

量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発 —Mn フェナントロリン錯体の分光学的性質—

(福島大・理工) ○高瀬 つぎ子 菅野 貴敏 大山 大

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemistry simulation: Spectroscopic properties of Mn-phenanthroline complexes
(Fukushima University) ○ Tsugiko Takase, Takatoshi Kanno, Dai Oyama

Numerous teaching materials of the combination of spectroscopic measurements and quantum chemical simulation have been used in chemical experimentation for undergraduate students. In this study, we determined molecular structures of five Mn-phenanthroline complexes with different monodentate ligands by X-ray structural analyses. We compared absorption spectra of the complexes with those of the DFT-optimized structures. From these results, we examined versatility of the presented study as a teaching material for chemical experimentation.

Keywords : quantum chemical simulation, X-ray structural analysis, Mn complex

密度汎関数法 (DFT 法) の普及に伴い, 学部学生の化学実験においても, 分光測定と量子化学シミュレーションを組み合わせた教材が活用されている. 今回, 金属錯体の分光学的性質と分光化学系列との関係を題材とした教材の開発を行った.

Mn フェナントロリン錯体中の単座配位子 (X) を変更した 5 種の錯体 ($[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]^{n+}$; phen = 1,10-phenanthroline; X = I⁻, Br⁻, Cl⁻, py, CN⁻) の分子構造を X 線構造解析により決定し, 構造解析の結果を初期構造として, DFT 法を用いて最適構造を推定した (方法 B3LYP, 基底関数 6-311G+(3df,2p); H, C, N, O, Cl, LanL2DZ; Br, I, 溶媒 CH₃CN (CPCM)). 振動構造解析の結果, 最適化された錯体構造では, CO 伸縮振動に起因する 3 本のピークが 1957, 1963, 2030 cm⁻¹ 付近に出現し, 実測の IR スペクトルを 2% 以内の精度で再現することができた. Fig.1 に TD-DFT 法を用いて推定した $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]$ 型錯体の電子遷移スペクトルを示す. 単座配位子の π 受容性が増すにつれて (I⁻ → Br⁻ → Cl⁻ → py → CN⁻) 吸収帯が高エネルギー側にシフトし, 分光化学系列に従うことが明らかになった. また, この領域の電子遷移は, 単座配位子の π 相互作用の違いによって, XLCT 遷移 (I⁻, Br⁻) から MLCT 遷移 (Cl⁻, py, CN⁻) へと連続的に変化しており, 金属錯体の電子状態や分光学的性質を学習するための有用な教材になると考えられる.

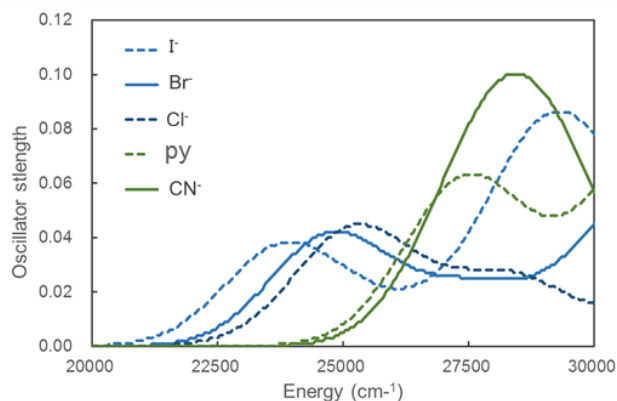


Fig.1 Electronic transition spectra of $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]$ in CH₃CN solution using TD-DFT simulation.