

INDO 法計算に基づくシッフ塩基錯体の電子状態 金属イオン変化の影響

大橋 ゆか子*

1. 序

2価コバルトイオンのシッフ塩基錯体は酸化還元触媒として、また酸素分子の可逆的キャリアーとして広く知られている。どちらの場合もその活性機構は共通で、初期段階で起こるコバルトイオンと反応物質との配位結合があまり強くないため、条件が変わると結合が切れて次の段階へ進むというものである。しかし、この程度の配位能であると、溶液中で溶媒分子を配位したり、錯体同士で凝集したりする可能性があり、実験条件で錯体がどのような状態で存在するかが重要な問題となる。そこで我々は、これらの錯体の1つである $[N, N'-(o\text{-フェニレン})\text{ビス(サリシアルジミナト)}]$ コバルト(II)、以下 $[\text{Co}(\text{saploph})]$ と略記する、について紫外可視吸収、 ^1H NMR 測定、CV 測定、過渡吸収測定を行い、溶液状態でどのような形で存在するか、また、それらの電子状態にどのような違いがあるかを検討してきた。¹⁻³⁾ その結果から、低温、高濃度の溶液中では2量化や溶媒分子の配位が起こり、室温では溶媒中の微量の水分や酸素によるコバルトの酸化が起こりやすいなどの点が明らかになった。次に、ZINDO 法による電子励起遷移の計算を行い、⁴⁾ 実験結果の解釈にこの方法が利用できることを示した。今回は、金属イオンを2価のニッケルと銅に変えた錯体を合成し、紫外可視吸収、過渡吸収の測定を行うとともに

に、その結果にみられる金属イオンの影響を、ZINDO 法による電子励起状態計算を用いて検討した。

2. 実験

$[\text{Ni}(\text{saloph})]$ ⁵⁾ と $[\text{Cu}(\text{saloph})]$ ⁶⁾ は文献に従い合成した。紫外可視吸収スペクトルは日立分光光度計 150-20 で測定し、過渡吸収の差スペクトルは、励起光源の Q-スイッチ方式 Nd-YAG レーザー (Continuum, Surelite II)、検出光源のパルス化したキセノンランプ、分光器駆動モーター、ストーレージスコープ (Iwatsu, TS-8123) をコンピューター制御した装置を用いて測定した。低温測定は銅製セルホルダーをドライアイス-アセトン浴で冷却して行った。

電子励起状態の計算は価電子の半経験的計算法である INDO 法の ZINDO プログラム (Power macintosh 環境の Cache system) で行った。分子構造は $[\text{Co}(\text{saloph})]$ ⁷⁾ について X 線構造解析結果が報告されているので、他の錯体にもこれを用いた。これら錯体の原子数は 39、電子軌道数は 119 で、配置間相互作用の計算には被占軌道と空軌道をそれぞれ 9 個づつ取り入れた。コバルトと銅の錯体は不対電子を持つため、制限開殻 HF 法で行い、計算時間は約 8 分であった。計算された遷移エネルギーと遷移確率を吸収スペクトルに変換するとき、半値幅は 3200 cm^{-1} (プログラムの標準値) を用いた。

* おおはし ゆか子 文教大学教育学部

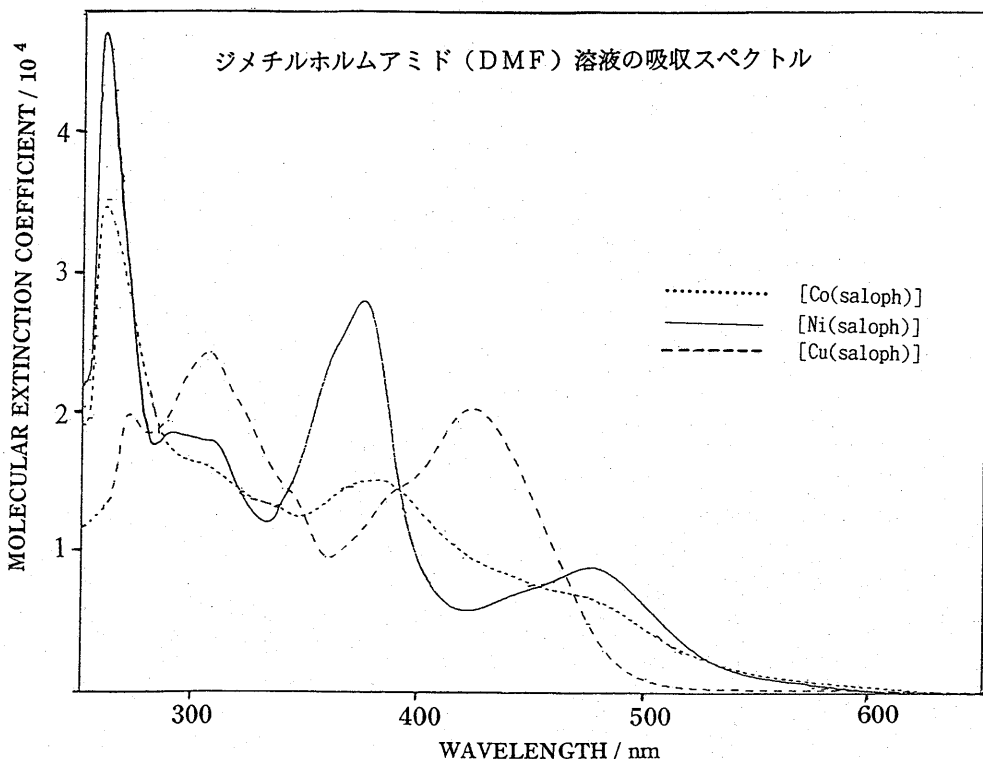


図1 [Co(saloph)], [Ni(saloph)] 及び [Cu(saloph)] の室温, ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中での紫外可視吸収スペクトル

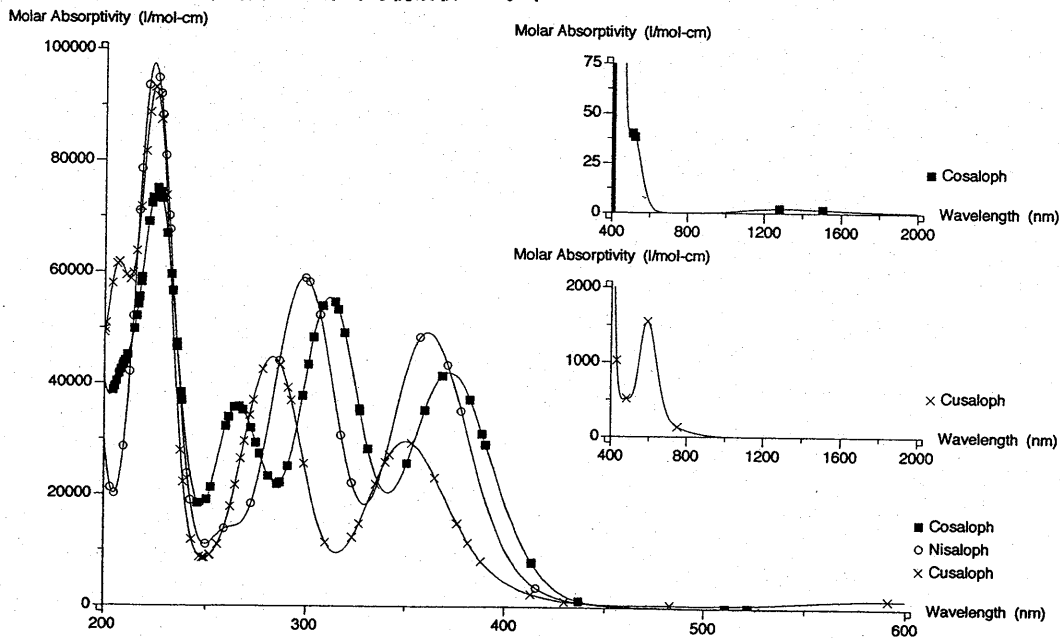


図2 [Co(saloph)], [Ni(saloph)] 及び [Cu(saloph)] の ZINDO 法計算による吸収スペクトル

3. 結果と解析

(1) 紫外可視吸収スペクトル

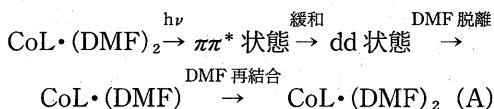
図1に [Co(saloph)], [Ni(saloph)]及び [Cu(saloph)] の室温, ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中での吸収スペクトルを示した。[Co(saloph)]は, 溶媒和やコバルトイオンの酸化が起こりやすいため, 溶媒によってスペクトルが変化した。³⁾ しかし, [Ni(saloph)]と [Cu(saloph)]の場合は, エタノール, DMF, クロロホルム溶液でスペクトルに変化はなく, 第1ピークに約400 cm⁻¹のシフトが見られただけであり, 溶媒和は起こっていないことが分かる。

3d 電子の数が Co の7個から, Ni の8個, Cu の9個と増加するにつれて被占3d軌道は安定化するの電子状態に変化が起こるはずである。その影響を評価するため, ZINDO法で電子励起状態の計算を行った。遷移エネルギーと振動子強度の計算結果をもとに吸収スペクトルの形で表したものが図2である。半値幅はプログラム標準値3200 cm⁻¹を用いたが, 実測値とほぼ一致している。スペクトル上のマークは遷移エネルギーの位置を示している。図1と比較すると, 実測のスペクトルの主な特徴, はっきりした3本のピークと弱い1本のピークをもつという点, 第4ピークは金属を変えても位置が動かない点, 銅錯体は第1, 第2ピークとも他の錯体より高エネルギーにシフトしている点が, 計算結果で再現されている。一方, ピークのエネルギーでは5000 cm⁻¹程度のずれがあり, 吸収強度は計算値が数倍強くなっている。これは他の錯体の計算結果でも報告されており, このプログラムが用いている3d軌道のパラメーターの問題である。従って, 計算結果の利用はその点を充分考慮しなくてはならない。

(2) 過渡吸収と励起状態間のエネルギー移動 [Co(saloph)]DMF 溶液を第3高調波

(355 nm) で励起した場合の過渡吸収については既に詳細に検討してきたが,³⁾ 今回は [Co(saloph)], [Ni(saloph)], [Cu(saloph)]の DMF 溶液について, 過渡吸収強度が飽和する励起光強度で第2 (532 nm), 第3高調波 (355 nm) で励起を行い, 過渡吸収強度を比較した。温度変化は-55°Cから室温の範囲で行い, その結果を表にまとめた。

DMF 溶液中のコバルト錯体が, コバルトイオンに DMF が2分子溶媒和した状態, CoL·(DMF)₂ で存在し, 励起エネルギーは下に示す過程 (A) を経て緩和し, DMF 再結合反応に帰属される過渡吸収を与えることは既に報告している。³⁾ 今回, 励起波長を変化したところ, 過渡吸収のスペクトル形に変化はなかったが, 吸収強度は532 nm 励起の場合, 355 nm 励起の場合より10倍程度強くなった。



一方, ニッケル錯体では430 nmを極大とする分子吸光係数24000 mol·dm³cm⁻¹の過渡吸収が観測され, 励起波長依存性は見いだされなかった。吸収の減衰定数は-50°Cで6×10⁷s⁻¹, -5°Cで2×10⁸s⁻¹で, 温度とともに急速に増加し, 室温では観測できなかった。この過渡吸収がコバルト錯体のものと異なることは表のデータより明らかである。速い減衰定数をもつことから, ニッケル錯体の過渡吸収は励起一重項状態に由来することが分かる。また, 銅錯体の場合, 今回の測定条件では過渡吸収は観測されなかった。

(3) ZINDO 計算に基づくエネルギー移動過程の検討

以上のように355 nm, 532 nmで励起した場合のエネルギー移動過程は金属により異なる

表 DMF 溶液のレーザー光照射に伴う過渡吸収 (5×10^{-4} mol/l)

	過渡吸収強度の 励起波長依存性	モル吸光係数 mol $\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$	減衰定数/s $^{-1}$	過渡吸収の帰属
[Co(saloph)]	532 nm > 355 nm 10 倍	5×10^3	5×10^5 (25°C) 10^5 (-50°C)	DMF 光脱離後の 再結合過程 ³⁾
[Ni(saloph)]	532 nm = 355 nm	2.4×10^4	$6 \times 10^{14} e^{-4000/T}$ (-55~0°C)	一重項状態間の 励起
[Cu(saloph)]	吸収なし			

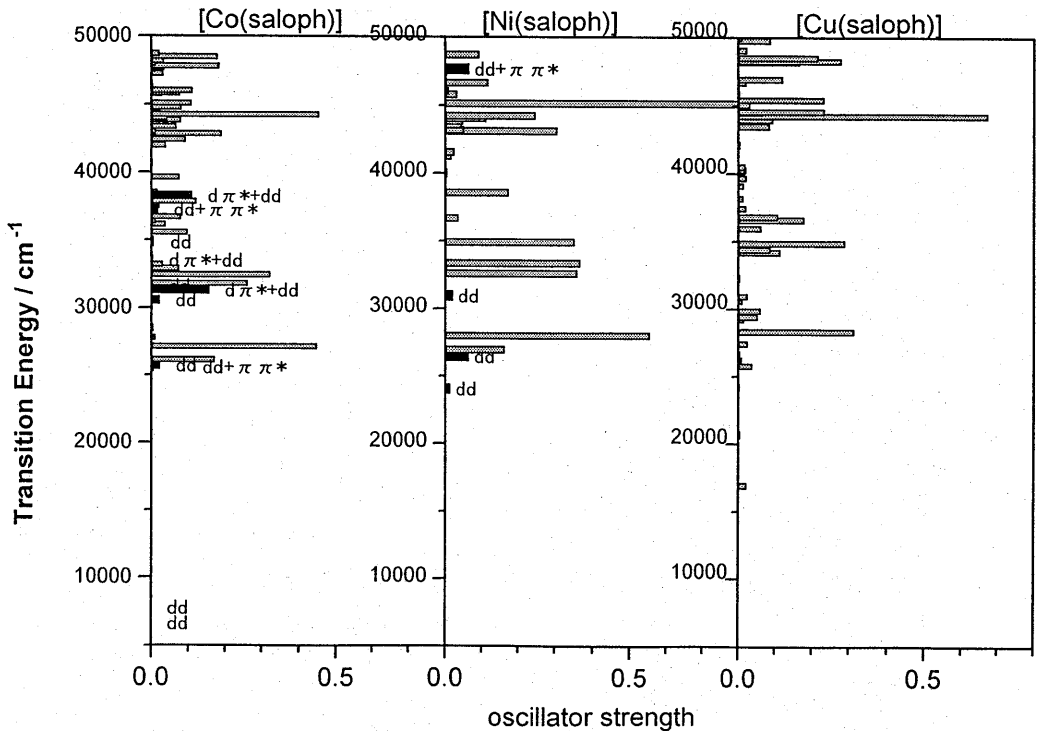


図3 [Co(saloph)], [Ni(saloph)] 及び [Cu(saloph)] の ZINDO 法計算による電子遷移エネルギーと遷移振動子強度. dd 遷移を含む電子遷移は黒棒で示した.

ってくる。これを解釈するために電子遷移の計算に基づき、電子状態の性質を検討した。図3は遷移エネルギーと強度を遷移毎に示したものである。電子遷移は大きく2つのグループに分けられる。第1群は配位子の π 電子が関係する遷移で $\pi\pi^*$ 遷移(配位子内の励起)と $d\pi^*$ 遷移(金属から配位子への電荷移動)からなる。第2群は金属内での励起、dd遷移である。別の群に属す状態間の相互

作用は小さいため、グループ間でエネルギー移動は起こりにくい。図3に第2群に属す遷移を黒で示した。銅錯体はこの領域にdd遷移をもたないことが分かる。

コバルト錯体の場合、第2群に属す遷移状態が多く、その中にdd遷移と $\pi\pi^*$ (または $d\pi^*$)遷移が混ざり合った遷移、 $dd+\pi\pi^*$ ($d\pi^*$)が存在する。この相互作用はコバルトイオンが不対電子を持っているために生じ、

2つのグループ間のエネルギー移動が可能になる。そこで、(A)で示したように、 $\pi\pi^*$ 状態に吸収されたエネルギーが、この混合状態を経て、低エネルギーのdd状態に緩和し、dd状態特有の配位子脱離反応を起こることが説明できる。過渡吸収強度に波長依存性が現れるとは、532 nmが効率よくdd+ $\pi\pi^*$ 状態を励起するためと解釈できる。

一方、ニッケル錯体は不対電子を持たないため、図3に見られるようにdd+ $\pi\pi^*$ ($d\pi^*$)状態が存在しない。従って、 $\pi\pi^*$ 状態に吸収された照射エネルギーは、速い内部緩和で最低 $\pi\pi^*$ 状態に移動する。今回観測された過渡吸収は、この状態からの吸収に対応すると考えられる。この場合は355 nm, 532 nmのどちらで励起しても同じ最低 $\pi\pi^*$ 状態に緩和するので、過渡吸収に励起波長依存性が見られなかったことは当然と考えられる。

銅錯体の場合はdd遷移はもっと高エネルギー領域に移動し、この領域は π 電子の関与する励起状態になる。従って、ニッケル錯体と同様に $\pi\pi^*$ 状態の間だけでエネルギーは移動する。ただし、銅イオンは不対電子を持つため、本来エネルギーの移動が起こりにくい三重項状態へもエネルギーが移動するようになる。図3で16000 cm^{-1} 付近にある遷

移状態が $\pi\pi^*$ の三重項状態に由来しており、エネルギーが緩和する最後の状態に当たる。この状態はニッケル錯体の最低状態と寿命が大きく異なり、銅錯体は他の2錯体と異なった緩和過程をとると予想される。そのため、今回の測定条件で過渡吸収が観測されなかったと考えられる。

文 献

- 1) Y. Ohashi, Chem. Letters, **1990**, 1083 (1990).
- 2) Y. Ohashi and M. Nakamura, Chem. Letters, **1993**, 1389 (1993).
- 3) Y. Ohashi and M. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan. **67**, 2921 (1994).
- 4) 大橋ゆか子, 文教大学教育学部紀要第29集, 40(1995).
- 5) S. D. Bella, M. A. Diaz-Garcia, P. G. Lacroix and T. J. Marks, Chem. Mater., **6**, 881 (1994).
- 6) S. D. Bella, I. Fragala, I. Ledoux and T. J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., **117**, 9485 (1995).
- 7) B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse and K. S. Murray, Inorg. Chem., **23**, 580 (1984).