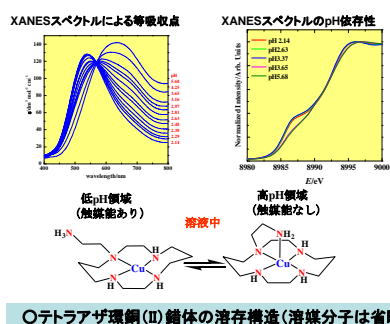


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-6. 溶液の錯体化学
小項目	1-6-1. 錯体化学とX線分析

概要（200字以内）

溶液内錯体の安定度は溶媒の性質により著しく影響を受ける。溶液内錯体の構造を解析することは溶液内錯体の反応性を解明する上で不可欠である。物性と構造の研究は各種の機器分析法を用いて盛んに行われているが特にX線分析法を用いた溶液内錯体の研究は溶液のX線回折法とXAFS法により、錯形成反応追跡、酸化還元反応のin-situ測定、過冷却や高温・高圧下等の極端条件下測定などが行われ、益々、研究分野は広がってきている。



○テトラアザ環銅(II)錯体の溶解構造(溶媒分子は省略)

現状と最前線

溶液内のイオンあるいは錯体分子は溶媒和されており、気体や固体内の場合と異なった状態にある。さらにこれらイオンあるいは錯体分子は溶液内で他のイオンや錯体分子と反応して発熱したり、色を変えたり、あるいは沈殿したりする。これらの反応にはイオンや錯体分子の溶媒和あるいは脱溶媒和が影響を与えている。錯形成反応はイオンに結合している溶媒分子が他の配位子と置換する反応である。したがって溶液内錯体の安定度は溶媒の性質により著しく影響を受ける。またこの安定度や反応性は配位子の大きさ、電荷、構造などにより変化する。錯体の安定性や反応性は金属イオンと溶媒分子および配位子との結合の強さに依存し、一方、結合の強さや形式は錯体の構造と密接な関係があるので、溶液内錯体の構造を解析することは溶液内錯体の反応性を解明する上で不可欠である。即ち、カロリメトリーなどによる溶媒・溶液物性測定とならんで溶液内錯体の構造解析は非常に重要である。物性と構造の研究は各種の機器分析法を用いて盛んに行われているが特にX線分析法を用いた溶液内錯体の研究は液体からの回折現象を利用した構造解析法が導入された1960年代から盛んに行われ出した。この方法は、X線を照射することによって溶液から散乱される散乱X線から回折X線を抽出し動径分布関数を用いて溶液内の原子対の種類と数、即ち結合の種類と配位数を得る方法である。この手法はスエーデンのG. Johanssonらにより溶液内錯体構造解析プログラムKURVLRとして完成され、大瀧仁志や山口敏男らによって溶液内金属錯体の構造解析に盛んに用いられた。これにより錯形成反応で生成する金属錯体種とそれらが生起する吸収スペクトルや熱的变化を正確に

理解できるようになった。この手法で第2 溶媒和圏をも含めた構造解析、過冷却や超臨界状態の in-situ 構造解析、水-アルコール混合溶媒系の構造解析などが行われている。さらに同位体の中性子散乱能の差を利用した同位体置換法による中性子散乱法を用いて溶媒や溶液内錯体分子の結合角を議論することも行われている。

一方、さらに構造解析法の一つであり、特定原子周囲の局所構造解析法である XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) と XANES (X-ray Absorption Near - Edge Structure) 分析法は 1980 年代から光源である放射光施設の充実に伴って進展してきた。XAFS, XANES 法は特定原子周囲の局所構造を物質の状態によらずに解明できるため溶液内錯体の構造解析に直ちに利用され、多くの溶液内錯体の構造解析がなされた。この手法はその後、ミリ秒レベルの時分割 XAFS による錯形成反応追跡、酸化還元反応の in-situ 測定、過冷却や高温・高圧下等の極端条件下測定などが行われた。さらに、全反射法導入により数十 ppt レベルの希薄溶液や数ナノ領域レベルの微小滴測定、化学状態別測定も可能である。

石黒慎一らは非水溶液や混合溶媒系についてオンライン精密熱滴定の測定・解析システムにより巨視的熱力学量を得、これに X 線回折法や XAFS 測定などを併用し、分子論的に理解する手法を考案し、イオンの溶媒和を厳密に解明している。さらに、シンクロトロン施設の進展で 1000eV 以下の超軟 X 線も実用化され、脇田久伸らにより溶液内錯体の第 2 周期元素周囲の構造解析も試みられ始めている。

以上のように溶液内錯体の構造解析法として X 線分析法は益々その重要性が高まっている。

- 参考文献： 1. 日本化学会編「溶液の分子論的描像」学会出版センター(1995).
2. 溶液化学研究会「第 29 回溶液化学シンポジウム講演要旨集」山形 (2006).

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1, 数十 ppt レベルの希薄溶液や数ナノ領域レベルの微小滴測定、化学状態別測定による溶液内錯体の構造解析
- 2, 溶液内錯体の構造解析には単結晶解析などから構築するモデル構造を最適化しつつ X 線データを解析していく。モデル構造構築とその最適化のための DFT 計算などの整備

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1, 溶液 X 線回折法の測定精度向上のためシンクロトロン光施設に 5 ピコメートル以下の波長をもつ高強度の単色 X 線を用いた溶液 X 線回折装置
- 2, X 線構造解析結果を用いて RISM 計算などにより得られる溶液全体のシミュレーション法を合わせ、溶液の巨視的諸量と比較検討し溶液全体を分子論的に理解するシステムの構築

キーワード

溶媒和 溶液物性 溶存錯体 溶液 X 線回折法 XAFS 分析法

(執筆者：脇田久伸)