

Co(II)イソチオシアネート錯体の溶液構造の濃度依存性

(阪公大院工¹・阪公大人工光合成セ²) ○西埜 尚輝¹・中蘭 孝志²・山田 裕介^{1,2}
 Solution Structures of Isothiocyanato Cobalt(II) Complex Depending on Concentrations in Various Solvents (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University) ○Naoki Nishino,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

The color change of $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ was observed in various solvents with different concentrations. The blue color of methanol solution containing $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ at the concentration higher than 10 mM diminished by reducing the concentration. Such drastic color change was not observed in acetone, acetonitrile or DMSO. The solution structure in MeOH was compared with those in other solvents by UV-Vis, ESI-MS, etc. The UV-Vis absorption measurements for MeOH resulted in the decrease of the molar absorption coefficient at 623 nm at lower concentrations, indicating the formation of octahedral Co^{II} species. ESI-MS⁻ measurements were performed in acetone and methanol. The peaks attributed to Co complexes with multinuclear structures were observed only in the methanol solution.

Keywords : Solution Structure; Concentration Dependence; Raman Spectroscopy

Co^{II} イオンはその配位構造により劇的に色が変化することが知られている。今回、 $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ を種々の溶媒に様々な濃度で溶かし、その色を観察したところ、溶媒として MeOH を用いた場合、その色が錯体の濃度に依存し、高濃度では 4 配位構造を示す青色であったのに対し、低濃度では 6 配位構造であることを示す赤色となった。しかし、MeOH と同程度あるいはより大きなドナー性を持つアセトンや DMSO 中では、低濃度でも溶液の色が青色のまま変化せず 4 配位構造を保つことが明らかとなった。そこで低濃度の MeOH 中で生成する化学種の溶液構造について、UV-Vis、ラマンスペクトル、ESI-MS などを用いて調べた。

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ の MeOH 溶液 (5 – 20 mM) を調製し、UV-Vis スペクトルを測定した。UV-Vis スペクトルは、濃度が低くなるにつれて 4 配位構造に由来する 623 nm の吸収帯の吸光度が減少した。低濃度でも青色であるアセトン溶液 (23 μM) と、赤色になる MeOH 溶液 (23 μM) で ESI-MS⁻測定を行った (Fig. 1)。その結果、MeOH 中では、アセトン中では観測されなかったピークが $m/z = 597, 728, 766$ に観測された。これらのピークはそれぞれ 2 核または

3 核構造の Co 錯体($[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{NCS})_6(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$ 、 $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{NCS})_7(\text{MeOH})_4(\text{OH})]^-$ 、 $[\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{NCS})_7(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]^-$) に帰属できることから、MeOH 中では NCS^- が架橋した多核構造を取ることによって 6 配位構造となると考えられる。

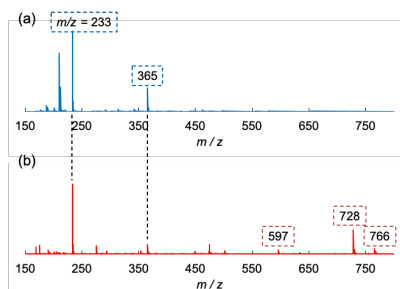


Fig. 1 ESI-MS⁻ spectra of $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ in (a) acetone and (b) MeOH.