

アルコキシ基を有する[Co(salen)]誘導体と酸素の系の熱力学的挙動

固体酸素キャリアーとして有名なサルコミン[Co(salen)]のベンゼン環の3位をメトキシ基あるいはエトキシ基で置換した誘導体(図1)は、サルコミンと同様にCo:O₂のモル比で最大2:1の割合で酸素と反応します。そして、酸素化の進行と共に全組成にわたって平衡圧が連続的に増加することがCalvinらによって報告されていますが、これは、全組成領域が連続した不定比相であることを示唆しています。このような例は、かさ高い置換基を持ったポルフィリン鉄錯体と酸素の系などで知られていますが、それらの不定比相の挙動は、熱力学的にも分光学的にも明らかになっていません。そこで、私たちは、熱力学的な面からアプローチとして平衡圧と反応熱の直接測定を3-エトキシ誘導体[Co(3-EtO-salen)]について323.15Kで行った結果をレポートNo.8で紹介しました。その中で、酸素化を繰返すと部分モルエンタルピーの組成変化が上に凸からほぼ平坦になることを報告していましたが、その後、偶然、脱酸素後100℃で2日間ほどアニールすることで再び上に凸の組成変化にもどることがわかりました。今回は、先の条件で安定化させた[Co(3-EtO-salen)]について酸素化における熱力学的挙動を紹介します。

図2に平衡圧の酸素化率 $x (=n(\text{O}_2)/0.5n(\text{Co}))$ に対する変化を示します。いずれの系においても酸素化率の増加に従って平衡圧力が逆S字型になだらかに上昇しており、測定され

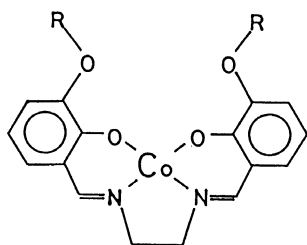


Fig. 1 Molecular structure of [Co(3-RO-salen)].

た領域においては連続した不定化比相であり、さらに酸素分子の結合サイト間にはヘモグロビンに見られるような協同的な相互作用が働いていることがわかります。

図3は、部分モルエンタルピー $\Delta_f \bar{H}^\circ$ の組成変化です。試料を脱酸素後アニールすることによって再現性が良くなりました。メトキシ誘導体の275.4Kでの結果が単調に増加している以外は上に凸の組成依存性を示し、エトキシ誘導体は、メトキシ誘導体よりも変化が大きくなっています。さて、酸素化率が小さい間は $\Delta_f \bar{H}^\circ$ は右上りになっていますが、この変化は、 $\Delta_f \bar{G}^\circ = \Delta_f \bar{H}^\circ - \Delta_f \bar{S}^\circ$ の関係より、 $\Delta_f \bar{G}^\circ$ を正の方に押し上げることになり、協同的な分子間相互作用が存在するという平衡圧からの結論と反対の結果になります。これは、この組成領域では、エントロピー項における酸素吸収に対する協同性がエンタルピー項の効果を上回っていることを意味しています。逆に、酸素化率が大きいところでは、今の関係が逆転してエンタルピー項

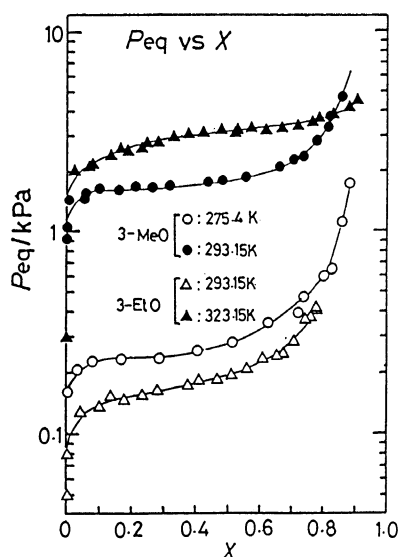


Fig. 2 Isotherms of [Co(3-RO-salen)] - O₂ (R=Me,Et) systems.

が協同性に寄与しています。以上の事からだけでは、結晶内で微視的にどのような事が起きているかはわかりませんが、上に凸の $\Delta_r\bar{H}^\circ$ の

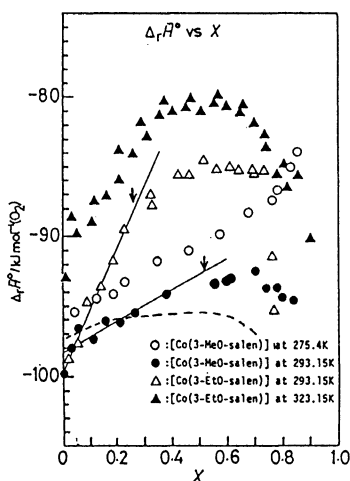


Fig. 3 Partial molar enthalpies of reaction $\Delta_r\bar{H}^\circ$ of $[\text{Co}(\text{3-RO-salen})]-\text{O}_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) systems. Broken line shows $\Delta_r\bar{H}^\circ$ of $[\text{Co}(\text{3-EtO-salen})]-\text{O}_2$ system at 323.15K after 8 cycles of oxygenation-deoxygenation treatment without annealing after deoxygenation.

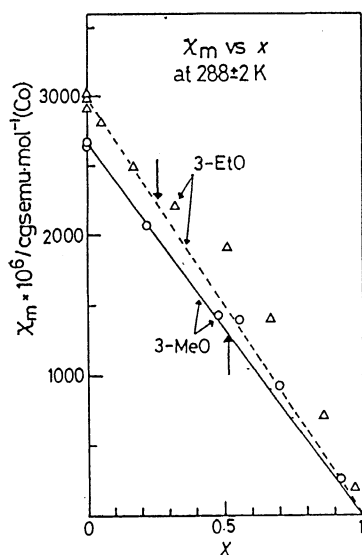


Fig. 4 Oxygenation ratio dependences of paramagnetic susceptibility per 1 mole of cobalt, χ_m . Solid and broken lines show χ_m for the case without interaction between complexes.

組成変化を示す場合には、酸素化率の増加に従って分子間相互作用の内容が変化していることが予想されます。

熱力学的手法で得られたデータは、多くの場合、分光学的な測定からのデータなどと関係づけることによって微視的な状態変化と対応づけられます。今回、対象としたアルコキシ誘導体と酸素の系については、まず、錯体の Co^{2+} イオンの電子状態の変化を知るために、室温における磁化率と拡散反射スペクトル（電子スペクトル）の組成変化を測定しました。コバルト 1 molあたりの磁化率の組成変化は、図 4 のようになり、ある程度酸素化されると常磁性の酸素化されていない錯体と反磁性の酸素化体の単純な混合を考えた場合（図 4 中の実線及び破線）よりも高磁化率側にずれます。一方、電子スペクトルにおいても、酸素化が進むと最初現れた吸収よりも短波長側の吸収が大きくなるということが起こります。これらの事は、酸素化体が隣り合う錯体と相互作用していることを意味しています。また、磁化率が直線からずれ始める点（図 4 中の矢印）は、 $\Delta_r\bar{H}^\circ$ の組成変化の傾向が変り始める点（図 3 中の太い矢印）とほぼ一致しており、 Co^{2+} イオンの電子状態の変化が $\Delta_r\bar{H}^\circ$ の特徴的な組成変化を引き起こしていると考えられます。

また、メチル基やメチレン基の変角振動のピークの現れる $1300\sim 1500\text{cm}^{-1}$ の領域のラマン散乱を測定したところ、いくつかのピークが酸素化と共に線幅が広がることがわかりました。まだ、帰属が確かでないため結論は出せませんが、アルコキシ基やエチレン基の運動の励起に関係していることが考えられます。これらの運動状態の変化は、 $\Delta_r\bar{H}^\circ$ の変化に大きな寄与を及ぼすので、その解明が今回の系の本質の理解につながると考えています。

最後に、磁化率の測定をさせていただいた本学教養部木下研究室の方々、並びに、拡散反射スペクトルの測定をさせていただいた同理学部海崎研究室の方々に感謝します。

参考文献

栗山信宏, 崎山 稔, 第38回錯塩化学討論会(徳島), 2B17(1988).