

固体トロポロンコバルト錯体へのメタノール吸着機構の構造的解釈

Structural Analysis for the Adsorption Mechanism of Methanol into the Solid-State Tropolonato-Cobalt Complex

¹長谷川美貴、¹岸 忍、¹前田一真、^{2,3}加藤健一、^{2,3}高田昌樹

¹Miki HASEGAWA, ¹Shinobu KISHI, ¹Kazuma MAEDA,

^{2,3}Kenichi KATO, ^{2,3}Masaki TAKATA

¹青山学院大学理工学部、²(財)高輝度光科学研究センター、³CREST

College of Science and Engineering, Aoyama-Gakuin University,

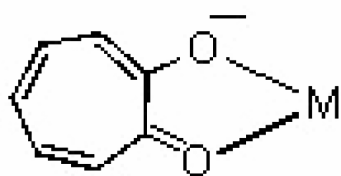
²SPring-8/JASRI, ³CREST/JST

合成する環境により異なる構造を持つトロポロンコバルト錯体について、その違いを SPring-8 BL02B2 ビームラインを用いた高輝度 XRD 測定の立場から新たな知見を得た。この錯体は、窒素雰囲気下のメタノール中では Co(II)錯体となり、酸素雰囲気下では Co(III)錯体となる。Co(III)錯体は室温から温度を上昇させると 500 K までの間にいくつかの異なる構造があることが明らかになり、これは Co(II)錯体の場合よりも複雑なものである。

The structural differences of two sorts of Co complex with tropolonato which prepared in various condition, were clarified from the viewpoint of the synchrotron XRD measurements using the BL02B2 in SPring-8. This complex forms Co(II) and Co(III) formal state in methanol under the N₂ bubbling and the O₂, respectively. The Co(III) complex changes the structure drastically against higher temperatures, it is more complicate than in the Co(II) complex.

トロポロンは遷移金属イオンとの錯形成が容易な 7 員環化合物のひとつであり、その錯体は自然界に存在する抗菌効果を示す分子のモデルとしても知られている。¹ 私どもはこれまでに、銅およびニッケルのトロポロン錯体を用い、トロポロンが種々の金属と配位した場合にも配位子のアニオン種としての電子状態を保っていることを証明してきた。遷移金属錯体でこのような現象はまれであり、この

性質は 7 員環によるものである可能性はあるが、このことについて明らかにした報告はみあたらない。また、これらの錯体はいずれも 500 -850 nm 付近に dd 遷移を示す。^{2,3} 本研究で用いているトロポナトコバルト錯体(以下 Co-tro)は、種々の環境により著しい色変化を示す。コバルトイオンは種々の価数を取るため、ML/LMCT 帯から錯体の情報を得ることができる。⁴ トロポナトコバルト錯体は合成直後



toropolonato M complex

に深赤色の結晶として得られるが、時間の経過と共に緑色になる。この理由としては、(1) 合成媒体であるメタノールの吸着（配位）、(2) 中心金属の価数変化あるいは(3)第一配位圏での再配列、が考えられる。メタノール環境によるこれらの現象を解明することは、エネルギー源を分子レベルで貯蔵する機構の解明や、そのためのナノオーダーでの分子配列の設計に寄与する。そこで、本研究では種々の条件下で Co-tro 錯体を合成し、その外部環境が及ぼす構造変化とメタノールとの反応性に関する知見を得るため、本課題を遂行した。

Co-tro 錯体は配位子のメタノール溶液を塩基性に調整した後、塩化コバルトの水懸濁液を徐々に加えて得られた。この際、窒素を通気して深赤色の Co(II)錯体(Co-tro-N₂)を、酸素

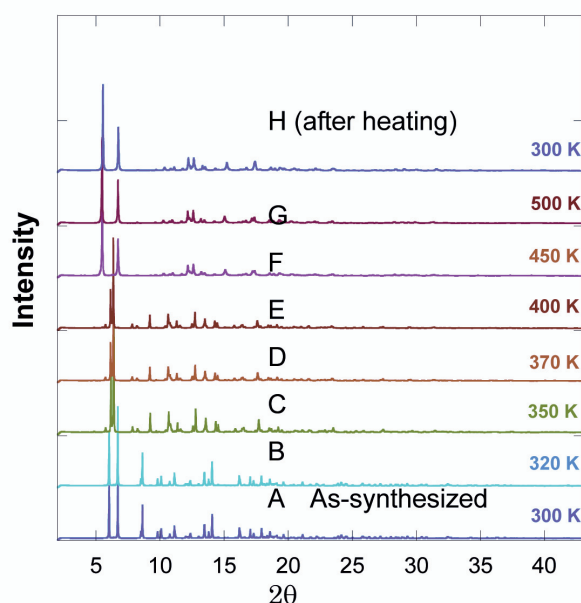


Figure Temperature dependence of synchrotron XRD of Co-tro, prepared with O₂ bubbling.

Table Cell Parameter of Co-tro-O₂ at various temperature

	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	Space Group
rt	9.66	19.01	7.16	98.49	P21, #4
350	13.01	18.58	11.56	114.78	P21/c,
500	5.87	9.40	20.73	95.91	P21/c,

の場合に Co(III)錯体（橙色、Co-tro-O₂）を得た。

XRD は SPring-8 の BL02B2 ビームラインにより測定した(波長 0.96721 Å)。図に Co-tro-O₂ の XRD の温度依存性を示す。300 K で得られるパターンは 320 K 付近で変化を始め、350 K ではまったく異なる。さらに温度を上げていくと 450-500 K で新たな構造になる。これらは温度に対して不可逆であることから、この錯体は 300 から 500 K の間で主に三相の異なる分子配置あるいは分子構造を持つものと示唆される。この温度領域における熱天秤の結果から、この錯体はいくつかの減量を示している。このときの減量する温度は、相間の温度に対応している。すなわち、この XRD の温度変化は、錯体分子に吸着した溶媒分子の解離に伴う構造変化であることが考えられる。更にこれより高い温度では物質の分解点となるため、XRD 測定は行っていない。得られた各回折パターンは、現在精密解析を行っている段階である。格子定数を表 1 に示す。すなわち、この温度領域ではいずれの場合も単斜晶系であり、著しい分子配列の変化が生じている。一方、Co-tro-N₂ の XRD パターンは Co-tro-O₂ の初期構造に対応した。すなわち、Co-tro は窒素よりも酸素供給下で均一な錯体として得られ、これは一般的な金属の酸化現象とは異なる反応性があることを示している。

今後は、MEM/Rietveld 解析を用いた電子密

度計算により構造決定を行い、主に電子吸収スペクトルの情報と併せ、本課題の最終目標であるメタノールとの相互作用を明らかにする。

References

- [1] Y. Kitayama, T. Kanazawa, Y. Morita, T. Fukui, Toru, T. Okabe, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2004, **29**(5), 2467.
- [2] M. Hasegawa, Y. Inomaki, T. Inayoshi, T. Hoshi, M. Kobayashi, *Inorg. Chem. Acta*, 259, 1997.
- [3] M. Wada, M. Hasegawa, M. Kobayashi, S. Yoshinaga, K. Hiratsuka, T. Hoshi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 87, 1999.
- [4] Y. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1319, 1997.

Key words

- 1) トロポナト錯体：非交互炭化水素であり、トロポロンの陰イオンが金属イオンと配位することで得られる。
- 2) メタノール：エタノールよりも蒸気圧が高いため燃料としても多様性がある。また錯体の金属と配位することがある。