

S24017

高原子価銅錯体の中心金属酸化数決定法の確立

Establishing a method for determining *Intrinsic Oxidation State* of high-valent Cu complexes竹山 知志^a, 柴田 大輔^bTomoyuki Takeyama^a, Daisuke Shibata^b^a 山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部 応用化学科, ^b 立命館大学 SR センター^a Department of Applied Chemistry, Sanyo-Onoda City University, ^b The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: takeyama.t@rs.socu.ac.jp

高原子価 Cu 酸化錯体の実質的な酸化数を決定する方法を確立すべく、形式酸化数として高原子価 Cu^{III} 錯体に帰属される過ヨウ素酸銅錯体(Na₄K[Cu(HIO₆)₂]·12H₂O)の詳細な電子状態解析を Cu L_{2,3}-エッジ X 線吸収スペクトル測定と量子化学計算を組み合わせることで実施した。その結果、この錯体の Cu イオンと配位子の間の σ 性結合は、共有結合的性質が強いことが分かった。

A copper periodate complex ([Cu(HIO₆)₂]⁻) discovered in 1937, is probably the first example of a Cu complex with a formal Cu^{III} center. The detailed electronic structure analysis of this Cu complex was performed by using Cu L_{2,3}-edge X-ray absorption spectroscopy and theoretical calculation. These results show that the σ-bond between the Cu ion and the ligand in this complex has a strong electron sharing character.

Keywords: Copper, Electronic Structure, Oxidation state, Ligand Filed Inversion, Cu L_{2,3}-edge XAS

背景と研究目的

金属錯体の配位結合は、主に金属イオンの d 軌道と配位子の σ 性軌道の相互作用により形成される。この際、金属イオンの d 軌道が配位子の σ 性軌道よりも高いエネルギー準位に位置するため、錯体のフロンティア軌道は金属イオンの d 軌道で構成される。一方で、高原子価金属錯体である Cu^{III} 錯体では「Cu^{III} の d 軌道」と「配位子の σ 性軌道」のエネルギー準位の序列が反転する“配位子場逆転”が起こることで、フロンティア軌道が「Cu^{III} の d 軌道」ではなく「配位子の σ 性軌道」によって構成されると言われている^[1]。しかしながら、これらの Cu^{III} 錯体の酸化状態を厳密に決定する方法は、未だ確立されていない。

本研究では、実験的手法と計算化学的手法を組み合わせることで、Cu^{III} 錯体の実質的な酸化状態 (*Intrinsic Oxidation State*) を明らかにする方法を確立すべく、形式酸化数として Cu^{III} 錯体に割り当てられる Na₄K[Cu(HIO₆)₂]·12H₂O の X 線吸収スペクトル(XAS)測定を行い、この錯体の詳細な電子状態の解明に取り組んだ。

実験

Na₄K[Cu(HIO₆)₂]·12H₂O は既報に従い合成した^[2]。立命館大学 SR センター BL-11 にて Cu の L_{2,3} 吸収端 XANES 測定をおこなった。X 線のエネルギーは CuO の L_{2,3} 吸収端を用いて校正した。測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY)、部分電子収量 (PEY)、部分蛍光収量 (PFY) 法で行った。データ解析には PFY 法で測定した実験データを使用した。

結果、および、考察: 目的錯体である Na₄K[Cu(HIO₆)₂]·12H₂O は、硫酸銅(II)5 水和物水溶液に過ヨウ素酸ナトリウムを加え、強塩基性条件下で酸化することで合成した。単結晶 X 線構造解析を行うことで、目的錯体の合成を確認した。Na₄K[Cu(HIO₆)₂]·12H₂O の詳細な電子状態を明らかにする

ため、X線光電子分光測定を行った。この際、配位子場逆転を起こしている Cu^{III} 錯体として報告されている $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ も併せて測定し、スペクトルを比較した。その結果、 $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の $\text{Cu } 2p_{3/2}$ および $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 電子の結合エネルギーは、 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ の対応する結合エネルギーと比べて、0.4 eV ほど小さかった。対象錯体の電子状態についてさらなる情報を得るため、 $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ の $\text{Cu } L_{2,3}$ -エッジ X線吸収スペクトル測定を行った。エッジジャンプで規格化しピーク面積を求め、LUMO における Cu の 3d 軌道の寄与の大きさを見積もった。その結果、 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ については、 Cu の 3d 軌道の LUMO への寄与率は 35% 程度であったのに対して、 $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ における寄与率は 51% であった。このことは、 $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の配位子と Cu イオン間の σ 結合が、通常配位子場と逆転配位子場の中間状態に位置していることを示している。実験結果を理論的に検証するため DFT 計算を実施し、フロンティア軌道の Löwdin population analysis と Intrinsic Bonding Orbitals (IBOs) analysis^[3] を行った。その結果、LUMO における Cu の 3d 軌道の寄与は 48% と見積もられ、実験結果とおおよそ一致した。また、IBOs analysis から Cu イオン上の d 電子数は 9.4 個と見積もられ、 Cu イオンと配位子の間の σ 性結合が、共有結合的性質を強く有していることが示唆された。

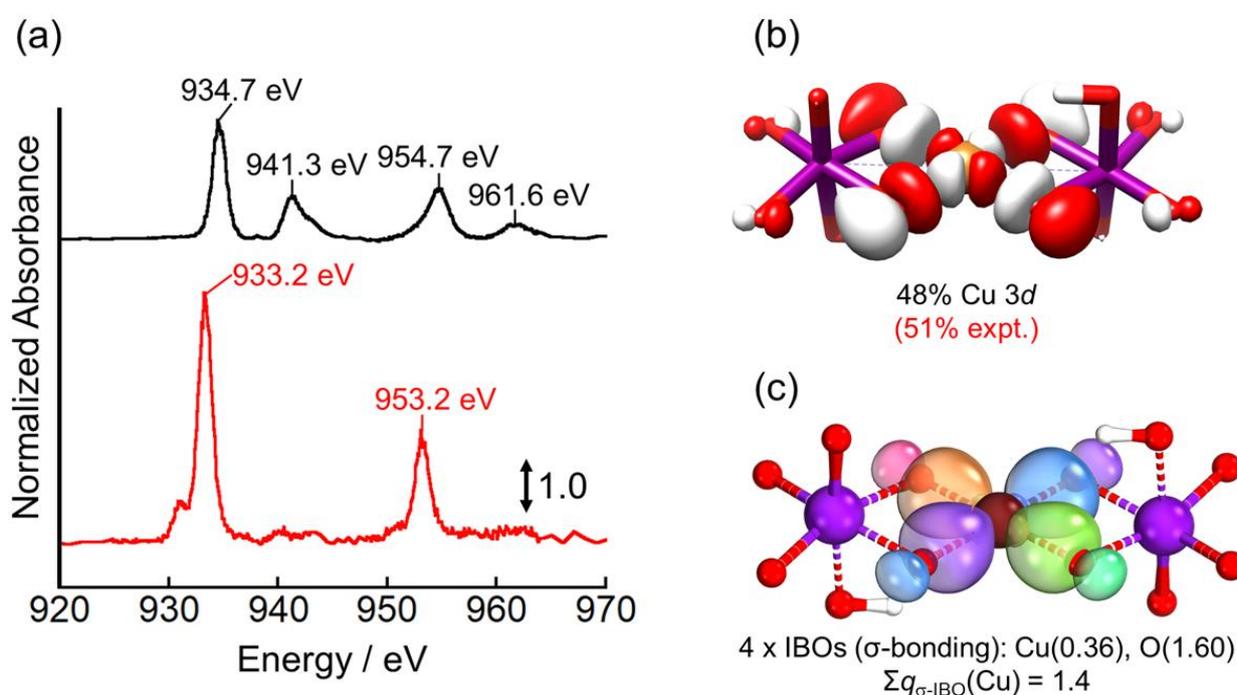


Fig. 1. (a) The normalized $\text{Cu } L_{2,3}$ -Edge X-ray absorption spectra of $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ (black) and $\text{Na}_4\text{K}[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (red). (b) DFT calculated frontier LUMO orbitals of $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ along with corresponding Löwdin orbital composition. Orbitals shown are the QROs plotted at an isolevel of 0.03 au. (c) The IBOs of the Cu -Ligand σ -bonds.

参考文献

- [1] (a) R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 1922; (b) I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 18508.
 [2] A. Balikungeri, M. Pelletier, D. Monnier, *Inorg. Chim. Acta*, **22** (1977) 7.
 [3] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **9** (2013) 4834.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は錯体化学会 第 75 回討論会にて発表予定であるとともに、査読付国際学術誌にて成果発表を行う予定である。