

I. はじめに

筆者は、2006年度から2018年度まで大学2年生向けの物質創製実験を担当してきた。その中で金属錯体に関する実験項目について、それらの内容と学生実験からヒントを得て行った研究をここに述べる。

物質創製実験は、〈ものづくり〉を通して科学的な物質感を実践的に養うことを目標にした。科学的な物質感は、ミクロな分子構造を理解しつつ、マクロな量の物質をいかに扱うかを心得る——すなわち“頭”と“手”の両方で物質を理解することにある。

ミクロな化学構造を明らかにする手段として、様々な観測機器が研究・開発現場で用いられている。例えば、NMRやX線構造解析は、物質科学だけでなく今や生命科学においても必須手段となっている。物質創製実験ではこれら機器分析と物質合成を有機的に結びつけ、面白い〈ものづくり〉の体験と、精製・分析の様々な局面での技法を基礎から習熟できるように工夫した〔物質創製実験マニュアル前文より〕。

次の6テーマについて、物質創製実験は行われてきた。

- (1) 医薬品をつくる——サリチル酸メチル、アセチルサリチル酸（アスピリン）の合成
〈アスピリン合成〉
- (2) 光で色を変えるフォトクロミック分子をつくる——スピロピランの合成
〈フォトクロミック分子〉
- (3) 環境により色を変える金属錯体をつくる——ニッケル錯体合成
〈錯体合成〉
- (4) 色素増感太陽電池をつくる
〈太陽電池〉
- (5) 液晶を合成し、ディスプレイをつくる
〈液晶〉
- (6) 超伝導物質をつくる—— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 多結晶作成
〈超伝導物質〉

本稿では、筆者が主に担当した (3)〈錯体合成〉および (4)〈太陽電池〉について、

操作マニュアルと実験内容、さらにこの学生実験を指導する過程で得られた新しい研究結果を記述する。

『溶媒や温度によって色が変わる混合配位子—ニッケル(II)錯体』(II章)や『溶媒や温度によって色が変わる環状配位子—ニッケル(II)錯体』(III章)を学生実験のテーマとして選定した理由は、(1)合成が比較的容易であり、錯形成反応の基本を理解できる点、(2)ニッケル(II)錯体の配位状態を色調で容易に判定できる点、(3)溶液内で生じる配位平衡を目視で観察できる点、(4)無機化学の講義との連携ができる点である。

『混合配位子ニッケル(II)錯体[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄の合成』(II-1章)のマニュアル作成に当たっては、(1)講義との連携(理論的なバックグラウンド)、(2)各々の実験操作の意味づけ(錯形成反応、濃縮、生成物の単離、副生成物の除去)、(3)生成物の同定、(4)環境への配慮(ハロゲン系有機溶媒の不使用)、(5)安全に実験を行うための注意点、(6)実験所要時間、(7)レポートの考察項目などに配慮した。

『色素増感太陽電池(湿式太陽電池)の作成』の実験テーマ選定には、金属錯体のエネルギー変換機能に着目した。この際、太陽電池の光—電気エネルギー変換が光合成の原理によく似ている点を考慮して、『色素増感太陽電池(湿式太陽電池)の作成』(IV-1章)を採用した。また、この実験項目の中には、電池と逆の電気—光エネルギー変換(IV-2章)や酸化還元反応を利用した発光現象(IV-3章)も取り入れた。それぞれ簡単な実験操作の割に奥深い内容を含んでいる。実験マニュアルの作成には、実験操作の写真を添付して出来るだけわかりやすい構成となるよう心掛けた。

これらの学生実験を担当するうちに、学生実験で扱っているような簡単な金属錯体についても様々な疑問や検討すべき課題が生じてきた。そこで、実験項目と関係したいくつかの基礎的な研究も行った。例えば、(1)ニッケル(II)錯体の電子スペクトルについて、理論計算からどの程度予測ができるか実測との比較実験(II-2章『[Ni(acac)(tmen)]⁺のDFT計算と可視部吸収スペクトル』、III-2章『[Ni(cyclam)]²⁺のDFT計算と可視部吸収スペクトル』)。これまでに得られた結果から判断すると、四配位型ニッケル(II)錯体の場合は、簡単なTD-DFT計算でもかなりの程度予測可能と思われる。但し、六配位型ニッケル(II)錯体の場合は計算方法にさらに検討を要する事が判明している。(2)四配位型[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄錯体は配位性の溶媒に溶解すると六配位型の錯体に変化する事が知られている。しかしこの溶媒が配位した

六配位型錯体がどのような構造（2分子の溶媒が *trans* 配位なのか *cis* 配位）なのか明確に示されていない事に気づいた。溶媒が配位した錯体の単離は容易ではない。運よく結晶として単離できた六配位型錯体のいくつかを単結晶 X線構造解析出来た（II-3 章『溶媒が配位した六配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})\text{X}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\text{X}=\text{dmsO}, \text{CH}_3\text{CN}$) および $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ の構造』共著者；中島正裕)。どうやら2分子の溶媒は、 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ へ *cis* 型に配位するようである。一方、金属イオンをドーナツ状に取り囲む環状配位子——ニッケル(II)錯体も配位性溶媒中で六配位化学種を生成する。特に環状配位子サイクラム——ニッケル(II)錯体は水溶液中では四配位—六配位化学種の配位平衡を起こすことが良く知られていた（III-1 章『サイクラム—ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ の合成と溶液内挙動—操作マニュアルと実験結果—』)。このサイクラム—ニッケル(II)錯体に2分子の水が配位した六配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ については、著者らが *Trans* 型配位と構造決定出来た。さらに、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ の溶液内挙動を調べているうちに、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ がフロログルシノール (1,3,5-trihydroxybenzene) と興味深い付加体を作り、形成される水素結合系がニッケル(II)錯体のアピカル位の配位を制御することが明らかとなった（III-3 章『水素結合系生成による環状配位子—ニッケル(II)錯体のアピカル位配位制御』共著者：安藤好輝、岡田彩枝)。

横浜市大にお世話になり、助手の時から退職の年まで35年以上学生実験に関わってきた。出版された学術論文は何時でも誰でも読む事が出来るが、これまでの学生実験の記録はこのような出版物になっていない。そこで、作成した実験マニュアルとそれらと関連する研究内容について、この場を借りて記録として残し、学生実験や研究等の参考になることを期待する。



化学大実験室



NMR 装置