

# アセチルアセトナート錯体の複合分析

## 関連製品:電子回折装置

#### XtaLAB Synergy-ED および日本電子装置によるアセチルアセトナート錯体の分析

結晶化が困難な遷移金属錯体分子などについては、XtaLAB Synergy-EDによる微小結晶の電子回折構造解析が有効です。 アセチルアセトナート(acac)は、二座配位子として様々な遷移金属錯体を作ります。また配位子と中心金属の相互作用から、八面体や四面体などの 分子構造を形成します。以下の図は、Cr(acac),、VO(acac),およびCu(acac),錯体のXtaLAB Synergy-EDによる分子構造の解析結果と3d軌道の模式図 です。



XtaLAB Synergy-EDによるCr(acac)。、VO(acac),およびCu(acac),錯体微小粒子の単結晶電子回折構造解析結果

### 正八面体構造形アセチルアセトナート錯体の分子構造

錯体分子の分子構造は、質量分析計SpiralTOF™-plus 2.0による精密質量測定や、核磁気共鳴装置ECZ Luminous™シリーズによる配位子の分析から 詳細な解析が可能です。以下は、Rh(acac)₃錯体のMS、NMRおよびXtaLAB Synergy-EDによる測定結果です。精密質量と配位子の分析結果から、 Rh(acac),錯体分子の構造を調べることができます。またXtaLAB Synergy-EDでは、アセチルアセトナート錯体を微小結晶のまま単結晶電子回折構造 解析を行うことが可能です。MSおよびNMR分析で得られた化学構造情報を用いて電子回折結果を精密化し、最終的な分子立体構造を決定します。



#### 正八面体構造形アセチルアセトナート錯体のスピン状態

六配位八面体形におけるRh(acac)₃錯体については、d電子配置の基底状態について高スピン状態4d<sup>6</sup>S = 2もしくは低スピン状態4d<sup>6</sup>S = 0の二つの 状態が考えられます。一方Cr(acac)₃錯体については、取り得るd電子配置は一つとなり、d<sup>3</sup>S = 3/2の常磁性を示すことが考えられます。以下は、 Rh(acac)₃およびCr(acac)₃錯体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルです。Cr(acac)₃錯体では、Cr<sup>3+</sup>によるFermi-contact相互作用により、配位子由来のピークが大きく シフトし広幅化します。一方Rh(acac)₃錯体では、Fermi-contact相互作用による影響は見られず、低スピン状態4d<sup>6</sup>S = 0の電子配置であることが わかります。



緑 : JNM-ECZL 500RによるCr(acac)₃錯体の溶液NMR <sup>1</sup>Hスペクトル 茶 : JNM-ECZL 500RによるRh(acac)₃錯体の溶液NMR <sup>1</sup>Hスペクトル

#### アセチルアセトナート錯体の磁化率と中心金属の電子配置

錯体の構造において、中心金属の電子配置は重要な要素です。実際の電子配置における不対電子の数は、磁化率の測定から推定することが可能 です。磁化率は、微視的な現象であるd電子状態と、巨視的な磁化という現象を特徴づける物理量です。常磁性試料におけるNMRスペクトルは、 試料の磁性を直接反映します。この効果から錯体の磁化率を測定し、中心金属イオンの電子配置を推定できます (Evans method<sup>[11]</sup>)。電子スピンに 起因する常磁性の磁化率と不対電子数の関係から、中心金属の電子配置について解析が可能です。以下は、Cr(acac)<sub>3</sub>、VO(acac)<sub>2</sub>およびCu(acac)<sub>2</sub> 錯体におけるNMR磁化率測定結果です。予想されたスピン状態と良く一致しました。

試料	配位		p(測定結果)	p(予想值) $p = \sqrt{n(n+2)}$	p(代表的な実験値) <sup>[2]</sup>
Cr(acac) <sub>3</sub>	3d³	 ∓‡≜	3.86	3.87	3.8
Cu(acac) <sub>2</sub>	3d <sup>9</sup>	 ++ ++ 	1.96	1.73	1.9
VO(acac) <sub>2</sub>	3d1	  _ <b>+</b>	1.75	1.73	1.8

[1] D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.

[2] C. Kittel, 固体物理学入門下 (第7版), 丸善, 1998.

- ヘ [ 「」 ト ( 弁 / かん), メレ 普, 1998. このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL:(042)543-1111(大代表) FAX:(042)546-3353 www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

**東京事務** 〒100-0004 東京都千代田区大手刺2丁目1番1号 大手町野村ビル **業務統括センター** TEL: 03-6262-3564 FAX: 03-6262-3589 **デマンド推進本部** TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577 SI営業本部 SI販促室 TEL: 03-6262-3567 FAX: 03-6262-3577 セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL: 03-6262-3567 産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 MEソリューション販促室 TEL: 03-6262-3571 SE事業戦略本部 SE営業グループ TEL: 04-2542-2383 (本社・昭島製作所)

