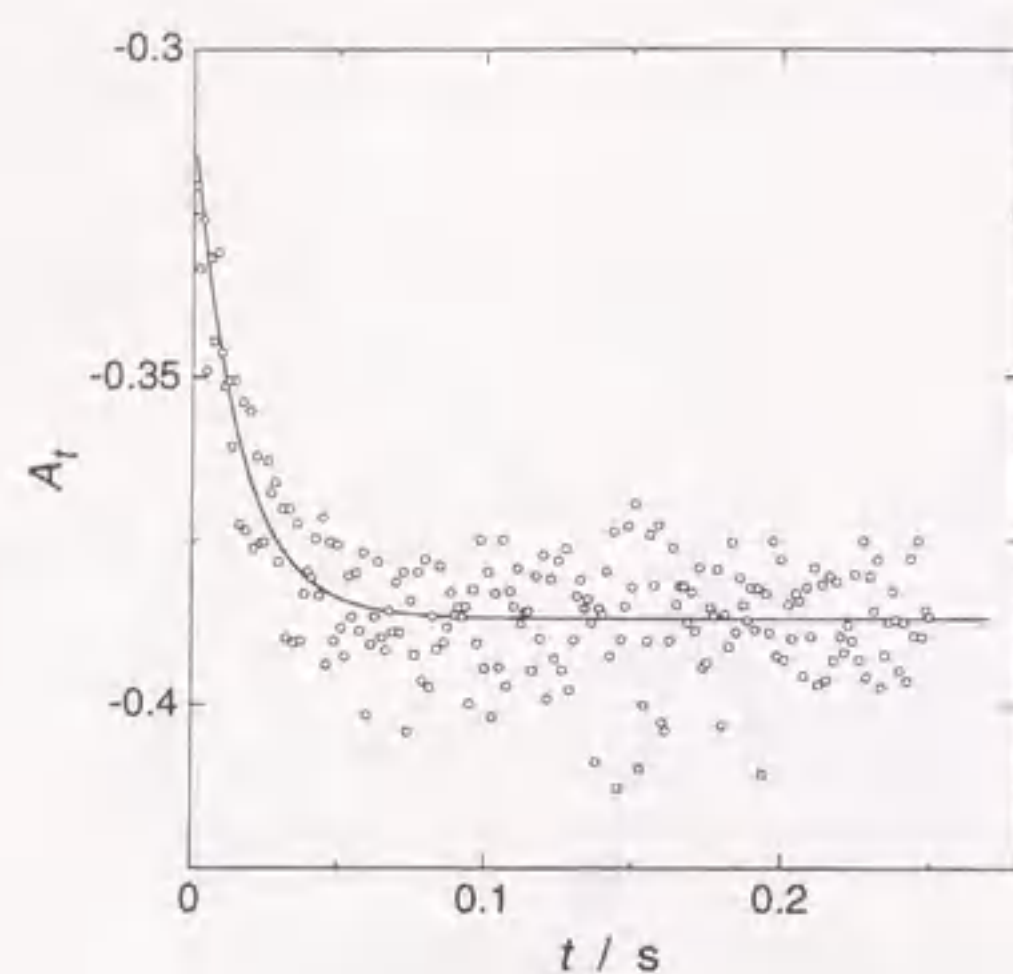


図 2.22. 7.130 keV における X 線吸光度の時間変化
 $C_{\text{Fe}} = 0.192 \text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{H}_2\text{A}} = 0.251 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 4.4, $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. 丸印が実測値であり、実線は解析から得られたパラメーターを用いて描いた計算曲線である。

は測定が困難であったような、濃厚溶液中での反応の追跡や生体試料についての *in situ* での動態解析に応用することが可能であると考えられる。

2.5.5 時間分解能の限界

本装置においては、短寿命反応中間体のサンプリングをストップフロー装置によって行っており、その不感時間が 3.6 ms であるため、これが装置全体の時間分解能を制限している。また、検出器として用いるイオンチャンパー内で生成するイオンの移動速度も約 1 ms ほどであり、これも時間分解能を制限する可能性がある。本装置の限界の時間分解能を見積もるために、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の L-アスコルビン酸による還元反応の時間分解測定を、 $C_{\text{Fe}} = 0.192 \text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{H}_2\text{A}} = 0.250 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 4.4 (酢酸緩衝液) の条件下において、 $t_s = 25 \text{ } \mu\text{s}$, $i = 50$, $n = 500$ のパラメーターで行った。以前の速度論的研究の結果によると、この条件における擬一次の速度定数は $116 \pm 14 \text{ s}^{-1}$ と予想され、この速度はストップフロー装置の不感時間と同等の時間スケールである。7.130 keV において実測した X 線吸光度の時間変化を図 2.22 に示す。観測された X 線吸光度の時間変化は、極めて S/N 比の低いものであるが、擬一次条件下で (2.5) 式から予想される指数関数での変化が観測されている。この変化を (2.5) 式を用いて解析して得られたパラメーターは、 $A_0 = -0.317 \pm 0.008$, $A_\infty = -0.387 \pm 0.005$, $k_{\text{obs}} = 63 \pm 6 \text{ s}^{-1}$ である。得られた $A_\infty - A_0$ の値は、図 2.19 の時間分解スペクトルと比較すると幾分小さいが、3.6 ms のストップフロー装置の不感時間内に反応が進行する分を考慮すると、妥当な値である。また、 k_{obs} の値についても、以前の結果から予想される値と誤差範囲内でほぼ一致していると考えられる。したがって、本装置は 1 ms オーダーの時間分解測定が可能であることが分かる。実験室規模の X 線発生装置を用いた場合には、X 線の強度の問題から 1 s オーダーの時間分解が限界であったのに対し、放射光を光源として利用することにより、時間分解能が約 3 桁向上する。

第3章

EXAFS スペクトルの理論と解析

金属イオンを含む試料の X 線吸収スペクトルにおいて、その金属イオンに由来する吸収端以降のスペクトルに見られる微細構造 (EXAFS スペクトル) を解析することにより、金属イオン近傍の金属-配位原子間距離や配位数、原子間距離の分布に起因する原子対の Debye-Waller 因子などの構造パラメーターを得ることができる。本章では、EXAFS スペクトルが発現する原理を量子力学と散乱理論を用いて導出したのち、実際の EXAFS スペクトル解析の具体的方法をまとめる。

3.1 EXAFS スペクトルの理論

X 線吸収スペクトルにおいて、吸収端よりも約 20 eV 以上の高エネルギー側に見られる吸収量の微細構造が EXAFS であり、これは吸収元素の内殻電子が連続エネルギー準位へ遷移する遷移確率に見られる振動現象である [231-233]。ここでは、EXAFS スペクトルの測定法および解析法が立脚する理論的根拠を展開する。はじめに、 $-E_c$ のエネルギー固有値を持つ内殻電子が、電磁波である X 線によって励起する際の遷移確率を散乱理論を用いて導出したのち、実際の EXAFS 振動を表現する表式を理論的に導く [234-248]。さらに、励起した内殻電子 (光電子) の寿命や原子振動による相互作用距離の変動などに由来する減衰効果、複数の散乱原子に由来する効果などを取り入れ、幾つかの代表的な幾何配置での EXAFS 振動の表式を調べる。

3.1.1 遷移確率と規格化 EXAFS 振動の導出

試料に偏りが λ_q 、波数ベクトルが q の偏光電磁波が入射する場合、位置 r における偏光電磁波のベクトルポテンシャル A は、偏光電磁波の振幅強度 A_q と λ_q 方向の単位ベクトル ϵ を用いて、

$$A = A_q \epsilon \exp(iq \cdot r)$$

と表される。この電磁波が存在するときの電子のハミルトニアン H_e は、

$$H_e = \frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A \right)^2 + V_A(r)$$

となる。ここで、 p は電子の運動量演算子、 $V_A(r)$ は電子が受けるポテンシャル、 c は光速、 e は電子の電荷、 m は電子の質量である。一光子のみが吸収される場合 (一光子吸収近似)、 A の一次の項までを考慮して、

$$H_e = H + H_1 \quad (3.1)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(r), \quad H_1 = -\frac{e}{mc} A \cdot p \quad (3.2)$$

と表される。 H と H_1 は、それぞれ、電磁波に無関係な電子系のハミルトニアンと、電子と電磁波との相互作用による摂動項であり、時刻 t における電子の波動関数 $\psi(t)$ は、以下の時間に依存するシュレー

ディンガー方程式を解くことによって得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = (H + H_1) \psi(t) \quad (3.3)$$

$$H_1 = -\frac{e}{mc} A \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} \quad (3.4)$$

である。

状態 $|\psi(t)\rangle$ の中に終状態 $|\psi_f\rangle$ が含まれる割合は $|\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2$ であるので、始状態を $|\psi_i\rangle$ とすると、電子の遷移確率 W は入射光の角振動数を ω として、

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_1 | \psi_i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega)$$

となる。ここで、 ϵ_f と ϵ_i はそれぞれ終状態と始状態のエネルギー固有値であり、 δ はデルタ関数である。したがって、 \mathbf{q} 方向の単位立体角当りの入射光強度を $I(\omega)$ とすると、

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c m \omega^2} I(\omega) |\langle \psi_f | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 \quad (3.5)$$

となる。ただし、始状態を内殻電子の基底状態 ($-E_c$)、終状態を連続準位への励起状態 (E_f) とすると、

$$E_f + E_c = \hbar\omega$$

のエネルギー保存関係を満足する場合にのみ電子遷移が起ることになる。

(3.5) 式において、 \mathbf{r} は遷移する内殻電子の波動関数の広がり程の大きさであり、これが入射光の波長よりも十分に短い、即ち、 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ とすると、

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \approx 1$$

と近似できる (双極子遷移近似)。また、

$$\frac{i\hbar}{m} \mathbf{p} = [\mathbf{r}, H]$$

の演算子の交換関係から、(3.5) 式は、

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c} I(\omega) |\langle \psi_f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \quad (3.6)$$

となる。よって、(3.6) 式中の行列要素 $\langle \psi_f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ を調べることで遷移確率 W の表式化ができる。

ψ_f は吸収原子から放出された光電子の波動関数であり、励起電子は連続準位にあるため、それが及ぶ空間は極めて広く、周囲に存在する原子のポテンシャルによって影響を受ける。 $|\psi_f\rangle$ における周囲の原子ポテンシャルからの影響が EXAFS の振動現象を引き起こす要因であり、これは、吸収原子からの光電子波が周囲の原子へ照射され、それが周囲の原子によって散乱される現象ととらえることができる。吸収原子 (A) の周囲に存在する散乱原子 (B) への光電子波の入射方向とそれが散乱される方向のなす角を θ とし、 T^+ を散乱原子のポテンシャル $V_B(\mathbf{r})$ による散乱効果を含む演算子 (外向波の T 行列) と定義すると、終状態 $|\psi_f\rangle$ は、 $V_B(\mathbf{r})$ の影響が及ばない十分遠方に飛び去ったときの散乱波として、原子による一電子の弾性散乱に関する積分方程式を解くことにより、

$$|\psi_f\rangle = |\mathbf{k}\rangle + G_0^+ T^+ |\mathbf{k}\rangle$$

と表される。ここで、 G_0^+ は外向波グリーン関数である。B によって散乱された光電子波が、A によって再度散乱される過程までを含めると、

$$T^+ = t_B^+ + t_B^+ G_0^+ t_A^+ \quad (3.7)$$

となる。なお、 t_j^+ ($j = A, B$) は個々の原子に対する外向波の T 行列である。したがって、(3.6) 式中の行列要素は、

$$\langle \psi_f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left(\langle \mathbf{k} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_A \rangle + \langle \mathbf{k} | t_B^+ G_0^+ \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_A \rangle + \langle \mathbf{k} | t_A^+ G_0^+ t_B^+ G_0^+ \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_A \rangle \right) \quad (3.8)$$

となる。ここで、 ψ_i は A の内殻電子の波動関数であるから ψ_A と書き直した。(3.8) 式の第一項は A そのものによる \mathbf{k} 方向への光電子の放出、第二項は A から放出された光電子波が B によって \mathbf{k} 方向へ散乱される一重散乱過程 (I_a)、第三項は A から放出された光電子波が B で A 方向へ散乱され、再度 A で \mathbf{k} 方向へ散乱される二重散乱過程 (I_b) である。

まず、第一項の光電子放出について、

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_1^{m*}(\boldsymbol{\epsilon}) Y_1^m(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.9)$$

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.10)$$

の関係をを用いて、

$$\langle \mathbf{k} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_A \rangle = (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) M \quad (3.11)$$

$$M = -i(4\pi) \int r^3 j_1(kr) \psi_A dr \quad (3.11')$$

と変形できる。ここで、 $\hat{\mathbf{r}}$ は単位ベクトルを表し、 Y_l^m は球面調和関数、 j_l は球ベッセル関数である。

一重散乱過程については、(3.9) 式と (3.10) 式に加え、

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | G_0^+ | \mathbf{r}' \rangle = -2k \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l j_l(kr') h_l^+(kr) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}')$$

であることと、原子 j による θ 方向の散乱振幅 $f_j(\theta)$ を用いて、

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | t_j^+ | \mathbf{r}' \rangle = -2\pi f_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

と表記するとすれば、

$$I_a = ikM \int d\mathbf{r}'_B d\mathbf{r}''_B \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'_B) f_B(\mathbf{r}'_B, \mathbf{r}''_B) h_1^+(kr''_B) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}''_B$$

となる。ここで、 h_j^+ は球ハンケル関数である。 $kr_B \gg 1$ と近似できる k 領域について、光電子波を散乱原子近傍で平面波であると近似し、マフィン・ティン・ポテンシャル^{*1}を用いると、

$$h_1^+(kr'_B) = -\frac{i}{kR_{AB}} \exp(ikR_{AB} + i\mathbf{k}_{AB} \cdot \mathbf{x}'_B)$$

と表される。ここで、 R_{AB} は AB 間の距離、 $\mathbf{x}_B = \mathbf{r}_B - \mathbf{R}_{AB}$ 、 $\mathbf{k}_{AB} = k\hat{\mathbf{R}}_{AB}$ である。したがって、

$$I_a = (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{AB}) \frac{M}{R_{AB}} f_B(\mathbf{k}, \mathbf{k}_{AB}) \exp(ikR_{AB} + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{BA}) \quad (3.12)$$

となる。ただし、 $f_B(\mathbf{k}, \mathbf{k}_{AB})$ は、

$$f_B(\mathbf{k}, \mathbf{k}_{AB}) = \int d\mathbf{x}'_B d\mathbf{x}''_B \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'_B) f_B(\mathbf{r}'_B, \mathbf{r}''_B) \exp(i\mathbf{k}_{AB} \cdot \mathbf{x}''_B)$$

*1 散乱原子のポテンシャルが半径 a_M の球内で球対称であり、その球と球の中間領域では一定であるとするポテンシャルであり、 $a_M \ll |R_{AB}|$ である。

であり、これはAからBの方向へ放出された光電子波 (k_{AB}) のBによる k 方向への散乱振幅である。

同様に、二重散乱過程については、

$$I_b = (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB}) \frac{M}{R_{AB} R_{BA}} f_A(k, k_{BA}) f_B(k, k_{AB}) \exp(ikR_{BA} + ikR_{AB}) \quad (3.13)$$

となる。

よって、(3.6)式、(3.8)式、(3.11)式、(3.12)式、(3.13)式から、

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c} I(\omega) |M|^2 P(k)$$

$$P(k) = \left| \epsilon \cdot \hat{k} + I_a(1) + I_b(1) \right|^2$$

$$I_a(1) = (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB}) \frac{1}{R_{AB}} f_B(k, \theta) \exp(ikR_{AB}(1 - \cos\theta))$$

$$I_b(1) = (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB}) \frac{1}{R_{AB}^2} f_A(k, \pi - \theta) f_B(k, \theta) \exp(i2kR_{AB})$$

となる。ただし、 $f_j(k, k')$ は、 k と k' のなす角を θ として $f_j(k, \theta)$ と書き直した。W において $P(k)$ 以外は定数であるから、EXAFSに見られる振動現象は $P(k)$ に由来する。スカラー積を特に * で表し、 $P(k)$ をさらに展開すると、

$$P(k) = \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} + 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_a(1) + I_a(1) * I_a(1) + 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_b(1) + 2I_a(1) * I_b(1) + I_b(1) * I_b(1)$$

となる。この6項の内、 $I_a(1) * I_b(1)$ と $I_b(1) * I_b(1)$ はそれぞれ $(kR_{AB})^{-3}$ と $(kR_{AB})^{-4}$ を含むので、他の項よりも十分に小さく無視することができる。よって、

$$P(k) \approx \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} + 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_a(1) + I_a(1) * I_a(1) + 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_b(1)$$

となる。EXAFS測定において観測しているX線の吸収量は、 \hat{k} の立体角全体に渡る平均値に比例するので、平均値を $\langle \rangle$ で表すと、

$$\langle P(k) \rangle = \langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle + \langle 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_a(1) \rangle + \langle I_a(1) * I_a(1) \rangle + \langle 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_b(1) \rangle$$

$$\langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle = \frac{1}{3}$$

$$\langle 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_a(1) \rangle = (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB})^2 \text{Re} \frac{i}{kR_{AB}^2} \left\{ f_B(\pi) \exp(ikR_{AB}) + f_B(0) \right\}$$

$$\langle I_a(1) * I_a(1) \rangle = (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB})^2 \text{Re} \frac{-i}{kR_{AB}^2} f_B(0)$$

$$\langle 2\epsilon \cdot \hat{k} * I_b(1) \rangle = (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB})^2 \text{Re} \frac{i}{kR_{AB}^2} f_B(\pi) \exp(ikR_{AB}) \left\{ \exp(i2\delta_A) - 1 \right\}$$

ここで、Re は後に続く関数の実数部分の意味であり、 δ_A は二重散乱過程においてA上で散乱するときの位相シフトである。これらより、

$$\langle P(k) \rangle = \langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle + (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB})^2 \text{Re} \frac{i}{kR_{AB}^2} f_B(\pi) \exp(i2kR_{AB}) \exp(i2\delta_A)$$

となる。この計算過程において、一重散乱による $I_a(1) * I_a(1)$ の項は、 $I_a(1)$ とA自身による光電子放出 ($\epsilon \cdot \hat{k}$) との干渉項 ($\epsilon \cdot \hat{k} * I_a(1)$) 中の第二項と相殺する。また、 $\epsilon \cdot \hat{k} * I_a(1)$ の残りは、 $\epsilon \cdot \hat{k}$ と $I_b(1)$ との干渉項 ($\epsilon \cdot \hat{k} * I_b(1)$) 中の第二項と相殺する。したがって、 $\langle P(k) \rangle$ に残る振動成分は、Aから直接放出される光電子波項 ($\epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k}$) と $I_b(1)$ に由来するものの一部との和であると解釈できる。

規格化 EXAFS 振動 $\chi(k, \epsilon)$ を、全遷移確率から周囲に散乱原子が存在しないときの吸収原子自身に由来する遷移確率を差し引き、それで規格化したものと定義すると、上で得られた式を用いて、

$$\chi(k, \epsilon) = \frac{\langle P(k) \rangle - \langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle}{\langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle}$$

$$= (\epsilon \cdot \hat{R}_{AB})^2 \text{Im} \frac{-3}{kR_{AB}^2} f_B(\pi) \exp\{i(2kR_{AB} + 2\delta_A)\}$$

となる。ここで、Im は後に続く関数の虚数成分を意味する。この表現から明らかのように、 $\chi(k, \epsilon)$ は $\epsilon \cdot \hat{R}_{AB}$ を含むため、 $\epsilon \perp \hat{R}_{AB}$ であった場合には $\chi(k, \epsilon) = 0$ となり、偏光特性を有している。このことを利用して、単結晶試料の特定の軸方向に関する情報の抽出や、溶液表面などの界面での特異的な配向に関する研究に応用することができる。試料が粉末やバルク溶液であった場合、 \hat{R}_{AB} が ϵ に対してランダムであるので、 $\chi(k, \epsilon)$ を ϵ に関して平均化したものが実測される規格化 EXAFS 振動であり、(3.14) 式で表される。

$$\chi(k) = \text{Im} \left(-\frac{1}{kR_{AB}^2} \right) f_B(\pi) \exp\{i(2kR_{AB} + 2\delta_A)\} \quad (3.14)$$

さらに、 $f_B(\pi)$ は散乱振幅の絶対値 $F_B(k, \pi)$ とB上で散乱するときの位相のシフト ϕ_B を用いて、

$$f_B(\pi) = F_B(k, \pi) \exp(i2\phi_B)$$

と表されるので、

$$\chi(k) = \text{Im} \left(\frac{1}{kR_{AB}^2} \right) F_B(k, \pi) \exp\{i(2kR_{AB} + 2\delta_A + 2\phi_B)\} \quad (3.15)$$

となる。(3.15)式が、EXAFS振動を表現する基本式である [234-248]。

3.1.2 原子間距離分布と光電子寿命の導入

前節までの議論では、 R_{AB} が定数であるとして展開してきたが、実際には熱運動による格子振動や原子配置の幾何学的な乱れなどに由来する結合距離の分布が存在する。 R_{AB} をその平衡値 R と微小量 δu を用いて、

$$R_{AB} = R + \delta u$$

と表すと、(3.15)式の R_{AB} に対する平均は、次式で表される $F(R_{AB})$ を求めることに対応する。

$$F(R_{AB}) = \langle \langle \frac{1}{R_{AB}^2} \exp(i2kR_{AB}) \rangle \rangle$$

ここで、 $\langle \langle \rangle \rangle$ は動的な平均と静的な平均の二重の平均を表す。スカラー積に対する二次までのキュムラント展開を適用し、 $\langle \langle \delta u \rangle \rangle = 0$ であることを考慮すれば、

$$F(R_{AB}) = \frac{1}{R_B^2} \exp(i2kR_B) \exp(-2\sigma_{c2} k^2)$$

となる。ただし、 R_B は R_{AB} の平均値であり、

$$\sigma_{c2} = \langle \langle (\hat{R} \cdot \delta u)^2 \rangle \rangle + \frac{i}{2kR_B} \left\{ \langle \langle (\hat{R} \cdot \delta u)^2 \rangle \rangle - \langle \langle (\delta u)^2 \rangle \rangle \right\}$$

である。したがって、 R_{AB} の分布に関して二次までのキュムラント展開を適用したときの EXAFS 振動は、距離の分布を表現するための次元を考慮して σ_{c2} を σ_B^2 で置き換えて、

$$\chi(k) = \text{Im} \left(-\frac{1}{kR_B^2} \right) F_B(k, \pi) \exp\{i(2kR_B + 2\delta_A + 2\phi_B)\} \exp(-2\sigma_B^2 k^2)$$

となる [249]。したがって、

$$\chi(k) = \frac{1}{kR_B^2} F_B(k, \pi) \sin(2kR_B + \alpha_{AB}) \exp(-2\sigma_B^2 k^2) \quad (3.16)$$

$$\alpha = 2(\delta_A + \phi_B) + \pi \quad (3.17)$$

が得られる。ここで取り入れた σ_B が Debye-Waller 因子である。

さらに、A から放出された光電子波には、周囲に存在する散乱原子による理想的な散乱の他に散乱過程における電子の多体効果などに由来する減衰因子がある [240, 246]。この効果を、その逆数が光電子の寿命を表す平均自由行程 λ を導入することで取り入れると、EXAFS 振動を引き起こす要因が $2R_B$ の行程の二重散乱過程であることから、

$$\chi(k) = \frac{1}{kR_B^2} F_B(k, \pi) \sin(2kR_B + \alpha_{AB}) \exp(-2\sigma_B^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_B}{\lambda}\right) \quad (3.18)$$

となる。したがって、内殻電子の規格化遷移確率 W は、 k に関して \sin 関数で振動し、 k^{-1} と $\exp(-k^2)$ で減衰することが分かる。また、一般に $F_B(k, \pi)$ は k の増加に伴って減少するため、 $F_B(k, \pi)$ も振動の減衰に寄与している。

3.1.3 EXAFS 振動での高次キュムラント

前節で考慮した動的および静的な平均に関して、 δu が動的な変位 δu_d と静的な変位 δu_s の和で表されるとき、

$$\delta u_d = \delta u_d + \delta u_s$$

これらの変位が互いに相関のない独立なものであるとすると、

$$\sigma_B^2 = \sigma_{B,d}^2 + \sigma_{B,s}^2$$

となる。光電子波が A と B の間を往復し、EXAFS 振動を引き起こす干渉が生じるのに要する時間は、 k が 5×10^{-2} pm、 R_{AB} が 200 pm の場合で約 10^{-16} s ほどである。一方、 δu_d の由来となる原子間振動の時間スケールは、金属イオン-配位原子間結合について得られているラマンスペクトルや IR スペクトルのデータを基に、約 10^{-13} s ほどと計算される。したがって、原子振動の時間スケールは EXAFS スペクトルが発現する時間スケールに対して十分に遅く、 δu_d に含まれるのは系全体において異なった状態で凍結された原子配置の平均と解釈される。また、 δu_s は対象とする試料中の単位格子内の原子配置の静的な乱れであるから、観測時間スケールとは完全に独立である。Sham らや宮永らは、EXAFS パラメーターの Debye-Waller 因子に含まれる項として、 δu_d と δu_s に加えて、金属イオン周りの配位位置換反応の動的過程の影響 (δu_k) が含まれると提案し、実際に、金属イオンの水交換反応速度定数 (k_{ex}) と Debye-Waller 因子との間の相関関係を報告している [222, 250-254]。

$$\sigma_B^2 = \sigma_{B,d}^2 + \sigma_{B,s}^2 + \sigma_{B,k}^2$$

しかしながら、金属イオンの水交換反応に要する時間は、交換が最も速い金属イオンにおいても 10^{-10} s ほどであり、EXAFS スペクトルが発現する時間スケールから考えて完全に停止しているとみなすことができる。したがって、Sham らや宮永らの報告している k_{ex} と Debye-Waller 因子間の相関関係は、 k_{ex} と相関する δu_d によるものや、溶液中の金属イオン-配位原子間結合の原子振動における非調和性の影響と解釈する方が妥当と考えられる。溶媒交換反応の遷移状態では、交換に関与する溶媒分子は原子間ポテンシャルが調和振動子で近似できるような距離よりも遠く離れていると考えられ、 k_{ex} との相関関係を評価するためには金属イオン-配位原子間ポテンシャルの非調和成分を考慮するのが妥当であろう。

三次までのキュムラント展開を用いて非調和原子振動の影響を考慮したときの等方的媒質中での EXAFS 振動は [255-258]、

$$\chi(k) = \frac{1}{kR_B^2} F_B(k, \pi) \sin(2kR_B + \alpha_{AB} - \frac{4}{3}\sigma_{c3}k^3) \exp(-2\sigma_B^2 k^2)$$

となる。また、四次キュムラントまでを考慮した場合には、

$$\chi(k) = \frac{1}{kR_B^2} F_B(k, \pi) \sin(2kR_B + \alpha_{AB} - \frac{4}{3}\sigma_{c3}k^3) \exp(-2\xi'(k, T)k^2)$$

$$\xi'(k, T) = \sigma_{c2} - \frac{1}{3}(\sigma_{c4} - 3\sigma_{c2}^2)k^2$$

となる。ここで、 σ_{c3} と σ_{c4} は、

$$\sigma_{c3} = \langle\langle (\hat{R} \cdot \delta u)^3 \rangle\rangle$$

$$\sigma_{c4} = \langle\langle (\hat{R} \cdot \delta u)^4 \rangle\rangle$$

である。ラマン分光法で求められている水溶液中における第一遷移金属 (II) イオンなどの全対称伸縮振動数と k_{ex} の間に特に相関関係は見られないので (表 1.7 参照)、比較的微小な原子振動を表現する調和振動項である σ_{c2} は k_{ex} とは無関係と考えられる。しかしながら、より長距離にわたる原子振動を反映する非調和振動項の σ_{c3} や σ_{c4} は、 k_{ex} と相関する可能性が十分にあると考えられる。

3.1.4 異なる環境下にある散乱原子からの寄与

(3.18) 式は、吸収原子 A と散乱原子 B の二体間で起こる光電子の放出と散乱から導かれるものである。環境の異なる散乱原子種がそれぞれ N_B 個ずつ存在しているとすると、(3.7) 式は、

$$T^+ = t_B^+ + \sum_B N_B t_B^+ G_0^+ t t_A^+$$

となる。したがって、最終的に (3.18) 式に対応する式として、

$$\chi(k) = \sum_B \frac{N_B}{kR_B^2} F_B(k, \pi) \sin(2kR_B + \alpha_{AB}) \exp(-2\sigma_B^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_B}{\lambda}\right) \quad (3.19)$$

が得られる。

以上より、一光子吸収に伴う K 殻の一電子双極子遷移で放出される光電子波を平面波として記述し、マフィン・ティン・ポテンシャル近似を用いて得られる EXAFS 振動関数が (3.19) 式で与えられた。(3.19) 式中に用いられている記号を再度整理すると、 k は入射光の波数、 N_B は散乱原子の数、 R_B は吸収原子と散乱原子間の距離、 $F_B(k, \pi)$ は散乱原子による光電子波の吸収原子へ向けての散乱振幅 (後方散乱振幅)、 α_{AB} は吸収原子と散乱原子の両方による (3.17) 式で表される位相シフト、 σ_B は原子間距離の微小変動の平均変位 (二次キュムラントの平方根、Debye-Waller 因子)、 λ は光電子の平均自由行程であり、 $\chi(k)$ は、全遷移確率から周囲に散乱原子が存在しないときの吸収原子に由来する遷移確率 ($\langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle$) を差し引き、その残差を $\langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle$ で割ったものとして定義される規格化 EXAFS 振動関数である。

3.1.5 多重散乱の効果

散乱原子として、最近接の B に加えて、次近接の C が AB 軸と BC 軸のなす角 β と BC 軸と CA 軸のなす角 γ をもって配列しているモデル (Teo の三角形) について、多重散乱も考慮したときの理論的表現は、前節までの展開を三体間での散乱に拡張することによって得られる [259, 260]。ここで考慮する 8 種類の散乱過程を表 3.1 に示す。このとき、 $\epsilon \cdot \hat{k}$ を K で表すと、

$$P(k) = |K + I_a(1) + I_b(1) + II_a(1) + II_b(1) + III_a(1) + III_b(1) + III_c(1) + III_d(1)|^2$$

となる。ここで、 $P(k)$ に含まれる全 45 項のうち、A と B の二体間相互作用のみに由来する項 (χ_{AB})、A と C の二体間相互作用のみに由来する項 (χ_{AC})、および、A、B、C の三体間での相互作用に由来する項 (χ_{ABC}) は、それぞれ、

$$\chi(k, \beta, \gamma) = \chi_{AB}(k, \pi) + \chi_{AC}(k, \pi) + \chi_{ABC}(k, \beta, \gamma)$$

$$\chi_{AB}(k, \pi) = \text{Re} \left[\langle\langle 2\epsilon \cdot \hat{k} * \{I_a(1) + I_b(1)\} + I_b(1) * I_b(1) \rangle\rangle / \langle\langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle\rangle \right]$$

$$\chi_{AC}(k, \pi) = \text{Re} \left[\langle\langle 2\epsilon \cdot \hat{k} * \{II_a(1) + II_b(1)\} + II_b(1) * II_b(1) \rangle\rangle / \langle\langle \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \rangle\rangle \right]$$

表 3.1. 三体モデルにおける散乱過程

過程	散乱経路 ^a	多重度
I_a	$A \rightarrow B$	一重
I_b	$A \rightarrow B \rightarrow A$	二重
II_a	$A \rightarrow C$	一重
II_b	$A \rightarrow C \rightarrow A$	二重
III_a	$A \rightarrow B \rightarrow C$	二重
III_b	$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$	三重
III_c	$A \rightarrow C \rightarrow B$	二重
III_d	$A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$	三重

^a下線が最終散乱原子を示す。

$$\chi_{ABC}(k, \beta, \gamma) = \text{Re} \left[\ll \ll 2\epsilon \cdot \hat{k} * \{III_a(1) + III_b(1) + III_c(1) + III_d(1)\} \right. \\ \left. + 2I_a(1) * \{II_a(1) + III_c(1)\} + 2II_a(1) * III_a(1) \gg \gg / \ll \epsilon \cdot \hat{k} * \epsilon \cdot \hat{k} \gg \right] \quad (3.20)$$

と表される。ここで、 χ_{ABC} としては、(1) $III_a \sim III_d$ と K との干渉項、(2) 一重散乱同士の干渉項、(3) 一重散乱と二重散乱との干渉項のうち最終散乱原子が同一のものによる寄与を考慮した。これらを用いて、前節で行ったのと同様な展開を行うことにより、

$$\chi_{AB}(k, \pi) = \text{Im} \left(-\frac{1}{kR_{AB}^2} \right) f_B(\pi) \exp \{ i(2kR_{AB} + 2\delta_A) \} \\ \chi_{AC}(k, \pi) = \text{Im} \left(-\frac{1}{kR_{AC}^2} \right) f_C(\pi) \exp \{ i(2kR_{AC} + 2\delta_A) \} = \text{Im} \zeta_{AC} \\ \chi_{ABC}(k, \beta, \gamma) = -\text{Im} \zeta_{AC} \frac{2R_{AC}}{R_{AB}R_{BC}} f_B(\beta) \frac{f_C(\gamma)}{f_C(\pi)} \cos(\beta + \gamma) \exp \{ ik(R_{AB} + R_{BC} - R_{AC}) \}$$

が得られる。したがって、表 3.1 中に示した多重散乱を考慮したときの EXAFS 振動は、

$$\chi(k) = \chi_{AB}(k) \\ + \chi_{AC}(k) \left[1 - \frac{2R_{AC}}{R_{AB}R_{BC}} f_B(\beta) \frac{f_C(\gamma)}{f_C(\pi)} \cos(\beta + \gamma) \cos \{ k(R_{AB} + R_{BC} - R_{AC}) \} \right] \quad (3.21)$$

となる。ここで、 $\chi_{AB}(k)$ および $\chi_{AC}(k)$ は (3.19) 式で表される $\chi(k)$ である。

3 原子 A、B、C が、B を中にして同一直線上に配列し ($\beta = 0$, $\gamma = \pi$)、 $R_{AB} = R_{BC}$ である場合、(3.21) 式は、

$$\chi(k) = \chi_{AB}(k) + \chi_{AC}(k) \left\{ 1 - \frac{4R_{AB}}{R_{AB}^2} f_B(0) \frac{f_C(\pi)}{f_C(\pi)} \cos(\pi) \cos(0) \right\} \\ = \chi_{AB}(k) + \chi_{AC}(k) \left\{ 1 + \frac{4}{R_{AB}} f_B(0) \right\} \quad (3.22)$$

となる。つまり、次近接原子 C との相互作用による EXAFS 成分は、そのみしか存在しない場合に比べてその振幅が増長されることが分かる。金属イオンにアセトニトリルやシアン化物イオンが配位した錯体の場合に、金属イオンに直接配位している原子よりも遠くにある次近接の原子との非結合性相互作用に由来する成分が比較的大きく寄与することがあり、焦点効果 (focusing effect, [261]) と呼ばれるこの効果は、(3.22) 式によって説明することができる。

また、3 つの原子 A、B、C が A を頂点にして直角二等辺三角形上に配列している場合 ($\beta = 3/4\pi$, $\gamma = 3/4\pi$)、(3.21) 式は、

$$\chi(k) = \chi_{AB}(k) + \chi_{AC}(k) \left\{ 1 - \frac{\sqrt{2}}{R_{AB}} f_B(3\pi/4) \frac{f_C(3\pi/4)}{f_C(\pi)} \cos(3\pi/2) \cos(\sqrt{2}kR_{AB}) \right\} \\ = \chi_{AB}(k) + \chi_{AC}(k)$$

となり、三体間の多重散乱による寄与は存在しない。したがって、金属イオンに 6 個の配位原子が正八面体を形成するように配列したときの EXAFS 振動は、金属イオン-配位原子の二体間における散乱によってのみ表現されることが分かる。逆に、隣り合う配位原子間相互作用の数や距離の情報は EXAFS スペクトルからは得られない。

3.1.6 球面波補正

(3.19) 式は光電子波を散乱原子近傍で平面波として近似して得られたものであり、そのような場合の $F_B(\pi, k)$ や δ_A , ϕ_B の値は、Teo と Lee によって多くの吸収元素と散乱元素について計算されている [262, 263]。しかしながら、この平面波近似は実際の化合物について必ずしも妥当とは言えず、球面波補正をしたときの EXAFS 振動関数が次式のように導かれている。

$$\chi(k) = \sum_B \frac{N_B}{kR_B^2} F'_B(k, R_B, \pi) \sin(2kR_B + \alpha'_{AB}) \exp \left(-\frac{2R_B}{\lambda} \right) \exp(-2\sigma_B^2 k^2) \quad (3.23) \\ F'_B(k, R_B, \pi) = F_B(\pi, k) \exp \left(-\frac{2p''(k)}{kR_B} \right) \\ \alpha'_{AB} = \alpha_{AB} + \frac{p'(k)}{kR_B}$$

この場合、 F'_B と α'_{AB} はともに R_B の関数であり、McKale らによって R_B が 250 pm と 400 pm のときの値が計算され [264]、(3.23) 式を用いて平面波近似のときと同様な解析が可能である。平面波近似では $kR_B \gg 1$ の制限が付くため、多くの場合、 k が $4.0 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$ を越える k 領域についてしか解析に用いられず、溶液試料などのように振動強度が急速に減衰する場合には、精度の高い解析ができないことがある。一方、球面波として取り扱った (3.23) 式を用いる場合には $kR_B \gg 1$ の制限はなく、McKale らの値は k が $2.5 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$ から与えられている。

3.2 EXAFS スペクトルの解析

前節までに導出した EXAFS 式を用いて実測の EXAFS スペクトルを解析することにより、種々の構造パラメーターを得ることができるが、実際には、測定時のノイズなどによる問題があるために、幾つかの前処理を実測データに施す必要がある。ここでは、実測した EXAFS スペクトルから構造パラメーターを得るまでの手続きを、実例を示しながら記述する。

3.2.1 X 線吸収スペクトルからの EXAFS 振動の抽出

内殻電子の連続準位への電子遷移について、エネルギー保存則を満たすエネルギーは多くの金属元素において X 線領域に該当し、X 線吸収スペクトルに EXAFS 振動が見られる。同様な EXAFS 振動は、X 線の蛍光スペクトルや異常ラマン散乱においても見られるが、ここでは、X 線の吸収スペクトルから EXAFS 振動を抽出し、吸収原子近傍の構造パラメーターを求める解析法を記述する。

エネルギー E の入射 X 線における X 線の吸光度 ($\mu_{\text{obs}}(E)$) を、入射 X 線強度 ($I_0(E)$) と透過 X 線強度 ($I(E)$) から式 (3.24) で定義する。

$$\mu_{\text{obs}}(E) = \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right) \quad (3.24)$$

亜鉛 (II) イオンの水溶液についての Zn の K 吸収端での X 線吸収スペクトルの例を図 3.1 に示す*2。可視-紫外領域の吸収スペクトルを測定するための分光装置の多くでは、対象試料を含まない参照試料を

*2本章において、これ以降に示す EXAFS スペクトルおよびその解析結果の例は、特に断らない限り 0.2 mol dm^{-3} の亜鉛 (II) イオンの水溶液試料を高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の放射光研究施設、BL-10B で測定したものである。

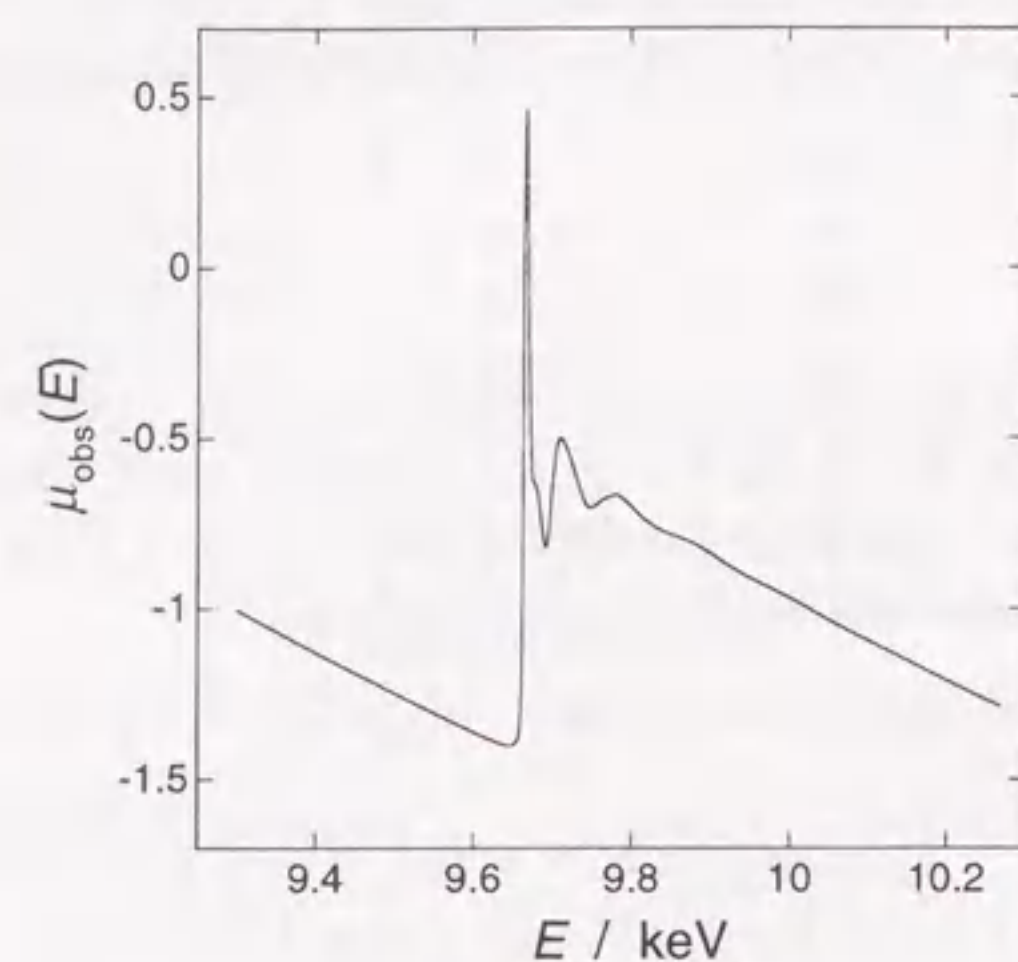


図 3.1. EXAFS スペクトル測定例
0.2 mol dm⁻³の亜鉛(II)イオンの水溶液試料。

同時に用いて、 I_0 に対応する値と実試料での I を同一の検出器で測定するため、 $\log(I_0/I)$ で与えられる吸光度の値は Lambert-Beer の法則に従う物理的意味を有している。一方、X線吸収スペクトルの測定では、一般に $I_0(E)$ と $I(E)$ を測定する検出器が異なり、 $I_0(E)$ を測定した検出器を透過した X 線が試料を透過するため、(3.24) 式の吸光度の値自身に物理的意味はなく、見かけの吸光度である。

金属化学種を含む試料において実測される $\mu_{\text{obs}}(E)$ は、対象金属に由来する吸光度 ($\mu(E)$) と光路内に含まれるそれ以外の元素に由来するバックグラウンドの吸光度 ($\mu_b(E)$) との和である。

$$\mu_{\text{obs}}(E) = \mu(E) + \mu_b(E)$$

$\mu_b(E)$ には、 $I_0(E)$ を測定した検出器による吸収、試料を入れたセルの窓材による吸収、溶液試料の場合は媒質による吸収、光路に存在する空気による散乱や吸収などが含まれる。元素 (原子量 A 、原子番号 Z) の質量吸収係数 (μ/ρ) の X 線エネルギー依存性は、経験的に次の Victoreen 式によって表現されている [265]。

$$\mu/\rho = C\lambda^{-3} - D\lambda^{-4} + \frac{\sigma_{K-N}(\lambda)NZ}{A} \quad (3.25)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 ρ は対象元素の密度、 $\sigma_{K-N}(\lambda)$ は自由電子の散乱断面積、 N はアボガドロ数、 C と D は経験定数である。しかしながら、 $\mu_b(E)$ に含まれる全ての物質に関して実際に (3.25) 式を用いて計算することは一般に困難であり、実際に測定した X 線吸収スペクトルの吸収端よりも低エネルギー側のデータから、次の Victoreen 式型の関数を用いて見積もる方が正確である。

$$\mu_b(E) = C'\lambda^{-3} + D'\lambda^{-4} + E' \quad (3.26)$$

ここで、 C' 、 D' および E' は定数である。(3.26) 式は定数項を含むという点で (3.25) 式とは異なった関数系であるが、実際の測定では、検出効率の異なる 2 つの検出器を異なる増幅率で用いるためである。 $\mu_b(E)$ の見積りを行った例を図 3.2 に示す。実測した $\mu_{\text{obs}}(E)$ から $\mu_b(E)$ を差し引くことにより、目的とする吸収元素のみに由来する吸光係数 ($\mu(E)$) が得られる (図 3.3)。

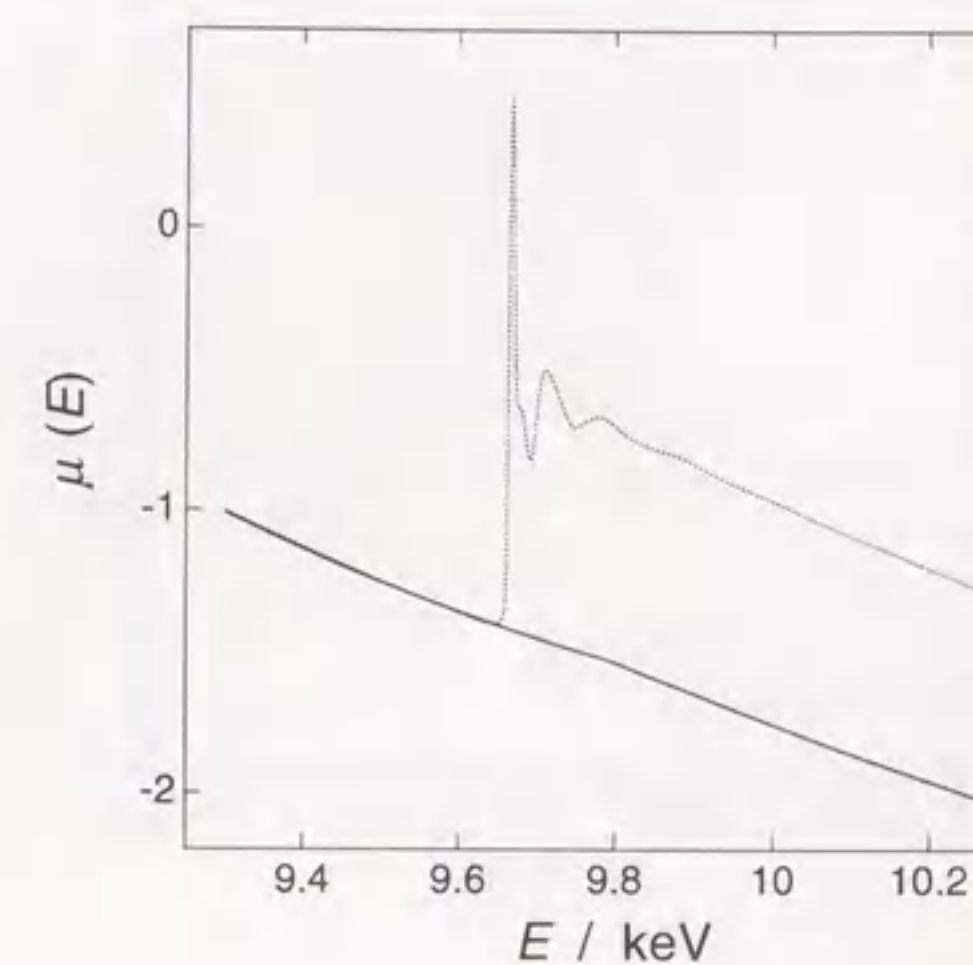


図 3.2. 実測の EXAFS スペクトルと $\mu_b(E)$
実線が $\mu_b(E)$ であり、点線は $\mu_{\text{obs}}(E)$ である。

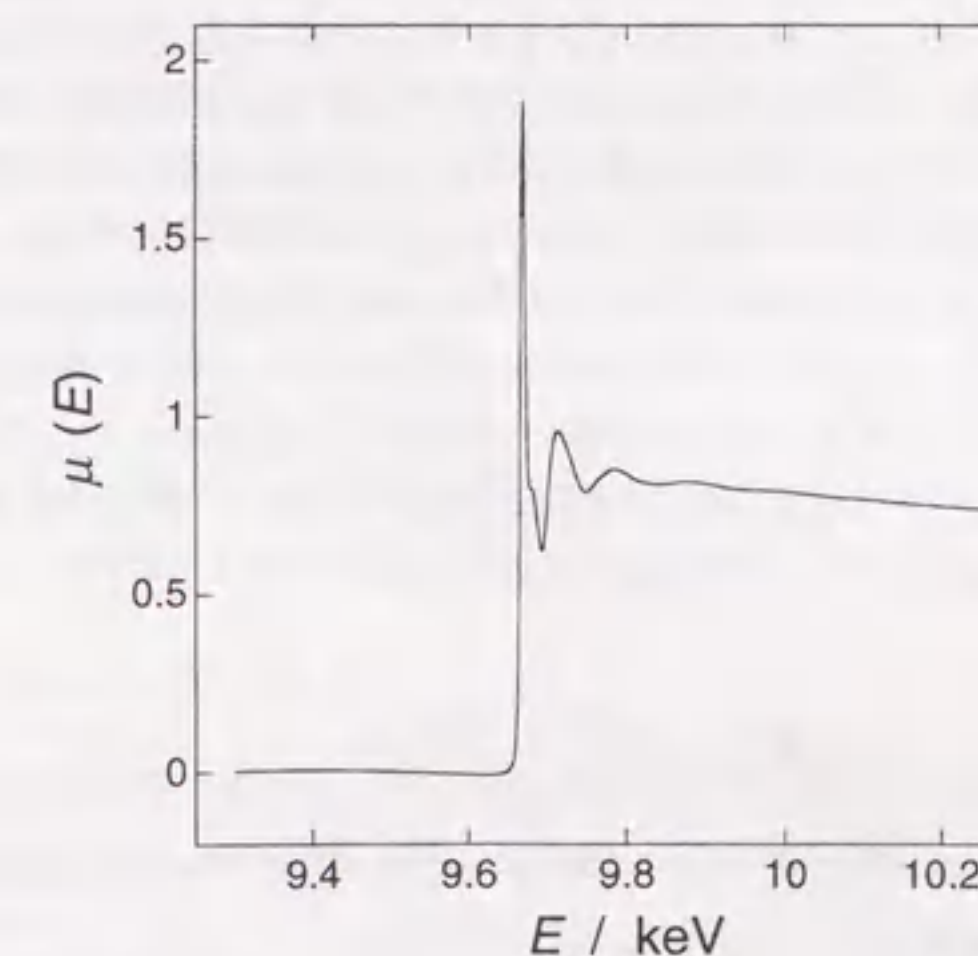


図 3.3. $\mu_{\text{obs}}(E)$ から $\mu_b(E)$ を差し引いた $\mu(E)$

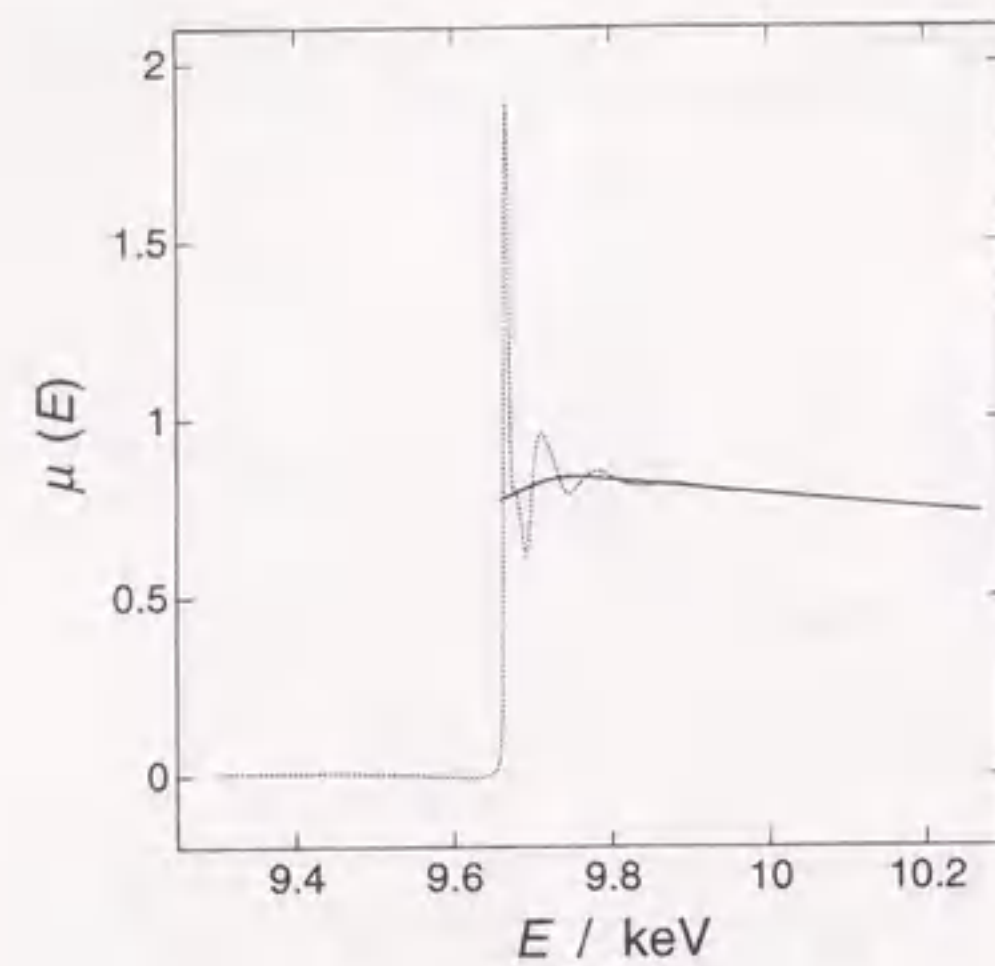


図 3.4. $\mu(E)$ と $\mu'_0(E)$
実線が $\mu'_0(E)$ であり、点線は $\mu(E)$ である。

(3.19) 式または (3.23) 式で与えられる $\chi(k)$ は、全遷移確率から周囲に散乱原子が存在しないときの吸収原子に由来する遷移確率 ($\mu_0(E)$) を差し引き、その残差を $\mu_0(E)$ で規格化した遷移確率として定義されるものであり、 $\mu_0(E)$ を実験的に決定することは不可能である。したがって、上で得られる $\mu(E)$ から、まず目的元素が原子状態で存在するときの滑らかに減少する吸収係数である $\mu'_0(E)$ を見積もる必要がある。 $\mu'_0(E)$ の代表的な推定方法には、(1)cubic spline 法³、(2)多項式近似法⁴、(3)移動平均法などがあり、いずれの場合も吸収端から約 20 eV 以上高エネルギー側の $\mu(E)$ の値に関数をフィットさせることによって見積もることができる。いずれの方法を用いたとしても、EXAFS 振動の中心を通り、振動に追従するような変動のない滑らかな曲線が得られれば、その目的は達成される。本研究では、 $\mu(E)$ 値に対して cubic spline 法あるいは 6 次多項式近似法を用いて $\mu'_0(E)$ の見積もりを行った (図 3.4)。次に、 $\chi(k)$ を得るための規格化を行うが、 $\mu'_0(E)$ には対象試料が置かれている周囲の環境 (媒質など) から受ける原子波動関数への影響も含まれると考えられるため、見積もった $\mu'_0(E)$ そのもので規格化をすることは正しくないと考えられている。そこで本研究では、“X 線吸収分光法における標準化の国際ワークショップ”で統一された指針に基づき [266, 267]、McMaster 係数 ($Mc(E)$) [268] を参照にした規格化 ((3.27) 式)を行った。

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu'_0(E)}{\Delta\mu(E_{\text{norm}})Mc(E)} \quad (3.27)$$

ここで、 $\Delta\mu(E_{\text{norm}})$ は、吸収端のエネルギーよりも約 50 eV 高エネルギー側に設定した標準エネルギー点 (E_{norm}) における吸収係数 ($\mu(E_{\text{norm}}) - \mu'_0(E_{\text{norm}})$) である。

EXAFS 振動関数の理論的導出は、入射 X 線の波数 k に対して行われているので、得られた $\chi(E)$ 曲線の横軸を E から k へ変換する必要がある。この変換は次式で表される。

$$k = \frac{2\pi\sqrt{2m(E - E_0)}}{h} \quad (3.28)$$

³3 スペクトルを複数 (4~5 個) の区間に分け、それぞれの区間において、その境界での値と一次微分値の両方が一致するような 3 次関数でフィットする方法。

⁴6 次などの適当次数の多項式を最小二乗法でフィットする方法。

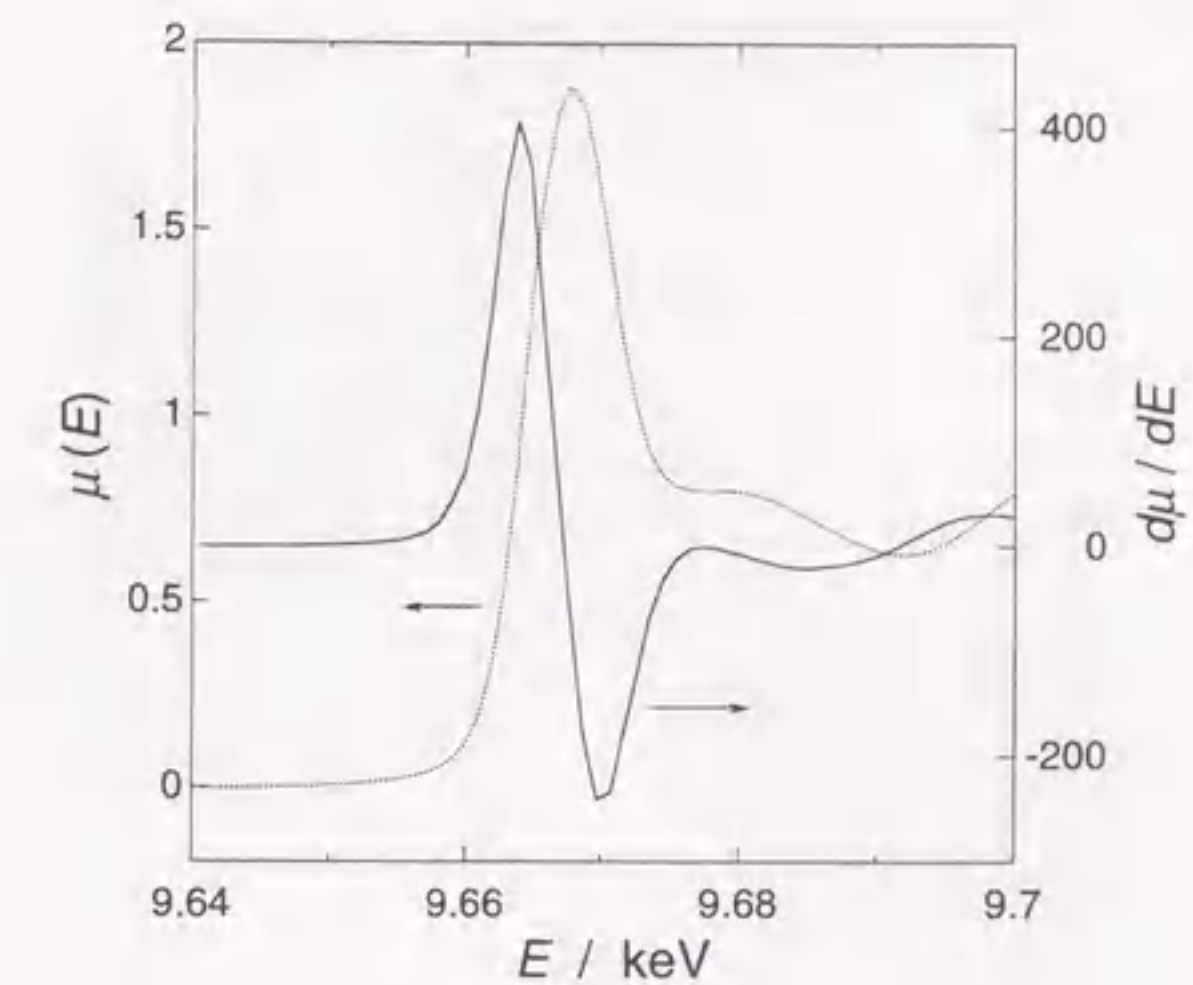


図 3.5. E_0 の見積もり

ここで、 E_0 は吸収端のエネルギー、 h はプランク定数である。keV 単位での E と E_0 を用いれば、

$$k/10^{-2}\text{pm}^{-1} = 16.21\sqrt{E - E_0}$$

である。 E_0 は、 $\mu(E)$ のデータから、(1) 吸収端の立ち上がり位置、(2) 吸収端における吸光度ジャンプの変曲点、(3) 吸収端におけるピーク吸光係数の半分の値をとるエネルギー位置、(4) EXAFS 振動の開始位置などを選択する方法があるが、(2) および (3) の位置を採用する研究が多い。後述するように、構造パラメーターを最適化の際に吸収端エネルギー補正 ΔE_0 を導入するとすれば、この時点で決定する E_0 は仮の値であり、実際の値から大きく異ならなければ (1) から (4) のいずれの位置を選択しても、最終的な解析結果には影響を与えない。本研究では、吸収端近傍における $\mu(E)$ 曲線の一次微分曲線を用いて、最も広く採用されている (2) の位置を E_0 の初期値とした。この手法による E_0 を見積もった例を図 3.5 に示す。以上により、実測した X 線吸収スペクトル ($\mu_{\text{obs}}(E)$) から、実測の規格化 EXAFS 振動関数 ($\chi_{\text{obs}}(k)$) が得られる。図 3.6 に、 $\chi_{\text{obs}}(k)$ 曲線の例を示す。

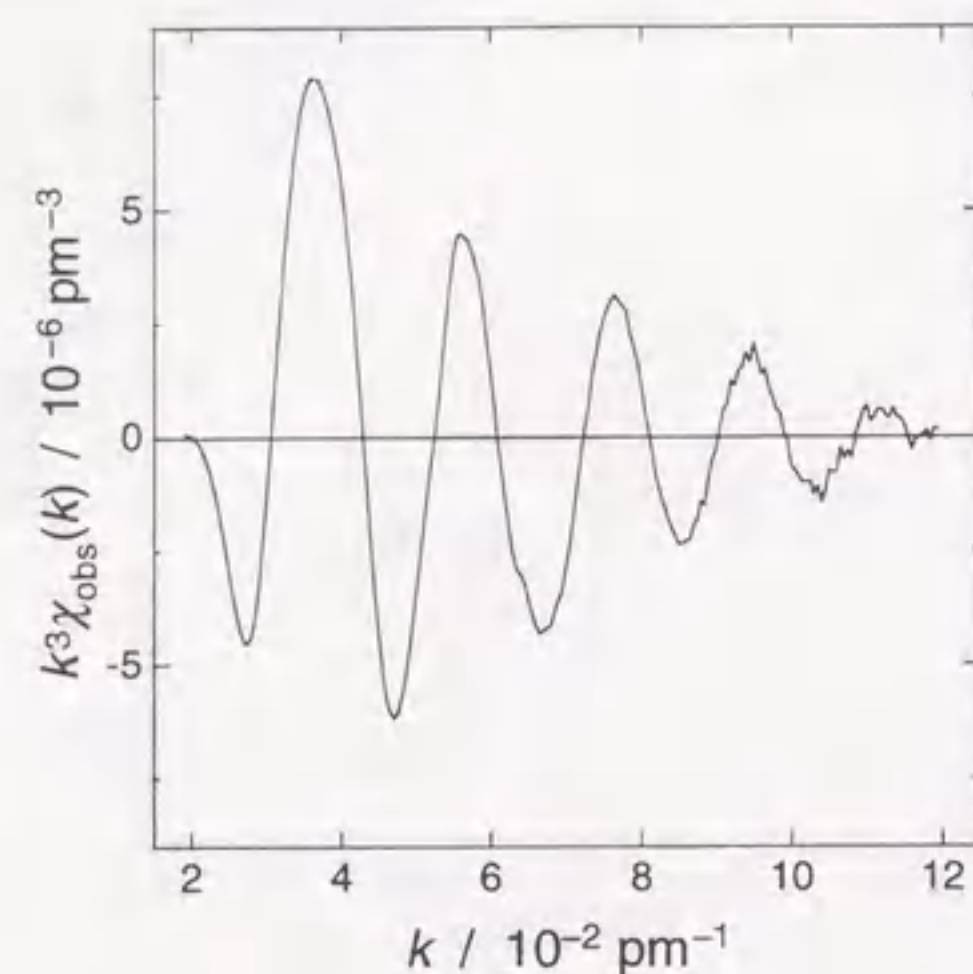
3.2.2 フーリエフィルタリング

複数種の散乱原子が存在する試料においては、それぞれの散乱原子に由来する振動成分が足し合わされて $\chi(k)$ を形成する。これらを周波数分離するための数学的手法が、フーリエ変換-逆変換のフーリエフィルタリングである。

フーリエ変換は (3.29) 式で定義される k 空間関数 $\chi(k)$ の R 空間関数 $G(R)$ への変換である。

$$G(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\text{min}}}^{k_{\text{max}}} w(k) k^3 \chi_{\text{obs}}(k) \exp(-2ikR) dk \quad (3.29)$$

ここで、 $w(k)$ は有限の幅 (k_{min} から k_{max} まで) の $\chi(k)$ 関数をフーリエ変換するときの打ち切り誤差を低

図 3.6. 亜鉛(II)イオン水溶液の $\chi_{\text{obs}}(k)$ 曲線

減させるための窓関数であり、窓の幅を d_k として (3.30) 式で表される。

$$w(k) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left(\pi \frac{k - k_{\min}}{d_k}\right) \right\} & k_{\min} < k < k_{\min} + d_k \\ 1 & k_{\min} + d_k < k < k_{\max} - d_k \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left(\pi \frac{k_{\max} - k}{d_k}\right) \right\} & k_{\max} - d_k < k < k_{\max} \end{cases} \quad (3.30)$$

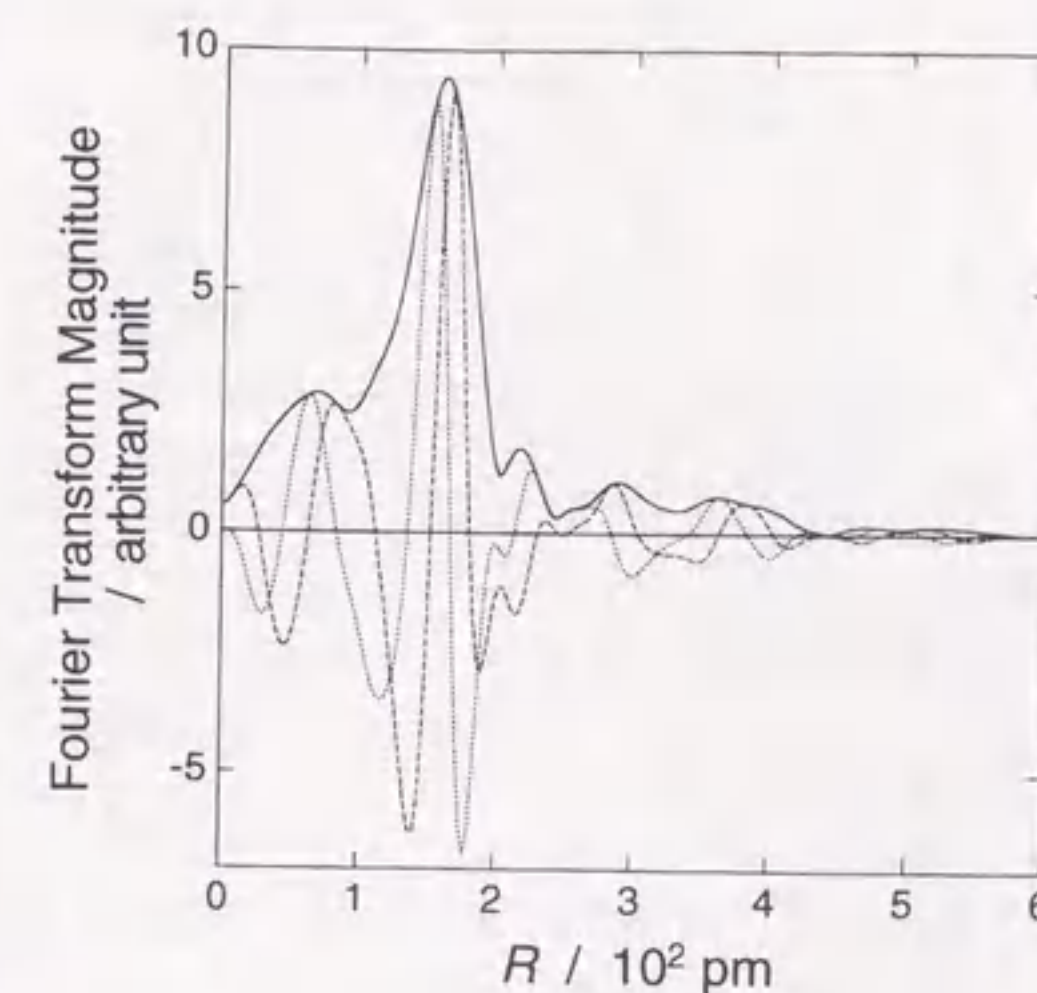
(3.29) 式は複素フーリエ変換であるため、

$$G(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) k^3 \chi_{\text{obs}}(k) \cos(2kR) dk - \frac{i}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) k^3 \chi_{\text{obs}}(k) \sin(2kR) dk \\ = \text{Re}\{G(R)\} - i\text{Im}\{G(R)\}$$

のように実数部と虚数部が生じ、その絶対値は、

$$|G(R)| = \sqrt{\text{Re}\{G(R)\}^2 + \text{Im}\{G(R)\}^2}$$

で得られる。この $|G(R)|$ は動径構造関数とも呼ばれ、X線の吸収原子を中心とした動径方向の電子密度分布関数に相当するものである。図 3.7 に亜鉛(II)イオン水溶液の $|G(R)|$ を示す。図 3.7 には、170 pm 付近に主ピークが見られ、これが亜鉛(II)イオンに配位した水の酸素原子に相当する。この試料の場合、酸素以外の散乱原子との相互作用ピークは観測されないが、一般的な有機配位子を持つ金属錯体では、第二近接の原子が 250 ~ 300 pm に、また、第三および第四近接の原子が 300 ~ 500 pm の領域に観測される。ここで観測される距離は、(3.19) 式の \sin 項の中に位相因子が含まれているため、それに相当する分だけ実際の距離よりも短くなる。この位相因子分のずれはあるものの、相互作用距離の異なる複数の散乱原子殻を持つ場合には、実測した EXAFS スペクトルの中から目的とする原子殻のみを抽出することが可能となり、より精度の高い構造解析を行うことができる。そのために、フーリエ変換のときと同様な窓関数 $w(R)$ を用いて、目的とする R 領域 (R_{\min} から R_{\max}) を切り出し、(3.32) 式で表さ

図 3.7. 亜鉛(II)イオン水溶液のフーリエ変換関数
実線が $|G(R)|$ 、点線が $G(R)$ の虚数部、破線が $G(R)$ の実数部である。

れる逆フーリエ変換を行う。これも複素フーリエ変換であるため、前と同様にその絶対値を求めることで、フーリエフィルターをかけた EXAFS 振動関数 $\chi_{\text{filt}}(k)$ が得られる。

$$w(R) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left(\pi \frac{R - R_{\min}}{d_R}\right) \right\} & R_{\min} < R < R_{\min} + d_R \\ 1 & R_{\min} + d_R < R < R_{\max} - d_R \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left(\pi \frac{R_{\max} - R}{d_R}\right) \right\} & R_{\max} - d_R < R < R_{\min} \end{cases} \quad (3.31)$$

$$k^3 \chi_{\text{filt}}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} w(R) |G(R)| \exp(2ikR) dR \quad (3.32)$$

この操作によって抽出した $k^3 \chi_{\text{filt}}(k)$ の例を図 3.8 に示す。図からも明らかのように、 $k^3 \chi_{\text{filt}}(k)$ 曲線は、目的とする相互作用殻のみの情報を持ったノイズの少ない EXAFS 振動関数であるため、次節で述べるカーブフィッティングによる構造パラメーターの高精度解析が可能となる。

3.2.3 カーブフィッティング

前節までで得られた $k^3 \chi_{\text{filt}}(k)$ 曲線に対して、散乱原子の種類に関して妥当と考えられるモデルでの (3.19) あるいは (3.23) 式を非線形最小自乗法によってフィッティングすることにより、結合距離や配位数、Debye-Waller 因子などの構造パラメーターを決定する。このとき、前述したように、実測データの k は適当な吸収端エネルギー E_0 の値を用いて決められたものであるため、真の E_0 からのずれによる構造パラメーターへの影響を無視することができない。そこで、カーブフィッティングを用いた解析においては、(3.28) 式の代わりに (3.33) 式のように吸収端エネルギーの補正值 ΔE_0 を導入し、 ΔE_0 をパラメーターとして最適化するのが一般的である。

$$k = \frac{2\pi \sqrt{2m(E - E_0 - \Delta E_0)}}{h} \quad (3.33)$$

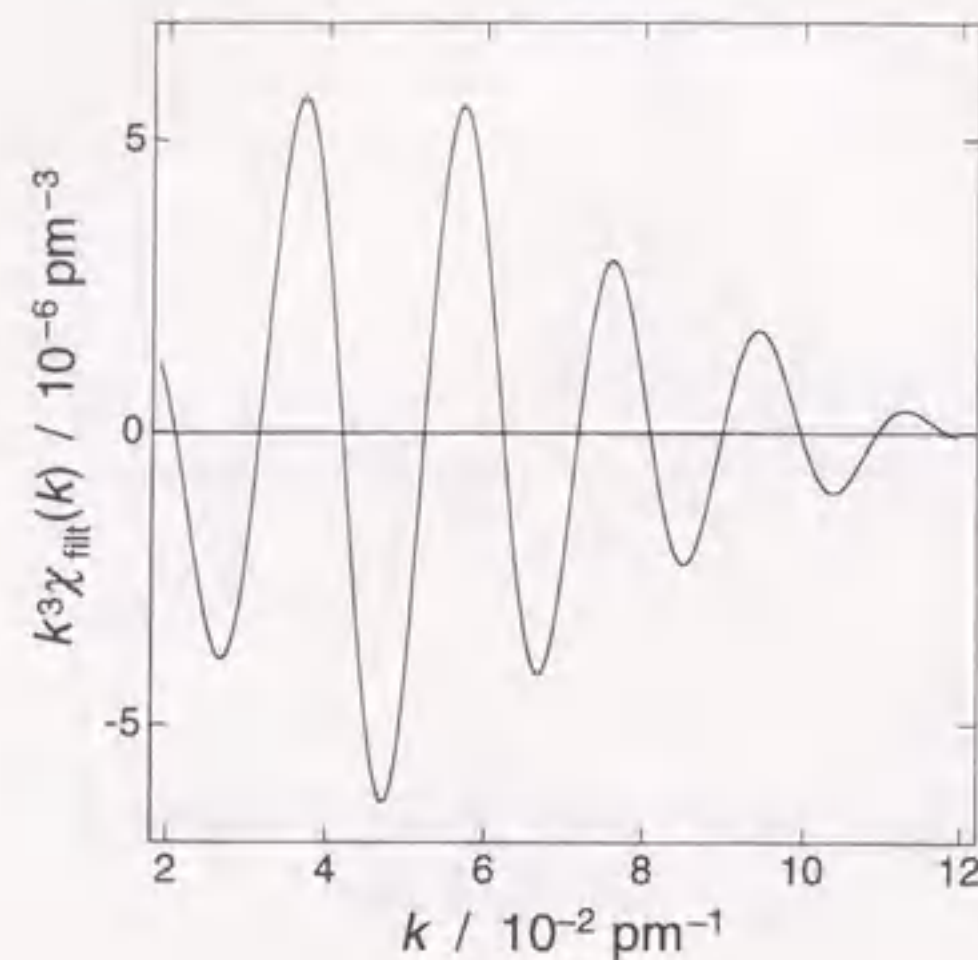
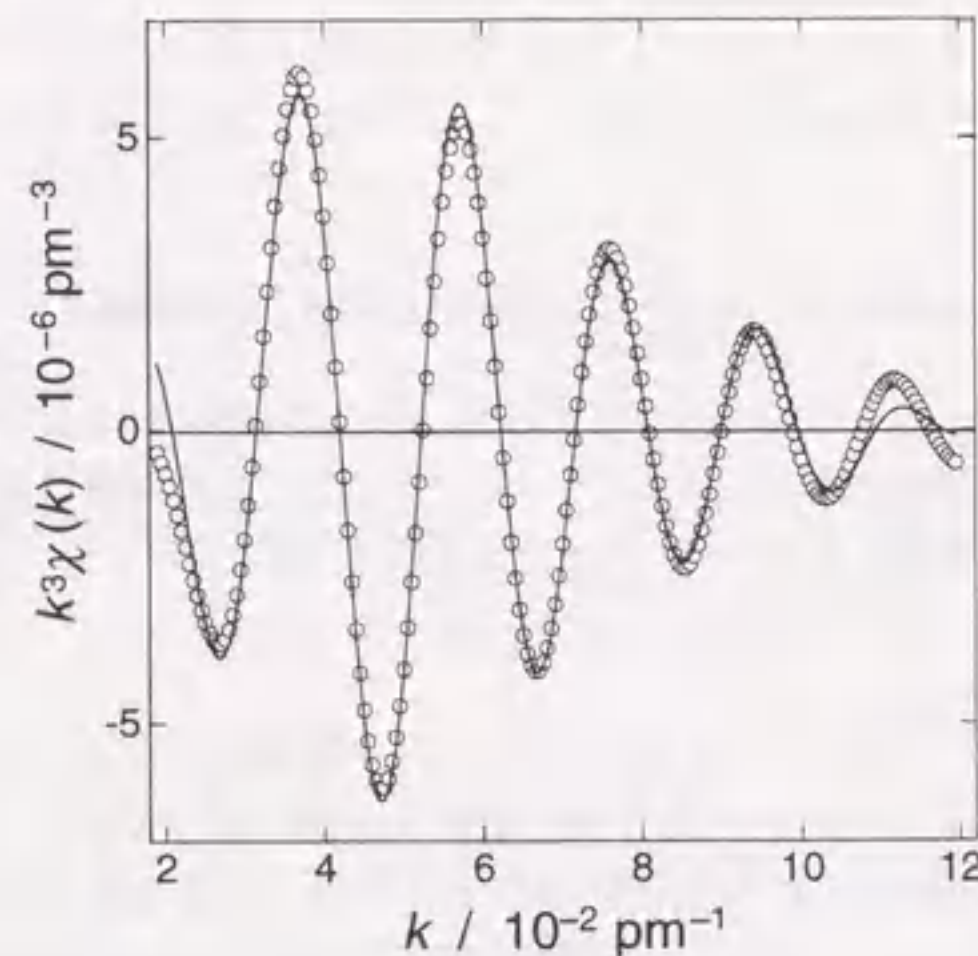
図 3.8. 亜鉛 (II) イオン水溶液の $k^3 \chi_{\text{fit}}(k)$ 

図 3.9. 亜鉛 (II) イオン水溶液についてのカーブフィッティングの結果

亜鉛 (II) イオンの水溶液試料についてのカーブフィッティングの結果を図 3.9 に示す。カーブフィッティングによる実測データの再現性の善し悪しを判断する規範となるのが、次式で表される R 因子である。

$$R(\%) = \frac{\sum_i |k^n \chi_{\text{fit}}(k) - k^n \chi_{\text{calc}}(k)|}{\sum_i |k^n \chi_{\text{calc}}(k)|} \times 100$$

一般に、 R 因子が 10 % を下回る結果であれば、実測した $\chi_{\text{fit}}(k)$ を十分に再現しているといえる。

カーブフィッティングによる解析法は、基本的には $\sum k^3 \{\chi_{\text{fit}}(k) - \chi_{\text{calc}}(k)\}^2$ の残差平方和を最小自乗法によって最小にするものであるが、(3.19) および (3.23) 式に含まれている未知パラメーター (N_B 、 R_B 、 σ_B 、 λ 、 ΔE_0) 間の相関が予想され、それを回避する必要がある。(3.19) および (3.23) 式を用いたカーブフィッティングを行う場合、まず、式に含まれる後方散乱振幅 $F_B(k, \pi)$ と位相因子 α_{AB} の値を知る必要がある。これには、(1) 理論パラメーターを用いる手法と (2) 経験パラメーターを用いる手法の主に二通りが挙げられる。(1) で用いられる $F_B(k, \pi)$ と α_{AB} の数表としては、Teo と Lee による平面波近似でのもの [263] と McKale らによる球面波近似でのもの [264] が報告されており、その値を用いて他の構造パラメーターを決定する。しかしながら、一般に、理論計算によって求められたこれらの理論パラメーターが実際の試料に対して完全に適用可能であるとは言い難く、特に重金属を吸収原子とする場合には、 N_B や R_B が X 線回折法などによって決定されている値とは全く異なった結果を与えることがある。そのため、理論パラメーターを直接用いた解析法は現在ではあまり利用されていない。(2) は、 $F_B(k, \pi)$ と α_{AB} の値を構造既知の標準試料で決定し、それを未知試料に適用する方法である。この場合、 $F_B(k, \pi)$ および α_{AB} の k に対する関数系を規定する必要があり、一般に、(3.34) および (3.35) 式が用いられる [269-273]。

$$F_B(k, \pi) = \sum_i \frac{A_i}{1 + B_i^2(k - C_i)^2} \quad (3.34)$$

$$\alpha_{AB} = D_0 + D_1 k + D_2 k^2 + \frac{D_3}{k^3} - l\pi \quad (3.35)$$

ここで、 A_i 、 B_i 、 C_i 、 $D_{0\sim3}$ は経験パラメーターであり、原子番号 Z が $Z < 36$ 、 $36 \leq Z < 57$ 、 $57 \leq Z < 86$ の原子に対して、それぞれ、 i が 1 個、2 個、3 個必要であるとされている。また、K および L_I 吸収端では $l = 1$ 、 L_{II} および L_{III} 吸収端では $l = 0$ である。したがって、標準試料の EXAFS 曲線のデータに対し、 N_B と R_B を固定して、上記の経験パラメーターと σ_B 、 ΔE_0 、 λ を最小自乗法で決定したのち、その経験パラメーターと ΔE_0 と λ を未知試料に対して適用することによって、未知試料の N_B 、 R_B 、 σ_B を決定することができる。この手法では、同一の実験条件で測定した標準試料と未知試料のスペクトルを、同一の手法で処理して解析するために、実験中やデータ処理の段階で含まれる誤差を打ち消すことが可能であるという利点がある。しかしながら、未知試料と同一の散乱原子種を持ち、同様の結合様式を有する標準試料を用いる必要があるため、それに適した標準試料がない場合には用いることができない。また、標準試料において、一般に、経験パラメーターと ΔE_0 と λ の合計 9 個にも及ぶパラメーターを同時に決定することは事実上不可能であるため、 ΔE_0 を 0 に、また、 λ を 700 pm^{-5} に固定するケースが多い。このような固定を行ったとしても、 λ の真の値からのずれは (3.34) 式中のパラメーターによって取り込むことが可能であるし、また、 ΔE_0 を導入するのと同様の効果が (3.35) 式中のパラメーターを最適化することによって得られると考えられる。

上で述べた (2) の手法は、適した標準試料が存在する場合には最も有効な解析法であると認識されているが、必ずしも標準試料が存在するとは限らない。この問題を解決するために、上の (1) と (2) の方法を混合した解析法を用いる場合がある。この混合法では、まず、構造既知の標準試料の EXAFS スペクトルに対して、Teo と Lee [263] あるいは McKale ら [264] の理論パラメーターを $F_B(k, \pi)$ と α_{AB} に用い、さらに、 N_B を固定して、 R_B 、 σ_B 、 λ 、 ΔE_0 を決定する。ここで得られる R_B の値は既知の値と一致している必要があり、これが混合法を利用するための必要条件となる。 R_B の値が既知のものとは一致することは、 R_B と最も強く相関する ΔE_0 の見積もりが妥当であることを意味している。また、 N_B を固

*5この値は、理論パラメーターを用いて解析した場合に、多くの試料において求められた λ の値を基にして見積もられたものである。

定して λ を最適化することにより、 λ の見積もりが標準試料の環境において正当なものであることを意味している。このようにして決定した ΔE_0 と λ の値を固定し、TeoとLeeあるいはMcKaleらの理論パラメーターを $F_B(k, \pi)$ と α_{AB} に用い、未知試料の N_B 、 R_B 、 σ_B の値を決定する。これは、標準試料の解析において λ と ΔE_0 を最適化することにより、理論パラメーターである $F_B(k, \pi)$ と α_{AB} の実測とのずれを評価したことにも相当しており、間接的に(2)の方法と同一の手法と考えることができる。さらに、例えば、金属イオンの周囲に6個のO原子が配位している環境の標準試料に対して、O原子の理論パラメーター($F_B(k, \pi)$ と ϕ_B)を用いて評価した λ と ΔE_0 を固定して、金属イオンの周囲にN原子しか存在しないような未知試料に対して、N原子の理論パラメーター($F_B(k, \pi)$ と ϕ_B)を用いて解析することにより、配位原子種の違いによる影響のみを理論パラメーターから導入することができるため、大きく環境が異なる限り、多少の配位原子種の相違の影響を打ち消すことが可能である。したがって、本研究では、適した標準試料が存在する場合には(2)の方法で解析を行ったが、多くの場合には、この(1)と(2)の混合法で実測データの解析を行った。

いずれの解析法においても同様であるが、(3.19)あるいは(3.23)式に含まれるパラメーター間には、非常に強い相関関係がある[274]。EXAFS振動の振幅に関して N_B 、 $F_B(k, \pi)$ 、 λ 、 σ_B が相関しており、また、EXAFS振動の振動周期に関して R_B 、 α_{AB} 、 ΔE_0 が相関する。上で述べた解析方法は、これらのパラメーター間の相関を可能な限り低下させる工夫がなされてはいるものの、標準試料と未知試料との間でパラメーター移行の可能性が保証されない場合には、パラメーターの相関によって誤った結論を導き出す可能性が残っている。例えば、X線回折法によって溶媒和構造が決定されている第一遷移金属(II)イオンの水溶液を標準試料として用い、n-プロピルアミンや1,3-プロパンジアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン類中の溶媒和構造を解析した結果は、他の分光光度法などから得られる幾何構造と一致するのに対し、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類中の溶媒和構造を解析した場合には、他の分光光度法から予想されるものよりも配位数が約1小さい結果が得られる^{*6}。これは、パラメーター移行の可能性が保証されない状態での解析により誤った結果を導いた典型例であり、上で述べたカーブフィッティングから得られたパラメーターの値が妥当であるか否かを、他の実験結果も含めて総合的に評価することが必要である。そのため、構造パラメーターはもちろんのこと、配位原子の種類までもが未知の試料に対して、EXAFSスペクトルを分析のツールとして利用することはできないと言える。

*6これは、我々の解析で得られた経験的な結果である。

第4章

ペルオキソクロム中間体

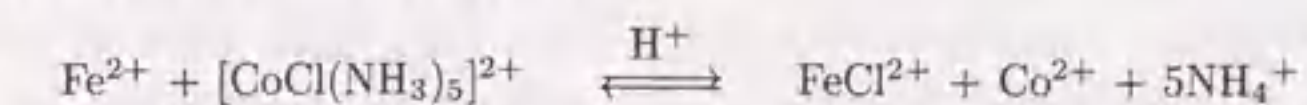
クロム酸イオンと過酸化水素との反応は古くから知られており、黄色のクロム酸イオン水溶液と無色の過酸化水素水溶液とを酸性条件下において混合すると、直後に青色の反応中間体を生成したのち、酸素の放出を伴いながら緑色のクロム(III)イオン水溶液へと変化する。本章では、水溶液中におけるクロム酸イオンの過酸化水素による還元反応過程で生じるペルオキソクロム中間体の構造を、本研究で開発した時間分解ストップフローEXAFS装置を用いて解析した結果を記述する[218]。

4.1 序

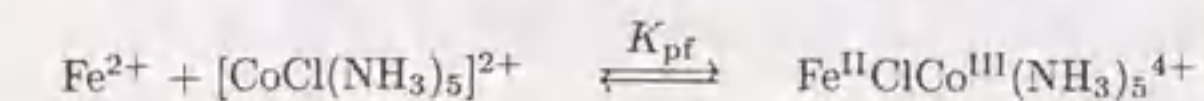
4.1.1 金属錯体に関する内圏型電子移動反応

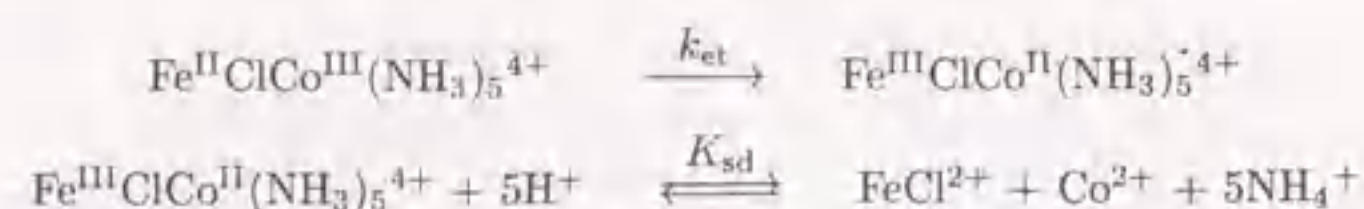
金属錯体の関与する電子移動反応は、外圏型反応と内圏型反応に分類できる。外圏型反応は、反応種が内配位圏の構造を変化させない状態で外圏会合体を形成し、その会合体の中で還元剤から酸化剤への電子の移動が起こったのち、会合体が解離して生成物を生じる反応である。ここでは、外圏会合体の形成および電子移動後の会合体の解離段階はそれぞれ拡散律速であると考えられるため、電子移動の活性化過程のエネルギー論は、ある最近接距離だけ離れて会合している酸化還元中心間の電子移動段階を取り扱うことになり、Marcus理論と反応に関与する化学種および溶媒などの熱力学的物性値によって定量的に記述されている[157, 275-278]。金属錯体の関与する電子移動反応について、Marcus理論の中で唯一評価が困難な部分が電子移動の遷移状態へ至るまでの内配位圏の構造変化に要するエネルギーであるが、構造変化が微小であることから、金属-配位原子間ポテンシャルを調和振動子で記述し、振動スペクトルから求められる伸縮振動数を用いて解析されている[145, 221, 250, 279]。したがって、Marcusの交差関係式を用いることにより、未知の反応の反応速度などを予測することも可能である。一方の内圏型反応は、金属錯体の内配位圏に還元剤あるいは酸化剤が配位子置換反応で配位した電子移動前駆中間体を形成したのち、酸化還元中心間での電子移動によって電子移動後続体となり、再び金属中心上での配位子置換反応によって生成物を生じる反応である。この場合、電子移動前駆中間体の形成、あるいは、電子移動後続体の解離段階の活性化エネルギーを記述するような理論的解釈は現在までに提案されておらず、全反応過程のエネルギー論を統一的に評価したような研究は報告されていない。

内圏型反応に関しては、前駆および後続の電子移動中間体の構造を正確に知ることが第一に必要であり、これまでは、その形成および解離過程の平衡に関する熱力学的パラメーターから予測するのが限界であった。典型的な内圏型反応の一例として、酸性条件下における Fe^{2+} と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 錯体間の電子移動反応が挙げられる。この全反応は次式で表され、

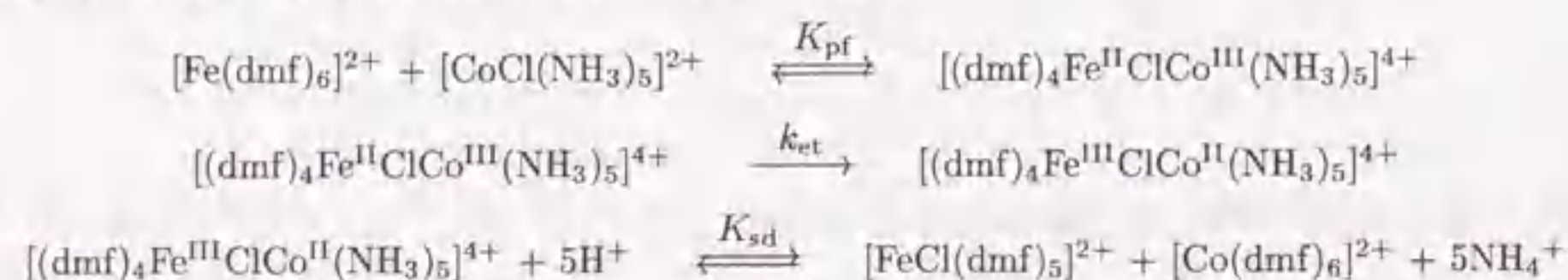


反応前にCo(III)中心に配位していた Cl^- が反応後にFe(III)中心上に移動するという事実と、Fe(III)中心上での配位子置換速度と実際の電子移動速度との比較から、次式に示すような内圏型機構で進行し、前駆中間体中での電子移動が律速段階であることが知られている[280-282]。





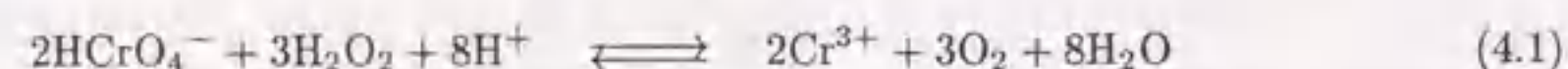
この反応系に関して、電子移動前駆中間体の生成平衡 (K_{pf}) と律速電子移動速度 (k_{et}) が、水、DMF、DMSO 中で決定されており、その温度および圧力依存性なども報告されている。ここで問題となるのは、電子移動前駆体である $\text{Fe}^{\text{II}}\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5^{4+}$ の構造であり、極めて置換不活性な $\text{Co}(\text{III})$ 周りは反応前の配座を保持していることが予想されるものの、置換活性な $\text{Fe}(\text{II})$ 周りの構造は不明であり、 K_{pf} に関して得られている $\Delta S_{\text{pf}}^\circ$ と $\Delta V_{\text{pf}}^\circ$ が大きな正の値をとることから、 $\text{Fe}(\text{II})$ 周りは四面体の構造をしていると予想されていた。我々は、特に DMF 中において、上記の電子移動反応に含まれる前駆中間体の Fe の K 吸収端における時間分解 EXAFS スペクトルを測定し、4 分子の DMF による O 原子と 1 個の Cl^- が $\text{Fe}(\text{II})$ 中心に配位した 5 配位の構造モデルによって実測の EXAFS スペクトルが最も良く再現されることを最近見出した。したがって、DMF 中における Fe^{2+} と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 錯体との間の電子移動反応は、以下のような反応機構で進行していると考えられる。



ここで、反応物である Fe^{2+} と生成物である FeCl^{2+} および Co^{2+} がいずれも 6 配位八面体の構造をとることは、独立に調製した各 DMF 溶液の EXAFS 測定から明らかになっている。この結果は、今後若干の最適化が必要な予備的なものであり、それにより、電子移動前駆中間体中の $\text{Fe}(\text{II})\text{-O}(\text{DMF})$ や $\text{Co}(\text{III})\text{-N}(\text{NH}_3)$ 、 $\text{Fe}(\text{II})\text{-Cl}$ 、 $\text{Co}(\text{III})\text{-Cl}$ 間結合距離などを決定できると考えているが、現在までに得られている結果から、電子移動前駆中間体を形成する段階で、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ のフラグメントと $\text{Fe}(\text{II})$ 中心に配位している DMF 分子との間の立体反発に起因すると考えられる 1 個の DMF 分子の解離があることが示唆されており、以前に指摘されている $\Delta S_{\text{pf}}^\circ$ と $\Delta V_{\text{pf}}^\circ$ の大きな正の値を説明することができる。このように、内圏型電子移動反応の反応機構を詳細に解明するためには、そこに含まれる電子移動中間体の構造を熱力学的パラメーターを基にして推測するのでは明らかに不十分であり、本研究で確立した時間分解ストップフロー EXAFS 法などを用いて直接的に決定することが必要である。このような反応機構の分子論的な解明は、内圏型電子移動反応のエネルギー論を詳細に考察するために必要不可欠な情報であり、これらの構造化学的情報を蓄積することが今後重要な意味を持つと考えられる。

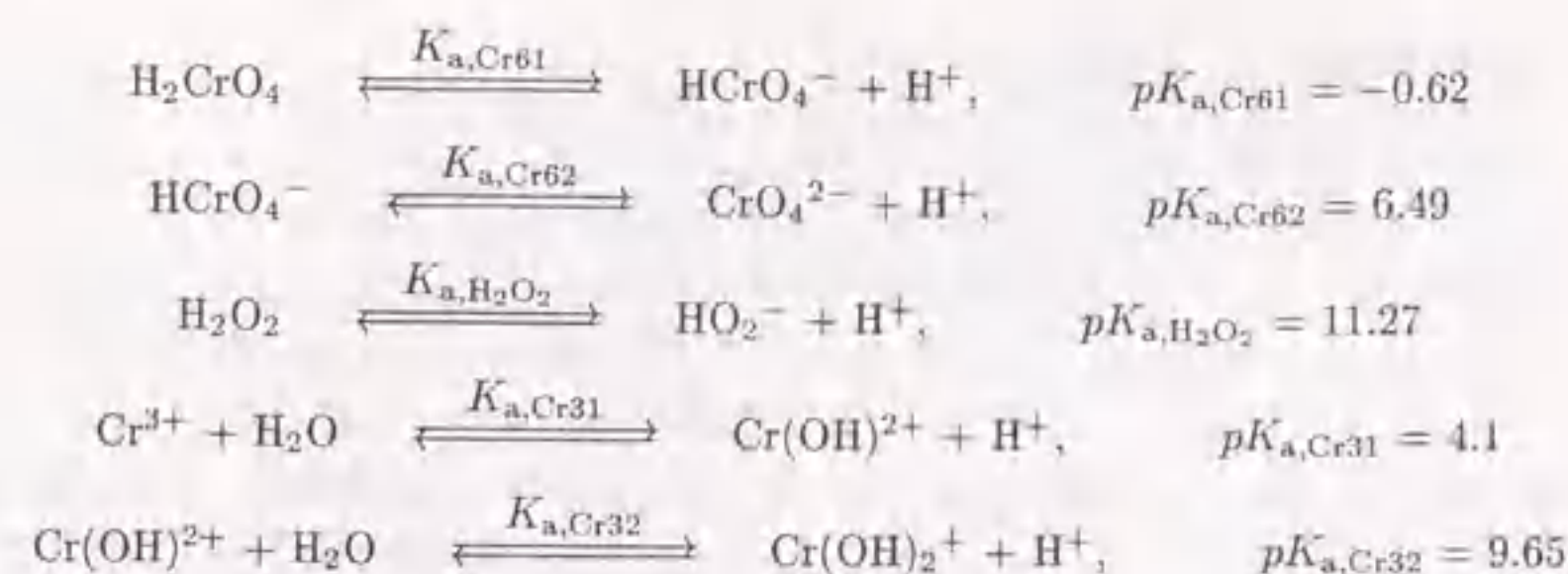
4.1.2 クロム酸イオンの過酸化水素による還元反応

クロム (VI/III) 対に関する酸化還元反応は極めて広範に渡って研究されており、ここでは、クロム (VI) の還元反応の第一段階が、還元剤と HCrO_4^- との間で内圏型錯体の形成過程であることが知られている [283-288]。さらに、クロム酸イオンとチオール還元剤との間の反応で短寿命の中間体が形成されることも報告されている [289-292]。以前に、酸性条件下におけるクロム酸イオンの過酸化水素による還元反応が詳細に研究され、ペルオキシクロム (VI) 中間体の生成、解離、分解に関する平衡および速度が明らかにされている [293]。酸性条件下におけるクロム酸イオンの過酸化水素による還元反応の全反応式は (4.1) 式で表される。

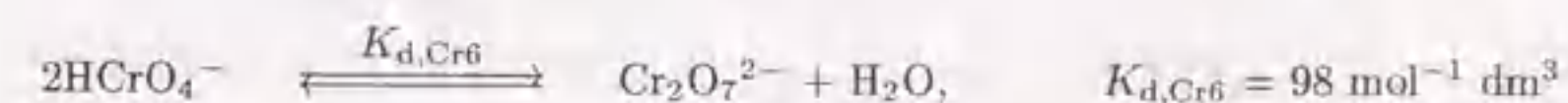


この反応に関与する各化学種のプロトン収支に関する平衡も以下のように知られている [294-297]*1。

*1ここに示した酸解離定数は 25°C における値。

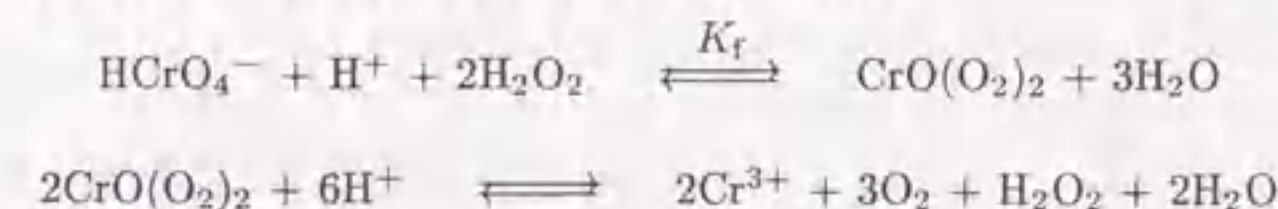


また、クロム酸イオンについては、二クロム酸イオンへの二量平衡も以下のように知られている [298, 299]。



これらの情報を用いることにより、反応の前後での各化学種の溶存状態は完全に予想することができる。したがって、(4.1) 式のクロム酸イオンと過酸化水素との酸化還元反応式は、弱酸性条件下における希薄溶液の場合のものである。

(4.1) 式の反応は、迅速なペルオキシクロム中間体の生成反応と酸素の放出を伴うクロム (VI) 中心の還元反応の二段階で進行し、それぞれは以下の反応式で表される。



ペルオキシクロム中間体の形成過程 K_{f} において、反応に関与するクロム (VI) 化学種は H_2CrO_4 であり、解離しうる 2 つのプロトンとともに反応を進行させる上で必要である。このクロム (VI) 中心に 2 分子の H_2O_2 が配位してペルオキシクロム中間体が形成される。第二段階では、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 中心に配位したペルオキシ基から $\text{Cr}(\text{VI})$ への内圏型電子移動が起こると同時に O_2 が放出され、生成物である Cr^{3+} が生じる。本研究で対象としたペルオキシクロム中間体 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ については、その生成過程で 2 分子の過酸化水素が関与し、ジペルオキシフラグメントを有していることが分かっているものの、その中間体分子全体の幾何構造や Cr 中心とペルオキシ酸素との間の結合距離などの構造パラメーターは不明であった。

近年、第 6 族遷移元素である Cr 、 Mo 、 W の酸素錯体の中で安定な化合物に関する構造化学的データをまとめた総説が発表された [300]。そこでは、オキシジペルオキシクロム (VI) フラグメントに、単座配位子であるピリジン (PY) が配位した $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{py})$ や、二座配位子である 2,2'-ビピリジン (bpy) および 1,10-フェナントロリン (phen) が配位した錯体の構造がまとめられており、これらの錯体が単結晶 X 線構造解析が可能ほど安定であるのに対して、クロム酸イオンと過酸化水素との反応過程に存在するペルオキシクロム中間体が数秒の寿命しか持たないという大きな物性の相違は、非常に興味深い点である。本研究では、時間分解ストップフロー EXAFS 法を用いて、クロム酸イオン水溶液と過酸化水素水溶液を混合したのちに生成する中間体の EXAFS スペクトルを測定し、その Cr 中心周りの構造を解明することを目的とした。

4.2 実験

4.2.1 試薬

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ナカライ)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ナカライ)、30% H_2O_2 水溶液 (三徳化学) は、特級試薬を二次蒸留水に溶かして使用した。試料溶液中の H_2O_2 濃度は、一次標準試薬 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (和光) を用いて標定した KMnO_4 水溶液で滴定して決定した。

4.2.2 時間分解 EXAFS 測定

ペルオキシクロム中間体の EXAFS スペクトルを測定するため、後述するようにして決定した条件の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と H_2O_2 水溶液を用いて、実験室規模の角度走査型ストップフロー EXAFS 装置で時間分解測定を行った。Cr の K 吸収端 (約 6 keV 付近) での EXAFS スペクトルを精度良く測定するため、Ge(111) 面 ($2d = 6.533 \text{ \AA}$) を用いたヨハンソン型の湾曲型分光結晶を用い、また、X 線発生装置の Mo 対陰極上に付着している不純物である W の特性 X 線の影響を低減させるために、10 kV の印可電圧と 200 mA の管電流で X 線発生装置を運転した。このため、分光結晶上での高次反射光の混入は無視できるが、検出回路内でパルス高解析は実行した。Cr の K 吸収端での EXAFS 測定においては、試料溶液の溶媒である水による X 線の吸収が無視できない割合で含まれるために、透過 X 線強度を測定する上で重大な問題となる。したがって、光路長が 0.3 mm の観測セルを用いて測定を行った。また、試料溶液の温度は、温度制御したエタノールをストップフロー装置内に循環することにより、 $3.5 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ に制御した。角度走査型の光学系を有する EXAFS 装置を用いた測定であるため、約 250 点の X 線エネルギーにおいてストップフロー装置による繰り返し混合が必要であり、その都度、ピストンシリンダ内に試料溶液を吸入してから約 2 分間静置し、試料溶液が目的温度になるのを待って時間分解測定を行った。

4.2.3 EXAFS スペクトルの解析

EXAFS スペクトルの解析法の概要は 3.2 節に記述した通りであるが、ペルオキシクロム中間体の構造を決定する際に用いた手法を以下に簡単に記述する。 $\mu_b(E)$ および $\mu'_0(E)$ は、それぞれ、Victoreen 関数 ((3.26) 式) および cubic spline 関数を、吸収端前および吸収端以降の吸収データにフィットさせることによって見積もった。EXAFS 振動関数 $\chi_{\text{obs}}(k)$ は、(3.27) 式による規格化と (3.28) 式によるエネルギーの波数変換によって求めた。このとき、K 殻電子の吸収端エネルギー E_0 は、吸収端領域での X 線吸光度ジャンプの変曲点を一時的に選択した。この $k^3\chi_{\text{obs}}(k)$ をフーリエフィルタリングして $k^3\chi_{\text{fit}}(k)$ 関数を求め、(3.23) 式による理論パラメーターと経験パラメーターの両方を用いる混合法を用いたカーブフィッティングによって Cr 中心周りの構造パラメーターを決定した。ペルオキシクロム中間体の標準試料としては、後述するように、中間体中の Cr 核が +6 価であることから、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の水溶液を用いた。また、理論パラメーターには、光電子波を球面波で取り扱った McKale らの値 [264] を用いた。以上の解析は、解析プログラム REX(理学電機) を用いて行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 ペルオキシクロム中間体の測定条件

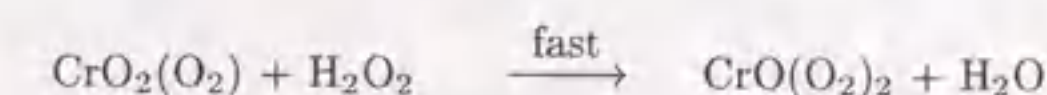
反応中間体の EXAFS スペクトルを時間分解測定から得るためには、測定に適した濃度条件を実際に EXAFS 測定を行う条件下で最適化する必要がある。系内に含まれる対象 X 線吸収元素の全てが反応中間体であるような時間帯を見出すことが可能であれば、反応中間体の EXAFS スペクトルを最も精度良く求めることができる。そのため、種々の反応条件下での X 線吸光度の時間変化やそのときの X 線吸光度の変化量を調べておく必要がある。

まず、以前の研究によって明らかにされている [293]、弱酸性希薄水溶液中におけるクロム酸イオンと過酸化水素との反応機構と活性化および平衡の熱力学的パラメーターをまとめる。ペルオキシクロム中間体の生成平衡 $K_f (= [\text{CrO}(\text{O}_2)_2][\text{HCrO}_4^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-1}[\text{H}_2\text{O}_2]^{-2})$ は、 H_2CrO_4 に 1 つ目の H_2O_2 が配位する過程 k_1 が律速であり、過酸化水素がクロム酸イオンに比べて大過剰の条件下においては、引き続き 2 個目の H_2O_2 の配位は速い。

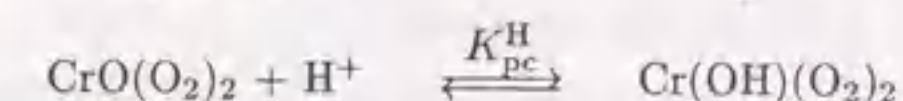
表 4.1. ペルオキシクロム中間体の生成、解離、分解に関する熱力学的および速度論的パラメーター^a

パラメーター	値
ペルオキシクロム中間体の生成	
$\log(K_f/M^{-3}) (25.0 \text{ }^\circ\text{C})$	8.10
ΔH_f^{ob}	-58 kJ mol^{-1}
ΔS_f^{oc}	$-55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$k_1 (25.0 \text{ }^\circ\text{C})$	$9.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\Delta^\ddagger H_1^{od}$	17 kJ mol^{-1}
$\Delta^\ddagger S_1^{oe}$	$-93 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ペルオキシクロム中間体上のプロトン収支	
$-\log(K_{pc}^H/M^{-1}) (25.0 \text{ }^\circ\text{C})$	0.82
ΔH_{pc}^{Hob}	27 kJ mol^{-1}
ΔS_{pc}^{Hoc}	$76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ペルオキシクロム中間体の分解	
$k_2 (25.0 \text{ }^\circ\text{C})$	$0.25 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\Delta^\ddagger H_2^{od}$	81 kJ mol^{-1}
$\Delta^\ddagger S_2^{oe}$	$17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$k_3 (25.0 \text{ }^\circ\text{C})$	$1.8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\Delta^\ddagger H_3^{od}$	73 kJ mol^{-1}
$\Delta^\ddagger S_3^{oe}$	$6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

^aM $\equiv \text{mol dm}^{-3}$ 。^b平衡のエンタルピー変化。^c平衡のエントロピー変化。^d活性化エンタルピー。^e活性化エントロピー。



k_1 の過程についての活性化パラメーター、および、 K_f に関する熱力学的パラメーターを表 4.1 に示す。 K_f で生成するペルオキシクロム中間体については、次式のプロトン収支平衡 (K_{pc}^H) も観測されており、その熱力学的パラメーターは表 4.1 に示した。



また、ペルオキシクロム中間体内での電子移動反応による Cr^{3+} の生成過程は、(4.2) 式の数式で表される。

$$-\frac{d[\text{CrO}_5]}{dt} = \frac{k_2 + k_3 K_{pc}^H [\text{H}^+]}{1 + K_{pc}^H [\text{H}^+]} [\text{H}^+] [\text{CrO}_5] \quad (4.2)$$

ここで、 $[\text{CrO}_5] = [\text{CrO}(\text{O}_2)_2] + [\text{Cr}(\text{OH})(\text{O}_2)_2]$ である。ペルオキシクロム中間体中の分子内電子移動反応の詳細な反応機構は明らかではないが、(4.2) 式に含まれる $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ と H^+ との反応の二次速度定数 (k_2) と、 $\text{Cr}(\text{OH})(\text{O}_2)_2$ と H^+ との反応の二次速度定数 (k_3) が種々の温度で測定されており、その活性化パラメーターの値は表 4.1 に含めてある。これらのパラメーターを用いることにより、実際の実験条件下における反応系の組成の時間変化を予測することが可能である。

まず、反応物である Cr(VI) 化学種について、 $K_{a, \text{Cr61}}$ 、 $K_{a, \text{Cr62}}$ 、および、 $K_{d, \text{Cr6}}$ を考慮したときの、総濃度 0.5 mol dm^{-3} での Cr(VI) 水溶液組成の pH 変化を図 4.1 に示す。pH が 1~5 の領域では、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が全 Cr(VI) 濃度の 95% を占めていることが分かり、EXAFS 測定を行う条件下での反応前の化学種は大部分が $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ である。また、もう一方の反応種である H_2O_2 についても $K_{a, \text{H}_2\text{O}_2}$ のプロトン解離平

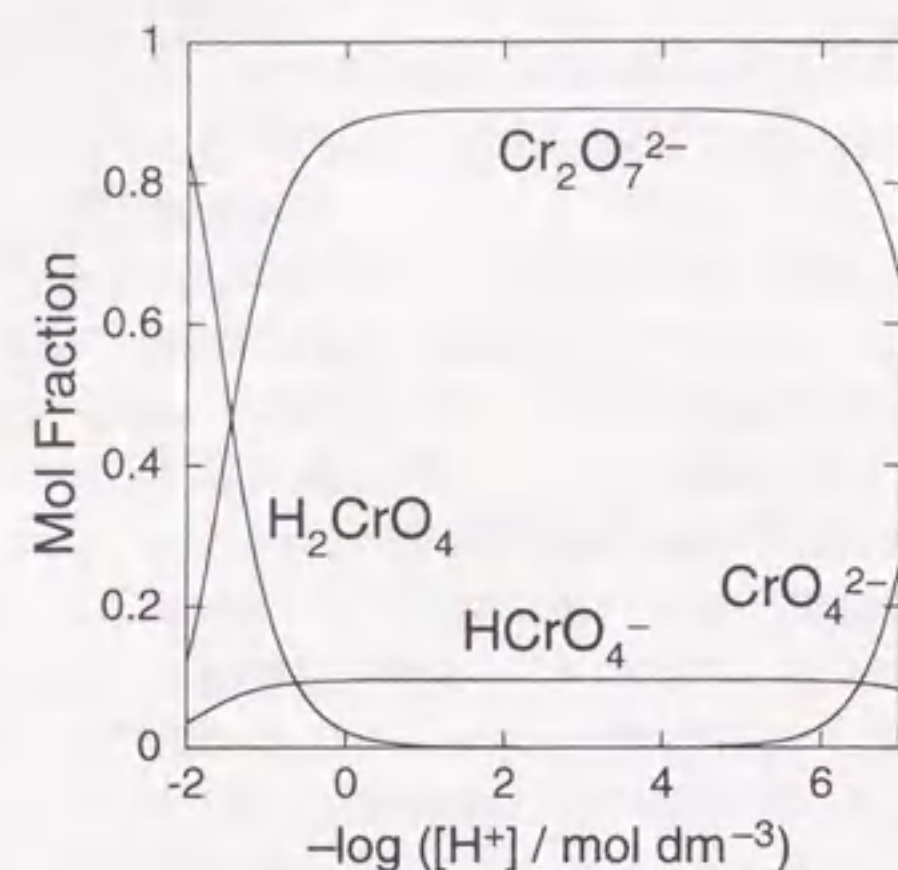


図 4.1. Cr(VI) 水溶液の化学種組成の pH 依存性
Cr(VI) 化学種の総濃度は 0.5 mol dm^{-3} 。

衡があるが、弱酸性条件下においては、大部分が H_2O_2 として存在していることは明らかである。このような状況において、仮に、 H_2O_2 濃度が 4.4 mol dm^{-3} 、pH 5 であれば、ペルオキシクロム中間体濃度のクロム酸イオン濃度に対する比は約 4000 であり、ほぼ定量的に反応中間体が生成することが分かる。さらに、 H_2O_2 が過剰の条件下でペルオキシクロム中間体が生成する反応の条件速度定数 k_f は、

$$k_f = \frac{k_1[\text{H}^+]K_{a,\text{Cr61}}^{-1}[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + [\text{H}^+]K_{a,\text{Cr61}}^{-1}}$$

で与えられるため、先の条件下における k_f は 0.66 s^{-1} となる。この場合、反応が完結するのに要する時間は約 1 s である。次に、ペルオキシクロム中間体の分解反応については、その速度式が (4.2) 式で与えられるので、上の条件下における分解反応の速度定数は $2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (半減期 $2.8 \times 10^4 \text{ s}$) である。これは、時間分解ストップフロー EXAFS 装置を用いて反応中間体を測定するのに十分な寿命である。

4.3.2 反応に伴う X 線吸光度の時間変化

ペルオキシクロム中間体の生成および分解過程を実際に確認するため、 $0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液と、 3.99 、 4.99 、 6.00 mol dm^{-3} の H_2O_2 水溶液とを $3.5 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1:1 混合したときの、 5.998 keV における X 線吸光度の時間変化を角度走査型ストップフロー EXAFS 装置を用いて 100 ms の時間間隔で 15 s 間ずつ測定した。得られた X 線吸光度の時間変化を図 4.2 に示す。いずれの試料の測定においても混合してから約 10 s 後から X 線吸光度の急激な減少が観測される。この減少は (4.1) 式から予測される気体状酸素の生成に対応しており、実際に肉眼でも観測することができる上、数十回に及ぶ繰り返し測定において再現性良く同じ時間帯に観測された。気体状酸素がストップフロー装置の観測セル内で生成すると、見かけ上光路長が短くなったことになり、X 線吸光度の値は減少することが予想される。以前の反応機構に関する研究では気体状酸素の発生による吸光度への影響は見られなかったが、本研究で用いた $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ および H_2O_2 の濃度は以前の研究に比べて数桁高いために、以前の研究での条件下では完全に溶解していた酸素が、本研究の条件下では気体で放出されることは妥当である。前述し

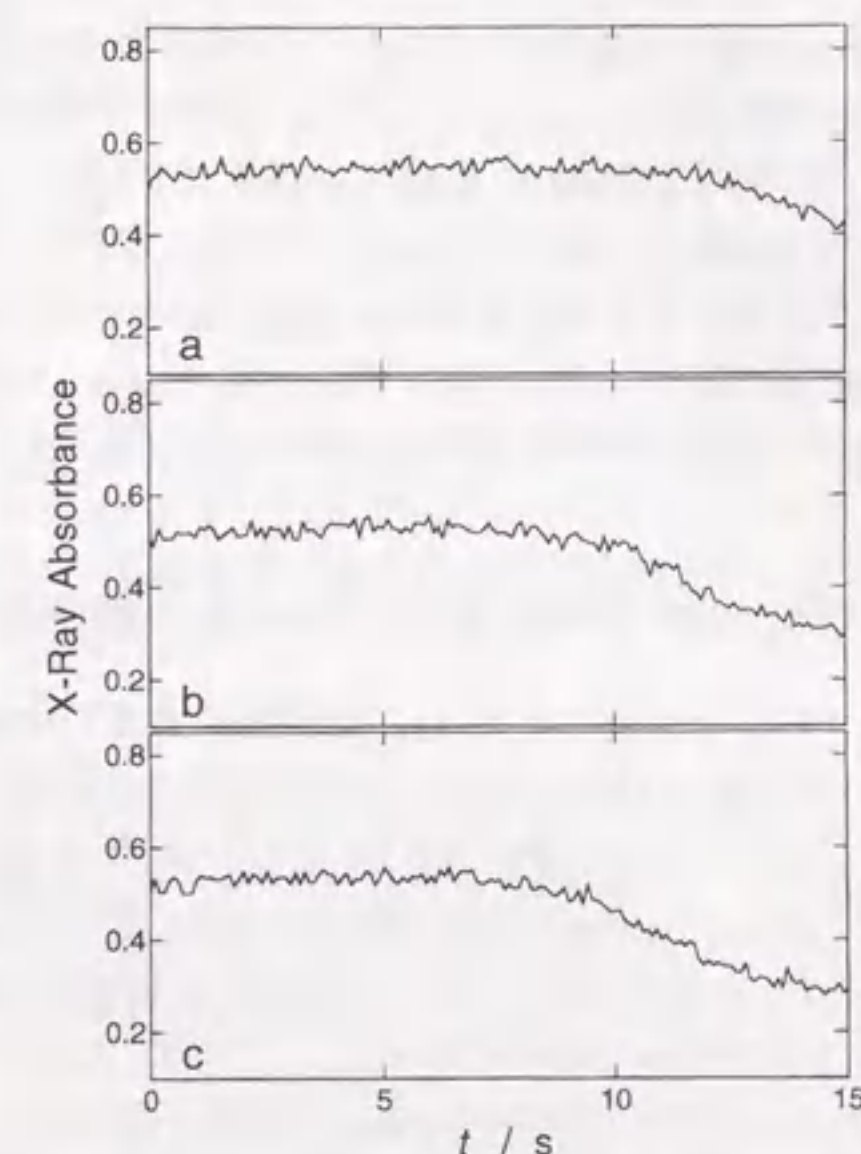


図 4.2. X 線吸光度の時間変化

$0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液と 3.99 (a)、 4.99 (b)、 6.00 (c) mol dm^{-3} の各 H_2O_2 水溶液を混合した後の 5.998 keV における X 線吸光度の時間変化。

た速度論的および熱力学的パラメーターからの反応の様子予測によると、反応中間体は約 100 s ほど存在していると考えられる。しかしながら、測定温度である 3.5 °C における水への酸素の溶解度が高々 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度であることを考慮すると、反応中間体の数%が生成物に変化する約 10 s の時間帯においてさえも、生成する酸素量は水への飽和溶解度を上回るようになる。したがって、図 4.2 で観測された X 線吸光度の時間変化の様子は、以前に求められている表 4.1 にまとめたパラメーターからの予測と一致している。しかしながら、気体状酸素が観測セル内で生成し、部分的に光路長が異なるような状況が生じた場合、そのときのデータを解析に用いることはできない。したがって、 $0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液を用いる実験において解析に用いることができるデータは、混合による反応開始後 10 s までとなる。

一方、後述するように、測定を行った 5.998 keV における X 線吸光度の値は、反応物である $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ とペルオキソ中間体との間で異なっているはずであり、また、表 4.1 にまとめたパラメーターからの予測では、中間体生成の完了には約 1 s を要するため、ペルオキソ中間体の生成に対応する X 線吸光度変化がより短い時間帯に観測されると予想される。しかしながら、本研究で用いた角度走査型ストップフロー EXAFS 装置の最小サンプリング時間間隔は、X 線発生装置で得られる X 線の強度を考慮して 100 ms に設定したため、はじめの 100 ms 間に大部分の Cr 核が中間体に変化してしまうと考え、図 4.2 にペルオキソクロム中間体の生成に対応する吸光度変化が観測されないのも妥当である。したがって、ストップフロー装置での試料溶液の混合による反応の開始から 100 ms の遅延時間を経たのち、10 s までの間のデータをペルオキソクロム中間体の構造解析に用いることとした。

4.3.3 EXAFS 測定条件下におけるペルオキソクロム中間体生成の確認

$0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液と反応させる H_2O_2 水溶液の濃度を最適化するために、 $0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液を様々な濃度の H_2O_2 水溶液と 1:1 混合したのちの 5.998 keV における X 線吸光度の時間変化を $3.5 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。図 4.3 には、反応の開始後 100 ms から 10 s までの間一定であった X 線吸光度の値の平均値から、 H_2O_2 初濃度が 0 のときの値を差し引いた相対値を、用いた H_2O_2 水溶液の初濃度に対してプロットした図を示す。 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液と H_2O_2 水溶液の 1:1 混合により、反応開始時の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 濃度は $0.250 \text{ mol dm}^{-3}$ となる。このとき、(4.1) 式の化学量論から予測されるように、系内の全ての Cr 核をペルオキソクロム中間体に定量的に変化させるためには、 H_2CrO_4 に対して二等量の H_2O_2 が必要であり、最低でも 1.0 mol dm^{-3} の濃度が必要となる。実際、図 4.3 に見られるように、 1.5 mol dm^{-3} 以上の H_2O_2 濃度のときの相対 X 線吸光度の値は H_2O_2 初濃度によらず一定となっている。これは、 $0.250 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と 1.5 mol dm^{-3} 以上の H_2O_2 とを反応させることにより、系内の全ての Cr 核が目的のペルオキソクロム中間体に変化することを示す重要な知見である。

ここまでの結果は、以前に行われた弱酸性希薄水溶液中における研究で得られた結果から予測されるものとはほぼ一致しているが、前回の研究の実験条件下におけるクロム酸イオンの存在状態がほぼ HCrO_4^- であるのに対し、本研究での実験条件下においては、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が主要化学種である点は大きく異なっている。ペルオキソクロム中間体の生成が以前の研究結果と同様に単核の H_2CrO_4 を経由して進行すると考えると、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ から反応が進行する場合には単量化過程を経る必要がある。Pladziejewicz and Espenson は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の単量化反応の速度を報告しており [301]、そこで決定された速度定数から計算した本研究の実験条件下での単量化の一次の条件速度定数は 3 s^{-1} である。この値は、本実験の条件下で単量化過程を前平衡として計算されるペルオキソクロム中間体生成の条件速度定数値 15 s^{-1} よりも十分に大きく、単量化過程を前平衡として経由したとしても、ペルオキソクロム中間体生成に関して予想される速度や平衡定数は実際の実験結果と何ら矛盾していない。一方、別の反応経路として、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と H_2O_2 が直接反応して中間体を生成する経路が考えられる。この場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の一方の Cr(VI) 中心に進入配位子が攻撃すると、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ のオキソ架橋が外れて単核錯体が生成することが知られている [289-292]。この経路で進行した場合のペルオキソクロム中間体の生成速度は実測されていないため、本研究の実験条件下における中間体生成の条件速度定数を計算することはできないが、図 4.3 に示したプロットは、目

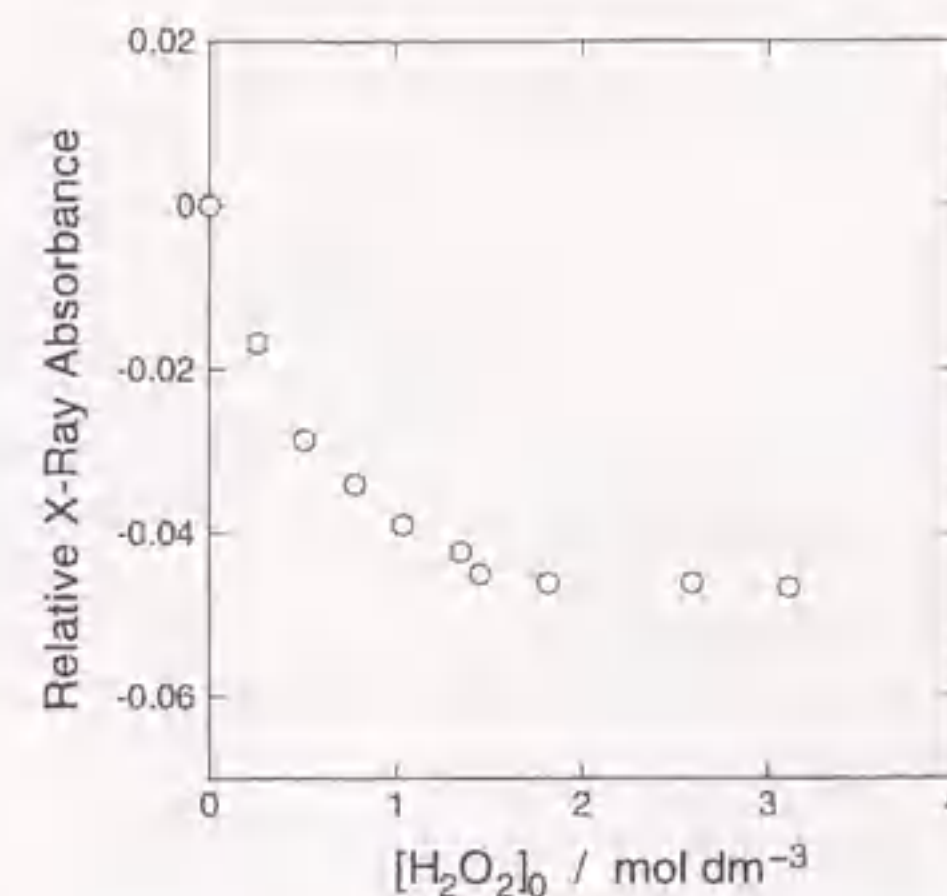


図 4.3. 相対 X 線吸光度値の H_2O_2 初濃度に対する依存性

$0.250 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と各初濃度の H_2O_2 の反応における、100 ms から 10 s の間一定であった 5.998 keV での X 線吸光度の値の H_2O_2 初濃度が 0 のときの値に対する相対値をプロットした。

的とするペルオキソクロム中間体が定量的に生成していることを示していることから、考えられる二通りの反応経路のいずれを経由したとしても、 $0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液と 3.0 mol dm^{-3} 以上の H_2O_2 水溶液を 1:1 混合したのち 0.1 s から 10 s までの間に、以前に行われた研究で観測されたものと同一のペルオキソクロム中間体が定量的に生成していると考えられる。

4.3.4 ペルオキソクロム中間体の XANES スペクトル

X 線吸収スペクトルの吸収端近傍に見られるスペクトル構造 (XANES スペクトル) は、吸収元素の電子状態や価数、周囲の散乱原子の幾何配置などに敏感であることから、ペルオキソクロム中間体の XANES スペクトルを $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ や Cr^{3+} と比較することにより、中間体中の Cr 中心の価数を評価することができると考えられる。そこで、 $0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液 (pH 3.42) と 3.80 mol dm^{-3} の H_2O_2 水溶液 (pH = 5.09) を 1:1 混合したのち 0.1 s から 10 s までの 9.9 s 間の X 線吸光度を、 $3.5 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ で吸収端近傍の X 線エネルギー領域に関して測定した。このときのストップフロー装置による混合操作は、各 X 線エネルギーにおいてそれぞれ 10 回ずつ繰り返し、合計 99 s 間の X 線強度の値を積算した。得られたペルオキソクロム中間体の XANES スペクトルを、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ および Cr^{3+} のスペクトルと比較して図 4.4 に示す。

高酸化状態の Cr 中心を有する化学種の XANES スペクトルには、 $1s \rightarrow 3d$ の電子遷移に対応する吸収端前の吸収ピークが見られる。図 4.4 に示した $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ のスペクトルにおいても、5.981 keV に対応する吸収端前のピークが観測されている^{*2}。このピークは、単核のクロム酸イオンにおいても同様に観測される。一方、 Cr^{3+} の場合には、対応するピークは観測されず、八面体の溶媒構造をとる第一遷移金属

*2 本研究で用いた Ge(111) 面を分光結晶とする実験室規模の時間分解ストップフロー EXAFS 装置では、Cr の K 吸収端領域のエネルギー分解能が約 10 eV ほどと極めて低い。十分なエネルギー分解能があれば吸収端のジャンプと同程度の吸光度を持つシャープなプレピークが観測されるはずであるが、図 4.4 で観測されたブロードなピークは、装置のエネルギー分解能が低いためである。

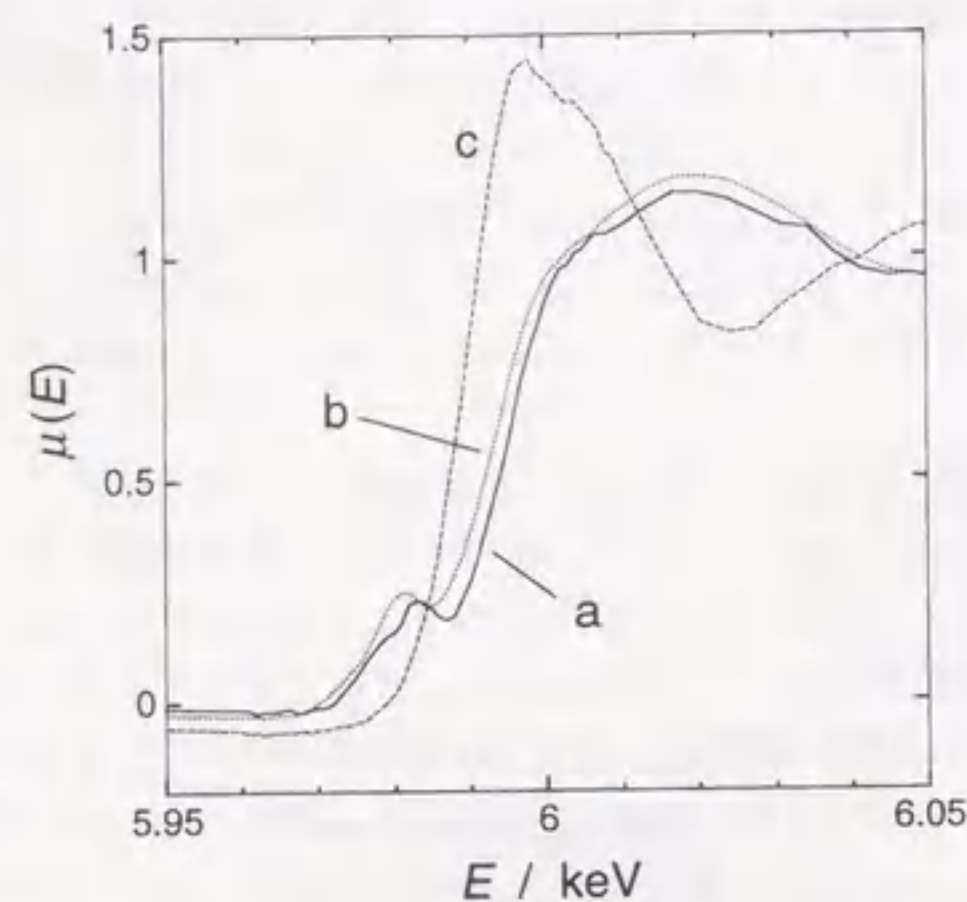


図 4.4. ペルオキシクロム中間体の XANES スペクトル
(a) ペルオキシクロム中間体、(b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、(c) Cr^{3+} 。

イオンのスペクトルと同様なホライトライン^{*3}が観測されている。ペルオキシクロム中間体の XANES スペクトルには、 Cr(VI) 中心を有するクロム酸イオンの場合と同様に、5.982 keV にピークが観測されている。また、吸収端付近のスペクトル構造も、クロム酸イオンで見られているものと類似している。これらのことから、ペルオキシクロム中間体中の Cr 中心の価数は +6 であると考えられる。

4.3.5 ペルオキシクロム中間体の時間分解 EXAFS 測定

ペルオキシクロム中間体中の Cr 中心周りの構造パラメーターを決定するために、 $0.501 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液 (pH 3.42) と 3.80 mol dm^{-3} の H_2O_2 水溶液 (pH = 5.09) を 1:1 混合したのち、0.1 s から 10 s までの 9.9 s 間の X 線吸光度を $3.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で時間分解測定した。このときのストップフロー装置による混合操作は、各 X 線エネルギーにおいてそれぞれ 10 回ずつ繰り返し、合計 99 s 間の X 線強度の値を積算した。反応が完了したときの混合溶液の pH は 3.80 であった。得られた EXAFS スペクトル、 k の重みをつけた $\chi(k)$ 曲線、フーリエ変換して求めた $|G(R)|$ を図 4.5 に示す。図 4.5(c) の主ピーク部分をフーリエフィルタリングし、ペルオキシクロム中間体中の Cr(VI) 中心周りの構造パラメーターをカーブフィッティングによって決定した。図 4.6 に、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、ペルオキシクロム中間体、 Cr^{3+} のフーリエフィルタリングによって求めた $k\chi_{\text{fit}}(k)$ 曲線を示す。XANES スペクトルは、同じ Cr(VI) 中心を有することから $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ とペルオキシクロム中間体とで良く似ていたが、図 4.6 から明らかな通り、EXAFS スペクトルにはこの両者の間で明らかな相違が見られる。カーブフィッティングによって決定した構造パラメーターの値を表 4.2 に示す。

ペルオキシクロム中間体の構造パラメーターの決定に当たっては、 Cr(VI) 中心の周囲に複数種の酸素原子が存在することが予想され、多殻モデルでの解析が必要なのは必至であったため、ペルオキシクロム中間体の生成平衡などから既に明らかな構造パラメーターは以下のように固定して解析を行った。

^{*3}吸収端付近に見られる強い吸収ピークのこと。このピークも、装置のエネルギー分解能が十分に高ければ、吸収端より高エネルギー側のベースの吸光度の約 2 倍の吸光度に達するシャープなピークであるが、本研究で用いた装置では、エネルギー分解能が低いために、幾分ブロードになっている。

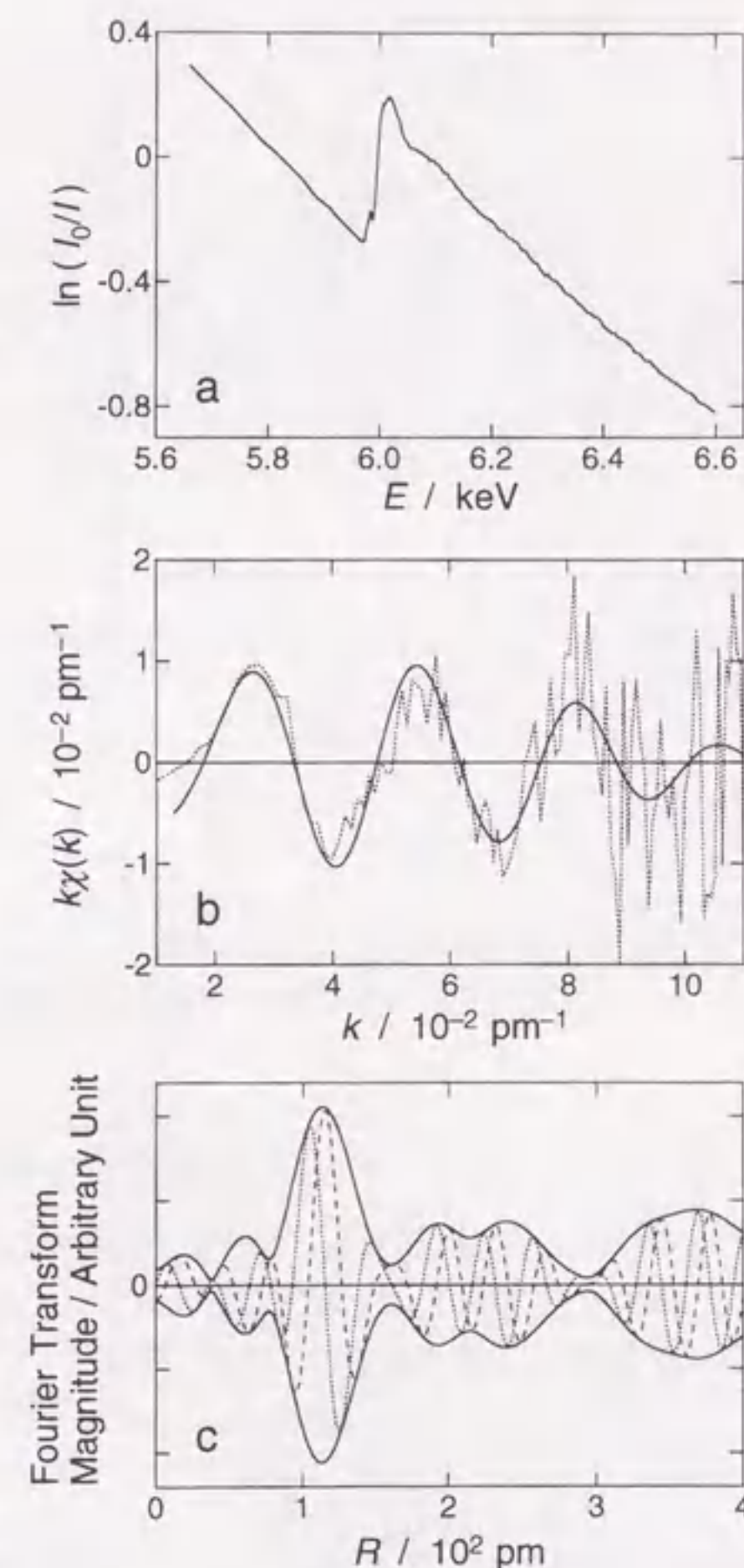


図 4.5. ペルオキシクロム中間体の EXAFS スペクトル測定の結果
(a) 実測した EXAFS スペクトル、(b) k の重みをつけた $\chi(k)$ 曲線、(c) $|G(R)|$ 。(b) において、点線は実測の $k\chi(k)$ 曲線、実線はカーブフィッティングによって決定した構造パラメーターを用いて描いた計算曲線である。(c) には、 $|G(R)|$ (実線) に加えて、フーリエ変換の実数部 (点線) と虚数部 (破線) も描いてある。

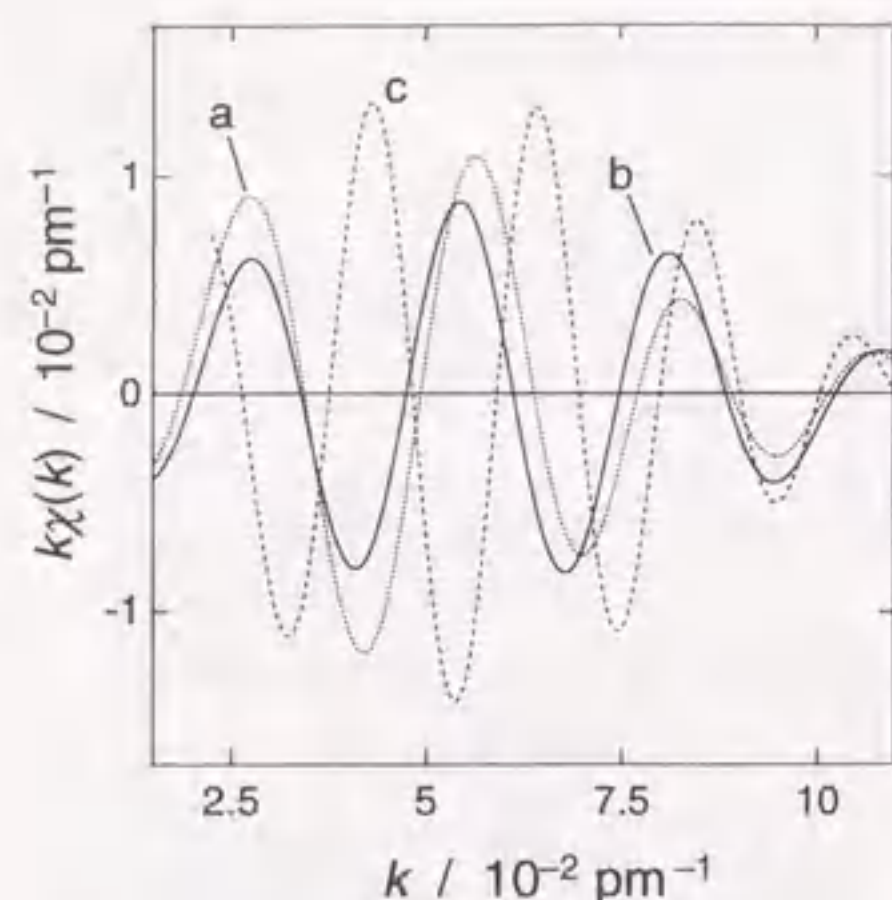


図 4.6. k の重みをつけた $\chi_{\text{fit}}(k)$ 曲線
(a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (点線)、(b) ペルオキシクロム中間体 (実線)、(c) Cr^{3+} (破線)。

溶質	相互作用	N	R / pm	σ / pm
ペルオキシクロム中間体 ^a	Cr-O(peroxo)	4 ^b	168±1	3.4±0.2
	Cr-O(oxo)	1 ^b	157 ^b	3.5 ^b
	Cr-O(water)	1.3±0.2	193±1	4.0 ^b
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ^c	Cr-O(terminal)	3 ^b	163±1	3.5±0.2
	Cr-O(bridge)	1 ^b	174±3	6.2±0.5
Cr^{3+} ^d	Cr-O(water)	6 ^b	198±1	4.0±0.2

^a $E_0 = 5.9996 \text{ keV}$, $\lambda = 314 \text{ pm}$ 。 ^b固定値。 ^c $E_0 = 5.9994 \text{ keV}$, $\lambda = 314 \text{ pm}$ 。 ^d $E_0 = 5.9922 \text{ keV}$, $\lambda = 480 \text{ pm}$ 。

まず、ペルオキシクロム中間体の生成平衡の化学量論から、Cr(VI) 核に対して二等量の H_2O_2 が関与することが分かっているため、2 個のペルオキシ基に対応する $N = 4$ の O 原子との相互作用を固定した。ただし、この Cr-O(peroxo) 相互作用の R と σ の値は未知であるので、それらはカーブフィッティングにおいて最適化した。次に、ペルオキシクロム中間体中の Cr 核が +6 価であることから、2 個のペルオキシ基に加えて、1 個のオキシ基に対応する $N = 1$ の O 原子との相互作用を固定した。この Cr-O(oxo) 相互作用に関しては、後述する理由により、その R の値を 157 pm に固定し、さらに、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ で決定した Cr-O(terminal) 相互作用の σ の値 (3.5 pm) をペルオキシクロム中間体の Cr-O(oxo) 相互作用の σ として用いた。以上が、ペルオキシクロム中間体に関して既に明らかな知見であるが、Cr-O(peroxo) と Cr-O(oxo) の 2 種類の相互作用のみでは実測の $\chi_{\text{fit}}(k)$ 曲線を十分に再現することができなかつたため、これらに加えて、 N と R を未知数とする Cr-O 相互作用を仮定した。この Cr-O 相互作用に対応する配位子として考えられるのは、本研究の条件下においては水しかないため、この Cr-O 相互作用の σ には、 Cr^{3+} に関して決定した値 (4.0 pm) を固定した^{*4}。以上の合計 3 種類の Cr-O 相互作用を持つ三殻モデルでのカーブフィッティングを行った結果が表 4.2 に示してある値であり、このときの最終 R 因子は 6.3% であった。

表 4.2 に示した三殻モデルでの解析以外に、他に可能性のある構造モデルでの解析も試みた。一つは、1 個のオキシ基の代わりに 2 個の水分子が Cr(VI) 中心に配位した $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ の組成式で表される三殻モデルであり、ここでは、Cr-O(peroxo) の R と σ 、Cr-O(hydroxo) の R 、Cr-O(water) の N と R を最適化した。最終 R 因子は 10.9% までしか下がらなかった。次に、2 つのペルオキシ基が Cr(VI) 中心に単座配位子として配位した $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_x$ の三殻モデルでの解析を行った。この場合、Cr-O(peroxo) の R と σ 、および、Cr-O(water) の N と R の最適化を行ったが、最終 R 因子は 18.6% と極めて悪かった。以上の結果から、ペルオキシクロム中間体中の Cr(VI) 中心には、2 個のペルオキシ基が二座配位子として配位し、さらに、1 個のオキシ基が配位している表 4.2 の三殻モデルが最も実測データを再現すると考えられる。

4.3.6 安定類似錯体との構造の比較

表 4.2 に示したペルオキシクロム中間体の EXAFS スペクトルの解析結果によると、中間体中の Cr(VI) 中心には、157 (fix) pm の距離で 1 個のオキシ酸素があり、168 ± 1 pm の距離で 2 個のペルオキシ基に由来する 4 個のペルオキシ酸素が存在するのに加えて、水の配位に由来すると考えられる Cr-O 相互作用が 193 ± 1 pm の距離で 1.3 ± 0.2 個存在している。したがって、ペルオキシクロム中間体の化学式は $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ と書くことができ、Cr(VI) 核の周囲は 6 配位であると結論される。同様の化学式を有する安定錯体 $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{py})]$ の単結晶構造解析の結果 [302] によると、6 個の配位原子は、オキシ酸素を頂点とする擬五角錐配置をとっている。したがって、ペルオキシクロム中間体についても同様な擬五角錐構造をとると考えられる (図 4.7)。

$\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ フラグメントを有する安定なオキシジペルオキシクロム (VI) 錯体の結晶構造解析の結果を、PY、bpy、phen が配位した錯体について図 4.8 に示す [302-304]。これらの錯体の結晶構造には幾つかの興味深い特徴が見られる。Cr-O(oxo) 二重結合の距離はいずれの結晶でも 157 pm であり、 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ フラグメントに配位している配位子の電子供与性が異なり、さらに、6 配位擬五角錐と 7 配位擬五角両錐の幾何構造の違いがあっても変化しないことが分かる。本研究での解析に用いたペルオキシクロム中間体の構造モデルにおいて、Cr-O(oxo) 相互作用の R を 157 pm に固定した仮定は、この 3 種類の結晶構造での共通性から考えて妥当であると考えられる。また、二座配位する bpy や phen が配位した錯体に関して、オキシ基のトランス位にある Cr-N 結合は、その強い電子供与性によってもう一方の Cr-N 結合よりもかなり長くなっている。同様の効果は、単座配位子である PY 錯体の場合にも見られており、この場合は、オキシ基のトランス位に PY は配位していない。ペルオキシクロム中間体においても、 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$

*4 本来ならば、この σ には Cr(VI) 中心に配位した水での値を用いるのが適当であるが、標準試料として構造が既知の水を配位した Cr(VI) 化合物が存在しないので、 Cr^{3+} 水溶液で得られた値を用いた。

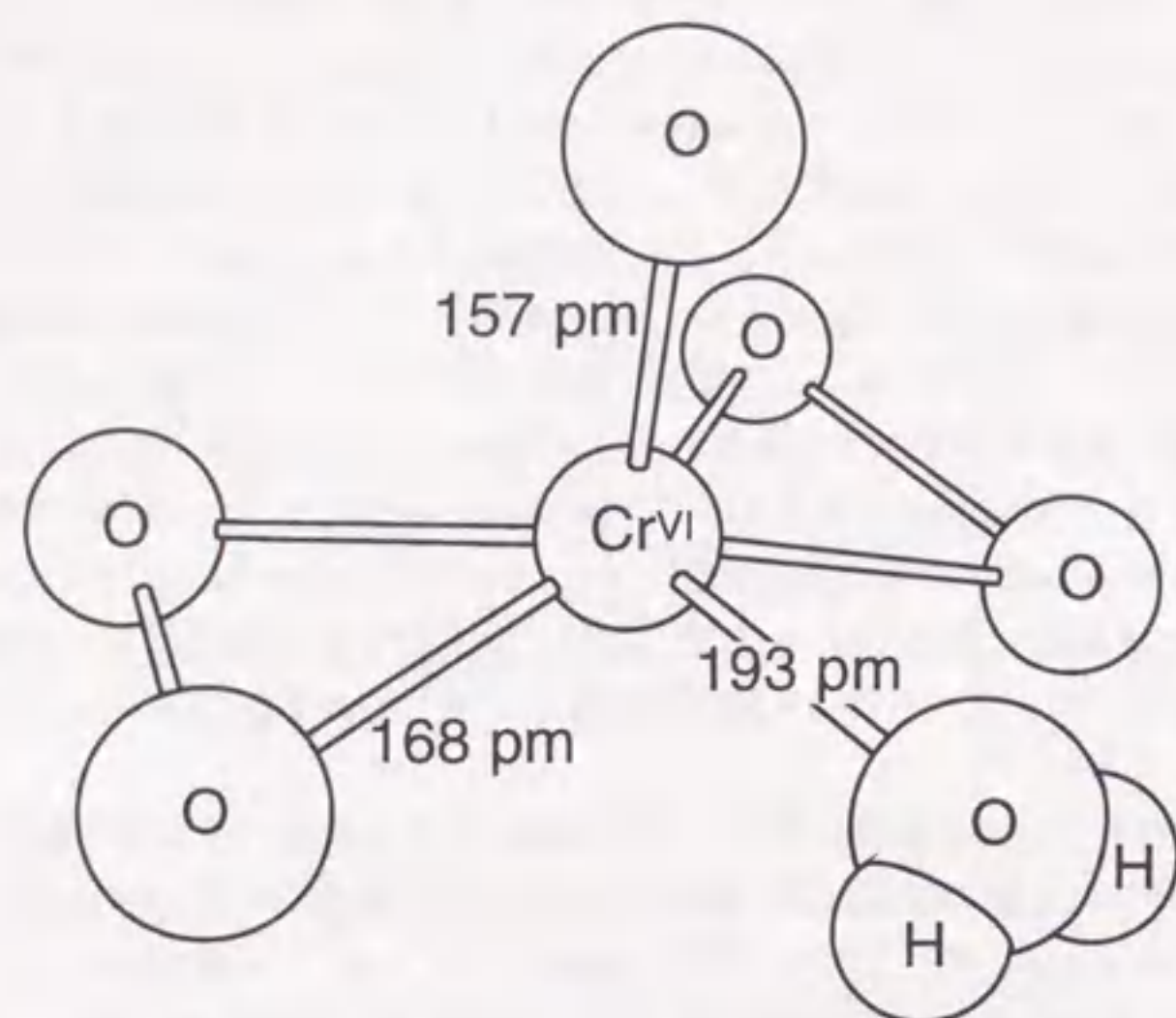
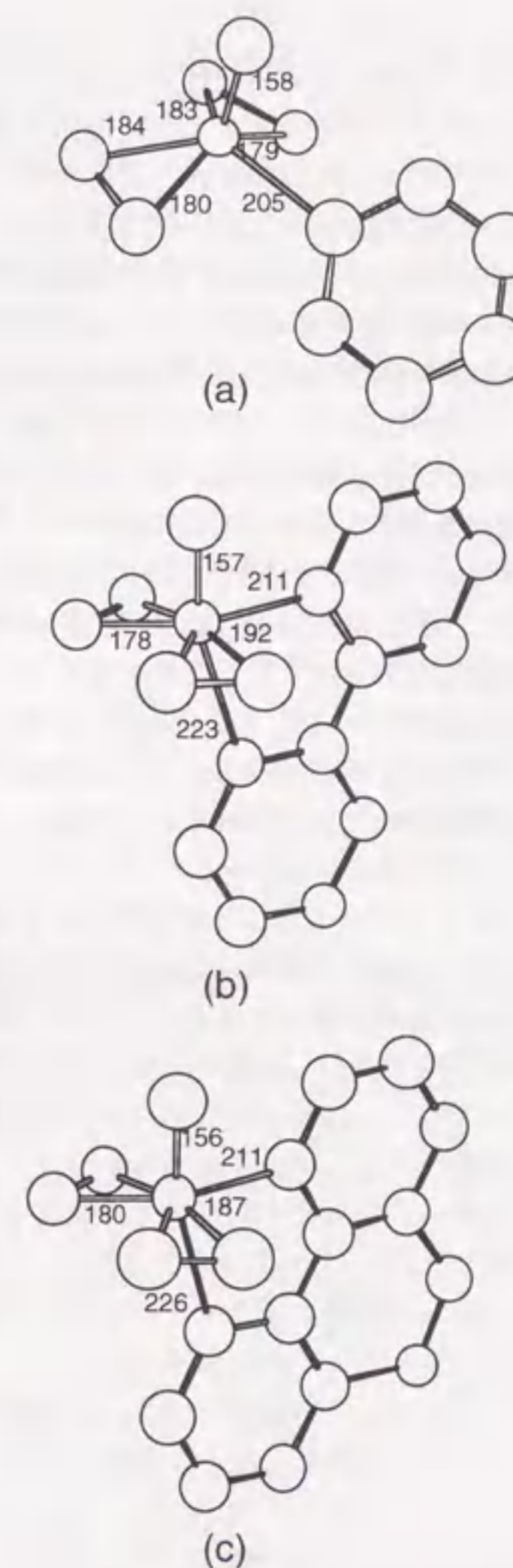


図 4.7. ペルオキシクロム中間体の構造

フラグメントに配位している水分子との Cr-O(water) 相互作用の N は約 1 であり、水が単座配位子であることから、PY 錯体と同様な 6 配位構造をとると考えられる。bpy や phen が配位した錯体に関しては、これらが二座配位子であるために、一方の N 原子がオキシ基のトランス位に配位し、7 配位擬五角両錐構造をとると解釈できる。また、bpy や phen 錯体では、2 個のペルオキシ基に由来する 4 つの O 原子と bpy あるいは phen の一方の N 原子によって形成される五角形の面内に Cr 原子がほぼ含まれるのに対し、PY 錯体では、立体的な混雑を緩和するために、この五角形面から Cr 原子が浮き上がった配置をとっている。したがって、bpy や phen の錯体では 4 つの Cr-O(peroxo) 結合が全て等価ではなく、トランス位にペルオキシ酸素を有する長い Cr-O(peroxo) 結合 (約 190 pm) が 2 個と、トランス位に配位原子が存在しない短い Cr-O(peroxo) 結合 (約 178 pm) が 2 個の二種類の Cr-O(peroxo) 結合が存在している。一方、五角形面内に Cr 原子を含まない PY 錯体では、4 個の Cr-O(peroxo) 結合はほぼ等価である。PY 錯体と類似した幾何構造をとると考えられるペルオキシクロム中間体においても、五角錐構造の五角形面内に Cr 原子を含まず、4 つの Cr-O(peroxo) 結合はほぼ等価であると考えられる。したがって、ペルオキシクロム中間体の構造を解析する際に用いた三殻モデルにおいて、Cr-O(peroxo) の N を 4 で固定したことは妥当であると考えられる。

本研究で決定したペルオキシクロム中間体の構造において、 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ フラグメントに配位している約 1 個の O 原子は、溶媒である水に由来すると結論した。これは、その R の値が 193 ± 1 pm であることから支持される。水や DMF、DMA、TMP などの酸素供与する溶媒中で、6 配位八面体の溶媒和構造をとるときの第一遷移金属 (II) イオンの溶媒和 M-O 結合距離は、AN、PA、3MPy、4MPy などの窒素供与する溶媒中で、同様に 6 配位八面体構造をとるときの溶媒和 M-N 結合距離に比べて短いことが知られている。例えば、 $[\text{ML}_6]^{2+}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) の金属-配位原子間結合距離は、L が水の場合の M-O 結合距離に比べて、 $L = 3\text{MPy}$ および 4MPy では 7~11 pm 短く [10]、また、 $L = \text{PA}$ では 6~8 pm 短い [11]。ペルオキシクロム中間体も含めた $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ フラグメントを有する錯体に関しても、ペルオキシクロム中間体中の Cr-O(water) 結合の R (193 pm) は、 $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{py})]$ 錯体中の

図 4.8. 安定なオキシジペルオキシクロム (VI) 錯体の結晶構造 (a) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{py})$ 、(b) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{bpy})$ 、(c) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{phen})$ 。

Cr-N 結合長 (205 pm) よりも 12 pm 短く、Mn(II) から Cu(II) イオンの溶媒和構造に見られる傾向と一致している。また、Cr-O(water) と Cr-N の結合距離の差は、Mn(II) から Cu(II) イオンまでの溶媒和構造で観測される差よりも大きい。これは、高酸化状態にある Cr(VI) 核が他の金属 (II) イオンよりもより酸素原子と親和性が高いことを考慮すると、妥当な結果である。

本研究の時間分解 EXAFS 測定によって決定したペルオキシクロム中間体の構造は、PY、bpy、phen などが配位した安定な類似錯体の構造とは著しく異なっている。この点が、本研究で得られた反応中間体の構造についての最も重要な知見である。ペルオキシクロム中間体中の 4 個の Cr-O(peroxo) 相互作用の R の値 (168 pm) は、他の安定錯体での Cr-O(peroxo) 結合距離 (178 ~ 192 pm) に比べて 10 pm 以上も短い。この結合距離の相違は、CrO(O₂)₂ フラグメントに配位している配位子の Cr(VI) 中心への電子供与能の相違に由来していると考えられる。水の σ -ドナー性が、他の PY や bpy、phen の σ -ドナー性よりも低いことは一般的に受け入れられており [305]、PY などの高い σ -ドナー性を有する配位子が CrO(O₂)₂ フラグメントに配位した場合の Cr(VI) 上の電子密度は、水が配位した場合に比べ、より高いことが予想される。このことが、ペルオキシクロム中間体中の短い Cr-O(peroxo) 結合に反映されていると考えられる。この著しく短い Cr-O(peroxo) 結合長の違いこそが、ペルオキシクロム中間体と他の安定類似錯体との物性の大きな違いをもたらす要因であると解釈することができる。ペルオキシクロム中間体が生じた後に引き続き後続反応は、還元剤であるペルオキシ基から Cr(VI) 中心への電子移動である。ペルオキシクロム中間体中の短い Cr-O(peroxo) 結合は、Cr(VI) 中心の還元電位の低下をもたらすと同時に、ペルオキシ基と Cr(VI) 中心間の電子的カップリングの増加によるペルオキシ基から Cr(VI) 中心への電子移動の活性化エネルギーの低下をもたらすと予想される。つまり、 σ -ドナー性の低い水が配位することにより、電子移動の中心部位である Cr-O(peroxo) 相互作用の距離が縮まり、後続反応の活性化障壁が低下していると解釈することができる。これは、ペルオキシクロム中間体が短寿命の反応中間体であることの本質的な要因である。

本研究で開発した時間分解ストップフロー EXAFS 法を用いることにより、初めてペルオキシクロム中間体の構造、特に、その中に含まれる電子移動中心部位の結合距離を決定することができた。短い結合距離をとることで後続反応の活性化障壁が低下するという点は、反応中間体の構造に関する一つの特徴である。

第5章

ヘテロ二核ポルフィリン中間体

金属ポルフィリン錯体 (メタロポルフィリン) を生成するポルフィリンのメタレーション反応は、巨大なモル吸光係数を有するポルフィリンを利用した金属元素の微量定量などの分析化学的観点から、また、ヘモグロビン生合成の最終段階のモデル系としての生化学的観点から、その反応機構の解明は極めて重要な意味を持つ。本章では、まず、アセトニトリル中の Cu²⁺ と 5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンとの反応において最近明らかになったメタレーション反応に関する重要な知見を記述し [306]、メタレーション反応の機構を統一的に解釈する。その過渡過程では、Sitting-Atop (SAT) 中間体と呼ばれる反応中間体が生成し、メタレーション反応の機構を解明する上での重要な鍵化合物となっているが、現在までにその構造を直接的に測定するには至っていない。そこで、水溶液中における水銀 (II)-ポルフィリン錯体の銅 (II) イオンによる金属置換反応の過渡過程に生じる水銀 (II)/銅 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の銅 (II) イオン周りの構造解析を行った [307]。このヘテロ二核ポルフィリン中間体中のポルフィリン骨格は、SAT 中間体中のポルフィリン骨格と類似していることが予想され、本研究で明らかにしたヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造を基に、メタロポルフィリンの生成反応機構についての議論を行う。

5.1 メタレーション反応の機構 これまでの知見

メタロポルフィリンに関する化学は生物学的観点から極めて重要な意味を持っており [308-310]、ヘモグロビン、ミオグロビン、クロロフィルなどの多くのメタロポルフィリンおよびその誘導錯体が生体内で重要な役割を担っている。これらのメタロポルフィリンの機能は、主に、取り込まれている金属イオンのアキシャル位で発現されるため、メタロポルフィリンに関する研究の大部分がそのアキシャル位に注目しているが [311]、一方で、それらメタロポルフィリンの生成反応も生物学的に重要な過程である。生体内で酸素運搬機能を担うヘモグロビンの生合成機構は十数段階に渡って帰属されており^{*1}、その最終段階が活性部位となるポルフィリン骨格に Fe²⁺ が取り込まれる過程であることが明らかになっている [309, 312, 313]。第一遷移金属 (II) イオンのポルフィリンへの挿入反応は一般に極めて遅いが、生体内においてはメタレーション反応を触媒するフェロケラターゼの作用により、その生合成過程が加速されることも知られている [312, 313]。しかしながら、フェロケラターゼの構造やその活性化メカニズムなどは明らかになっていない。したがって、溶液内におけるポルフィリンのメタレーション反応機構の解明は、ヘム生合成最終段階のモデル系としての観点から非常に重要である。

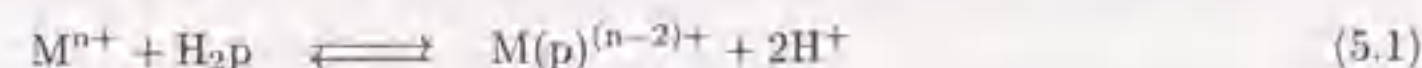
また、ポルフィリン化合物には共通して極めて高いモル吸光係数の吸収帯を有する特徴があり、その微量金属イオン定量への分析化学的応用の可能性が指摘されている。さらに、金属イオンの種類によるメタレーション反応速度の数桁に渡る違いを利用した速度論的分析法への応用も検討されている。このいずれの場合においても、そのメタレーション反応の機構を明確にすることが、実用的応用に向けて必要不可欠である。

以上の観点から、ポルフィリンのメタレーション反応の機構を解明するための試みが、古くから数多

*1 動物系のヘム生合成は、グリシンを出発原料とし、 δ -アミノレブリン酸シンターゼを触媒として作られる δ -アミノレブリン酸を第一中間体とし、六種類の触媒が作用する 6 個の段階を経てプロトポルフィリン IX のポルフィリン骨格が形成されたのち、フェロケラターゼを触媒としてポルフィリン骨格に Fe²⁺ が挿入される反応をもって完了することが明らかになっている。しかしながら、フェロケラターゼの構造やその触媒活性のメカニズムなどは不明であり、現在でも盛んに研究が続けられている。

くの研究者によってなされてきた [314-316]。メタレーション反応に関する最初の重要な報告は1960年のFleisherとWangによるものである [317]。彼らは、過渡過程に中間体が存在するメタレーション反応機構を提案し、その中間体を推定される構造にちなんでSitting-Atop(SAT)錯体と名付けた。推定された中間体構造とは、ポルフィリンの2つのピロレニン窒素が金属イオンに配位し、2つのピロール窒素上の水素原子が依然として残っているものであり、その命名は金属イオンがあたかもポルフィリン環上に座ったように見えることにちなんでいる。このFleisherとWangによるバイオニア的な研究ののち、DMF [318-321]、酢酸 [322]、DMSO [323]、水 [324,325]などの溶媒中で多くの金属イオンと様々なポルフィリンとの間のメタレーション反応の速度論的研究が展開され、その過渡過程にSAT錯体が存在することによって、メタレーション反応速度の金属イオン濃度依存性が説明される結果が報告されてきた。しかしながら、速度論的研究によって決定されたDMF中でのCu(II)やZn(II)イオンのSAT錯体の生成定数が $10^3-10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ のオーダーの大きさを有するにもかかわらず [318,320]、これらの溶媒中でSAT錯体の吸収スペクトルを帰属した研究はなく、また、SAT錯体の生成に対応する速い反応過程を検出した報告もない。SAT錯体の検出に成功した研究例は極めて特殊な系に限られており [326-329]、SAT錯体自身の生成機構を詳細に調べた研究は皆無である。したがって、ポルフィリンのメタレーション反応の機構は未だに混沌としており、*in vivo*ではもちろんのこと、*in vitro*においても十分に理解されているとは言えない。

金属イオン(M^{n+})と一般的なポルフィリン(H_2p)とのメタレーション全反応は(5.1)式で表されるが、



この反応は、 H_2p のピロレニン窒素が M^{n+} に配位する段階とピロールプロトンの脱プロトン反応段階の少なくとも二段階以上の複合反応である。しかしながら、これまでの数多くの速度論的研究において、これらを別々に観測した報告例はなく、メタレーション反応は全反応の一段階でしか観測されていない。メタレーション反応の機構を明確にするためには、これらの段階を個々に分離し、それぞれを独立に観測する必要がある。まず、ピロールプロトンの脱プロトン反応を阻止することは、低いBronsted塩基性を有する溶媒中では(5.1)式で放出される H^+ を十分安定に溶媒和することができないために、脱プロトン反応が熱力学的に進行せず、適当な溶媒の選択によって達成できると考えられる。実際、FleisherとWangによる研究では、Bronsted塩基性の低いアセトンとクロロホルムを溶媒としている [317]。また、SAT錯体を検出するのに成功したのは、ベンゼン [326]、クロロホルム [327]、陰イオン性オイル-水エマルジョン [328]中においてのみであり、これらの溶媒のBronsted塩基性はいずれも極めて低い。しかしながら、Bronsted塩基性の低い溶媒分子は遊離の金属イオンを溶媒和する能力も同様に低く、そのような溶媒中での研究を行うための金属イオン種としては、 MX_n ($X = \text{ハロゲン化物イオン}$)などの中性化学種を用いる必要がある。ところが、そのような金属イオン種を用いると、金属イオン上に配位している陰イオンの影響など、メタレーション反応の機構の解明に影響を与える要因が加わり、メタレーション反応機構の本質的な理解の妨げになる恐れがある。以上の、溶媒と金属イオン種の選択に関する相反する問題が、これまでのメタレーション反応機構の解明の研究において大きな障害となっていた。

5.2 アセトニトリル中におけるメタレーション反応に関する新たな知見

5.2.1 アセトニトリルのBronsted塩基性

幾つかの酸についての電気化学的な研究から、AN中における H^+ の活量係数が、水、DMF、DMSO、PY中に比べて数桁大きいことが報告されている [330]。イオンが溶媒分子によって強く溶媒和された場合、そのイオンの活量係数は小さくなることが予想されるため、AN中における大きな活量係数はANの H^+ に対する溶媒和能力の低さを反映しており、ANのBronsted塩基性が低いことを意味している。

また、様々な非水溶媒中における数多くの有機酸の酸解離定数が報告されており [331]、幾つかの有機酸に関してAN、DMF、DMSO、PY中で決定された酸解離定数の値を比較したグラフを図5.1に示

す。いずれの酸についても、AN中での酸解離定数の値はDMF、DMSO、PY中の値に比べて約10桁ほど小さい。有機酸HAの酸解離平衡を考える場合、その大きさを支配する因子には、HAおよび A^- に対する溶媒の溶媒和と H^+ への溶媒和が考えられる。図5.1に示した酸の大部分は有機分子であり、HAや A^- への溶媒和は溶媒分子との静電的な相互作用のみである。それぞれの溶媒中においてこの静電的相互作用による溶媒和エネルギーは大きく異なると考えられるが、酸解離定数に寄与するのは、HAへの溶媒和エネルギーと A^- への溶媒和エネルギーの差であるため、約10桁にも及ぶ酸解離定数の相違がHAと A^- への溶媒和の差から生じているとは考えられない。一方、 H^+ に対する溶媒和は、溶媒分子の中で最も電子密度の高い非共有電子対が H^+ に供与されることによって起こると考えられるので、溶媒分子のBronsted塩基性の違いを大きく反映することが予想される。したがって、AN中における極めて小さな酸解離定数の値は、ANのBronsted塩基性が低いことにより解離する H^+ を十分安定に溶媒和することができないためであると解釈することができる。したがって、図5.1に見られる挙動も、ANの低いBronsted塩基性を意味している。

さらに、気相におけるプロトン親和力がAN、DMF、DMSO、PYに関して調べられている [332]。それぞれのプロトン親和力の値は、 788 kJ mol^{-1} (AN)、 884 kJ mol^{-1} (DMF)、 834 kJ mol^{-1} (DMSO)、 924 kJ mol^{-1} (PY)であり、ANの値は他のものに比べてかなり小さいことが分かる。このデータは、上で述べた有機酸の酸解離定数に見られた挙動よりもより直接的に溶媒分子のBronsted塩基性の低さを反映しており、報告されている4種類の溶媒分子の中では、ANのBronsted塩基性が際立って低いことを意味している。

以上の結果はいずれもANのBronsted塩基性が低いという点で一致しており、ポルフィリンのメタレーション反応を調べる上で要求される低いBronsted塩基性を持つ溶媒という条件をANは満たしている。さらにANは、金属イオンに対するドナー性は低いものの、 $M(\text{ClO}_4)_n$ や $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$ などの非配位性対イオンを持つ金属塩を溶かすことができる溶媒として良く知られており、第一遷移金属(II)イオンなどに対してニトリルのN原子で6配位八面体の溶媒和をすることが分かっている [16,111]。これにより、反応の機構を解析する上で金属イオンに由来する効果を正当に評価することが可能となり、ポルフィリンのメタレーション反応の機構を解明する上でANを溶媒として用いることは最適の選択である。我々は、AN中におけるCu(II)イオンと5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンとの反応を解析することにより、メタレーション反応の過渡過程に存在することが示唆されているSAT錯体を直接検出することに成功し、その生成反応やSAT錯体からの脱プロトン反応の機構を詳細に解析した。

5.2.2 SAT錯体の生成反応

試薬 CuO (和光, 99.99%)を懸濁した水に小過剰の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (和光, 99.8%)を冷却しながら滴下し、一昼夜攪拌したのち、残留物をろ別して得た溶液を減圧濃縮して、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ の青色結晶を得た。この結晶を 300°C で数時間乾燥して、 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ の白色粉末を得た。5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(H_2tpp 、同仁)は市販の試薬をそのまま使用したが、不純物として混入している可能性のある5,10,15,20-テトラフェニルクロリンが含まれていないことは、Zn(II)イオンを用いた可視紫外分光光度法によって確認した。また、メタレーション反応が進行した場合の生成物である5,10,15,20-テトラフェニルポルフィナト銅(II)錯体($\text{Cu}(tpp)$)は、既に報告されている方法で合成した [333,334]。溶媒として用いるANは、モレキュラーシーブス4Aを加えて数日間静置することによって脱水したのち、窒素雰囲気下で蒸留して使用した。反応速度の測定などに用いた試料溶液は、大気中の水分の混入を防ぐために、全て各試薬を窒素雰囲気下でANに溶解して調製した。これらの溶液調製と各測定はいずれも窒素雰囲気下で行ったが、さらに、カールフィッシャー滴定法によって試料溶液中の水分量が $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下であることを確認し、その量の水分が全ての実験結果に影響を及ぼさないことを確認した。

可視紫外吸収スペクトルおよび反応速度の測定 可視紫外吸収スペクトルは可視紫外分光光度計 UV-265FW (島津)を用いて測定した。速い反応の吸収スペクトルの測定は、ストップフロー迅速検出シス

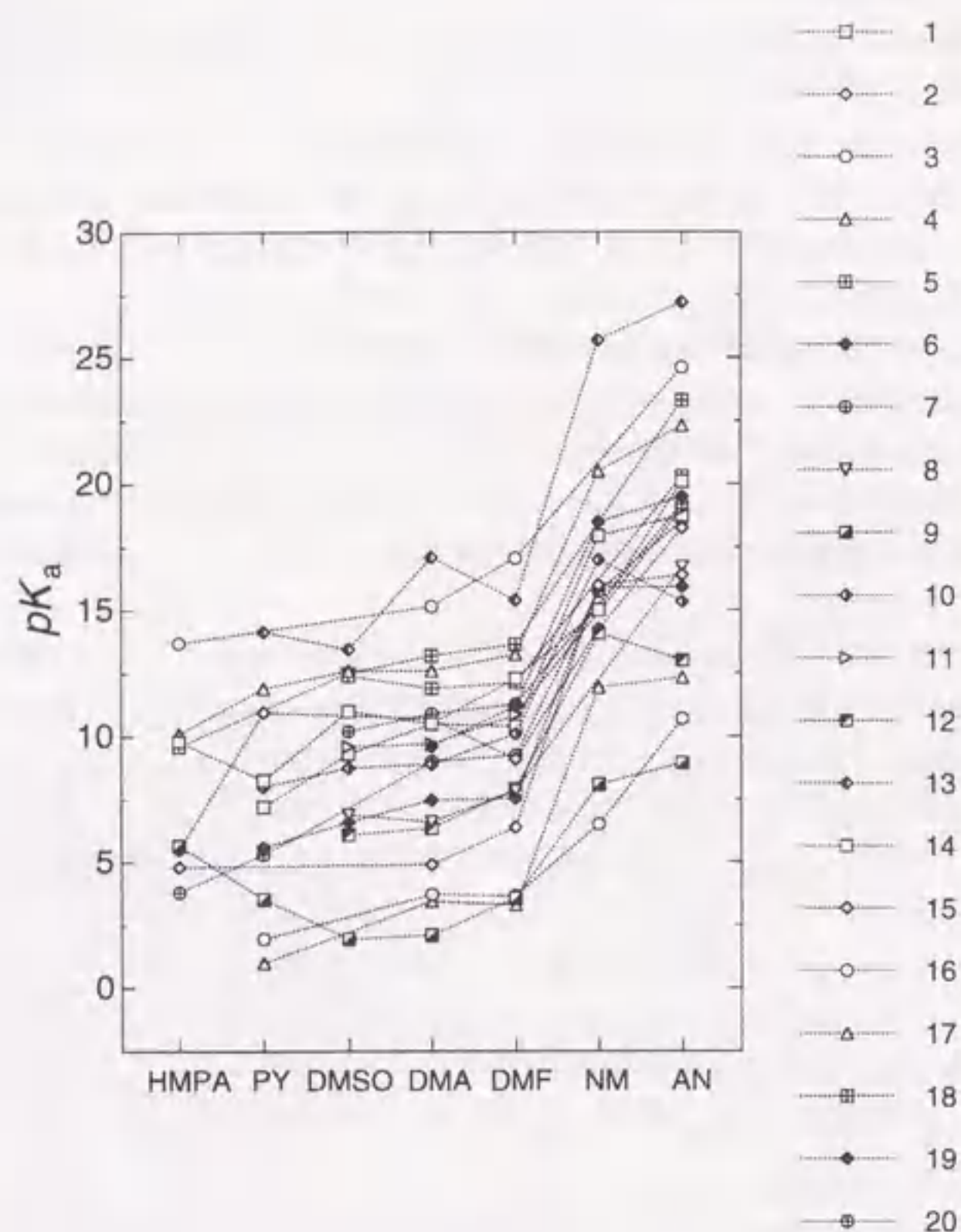


図 5.1. 種々の有機酸の非水溶媒中における酸解離定数

(1) 安息香酸、(2) 2,6-ジニトロフェノール、(3) ベンゼンスルホンアミド、(4) 酢酸、(5) アジピン酸、(6) 3-ブロモ酢酸、(7) グルタル酸、(8) サリチル酸、(9) 塩酸、(10) クロロ酢酸、(11) *o*-クロロ酢酸、(12) ジクロロ酢酸、(13) フェノール、(14) ジエチルアミン、(15) ブチルアミン、(16) アニリン、(17) ピリジン、(18) 1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、(19) トリエタノールアミン、(20) トリエチルアミン。

表 5.1. H_2tpp と生成物の 1H -NMR 化学シフト

溶質	溶媒	δ (relative to TMS) / ppm			
		N-H	phenyl(<i>o</i>)	phenyl(<i>m,p</i>)	pyrrole(β) ^a
H_2tpp	$CDCl_3$	-2.77(s)	7.71-7.78(m)	8.20-8.23(m)	8.84(s)
H_2tpp	CD_3CN	-2.87(s)	7.80-7.87(m)	8.22-8.25(m)	8.85(s)
H_2tpp^b	$CDCl_3/CS_2$	-3.33(s)	7.8(m)	8.3(m)	8.75(s)
$H_2tpp^{b,c}$	$CDCl_3/CS_2$				8.90(d), 8.61(s)
生成物	CD_3CN	-2.05(s)	7.31-7.50(m)	8.10-8.12(m)	8.66(d), 8.77(s)

^a1つのカラム内に2つの値が表示してある場合、前者がN-Hを有するピロール基の β -H、後者がピロレン基の β -Hについての値である。^b参考文献 [335-337]。^c-80°Cでの値

テム RSP-600-06 (ユニソク) を用いて行った。反応速度を求めるための測定は市販のストップフロー分光光度系 (ユニソク) を用いて行った。SAT 錯体からの脱プロトン反応を調べる場合には、あらかじめ H_2tpp と Cu^{2+} の AN 容器を第一ミキサーで混合したのち、その混合溶液と PY の AN 溶液とを第二ミキサーで混合する必要があるため、3つのピストンシリンジと2つのミキサーを備えるストップフロー三試料混合ミキサー (RS-3, ユニソク) を用いた。いずれの測定においても、循環式恒温槽を用いて $\pm 0.1^\circ C$ に温度制御した恒温水を観測セル周りに循環することによって試料溶液の温度を制御した。

1H -NMR の測定 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の H_2tpp の $CDCl_3$ 溶液、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の H_2tpp の CD_3CN 溶液、および、 $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の H_2tpp と $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の Cu^{2+} を含む CD_3CN 溶液の 1H -NMR スペクトルは、フーリエ変換 NMR 分光計 AMX400 (Bruker) を用いて、400.13 MHz の中心周波数で $21 \pm 1^\circ C$ で測定した。

生成物の帰属 図 5.2(a) に AN 中における H_2tpp と Cu^{2+} との反応の可視吸収スペクトル変化を示す。図からも明らかな通り、過剰の Cu^{2+} 濃度が $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーと極めて薄いにもかかわらず、約 100 ms 以内に終了する極めて速い反応が観測された。このような非常に速い過程がポルフィリンと金属 (II) イオンとの反応で観測されたのは初めてである。生成物の可視吸収スペクトルでは、406 nm に吸収極大が観測され、このピーク位置は、遊離の H_2tpp (417 nm) や $Cu(tpp)$ 錯体 (414 nm) とは明らかに異なっている。さらに、生成物のソレー帯は非常にブロードであり、これも H_2tpp や $Cu(tpp)$ 錯体で見られるソレー帯とは異なっている。

図 5.2(b) には、 $CDCl_3$ 中における生成物と CD_3CN 中における H_2tpp の 1H -NMR スペクトルの中でピロール窒素上のアミンプロトン (N-H) と β -ピロールプロトン (β -H) のピークに帰属されるものを示した。また、観測された全ピークの化学シフトの値を、以前に報告されている H_2tpp についての値 [335-337] とあわせて、表 5.1 に示した。 $CDCl_3$ 中と CD_3CN 中における H_2tpp の 1H -NMR スペクトルはほぼ同一であり、N-H と β -H のシグナルは 1:4 のピーク面積比で観測された。 H_2tpp では、 π 電子系を持つポルフィリン環が非常に高い平面性を有しているため、ポルフィリン環の環電流によって、ポルフィリン環の外側に存在するピロール基の β -H は最も低磁場側に観測され、また、ポルフィリン環の内側に存在する N-H は大きく高磁場シフトして観測される。さらに、室温付近において2つの N-H は4つのピロール環上を速い速度で移動しているため (N-H 互変異性)、合計8個の β -H は全て等価で1本の一重線ピークとして観測されるが、この N-H 互変異性が凍結する $-80^\circ C$ での測定においては、一重線で観測されるピロレン基の β -H と二重線のピロール基の β -H とが別々に、それぞれ高磁場側 (8.61 ppm) と低磁場側 (8.90 ppm) に観測される [335]。

AN 中における Cu^{2+} と H_2tpp との反応の生成物については、 -2.05 ppm に N-H に対応する一重線ピークが明確に観測され、この生成物が Fleisher と Wang によって提唱された SAT 錯体 ($Cu(H_2tpp)^{2+}$)

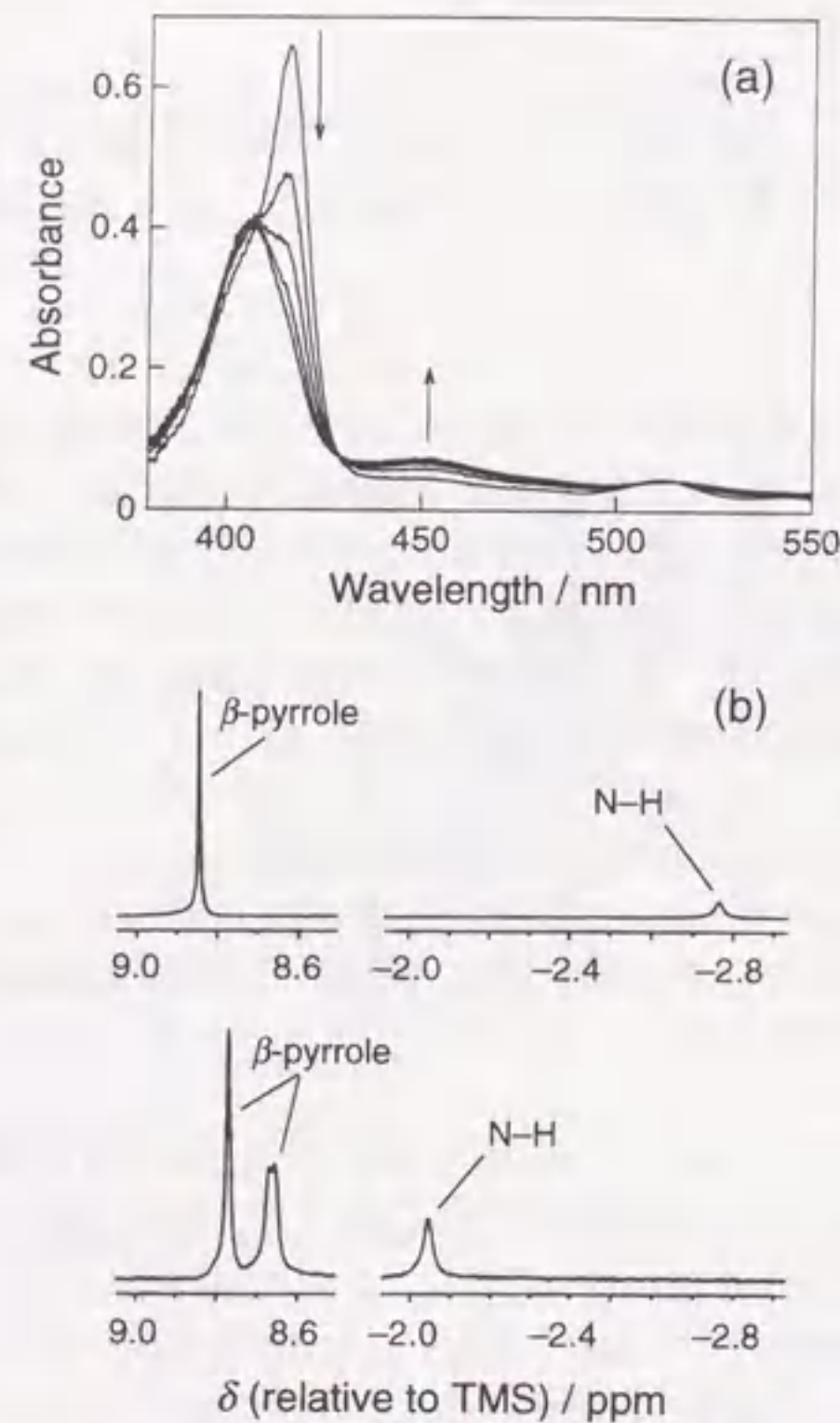


図 5.2. アセトニトリル中における反応の可視吸収スペクトル変化と生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル
(a) 反応開始後 10.4、20.4、30.4、40.4、60.4 ms 後のスペクトルを示す。条件: $[\text{H}_2\text{tpp}]_0 = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 5.47 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。(b) H_2tpp (上) と生成物 (SAT 錯体, 下) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのうちの、ピロール窒素上のアミンプロトン (高磁場側) と β -ピロールプロトン (低磁場側) のピークを示す。

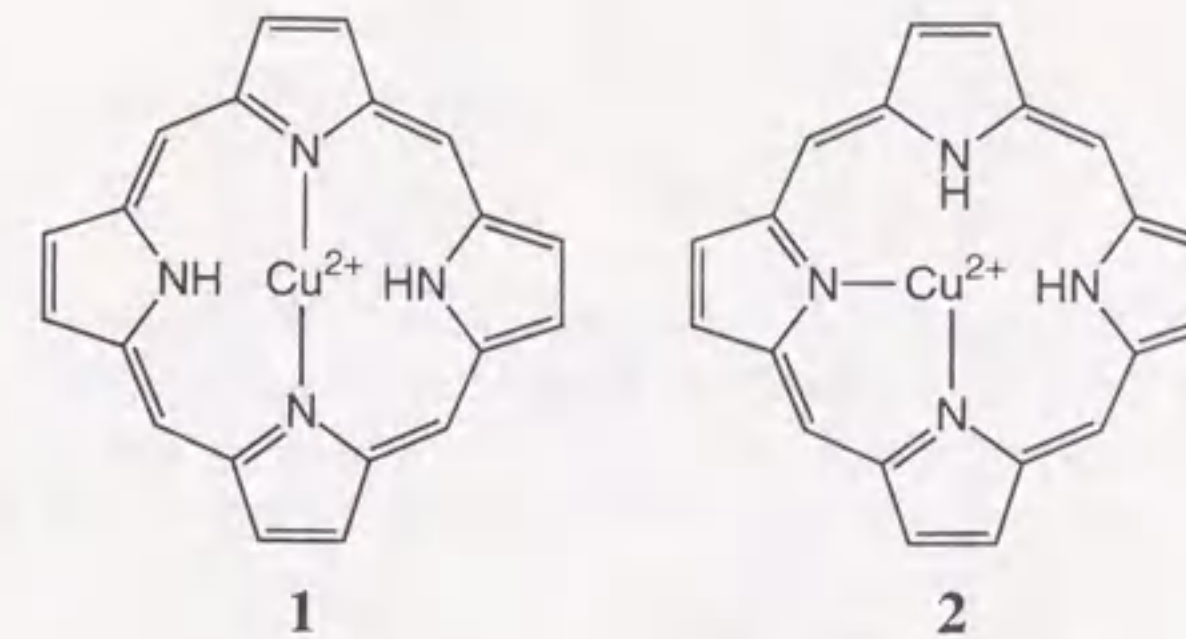


図 5.3. SAT 錯体のポルフィリン骨格

であることを強く示唆している。つまり、Brønsted 塩基性の極めて低い AN 中において反応を行ったことにより、N-H の脱プロトン反応が熱力学的に進行せず、SAT 錯体が生成した時点で反応が停止したと考えることができる。さらに、生成物の β -H は、ともに N-H ピークに対して 2 倍の面積を持ち、それぞれの面積比が 1:1 の二種類のピークが観測された。一方が一重線で他方が二重線の 2 つのピークは、それぞれ、 Cu^{2+} に配位しているピロレニン基の β -H と N-H を有するピロール基の β -H に帰属される。これは、 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ で N-H 互変異性を凍結して測定された H_2tpp の結果と類似しているが、一重線ピーク (8.77 ppm) が二重線ピーク (8.66 ppm) よりも低磁場側に現れるのは、 H_2tpp のときとは逆である。 ^1H 核の近くに常磁性核が存在すると双極子-双極子相互作用やスカラーカップリングによる相互作用などによって $^1\text{H-NMR}$ のピークが低磁場側へシフトすることが知られている [337-339]。常磁性の Cu^{2+} に配位しているピロレニン基の β -H がピロール基の β -H よりも低磁場側に観測されたのは、 Cu^{2+} との相互作用によるものと解釈できる。また、生成物の N-H の化学シフトは、 H_2tpp のものに比べてより低磁場側へシフトしている。この低磁場シフトは、 β -H のときと同様な常磁性 Cu^{2+} との相互作用によるものとも考えることができるが、生成物の 2 つの β -H のピークが全体的に H_2tpp よりも高磁場側に観測されていることと合わせて考えると、生成物中のポルフィリン環が歪んでおり、環電流の効果が減少したためと考える方が妥当である。このことは、図 5.2(a) の可視スペクトルの変化にも表れており、一般に、ポルフィリン環が歪んだ場合のソレー帯はブロードになることから、生成物中のポルフィリン環は歪んでいると考えられる。以上の結果は、いずれも、AN 中における Cu^{2+} と H_2tpp との反応の生成物が SAT 錯体 ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{tpp})^{2+}$) であると考えることによって説明することができる。

H_2tpp の 2 つのピロレニン基が Cu^{2+} に配位した SAT 錯体のポルフィリン骨格には、図 5.3 に示す 2 つの異性体 (1 と 2) が考えられる。しかしながら、2 の構造をとると、ピロレニン基の 2 つの β -H およびピロール基の 2 つの β -H が非等価になるため、合計 4 種類の β -H に対応する $^1\text{H-NMR}$ ピークが観測されなければならない。したがって、SAT 錯体中のポルフィリン骨格は 1 の構造であると結論できる。さらに、SAT 錯体中の 2 つの β -H が完全に分離して観測されていることから、SAT 錯体における N-H 互変異性は、測定を行った $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ で $^1\text{H-NMR}$ の測定時間スケールよりも十分に遅いことが分かる。SAT 錯体中で N-H 互変異性が起こるためには、 Cu^{2+} が解離して遊離の H_2tpp を生成する必要があるため、SAT 錯体からの Cu^{2+} の解離が遅いと考えられる。SAT 錯体中のポルフィリンは Cu^{2+} に二座で配位していると考えられるので、一般的な二座配位子で見られるように、キレート配位子の解離速度が遅いのは妥当である。

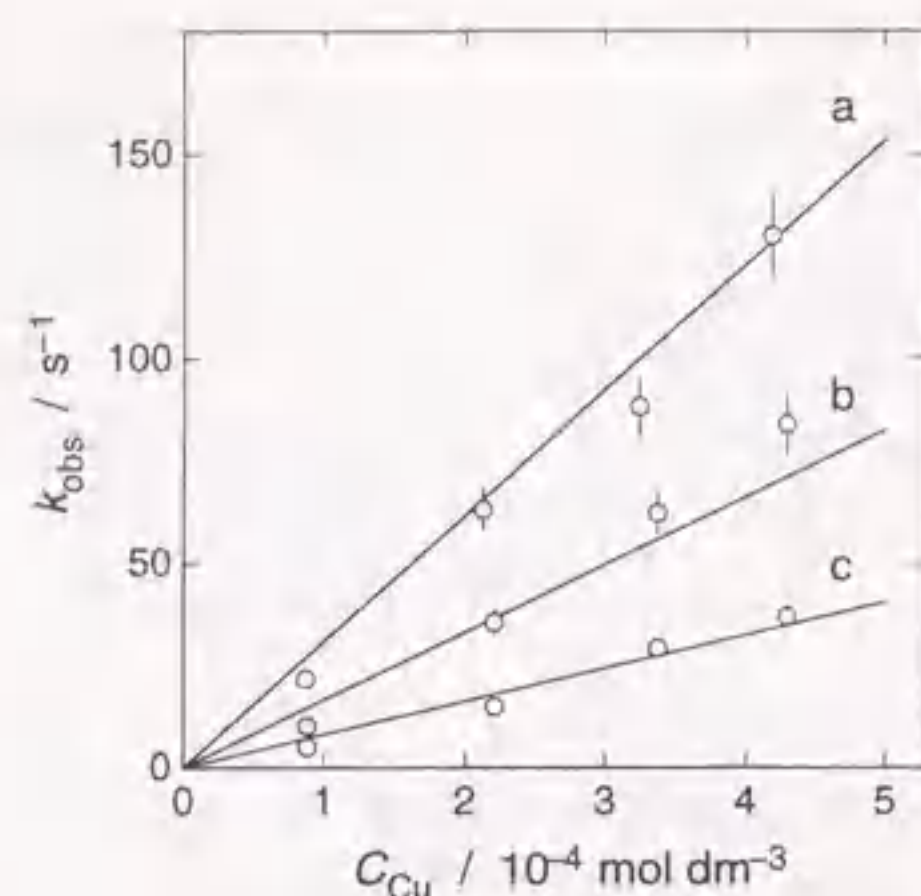


図 5.4. SAT 錯体生成の条件速度定数

(a) 25.0 ± 0.1 °C. (b) 17.1 ± 0.1 °C. (c) 8.5 ± 0.1 °C. それぞれの点と誤差線は、複数回の測定の前平均値と標準偏差を示す。

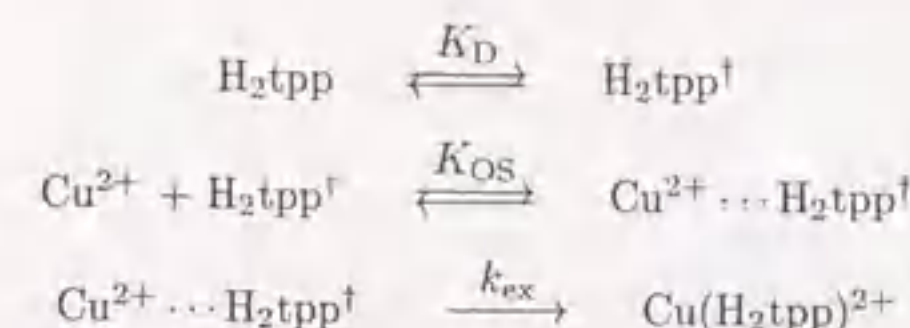
SAT 錯体の生成速度 SAT 錯体生成の条件速度定数 (k_{obs}) は、 Cu^{2+} 総濃度 (C_{Cu}) が H_2tpp 初濃度よりも大過剰の擬一次条件下で測定した。3 つの温度下での測定結果を図 5.4 に示す。図 5.4 から k_{obs} が C_{Cu} に比例することが分かる。これらのデータを (5.2) 式と (5.3) 式を用いて解析した。

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{S0}} C_{\text{Cu}} \quad (5.2)$$

$$k_{\text{S0}} = \frac{k_{\text{B}} T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_{\text{S0}}^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S_{\text{S0}}^\circ}{R}\right) \quad (5.3)$$

ここで、 k_{S0} 、 $\Delta^\ddagger H_{\text{S0}}^\circ$ 、 $\Delta^\ddagger S_{\text{S0}}^\circ$ は、それぞれ、SAT 錯体生成の二次速度定数、活性化エンタルピー、活性化エントロピーである。非線型最小自乗法による解析の結果、 25.0 °C での k_{S0} が $(3.6 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $\Delta^\ddagger H_{\text{S0}}^\circ = 56 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta^\ddagger S_{\text{S0}}^\circ = 46 \pm 19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。

一般に、溶媒和銅 (II) イオン上には金属イオンから遠く伸びたアキシャル位があり、そのアキシャル位が置換活性であるために、溶媒交換反応や錯形成反応が非常に速いことが知られている。水、DMF、MeOH 中における Cu^{2+} の溶媒交換反応の $\Delta^\ddagger H_{\text{ex}}^\circ$ および $\Delta^\ddagger S_{\text{ex}}^\circ$ は、それぞれ、 11.5 kJ mol^{-1} および $-21.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 24.3 kJ mol^{-1} および $8.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 17 kJ mol^{-1} および $-44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と報告されており [89,90,340]、反応は置換活性化しているアキシャル位上での解離的交代機構で進行すると解釈されている。残念ながら、AN 中における溶媒交換反応の活性化パラメーターは得られていないが、水、DMF、MeOH 中における他の第一遷移金属 (II) イオンの溶媒交換反応の $\Delta^\ddagger H_{\text{ex}}^\circ$ の値からの類推により [192]、AN 中における $\Delta^\ddagger H_{\text{ex}}^\circ$ は $10 \sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程と予想される。SAT 錯体生成反応の $\Delta^\ddagger H_{\text{S0}}^\circ$ の値は 56 kJ mol^{-1} であり、AN 中の溶媒交換反応で予想される値に比べて極めて大きい。このことは、ポルフィリン環変形の前平衡を考慮することによって説明できる。ポルフィリン環は共役系を形成し、平面構造をとった場合に大きな安定化があるため、これを変形させるためには正のエンタルピー変化が必要である。さらに、ポルフィリン環変形の前平衡では、共役系を切断して変形するために、ポルフィリン環内の伸縮や変角の自由度が増し、正のエントロピー変化が予想される。したがって、実測した SAT 錯体生成の $\Delta^\ddagger H_{\text{S0}}^\circ$ と $\Delta^\ddagger S_{\text{S0}}^\circ$ が大きな正の値を取ることは、ポルフィリン環変形の前平衡によって説明でき、SAT 錯体が生成する反応機構は次のように考えられる。



ここで、 $\text{H}_2\text{tpp}^\dagger$ はポルフィリン環の歪んだ H_2tpp を表し、 K_{D} と K_{OS} はそれぞれポルフィリン環変形前平衡の平衡定数と Cu^{2+} と $\text{H}_2\text{tpp}^\dagger$ との間の外圏会合の平衡定数である。律速段階は Cu^{2+} のアキシャル位に配位している AN 分子と、 $\text{H}_2\text{tpp}^\dagger$ の 1 番目のピロレニン窒素との間の解離的交代機構での交換過程 (k_{ex}) であると考えられ、一般的な二座配位子の錯形成反応で見られるように、SAT 錯体を形成するための 2 番目のピロレニン窒素の配位によるキレート閉環過程は速いと考えるのが妥当であろう。

図 5.4 のプロットにおいて、 k_{obs} が C_{Cu} に対して切片を持たないことは、図 5.4 の実験条件下において SAT 錯体が定量的に生成していることを意味しており、SAT 錯体の生成定数は $10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ よりも大きい。この値は、後述する $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ 錯体の生成定数 ($\beta_1 = 10^{6.4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$) よりも大きく、 H_2tpp が Cu^{2+} に対して二座で配位していることの証拠となる。これは、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを基に決定した SAT 錯体の構造 (図 5.3 の 1) と一致する。また、AN 中における SAT 錯体の生成定数は、速度論的な研究によって見積もられている他の溶媒中での SAT 錯体の生成定数よりも数桁大きい。これは、後述する AN 中における Cu^{2+} と PY との錯形成平衡にも見られるように、 Cu^{2+} に対する AN の弱い溶媒和能力に起因していると考えられる。

5.2.3 銅 (II) イオンとピリジンとの錯形成反応

次節以降では、SAT 錯体から N-H プロトンを解離させるための Brønsted 塩基として PY を用いた研究結果を記述するが、この場合、系内に共存する Cu^{2+} と PY との錯形成反応が副反応として起こることが予想されるため、その平衡挙動や構造を明確にしておくことが要求される。本節では、AN 中における Cu^{2+} と PY との錯形成平衡を分光光度測定法によって解析し、平衡に含まれる構成錯体の構造を EXAFS 法によって解析した結果をまとめる。

試薬 $\text{Cu}(\text{II})$ イオン源としては、前節で記述した方法で合成した $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ を用いた。ピリジン (和光、特級試薬) は、モレキュラーシーブス 4A を用いて脱水したのち、窒素雰囲気下で 2 回蒸留して使用した。分光光度測定および EXAFS の測定に用いた試料溶液は、脱水精製した AN にこれらの試薬を窒素雰囲気下で溶解して調製し、含まれる水分量が $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下であることを確認してから使用した。

分光光度測定の測定 AN 中における $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の生成定数を決定するために、 Cu^{2+} の AN 溶液に PY の AN 溶液を滴定しながら吸収スペクトルを測定する分光光度測定を行った。測定に用いた装置は、自動ビュレット (E665、メトローム)、ガラス製滴定容器、フローセル (光路長 = 1 cm)、テフロン被膜ダイアフラムポンプ (E-30、共立)、可視紫外分光光度計 (UV-265FW、島津) で構成し、試料溶液を滴定容器からフローセルへ循環するために、滴定容器とフローセルとをダイアフラムポンプを介してテフロンチューブで接続した。 Cu^{2+} の AN 溶液に PY 溶液を滴下し、それぞれの滴定点において、溶液が平衡状態に達するのを待ったのち、吸収スペクトルを測定した。試料溶液の温度は、循環式恒温槽を用いて温度制御した水を、滴定容器とフローセルの周囲に循環することにより ± 0.1 °C に制御した。得られた吸光度のデータは、解析プログラム MQSPEC を用いて 500 nm から 850 nm の範囲で解析した。

AN 中における銅 (II) イオンとピリジンとの錯形成平衡 初濃度 $2.45 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ と $4.51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の Cu^{2+} の AN 溶液を、それぞれ、 $0.544 \text{ mol dm}^{-3}$ と $0.551 \text{ mol dm}^{-3}$ の PY の AN 溶液で滴定した。700 nm における滴定曲線の例を図 5.5 に示す。測定した各滴定点における吸収スペクトルの

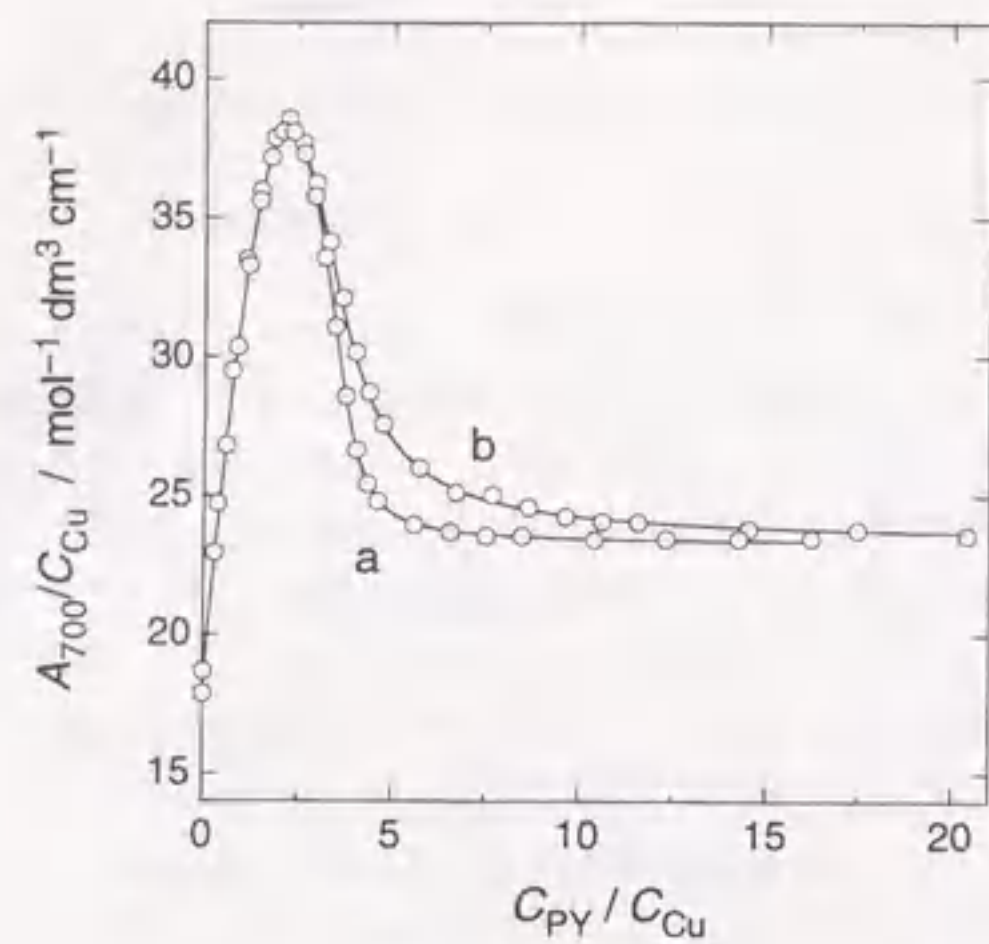


図 5.5. 700 nm での滴定曲線

Cu^{2+} の初濃度は $2.45 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (a) と $4.51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (b)。実線は、解析によって得られた $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の生成定数とモル吸光係数を用いて描いた計算曲線である。

データは次式を用いて解析した。

$$A_i = \sum_{n=0}^4 \epsilon_{\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}, i} [\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}] + \epsilon_{\text{PY}} [\text{PY}]$$

ここで、 A_i は波長 i における吸光度の値、 $\epsilon_{\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}, i}$ は波長 i における $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体のモル吸光係数である。 Cu^{2+} の総濃度 C_{Cu} と PY の総濃度 C_{PY} は、 $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の生成定数 β_n を用いて、

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + \sum_{n=1}^4 \beta_n [\text{Cu}^{2+}] [\text{PY}]^n$$

$$C_{\text{PY}} = [\text{PY}] + \sum_{n=1}^4 n \beta_n [\text{Cu}^{2+}] [\text{PY}]^n$$

$$\beta_n = \frac{[\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{PY}]^n}$$

と表される。図 5.5 中の計算曲線は、これらの関係式と解析から得られた β_n および $\epsilon_{\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}, 700}$ の値を用いて計算した A_{700}/C_{Cu} の値を $C_{\text{PY}}/C_{\text{Cu}}$ に対してプロットしたものである。解析は、500 nm から 850 nm の範囲の 10 nm 毎の波長における吸光度の実測値 $A_{\text{obs}, i}$ と上式による計算値 A_i との間の残差平方和 $\sum (A_{\text{obs}, i} - A_i)^2$ が最小になるように、非線形最小自乗法を用いて β_n と $\epsilon_{\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}, i}$ を最適化することで行った。

以上の解析から得られた $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の可視吸収スペクトルを図 5.6 に示す。AN 中における Cu^{2+} の吸収スペクトル (図 5.6(a)) では、ピーク極大点よりも長波長側にすそを引いたスペクトルパターンを示すが、これは、アキシャル軸が伸びた歪んだ八面体の溶媒和構造を取る場合に見られるものである。また、 Cu^{2+} に PY が配位していくにつれ、ピーク極大点が短波長側にシフトし、ピーク極大点よりも長波長側のすそが小さくなる傾向が見られる。これも、 Cu^{2+} の配位圏にドナー性の高い配位子が配位した場合に見られる一般的な傾向と一致している。25.0 \pm 0.1 $^{\circ}\text{C}$ において得られた β_n の値は、 $\log(\beta_1/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3) = 6.4 \pm 0.5$, $\log(\beta_2/\text{mol}^{-2} \text{ dm}^6) = 11.9 \pm 0.6$, $\log(\beta_3/\text{mol}^{-3} \text{ dm}^9) = 15.8 \pm 0.6$, $\log(\beta_4/\text{mol}^{-4}$

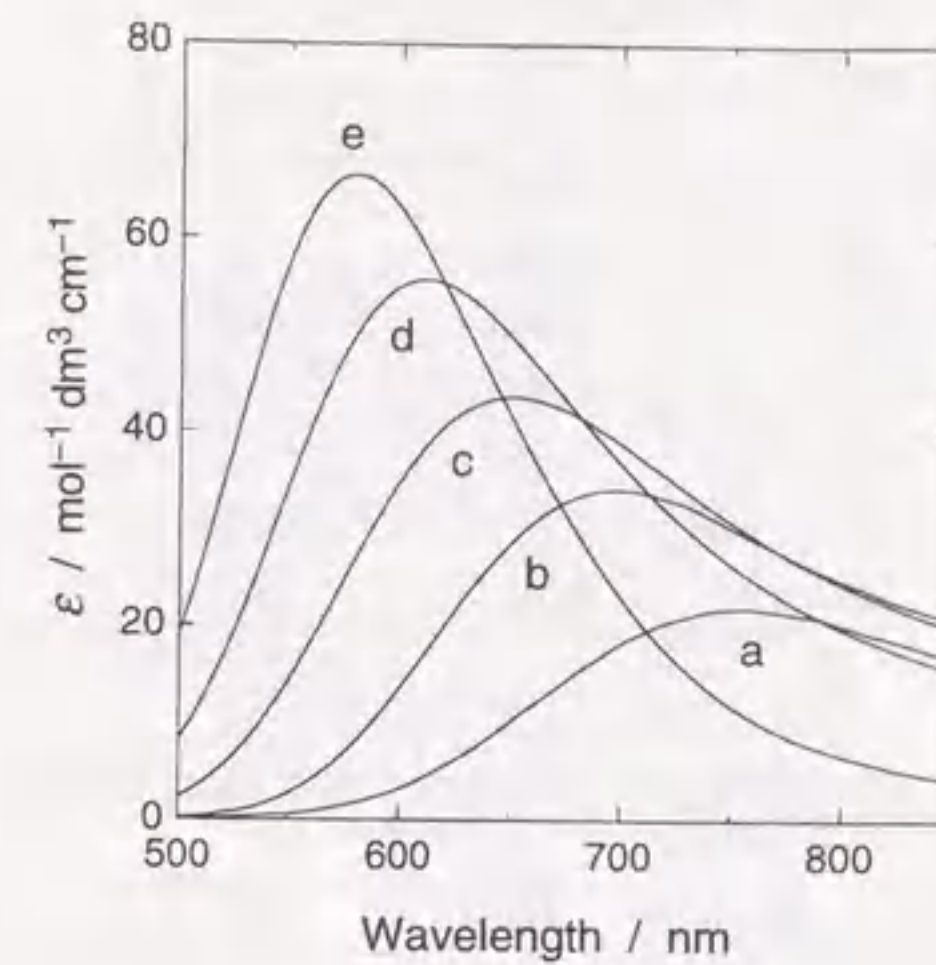


図 5.6. 各構成錯体の可視吸収スペクトル

(a) Cu^{2+} 、(b) $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ 、(c) $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ 、(d) $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ 、(e) $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ 。

$\text{dm}^{12}) = 18.5 \pm 0.6$ であった。水中における $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の生成定数の値は、それぞれ、2.60、4.54、5.80、6.70 と報告されている [341]。AN 中での値が水中に比べて非常に大いのは、AN の Cu^{2+} への溶媒和が水に比べて弱いためであり、これは、 Cu^{2+} の AN から水への移行自由エネルギー変化の値が大きな負 ($-55.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [342]) であることと一致している。次に記述する EXAFS の解析や、次節以降で展開する SAT 錯体からの脱プロトン反応の速度論的な解析においては、PY を含む試料溶液中の化学種の組成や分配を計算するために、ここで決定した β_n の値を用いる。

EXAFS の測定と解析 試料溶液は多孔性ガラス繊維ろ紙に吸収させ、大気中の水分の混入と溶媒の蒸発を防ぐために、ポリエチレンの袋に密封して EXAFS の測定に用いた。X 線吸収スペクトルの測定は、高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所の BL-10B ステーションを用いて、Cu の K 吸収端付近で行った。白色の放射光 X 線はチャンネルカット型の Si(311) 分光結晶で単色化した。入射および透過 X 線の強度は、それぞれ、 N_2 ガスと Ar および N_2 ガスの 3:17 混合ガスをフローした 17 cm と 31 cm のイオンチャンバーを用いて同時に測定した。EXAFS スペクトルの解析の概要は 3.2 節に記述した通りである。 $\mu_b(E)$ および $\mu'_0(E)$ は、それぞれ、Victoreen 関数 ((3.26) 式) および cubic spline 関数を、吸収端前および吸収端以降の吸収データにフィットさせることによって見積もった。EXAFS 振動関数 $\chi_{\text{obs}}(k)$ は、(3.27) 式による規格化と (3.28) 式によるエネルギーの波数変換によって求めた。このとき、K 殻電子の吸収端エネルギー E_0 は、吸収端領域での X 線吸光度ジャンプの変曲点を一時的に選択した。この $k^3 \chi_{\text{obs}}(k)$ をフーリエフィルタリングして $k^3 \chi_{\text{fit}}(k)$ 関数を求め、(3.23) 式による理論パラメーターと経験パラメーターの両方を用いる混合法を用いたカーブフィッティングによって、Cu 中心周りの構造パラメーターを決定した。カーブフィッティングの標準試料としては、X 線回折法によって構造が決定されている Cu^{2+} の水溶液を用いた。理論パラメーターには、光電子波を球面波で取り扱った McKale らの値を用いた [264]。以上の解析は、解析プログラム REX(理学電機) を用いて行った。

EXAFS スペクトルを測定した試料溶液の C_{Cu} と C_{PY} の値を表 5.2 に、また、分光光度測定法によって決定した β_n の値を用いて計算した各 $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体のモル分率の値を表 5.3 に示す。試料 W は AN 溶液の構造解析のための標準試料であり、試料 P0 は PY を含まない Cu^{2+} の AN 溶液、試料 P5 は $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ のみを含む AN 溶液である。また、試料 P1 は Cu^{2+} と $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ のみを、試料 P2 は $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ と $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$

表 5.2. EXAFS 測定用試料溶液の組成

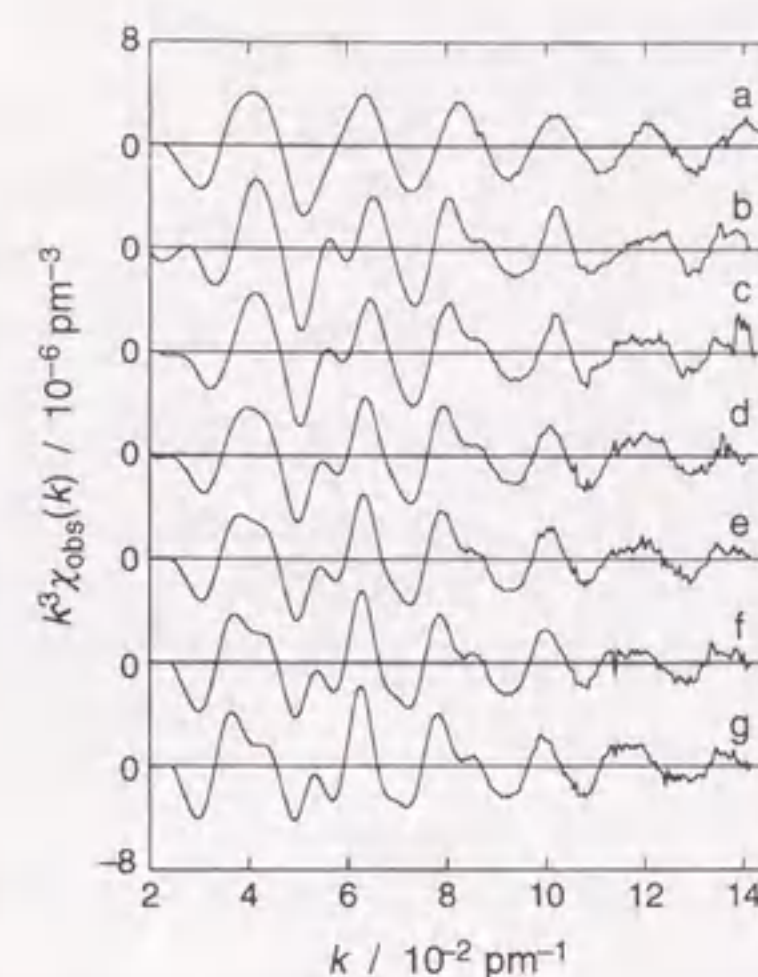
試料	溶媒	組成	
		C_{Cu} mol dm ⁻³	C_{PY} mol dm ⁻³
W	H ₂ O	0.482	
P0	AN	0.498	0
P1	AN	0.498	0.303
P2	AN	0.498	0.919
P3	AN	0.498	1.21
P4	AN	0.498	1.69
P5	AN	0.498	2.21

表 5.3. EXAFS 測定用試料溶液内の構成錯体のモル分率

試料	モル分率				
	Cu ²⁺	Cu(py) ²⁺	Cu(py) ₂ ²⁺	Cu(py) ₃ ²⁺	Cu(py) ₄ ²⁺
W	1.00	0	0	0	0
P0	1.00	0	0	0	0
P1	0.46	0.48	0.06	0	0
P2	0.01	0.21	0.72	0.06	0
P3	0	0.02	0.55	0.41	0.02
P4	0	0	0.04	0.53	0.43
P5	0	0	0	0.01	0.99

のみを、試料 P3 は Cu(py)₂²⁺ と Cu(py)₃²⁺ のみを、試料 P4 は Cu(py)₃²⁺ と Cu(py)₄²⁺ のみをそれぞれ含む AN 溶液である。これらの試料溶液について得られた $k^3\chi_{obs}(k)$ 曲線とそのフーリエ変換関数をそれぞれ図 5.7 と図 5.8 に示す。図 5.8 の主ピーク (約 160 pm 付近) は、最近接の Cu-N (試料 P0 ~ P5) あるいは Cu-O (試料 W) の結合性相互作用に帰属される。また、試料 P0 においては、Cu...C(an) の非結合性相互作用に由来するピークが 200 ~ 300 pm の領域に観測されているが、この中には多重散乱に由来するピークも含まれていると考えられる。PY を含む試料溶液については、Cu...C(an) 相互作用に加えて、Cu...C(py) の非結合性相互作用と多重散乱に由来するピークが 300 ~ 400 pm の領域にも観測される。これらの PY の配位に伴うピークの強度は、 C_{PY} が増加するにしたがって徐々に増大する傾向がある。本研究では、Cu²⁺ の近傍における局所構造を精度良く解析することが目的であるため、主ピーク部分 ($85 < R / \text{pm} < 205$) をフーリエフィルタリングによって抽出し、構造パラメーターの解析に用いた。フーリエフィルタリングを施した EXAFS 振動関数 ($k^3\chi_{fit}(k)$) と最適化構造パラメーターを用いて描いた計算曲線を図 5.9 に示す。

Cu(py)_n²⁺ 錯体の構造パラメーターの解析においては、まずはじめに、Cu²⁺ と Cu(py)₄²⁺ についての値をそれぞれ試料 P0 と P5 のデータから決定した。このとき、いずれの化学種についても、伸びたアキシャル位に 2 分子の AN が配位している歪んだ八面体の構造、即ち、[Cu(an)₄(an)₂]²⁺ と [Cu(py)₄(an)₂]²⁺ の構造モデルで実測データを良く再現することができた。次に、試料 P1 には、Cu²⁺ と Cu(py)²⁺ のみが含まれているので、試料 P1 の $k^3\chi_{fit}(k)$ から試料 P0 の $k^3\chi_{fit}(k)$ をモル分率を考慮して差し引くことにより、Cu(py)²⁺ のみに由来する成分を抽出し、Cu(py)²⁺ の構造パラメーターを [Cu(py)(an)₃(an)₂]²⁺ のモデルで解析した。同様に、Cu(py)₃²⁺ と Cu(py)₄²⁺ のみを含む試料 P4 の $k^3\chi_{fit}(k)$ から、試料 P5 の $k^3\chi_{fit}(k)$ をモル分率を考慮して差し引くことで、Cu(py)₃²⁺ の構造パラメーターを [Cu(py)₃(an)(an)₂]²⁺ のモデルで解析した。試料 P2 と試料 P3 については、Cu-N(an)_{eq} (エカトリアル位に配位した AN の窒素との相互作用) と Cu-N(py)_{eq} (エカトリアル位に配位した py の窒素との相互作用) と Cu-N(an)_{ax} (アキ

図 5.7. $k^3\chi_{obs}(k)$ 曲線

(a) 試料 W、(b) 試料 P0、(c) 試料 P1、(d) 試料 P2、(e) 試料 P3、(f) 試料 P4、(g) 試料 P5。

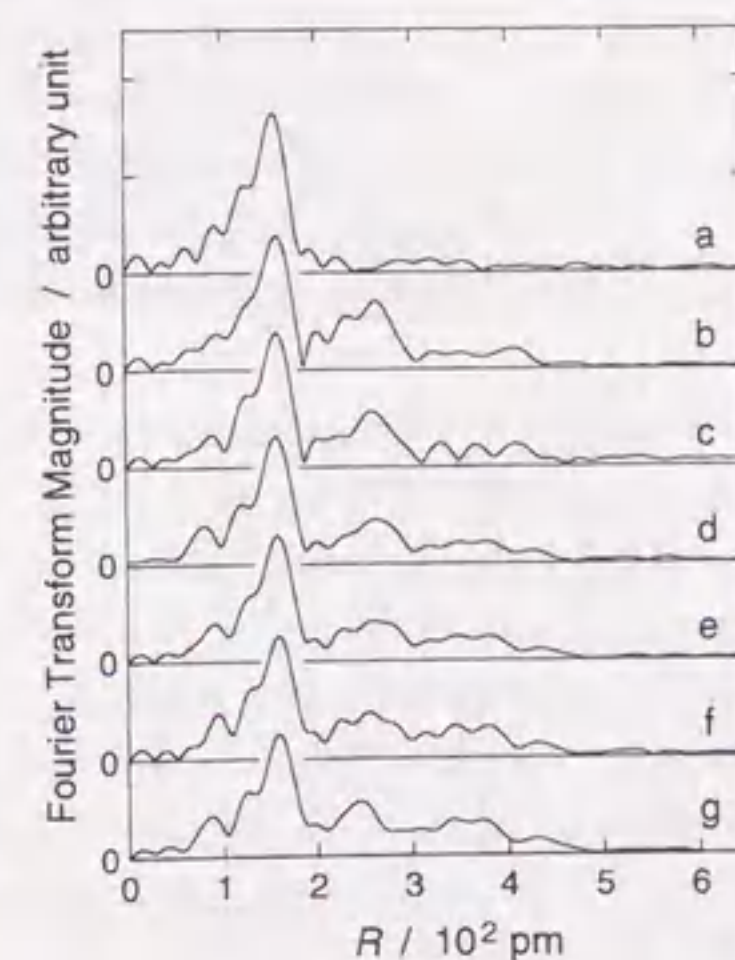


図 5.8. フーリエ変換関数

(a) 試料 W、(b) 試料 P0、(c) 試料 P1、(d) 試料 P2、(e) 試料 P3、(f) 試料 P4、(g) 試料 P5。
位相シフトの補正は行っていない。

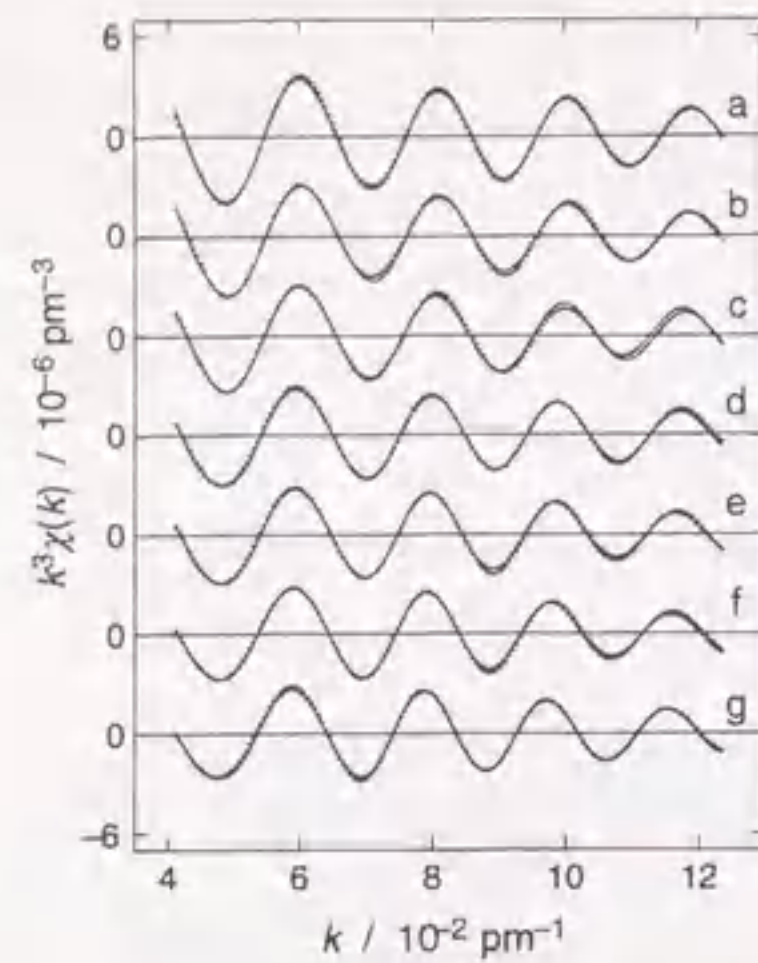


図 5.9. フーリエフィルタリングを施した EXAFS 振動

(a) 試料 W、(b) 試料 P0、(c) 試料 P1、(d) 試料 P2、(e) 試料 P3、(f) 試料 P4、(g) 試料 P5。点がフーリエフィルタリングを施した EXAFS 振動関数であり、実線は得られた構造パラメータを用いて描いた計算曲線である。

シャル位に配位した AN の窒素との相互作用) の 3 つの相互作用についての R と $\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{ax}}$ 相互作用の σ の値を非線型最小自乗計算によって最適化した。このとき、 $\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{eq}}$ および $\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}$ の σ 値は、試料 P0 および試料 P5 で決定した値で固定し、また、 $\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{eq}}$ と $\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}$ の N の値は、構成化学種のモル分率を考慮して計算した値に固定した。試料 P2 と試料 P3 で得られた R の値は含まれる構成錯体での値の平均値と考えられるので、それらのモル分率と上で求めた $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ および $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ の値を用いて、 $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ の構造パラメータを決定した。試料 P2 と試料 P3 で得られた $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ についての R の値は互いに一致した。以上の解析で得られた各構成錯体の構造パラメータの値を表 5.4 にまとめる。

$[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{an})_2]^{2+}$ 中の $\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}$ 相互作用の R の値は、 $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{OCOCF}_3)_2$ の単結晶構造解析 [343] で得られている Cu-N 結合距離 (204.6 pm) と一致しており、また、純 PY 中における Cu^{2+} の溶媒和構造の $\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}$ の値 (205 pm) と一致している。この $\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}$ の結合距離は、AN 中における溶媒和 Cu^{2+} の $\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{eq}}$ の値 (199 pm) よりも 5 pm 長い。ピリジン類が配位したときの M-N 結合距離が AN が配位したときの値よりも大きいという傾向は、他にも Mn(II) イオンや Ni(II) イオンについても知られている [10, 16, 111]。また、Cu 中心に配位する PY の数が増えるに従って、 $\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{eq}}$ と $\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}$ の両方の R が増大する傾向が見られる。これは、PY の σ -ドナー性が AN よりも強いことによる Cu(II) 中心上での電子反発の影響と考えることができる。 $\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{ax}}$ の R についても同様の傾向が見られ、AN よりも σ -ドナー性の高い PY が配位することにより、アキシシャル位の AN との相互作用が弱められると解釈できる。この構造上の特徴は、図 5.6 に示した各錯体の可視吸収スペクトルパターンの変化とも一致している。

表 5.4. $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の構造パラメータ^a

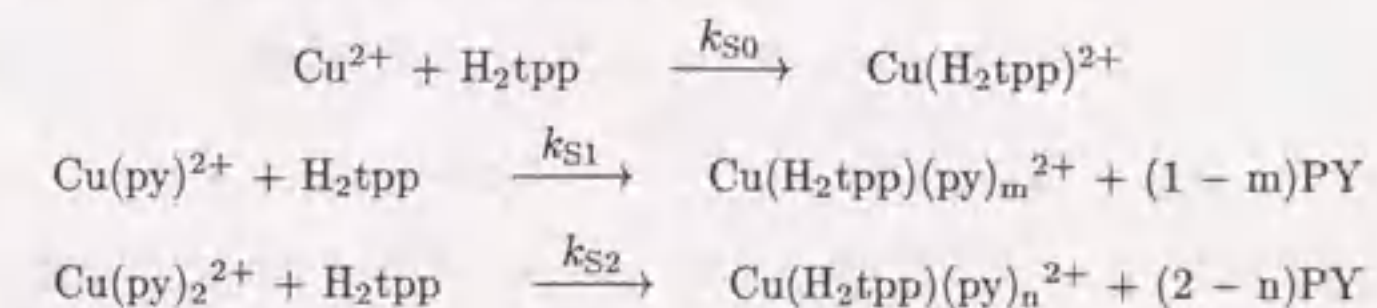
錯体	$\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{eq}}^b$		$\text{Cu-N}(\text{py})_{\text{eq}}^c$		$\text{Cu-N}(\text{an})_{\text{ax}}^d$	
	N	R / pm	N	R / pm	N	R / pm
$[\text{Cu}(\text{an})_4(\text{an})_2]^{2+}$	4	199			2	218
$[\text{Cu}(\text{py})(\text{an})_3(\text{an})_2]^{2+}$	3	202	1	199	2	230
$[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{an})_2(\text{an})_2]^{2+}$	2	202	2	202	2	230
$[\text{Cu}(\text{py})_3(\text{an})(\text{an})_2]^{2+}$	1	205	3	202	2	232
$[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{an})_2]^{2+}$			4	204	2	237

^a $E_0 = 9002.6 \pm 0.3 \text{ eV}$, $\lambda = 594 \pm 19 \text{ pm}$ 。^b試料 P0 で最適化した σ の値 (5.9 pm) を他の全ての試料についても使用した。^c試料 P5 で最適化した σ の値 (5.8 pm) を他の全ての試料についても使用した。^d $[\text{Cu}(\text{an})_4(\text{an})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})(\text{an})_3(\text{an})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{an})_2(\text{an})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})_3(\text{an})(\text{an})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{an})_2]^{2+}$ での σ / pm の値は、それぞれ、16.7、15.8、13.8、13.2、11.1 であった。

5.2.4 ピリジン共存下における SAT 錯体の生成

種々の濃度の PY が共存する条件下で H_2tpp と $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ との反応の可視吸収スペクトル変化 (図 5.10) を検討した。図 5.10 によると、 C_{PY} が増加するにつれて生成物が SAT 錯体 ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{tpp})^{2+}$ 、図 5.10A) からメタロポルフィリン ($\text{Cu}(\text{tpp})$ 、図 5.10B) へと変化することが明らかになった。SAT 錯体が生成することは、実測された生成物のスペクトルに見られるブロードなソレー帯に特徴的である。また、メタロポルフィリンが生成していることは、 $\text{Cu}(\text{tpp})$ に特徴的な 535 nm にある Q バンドの吸収ピークによって帰属される。さらに、図 5.10C のプロットを詳細に検討した結果、メタロポルフィリンの生成が観測されるのは、溶液内の遊離の PY 濃度 ($[\text{PY}]$) が H_2tpp の初濃度 ($[\text{H}_2\text{tpp}]_0$) の 2 倍以上の条件においてのみであることが明らかになった。これは、AN 中において $\text{Cu}(\text{tpp})$ を生成するためには、同時に生じる H^+ を受け取ることでできる PY のようなプロトン受容体が必要なためである。また、 $[\text{PY}] > 2[\text{H}_2\text{tpp}]_0$ の条件下において、 $\text{Cu}(\text{tpp})$ が生成する過渡過程に SAT 錯体の生成に対応する吸収スペクトル変化が見られないことは、 $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ との反応で生成する SAT 錯体の安定度が、 n の増加に伴って急激に低下するためと考えられる。実際、図 5.10C の Δ の点は、系内に含まれる Cu^{2+} のほとんどが $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ あるいは $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ として存在する条件である。

SAT 錯体の生成についての k_{obs} の C_{PY} に伴う変化 (図 5.10C の \circ 点) は、PY の配位していない Cu^{2+} からの SAT 錯体の生成 (k_{S0}) と $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体生成の副反応のみで再現することは不可能であった。そこで、 $\text{Cu}(\text{py})_2^{2+}$ 錯体および $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ 錯体からの SAT 錯体の生成を考慮することによって、実測のデータを完全に再現することができた。 $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ 錯体と $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ 錯体からの寄与を考慮した解析も行ったが、それらの経路を含めることによる実験データの再現性の向上は見られなかった。 $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ 錯体あるいは $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ 錯体から SAT 錯体が生成する反応を考えた場合には、最低でも 1 個あるいは 2 個の PY 分子の解離が必要となり、極めて反応速度が遅くなることが予想される。したがって、実測データに $\text{Cu}(\text{py})_3^{2+}$ 錯体や $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ 錯体からの寄与が見られないのは妥当であろう。以上のことから、図 5.10C の \circ 点のデータを、次の反応機構で解析した。



本研究での実験条件下において ($[\text{H}_2\text{tpp}]_0 = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $C_{\text{Cu}} = 1.46 \times 10^{-4}$ 、 2.98×10^{-4} 、 $7.72 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $C_{\text{PY}} = 1.75\text{--}14.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)、 $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体の生成速度および解離

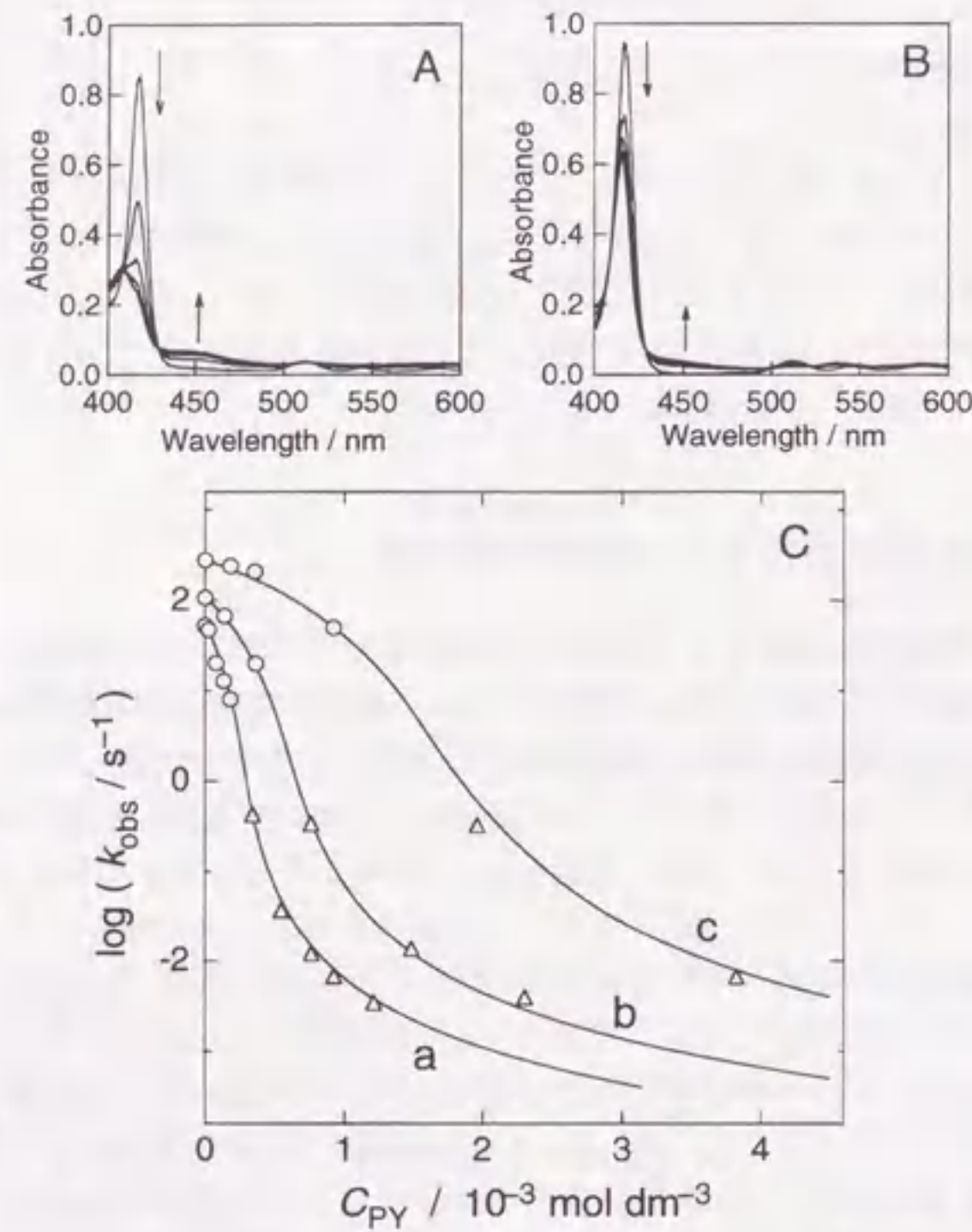


図 5.10. ピリジン共存下における吸収スペクトルの変化と条件速度定数

A は SAT 錯体が生成する反応であり、B はメタロポルフィリンが生成する反応である。このように PY の総濃度 C_{PY} に応じて観測される化学変化が異なる。観測された吸光度変化を解析して得られた 25.0 ± 0.1 °C における条件速度定数を C_{PY} に対してプロットしたのが C である。ここで、SAT 錯体の生成が観測された点を \circ で、メタロポルフィリン生成が観測された点を Δ で表す。また、C において、(a) $C_{Cu} = 1.14-1.50 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、(b) $C_{Cu} = 2.98-3.01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、(c) $C_{Cu} = 7.67-7.79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で測定した結果であり、実線は解析によって得られた二次速度定数 (k_{S0} 、 k_{S1} および k_{S2}) を用いて描いた計算曲線である。

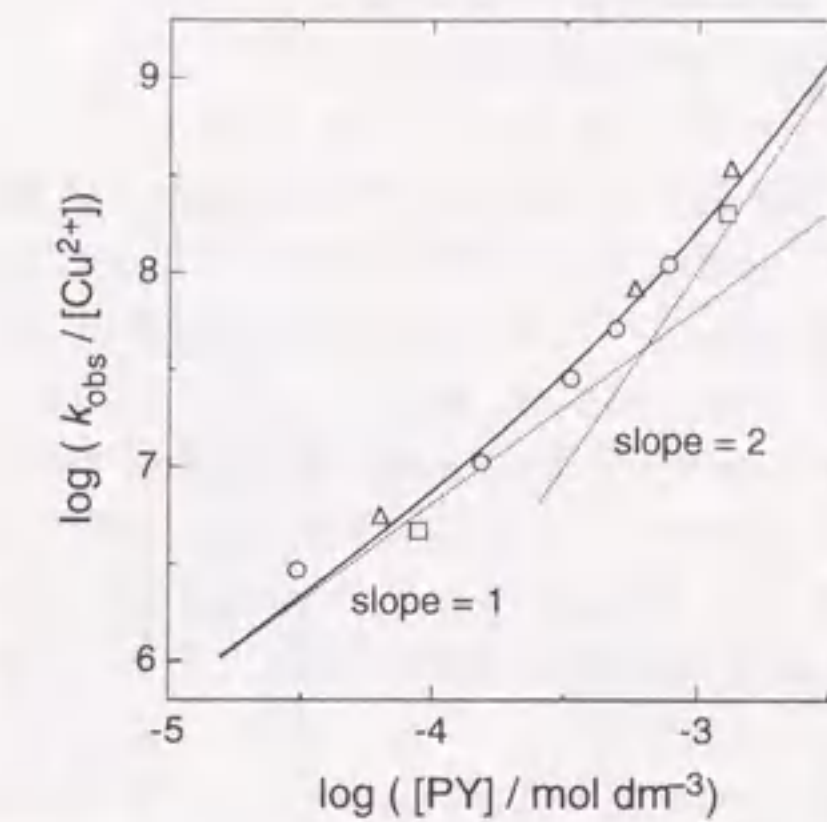


図 5.11. Cu(tpp) 生成の条件速度定数における遊離のピリジン濃度依存性

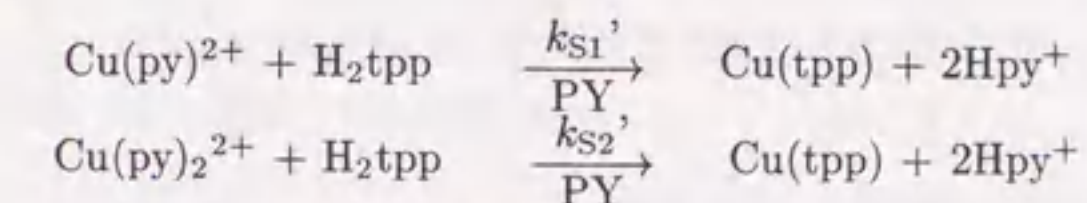
Cu(tpp) の生成が観測された条件下における k_{obs} を用いて、 $k_{obs}/[Cu^{2+}]$ の対数値を [PY] の対数値に対してプロットした。丸印、三角印、四角印は、それぞれ、 C_{Cu} が $1.41-1.50 \times 10^{-4}$ 、 $2.98-3.01 \times 10^{-4}$ 、 $7.67-7.79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のときの測定値を表す。実線は得られた二次速度定数 (k_{S0} 、 k_{S1} および k_{S2}) を用いて描いた計算曲線、点線は $Cu(py)^{2+}$ および $Cu(py)_2^{2+}$ が関与する傾きが 1 および 2 の反応速度定数の計算曲線である。

速度は SAT 錯体の生成する速度よりも十分に速いと考えられ、それらを前平衡として取り扱うことにより、 k_{obs} は (5.4) 式で表される。

$$k_{obs} = k_{S0}[Cu^{2+}] + k_{S1}[Cu(py)^{2+}] + k_{S2}[Cu(py)_2^{2+}] \quad (5.4)$$

吸光度滴定法によって決定した $Cu(py)_n^{2+}$ 錯体の生成定数 β_n ($n = 1 \sim 4$) と、PY が存在しない条件下で決定した k_{S0} の値を固定しての最小自乗計算から、 25.0 ± 0.1 °C における二次速度定数は、 $k_{S1} = (2.7 \pm 1.1) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{S2} = (7 \pm 2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ と決定された。

Cu(tpp) の生成についての k_{obs} の値 (図 5.10C の Δ 点) も、 C_{PY} の増加に伴い減少する。図 5.11 には、[PY] に対する $k_{obs}/[Cu^{2+}]$ の log-log プロットを示した。図 5.11 では、プロットの傾きが 1 から 2 へと変化する様子が見られる。このことは、この実験条件下で反応に関与している化学種が 1 個の PY を有する $Cu(py)^{2+}$ と 2 個の PY を有する $Cu(py)_2^{2+}$ であることを意味しており、次式のような反応機構を考えることができる。



このとき、観測される条件速度定数 k_{obs} は (5.5) 式で表される。

$$k_{obs} = k_{S1}'[Cu(py)^{2+}] + k_{S2}'[Cu(py)_2^{2+}] \quad (5.5)$$

Cu(tpp) 生成が観測される実験条件下において、PY が配位していない Cu^{2+} の寄与が無いのは、その存在率が極めて低いためと考えられる。また、Cu(tpp) を生成するとき放出される H^+ は、共存する PY によって溶媒和されると考えられる。最小自乗計算から得られた 25.0 ± 0.1 °C における二次速度定数は、 $k_{S1}' = (2.6 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{S2}' = (1.3 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ である。こ

ここで得られた k_{S1}' と k_{S2}' の値は、 C_{PY} が小さい条件下で SAT 錯体の生成する反応で得られた k_{S1} と k_{S2} の値とほぼ一致している。仮に、SAT 錯体生成を前平衡として含み、脱プロトン反応が律速となるような反応機構の場合には、 k_{S1}' と k_{S2}' の値は k_{S1} と k_{S2} よりも小さくしなければならない。また、 $Cu(tpp)$ が生成する過程で SAT 錯体を経由しないとすれば、ここで得られる k_{S1}' と k_{S2}' の値は k_{S1} と k_{S2} よりも小さいはずである。SAT 錯体の生成を経ずに $Cu(py)^{2+}$ や $Cu(py)_2^{2+}$ が H_2tpp と反応して $Cu(tpp)$ を生成する反応速度 (k_{S1}' と k_{S2}') が、偶然に、SAT 錯体を生成する反応速度 (k_{S1} と k_{S2}) と一致したとする解釈も成り立つが、 $Cu(py)^{2+}$ と $Cu(py)_2^{2+}$ の 2 つの化学種で同様な偶然が起こる可能性は極めて低いと考えられる。したがって、 k_{S1}' と k_{S1} 、および、 k_{S2}' と k_{S2} の一致は、 $Cu(tpp)$ が生成する過渡過程に SAT 錯体を含み、なおかつ、SAT 錯体を生成する過程が律速段階であることを意味する重要な結果である^{*2}。したがって、図 5.10C の全てのデータを (5.4) 式を用いて解析するのが妥当であり、そのようにして最終的に、 $k_{S1} = (3.6 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{S2} = 90 \pm 2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ と決定した。図 5.10C の計算曲線 (実線) はこれらの値を用いて描いたものであり、全ての C_{PY} の領域における実測データを矛盾無く再現している。

SAT 錯体生成の二次速度定数は、 $Cu(II)$ 中心に配位している PY の数が増加するのに伴い、小さくなる傾向がある ($k_{S0} > k_{S1} > k_{S2}$)。これは、EXAFS スペクトルの解析で得られた $Cu(py)_n^{2+}$ 錯体の $Cu-N(an)_{eq}$ 結合距離が徐々に増加する傾向から予想される変化とは逆である。また、金属中心に電子供与性の配位子が配位することによって配位溶媒分子の交換速度が増大するという一般的傾向とも逆である [344-347]。Jahn-Teller 効果によって、歪んだ八面体構造をとる $Cu(II)$ イオンでの溶媒交換反応や錯形成反応は、アキシアル-エクソトリアル間の速いサイト交換 (ax/eq 交換) を経て、伸びたアキシアル位を通して進行することが知られている [89, 90, 340]。Cu(II) 中心の周りが等価な 6 個の N 供与配位子で取り囲まれている場合には、ax/eq 交換は 3 つの N-Cu-N 軸の全ての間で起こることが可能である。したがって、 Cu^{2+} に H_2tpp が配位する反応も、 H_2tpp の 1 番目の N 原子がアキシアル位の溶媒分子と交換したのち (この過程が律速段階と考えられる)、速い ax/eq 交換によってその N 原子がエクソトリアル位に移動し、さらに、2 番目の N 原子がアキシアル位の溶媒分子と交換し、再び速い ax/eq 交換によってその N 原子がエクソトリアル位に移動して H_2tpp の 2 つの N 原子がともにエクソトリアル位にあるような SAT 錯体が形成されると考えられる。ところが、 $Cu(py)_2^{2+}$ 錯体の場合には、PY がアキシアル位に位置した状態は極めて不安定であると考えられ、ax/eq 交換は 2 つの N-Cu-N 軸の間に限られる。ここに H_2tpp が配位する反応では、1 番目の N 原子のアキシアル位への配位と ax/eq 交換によるエクソトリアル位への移動は可能であるが、2 番目の N 原子がキレート環を形成する過程で、エクソトリアル位に配位している PY が解離するか、あるいは、エクソトリアル位での配位子置換が起こることが必要である。いずれの場合も、 Cu^{2+} へ配位する反応に比べて遅くなることが予想される。さらに、 $Cu(py)_2^{2+}$ 錯体の場合^{*3}、ax/eq 交換の進行は不可能であり、1 番目の N 原子がエクソトリアル位の溶媒分子と直接交換する必要があるため、その速度はさらに遅くなると予想される。以上のように、SAT 錯体の生成速度の減少は、ax/eq 交換の頻度の減少によって解釈することができる。これまで、第一遷移金属 (II) イオンの錯形成反応は数多く研究されているが、基底状態において非等価な配位部位を有し、その間でサイト交換が起きている $Cu(II)$ イオンについての研究はほとんど無く、 $Cu(II)$ イオン周りの配位子が系統的に変化する場合の反応速度の変化を実測した研究は、今回が初めてである。

5.2.5 SAT 錯体からの脱プロトン反応

ポルフィリンのメタレーション反応が完結するには N-H プロトンの放出が必要である。図 5.12A には、AN 中における SAT 錯体と PY との反応の可視吸収スペクトルの変化を示した。この反応の過程において、SAT 錯体が分解して生じる遊離の H_2tpp に対応する吸収スペクトル変化が観測されなかったため、PY は SAT 錯体と直接反応していると考えられる。また、405 nm と 425 nm に明確な等吸収点

^{*2}この結果は次節で述べる脱プロトン反応の解析結果からも支持される。

^{*3} $Cu(py)_2^{2+}$ 錯体の 2 つの PY 分子は、配位している PY の高い σ -ドナー性を考慮すると、互いにシス位に配位していると考えられるのが妥当である。

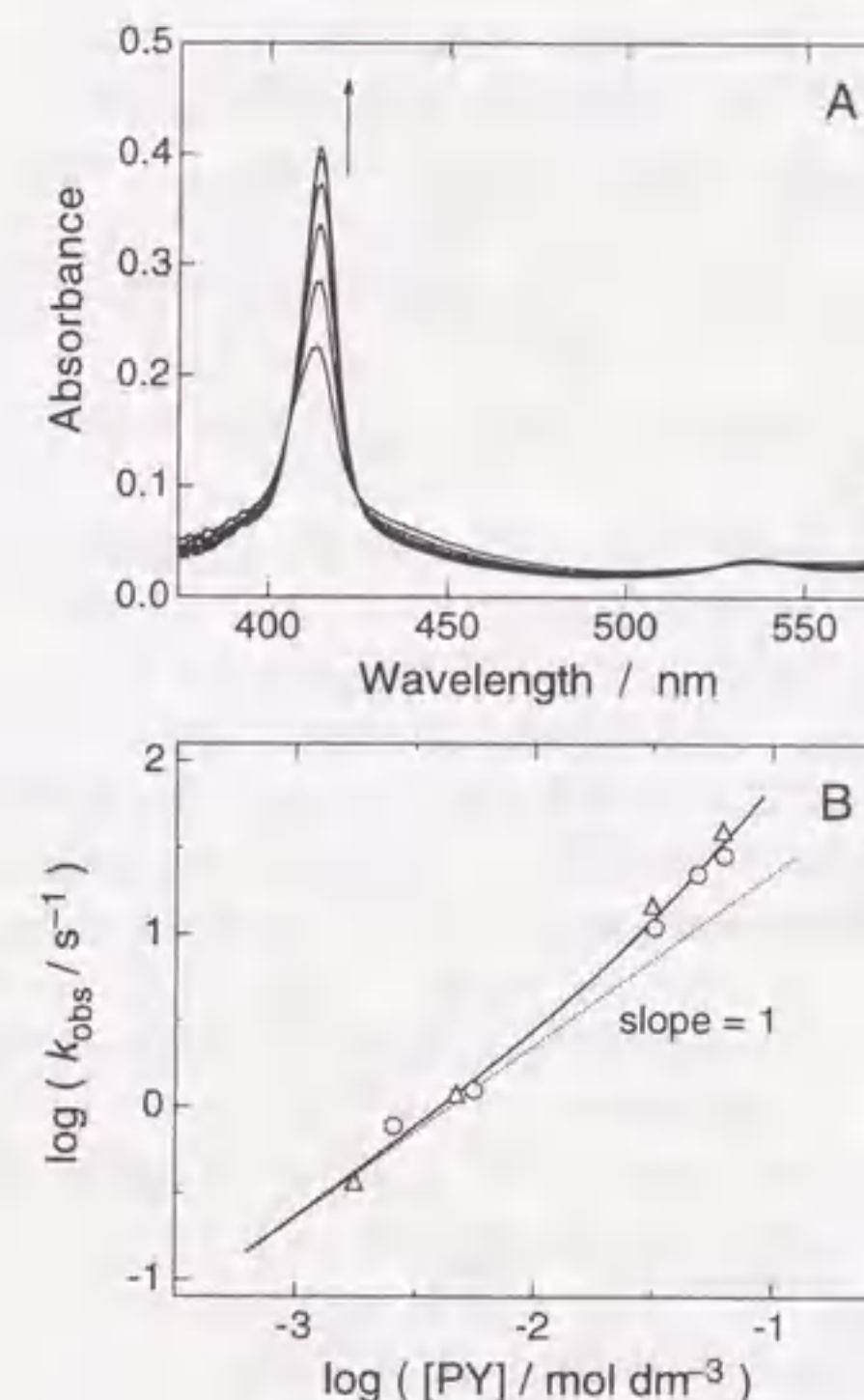
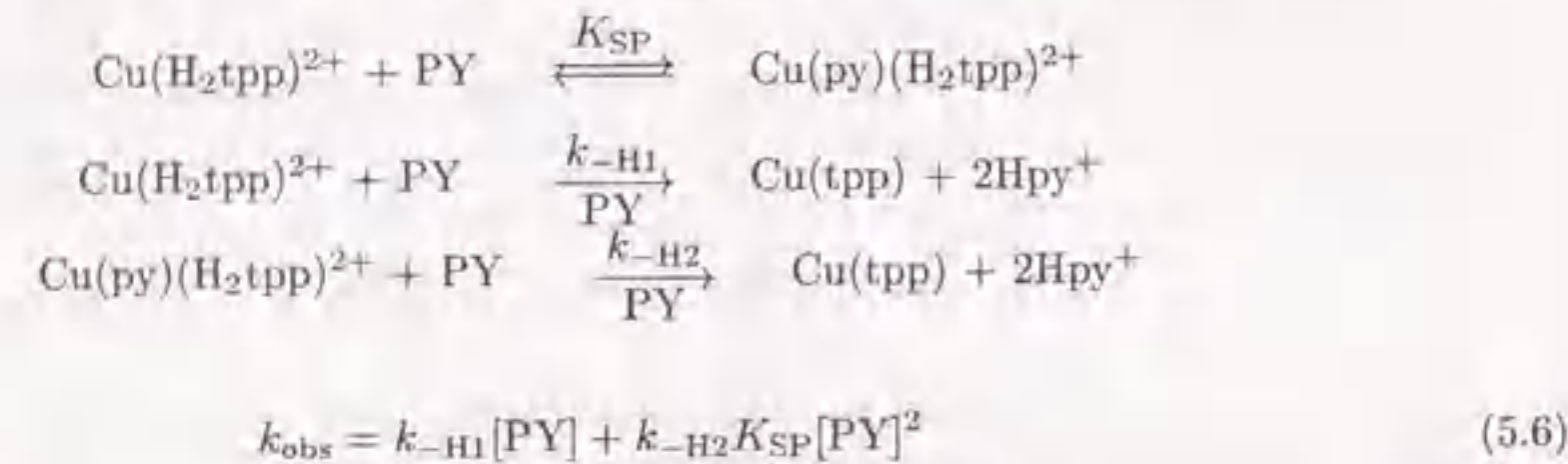


図 5.12. SAT 錯体とピリジンとの反応の可視吸収スペクトル変化と条件速度定数

A は、AN 中における SAT 錯体と PY との反応による SAT 錯体からの脱プロトン反応の可視吸収スペクトル変化であり、B は、その反応の条件速度定数の対数値を [PY] の対数値に対してプロットしたグラフである。B において、丸印と三角印は、それぞれ、 C_{Cu} が $1.94 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ と $4.41 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のときの k_{obs} を表し、実線は得られた二次速度定数を用いて描いた計算曲線、点線は傾き 1 の直線である。

が観測され、414 nm における吸光度の変化は SAT 錯体に関して一次であった。最終生成物のスペクトルには Cu(tpp) 錯体に特徴的な 535 nm の Q バンドが見られ、生成物が Cu(tpp) であることが確認できる。つまり、SAT 錯体にプロトン受容体である PY が反応することにより、SAT 錯体から N-H プロトンが解離し、メタポルフィリン Cu(tpp) が生成したと考えられる。この反応の $\log(k_{\text{obs}}/s^{-1})$ の値を [PY] の対数に対してプロットした図を図 5.12B に示す。図 5.12B のプロットの傾きは、[PY] が $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ よりも小さい領域ではほぼ 1 であるが、高い領域では 2 に近づく傾向が見られる。これらの k_{obs} の値は、以下の反応機構を基にした、(5.6) 式を用いて解析した。



ここで、 K_{SP} は SAT 錯体中の Cu(II) 中心への PY の配位の平衡定数、 $k_{-\text{H}_1}$ と $k_{-\text{H}_2}$ は、それぞれ、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{tpp})^{2+}$ と $\text{Cu}(\text{py})(\text{H}_2\text{tpp})^{2+}$ 中の N-H プロトンの脱プロトン反応についての二次速度定数である。上の反応機構では、脱プロトン反応に $\text{Cu}(\text{py})_n^{2+}$ 錯体 ($n = 0 \sim 4$) が関与する経路を考慮していないが、図 5.12B のプロットに C_{Cu} による影響が現れていないことから、その経路は除外することができる。また、 k_{obs} の [PY] に対するプロットが原点を通ることから、SAT 錯体自身の自己脱プロトン反応の経路は無視できる。このことは、PY が共存しない場合に SAT 錯体生成で反応が停止する結果と一致している。図 5.12B のデータの解析から、 $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ において、 $k_{-\text{H}_1} = (2.3 \pm 0.1) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{-\text{H}_2}K_{\text{SP}} = (5.1 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$ と得られた。これらの値を用いて計算した、図 5.10C の Δ 点のデータが得られた実験条件下での脱プロトン反応の条件速度定数は、実測された値よりも約 2 桁大きい。このことは、図 5.10C の Δ 点で見られたメタレーション反応の律速段階が、SAT 錯体を生成する過程であることを強く支持している。Lavallee と Onady は、DMF 中における Zn(II) イオンと H_2tpp および D_2tpp との錯体形成反応の速度を測定し、全メタレーション反応速度に同位体効果が現れないことを見出した [348]。このことは、本研究において明らかにした、メタレーション反応の律速段階が SAT 錯体形成の段階であるという結果と呼応している。

SAT 錯体からの脱プロトン反応は、より詳細には、以下のような逐次プロトン解離の二段階反応である。



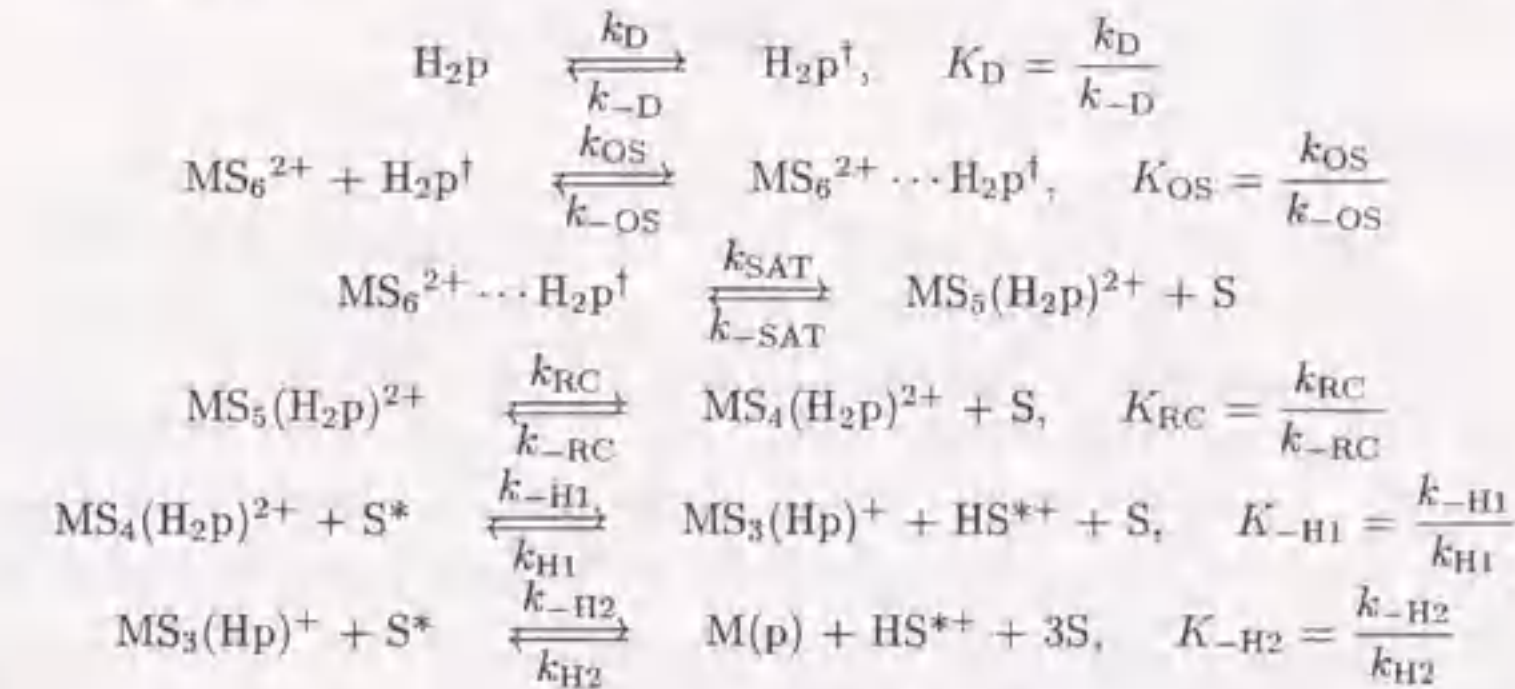
ここで予想される中間体 $\text{Cu}(\text{Htpp})^+$ では、3つのピロール窒素が Cu(II) 中心と相互作用していると考えられるため、Cu(II) 中心と残りの N-H プロトンを有するピロール窒素との間の距離が $\text{Cu}(\text{H}_2\text{tpp})^{2+}$ で予想される距離よりもより近いと考えられる。したがって、 $\text{Cu}(\text{Htpp})^+$ からのプロトン解離反応の速度は、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{tpp})^{2+}$ からの 1 つ目のプロトン解離速度よりも速いと考えるのが妥当であろう。また、もし、2 番目の脱プロトン反応が律速で、1 番目の脱プロトン反応が前平衡であった場合、溶液内の Hpy^+ 濃度を一定に保つような操作を行っていない本実験の条件下では、観測される吸光度変化が SAT 錯体に関して一次の挙動を示さないはずである。したがって、脱プロトン反応の律速段階は、1 番目のプロトン解離過程であると結論できる。

PY をプロトン受容体として観測された脱プロトン反応は、4-フェニルピリジン (水中での共役酸の pK_a [349] = 5.49)、3-ヒドロキシピリジン (pK_a = 5.23)、イソキノリン (pK_a = 5.40)、ピラジン (pK_a = 0.97) などの反応においても観測された。また、水 (pK_a = -1.74) もプロトン受容体として作用するため、 0.1 mol dm^{-3} 以上の水が共存する場合には、SAT 錯体からの脱プロトン反応が観測される。こ

これらの Brønsted 塩基を用いた予備的な実験では、PY での $k_{-\text{H}_1}$ に対応する脱プロトン反応の速度が、4-フェニルピリジン \sim イソキノリン $>$ PY $>$ 3-ヒドロキシピリジン \gg ピラジン $>$ 水の順になり、用いた塩基の Brønsted 塩基性に依存する傾向がある。

5.2.6 メタレーション反応の機構

前節までの結果から、プロトン受容体として PY が共存する場合の AN 中における Cu(II) イオンと H_2tpp とのメタレーション反応は、SAT 錯体を生成する段階を律速とする機構で進行していることが判明した。しかしながら、これは、Brønsted 塩基性が比較的高い PY がプロトン受容体として作用する場合の結果であり、上で述べたように、脱プロトン反応の速度は、プロトン受容体の Brønsted 塩基性とその濃度に依存する関数である。当然ながら、PY 中における Cu(II) イオンと H_2tpp とのメタレーション反応については、Cu(II) イオンには σ -ドナー性の高い PY が配位しているために、SAT 錯体の生成速度はより遅くなる傾向にあると考えられるし、PY の濃度が極めて高い状態であることから SAT 錯体からの脱プロトン反応の速度は非常に速いと考えられるため、本研究で得られた結論と同様の反応機構で進行することが予想される。しかし、DMF や DMSO、水などの溶媒中におけるメタレーション反応が、同様に SAT 錯体形成段階を律速として進行しているとは、本研究の結果だけでは結論することはできない。これは、SAT 錯体からの脱プロトン反応速度を、DMF や DMSO、水などを Brønsted 塩基として用いて測定することにより、詳細な議論が可能になると考えられるが、現時点で得られている、AN 中において PY をプロトン受容体とする場合の Cu(II) イオンと H_2tpp のメタレーション反応の結果と、これまでに研究されている数多くの金属イオンとポルフィリンとの反応速度の結果に基づいて、一般的なメタレーション反応の機構について議論する。ポルフィリン (H_2P) とドナー性溶媒 (S) によって 6 溶媒和された金属 (II) イオンとのメタレーション反応の素反応過程は、以下のようにまとめられる。



ここで、 K_{D} はポルフィリン環変形の平衡定数、 K_{OS} は変形したポルフィリン ($\text{H}_2\text{P}^\dagger$) と MS_6^{2+} との間の外圏会合定数、 k_{SAT} は配位溶媒分子と 1 番目のピロール窒素との間の交換速度定数、 K_{RC} は SAT 錯体を形成するためのキレート閉環過程の平衡定数、 $K_{-\text{H}_1}$ は SAT 錯体からの 1 番目の脱プロトン反応の平衡定数、 $K_{-\text{H}_2}$ は 2 番目の脱プロトン反応の平衡定数である。水中での 5,10,15,20-テトラキス (4-N-メチルピリジル) ポルフィリンに関して、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ での k_{D} が $4.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と報告されており [350]、また、 H_2P のみの溶液で $\text{H}_2\text{P}^\dagger$ が観測された報告は皆無であることから、 $K_{\text{D}} \ll 1$ と考えられる。さらに、 K_{OS} の過程は、 MS_6^{2+} と部分的な分極によって生じた $\text{H}_2\text{P}^\dagger$ 上の負電荷との間の静電的相互作用によるものと考えられるので、 k_{OS} および $k_{-\text{OS}}$ は拡散律速の速い反応と考えられる。また、一般的な二座配位子でも見られるように、 k_{RC} は 1 番目のドナー原子の配位する速度 k_{SAT} よりも速いと考えられる。そして、本研究で得られた結論から、高い Brønsted 塩基性を有するプロトン受容体が存在する場合の $k_{-\text{H}_1}$ および $k_{-\text{H}_2}$ はいずれも k_{SAT} よりも大きいと考えられる^{*4}。以上のことから、進行方向の律速段階は k_{SAT} であ

^{*4} $k_{-\text{H}_1}$ と $k_{-\text{H}_2}$ の過程は、いずれも、溶媒分子との間の二分子反応であるが、溶媒濃度は一定であるので、 $k_{-\text{H}_1}$ と $k_{-\text{H}_2}$ はともに一次定数である。また、 k_{SAT} も一次定数であるので、これらの速度定数の間の比較は可能である。

る。したがって、(5.1)式の進行方向の速度 R_f と逆方向の速度 R_b は、それぞれ、

$$R_f = K_D K_{OS} k_{SAT} [MS_6^{2+}] [H_2P]$$

$$R_b = K_{-H_2}^{-1} K_{-H_1}^{-1} K_{RC}^{-1} k_{-SAT} [HS^+]^2 [M(p)]$$

と表現できる。このメタレーション反応速度とデメタレーション反応速度の速度式は、以前に見出されている幾つかの実測挙動を説明することができる。メタレーション反応速度が金属イオンに配位している溶媒分子の交換速度と平行な関係にあるのは [319, 321, 324, 325, 351-354]、 k_{SAT} を律速段階としていることを意味する。また、*N*-置換ポルフィリンなどの非平面性ポルフィリンのメタレーション反応速度が平面性ポルフィリンよりも速いという事実 [316, 318-321, 355-358] は、前平衡である K_D によって説明できる。メタレーション反応速度がポルフィリンのピロレン窒素上の Brønsted 塩基性に依存するという結果も報告されているが [320, 359, 360]、前平衡の K_{OS} がポルフィリンの塩基性と相関すると予想されるため、この依存性も説明できる。さらに、電荷を有するポルフィリンのメタレーション反応速度が溶液のイオン強度に依存するのは [361]、 K_{OS} を含むことで理解できる。また、デメタレーション反応の速度が $[H^+]^2$ に依存する速度式で記述されているが [362-364]、これは、 K_{-H_1} と K_{-H_2} の過程が律速段階よりも前にあるためである。

以上のように、本研究により、Brønsted 塩基性の極めて低い溶媒である AN 中において、SAT 錯体の直接の検出に成功し、SAT 錯体の生成過程と SAT 錯体からの脱プロトン過程とを独立に観測することが可能になった。これにより、SAT 錯体の生成速度と SAT 錯体からの脱プロトン反応速度を別々に決定し、ポルフィリンのメタレーション反応の機構を詳細に解明することができた。明らかになった反応機構は、これまでに報告されている多くの傾向を矛盾なく説明することができる。

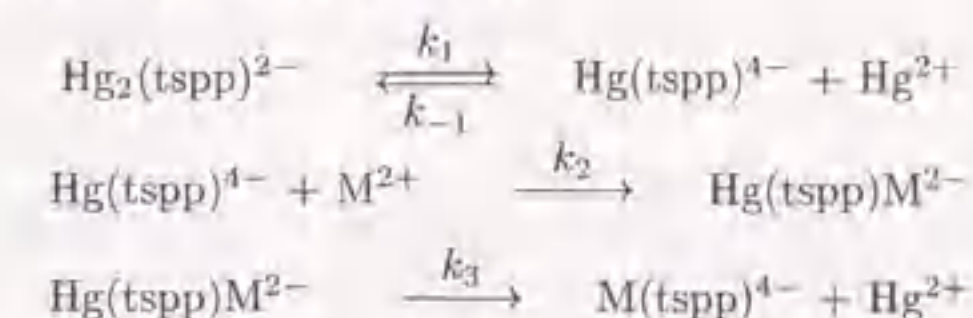
5.3 ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造解析

5.3.1 研究の意義

金属ポルフィリン錯体の生成反応に関しては、前節で述べた AN 中における SAT 錯体の直接的な検出によって、溶媒やポルフィリンの種類に応じたメタレーション反応機構の統一的な解釈に向けての決定的な足掛かりが得られた。今後は、SAT 錯体中の金属イオン周りの構造を決定する必要があるが、特に AN 中においては、 H_2tpp の溶解度が極めて低いために、EXAFS などの X 線を用いた測定は困難な場合が多い。一方で、Mn(II) や Cu(II)、Zn(II) などの第四周期の金属 (II) イオンのメタレーション反応速度が、系内に Cd(II) や Pb(II)、Hg(II) などのイオン半径の大きな金属 (II) イオンが共存することによって著しく加速されることが報告されている [365]。これは、ポルフィリン環内に完全に取り込むことができない大きな金属 (II) イオンにポルフィリンが配位することにより、ポルフィリン環が変形し、Mn(II) や Cu(II)、Zn(II) などの中程度の大きさの金属 (II) イオンの取り込みに適した形状をとるためと解釈されている。つまり、大きな金属 (II) イオンへの配位が、前節でまとめたメタレーション反応機構の K_D の過程に相当する変化を引き起こしていると考えられる。

近年、Tabata と Miyata [366]、および、Robinson と Hambright [367] は、二種類の異なる金属イオンが 1 つのポルフィリン環平面の上下から同時に配位したヘテロ二核ポルフィリン錯体が、ポルフィリンの金属置換反応の過渡過程に反応中間体として存在していることを明らかにした。水溶液中において、過剰の Hg(II) イオンが存在する条件下での 5,10,15,20-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィリン (H_2tspp^{4-}) は、ポルフィリン環平面の上下から 2 個の Hg(II) イオンがサンドイッチ状に配位した二核錯体を形成している [368]。ここに、Cu(II) イオンや Zn(II) イオンを加えると、はじめに、一方の Hg(II) イオンが Cu(II) あるいは Zn(II) イオンと置換してヘテロ二核ポルフィリン中間体 $Hg(tspp)M^{2-}$ ($M = Cu^{2+}$ あるいは Zn^{2+}) を生成したのち、残りの Hg(II) イオンが解離すると同時に M(II) イオンがポルフィリン環内に取り込まれて $M(tspp)^{4-}$ が生成するという二段階反応が観測される。この反応に関しては詳細な速度論的研究がなされており、弱酸性水溶液中、 $[M^{2+}] > [Hg^{2+}] \gg [H_2tspp^{4-}]$ の条件

下において、次のような反応機構が提案されている。



この反応は $[M^{2+}] > [Hg^{2+}] \gg [H_2tspp^{4-}]$ の条件下において見かけ上二段階で進行し、一段階目は $Hg_2(tspp)^{2-}$ に M^{2+} が反応してヘテロ二核ポルフィリン中間体 $Hg(tspp)M^{2-}$ と Hg^{2+} が生成する過程であり、二段階目は $Hg(tspp)M^{2-}$ から $M(tspp)^{4-}$ と Hg^{2+} が生成する過程に対応する。 $M = Cu$ の場合の 25 °C における各パラメーターの値は、 $k_1 = 1.95 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2/k_{-1} = 7.14$ 、 $k_3 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と報告されている [366]。

この $Hg_2(tspp)^{2-}$ 上の金属置換反応の機構の解明は、前節までに述べたポルフィリンのメタレーション反応機構の解明に対しても、重要な知見を示している。 $Hg_2(tspp)^{2-}$ の金属置換反応速度が、 Hg^{2+} が共存しないときのメタレーション反応速度よりも速いのは、ポルフィリンが Hg^{2+} に配位することによるポルフィリン環の変形に由来しており、このポルフィリン環の変形は、ポルフィリンのメタレーション反応においてもその速度を左右する重要なキープポイントである。このような観点で見た場合、 $Hg_2(tspp)^{2-}$ の Cu^{2+} による金属置換反応の過渡過程に存在するヘテロ二核ポルフィリン中間体 $Hg(tspp)Cu^{2-}$ 中と、前節で述べた AN 中でのメタレーション反応の過渡過程に生じる SAT 錯体 $Cu(H_2tpp)^{2+}$ 中の、特に Cu^{2+} 中心周りの構造に興味が集まる。SAT 錯体では、ポルフィリン環のピロール窒素上には、ポルフィリンが元来有している N-H プロトンがそのまま残っている。一方、ヘテロ二核ポルフィリン中間体では Hg^{2+} が、この N-H プロトンに対応すると考えれば、SAT 錯体の Cu^{2+} 周りの構造とヘテロ二核ポルフィリン中間体の Cu^{2+} 周りの構造との間に類似性が示唆される。したがって、ヘテロ二核ポルフィリン中の Cu^{2+} 周りの構造を解析することは、SAT 錯体中の Cu^{2+} 中心周りの構造を解明するための手掛かりとなり、メタレーション反応機構を解釈する上での重要な情報となる。以上の観点から、本研究で開発した時間分解ストップフロー EXAFS 装置を用いて行ったヘテロ二核ポルフィリン中間体中の Cu^{2+} 周りの構造解析の結果を以下に述べる。

5.3.2 実験操作

試薬 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Cu(CH_3CO_2)_2$ 、 $Hg(CH_3CO_2)_2$ 、 $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ 、 CH_3CO_2H 、 $NaOH$ は、いずれも、特級試薬 (和光) をそのまま使用した。5,10,15,20-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィリン (H_2tspp) は、同仁が市販している試薬をそのまま使用したが、約 90% の純度であるため⁵⁾、 Cu^{2+} とのメタレーション反応による比色定量法により溶液内の濃度を決定して使用した。溶媒の水は二次蒸留水を使用した。 H_2tspp^{4-} の水溶液は、 H_2tspp の過剰の酸を $NaOH$ で中和して調製した。

試料溶液 EXAFS 測定に用いた試料溶液の組成を表 5.5 に示す。試料 A は Cu^{2+} の、また、試料 C は $Hg(tspp)^{4-}$ の溶液であり、これらをストップフロー装置内で 1:1 混合して得られたのが試料 D のヘテロ二核ポルフィリン中間体の溶液である。試料 B は $Cu(tspp)^{4-}$ の溶液であり、試料 A と試料 B は、それぞれ、反応前と反応後の溶液に対応している。試料 E は、EXAFS スペクトルを解析する際の標準試料として測定した $Cu(H_2O)_6^{2+}$ の溶液である。試料 D を得るために調製した試料 C に含まれる金属 (II) イオンは Hg^{2+} のみであり、この溶液のみの独立の測定は行っていない。試料 E を除いた全ての溶液は、水素イオン濃度を緩衝するために $CH_3CO_2H-CH_3CO_2Na$ 緩衝液となっている。各溶液の pH は、試料 A が 5.67、試料 B が 5.70、試料 C が 5.80、試料 D で反応完了後が 5.43 である。また、試料 C 中には Hg^{2+} と H_2tspp^{4-} が 1.1 のモル比で含まれており、 $Hg(tspp)^{4-}$ が定量的に生成している条件と考えられ

⁵⁾ 残りの約 10% は水。

表 5.5. 試料溶液の組成

溶液	溶質	濃度	露光時間 ^a	積算回数	測定合計時間
		mol kg ⁻¹	s		s
A ^b	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	0.20	25	48	1200
	CH ₃ CO ₂ Na	1.58			
	CH ₃ CO ₂ H	0.20			
B ^c	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	0.10	25	36	900
	H ₆ tspp	0.10			
	CH ₃ CO ₂ Na	0.50			
	CH ₃ CO ₂ H	0.20			
	NaOH	0.66			
C ^d	Hg(CH ₃ CO ₂) ₂	0.20	10	180	1800
	H ₆ tspp	0.20			
	CH ₃ CO ₂ Na	1.61			
	CH ₃ CO ₂ H	0.20			
	NaOH	1.01			
D ^e	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	0.10	5	750	3800
	Hg(CH ₃ CO ₂) ₂	0.10			
	H ₆ tspp	0.10			
	CH ₃ CO ₂ Na	1.60			
	CH ₃ CO ₂ H	0.20			
E ^f	CuSO ₄	0.20	5	750	3800

^a1回のストップフローの駆動毎の観測時間であり、露光時間と積算回数を掛けて測定合計時間になる。^b試料Dをストップフロー装置内で調製するためのCu²⁺の溶液(pH 5.67)であり、この溶液のみの独立の測定も行った。^c金属置換反応完了後の生成物に対応する試料溶液(pH 5.70)。^d試料Dをストップフロー装置内で調製するためのHg(tspp)⁴⁻の溶液(pH 5.80)であり、この溶液のみの独立の測定は行っていない。^eヘテロ二核ポルフィリン中間体のEXAFS測定のための試料溶液(pH 5.43、反応完了後)であり、試料Aと試料Cをストップフロー装置で1:1混合して得た。^fEXAFSスペクトルの解析の際の標準試料として用いたCu(H₂O)₆²⁺の溶液。

る。この状態にCu²⁺が混合されると、目的とするヘテロ二核ポルフィリン中間体Hg(tspp)Cu²⁺が生成するが、この反応は置換活性なCu²⁺への錯形成反応であるため、Hg(tspp)Cu²⁺の生成速度は非常に速い。

時間分解EXAFS測定と解析 先に示したHg₂(tspp)²⁻のCu²⁺による金属置換反応の速度定数の値から、試料Aと試料Cの混合による反応の開始後1sから11sまでの10s間のCu²⁺は、試料Dの条件下ではほぼ99%がヘテロ二核ポルフィリン中間体中に存在していると計算できる。したがって、試料Dに関して、1sの遅延時間と10sの露光時間で時間分解EXAFS測定を行い、この操作を180回繰り返して、合計1800s分のX線強度の積算を行った。試料A、試料B、試料Eの各測定は時間分解の必要がないが、試料Dと同様にストップフロー装置内で両方のピストンから同じ溶液をフローするミキシング操作を行いながら測定した。これは、ストップフロー装置内での混合と複数回測定の積算によるEXAFSスペクトルへの影響をチェックするためである。試料A、試料B、試料Cについては、高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所のBL-10Bにおいて、同様の溶液の静的な条件でのEXAFS測定も行った。

時間分解EXAFS測定は、本研究で開発した実験室規模のエネルギー分散型ストップフローEXAFS装置を用いて行った。装置の構成は2.4節に記述した通りであるが、CuのK吸収端付近のEXAFS測定においてWの特性X線の影響を除外するために、12kVの印可電圧と160mAの管電流でX線発生装置を運転した。また、LiF(200)を平板状分光結晶として用い、この分光結晶への発散白色X線中心の入射角を19.5°に設定した。このとき、WのL_{β1}線(LiF(200)では18.5618°)のピーク位置は、フォトダイオードアレー検出器の221チャンネルに観測された⁶。したがって、各チャンネル(x)における入射X線のエネルギー(E_x/keV)は以下の関係式から計算した(2.4.4節参照)。

$$E_x = \frac{hc}{2d \sin \theta_x} \times \frac{1}{1000 \times 1.6022 \times 10^{-19}}$$

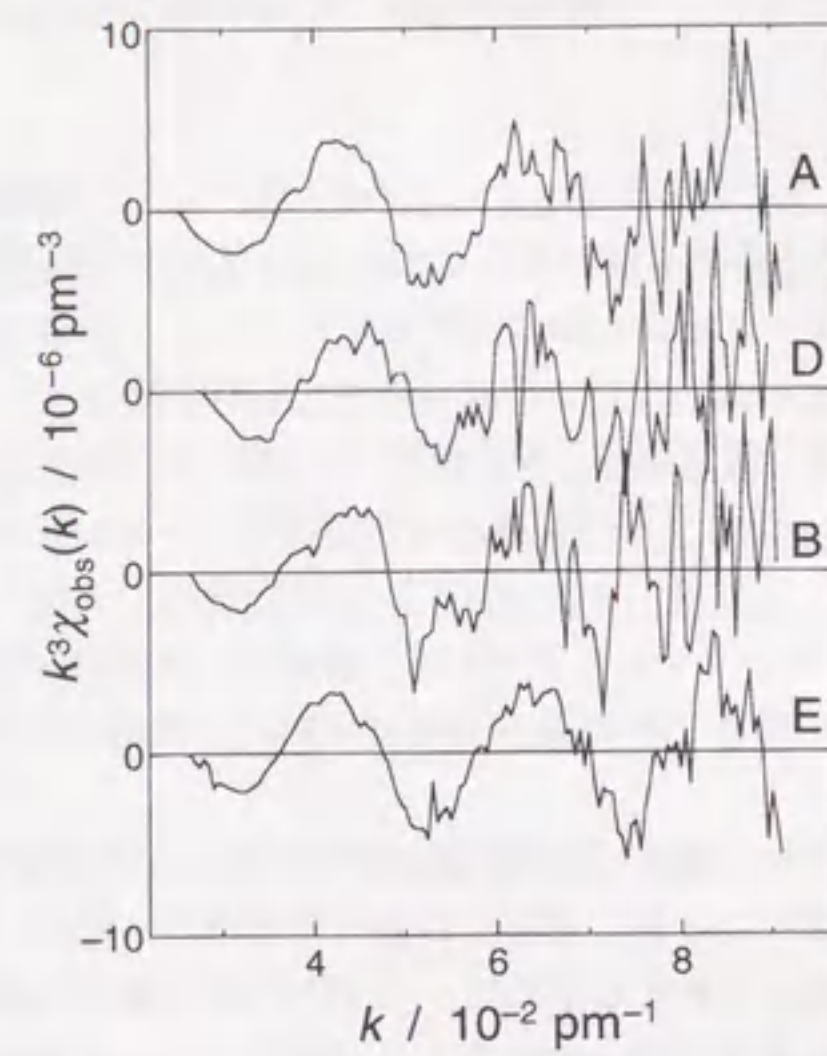
$$\theta_x = \frac{19.5 - 18.5618}{512 - 221} (x - 512) + 19.5$$

EXAFSスペクトルの解析法の概要は3.2節に記述した通りであるが、ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造を決定する際に用いた手法を以下に簡単に記述する。 $\mu_b(E)$ および $\mu_0'(E)$ は、それぞれ、Victoreen関数((3.26)式)および6次多項式関数を、吸収端前および吸収端以降の吸収データにフィットさせることによって見積もった。EXAFS振動関数 $\chi_{\text{obs}}(k)$ は、(3.27)式による規格化と(3.28)式によるエネルギーの波数変換によって求めた。このとき、K殻電子の吸収端エネルギー E_0 は、吸収端領域でのX線吸光度ジャンプの変曲点を一時的に選択した。この $k^3\chi_{\text{obs}}(k)$ をフーリエフィルタリングして $k^3\chi_{\text{filt}}(k)$ 関数を求め、(3.23)式による理論パラメーターと経験パラメーターの両方を用いる混合法を用いたカーブフィッティングによってCu中心周りの構造パラメーターを決定した。標準試料としては、試料EのCuSO₄水溶液を用いた。また、理論パラメーターにはTeoとLeeの値を用いた[263]。

5.3.3 ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造

試料A、試料B、試料D、試料Eについての、実測したEXAFS振動関数 $k^3\chi_{\text{obs}}(k)$ とフーリエ変換関数をそれぞれ図5.13と図5.14に、また、フーリエフィルタリングによる $k^3\chi_{\text{filt}}(k)$ 曲線と解析で得られた構造パラメーターを用いて描いた計算曲線を図5.15に示す。得られたCu(II)中心周りの構造パラメーターの値は表5.6にまとめた。放射光を用いた静的な測定から得られた値と本研究で開発したエネルギー分散型ストップフローEXAFS装置を用いて得られた値とは良く一致しており、エネルギー分散型ストップフローEXAFS装置による測定の正当性が証明されている。また、試料Eについて得られた2つのRの値は、X線回折法によって決定されている値と良く一致しており、標準試料として試料Eを用いて決定した E_0 と λ の値が妥当であるといえる。Cu²⁺はCH₃CO₂⁻と錯体を形成し、Cu(II)-アセタト

⁶16kVの印可電圧と80mAの管電流において。

図 5.13. 実測した $k^3 \chi_{\text{obs}}(k)$ 曲線

(A) 試料 A の $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 水溶液、(B) 試料 B の $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ 水溶液、(D) 試料 D のヘテロ二核ポルフィリン中間体 $\text{Hg}(\text{tspp})\text{Cu}^{2-}$ の水溶液、(E) 試料 E の CuSO_4 水溶液。

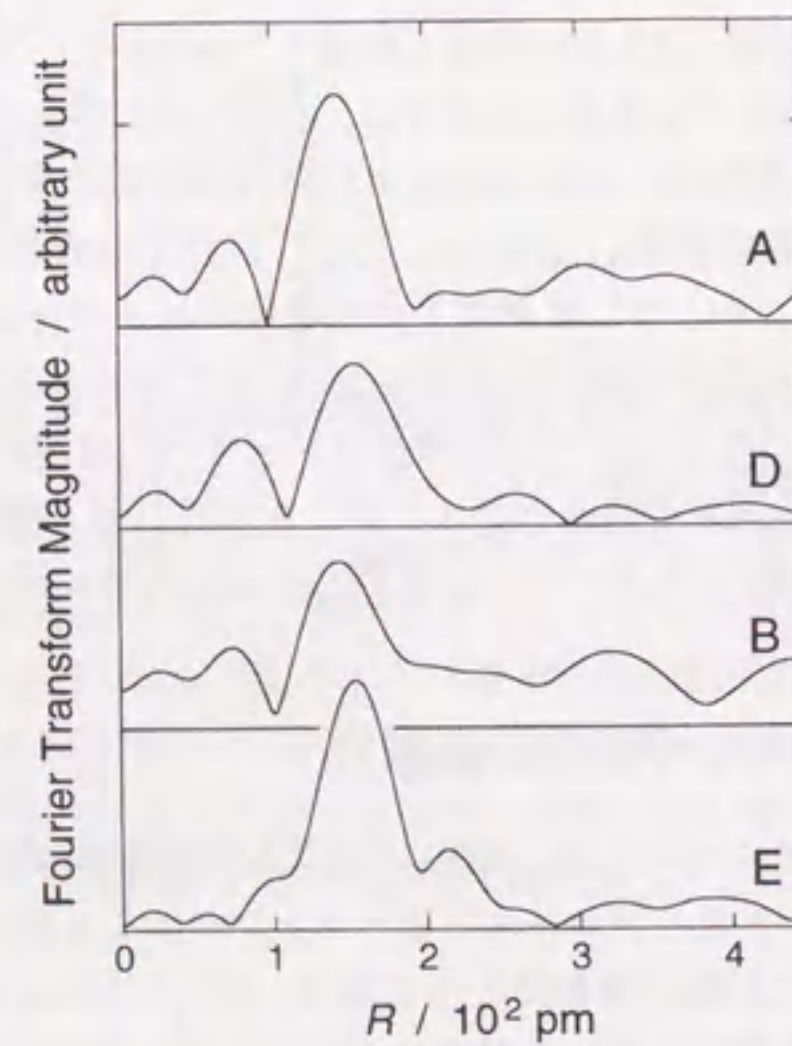
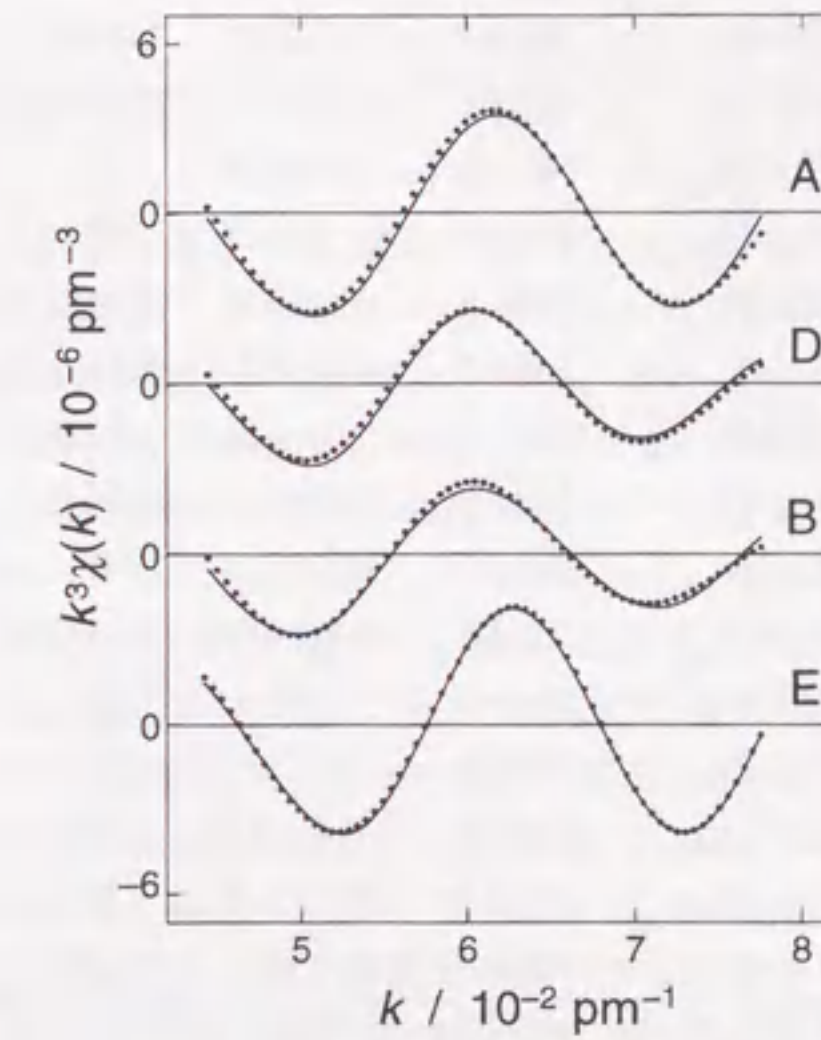


図 5.14. フーリエ変換関数

(A) 試料 A の $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 水溶液、(B) 試料 B の $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ 水溶液、(D) 試料 D のヘテロ二核ポルフィリン中間体 $\text{Hg}(\text{tspp})\text{Cu}^{2-}$ の水溶液、(E) 試料 E の CuSO_4 水溶液。

図 5.15. $k^3 \chi_{\text{fit}}(k)$ 曲線と計算曲線

(A) 試料 A の $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 水溶液、(B) 試料 B の $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ 水溶液、(D) 試料 D のヘテロ二核ポルフィリン中間体 $\text{Hg}(\text{tspp})\text{Cu}^{2-}$ の水溶液、(E) 試料 E の CuSO_4 水溶液。点がフーリエフィルタリングで得られた $k^3 \chi_{\text{fit}}(k)$ の値であり、実線がカーブフィッティングで得られた構造パラメーターを用いて描いた計算曲線である。(E) における計算曲線は、三殻モデルでの最適化構造パラメーターを用いて描いたものである。

表 5.6. Cu(II) 中心周りの構造パラメーター^a

溶液	相互作用 ^b	R / pm	σ / pm	N
A	Cu-O _{eq}	196±1	5.5±0.3	4 ^c
	Cu-O _{ax}	225±3	8.9±0.7	2 ^c
A ^{d,e}	Cu-O _{eq}	197±1	7.4±0.1	4.4±0.1
	Cu-O _{ax}	225±1	10.1±0.5	2.1±0.2
A ^{d,f}	Cu-O _{eq}	197±1	5.8±0.4	4 ^c
	Cu-O _{ax}	226±2	11.9±0.9	2 ^c
B	Cu-N	200±1	8.0±0.6	3.8±0.2
B ^{d,g}	Cu-N	200±1	4.8±0.1	3.5±0.1
C ^d	Hg-N	223±1	8.9±0.5	2.2±0.3
	Hg-O	260±3	11.0±3.0	0.7±0.5
D ^h	Cu-N _{eq}	202±1	8.0 ^c	2 ^c
	Cu-O _{eq}	195±1	8.1±1.9	1.8±0.2
D ⁱ	Cu-N _{eq}	204±1	8.0 ^c	2 ^c
	Cu-O _{eq}	195±1	8.1 ^c	2 ^c
	Cu-O _{ax}	238±2	16.4±0.7	2 ^c
E	Cu-O _{eq}	196±1	8.1±0.2	4 ^c
	Cu-O _{ax}	229±3	11.8±0.4	2 ^c

^a試料 E で決定した $E_0 = 9.004 \pm 0.002$ keV と $\lambda = 540 \pm 30$ pm を他の試料で固定した。^b添え字の “eq” と “ax” はそれぞれ Cu(II) 中心のエカトリアル位とアキシアル位を表す。^cカーブフィッティングするあいだ固定した。^d高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所の BL-10B で測定したスペクトルの解析結果。^e $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] = 0.10$ mol dm⁻³、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0.50$ mol dm⁻³、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.20$ mol dm⁻³ の水溶液試料の解析結果。^f $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 1.0$ mol dm⁻³ の水溶液試料の解析結果であり、Cu(II) イオンは $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ として存在している。^g $[\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}] = 0.10$ mol dm⁻³、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0.50$ mol dm⁻³、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.20$ mol dm⁻³ の水溶液試料の解析結果。^hヘテロ二核ポルフィリン中間体についての二殻モデルでの解析結果。ⁱヘテロ二核ポルフィリン中間体についての三殻モデルでの解析結果。

表 5.7. ヘテロ二核ポルフィリン中間体と類似錯体の R

化学種	相互作用	R / pm
Cu(tspp)Hg ²⁻	Cu-N _{eq}	204
	Cu-O _{eq}	195
	Cu-O _{ax}	238
Cu(py) ₂ (an) ₄ ²⁺	Cu-N(py) _{eq}	202
	Cu-N(an) _{eq}	202
	Cu-N(an) _{ax}	230
Cu(en)(H ₂ O) ₄ ²⁺	Cu-N _{eq}	204
	Cu-O _{eq}	195
	Cu-O _{ax}	238

錯体の生成定数 [349] から計算すると、本実験の条件下において試料 A 中の Cu²⁺ は、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4^{2-}$ が 3:10:6 の比率で共存している。試料 A で得られた構造パラメーターは、これらの錯体の値の平均値であると考えられる。試料 B の $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ については、以前に報告されている単結晶中における Cu-N 結合距離の値が 198.1 pm であることから [369]、溶液中と結晶中とで結合距離に違いはないと考えられる。また、結晶中においては、 $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ 中の Cu²⁺ のアキシアル軸方向からの溶媒あるいは対イオンの配位は見られていないが、水溶液中においても同様に、アキシアル軸方向からの水の配位を示すような結果は得られない。つまり、d⁹ の Cu²⁺ が 4 つの N 原子によって平面四角形で強く配位された $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ では、アキシアル軸方向の相互作用は存在しないと考えられる。表 5.6 に示したように、ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造モデルとしては、 $2\{\text{Cu-N}_{\text{eq}}\}$ と $2\{\text{Cu-O}_{\text{eq}}\}$ から成る二殻モデルと、 $2\{\text{Cu-N}_{\text{eq}}\}$ と $2\{\text{Cu-O}_{\text{eq}}\}$ と $2\{\text{Cu-O}_{\text{ax}}\}$ から成る三殻モデルを用いた解析を試みた。二殻モデルにおいては、各相互作用の N に加えて Cu-N_{eq} の σ を $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ で得られた値に固定して解析した。三殻モデルにおいても、各相互作用の N 以外に、Cu-N_{eq} の σ を $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ で得られた値に、Cu-O_{eq} の σ を $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ で得られた値に固定した。d⁹ 電子配置の Cu(II) イオンの場合、D_{4h} の対称性が極めて高い安定化が得られることから、これらのモデルで固定した N の値は妥当なものであると考えられる。また、 σ の値を固定したのは、パラメーター間の相関による誤差を低減させるためである。最適化パラメーターの最終的な値での残差平方和 $\sum k^3 \{\chi_{\text{fit}}(k) - \chi_{\text{calc}}(k)\}^2$ と R 因子は、二殻モデルおよび三殻モデルで、それぞれ、 0.76×10^{-12} pm⁻⁶ と 7.6 %、および、 0.28×10^{-12} pm⁻⁶ と 4.6 %であった。したがって、実測データの再現性は明らかに三殻モデルの方が高く、その結果をヘテロ二核ポルフィリン中間体中の Cu(II) 中心周りの構造パラメーターとして採用することにした。ここで得られたヘテロ二核ポルフィリン中間体中の R の値を、類似した構造を有する錯体の値と比較して表 5.7 に示す。ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の Cu-N_{eq} 結合距離は、ピロール窒素と同様の sp² 混成の窒素原子を配位原子とする PY が 2 分子配位した $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{an})_4]^{2+}$ 錯体の Cu-N(py)_{eq} 結合距離と類似している (表 5.4 参照)。また、ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の Cu-O_{eq} と Cu-O_{ax} の結合距離は、 $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 錯体中の対応する結合距離と類似している [20]。ここで比較に用いた 2 つの錯体は、いずれも溶媒に由来する配位原子以外の 2 つの配位原子がシス位に配位した幾何構造をとるので、ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の tspp⁶⁻ の 2 つの窒素原子も、Cu(II) 中心に対してシス位に配位していると考えられる。このとき、tspp⁶⁻ の 4 つのピロール基^{*7} 中の 2 つが Cu(II) 中心に配位する形態としては、図 5.3 の 1 と 2 に対応する二通りが考えられる。しかしながら、図 5.3 の 2 のように隣り合うピロール基が Cu(II) 中心に配位し、それらが Cu(II) イオンのエカトリアル位にシスの関係で配置しているとすると、Cu(II) 周りに三殻の相互作用を考えるには立体的に無理が生じる。また、AN 中における SAT 錯体については、¹H-NMR の結果から図 5.3 の 1 の構造が帰属されており、ヘテロ二核ポル

*7 正確には 2 つのピロレン基と N-H プロトンを出した 2 つのピロール基である。

フィリン中間体についても、図 5.3 の 1 に対応する幾何構造をとると結論するのが妥当である。このとき、ポルフィリン環が平面を保ったままで Cu^{2+} に配位しているとすると、 Cu^{2+} がポルフィリン環に取り込まれたときの Cu-N 結合距離が 200 pm であることから、ポルフィリン平面から 40 pm だけ浮き上がった位置に Cu^{2+} が存在することになる。しかしながら、この程度の浮き上がりでは、ポルフィリン環の反対側に存在する Hg^{2+} と接触すると考えられるので、むしろ、ポルフィリン環がサドル型に歪むことによって、 Cu^{2+} をポルフィリン環の平均平面から遠ざけていると考えられる。また、ヘテロ二核ポルフィリン中間体の EXAFS スペクトルには、 $\text{Cu}\cdots\text{Hg}$ の非結合性相互作用の情報は残念ながら観測されなかった。EXAFS スペクトルでは、原理的に、ある定まった距離に原子が存在すれば、それからの寄与を含んだ EXAFS 振動を与えるはずであり、散乱原子が Hg^{2+} のように原子番号の大きな元素であれば、相互作用距離が 400 pm を超えてもフーリエ変換関数にピークが現れると考えられる。本研究での測定では、そのような相互作用に対応するピークは観測されず、 $\text{Cu}\cdots\text{Hg}$ の相互作用がブロードな距離分布を持っていると予想される。つまり、ポルフィリン環が歪んだ状態で Cu^{2+} と Hg^{2+} に配位しており、ポルフィリン環の歪みにフレキシビリティがあるため、 $\text{Cu}\cdots\text{Hg}$ 距離に大きな分布があると考えられる。

5.3.4 中間体としての構造上の特徴

本研究で得られた構造パラメーターの値を基に、酢酸緩衝溶液中における $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ の Cu^{2+} による金属置換反応の反応機構を図 5.16 に示す。反応前の Cu^{2+} は、そのエカトリアル位に水または CH_3CO_2^- が配位した歪んだ八面体構造をとっており、また、 $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ 中の Hg^{2+} にはポルフィリンの 2 個のピロール窒素と 1 個の酸素原子が配位した三角形構造をとっている。ここでの酸素原子は、その結合長が 260 pm であることから、水に由来すると考えられる。通常、水溶液中における Hg^{2+} は、6 個の水分子が配位した八面体の水和構造をとるが、ポルフィリンのピロール窒素からの σ -電子供与により、配位数が減少した構造をとっていると考えられる。

Cu^{2+} と $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ が反応することにより、ヘテロ二核ポルフィリン中間体 $\text{Hg}(\text{tspp})\text{Cu}^{2-}$ が形成される。ここでの Cu^{2+} には、2 つのピロール窒素が 204 pm の距離でエカトリアル位に、2 つの水あるいは CH_3CO_2^- が 195 pm の距離でエカトリアル位に、さらに、2 つの水分子が 238 pm の距離でアキシシャル位に配位している。ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の Hg^{2+} 周りの構造は、直接決定されていないが、反応物である $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ の一方の Hg^{2+} が Cu^{2+} に置き換ったのみであるから、 $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ 中の Hg^{2+} 周りと同様の構造をとっていると考えられる。このヘテロ二核ポルフィリン中間体が形成されたのち、中間体中に残っていた Hg^{2+} が解離し、 Cu^{2+} がポルフィリン環内に取り込まれる。ポルフィリン環内に取り込まれたときの Cu-N 結合距離は 200 pm である。また、放出される Hg^{2+} には、2 つの CH_3CO_2^- が 214 pm の距離で、2 つの水が 254 pm の距離で配位した四面体の構造をとっている。ここでも、 Hg^{2+} 中心に CH_3CO_2^- が σ -電子供与することにより、配位数の減少した構造が見られる。

以上が、酢酸緩衝液中における $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ の Cu^{2+} による金属置換反応に伴う各金属 (II) 中心周りの構造変化の結論であるが、本研究で解析したヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造では、ポルフィリンのピロール窒素との間の結合距離が安定なメタロポルフィリン $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ 中での距離よりも 4 pm 長いという特徴が見られ、これが本研究で得られた反応中間体の構造についての重要な知見の一つである。ポルフィリンのメタレーション反応の過渡過程に存在する SAT 錯体においても同様であると考えられるが、ヘテロ二核ポルフィリン中間体中のポルフィリン環は、 Cu^{2+} に配位し易いように変形し、これによって 2 つのピロール窒素が Cu^{2+} のエカトリアル位にシスの位置で配位することが可能となる。この構造は、ポルフィリンが二座配位子として Cu^{2+} に配位したものであり、最終的には最も安定な四座配位した $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ に至る途中の準安定状態であることを意味している。つまり、このヘテロ二核ポルフィリン中間体は、本反応系内にもっと安定な状態が存在するために中間体であるのであり、このような場合には、最安定状態よりも長い結合距離を有する膨張した構造をとると考えられる。

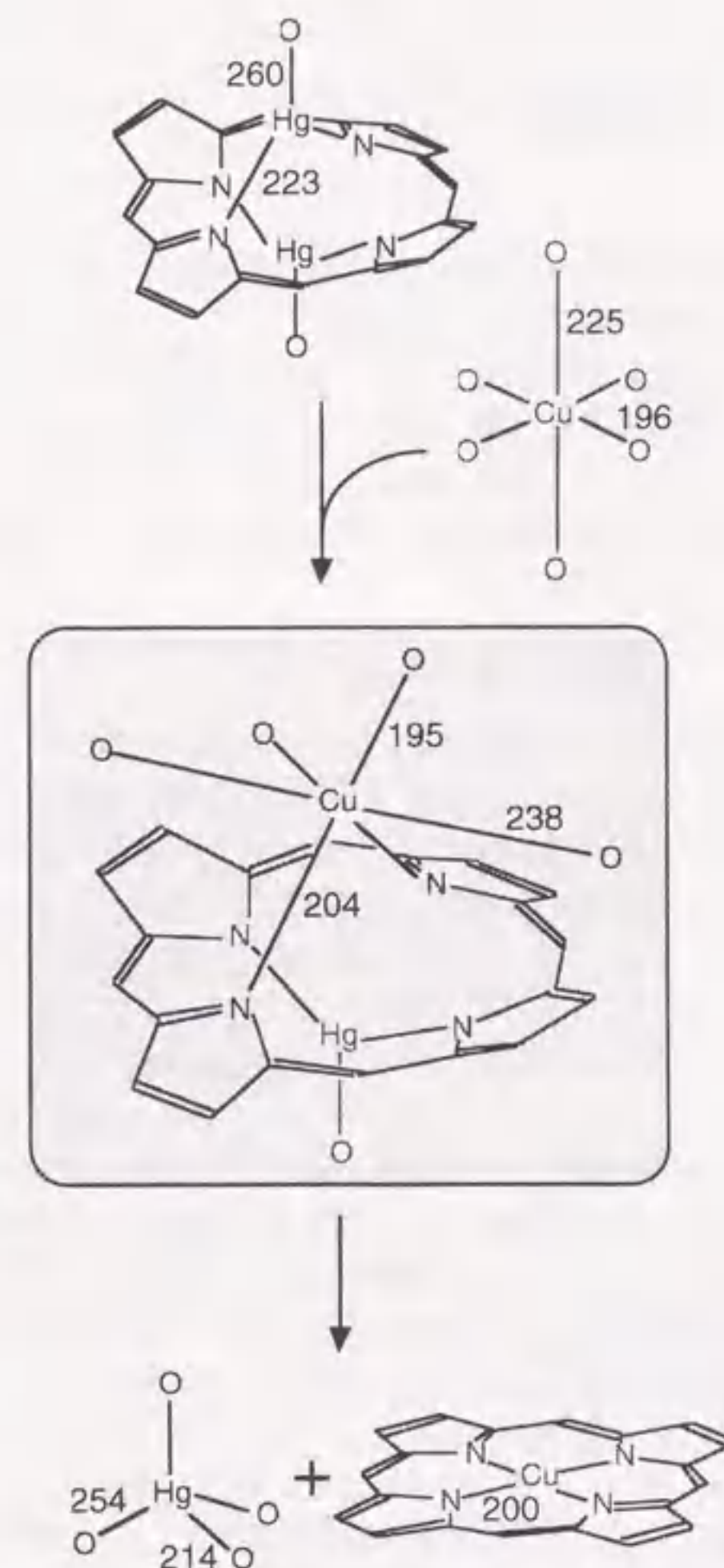


図 5.16. 金属置換反応の反応機構

tspp^{6-} はポルフィリン環部分のみを描いた。各金属イオンに配位している O 原子は、水あるいは CH_3CO_2^- に由来するものである。反応前の $\text{Hg}_2(\text{tspp})^{2-}$ と反応後の $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の構造は、参考文献 [368] による。

第6章

本研究のまとめ

本研究では、金属イオンの関与する溶液内化学反応の過渡過程に存在する短寿命反応中間体の構造を解析することを目的とし、金属イオン近傍の局所構造解析に適した EXAFS 装置と短寿命化学種のサンプリングに適したストップフロー装置を組み合わせた時間分解ストップフロー EXAFS 装置を開発し、これを用いてペルオキシクロム中間体と銅 (II)/水銀 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造を解析した。本章では、本研究の結果の概略を記し、金属イオンを含む短寿命反応中間体の構造に見られる特徴をまとめる。

6.1 時間分解ストップフロー EXAFS 装置

金属イオンの関与する溶液内化学反応において、その過渡過程に短寿命の反応中間体が形成されるような反応系では、その反応機構を分子論的に解釈する上で、反応中間体の構造を解明することがキーポイントになる。反応中間体の構造が明らかになれば、目的の化学反応を厳密に書き下すことが可能になり、通常の測定のみでは正しく評価することが難しい溶媒分子の反応への関与などを明確にすることができる。また、平衡論的手法や速度論的手法によって得られる様々な熱力学的パラメーターを、分子論的見地から評価することも可能になる。さらに、目的反応のエネルギープロフィールをエネルギー論的に評価する際にも、金属中心周りの配位数や結合距離などの構造化学的情報は、必要不可欠な基礎的データである。

本研究では、金属イオン近傍の局所構造解析に適した EXAFS 装置と、溶液化学分野において反応の解析に広く利用され、短寿命反応中間体のサンプリングに適したストップフロー装置とを組み合わせ、時間分解 EXAFS 測定が可能な 3 種類の装置を開発した。表 6.1 に、本研究で開発した時間分解ストップフロー EXAFS 装置の性能などを比較してまとめている。角度走査型ストップフロー EXAFS 装置 (表 6.1 ①) は、通常の実験室規模 EXAFS 装置に用いられる角度走査型光学系の EXAFS 装置に、ストップフロー装置を組み合わせたものであり、1 エネルギー毎にストップフロー装置を駆動して反応中間体をサンプリングし、その都度時間分解測定を行うタイプである。この装置の場合、X 線発生装置で得られる X 線強度の制限から、実質的な時間分解能は 100 ms 以下であるが、X 線源として放射光源を用いた時間分解ストップフロー装置 (表 6.1 ③) では、1 ms オーダーの時間分解 EXAFS 測定が可能である。エネルギー分散型ストップフロー EXAFS 装置 (表 6.1 ②) は、EXAFS スペクトルを得るのに必要な X 線エネルギー領域全体を同時に測定することが可能である。しかしながら、実験室規模の X 線発生装置で得られる X 線強度では、秒オーダーの時間分解測定が限界となる。いずれの装置においても共通であるが、ストップフロー装置を用いて反応中間体をサンプリングするため、その不感時間を越える時間分解能での測定は不可能である。

角度走査型とエネルギー分散型の光学系を比較した場合、必要なエネルギー領域全体を一度に測定することが可能なエネルギー分散型の方が有利と思われるが、S/N 比の高い高精度の EXAFS スペクトルを得るためには、必ずしもそうではない。位置敏感な一次元検出器であるフォトダイオードアレイは、エネルギー分散型の光学系に対して最も適した検出器であるが、感度が低いとか、ダイナミックレンジが狭いなどの問題点も残している。また、エネルギー分散型で用いる検出器には、位置検出に必要な素子数^{*1}の検出器が並べてあることに相当するため、同一の入射光強度で測定したとすると、1

*1 本研究で用いたフォトダイオードアレイの素子数は 1024 個。

表 6.1. 時間分解ストップトフロー EXAFS 装置の比較

	装置 ^a		
	①	②	③
X線源	X線発生装置	X線発生装置	PF bending magnet ^b
光学系	角度走査	エネルギー分散	角度走査
分光結晶形状	湾曲 Ge(220) など	平板 LiF(200) など	Si(111) 平板二結晶
検出器 (I_0)	SPC	フォトダイオードアレー ^c	イオンチャンバー
検出器 (I)	SSD	フォトダイオードアレー ^c	イオンチャンバー
時間分解能 ^d	1 ms	10 ms	20 μ s
	100 ms	1 s	1 ms
最長時間分解間隔	制限なし	制限なし	6.71 s
対応 K 吸収端 ^e	V~Cd	V~Zn ^f	Ca~Kr
dead time ^g	数 ms	16 ms	3.6 ms
参考文献	[218]	[226, 307]	[229]
参照	2.3 章	2.4 章	2.5 章
装置図	図 2.2	図 2.6	図 2.15

^a①: 角度走査型ストップトフロー EXAFS 装置、②: エネルギー分散型ストップトフロー EXAFS 装置、③: 放射光光源ストップトフロー EXAFS 装置。^bBL-12C。^c I_0 用と I 用は共通。^d上段が装置として可能な最高の時間分解能、下段が X 線強度やストップトフロー装置の不感時間などを加味した実質上の時間分解能。^e低エネルギー領域では、He パスなどが必要。^f高エネルギー側は、フォトダイオードアレー検出器の限界感度によって制限される。^gストップトフロー装置の不感時間。

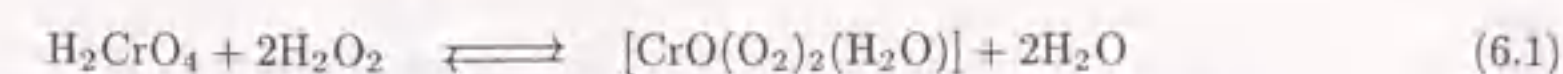
つの素子当りに入射する X 線光子の数は、集光光学系を用いる角度走査型の場合に比べて、1/素子数に低下する。S/N 比を高めるために、同一数の光子を計数したとすると、それに要する時間は、原理的には、エネルギー分散型の方が長くなる。つまり、エネルギー分散型の方がより多くの積算回数が必要とする。本研究において、Cu(II) イオン水溶液の静的 EXAFS 測定を装置①と装置②を用いて行ったが、それぞれで所要した時間にはほとんど差が見られなかった。したがって、測定に要する時間としてはエネルギー分散型を用いるメリットはないが、放射光のような強力な X 線源を用いることにより、試料のサンプリング回数を減らすことが可能な場合もある。貴重な試料などで多数回のサンプリングが不可能な場合には、極めて有用な手法となる。また、角度走査型では、測定する X 線エネルギーの数の分だけサンプリングを繰り返す必要があり、数 100 回に及ぶサンプリングを再現性よく繰り返さなければならない。これが困難な場合にも、エネルギー分散型の光学系は威力を発揮すると考えられる。

6.2 ペルオキシクロム中間体の構造

弱酸性水溶液中におけるクロム酸イオンの過酸化水素による還元反応の過渡過程には、ペルオキシクロム中間体が存在することが知られていたが、その構造は明らかではなかった。本研究では、独自に開発した角度走査型時間分解ストップトフロー EXAFS 装置を用いて、EXAFS スペクトルを測定する条件下で、ペルオキシクロム中間体が定量的に形成される過酸化水素濃度条件を明らかにし、ペルオキシクロム中間体の Cr の K 吸収端における EXAFS スペクトルを測定した。実測した吸収端近傍のスペクトル構造から、ペルオキシクロム中間体中の Cr 核が +6 価であることが明らかになった。さらに、得られた EXAFS スペクトルの解析から、ペルオキシクロム中間体中の Cr 中心周りに、2 個のペルオキシ基と 1 個のオキシ基と 1 個の水分子が配位していることが分かり、6 配位擬五角錐構造をとると結論した (図 4.7)。したがって、クロム酸イオンと過酸化水素との反応は、以下の二段階の反応式で書くこと

6.3 銅 (II)/水銀 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造

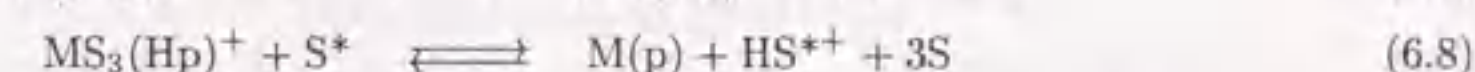
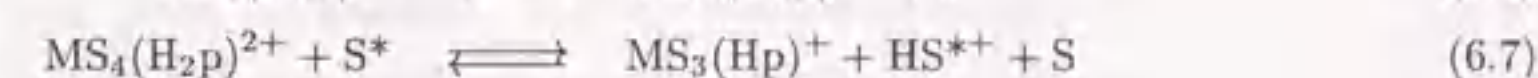
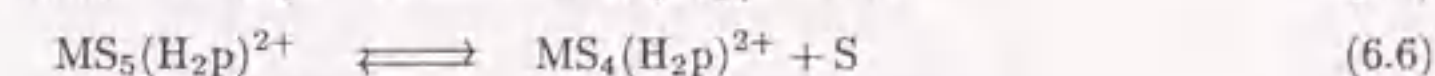
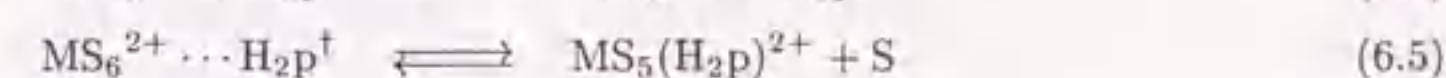
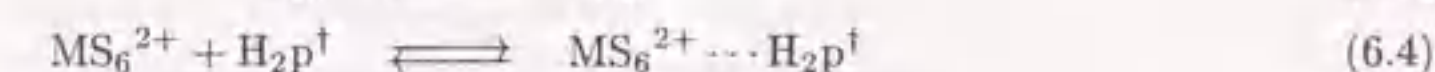
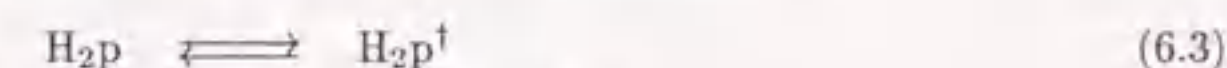
ができる。



ペルオキシクロム中間体中の Cr-O(peroxo) 結合距離 (168 pm) は、CrO(O₂)₂フラグメントに bpy、phen および PY が配位した安定類似錯体中の Cr-O(peroxo) 結合距離に比べて 10 pm 以上も短い。この結合距離の相違は、CrO(O₂)₂フラグメントに配位している水の σ -ドナー性が bpy などよりも著しく低く、Cr(VI) 中心上の電子密度がより低いためである。また、Cr-O(peroxo) 結合距離が短いことにより、ペルオキシ基と Cr(VI) 中心間の電子的カップリングが増加し、ペルオキシ基から Cr(VI) 中心への電子移動の活性化エネルギーが低下すると考えられる。これにより、bpy などが配位した錯体は安定であるのに対し、ペルオキシクロム中間体は有限の寿命を持つ反応中間体になると考えられる。

6.3 銅 (II)/水銀 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体の構造

ポルフィリンのメタレーション反応の機構は、Brønsted 塩基性の低い溶媒である AN 中での研究により、



と表されることが明らかになった。つまり、ポルフィリン環の変形 ((6.3) 式) と外圏会合体形成の前平衡 ((6.4) 式) を経て SAT 錯体 $\text{MS}_4(\text{H}_2\text{P})^{2+}$ を形成し、そこからの脱プロトン化 ((6.7) 式と (6.8) 式) によってメタロポルフィリン $\text{M}(\text{p})$ が生成する。この過渡過程には SAT 錯体が反応中間体として存在している。このモデル系として、Hg(II) イオン共存下での $\text{H}_2\text{tspp}^{4-}$ への Cu(II) イオンのメタレーション反応過程に存在する、銅 (II)/水銀 (II) ヘテロ二核ポルフィリン中間体の Cu の K 吸収端における EXAFS スペクトルを、本研究で開発したエネルギー分散型ストップトフロー EXAFS 装置を用いて測定した。この反応は、次式で表される二段階反応である。



得られた EXAFS スペクトルの解析から、ヘテロ二核ポルフィリン中間体中の Cu(II) イオン周りには、二座配位子としての tspp^{6-} が Cu(II) イオンのエカトリアル位に 204 pm の距離で配位しているのに加え、2 分子の水あるいは CH_3CO_2^- が 195 pm の距離でエカトリアル位に、さらに、2 分子の水が 238 pm の距離でアキシアル位に配位していることが明らかになった (図 5.16)。ヘテロ二核ポルフィリン中間体においては、ポルフィリンのピロール窒素と Cu(II) イオンとの間の結合距離が、安定なメタロポルフィリン $\text{Cu}(\text{tspp})^{4-}$ 中での結合距離よりも 4 pm 長い。最安定状態よりも長い結合距離を有する構造は、準安定状態の構造の特徴である。

参考文献

- [1] Magini, M.; Licheri, G.; Paschina, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*; CRC Press, Inc.: Florida, 1988.
- [2] Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157.
- [3] Marcus, Y. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1475.
- [4] Marcus, Y. *Ion Solvation*; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1985.
- [5] Radnai, T.; Ishiguro, S.; Ohtaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1445.
- [6] Yokoyama, H.; Suzuki, S.; Goto, M.; Shinozaki, K.; Abe, Y.; Ishiguro, S. *Z. Naturforsch.* **1995**, *50A*, 301.
- [7] Ozutsumi, K.; Koide, M.; Suzuki, H.; Ishiguro, S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 500.
- [8] Inada, Y.; Sugimoto, K.; Ozutsumi, K.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1875.
- [9] Ozutsumi, K.; Abe, Y.; Takahashi, R.; Ishiguro, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9894.
- [10] Kurihara, M.; Ozutsumi, K.; Kawashima, T. *J. Sol. Chem.* **1995**, *24*, 719.
- [11] Aizawa, S.; Iida, S.; Matsuda, K.; Funahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1593.
- [12] Ozutsumi, K.; Hasegawa, E.; Kurihara, M.; Kawashima, T. *Polyhedron* **1993**, *12*, 2185.
- [13] Ozutsumi, K.; Tohji, K.; Udagawa, Y.; Ishiguro, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1528.
- [14] Ozutsumi, K.; Tohji, K.; Udagawa, Y.; Abe, Y.; Ishiguro, S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *191*, 183.
- [15] Aizawa, S.; Iida, S.; Matsuda, K.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1338.
- [16] Inada, Y.; Funahashi, S. *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 373.
- [17] Persson, I.; P.-Hahn, J. E.; Hodgson, K. O. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2497.
- [18] Ozutsumi, K.; Ishiguro, S.; Ohtaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 945.
- [19] Valli, M.; Matsuo, S.; Wakita, H.; Yamaguchi, T.; Nomura, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5642.
- [20] Inada, Y.; Ozutsumi, K.; Funahashi, S.; Soyama, S.; Kawashima, T.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3010.
- [21] Persson, I. *Acta Chem. Scand.* **1982**, *A36*, 7.
- [22] Stålhandske, C. M. V.; Persson, I.; Sandström, M.; K.-Piotrowicz, E. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3174.
- [23] Hellquist, B.; Bengtsson, L. A.; Holmberg, B.; Hedman, B.; Persson, I.; Elding, L. I. *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 449.
- [24] Tsutsui, Y.; Sugimoto, K.; Wasada, H.; Inada, Y.; Funahashi, S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2900.
- [25] Nilsson, K.; Persson, I. *Acta Chem. Scand.* **1987**, *A41*, 139.
- [26] Yamaguchi, T.; Wakita, H.; Nomura, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 433.
- [27] Hultén, F.; Persson, I. *Acta Chem. Scand.* **1987**, *A41*, 87.
- [28] Johnsson, M.; Persson, I. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130*, 215.
- [29] Sandström, M.; Persson, I.; Ahrlund, S. *Acta Chem. Scand.* **1978**, *A32*, 607.
- [30] Ozutsumi, K.; Takamuku, T.; Ishiguro, S.; Ohtaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1875.

- [31] Abe, Y.; Takahashi, R.; Ishiguro, S.; Ozutsumi, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 88, 1997.
- [32] Ahrlund, S.; Nilsson, K.; Persson, L.; Yuchi, A.; P-Hahn, J. E. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1833.
- [33] Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
- [34] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [35] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; A-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; H-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94 Revision A.1*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.
- [36] Csöregi, I.; Kierkegaard, P.; Norrestam, R. *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 314.
- [37] Nilsson, K.; Oskarsson, Å. *Acta Chem. Scand.* **1982**, A36, 605.
- [38] Lewin, A. H.; Michl, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 661.
- [39] Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 117.
- [40] Rosseinsky, D. R. *Chem. Rev.* **1965**, 65, 467.
- [41] *Solute-Solvent Interactions*; Coetzee, J. F., Eds.; Ritchie, C. D.; Vol. 2; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1976.
- [42] Born, M. *Z. Phys.* **1920**, 1, 45.
- [43] Goldschmidt, V. M. *Geochemistry*; Oxford: Oxford, 1954.
- [44] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; 3rd Ed.; Cornell Univ. Press: 1960.
- [45] Latimer, W. M.; Pitzer, K. S.; Slansky, C. M. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 108.
- [46] Rashin, A. A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5588.
- [47] Chan, D. Y. C.; Mitchel, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2946.
- [48] Hirata, F.; Redfern, P.; Levy, R. M. *Int. Quantum Chem., Quantum Bio. Symp.* **1988**, 15, 179.
- [49] Ornstein, L. S.; Zernike, F. *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L., Eds.; Benjamin: New York, 1964.
- [50] Andersen, H. C.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1918.
- [51] Chandler, D.; Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1930.
- [52] Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 2742.
- [53] Chandler, D. *Mol. Phys.* **1976**, 31, 1213.
- [54] Rosky, P. J.; Dale, W. D. T. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2457.
- [55] Rosky, P. J.; Friedman, H. L. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5694.
- [56] Hirata, F.; Rosky, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 83, 329.
- [57] Hirata, F.; Pettitt, B. M.; Rosky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 509.
- [58] Hirata, F.; Rosky, P. J.; Pettitt, B. M. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4133.
- [59] Singer, S. J.; Chandler, D. *Mol. Phys.* **1985**, 55, 621.
- [60] Chandler, D.; McCoy, J. D.; Singer, S. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5971; *ibid* **1986**, 85, 5977.
- [61] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8305.
- [62] Tan-no, S.; Hirata, F.; Kato, S. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 391.
- [63] Tan-no, S.; Hirata, F.; Kato, S. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7443.
- [64] Micskei, K.; Helm, L.; Brücher, E.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3844.
- [65] González, G.; Powell, D. H.; Tissières, V.; Merbach, A. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 53.
- [66] Pubanz, D.; González, G.; Powell, D. H.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4447.

- [67] Tóth, É.; Vauthey, S.; Pubanz, D.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3375.
- [68] Powell, D. H.; Dhubghaill, O. M. N.; Pubanz, D.; Helm, L.; Lebedev, Y. S.; Schlaepfer, W.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9333.
- [69] Tóth, É.; Burai, L.; Brücher, E.; Merbach, A. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1587.
- [70] Aime, S.; Barge, A.; Borel, A.; Botta, M.; Chemerisov, S.; Merbach, A. E.; Müller, U.; Pubanz, D. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5104.
- [71] Eigen, M. *Pure Appl. Chem.* **1963**, 6, 105.
- [72] Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*; John Wiley: New York, 1967; Chapter 2.
- [73] Merbach, A. E. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1479.
- [74] *Inorganic High Pressure Chemistry, Kinetics and Mechanisms*; van Eldik, R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986.
- [75] Merbach, A. E. *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 161.
- [76] Katakis, D.; Gordon, G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*; John Wiley: New York, 1987.
- [77] Crumbliss, A. L.; Garrison, J. M. *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 8, 1.
- [78] Jordan, R. B. *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*; Oxford Univ. Press: New York, 1991.
- [79] Lincoln, S. F.; Merbach, A. E. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 1.
- [80] Hugl, A. D.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1763.
- [81] Ducommun, Y.; Zbinden, D.; Merbach, A. E. *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1385.
- [82] Xi, F.-C.; Krouse, H. R.; Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 267.
- [83] Ducommun, Y.; Newmann, K. E.; Merbach, A. E. *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2511.
- [84] Ducommun, Y.; Newmann, K. E.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3696.
- [85] Grant, M.; Jordan, R. B. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 55.
- [86] Swaddle, T. W.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4212.
- [87] Hoggard, P. E.; Dodgen, H. W.; Hunt, J. P. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 959.
- [88] Swift, T. J.; Connick, R. E. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 307; *ibid* **1964**, 41, 2553.
- [89] Powell, D. H.; Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 9258.
- [90] Powell, D. H.; Furrer, P.; Pittet, P.-A.; Merbach, A. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16622.
- [91] Fittipaldi, F.; Petrucci, S. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 3414.
- [92] Fiat, D.; Connick, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 608.
- [93] H.-Cleary, D.; Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4444.
- [94] Rapaport, I.; Helm, L.; Merbach, A. E.; Bernhard, P.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 873.
- [95] Laurency, G.; Rapaport, I.; Zbinden, D.; Merbach, A. E. *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, S45.
- [96] Cusanelli, A.; Frey, U.; Richens, D. T.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5265.
- [97] Fay, D. P.; Litchinsky, D.; Purdie, N. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 544.
- [98] Cossy, C.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1973; *ibid* **1989**, 28, 2699.
- [99] Micskey, K.; Powell, D. H.; Helm, L.; Brücher, E.; Merbach, A. E. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 1011.
- [100] Powell, D. H.; Merbach, A. E. *Magn. Reson. Chem.* **1994**, 32, 739.
- [101] Chong-de, L.; Jordan, R. B. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3855.
- [102] Meyer, F. K.; Newman, K. E.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5588.
- [103] Breivogel, F. W. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 445.

- [104] Luz, Z.; Meiboom, S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2686.
- [105] Meyer, F. K.; Newman, K. E.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2142.
- [106] Helm, L.; Lincoln, S. F.; Merbach, A. E.; Zbinden, D. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2550.
- [107] Sisley, M. J.; Yano, Y.; Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1141.
- [108] Chen, T.-M.; Morgan, L. O. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1973.
- [109] Yano, Y.; Fairhurst, M.; Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3267.
- [110] Monnerat, A.; Moore, P.; Newman, K. E.; Merbach, A. E. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *47*, 139.
- [111] Inada, Y.; Sugata, T.; Ozutsumi, K.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.*, submitted.
- [112] Ishii, M.; Funahashi, S.; Ishihara, K.; Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1852.
- [113] Cossy, C.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1516.
- [114] Ishii, M.; Funahashi, S.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1987**, 871.
- [115] Funahashi, S.; Jordan, R. B. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1301.
- [116] Matwiyoff, N. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 788.
- [117] Ammann, C.; Moore, P.; Merbach, A. E.; McAteer, C. H. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 268.
- [118] Meyer, F. K.; Monnerat, A. R.; Newman, K. E.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 774.
- [119] Carle, D. L.; Swaddle, T. W. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3795.
- [120] Lincoln, S. F.; Hounslow, A. M.; Boffa, A. N. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1038.
- [121] Soyama, S.; Ishii, M.; Funahashi, S.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 536.
- [122] Aizawa, S.; Matsuda, K.; Tajima, T.; Maeda, M.; Sugata, T.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2042.
- [123] Kang, S.-K.; Lam, B.; Albright, T. A.; O'Brien, J. F. *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 757.
- [124] Åkesson, R.; Pettersson, L. G. M.; Sandtröm, M.; Siegbahn, P. E. M.; Wahlgren, U. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3765.
- [125] Lee, M. A.; Winter, N. W.; Casey, W. H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8641.
- [126] Åkesson, R.; Pettersson, L. G. M.; Sandtröm, M.; Wahlgren, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8705.
- [127] Rotzinger, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6760.
- [128] Deeth, R. J.; Elding, L. I. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5019.
- [129] Lee, S.; Kim, J.; Park, J. K.; Kim, K. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14329.
- [130] Rotzinger, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5230.
- [131] Tsutsui, Y.; Wasada, H.; Funahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1813.
- [132] Hartmann, M.; Clark, T.; van Eldik, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7843.
- [133] Kowall, T.; Foglia, F.; Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3790; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13078.
- [134] Rey, R.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5611.
- [135] Obst, S.; Bradacsek, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15677.
- [136] Kanno, H. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4232.
- [137] Kanno, H.; Yamaguchi, T.; Ohtaki, H. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1695.
- [138] van Eldik, R.; Gaede, W.; Cohen, H.; Meyerstein, D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3695.
- [139] Brooker, M. H. *The Chemical Physics of Solvation*; Dogonadze, R. R.; Kálmán, E.; Kornyshev, A. A.; Ulstrup, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1986; Part B.
- [140] Best, S. P.; Forsyth, J. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3507.

- [141] Best, S. P.; Beattie, J. K.; Armstrong, R. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2611.
- [142] Best, S. P.; Beattie, J. K.; Armstrong, R. S.; Braitwaite, G. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1771.
- [143] Bernhard, P.; Bürgi, H.-B.; Hauser, J.; Lehmann, H.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3936.
- [144] Bernhard, P.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 870.
- [145] Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Macartney, D. H.; Sham, T.-K.; Sutin, N. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 113.
- [146] Jordan, R. B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3725.
- [147] H.-Cleary, D.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 545.
- [148] Lo, S. T. D.; Swaddle, T. W. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1878.
- [149] Itoh, Y.; Inada, Y.; Funahashi, S., unpublished results.
- [150] Eaton, D. R.; Zaw, K. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 61.
- [151] Zumdahl, S. S.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4319.
- [152] Zumdahl, S. S.; Drago, R. S. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2162.
- [153] Pignolet, L. H.; Horrocks, Jr., W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 922.
- [154] Glaeser, H. H.; Dodgen, H. W.; Hunt, J. P. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1061.
- [155] Hioki, A.; Funahashi, S.; Ishii, M.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1360.
- [156] McAteer, C. H.; Moore, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 353.
- [157] Marcus, R. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155.
- [158] Matsushita, T.; Phizackerley, R. P. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1981**, *20*, 2223.
- [159] Phizackerley, R. P.; Rek, Z. U.; Stephenson, G. B.; Conradson, S. D.; Hodgson, K. O.; Matsushita, T.; Oyanagi, H. *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 220.
- [160] Flank, A. M.; Fontaine, A.; Jucha, A.; Lemonnier, M.; Williams, C. *J. Phys. Paris* **1982**, *43*, L315.
- [161] Flank, A. M.; Fontaine, A.; Jucha, A.; Lemonnier, M.; Raoux, D.; Williams, C. *Nucl. Instrum. Methods* **1983**, *208*, 651.
- [162] Huang, H. W.; Liu, W. H.; Buchaman, A. *Nucl. Instrum. Methods* **1983**, *205*, 375.
- [163] Huang, H. W.; Liu, W. H.; Teng, T. Y.; Wang, X. F. *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, 1488.
- [164] Mills, D. M.; Lewis, A.; Harootunian, A.; Huang, J.; Smith, B. *Science* **1984**, *223*, 811.
- [165] Matsushita, T.; Oyanagi, H.; Saigo, S.; Kaminaga, U.; Hashimoto, H.; Kihara, H.; Yashida, N.; Fujimoto, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, *25*, L523.
- [166] Chance, B.; Fischetti, R.; Powers, L. *Biochemistry* **1983**, *22*, 3820.
- [167] Powers, L.; Sessler, J. S.; Woolery, G. L.; Chance, B. *Biochemistry* **1984**, *23*, 5519.
- [168] Thiel, D. J.; Livins, P.; Stern, E. A.; Lewis, A. *Nature* **1993**, *362*, 40.
- [169] Chen, L. X.; Bowman, M. K.; Montano, P. A.; Norris, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4373.
- [170] Saigo, S.; Oyanagi, H.; Matsushita, T.; Hashimoto, H.; Yashida, N.; Fujimoto, M.; Nagamura, T. *J. Phys. C* **1986**, *47*, 555.
- [171] Yoshida, N.; Matsushita, T.; Saigo, S.; Oyanagi, H.; Hashimoto, H.; Fujimoto, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 354.
- [172] Knapp, G. S.; Chen, H.; Klippert, T. E. *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, *49*, 1658.
- [173] Cohen, G. G.; Fischer, D. A.; Colbert, J.; Shevchik, N. *J. Rev. Sci. Instrum.* **1980**, *51*, 273.
- [174] Khalid, S.; Emrich, R.; Dujari, R.; Shultz, J.; Katzer, J. R. *Rev. Sci. Instrum.* **1982**, *53*, 22.
- [175] Tohji, K.; Udagawa, Y.; Kawasaki, T.; Masuda, K. *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, 1482.
- [176] Thulke, W.; Haensel, R.; Rabe, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, 277.

- [177] Williams, A. *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, 193.
- [178] Sano, M.; Maruo, T.; Yamatera, H. *Bull. Schem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2757.
- [179] Kampers, F. W. H.; Duijvenvoorden, F. B. M.; van Zon, J. B. A. D.; Vieggers, M. P. A.; Koningsberger, D. C. *Solid State Ionics* **1985**, *16*, 55.
- [180] Yacoby, Y.; Brettschneider, M.; Bezalel, M. *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 588.
- [181] Tohji, K.; Udagawa, Y.; Kawasaki, T.; Mieno, K. *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 1127.
- [182] Mallozzi, P. J.; Schwerzel, R. E.; Epstein, H. M.; Campbell, B. E. *Science* **1979**, *206*, 353.
- [183] Sano, M.; Taniguchi, K.; Yamatera, H. *Chem. Lett.* **1980**, 1285.
- [184] Taniguchi, K.; Oka, K.; Yamaki, N.; Ikeda, S. *Adv. X-Ray Anal.* **1980**, *24*, 177.
- [185] Taniguchi, K.; Yamaki, N.; Ikeda, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23*, 909.
- [186] Kaminaga, U.; Matsushita, T.; Kohra, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1981**, *20*, L355.
- [187] Nomura, M.; Asakura, K.; Kaminaga, U.; Matsushita, T.; Kohra, K.; Kuroda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3911.
- [188] Nomura, M. *KEK Report 85-7*; National Laboratory for High Energy Physics: Tsukuba, Japan, 1985.
- [189] Nomura, M.; Koyama, A. *KEK Report 89-16*; National Laboratory for High Energy Physics: Tsukuba, Japan, 1989.
- [190] Nomura, M.; Koyama, A.; Sakurai, M. *KEK Report 91-1*; National Laboratory for High Energy Physics: Tsukuba, Japan, 1991.
- [191] Nomura, M.; Koyama, A. *KEK Report 95-15*; National Laboratory for High Energy Physics: Tsukuba, Japan, 1995.
- [192] Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; VCH: Weinheim, 1991; Chapter 3.
- [193] Chance, B. *J. Franklin Inst.* **1940**, *229*, 455; *ibid* **1940**, *229*, 613; *ibid* **1940**, *229*, 737.
- [194] Ishihara, K.; Funahashi, S.; Tanaka, M. *Rev. Sci. Instrum.* **1982**, *53*, 1231.
- [195] Funahashi, S.; Ishihara, K.; Aizawa, S.; Sugata, T.; Ishii, M.; Inada, Y.; Tanaka, M. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 130.
- [196] Moody, M. F.; Vachette, P.; Foote, A. M.; Foote, A. M.; Tardieu, A.; Koch, M. H. J.; Bordas, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 4040.
- [197] Nagamura, Y.; Kurita, K.; Tokikura, E.; Kihara, H. *J. Biochem. Biophys. Methods* **1985**, *11*, 277.
- [198] Jacobs, S. A.; Nemeth, M. T.; Kramer, G. W.; Ridley, T. Y.; Margerum, D. W. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1058.
- [199] Nemeth, M. T.; Fogelman, K. D.; Ridley, T. Y.; Margerum, D. W. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 283.
- [200] Gerischer, H.; Heim, W. *Zeit Physik. Chem. N. F.* **1965**, *46*, 345.
- [201] Owens, G. D.; Margerum, D. W. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 91A.
- [202] Owens, G. D.; Taylor, R. W.; Ridley, T. Y.; Margerum, D. W. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 130.
- [203] Kumar, K.; Day, R. A.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4344.
- [204] Kumar, K.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2706.
- [205] Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1050.
- [206] Beckwith, R. C.; Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 995.
- [207] Cooper, J. N.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5905.
- [208] Beckwith, R. C.; Cooper, J. N.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5144.
- [209] Liu, R. M.; McDonald, M. R.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6093.
- [210] Scheper, W. M.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5466.
- [211] Gerritsen, C. M.; Gazda, M.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5905.

- [212] Wang, T. X.; Kelly, M. D.; Cooper, J. N.; Beekwith, R. C.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5872.
- [213] Gazda, M.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 118.
- [214] Gazda, M.; Kumar, K.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3536.
- [215] Chen, S.; Lee, I.-Y. S.; Tolbert, W. A.; Wen, X.; Dlott, D. D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7178.
- [216] Beitz, J. V.; Flynn, G. W.; Turner, D. H.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4130.
- [217] Ameen, S. *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 1209.
- [218] Inada, Y.; Funahashi, S. *Z. Naturforsch.* **1997**, *52B*, 711.
- [219] Bol, W.; Welzen, T. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 189.
- [220] Caminiti, R.; Licheri, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1.
- [221] Sham, T. K.; Hastings, J. B.; Perlman, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5904.
- [222] Sham, T. K.; Hastings, J. B.; Perlman, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 391.
- [223] Caminiti, R.; Licheri, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 3134.
- [224] Lögren, P.; Waltersson, K. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 35.
- [225] Miyake, M.; Nakagawa, N.; Oyanagi, H.; Suzuki, T. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 700.
- [226] Inada, Y.; Funahashi, S.; Ohtaki, H. *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 18.
- [227] Bleach, R. D.; Nagel, D. J. *Appl. Opt.* **1977**, *16*, 572.
- [228] Gamble, R. C.; Baldeschwieler, J. D.; Giffin, C. E. *Rev. Sci. Instrum.* **1979**, *50*, 1416.
- [229] Inada, Y.; Hayashi, H.; Funahashi, S.; Nomura, M. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 2973.
- [230] Kagayama, N.; Sekiguchi, M.; Inada, Y.; Takagi, H. D.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1881.
- [231] Azároff, L. V. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 1012.
- [232] Lytle, F. W. *Adv. X-Ray Anal.* **1966**, *9*, 398.
- [233] Sayers, D. E.; Lytle, F. W.; Stern, E. A. *Adv. X-Ray Anal.* **1970**, *13*, 248.
- [234] Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204.
- [235] Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 3027.
- [236] Ashley, C. A.; Doniach, S. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 1279.
- [237] Lee, P. A.; Pendry, J. B. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 2795.
- [238] Lytle, F. W.; Sayers, D. E.; Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4825.
- [239] Stern, E. A.; Sayers, D. E.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4836.
- [240] Lee, P. A. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5261.
- [241] Shulman, R. G.; Eisenberger, P.; Kincaid, B. M. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1978**, *7*, 559.
- [242] Cramer, S. P.; Hodgson, K. O. *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *25*, 1.
- [243] Teo, B.-K. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 412.
- [244] Lengeler, B.; Eisenberger, P. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 4507.
- [245] Stern, E. A.; Bunker, B. A.; Heald, S. M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1980**, *21*, 5521.
- [246] Lee, P. A.; Citrin, P. H.; Eisenberger, P.; Kincaid, B. M. *Rev. Mod. Phys.* **1981**, *53*, 769.
- [247] Stern, E. A.; Kim, K. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 3781.
- [248] Lottici, P. P. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 1236.
- [249] Tranquada, J. M.; Ingalls, R. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3520.
- [250] Sham, T. K.; *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 99.

- [251] Miyanaga, T.; Watanabe, I.; Ikeda, S. *Chem. Lett.* **1988**, 1073.
- [252] Miyanaga, T.; Sawa, Y.; Sakane, H.; Watanabe, I. *Physica B* **1995**, 208-209, 393.
- [253] Miyanaga, T.; Sakane, H.; Watanabe, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 819.
- [254] Sawa, Y.; Miyanaga, T.; Tanida, H.; Watanabe, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 91, 4389.
- [255] Ishii, T. *Prog. Theor. Phys.* **1984**, 72, 412.
- [256] Fujikawa, T.; Miyanaga, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1993**, 62, 4108.
- [257] Miyanaga, T.; Fujikawa, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, 63, 1036.
- [258] Dalba, G.; Fornasini, P. *J. Sync. Rad.* **1997**, 4, 243.
- [259] Teo, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 106, 3990.
- [260] Boland, J. J.; Crane, S. E.; Baldeschwieler, J. D. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 142.
- [261] Stern, E. A. *X-Ray Absorption*; Koningsberger, D. C.; Prins, R., Eds.; John Wiley: New York, 1988.
- [262] Lee, P. A.; Beni, G. *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 2862.
- [263] Teo, B. K.; Lee, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2815.
- [264] McKale, A. G.; Veal, B. W.; Paulikas, A. P.; Chan, S.-K.; Knapp, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3763.
- [265] Victoreen, J. A. *J. Appl. Phys.* **1948**, 19, 855.
- [266] Lytle, F. W.; Sayers, D. E.; Stern, E. A. *Physica B* **1989**, 158, 701.
- [267] *X-ray Absorption Fine Structure*; Hasnain, S. S., Ed.; Ellis Horwood: New York, 1988.
- [268] McMaster, W. H.; Kerr, N.; Grande, D.; Mallet, J. H.; Hubell, J. H. *Compilation of X-ray Cross Sections*; National Technical Information Service, Springfield, 1969.
- [269] Teo, B. K.; Lee, P. A.; Simons, A. L.; Eisenberger, P.; Kincaid, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3854.
- [270] Cramer, S. P.; Hodgson, K. O.; Stiefel, E. I.; Newton, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2748.
- [271] Lee, P. A.; Citrin, P. H.; Eisenberger, P.; Kincaid, B. M. *Rev. Mod. Phys.* **1981**, 53, 769.
- [272] Citrin, P. H.; Eisenberger, P.; Kincaid, B. M. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 36, 1346.
- [273] Lee, P. A.; Teo, B. K.; Simons, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3856.
- [274] Teo, B. K.; Antonio, M. R.; Averill, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3751.
- [275] Brunschwig, B. S.; Logan, J.; Newton, M. D.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5798.
- [276] Sutin, N. *Acc. Chem. Res.* **1982**, 9, 275.
- [277] Newton, M. D.; Sutin, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 437.
- [278] Lappin, A. G. *Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry*; Ellis Horwood: New York, 1994.
- [279] Sham, T. K.; Brunschwig, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1590.
- [280] Matthews, B. A.; Turner, J. V.; Watts, D. W. *Aust. J. Chem.* **1976**, 29, 551.
- [281] Beckham, K. R.; Watts, D. W. *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 1425.
- [282] van Eldik, R.; Palmer, D. A.; Kelm, H. *Inorg. Chem.* **1978**, 29, 253.
- [283] Haim, A. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3147.
- [284] Muirhead, K. A.; Haight, Jr., G. P.; Beattie, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3006.
- [285] Lin, C.-T.; Beattie, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3011.
- [286] Woods, M.; Sullivan, J. C. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1459.
- [287] Haight, Jr., G. P. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1461.
- [288] Espenson, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 347.

- [289] McAuley, A.; Olatunji, M. A. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3328; *ibid* **1977**, 55, 3335.
- [290] Connett, P. H.; Wetterhahn, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4282.
- [291] Kwong, D. W. J.; Pennington, D. E. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2528.
- [292] Brauer, S. L.; Hneihen, A. S.; McBride, J. S.; Wetterhahn, K. E. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 373.
- [293] Funahashi, S.; Uchida, F.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2784.
- [294] Tong, J. Y. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1804.
- [295] Haight, Jr., G. P.; Richardson, D. C.; Coburn, N. H. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1777.
- [296] Neuss, J. D.; Rieman, III, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 2238.
- [297] Emerson, K.; Graven, W. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 11, 309.
- [298] Tong, J. Y.; King, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6180.
- [299] Davies, W. G.; Prue, J. E. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1045.
- [300] Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569.
- [301] Pladziejewicz, J. R.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 634.
- [302] Stomberg, R. *Ark. Kemi* **1963**, 22, 29.
- [303] Stomberg, R. *Ark. Kemi* **1965**, 24, 111.
- [304] Stomberg, R.; Ainalem, I. B. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1439.
- [305] Gutmann, V. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*; Plenum Press: New York, 1978.
- [306] Inada, Y.; Sugimoto, Y.; Nakano, Y.; Funahashi, S. *Chem. Lett.* **1996**, 881.
- [307] Ohtaki, H.; Inada, Y.; Funahashi, S.; Tabata, M.; Ozutsumi, K.; Nakajima, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1023.
- [308] da Silva, J. J. R. F.; Williams, R. J. P. *The Biological Chemistry of the Elements*; Clarendon Press: Oxford, 1991.
- [309] Fenton, D. E. *Biocoordination Chemistry*; Oxford Science Publications: Oxford, 1995.
- [310] Lavalley, D. K. *Mol. Struct. Energy.* **1988**, 9, 279.
- [311] *The Porphyrins*; Vol. VI-VII; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978.
- [312] Taketani, S. In *Regulation of Heme Protein Synthesis*; Fujita, H. Ed.; AlphaMed Press: Ohio, 1994.
- [313] Dailey, H. A. *Biosynthesis of Heme and Chlorophylls*; McGraw-Hill: New York, 1990.
- [314] Longo, F. R.; Brown, E. M.; Rau, W. G.; Adler, A. D. *The Porphyrins*; Vol. V; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Chap. 10.
- [315] Hambright, P. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Smith, K. M. Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1975; Chap. 6.
- [316] Lavalley, D. K. *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*; VCH: New York, 1987.
- [317] Fleischer, E. B.; Wang, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3498.
- [318] Funahashi, S.; Yamaguchi, Y.; Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 204.
- [319] Funahashi, S.; Yamaguchi, Y.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2249.
- [320] Robinson, L. R.; Hambright, P. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 185, 17.
- [321] B.-Ackerman, M. J.; Lavalley, D. K. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3358.
- [322] Funahashi, S.; Saito, K.; Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2695.
- [323] Pasternack, R. F.; Vogel, G. C.; Skowronek, C. A.; Harris, R. K.; Miller, J. G. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3763.
- [324] Hambright, P.; Chock, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3123.
- [325] Turay, J.; Hambright, P. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 562.

- [326] Fleischer, E. B.; Dixon, F. *Bioinorg. Chem.* **1977**, *7*, 129.
- [327] Burnham, B. F.; Zuckerman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1547.
- [328] Letts, K.; Mackay, R. A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2993.
- [329] Macquet, J. P.; Theophanides, T. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 219.
- [330] Barrette, Jr., W. C.; Johnson, Jr., H. W.; Sawyer, D. T. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1890.
- [331] Izutsu, K. *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*; Blackwell Scientific Publication: London, 1990.
- [332] Lias, S. G.; Liebman, J. F.; Levin, R. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695.
- [333] Dorrough, G. D.; Miller, J. R.; Huennekens, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4315.
- [334] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443.
- [335] Storm, C. B.; Teklu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1745.
- [336] Storm, C. B.; Teklu, Y.; Sokoloski, A. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 631.
- [337] *The Porphyrins*; Vol. IV; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978.
- [338] Berliner, L. J.; Reuben, J. *Biological Magnetic Resonance*; Plenum Press: New York, 1993.
- [339] Bertini, I.; Luchinat, C. *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*; Benjamin: California, 1986.
- [340] Poupko, R.; Luz, Z. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 3311.
- [341] Sun, M. S.; Brewer, D. G. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2429.
- [342] Cox, B. G.; Parker, A. J.; Waghme, W. E. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1731.
- [343] Pradilla, S. J.; Chen, H. W.; Koknat, F. W.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3523.
- [344] Hioki, A.; Funahashi, S.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2904.
- [345] Ishii, M.; Funahashi, S.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3192.
- [346] Mizuno, M.; Funahashi, S.; Nakasuka, N.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1550.
- [347] Cusanelli, A.; Frey, U.; Richens, D. T.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5265, and references cited therein.
- [348] Lavalley, D. K.; Onady, G. M. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 907.
- [349] Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants*; Plenum Press: New York, 1975.
- [350] Pasternack, R. F.; Sutin, N.; Turner, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1908.
- [351] Choi, E. I.; Fleischer, E. B. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 94.
- [352] Fleischer, E. B.; Choi, E. I.; Hambright, P.; Stone, A. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1284.
- [353] Kingham, D. J.; Brisbin, D. A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2034.
- [354] Tabata, M.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 203.
- [355] Shah, B.; Shears, B.; Hambright, P. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1828.
- [356] Funahashi, S.; Ito, Y.; Kakito, H.; Inamo, M.; Hamada, Y.; Tanaka, M. *Mikrochim. Acta, Wien I* **1986**, *33*.
- [357] Shimizu, Y.; Taniguchi, K.; Inada, Y.; Funahashi, S.; Tsuda, Y.; Ito, Y.; Inamo, M.; Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 771.
- [358] Aizawa, S.; Tsuda, Y.; Ito, Y.; Hatano, K.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1119.
- [359] Reid, J. B.; Hambright, P. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 968.
- [360] Shamim, A.; Hambright, P. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 564.
- [361] Nwaeme, J.; Hambright, P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1990.
- [362] Shears, B.; Shah, B.; Hambright, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 776.

- [363] Rahimi, R.; Sutter, T. P. G.; Hambright, P. *J. Coord. Chem.* **1995**, *34*, 283.
- [364] Tabata, M.; Oshita, K.; Tanaka, M. *Mikrochim. Acta, Wien I* **1985**, 397.
- [365] Tabata, M.; Tanaka, M. *Trends Anal. Chem.* **1991**, *10*, 128.
- [366] Tabata, M.; Miyata, W. *Chem. Lett.* **1991**, 785.
- [367] Robinson, L. R.; Hambright, P. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 652.
- [368] Tabata, M.; Ozutsumi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1438.
- [369] Fleischer, E. B.; Miller, C. K.; Webb, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2342.

謝辞

本研究を進めるにあたり御助言・御協力を頂いた名古屋大学大学院理学研究科・分析化学研究室の皆様や先輩の方々に感謝いたします。EXAFS スペクトルの測定と解析について貴重な御指導・御助言を頂いた立命館大学理工学部の大瀧仁志教授と立命館大学理工学部の小堤和彦助教授に、放射光を用いた時間分解 EXAFS 装置の開発において御指導・御協力を頂いた高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の野村昌治助教授に感謝いたします。角度走査型ストップフロー EXAFS 装置の開発にあたり、理学電機製の実験室 EXAFS 装置の改良に御協力いただいた理学電機株式会社の田口武慶博士に、また、ストップフロー装置の設計と開発にご協力いただいた株式会社ユニソクの長村俊彦博士に感謝いたします。さらに、国内外の学会での研究成果の発表などの折りに、研究の方針や内容などについて御指導・御助言を頂いた新潟大学理学部の澤田清教授、東京大学理学部の朝倉清高助教授、東京大学大学院理学研究科の横山利彦助教授、早稲田大学理工学部の石原浩二教授、女子栄養大学の立屋敷哲助教授、横浜市立大学理学部の横山晴彦教授、愛知教育大学教育学部の稲毛正彦助教授、愛知教育大学教育学部の中島清彦助教授、大阪大学大学院理学研究科の渡辺巖助教授、九州大学理学部の石黒慎一教授、福岡大学理学部の脇田久伸教授、福岡大学理学部の山口敏男教授、佐賀大学理工学部の田端正明教授に感謝いたします。また、実験に用いるガラス器具の製作をお引き受け頂いた名古屋大学理学部ガラス工作室の野田敏昭技官に感謝いたします。本論文の作成にあたり、名古屋大学大学院理学研究科の山内脩教授ならびに巽和行教授には、貴重な時間を割いて校閲して頂きましたことを心から感謝いたします。最後に、学生時代の指導教官として、また、助手となつてからの所属研究室の担当教授として、研究全般にわたつての御指導や御助言を頂いた名古屋大学大学院理学研究科の舟橋重信教授に感謝いたします。

1938

Faint, illegible text on the left page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text at the top of the right page, possibly bleed-through.

副論文

Faint, illegible text on the right page, possibly bleed-through.

1. Inada, Y.; Ozutsumi, K.; Funahashi, S.; Soyama, S.; Kawashima, T.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3010-3014.
"Structure of Copper(II) Ethylenediamine Complexes in Aqueous and Neat Ethylenediamine Solutions and Solvent-Exchange Kinetics of the Copper(II) Ion in Ethylenediamine As Studied by EXAFS and NMR Methods"
2. Inada, Y.; Funahashi, S.; Ohtaki, H. *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 18-24.
"In-Laboratory Stopped-Flow Extended X-Ray Absorption Fine Structure Apparatus in the Dispersive Mode for Determination of the Structure of Short-Lived Intermediates"
3. Ohtaki, H.; Inada, Y.; Funahashi, S.; Tabata, M.; Ozutsumi, K.; Nakajima, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1023-1025.
"Direct Structural Determination of the Short-Lived Intermediate Formed in the Dynamic Incorporation of a Copper(II) Ion into a Mercury(II) Porphyrin by the Stopped-Flow EXAFS Method"
4. Inada, Y.; Sugimoto, K.; Ozutsumi, K.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1875-1880.
"Solvation Structures of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II), and Indium(III) Ions in 1,1,3,3-Tetramethylurea As Studied by EXAFS and Electronic Spectroscopy. Variation of Coordination Number"
5. Inada, Y.; Sugimoto, Y.; Nakano, Y.; Funahashi, S. *Chem. Lett.* **1996**, 881-882.
"Spectral Evidence and Kinetics for Formation of the Sitting-Atop Complex of Copper(II) Ion with 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin in Acetonitrile"
6. Inada, Y.; Funahashi, S. *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 373-377.
"Solvation Structure Determinations of Nickel(II) Ion in Six Nitriles Using XAFS Spectroscopy"
7. Inada, Y.; Funahashi, S. *Z. Naturforsch.* **1997**, *52B*, 711-778.
"Laboratory Stopped-Flow XAFS Apparatus. Structure Determination of the Short-Lived Peroxochromium Intermediate Formed during Reduction Process of Chromate(VI) Ion by Hydrogen Peroxide"
8. Inada, Y.; Hayashi, H.; Funahashi, S.; Nomura, M. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 2973-2977.
"Time-Resolved Stopped-Flow X-Ray Absorption Fine Structure System Using Synchrotron Radiation for Fast Reactions in Solution"