

4P009 銅三核錯体 $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-O})\text{X}_2]\text{H}_3\text{O}^+\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$) の局所構造の解明
(北大院理) ○山田哲也、丸田悟朗、武田定

【はじめに】1,2,4-トリアゾール(H-trz)を含む配位高分子は三架橋の配位が可能のため特異な構造や物性を持つことが期待されている。我々はこの配位子をもつ錯体として、反強磁性銅錯体 $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-O})\text{X}_2]\text{H}_3\text{O}^+\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$) についてこれまで結晶の骨格構造や磁性について調べてきた。その結果これら3つの錯体が共通して類似した骨格構造を持ち、その骨格構造は中心のO原子と3つのトリアゾール配位子によって架橋された銅の三角格子が三次元的ネットワークを作った形であることや、強い磁氣的相互作用を持つにもかかわらず、極低温でも磁気転移せず、何らかの短距離秩序状態を形成することが明らかになってきた。特に極低温での磁氣的挙動はスピンプラストラーションといった量子スピン系由来の現象である可能性があり、今後のより詳細な研究が求められる。しかし磁気構造を調べる他にこれらの錯体は配位子X、 H_2O の位置、結晶の空間群が明確ではなく、結晶構造が完全には決定できていない問題がある。これまで $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$ 錯体のすべてについて行なった単結晶X線構造解析からは骨格構造が明らかになったものの、容易に観測できると思われる配位子Xの位置を特定することができなかった。この原因としてはXがディスオーダーしていること、三核のそれぞれの銅が等価か非等価なのか決められていないことが挙げられる。本研究ではEXAFS、NMR、ESR測定を用いてこれらの局所構造の解明と結晶構造の決定を試みた。

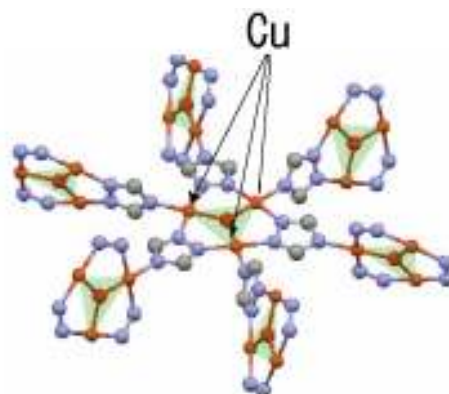


図1 $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-O})\text{X}_2]\text{H}_3\text{O}^+\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の骨格構造

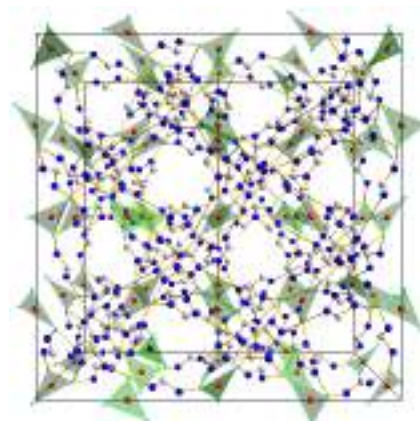


図2 Packing 構造

【実験】EXAFS測定についてはSpring-8のビームラインBL01B1を利用し、Cu, Brの2つの元素についての透過法によるQEXAFS測定を行った。測定用の試料はBNと混合し、錠剤形成器を用いてペレット状にして用いた。測定ではCu元素のEXAFS測定は目的物である $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$ 錯体の3つについて測定した。Br元素のEXAFS測定は $\text{X}=\text{Br}$ 錯体と比較試料として CuBr_2 について測定した。さらに実験値と比較するために得られている骨格構造を用いてEXAFSスペクトルのシミュレーションを行なった。NMRは粉末試料を用いて $\text{X}=\text{Cl}$ 錯体、 $\text{X}=\text{Br}$ 錯体についてそれぞれ固体高分解能Cl-, Br-NMR測定を行った。またESRは単結晶試料を用いて測定を行い微細構造を調べた。

【結果】EXAFS測定では対象とする核からの距離を通して配位状況を知ることができるために局所構造解析を行うのに最適な手法である。図3にはCu, Br元素について得られたEXAFSスペクトルをフーリエ変換して横軸を距離R(Å)で見た結果を示す。まず $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4$ の3つの錯体について得られたCu元素のEXAFSフーリエ変換スペクトルからは明らかに3つのスペクトルが類似している様子が見て取れる。一方で配位子Xの違いを示す信号は観測できなかった。

Cu 元素の EXAFS 測定で配位子 X が見えないのは X が Cu の近くにいない為だと考えられる。もし Cu の近くにいれば X がディスオーダーしていたとしても、Cu の近くには原子が密に存在しているために、X の配置は束縛されると考えられ、EXAFS に X 由来の信号が見られるはずであるが、そのような結果は得られていない。次に Br 元素の EXAFS フーリエ変換スペクトルでは X=Br 体は比較試料 CuBr₂ に比べ信号強度が非常に弱く、近くの原子の存在が確認できなかった。Br 元素の EXAFS スペクトルで Br の近くの原子が見えない原因としては Br 自体が揺らいで存在しているためと考えられる。すでに得られている骨格構造を元に考えると、X が Cu から離れ、ほかの原子とも最も離れた位置にある場合は最近接原子とは 4 Å の距離になる。しかしこの程度の距離は EXAFS 測定では十分観測可能な範囲であり、にもかかわらず信号が見えないのは X が静止した状態にはない場合に限られる。X が Cu とは離れた位置で揺らいで存在している可能性が高いことの考察は、すでに行っている X 線単結晶回折実験とも対応している。X 線回折実験では、特定しやすいはずの X が全く見えていなかったが、これは X が揺らいで存在している為と考えれば説明がつく。

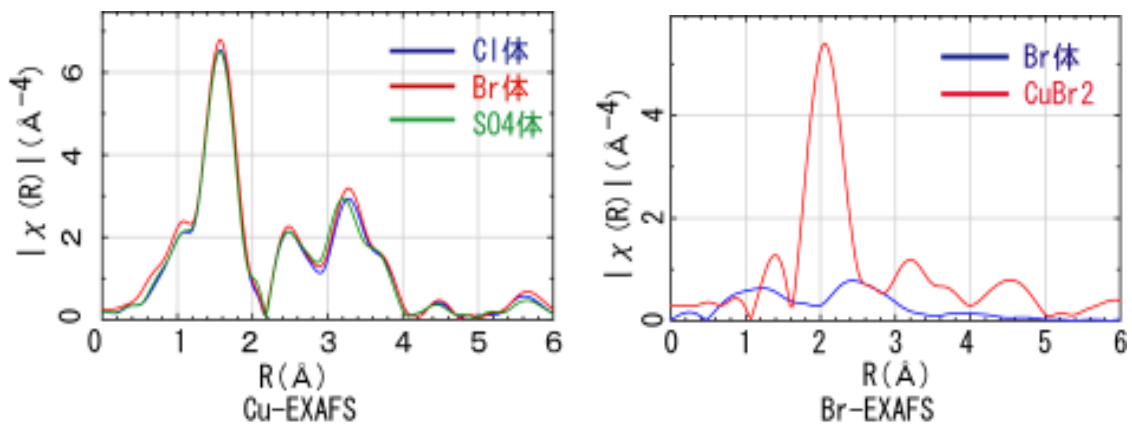


図3 Cu,Br 元素の EXAFS スペクトルのフーリエ変換した動径分布関数

次に他に位置の確定していない H₂O について考察する。H₂O についてはこれまでに行った実験により、結晶水として存在するものと、何らかの配位によって束縛されているものの 2 種類の存在が示唆されている。束縛された水分子の位置としては Cu の axial 位の可能性が高い。これについて検証するために X=Cl 錯体に注目して、実験値と結晶構造から理論的に得られる Cu 元素についての EXAFS スペクトルの比較を行った。これが図 4 である。シミュレーションは 2~3 Å の範囲で行い、モデルは Cu の axial 位に 2 つずつ H₂O がついた場合と、H₂O がつかない場合について考えた。図中のピーク (a) と (c) については実験値と理論値がよく合っている一方で、ピーク (b) は H₂O の有無で明確な差が出ており、H₂O が無いモデルが実験値に近い結果となっている。この結果から、H₂O も X と同様ディスオーダーしていることが示唆される。当日はより詳細を調べるために、NMR, ESR 測定の結果からも局所構造を検討し、結晶構造の決定について説明する。

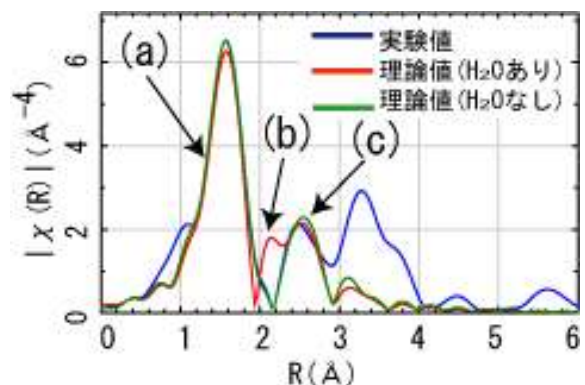


図4 X=Cl 錯体についての実験値と理論値の EXAFS スペクトルの比較