

ヘキサメチレンテトラミンで水素結合架橋された Co(II)イソチオシアネート錯体の構造

¹山口大理, ²山口大院創成科学

○森田菫乃¹, 綱島亮²

Structure of isothiocyanate complex of Co(II) linked by hydrogen bond with hexamethylenetetramine

○Hagino Morita¹, Ryo Tsunashima²

¹Faculty of Science, Yamaguchi University, Japan

² Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan

【Abstract】

Single crystal of Co (II) complexes with hexamethylenetetramine (L), thiocyanate ion, and methanol as a ligand were prepared. It was revealed from the single crystal XRD analysis that Co complexes are linked together through hydrogen bond with crystallographically different L, forming a three-dimensional network structure. This compound shows thermochromism and it was confirmed from TG-DTA measurement and GC-MS measurement that this change is accounted for by elimination of methanol molecules from coordination sphere.

【序】

金属錯体は、遷移金属イオン由来の多様性を持ち、骨格や電子構造が柔軟な系では配位環境の変化を伴う相転移現象が見られ、電気・磁気・光機能性材料として特徴的な性質が知られている。この点で、構造の硬さや柔らかさのバランスを最適化することで新奇な物性が期待でき、柔軟な単結合のみからなる多価の塩基を用いるフレーム構造に着目した。これまでに、2 価の塩基である 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane は水素結合架橋された一次元鎖の価塩素酸塩が 25 K から室温までで 8 回の構造相転移を起こすことが知られている^[1]。分子の高い対称性に由来する分子回転に加えて、分子の歪が重要な役割を担っている。そこで今回、1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane と類似の柔軟性が期待でき、より多くのルイス塩基点を持つヘキサメチレンテトラミン (HMTA) を用いた非共有結合性なネットワーク構造の構築と新奇物性を期待した。本研究では、Co(II)を中心にメタノール、NCS⁻、HMTA が配位した新規ネットワーク型水素結合性結晶を単離しサーモクロミズムを示すことを明らかにしたので報告する。

【方法 (実験・理論)】

ヘキサメチレンテトラミンとチオシアネート酸コバルトのメタノール溶液を 1:1 の割合でサンプル瓶内で混合し室温で数日放置し単結晶を得た。得られた結晶の構造決定と諸分析を、単結晶 X 線構造解析、FT-IR、GC-MS 測定、TG-DTA 測定、DSC、UV-vis-NIR で行った。

【結果・考察】

単結晶 X線構造解析から、単結晶中の組成を $[\text{Co}(\text{II})(\text{NCS})_2(\text{MeOH})_3\text{HMTA}][\text{Co}(\text{II})(\text{NCS})_2(\text{MeOH})_4]_{0.5}\text{HMTA}$ (**1**) と決定した (Fig. 1)。**1** は異なる 2 種の $\text{Co}(\text{II})$ 錯体からなる共結晶であった。両錯体とも $\text{Co}(\text{II})$ の八面体 6 配位構造であったが、配位子となる NCS^- 、メタノール、HMTA の比が異なる。 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{MeOH})_3(\text{HMTA})]$ ($\equiv \{\text{Co-a}\}$) と $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{MeOH})_4]$ ($\equiv \{\text{Co-b}\}$) であり、両者は 2:1 の比で混合していた。さらに $\{\text{Co-a}\}$ と $\{\text{Co-b}\}$ は、メタノールのヒドロキシ基由来のプロトンが水素結合ドナーとなり、 $\{\text{Co-a}\}$ 中の配位結合性 HMTA や結晶学的に異なるもう一つの HMTA の N と水素結合したネットワーク構造であった。粉末 XRD 測定から室温で結晶化した系からは主成分として **1** が得られることを確認した。しかし、溶液中では配位子の組成比が異なるいくつかの錯体との複雑な多段階錯形成平衡の状態が考えられる。

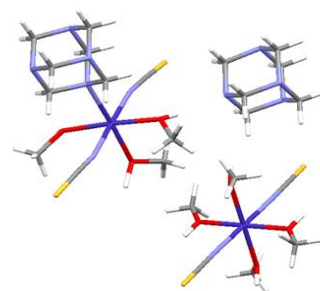


Fig. 1. Crystal structure of **1**

1 の GC-MS 測定を行った結果、90°C 付近と 140°C 付近でメタノールの脱離が観測された (Fig. 2)。

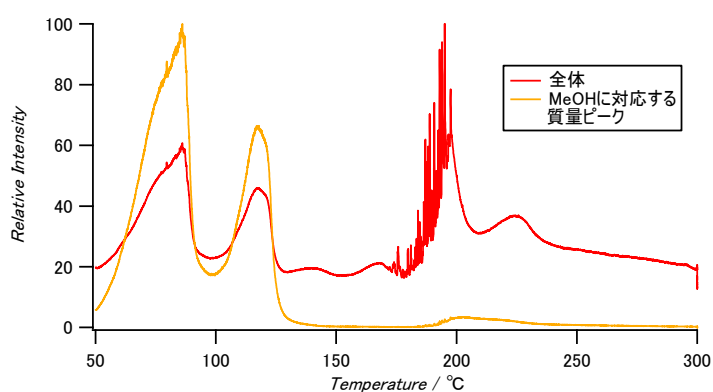


Fig. 2. Plots of relative intensity with temperature measured by temperature dependent GC-MS

TG 測定から見積もる重量減少分は 1 段階目で 8.53% の減少、2 段階目で 14.3% の減少であった (Fig. 3)。これは 1 段階目でメタノールが 2 分子、2 段階目でメタノール 3 分子の計 5 分子の脱離に対応する。結晶構造から $\{\text{Co-a}\}$ と $\{\text{Co-b}\}$ のメタノール分子の数は 3:2 であったことを考慮すると、1 段階目は $\{\text{Co-b}\}$ 、2 段階目は $\{\text{Co-a}\}$ に由来するメタノールの脱離に対応する可能性が高い。尚 200°C 以降は配位子であるヘキサメチレンテトラミンの分解と示唆された。

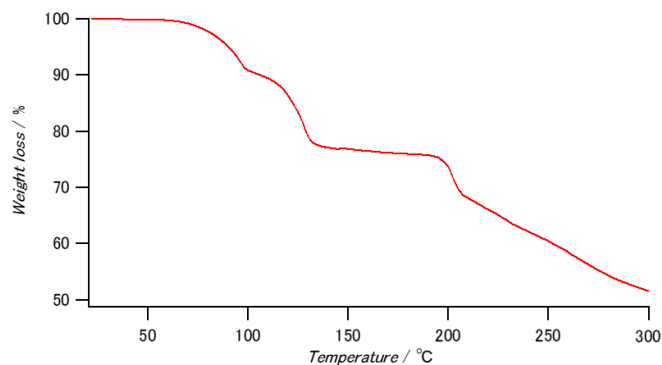


Fig. 3. TG diagram of **1**

次にホットプレートで加熱しながら

結晶を観察した。**1** は室温でピンク色であったが、90°C 付近に加熱することで青色へと変化した。室温に戻すと青みが薄れてピンク色に戻る可逆性が見られたが、加熱-冷却のサイクルに伴い可逆性は失われる傾向が見られた。当日は、構造と熱分析の結果と併せ、サーモクロミズム過程の詳細を報告する。

【参考文献】

[1] A.Katrusiak et al, *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 2872-2879