

## 二酸化炭素を固定する複核銅錯体のX線結晶構造解析



研究ノート

金久展子\*

### X-ray crystal structure analysis of dinuclear copper(II) complexes fixing carbon dioxide

**Key Words** : Crystal structure analysis, X-ray, carbon dioxide fixing, dinuclear copper(II) complex

#### 1. はじめに

X線は物質中の電子によってあらゆる方向に散乱される。平行X線を物質にあてると、各電子によって生じる散乱波が互いに干渉し、方向によって強さが異なる回折現象を示す。原子の大きさと同程度の波長のX線を、三次元周期をもつ結晶に照射すると、散乱X線はスクリーン上に、ある特定の方向にだけ斑点を示す。どの斑点も、物質の全ての部分からの散乱が混入していて、位置(散乱角)と強さは、結晶の構造、原子の並びの情報を含んでいる。0.2~0.5 mm四方の小さくてきれいな単結晶が得られれば、それについて出来るだけ多くの回折斑点の強度を測定する。得られた強度データの数学的処理(フーリエ変換)を行うことによって電子密度図を得ることができ、結晶構造を解析することが出来る。単結晶X線回折法は物質の結晶構造を決める最も有効な手段である。

#### 2. 研究の目的

二酸化炭素の増加による地球温暖化は地球規模の解決すべき問題として大きな関心が寄せられ、二酸化炭素を固定する錯体に関する研究が注目を浴びている。これまでに二酸化炭素を固定した錯体のX線結晶構造解析の報告例として、図1に示すように北島ら

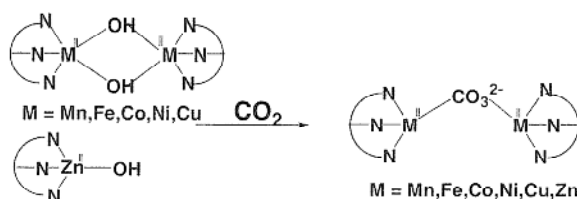


図1 これまでにX線結晶構造解析されている報告例<sup>1)</sup>

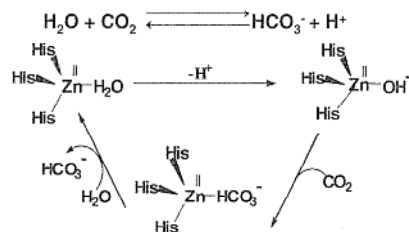


図2 炭酸脱水酵素による二酸化炭素の水和作用の予想されるメカニズム

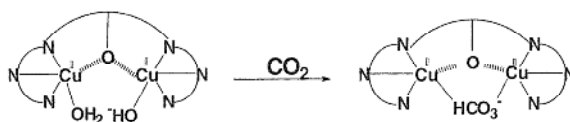


図3 橋架けした炭酸水素塩の複核銅錯体<sup>2)</sup>

による炭酸塩の報告例<sup>1)</sup>がある。

二酸化炭素を固定した錯体の構造を明らかにすることは二酸化炭素削減だけでなく炭酸脱水酵素の機能を明らかにする点からも重要である。炭酸脱水酵素は図2に示すように二酸化炭素の水和作用を触媒する過程で水酸化物イオンが配位した状態になることによって空気中の二酸化炭素を固定すると考えられている。

最近、岡山大学の中尾らによって空気中の二酸化炭素を固定した複核の銅錯体<sup>2)</sup>、初めての炭酸水素塩(図3)のX線結晶構造解析が報告されたが、この二酸化炭素を取り込むもとの銅錯体のX線結晶構造解析

\* Nobuko KANEHISA  
1943年1月16日生  
1966年大阪市立大学・理学部・化学科卒業  
現在、大阪大学大学院・工学研究科・物質化学専攻、助手、博士(工学)、X線結晶学  
TEL 06-6879-7410  
FAX 06-6879-7409  
E-Mail kanehisa@chem.eng.



を行い二酸化炭素固定のメカニズムを考察してみた。

また、銅錯体を得るための合成のモル比と溶媒を変えることにより、新たに色の異なる結晶が得られたので、その錯体についてもX線構造解析を行い、これら2つの錯体の分子構造の違いによる二酸化炭素固定能の違いを考察してみた。

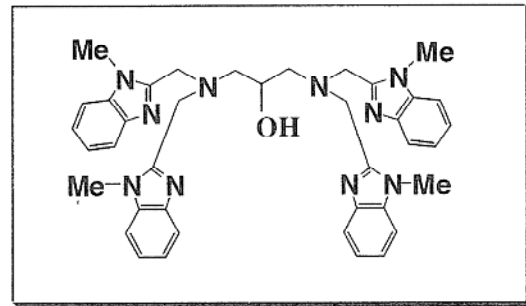
### 3. 銅錯体の合成と結晶化

銅試薬、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ と図4に示すような配位子、HLとNaOHをエタノール中でモル比2:1:1の割合で反応させることにより空气中で二酸化炭素を固定することのできる錯体complex 1が青色の結晶として得られる。また、メタノール中で4:1:1で反応させることにより新たな緑色の結晶、complex 2を得ることが出来た。

### 4. 結晶学データと構造解析

complex 1, 2とも溶液中でのみ安定で空気に触れると壊れるので、X線強度データ測定はガラスキャピラリーに封じて理学RAXIS-CS imaging plateを用いて行った。結晶学データを表1に示す。

構造解析はteXsanプログラムパッケージ<sup>3)</sup>を用いて行なった。まず、銅の位置を重原子法で求め、次いで、逐次フーリエ法により水素以外の全原子を見つけた。水素に関しては、complex 2の配位子の



HL: *N,N,N',N'*-Tetrakis[(1-methyl-2-benzimidazolyl)methyl]-2-hydroxy-1,3-diaminopropane

図4 配位子, HLの構造

水酸基の水素は差電子密度図からはっきりと見つけることができた。他の水素についてはcomplex 1, 2とも計算位置に置いた。complex 2の結晶中には錯体1分子あたり、溶媒のMeOHが5分子含まれるとして解析した。

### 5. 複核銅錯体の分子構造

図5の左側に二酸化炭素を固定することのできるcomplex 1を、また右側にcomplex 2の分子構造を、主要な結合距離および角度とともに示した。complex 1は陰イオンである $(\text{BF}_4)^-$ を2つ含む、complex 2では3つ含むがORTEP図からは省いてある。

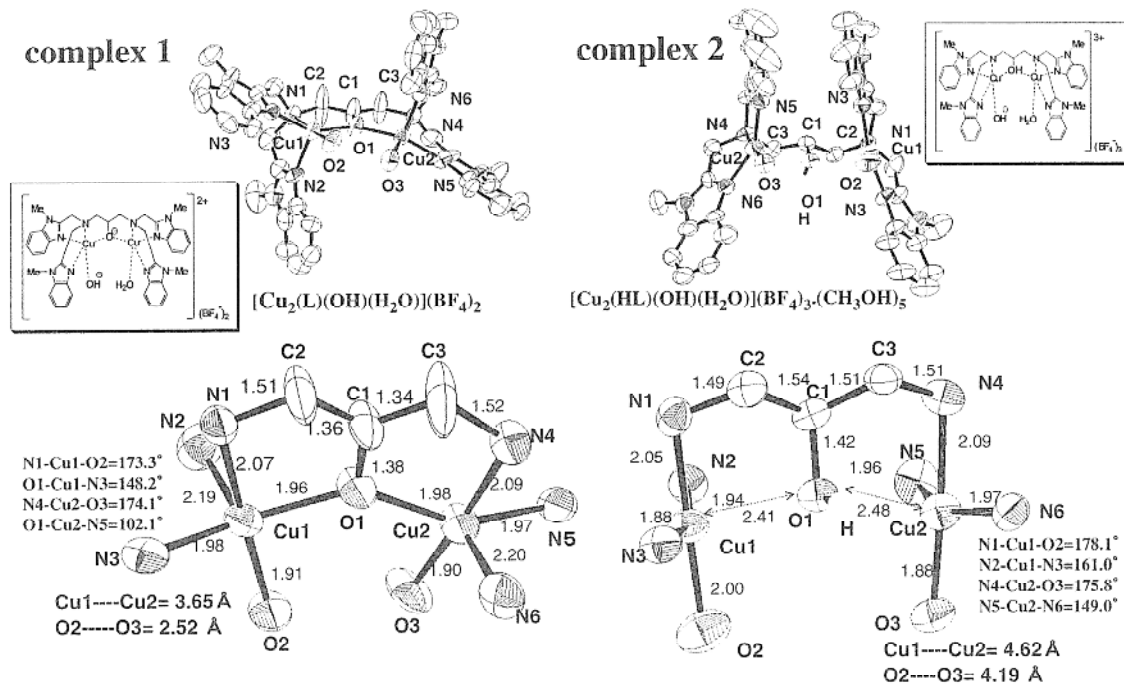


図5 complex 1 および complex 2 の分子構造

表 1 complex 1 および complex 2 の結晶学データ

	Complex 1	Complex 2
Formula	[Cu <sub>2</sub> (L)(OH)(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Cu <sub>2</sub> (HL)(OH)(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(CH <sub>3</sub> OH) <sub>5</sub>
F.W.	1001.5	1249.6
Crystal System	triclinic	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	15.423(6)	15.011(2)
<i>b</i> /Å	15.437(6)	23.764(3)
<i>c</i> /Å	13.778(5)	16.423(6)
<i>a</i> °	113.42(2)	
<i>β</i> °	113.28(2)	102.19(3)
<i>γ</i> °	96.68(3)	
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2615(2)	5726(2)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>c</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.272	1.449
<i>F</i> (000)	1024	2576
<i>μ</i> (MoKα)/cm <sup>-1</sup>	8.84	8.38
<i>N</i> <sub>measured</sub>	7836	8652
<i>N</i> <sub>observed</sub>	7784	8752
<i>R</i> ( <i>R</i> <sub>w</sub> )	0.153(0.196)	0.121(0.123)

模式図も示してみた。

complex 1, 2 とも、銅とO2あるいはO3との距離に差が見られないことから、O2, O3どちらがH<sub>2</sub>Oあるいは、OH<sup>-</sup>のOか区別はつかないが、銅に配位子とH<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>が結合している複核錯体となっている。

構造の大きな相違点はcomplex 1 では配位子の水酸基のHがとれてO<sup>-</sup>で銅に結合しているのに対し、complex 2 では水酸基のまま銅に結合していることである。また、銅周りの構造は、complex 1 のCu1ではO1, N2, N3を、Cu2ではO1, N5, N6を三角形のbaseとする三角両錐型の配位構造をしているのに対し、complex 2 のCu1周りはN1, N3, O2, N2を、Cu2周りはO3, N5, N4, N6を四角形のbaseとする歪んだ四角錐型配位構造をとっている。また、complex 1 とcomplex 2 とではCu1, Cu2間距離が3.65 Å に対し4.62 Å と、またO2, O3間距離も2.52 Å に対し4.19 Å と大きく異なっている。このように、complex 1 とcomplex 2 とでは分子構造にかなりの違いが見られるので二酸化炭素固定能にも違いがみられるものと予想される。そこで実際に二酸化炭素との反応について検討してみた。

### 6. 銅錯体と二酸化炭素との反応

図6に示すように、complex 1 の溶液を空气中に置いておくと、中尾らによって既に解析された二酸化炭素を取り込んだcomplex 3<sup>2)</sup>が得られるが、complex 2 の溶液を二酸化炭素雰囲気下に置いても析出してくる結晶は、もとのcomplex 2 のみで二酸化炭素と反応しない。そこで溶液中で二酸化炭素を出し、弱アルカリ性となる炭酸水素ナトリウム、

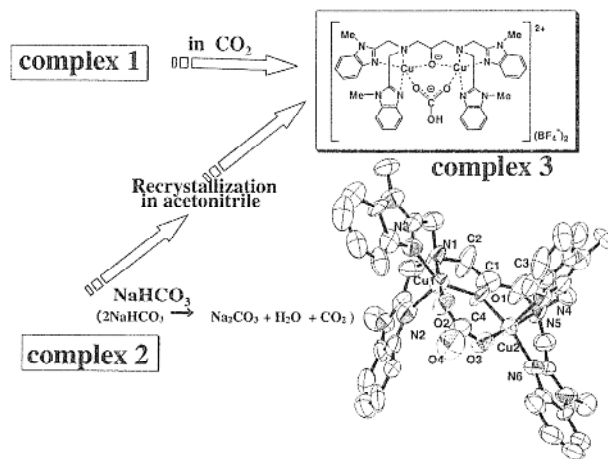


図 6 complex 1 および complex 2 と二酸化炭素との反応

NaHCO<sub>3</sub>を加えたところ、沈殿物が得られたので、アセトニトリルに溶かし、再結晶したところ、淡青緑色の結晶が得られた。このもののX線構造解析を行ったところ、得られた分子構造を図6と一緒に示してあるが、二酸化炭素を取り込んだ炭酸水素塩であるcomplex 3<sup>2)</sup>と全く同一の錯体であることが明らかとなった。

### 7. ま と め

complex 1 とcomplex 2 の分子構造の違いによる二酸化炭素固定能の違いをまとめてみた。complex 1 とcomplex 2 の分子を重ね合わせてみると図7に示すcomplex 3の○で囲んだCOHの部分以外非常にきれいに重ね合わせることが出来た。それ故、

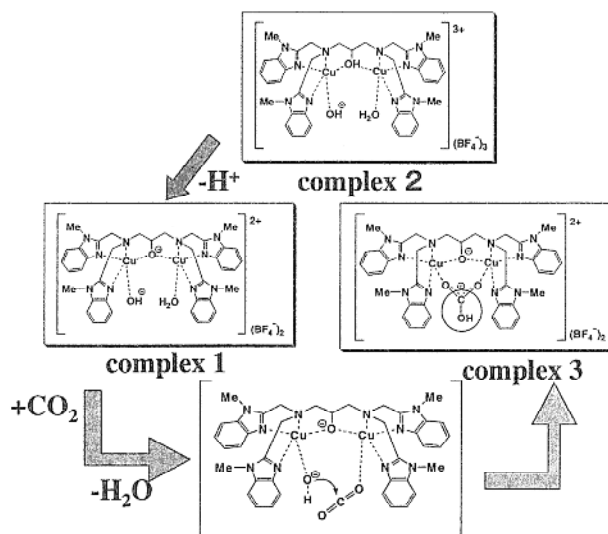


図 7 考えられる二酸化炭素固定のメカニズム

complex 1 が二酸化炭素を取り込む時は分子の構造を変えないで二酸化炭素と反応するものと考えられる。一方, complex 2 は, そのもの自身では二酸化炭素を固定することは出来ないが, 炭酸水素ナトリウムを加えることによってcomplex 3 になったことから炭酸水素ナトリウムを加えることにより水酸基の水素がとれcomplex 1 の分子構造をとってから二酸化炭素を取り込んだcomplex 3 になるものと考えられる。その時, 二酸化炭素が近づくと, 銅に結合している水がとれ, 銅に結合している $\text{OH}^-$  が二酸化炭素の炭素を求核攻撃し複核銅錯体の炭酸水素塩であるcomplex 3 になると考えられる。

以上の結果から, 次のことが言える。二酸化炭素固定には, まず $\text{OH}^-$  陰イオンの存在と, そして適

当な大きさの反応空間が必要であると考えられる。complex 1 はその両方を兼ね備えているので二酸化炭素を固定できたと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, and Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) 115, 5496.
- 2) Y. Nishida, A. Yatani, Y. Nakao, J-i Taka, S. Kashino, W. Mori, and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, (1999) 135.
- 3) Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992)

