

日本分析化学会 第72年会

小川 颯太

Sota OGAWA

物質化学専攻修士課程 2023年度修了

1. はじめに

私は、2023年9月13日から15日に熊本で開催された日本分析化学会 第72年会に参加した。この学会で私は、「配位ドナーの異なる平面四配位型シッフ塩基錯体の電子論的」という題目でポスター発表を行った。

2. 研究背景

ケトン、アルデヒドと一級アミンと縮合反応により容易に合成できるシッフ塩基配位子は、種々の金属イオンと錯形成させることで生体金属酵素のモデル化合物として応用されている。C=N二重結合を有するシッフ塩基錯体のNドナー原子上の電子密度が高いため金属イオンと強い配位結合を形成することができ、金属イオンの配位構造と機能との相関を研究するために有効である。

IR(赤外線吸収)スペクトルでは、C=N(シッフ塩基結合)基の伸縮振動のピーク位置から配位結合の強さを間接的に評価できる。Nドナー原子から中心金属イオンM²⁺へ強く電子供与されれば、C=N基上の電子密度が低下する。このことはC=N基周辺の電子移動が無視できるほど少ない場合のみ成立する。より正確に議論するためには、M-N間や、M...N間の配位結合の強さとC=Nの共有結合の強さとの相関を確認しておく必要がある。

一方、XPSスペクトルでは中心の金属イオンの電子状態を調節調べることができる。

そこで本研究では、アセチルアセトンとエチレンジアミンから合成できるN₂O₂ドナーセットのacacenH₂とそのOをSに置換したN₂S₂ドナーセットのacacenH₂-S₂のシッフ塩基配位子を用いて、それぞれのニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)錯体の

合成を行った。これらの金属錯体はいずれも典型的な平面4配位型構造をとり、中心金属イオンの電子状態を比較するのに配位構造のことを考慮する必要がない。合成したシッフ塩基錯体のXPSスペクトル測定とIRスペクトル測定を行い、これらの結果にDV-X α 分子軌道計算から得られる結果を組み合わせ、中心金属イオンの電子状態を総合的に議論した。

3. 実験操作

アセチルアセトンからN₂O₂ドナーセットのacacenH₂とN₂S₂ドナーセットのacacenH₂-S₂の合成を行った。それぞれのシッフ塩基配位子の錯体M(acacen)およびM(acacen-S₂)[M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)]を合成し、それらのIRスペクトルとXPSスペクトル測定を行った。SCIGRESSより得た原子座標を用いてDV-X α 法による分子軌道計算を行い、それぞれの原子の有効電荷と共有結合性電子数の値から配位結合を電子の観点から評価をした。さらに、理論VB XPSスペクトルを導出し、それぞれの実測スペクトルと比較した。

4. 結果と考察

金属酢酸塩水和物、M(acacen)とM(acacen-S₂)のM(2p)軌道のXPSスペクトル(M=Ni, Cu, Zn)をFig. 1に示した。

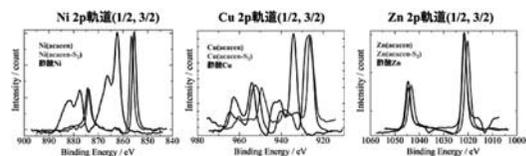


Fig. 1 M(2p) XPS spectra of M(acacen), M(acacen-S₂) metal acetate (M=Ni, Cu, Zn).

いずれの錯体においても、配位子から電子供与の程度に応じて中心金属イオンの電子密度が高くなり、それに伴いXPSスペクトルピークが低エネルギー側にシフトしていることが観測できた。しかし、亜鉛錯体においてはそのシフトが非常に小さか

った。銅 (II) 錯体において、不対電子の存在を示すサテライトピークがそれぞれ2つのメインピークの5-10eV 高エネルギー側に現れている。しかし、それらの強度はかなり低く、配位子から中心の銅 (II) イオンへかなり多くの電子が供与されていることがわかる。平面4配位構造のニッケル (II) 錯体および亜鉛 (II) 錯体は不対電子を有しておらず、それらのスペクトルではメインピークの高エネルギー側にはサテライトピークがほとんど現れていない。

M(acacen) と M(acacen-S₂) 錯体の IR スペクトルにおける C=N 結合の伸縮振動の吸収ピーク位置と共有結合性電子数の関係を Fig. 2 に示す。

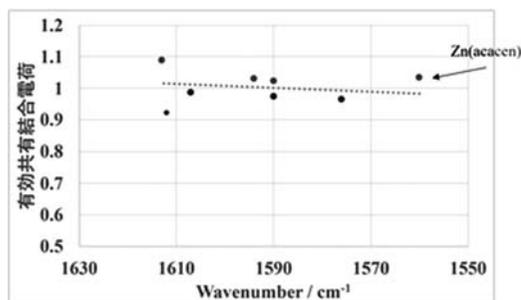


Fig. 2 Correlation between IR absorption peak position of C=N bonds and BOP for the Schiff base complexes.

配位結合が強くなるにつれて、ピークが低波数側にシフトしている。また上述のとおり Zn(acacen) のピーク位置が予想より低波数側に出ているためこれについては検討が必要だと考えられる。しかしそれ以外では直線関係があることが示されており、分子軌道計算と IR スペクトル測定が正しく実行されていると評価できる。

XPS 測定より得られた実測 VB スペクトルと理論計算より導出した理論 VB スペクトルを Fig. 3 に示す。金属錯体の実測と理論スペクトルでは、低エネルギー側に M(3d) 電子によると帰属できる高強度のピークが現れている。実測と理論スペクトルを比較すると、理論スペクトルピークの方がわずかに

低エネルギー側に現れる傾向があるものの、ピーク形状やピーク間隔は比較的良好に対応している。これより、分子軌道計算が良好に行えたと判断でき、得られたデータから金属錯体を電子の観点より定量的に、また詳細に評価できることが明らかとなった。

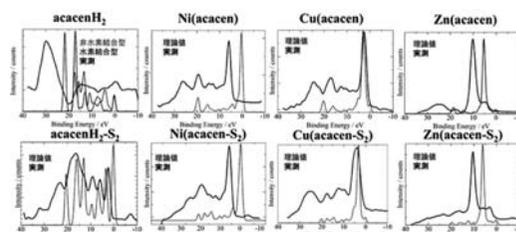


Fig. 3 Measured and calculated VB XPS spectra for the Schiff base complexes

5. 結論

本研究において、M(acacen) と M(acacen-S₂) 錯体 [M=Ni, Cu, Zn] を合成した。M(2p)XPS スペクトルより、ピークシフトによる配位子の配位力の強さ、ピーク形状による配位結合のイオン性・共有結合性を示すことができた。分子軌道計算より、錯体生成の際に解離する水素イオン、および配位結合のイオン性・共有結合性の程度、中心金属イオンの有効電荷より配位力の強さ (配位子からの電子供与の程度) などを定量的に詳細に評価することができた。これらのことより、2つの手法を組み合わせることによって、金属錯体の電子の観点からの理解を大きく進めることができた。

6. おわりに

今回、学会に参加して他大学の研究者と交流をもち数多くの質問を頂きました。このような分析手法に関心を持たれた研究者もおられ、DV-X α 法の普及にも貢献できたと思います。貴重な意見もいただきましたのでこの先の研究生活の参考にしていけるように頑張りたいと思います。