

## 分光光度計のコンピュータオンライン化と銅(II)錯体の ソルバトクロミズム研究への適用

武井 隆 明\*・五日市 泰 子\*\*・村 上 祐\*

(1993年12月8日受理)

Takaaki TAKEI, Yasuko ITSUKAICHI, and Tasuku MURAKAMI

On-line Computer System for Measuring and Data-processings of Absorption Spectra and Its Application to a Solvatochromism Study of Copper(II) Complexes

〔キーワード〕 コンピュータオンライン, ソルバトクロミズム, 銅(II)錯体

### はじめに

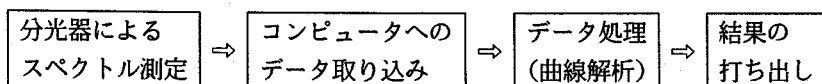
金属錯体の中には、溶媒によって溶液の色が著しく変化するもの、すなわち著しい“ソルバトクロミズム (solvatochromism)”を示すものがある。このような溶液の色の変化の原因は、多くの場合、異なる溶媒に溶けたときの金属錯体の構造および電子状態の変化によるものであるといわれている。<sup>1, 2)</sup> 金属錯体の構造および電子状態の変化は、溶媒和など溶媒分子と錯体分子の間の相互作用が、溶媒の性質によって異なることに起因する。これらの色の変化は錯体分子による可視光線の吸収の変化に基づくものであるから、溶液の吸収スペクトルを測定することによって、クロミズムを定量的に議論できる。したがって、金属錯体のソルバトクロミズムを吸収スペクトルの変化と関係づけて解析すれば、錯体の構造・電子状態および錯体と溶媒分子の相互作用などを知り得るだけでなく、「色のついて見える原因」ないしは「色と光吸収の関係」について理解を深めることができるであろう。この意味で、ソルバトクロミズムを示す金属錯体は、中等・高等教育における格好な教材とも成り得ると考えられる。

金属錯体が可視部に示す吸収帯は、多くの場合、いくつかの電子遷移から構成されており、それらが互いに重なりあっていることもある。したがって、そのソルバトクロミズムを詳しく検討するためには、吸収帯を各電子遷移の成分に分け、各電子遷移ごとの挙動を解析する必要がある。このような吸収スペクトルの曲線解析はコンピュータを用いて行うことになるが、1スペクトル当たりでも多数の測定データ(波長とその波長における透過

\* 岩手大学教育学部理科

\*\* 現八戸市立田面木小学校

率または吸光度)が必要であり,これをキーボードから入力するのはかなり煩わしい。分光器から直接コンピュータにデータを取り込むことができればこの煩わしさから解放される。本研究の目的は,分光器をコンピュータオンライン化し,次に示すような「吸収スペ



クトル測定」から「曲線解析の結果の打ち出し」までの一連の操作を,コンピュータ制御するシステムを確立することである。そして,このシステムを実際にクロミズムを示す系に適用して,その有用性を明らかにすることである。ここでは,オンラインシステムの作製と解説,およびこのシステムを実際に適用した結果について報告する。

今回このシステムを適用して研究するのは,いくつかのビス(0-0)型銅(II)錯体,  $\text{Cu}(0-0)_2$ , (ここで, (0-0)は酸素原子をドナーとする1価の陰イオンキレート配位子を表す)の吸収スペクトルにおける溶媒効果である。これらの銅(II)錯体は平面四配位型であり,溶媒分子が比較的容易に銅(II)イオンに接近できる,アクセプター性の強い錯体といえる。また,後述するように,この型の銅(II)錯体の可視部吸収帯は理論的には少なくとも3個の電子遷移( $d-d$ 遷移)から構成されているはずであるが,通常これらの $d-d$ 遷移はエネルギー的に接近しているため,それらに対応する吸収帯は重なりあって一つまたは二つの幅広の吸収帯のみ観測されることが多い。一方,溶媒としては,ドナー性が大きく異なる10種類の溶媒を用いた。ドナー性を定量的に表す尺度として,“ドナー数(donor number)”がある。<sup>3)</sup>ドナー数(以下DN)の大きな溶媒ほど電子供与性が強いことを意味しており,溶媒分子とアクセプターとしての銅(II)錯体との間の相互作用が強くなることが予想される。言い換えれば, DNの異なる溶媒を用いることによって,溶媒分子-錯体分子間の相互作用の強さをコントロールできることになり,いろいろな強さの相互作用下での錯体の構造・電子状態を調べることができる。

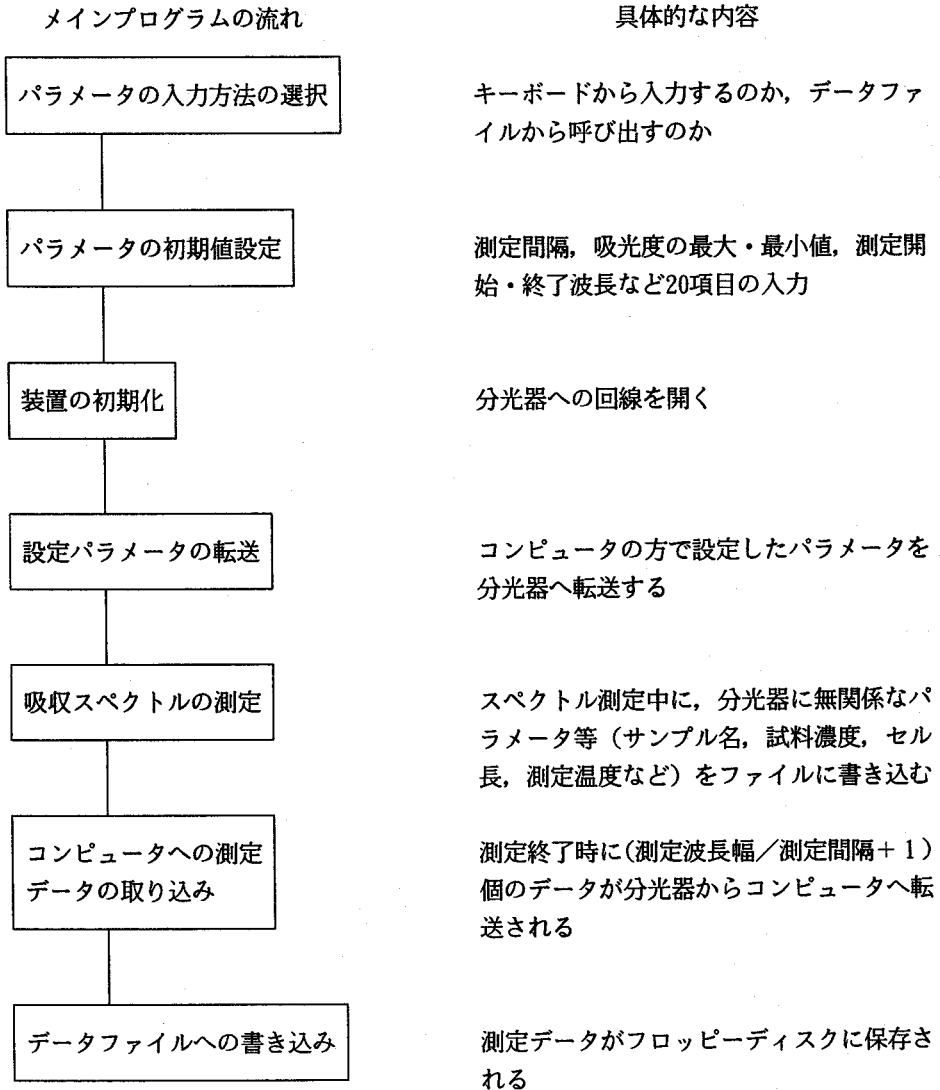
## 1. 分光器のコンピュータ制御とデータ解析システム

### 1-1. 吸収スペクトルの測定とコンピュータへのデータ取り込み

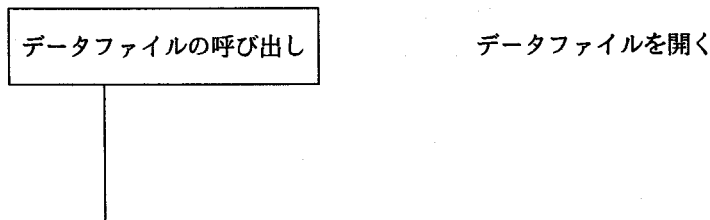
吸収スペクトルの測定は, U-3400形日立製自記式分光光度計をコンピュータ制御して行った。これには, RS-232Cインターフェースを介してNEC PC9801系のコンピュータからU-3400を制御し,データをU-3400からPC9801へ取り込むプログラムを用いた。このプログラムはマイクロソフト社のQuick BASICを使用言語として書かれており,東北大学反応研究所の小波秀雄氏が作製したもの(日立吸収分光計U-3400用測定プログラム)に著者の一人(武井)が今回の目的に合うように手を加えたものである。このプログラムでは,測定したデータをデータファイルとしてフロッピーディスクに書き込んで保存できる。また,後々のデータ処理のために,各パラメータはグローバル変数で扱われている。測定波長などのスペクトル測定のためのパラメータは,コンピュータの方から設定・入力する。重要なパラメータとして,吸光度のデータをしまう配列,測定間隔,吸光度の最大・最小値,測定開始・終了波長,セル長,試料濃度等がある。

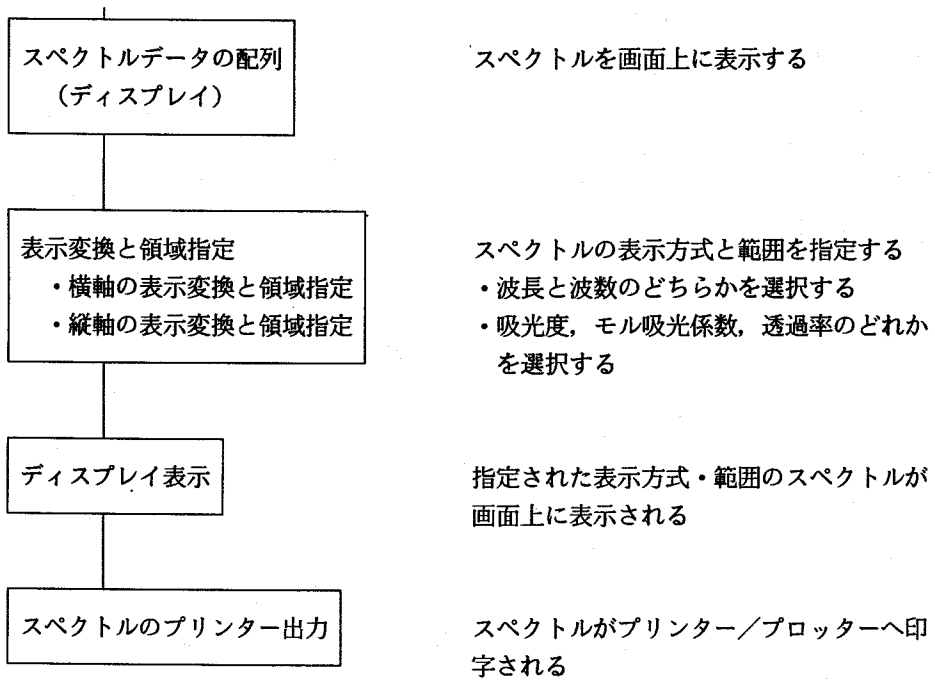
以下にプログラムの概略を示す。

(1) スペクトル測定とデータの取り込み



(2) データファイルからの読み込みとスペクトル表示





## 1-2. スペクトルのガウス曲線解析

前述したように、測定された吸収スペクトルはいくつかの電子遷移に対応する吸収帯の重なりからなる場合が多い。したがって、スペクトルの溶媒依存性を詳しく調べるためには、スペクトルを解析し、各吸収帯の成分に分ける必要がある。この場合、吸収帯の形をガウス曲線として扱うことが多い。これを、スペクトルのガウス曲線解析と呼ぶ。本研究においては、著者(武井)が作製した非線形最小二乗法プログラム (Fit gaussプログラム)を用いて、測定されたスペクトルの曲線解析を行った。

ガウス曲線解析という処理は、数学的に見れば、非線形最小二乗法による波形パラメータの推定という事柄に帰着する。これは、ピーク波形を解析的な孤立関数で置き換え、生データに適合させる「曲線適合」による方法である。<sup>4)</sup>いま、得られた吸収スペクトルのデータが、

$$Y_i = Y(x_i) \quad (Y_i = Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n)$$

で与えられたとする。 $Y_i$ はこの吸収スペクトルの等波長間隔  $n$  点における値(吸光度)である。個々の波長でのデータ(吸光度)を合成関数

$$F_i = F(x_i, P_1, P_2, P_3, \dots, P_m)$$

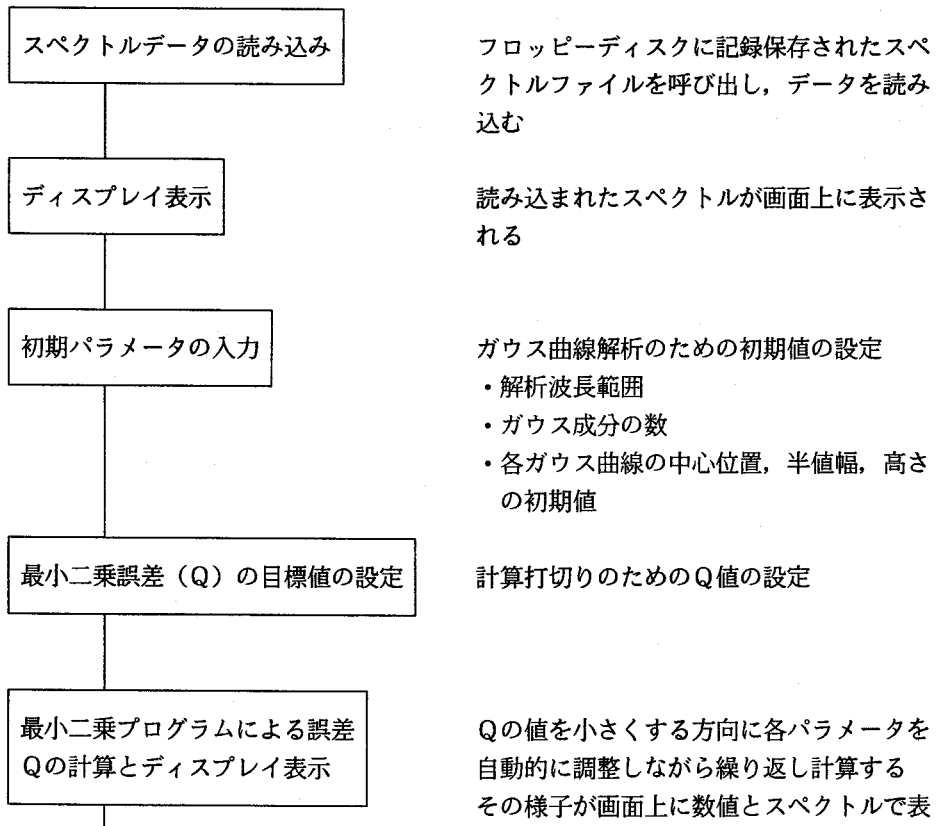
で適合させることを考えると、この適合度合いの判定は通常「最小二乗誤差規範」、すなわち

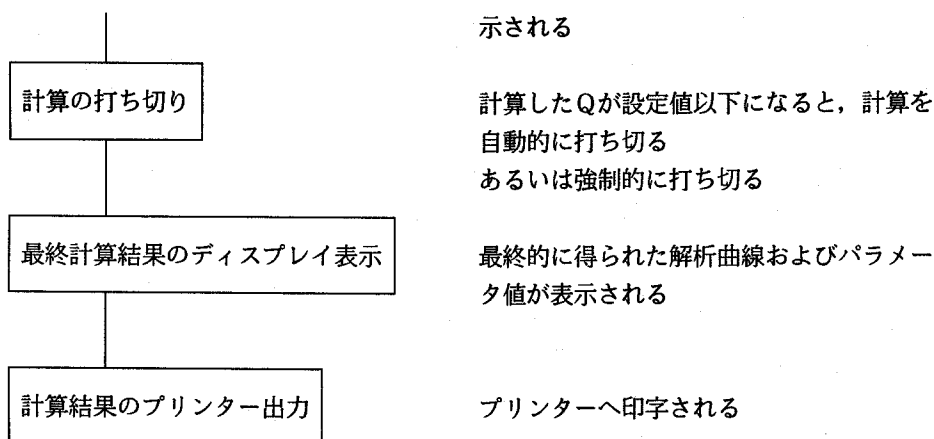
$$Q = \sum_{i=1}^n W_i (F_i - Y_i)^2$$

が最小になる点で行われる。 $P_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, m$ ) は、ここでその波形を定義づける  $m$  個のパラメータである。また、 $W_i$  は重みを表している。本プログラムでは、測定データ  $Y_i$  と合成スペクトルデータ  $F_i$  の差の平方の和、つまり最小二乗誤差  $Q$  の値が最も小さくなるようにパラメータの最適な組合せを求めている。なお、特定の波長領域を重視することをしないので、重み  $W_i$  は 1.0 とおいている。

スペクトル形としていくつかのガウス曲線の重なりを仮定している。1つのガウス曲線はその中心位置と半値幅、および高さの3つのパラメータで決まるので、 $k$  個のガウス曲線の重なりを仮定した場合、パラメータの数は  $3k$  個必要になる。また、これらのパラメータは、はじめから自動的に算出されるものではなく、解析者がおおよその目安としてあらかじめ求めておき、初期パラメータとして入力するものである。プログラムを実行すると、最小二乗誤差  $Q$  を小さくする方向に自動的にパラメータを調整しながら繰り返し計算する。 $Q$  がある一定値（解析者が設定する）以下になった時点で、測定スペクトルと各ガウス曲線からなる合成スペクトルが一致したものとみなし、計算を打ち切るようになっている。なお、この収束の様子はディスプレイ上に測定スペクトルと合成スペクトルを重ねて描くことで確認することができ、それをもとに初期パラメータの設定を調整できるようになっている。

次にプログラムの概略を示す。





## 2. 銅(II)錯体のソルバトクロミズム研究への適用

### 2-1. 実験

#### (1) 銅(II)錯体および溶媒

本研究では、8種類のCu(0-0)<sub>2</sub>型錯体を用いて検討した。ここでは、これらのうち主としてCu(acac)<sub>2</sub> (acac=acetylacetonate) に関する結果について報告する。

また、溶媒としては次の10種類の溶媒を用いた ( () 内の数値はDNを表す) : ジクロロメタン (0.0), ニトロメタン (2.7), ベンゾニトリル (11.9), アセトニトリル (14.1), ジオキサン (14.8), メタノール (19.0), テトラヒドロフラン (20.0), N, N-ジメチルホルムアミド (26.6), ジメチルスルホキシド (29.8), ピリジン (33.1)。これらはすべて市販の紫外吸収スペクトル用純溶媒を使用した。

#### (2) 試料溶液の調製および測定

スペクトルに対する試料の濃度変化の影響をできるだけ抑えるため、これらの銅錯体溶液を  $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> と一定濃度に調製した。しかし、錯体-溶媒の組合せによっては溶解度が小さいものがあり、その場合  $2 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> まで濃度を低くした。スペクトル測定には、10mmの栓つき石英セルを使用した。また、スペクトルは温度の影響を受けやすいので、恒温循環水槽およびセルホルダーを用いて、25℃とした。

### 2-2. 結果および考察

#### (1) スペクトル表示

図1および2に、Cu(acac)<sub>2</sub>をジクロロメタンに溶かしたときの可視部吸収スペクトルを示した。分光器から送られてくる生の測定データは、[波長(λ) - 吸光度]の組合せであり、そのままプリンターで打ち出したのが図1である。また、入力した試料濃度およびセル長を用いてコンピュータ内で[波数(ν) - モル吸光係数(ε)]モードに変換したものが図2である。この他に、[波長 - モル吸光係数], [波数 - 吸光度]あるいは[波長(波数) - 透過率]モードの表示も可能である。目的によって選択できるように

なっている。また、いくつかのスペクトルを重ねて表示することもできる。

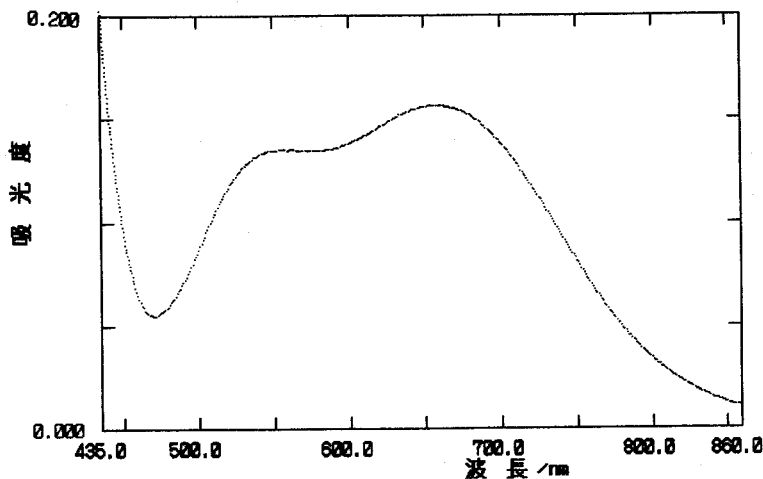


図1 Cu(acac)<sub>2</sub>の可視吸収スペクトル  
 溶媒：ジクロロメタン、濃度： $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>

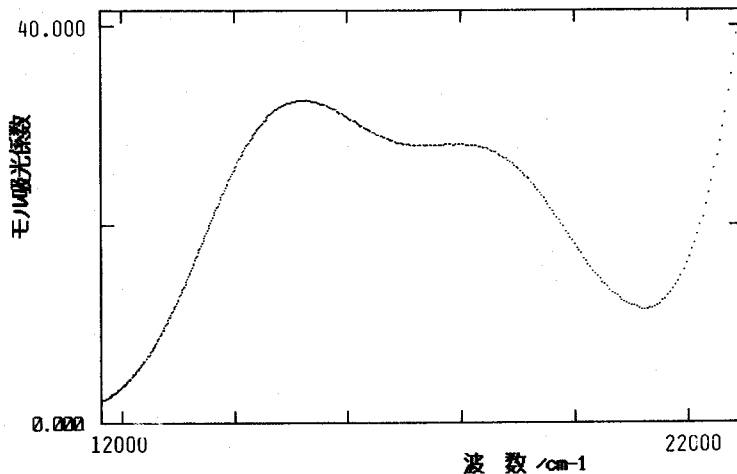


図2 Cu(acac)<sub>2</sub>の可視吸収スペクトル  
 (図1のスペクトルを「波数-モル吸光係数」モードに変換したもの)

(2) スペクトルの溶媒依存性とd軌道エネルギー準位

図3には、DNが異なるいくつかの溶媒中でのCu(acac)<sub>2</sub>の可視部吸収スペクトルを「波長-吸光度」モードで示した。DNの最も小さなジクロロメタン中では、スペクトルは明らかに2つのピークを示し、可視部の吸収帯が少なくとも2つの電子遷移から成り立っていることがわかる(450nmより短波長に見えている吸収端は、主として配位子内の電子遷移( $\pi \rightarrow \pi^*$ )による)。溶媒のDNが大きくなるにしたがって、長波長側の吸光度

が著しく大きくなって、吸収帯全体として長波長側へシフトしているように見える。また、2つ見えていた吸収ピークは1つだけになって、電子遷移の重なり方が変化していることがうかがえる。溶媒がDNの小さい方から大きい方へ変わると、溶液の色は青色から深い青緑色に変わる。

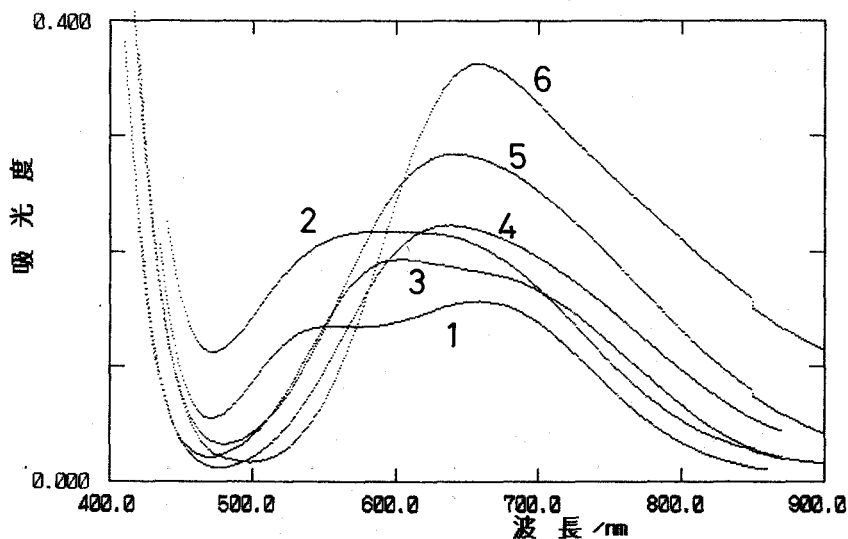


図3 いくつかの溶媒中の $\text{Cu}(\text{acac})_3$ の可視吸収スペクトル

1 : ジクロロメタン、 2 : ベンゾニトリル、 3 : ジオキサン、  
4 : メタノール、 5 : N, N-ジメチルホルムアミド、 6 : ピリジン

平面4配位型銅(II)錯体における、軸(z)上の配位の強さとd軌道のエネルギー準位の関係<sup>5)</sup>を図4に模式的に示した。z軸配位が弱く本質的に平面型である場合、d軌道は $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{z^2}$ 、および $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ の4つに分裂し、それらの間に少なくとも3つのd-d遷移( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、および $d_{xz}$ 、 $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ )があると考えられる。z軸配位が強まっていくにしたがって、 $d_{x^2-y^2}$ と $d_{xy}$ は低エネルギーの方へ、 $d_{z^2}$ と $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ は高エネルギーの方へ変化する。なかでも、 $d_{x^2-y^2}$ と $d_{z^2}$ のエネルギー変化は著しく、d軌道の分裂幅が全体として小さくなる。また、この図から、適当な強さの軸配位があれば、 $d_{xy}$ と $d_{z^2}$ はエネルギー的に非常に接近する場合もあるということがわかる(偶然縮退ともいう)。このような場合、吸収スペクトルには $d_{xy}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ および $d_{xz}$ 、 $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ のd-d遷移に対応した見掛け上2つの吸収帯のみ観測されることになる。DNが小さな溶媒(たとえばジクロロメタン)中での $\text{Cu}(\text{acac})_3$ の可視部吸収帯は、ちょうどこのような場合に相当していると考えられる。ただし、最も高エネルギーの $d_{x^2-y^2}$ 以外の4つのd軌道のエネルギーレベルはかなり接近しているため、それらのd軌道から $d_{x^2-y^2}$ への遷移エネルギーには大差なく、したがって、それらの電子遷移に対応する吸収帯が重なり合った幅広のスペクトルとなることが多い。



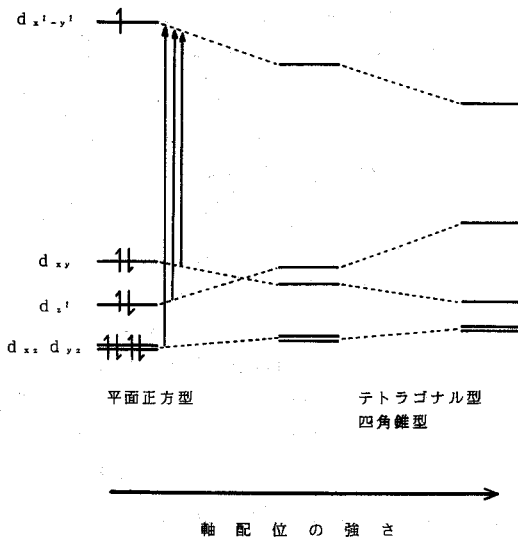


図4 正方平面型銅(II)錯体における軸配位の強さとd軌道エネルギー準位

(3) ガウス曲線解析

ガウス曲線解析プログラムを用いて実測の可視部吸収帯を3つのd-d遷移成分に分ける際、それらの重なるの程度が大きい場合は、3つのガウス成分を一義的に正確に確定することは難しい。特に、 $d_{xy}$ と $d_{z^2}$ がエネルギー的に近い場合は、 $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ と $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ に対応する吸収帯はごく近いところで重なっていると予想され、それらを2つの成分に分けることはあまり意味のないことと考えられる。そこで、今回は可視部吸収帯を $d_{xy}, d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ および $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の見掛け上2つの吸収帯に解析してみた。

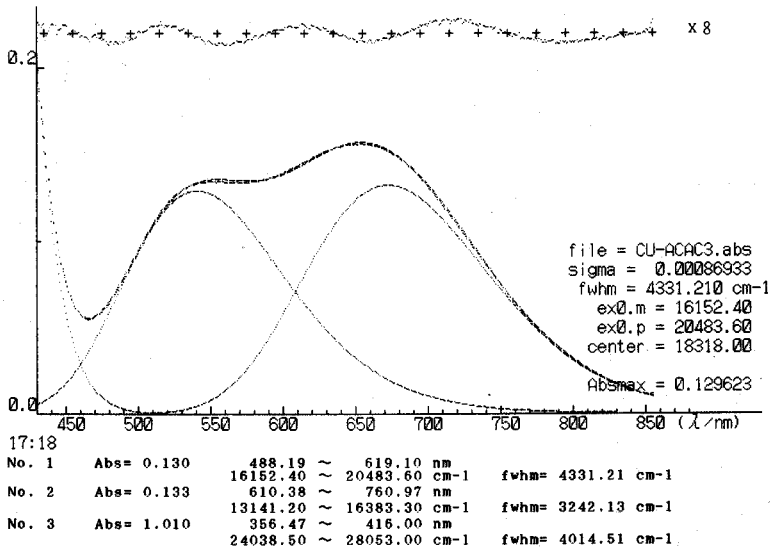


図5 ジクロロメタン中のCu(acac)<sub>2</sub>の可視吸収スペクトルのガウス曲線解析

図5は、ジロロメタン中の $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の吸収スペクトルのガウス曲線解析の結果である。スペクトルの上部の曲線は、各波長における[2成分の吸光度の和]と[実測の吸光度]との差を+点からの変位(図中では8倍してある)で表したものであり、スペクトル全体でのそれらの一致度を標準偏差値 $\sigma$ で示してある。また、スペクトルの下には、最終的に得られた各ガウス成分のデータ(吸光度, 吸収位置, 半値幅)を打ち出している(図5のNo.3のデータは、短波長側の配位子吸収帯に対するものである)。この場合は、2つのガウス成分で非常によく実測のスペクトルを再現できたといえる。一方、DNが大きく軸上の配位が強いと考えられるピリジン中でのスペクトルの解析結果を図6に示した。図5の場合と比べ、誤差が大きいことがわかる( $\sigma$ 値は1桁大きくなっている)。ピリジン中では、錯体は6配位テトラゴナル型または5配位四角錐型になって、軸配位の弱いジクロロメタン中と比べて $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはかなり低くなるのが予想される。吸収スペクトルが長波長側に長く裾を引いているのは、このためと考えられる。この場合、 $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ と $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ を同一ガウス曲線で近似することは適切ではなく、2つの成分だけで実測のスペクトルを再現するよりも、3成分から構成されているとしてガウス解析したほうがよいとも考えられる。図7は、可視部の吸収帯を3成分として解析した結果の一例である。しかし、どのあたりのDNの溶媒から3成分で解析すべきか、任意性は残る。

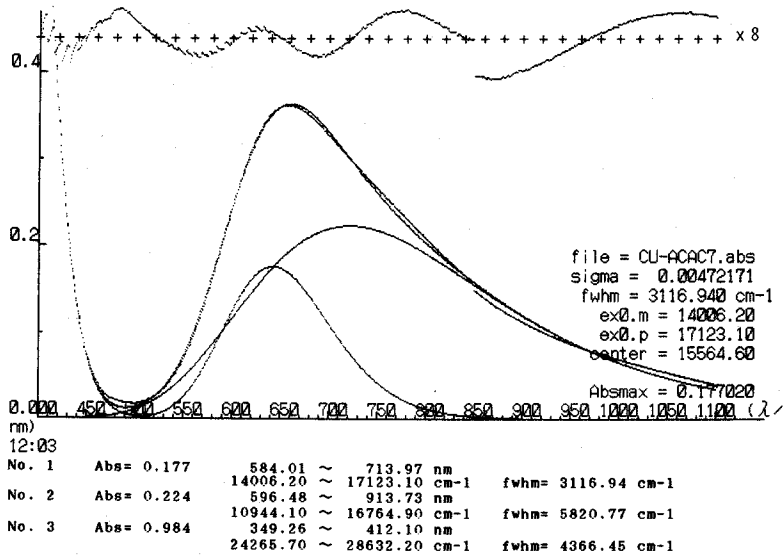


図6 ピリジン中の $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の可視吸収スペクトルのガウス曲線解析( $d-d$ 2成分として)

このようにして求めた2つのガウス成分のピークの波数, およびそれらから算出される $d-d$ 吸収帯全体の重心位置と吸収強度(振動子強度 $f$ で表される)を, DNに対してプロットしたものが図8である。DN増大とともに, ほぼ直線的に,  $d-d$ 吸収帯全体が低波数側(長波長側)へシフトすること, および特に短波長(高波数)側のガウス成分のシ

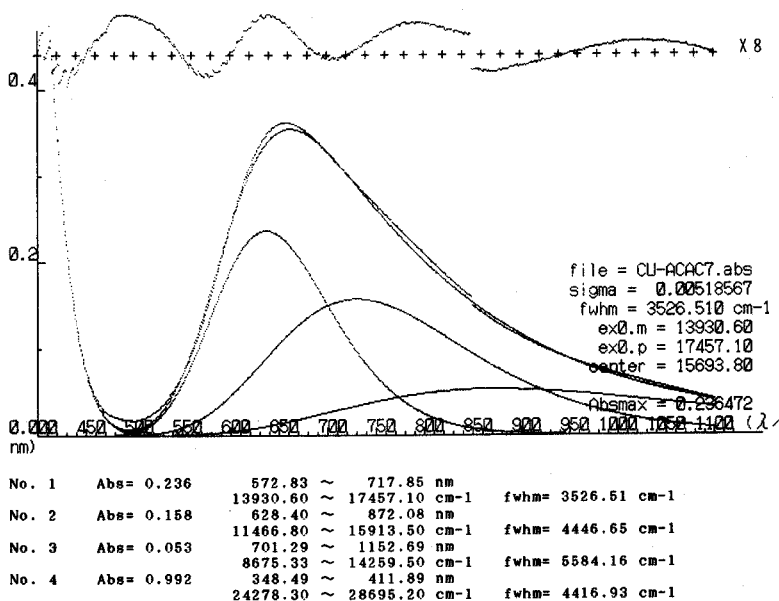


図7 ピリジン中のCu(acac)<sub>2</sub>の可視吸収スペクトルのガウス曲線解析 (d-d 3成分として)

フトが長波長（低波数）側のものよりやや大きいことがわかる。また、*d-d*吸収帯全体の吸収強度が、DNが20を越えると急激に大きくなっていることも注目される。ところで、溶媒がベンゾニトリル（DN=11.9）の場合、他の溶媒に対するすべてのプロットの傾向から大きく外れている。これは、錯体分子中の配位子と溶媒のベンゾニトリルの間に他の溶媒ではみられない特異的な相互作用が生じ、配位子内電子遷移 ( $\pi-\pi^*$ ) が長波長側へシフトして、可視部の *d-d* 吸収帯に覆い被さってきた（図3参照）ため、*d-d* 遷移の強度が見掛け上増大したことによると考えられる。

おわりに

今回、金属錯体の吸収スペクトルを溶媒を変えて測定し（8種類の錯体×10種類の溶媒＝合計80個のスペクトル）、少数の例外を除いて、その可視部の吸収帯をいくつかの *d-d* 遷移成分に分けることができた（解析できなかったのは、配位子自体の吸収帯が可視部に大きくかかっている場合と、溶媒との特別な相互作用によると思われる特異な吸収スペクトルを示す場合であった）。それにより、各 *d-d* 遷移成分ごとの溶媒の違いによる挙動について知見を得ることができた。このような解析を容易にしたのは、スペクトル測定のオンライン化により測定データの保存が可能になったことによるところが大きい。いったん保存されたデータは、“いつでも” “何度でも” データ処理用プログラムによって読み込むことができるため、今回のようにたくさんのスペクトルのデータ処理が可能になったのである。

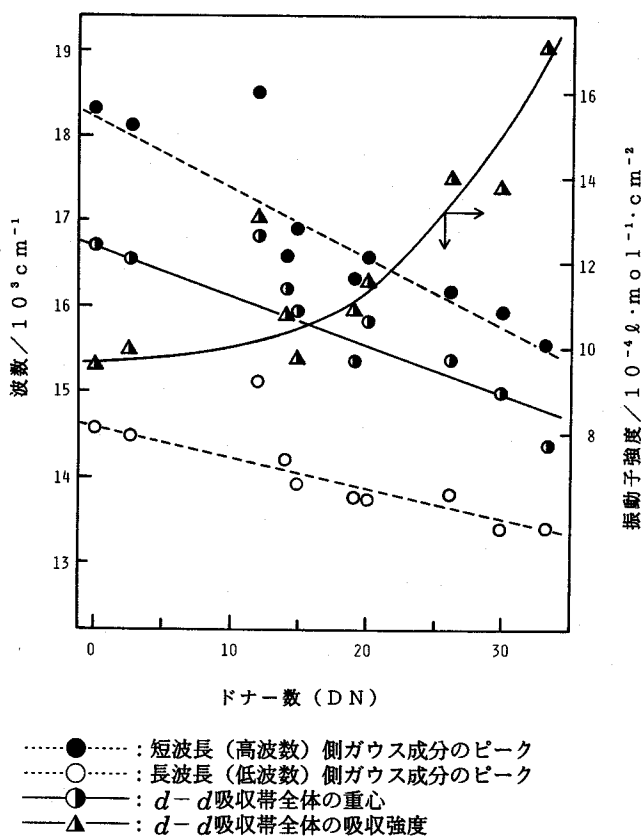


図8 溶媒のDNと $d-d$ 吸収帯の位置(波数)および強度(振動子強度)の関係

今回作製したシステムは、分光光度計制御用プログラムとデータ処理用(非線形最小二乗法)プログラムを今回の研究の目的に合うように、それぞれ一部修正し結合したものである。2つのまったく別のプログラムをうまく結合できた例といえる。

今後、他の錯体の溶媒効果をも解析することにより、各 $d-d$ 遷移成分ごとの挙動が明確になり、そのことから各 $d$ 軌道のエネルギー準位変化まで明らかにしたい。

#### 謝辞

U-3400形日立製自記式分光光度計のコンピュータ制御用基本ソフトプログラムを提供していただくとともに、オンライン化を指導・助言していただいた東北大学反応化学研究所 小波秀雄氏に感謝する。

#### 文献

- 1) K. Sone and Y. Fukuda, *Rev. in Inorg. Chem.*, 11, 123(1991), and references cited

therein.

- 2) R. W. Soukup and R. Schmid, *J. Chem. Educ.*, 62, 459(1985).
- 3) V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York (1978).
- 4) 刃根 薫, *BASIC プレマイコンシリーズ①*, 培風館 (1981)。
- 5) K. Sone and Y. Fukuda, *Stud. in Phys. and Theoret. Chem.*, 27, 251(1982).