

遷移金属結晶の機能解明

登口碧^a 葭田匠^b 村上海人^b

a 愛媛大学理工学研究科環境機能科学専攻 b 愛媛大学理学部理学科

1. 背景

- 物質が原子や分子の配列によって、示す性質が変化することに興味があり実験を行った
- 金属錯体の配位子による色の変化に注目した。数ある金属錯体の中からクロム(Cr)錯体を取り上げた。既知のクロム錯体を合成し錯体の合成の仕方、錯体の色について学びを深めることから始めた
- 錯体の色はその分子の電子状態を直接反映しており、反応性や分子構造、合成法などと直結する情報を与えるため、これから大学で学ぶ化学の俯瞰的全体像を与えてくれると期待した
- 今知られている配位子のほかに置換することができる配位子を発見することも目指した

2. 目的

- 中心金属が同じで配位子が異なる数種類の錯体の詳細な性質や機能の解明すること
- 遷移金属であるクロム錯体に注目した。遷移元素は酸化数が多様で、種々の安定または不安定な化合物をつくるという特色がどのように性質や機能に寄与するのか、計算と実験を併用して具体的な情報を得ること
- 新たな物性を示すクロム錯体の配位子を発見、解明すること

実験①

ヘキサアンミンクロム(III)塩化物の合成

- 二クロム酸カリウム1.5 gに
- 95%エタノールを一回目は20 ml、二回目は4 mLを加えて加熱
 - 濃塩酸4.5 mLと粒状亜鉛を3 gを加えた
 - 湯浴中で80 °Cまで温め、一時間保った
 - 得られた溶液を水で冷やした
 - 緩衝溶液に、ivの溶液をリグロインとともに手早く流し込んだ
 - 溶液を一回目はデカンテーションし、二回目はデカンテーションしなかった
 - 混合物を氷浴中で冷やしながらかき混ぜた
 - モル塩0.5 gを加えた
 - 氷浴中でしばらく放置しコルク栓をして冷蔵庫に入れ一夜放置した

結果

溶液の色

- 一回目の実験では緑かかった青色に変化
- 二回目の実験では純青色となった
- 一晚経過後
- 一回目の実験では変化が見られなかった
- 二回目の実験では褐色の沈澱が見られた

考察

- クロムが水との錯体を作った可能性があり、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が生成した可能性がある
- 3価のクロムイオンが亜鉛によって還元され、クロム(II)塩の溶液を得たと考えられる

実験②

結晶構造解析

概要

- 実験①の二回目の合成実験によって得られた褐色の生成物の結晶構造解析を進めた。
- 結晶構造解析の準備段階として実験の生成物から単結晶を得ることを目指した。

実験

濾過や再結晶により単結晶を得ることを試みた。
ろ液や残渣からも温度依存性による溶解度の差に注目し、再結晶を試みた。

結果と考察

どのろ液、残渣からも単結晶を得ることはできなかった。

原因は

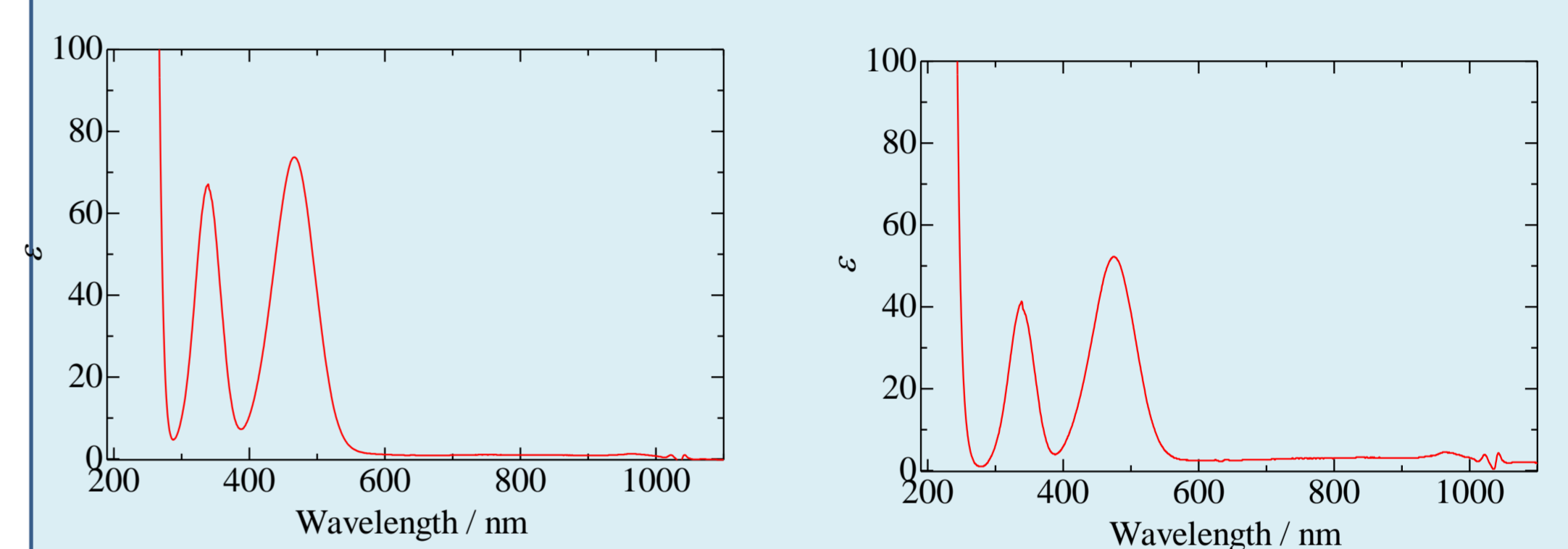
- 実験①で得られた生成物の純度が低かったこと
- 溶液が単結晶を作りにくい性質を持っている可能性があったことが考えられる。

実験③

Co(en)₃とCo(NH₃)₆Cl₃の吸収スペクトルの測定

- Co(en)₃: 0.01 mol/L, Co(NH₃)₆Cl₃: 0.005 mol/L
- 光路長10 mmの石英セルにそれぞれセット
 - 紫外可視分光光度計UV-1280 (Shimadzu)で吸光度を測定

結果



左図. トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体の紫外可視吸収スペクトル

右図. ヘキサアンミンコバルト(III)錯体の紫外可視吸収スペクトル

考察

- 両方の錯体で同じ波長付近で同様の吸収ピークが見られた。500~600 nmでは緑色を吸収しやすいことから、赤色と青色の波長が透過される。よって、これらの錯体は赤紫色に見えると考えられる。また、吸光度の違いから、Co(en)₃はCo(NH₃)₆Cl₃と比べて薄い色を示す可能性がある。
- 配位子の違いによる構造の違いによって、吸収スペクトルが変化したと考えられる。

3. まとめ

自分たちで結晶を合成して解析をし、物質の性質を解明することはできなかった。しかし、構造を解析するうえで重要となる要素のうち吸収スペクトルという観点から錯体の特性について理解を深めることができた。実験の失敗から示されるように遷移元素の複雑な多様性について理解を深めることができたことがこの研究における意義であると考えられる。

4. 参考文献

- ぶんせき. (2008). 釜屋 美則. 日本化学会.
- 第2版 物理化学実験法. 千原秀昭編. 東京化学同人
- すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアルブック. (2019). 平尾 公彦 監修 武次 徹也 編著
- 第2版 配位化学—金属錯体の化学—. (2018). F. BASOLO R.C. JOHNSON共著 山田 洋一郎 訳. 化学同人
- 第3版 電子構造論による化学の探求. (2015). James B. Foresman Aeleen Frisch 共著. 川内進 訳. Gaussian社
- 第5版 実験化学講座22 金属錯体・遷移金属クラスター. (2004). 丸善出版.

5. 謝辞

本研究を進めるに当たり、ご指導を頂いた愛媛大学理工学研究科環境機能科学専攻の内藤俊雄教授、佐藤文哉特任教授、佐藤久子教授には大変お世話になりました。ありがとうございました。また、実験のサポートをくださった、愛媛大学理工学研究科環境機能科学専攻分子科学コース複合体化学研究室の登口碧先輩と、共同で研究を進めてくれた愛媛大学理学部理学科二回生村上海人君にも感謝の意を表します。