

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 —ソルバトクロミック銅錯体の構造と電子状態の解析—

(福島大・理工) ○高瀬つぎ子, 馬場大輔, 岩崎千紘, 大山 大

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulation: Structural characterization and electronic state analyses of solvatochromic copper complexes (Fukushima University) ○Tsugiko Takase, Daisuke Baba, Chihiro Iwasaki, Dai Oyama

A variety of teaching materials that combine spectroscopic measurements with quantum chemical simulations have been used in chemical experimentations for undergraduate students. In this study, we determined molecular structures of solvatochromic copper(II) complexes with different counter anions or solvents of crystallization by X-ray structural analyses. Additionally, we compared absorption spectra (liquid phases) of the complexes with those of the DFT-optimized structures. Through the present study, we examined the utility of a teaching material for a chemical experimentation.

Keywords : quantum chemical simulation, X-ray structural analysis, solvatochromism

近年, 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, ソルバトクロミック Cu 錯体に注目し, 『溶液中での Cu 錯イオンと溶媒分子や対イオンの相互作用が電子遷移に与える影響』について, 実験と理論の両面から検討を行った.

錯イオンと溶媒分子や対イオンとの相互作用を検討するため, $[\text{Cu}(\text{trop})(\text{tmen})]^+$ (trop: tropolonato, tmen: *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine) 錯イオン(1)と配位能の異なる結晶溶媒 (dichloroethane: DCE, acetonitrile: ACN, または dimethyl sulfoxide: DMSO) や対イオン (BPh_4^- または PF_6^-) を含む溶液から単結晶を作成し, 単結晶 X 線構造解析を行った. その結果, 配位力の強い溶媒分子 (ACN, DMSO) や対イオン (PF_6^-) の場合には, Cu 原子との間に弱い相互作用が存在することが明らかになった. DFT および TDDFT 法を用い, 溶媒分子や対イオンとの相互作用を考慮したソルバトクロミック Cu 錯体の電子遷移スペクトルを **Fig. 1** に示す. 『Cu 原子と溶媒との相互作用に伴ってピークエネルギーが低エネルギー側にシフトする』という結果は, 実測の UV-VIS 吸収スペクトルと定性的に一致しており, 溶媒や対イオンとの相互作用を考慮した量子化学シミュレーションは, 溶液中でのソルバトクロミック錯体の電子遷移機構を明らかにするための有力な手段になると考えられる.

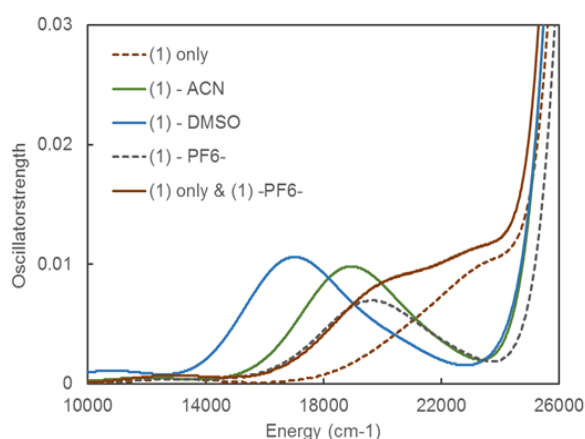


Fig.1 Electronic transition spectra of solvatochromic copper complexes