

(様式1)

令和元年度愛媛大学学生による調査・研究プロジェクト（プロジェクトE）研究成果報告書

令和 2 年 5 月 10 日

愛媛大学長殿

プロジェクト代表者氏名	理 学部	研究科	理 学科	課程
	葭田 匠			
指導教員氏名	所属	理工学研究科		
	佐藤文哉	内藤 俊雄	佐藤 久子	

<p>プロジェクト名：遷移金属結晶の機能解明</p> <p>調査・研究の概要：</p> <p>1. 問題意識 バナジウムやクロムなどの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ことが知られている。そのため遷移元素は結晶化が難しいとされているが成功できれば数々の分析によって未知の現象や特性が発見される可能性を秘めている。そのため、結晶化を成功させて性質や機能を解明することに意義があると考えた。</p> <p>2. 目的 物質が結晶構造によって示す性質が変化することに興味があり、自ら実験を行いたいと思い本プロジェクトを企画した。この研究はクロムが中心金属で配位子が異なる数種類の錯体や合成した既知の錯体の詳細な性質や機能の解明をすることを目的とする。また、この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具体的な知見を得ることが目的である。</p> <p>3. 方法 このプロジェクトの目的を達成するために、多くの配位子を置換することのできるクロムの錯体を探す。そして、それを実際に合成しようと試みた。また、吸収スペクトルの測定とGaussianという量子化学計算ソフトを用いて理論計算を行う。そして物性の具体的な情報、具体的には紫外可視吸収スペクトルの実測値と計算値を得ようとした。</p>
<p>研究成果：（800字～900字程度） プロジェクト申請当初の背景、目的は実験を進めていく中で、時間の制約等によってその都度、変更してプロジェクトを進行した。多クロムが中心金属で配位子が異なる数種類の錯体や合成した錯体の詳細な性質や機能の解明をする目標の達成のために具体的に二つのことについて取り組んだ。一つ目は自ら、実験によって既知である目的の物質を合成しその物性について調べること、二つ目は既に合成が完了している錯体を用いて再結晶を行い、単結晶を得て結晶構造解析を行うことである。一つ目については目的の物質を得ることができなかつたが、新物質の可能性が期待されたため単結晶の生成に挑戦した。しかし単結晶を得ることはできなかつた。二つ目については結晶を得ることはできたが、単結晶ではなかつた。いずれにおいても単結晶が得られなかつた原因に対する考察を行い、どのような理由で単結晶が得られなかつたのか、どのような物質を得た可能性があるかという仮説を立てた。本来得られるはずであった実験結果と本結果の比較を行った。しかし、どのように性質や機能に寄与するのかまでは解明できなかつた。そのため、実験方針を変えて理論計算から錯体の色(光の吸収)の特性を理解することに取り組んだ。理論計算では分子軌道や、そのエネルギー準位、様々なスペクトルを解析、予測することができるからである。そのなかで色についての特性を理解できる吸収スペクトルの予測を行った。吸収スペクトルの測定とGaussianという量子化学計算ソフトによる理論計算により、物性の具体的な情報、具体的には紫外可視吸収スペクトルの実測値と計算値を得た。配位子による色や物性の変化を測定によって明らかにした。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。ここでは、将来の研究生活で使用する研究機器（紫外可視分光光度計）とGaussianプログラムを使用するにあたって、使い方やデータの処理方法、どのような理論でデータを得たのか、その知識について本やインターネットを通じて学習した。よって、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。</p>
<p>今後の課題：（400字程度） 結晶構造解析に必要な単結晶を得ることに成功できなかつたため、今後化学を学んでいくうえで単結晶を得るために必要な知識や方法について、学んでいく必要がある。失敗した時の対処方法を身に付けていくことが課題である。今回のプロジェクトではそのような対策をせずに実験を進めていたため、想定していた研究を進めることができなかつた。よって、研究の準備の段階で構想をよく練るということが課題として挙げられる。詳細な性質や機能の研究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。しかし、Gaussianでは紫外可視吸収スペクトルのほかにも電子親和力や活性化エネルギーなど化学物質の多彩な物性を予測することができる。物性を知るという点で、取り組める課題が多く残っているため、挑戦していくべきだと考えた。</p>
<p>指導教員からのコメント 当初予定していた単結晶合成や結晶構造解析に失敗し、自らの意思で金属錯体の色について理論的に考察する方針にシフトし一通りの成果をあげた。最後は新型コロナウイルスの影響もあったが、化学分野の実験の計画、実施(失敗した際の実験手順の改善や方針転換)、考察について主体的に取り組む貴重な経験ができたと思う。今後の勉学、研究活動に本プロジェクトで得た経験を活かすことを切望する。</p>

## プロジェクト E 報告書

### 1. プロジェクトの背景

私たちは物質が原子や分子の配列（以下、結晶構造と呼ぶ）によって、示す性質が変化することに興味があり本プロジェクトで自ら実験を行いたいと思った。今回は、その性質の中でもまず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今回はクロム(Cr)錯体を取り上げた。その理由として、クロムのペンタアンミン錯体は配位子によって、赤色や青紫色などの色のものがあることが知られている。<sup>6)</sup>まず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ることにした。合成が成功したなら、様々な配位子を置換させ色の変化を見ることを考えていた。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からである。そして、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てプロジェクトを進めた。

### 2. プロジェクトの目的

この研究は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を目的としている。特に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。よって、この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が目的である。また、最終的な目的として新たな物性を示すクロム錯体の配位子を発見、解明することを目指した。

上記にあるプロジェクト申請当初の背景、目的は実験を進めていく中で、時間の制約等によってその都度、変更してプロジェクトを進行した。

### 3. プロジェクト全体の方針

このプロジェクトの目的を達成するために、まず多くの配位子を置換することのできるクロムの錯体を実験書などから探した。そして、それを実際に合成し色々な配位子を置換させ色の違いなどの物性を確認することを考えた。既知の錯体を確認出来たら、配位子として置換可能なものを探し、色の変化などを見ようとした。新たな物質を合成できたならそれについての解析を進め、磁気特性など色以外の物性についても解明することを考えた。

### 4. 実験の方針

既知のクロム錯体を合成するにあたって、実験化学講座の実験内容<sup>6)</sup>を参考とした。なぜ

[テキストを入力]

ならば、大学の学生実験でも使用されている参考書であり、本研究にも活用できると考えたからである。どの錯体を合成するかを計画する際、ペンタアンミン(トリフルオロメタンスルホナト)クロム(III)トリフルオロメタンスルホン酸塩の合成実験を計画した。この錯体はヘキサアンミンクロム(III)塩化物から数ステップを経て合成することができ、その過程で深紅色八面体状の結晶であるペンタアンミンクロクロム(III)塩化物、ペンタアンミン(トリフルオロメタンスルホナト)クロム(III)トリフルオロメタンスルホン酸塩が得られる。この実験過程では色の変化が多様にみられる。錯体の合成の仕方、錯体の色について知ることができると考えた。

はじめに、目的の物質の原料のヘキサアンミンクロム(III)塩化物の合成に取り組んだ。

- ・ ヘキサアンミンクロム(III)塩 化学式  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  式量 260.55  
黄色結晶
- ・ ペンタアンミンクロクロム(III)塩化物 化学式  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  式量 243.51  
深紅色八面体状の結晶であり、水溶液はアクア化しやすく固体は日光で分解する。
- ・ ペンタアンミン(トリフルオロメタンスルホナト)クロム(III)トリフルオロメタンスルホン酸塩 化学式  $[\text{Cr}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  式量 579.30  
ピンク色の結晶であり、配位しているトリフルオロメタンスルホン酸は容易に置換される。

## 5. ヘキサアンミンクロム(III)塩化物の合成

### 5.1 実験操作<sup>6)</sup>

- ・ この合成実験は二回行った。
  - 一回目の実験日：9月10日
  - 二回目の実験日：9月11日
- i. 乳鉢で粉末状にすりつぶした二クロム酸カリウム 1.5 g をビーカーに入れた。
- ii. 95 %エタノールを一回目は 20 ml、二回目は 4 mL を加えて加熱した。
- iii. これに、濃塩酸 4.5 mL を少しずつよくかき混ぜながら加えた。
- iv. 得られた溶液を別のビーカーに移し、粒状亜鉛を 3 g 加えた。
- v. さらにリグロインを加えて空気に触れないようにする。これを湯浴中で 80 °C まで温め、一時間の間、この温度に保った。加えて、得られた溶液を水で冷やした。
- vi. 緩衝溶液<sup>1)</sup>に、操作 v の溶液をリグロインとともに手早く流し込んだ。そして、溶

---

<sup>1)</sup>緩衝溶液はよくすりつぶした塩化アンモニウム 2.5 g、硫酸アンモニウム 2.5 g を濃アンモニア水 10 mL に入れてよくかき混ぜ調製した。

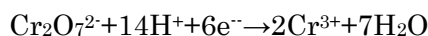
[テキストを入力]

- 液を一回目はデカンテーション<sup>2</sup>し、二回目はデカンテーションを行わなかった<sup>3</sup>。
- vii. 混合物を氷浴中で冷やしながらかき混ぜた。
  - viii. これに、乳鉢ですりつぶしたモール塩 0.5 g を少しずつ加えて、再び静かにかき混ぜた。
  - ix. 氷浴中でしばらく放置し、ゆるくコルク栓をして冷蔵庫に入れ一夜放置した。

<使用した試薬>

- ・ 二クロム酸カリウム

赤橙色の結晶であり、水に溶けやすい代表的な酸化剤の一つである。酸性溶液中では酸化数が+3のクロム(III)イオンになる傾向を持つ。このクロム(III)イオンは暗緑色をしている。この三価のクロムをもとにして目的の物質を合成するために用いた。酸性溶液中での反応は下記の様である。



- ・ リグロイン

比重が 0.77g/mL と 1 より小さく、揮発性が高い非極性有機溶媒であるので、水と混じらない。従ってこれを反応後の水溶液に加えると、二層に分かれて上層を形成し、溶液に空気がふれない。また目的物はリグロインに解けないので、ろ過の際にリグロインと共に目的物が失われる危険性もない。更に濾過の際にろ紙上に残った目的物がリグロインで洗浄されるので、乾燥も早くなり、空気による酸化が防げる。一般に、金属化合物は水で濡れた状態が酸化されやすい。以上のような多重の目的で使用した。

- ・ モール塩 (硫酸鉄(II)アンモニウム六水塩)

性質 化学式  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  で表され、硫酸鉄(II)と硫酸アンモニウムとの複塩である。空气中で安定である。本実験では生じたクロム錯体とモール塩中の  $\text{Fe}^{2+}$  が酸化還元反応を起こすことで溶解度の低い塩を形成させ、クロム錯体のみを選択的に沈殿させるために用いた。同時に、モール塩に含まれるアンモニウム  $\text{NH}_4^+$  が、目的のクロム錯体の配位子となる。またその他の想定される反応で生じた鉄などの塩は、緩衝溶液が共存する条件下で  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンなどと沈殿を生じないため、沈殿を生じるのは目的のクロム錯体だけになると予想される。このためモール塩を選んだ。

## 5.2 実験結果

---

<sup>2</sup> 液体に含まれている沈殿をろ過する際に、沈殿を底に沈めて沈殿と液体をある程度分離しておき、沈殿が少なくなった上澄み液を容器に傾けて取り除くという操作である。<sup>7)</sup>

<sup>3</sup> この時、亜鉛は元のビーカーに戻した。

[テキストを入力]

操作 v の時点で、溶液の色は一回目の実験では緑かかった青色に変化し、二回目の実験では純青色となった(図 1)。操作 ix の時点で、一晚経過後、一回目の実験では変化が見られなかったが、二回目の実験では褐色の沈殿が見られた(図 2)。



図 1：(二回目の実験) 操作 v の時の様子。溶液は純青色をしていた。

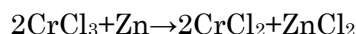


図 2：(二回目の実験) 一晚経過後の様子。沈殿、上澄み共に褐色をしていた。

### 5.3 実験の考察

#### 一回目の合成実験

- $\text{CrCl}_3$  溶液は亜鉛による還元で緑色から青色へと変化するが、一回目の実験ではこの還元が不十分であり緑がかかった青色へと変化したと考えられる。亜鉛による還元は下記のような反応である。



- 緩衝溶液を入れた時、濃青色から紫色へと変化した。これは冷却中に溶液内に霜が入ってしまった、またはエタノールの分量が多く同時に水の分量も多くなり、結果としてクロムが水との錯体を作った可能性がある。そのために、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  が生成した可能性がある。

そう推測した根拠は、クロム(Ⅲ)イオンは強い水和性を持つことである。その水溶液に塩基性の配位子を加えると、その配位子を結合した錯体は生成しないでゼラチン状の水酸化物の沈殿が生ずると知られている。<sup>3)</sup>したがって、結露に伴う霜が反応溶液中に混入し、強い水和性により配位子交換が起きて、紫色になってしまった可能性がある。

- 以上の考察から、この日の実験では目的生成物である、ヘキサアンミンクロム(Ⅲ)塩が得られなかったと判断し、同じ実験をもう一度行うことにした。

#### 二回目の実験

[テキストを入力]

- ・ 亜鉛を入れた後の反応は、一回目の実験の時よりも溶液が純青色に近い色となり還元が進んだと考える。このように錯体の色は、電子状態や反応の進行の度合いなどに対して明確で分かりやすい指標となる。高校生までに学んだ化学の中で、色の変化は重要な情報（学習項目）であったが、その理由（機構）を大学で学ぶ電子状態と言う観点からクロム錯体の合成を通じて解き明かすことになる。

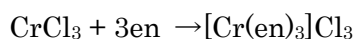


橙赤色の二クロム酸イオンが緑色の三価のクロムイオンに変化した。

そして、この 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。

無水クロム(III)塩と非水溶媒との反応は円滑に進み黄色のアンミンクロム錯体が生成することが知られている<sup>3)</sup>。なお、エチレンジアミンの化学式  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  は en と省略されてかかれる。

・



2 回目の実験で得られた生成物（図 2）は褐色をしており、目的物である黄色のアンミンクロム錯体を得たとはいえないと判断した。

## 6 合成物質の結晶構造解析の準備

### 6.1 結晶構造解析の意図

私たちは当初、ペントアンミン(トリフルオロメタンスルホナト)クロム(III)トリフルオロメタンスルホン酸塩を合成することで物質の物性について理解を深めようとした。しかし、先日の実験では目的の物質の原料となる、ヘキサアンミンクロム(III)塩が合成できたとは考えにくかった。そこで、5 章の二回目の合成実験（9 月 11 日）によって得られた褐色の生成物の結晶構造解析を進めることにした。これは、この物質が新物質の可能性のあることを考えると非常に意味のあるものであると言える。この結晶構造解析には単結晶が必要になる。よって、まず結晶構造解析の準備段階として 9 月 11 日の実験の生成物から単結晶を得ることを目指した。

### 6.2 単結晶を得るために

単結晶とは結晶内の結合が規則正しい結晶である。単結晶はその見た目として光沢、透明感があり、直線で囲まれた形状をしている。この単結晶を得るために今回は 9 月 11 日の実験で得られた生成物をろ過し、顕微鏡で観察した。また、この生成物に単結晶が含まれていないことを想定し、再結晶を行うことで単結晶を生成することも考えていた。再結晶では 9 月 11 日の実験の時よりも時間をかけて、結晶を成長させることができるので単結晶を得られる可能性が高い。このように、結晶の観察と再結晶を交互に行い単結

[テキストを入力]

晶の生成を目指した。

### 6.3 5章の二回目の実験【9月11日】によって得られた褐色の生成物から単結晶を得る

#### 6.3.1 9月11日の実験で得た溶液のろ過【11月7日】

○実験内容

- i. 9月11日の実験で得た褐色の溶液と沈殿をろ過した。図3はろ過の様子の写真であり、ろ紙に褐色の物質が見られる。この時、ビーカーには沈殿が残っていた。ろ紙が詰まったが、そのまま次の工程に進んだ。
- ii. 50%エタノールで洗った。この時、生成物から泡が出ていた。
- iii. 95%エタノールを加えた。ろ紙が完全に詰まってしまったので、新しいろ紙に取り換え進めた。
- iv. ジエチルエーテルで洗った。
- v. ろ紙を広げ、顕微鏡で観察した。



図3:ろ過の様子 ろ紙に茶色の沈殿物が見られる。

○結晶の状態

- ・ろ過して得られた結晶は茶色のものが多くを占めていたが、中には表面が金色や銀色をしているものも見られた(図4)。
- ・薄く平たい板のような形状をしているものが多かった。
- ・しかし、結晶の光沢はなく、透明度が乏しいことから、この中に単結晶は存在しないと考えた(図4)。
- ・よって、単結晶を得るために再結晶を行うことにした。



図4:ろ過で得られた結晶  
茶色の結晶であり光沢、透明度も乏しい

#### 6.3.2 再結晶による単結晶生成【11月15日～】

○実験内容

- i. 11月7日にろ過した溶液のビーカーに残った沈殿物と、ろ過した結晶(図4)を一緒に20 mLの水に入れ35°Cに加熱した。この加熱中にはアンモニアが揮発した。
- ii. 35°Cに達して10分ほどで飽和した。加熱中に色の変化



[テキストを入力]

は見られなかった。

- iii. この溶液をろ過した。ろ液には透明感があり暗褐色をしていた(図 5)。残渣は茶色をしていた。残渣は風乾させた。以後これらのろ液、残渣をそれぞれろ液①、残渣①とする。

図 5:ろ液① 透明感のある  
暗褐色の溶液

#### ろ液①

- i. 冷蔵庫で一時間、静置させた。すると溶液は凍ったが、沈殿は生じなかった。
- ii. そこで冷却しても目的物の水への溶解度は十分下がらないと判断し、代わりに非溶媒であるエタノール 25mL を加え、溶解度を下げた。途端に懸濁し、細かい沈殿が生じた。
- iii. ろ過を行った。ろ液はピンク色をしていた(図 6)。残渣の色は一回目と同じく茶色をしていたが、粒径が細かかった。以後このろ液、残渣をそれぞれろ液②、残渣②とする。



図 6:ろ液② ピンク色の溶液

- iv. ろ液②は冷蔵庫で一週間静置させた。ろ液②はこの時点で、何らかのクロム錯体を含む、室温における、水/エタノール混合溶媒の飽和溶液である。一般には水溶液から水/エタノール混合溶液に換えたことで溶解度の温度依存性は変わると期待されるため、また 0°C 以下にしても凍らなくなるため、時間を掛けて十分冷却し、ゆっくりと析出してくれば、単結晶になると期待したからである。
- v. 残渣②はろ紙ごとビーカーに入れて、キムワイプを輪ゴムで止めドラフト内で風乾させた。

#### 残渣①

- i. 残渣①をろ紙ごとビーカーに移し、水 20 mL を加え 35°C まで加熱することで再抽出を行った。図 4 の結晶よりも溶けにくく、ろ液は黄色になった(図 7)。以後このろ液をろ液③とする。ろ液③は結晶を得るため冷蔵庫で静置させた。
- ii. 上記のろ過で得られた残渣も水 20mL を加え 35°C で再抽出をしたが、ほとんど溶けることはなかった。ろ液にもほとんど色がなかった。残渣が難溶である、ろ液に色がなかったことからこれ以上の再結晶は困難と

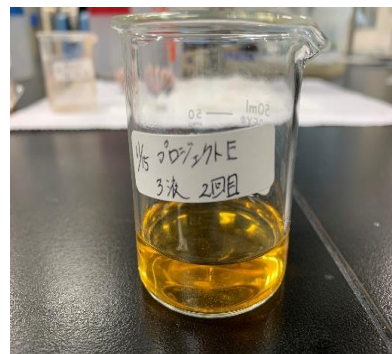


図 7:ろ液③ 黄色の溶液



[テキストを入力]

判断し、ろ液と残渣は廃棄した。

#### □ろ液②

- i. ピンク色の微粉末の物質が沈殿していた(図 8)。そのため、ろ過をして微粉末を取り出そうとした。
- ii. エタノールで洗い、粉末がろ紙にくっつくことがないようにした。この時、エタノールによって粉末の表面が少し溶けてしまった。
- iii. 微粉末を風乾させて、薬包紙に包んで保管した。

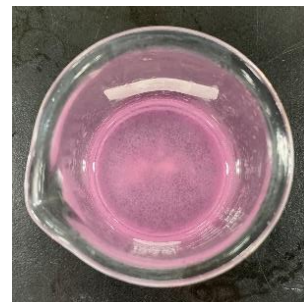


図 8:ろ液②と沈殿物の微結晶

#### □ろ液③

- i. 溶液は凍ってしまっていた。溶液は全体的には黄色をしていた(図 9)。しかし、溶液の底では針状に濃い黄色の沈殿が見られた。この濃い黄色の沈殿は  $\text{Fe}^{2+}$  の錯体である可能性が高いと判断した。鉄の錯体は本来の目的であるクロムの錯体でないため、このろ液③は廃棄することにした。



図 9:ろ液③の底の色の違い

濃い黄色の沈殿物が針状に見られた。

#### □残渣②

○風乾後の残渣②の状態

- ・質量(回収量) 1.1372 g
  - ・白色の物質がろ紙に張り付いていた。(図 10)
- i. ろ紙から回収した残渣②をアセトニトリルに少し加えたが室温下では溶けなかった。
  - ii. ビーカーに少量の残渣②と水 5mL を加えた。すると、ビーカー内の残渣はすべて溶けた。
  - iii. ホットプレートで加熱を行い濃縮することで再結晶を試みた。70°Cで乾固してしまったため水を 5mL 追加した。
  - iv. 80°Cまで加熱し放冷すると溶液の色が黒くなり、沈殿も結晶ではなかった。そのため、この物質は廃棄した。
  - v. 残渣②0.25 g と水 100 mL をビーカーに加えて再結晶を試みた。しかし、灰色に濁り溶けきることはなかった。



図 10:残渣②

白色の物質がろ紙の上に見られた。

## 6.4 実験の考察

[テキストを入力]

どのろ液、残渣からも単結晶を得ることはできなかった。原因としては冷蔵庫で冷やすことを行ったために結晶が大きく成長しなかったことや、9月11日の実験(5章の二回目の実験)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。

これ以上この溶液で実験を進めても、単結晶を得られないと判断した。

## 7 既知物質からの単結晶生成

### 7.1 実験の背景

私たちは当初自分たちで物質を合成し、その物性について調べることを目的としていた。しかし、クロムの錯体合成では単結晶を得ることができなかった。私たちが実験できる時間は限られており、ここからまた新たな合成実験を始めて、結晶構造解析を行うことは現実的ではなかった。そこで、既に合成してある結晶を用い結晶構造解析を行うことにした。そのため、既に合成が完了している結晶を用いて再結晶を行い、単結晶を得ることを目指した。

### 7.2 実験の概要

今回用いる物質はトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物とヘキサアンミンコバルト(III)塩化物である。この二つの物質の結晶を再結晶して、単結晶を取り出す。

- ・ トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物 化学式  $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{Cl}_3$  式量 345.59  
三水和物は橙黄色結晶。乾燥空气中で結晶水を失うことがあり、 $100^\circ\text{C}$ に加熱すると無水塩となる<sup>3)</sup>。
- ・  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  式量 267.45  
八面体形の分子構造をとる黄色の結晶である<sup>3)</sup>。

### 7.3 トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物の再結晶

#### ○実験内容

- i. 水 10 mL にトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物の結晶を 0.1618 g 加え溶かした。この時、結晶はすぐに溶けた。
- ii. 冷蔵庫で一時間冷やした。しかし、沈殿が見られなかったので一晩冷蔵庫で静置し、さらに濃縮することにした。
- iii. 一晩静置した溶液をシャーレに入れ、ホットプレートで加熱して濃縮した。 $50^\circ\text{C}$ を目安に結晶が析出するまで加熱をすることにした。しかし、 $40^\circ\text{C}$ 付近で蒸発が始まり突然乾固が起こったように見えた。その際、すぐに加熱をやめたためシャーレには結晶と溶液が残っていた。

[テキストを入力]

- iv. 析出した結晶は単結晶がありそうなので、スパーテルを用いシャーレからはがしサンプル瓶に保管した。
- v. 溶液は別のシャーレにいれ単結晶を得るために自然に蒸発させた。
- vi. 一日後、ほとんど変化は見られなかった。週末のうちに乾固してしまわないために、ラップをして針で5つほど穴をあけた。
- vii. 三日後、少し蒸発しているように見えるが結晶はまだ出ていなかった。
- viii. 翌日、乾固していた。析出した結晶をスパーテルではがした。



#### ○結晶の状態

透明感があり橙色であり、針状の結晶が多数見られた(図 12)。

図 12:蒸発して得られた  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  の結晶  
橙色の結晶が針状に見られた。

#### 7.4 ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物の再結晶

- i. 6mol/L の塩酸 40 mL にヘキサアンミンコバルト(III)塩化物の結晶を 0.0593 g 加えた。さらにドラフト内で 50°C まで加熱した。
- ii. 溶けきらなかったので 6mol/L の塩酸を 10 mL 追加した。
- iii. 不純物が見られたため、漏斗とビーカーをあたためて熱ろ過を行い取り除いた。
- iv. ドラフト内にて室温で放冷した。
- v. 40 分後に結晶が見られた。その後、合計 2 時間の放冷を行ったが結晶は成長していなかった。
- vi. ろ過をして結晶を観察した。

#### ○結晶の状態(図 11)

- ・透明感のある結晶が多数見られた。
- ・結晶の色は橙色のものが多かったが、中には無色透明の結晶も見られた。
- ・形状は直線で囲まれていたものも多く、特に無色透明の結晶は六角形の形をしているものも見る事ができた。
- ・今回得られた結晶は特に無色透明のものが単結晶である可能性が高いと考えた。



図 11:得られた  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の結晶  
ろ紙の上に黄色と透明の結晶が見られた。

## 8 結晶構造解析

### 8.1 結晶構造解析の概要

7章の再結晶で得られた結晶を結晶構造解析に用いる。今回行う結晶構造解析は単結晶 X 線構造解析である。この単結晶 X 線構造解析では分子の三次元構造を知ることができる。仕組みとしては結晶に X 線を照射すると回折を起こすというを利用している。X 線を当てて起きた反射の角度と強度を観測することで理論計算に必要な原子座標を得ることができる。しかし、単結晶 X 線構造解析では単結晶を用いないと原子座標を得ることができない。もし、双晶<sup>4</sup>を用いると結晶が重なり合ったものの解析結果が検出されるので目的の原子座標を得ることができない。そのため、私たちは単結晶を得るために今までの実験を行ってきた。また、理論計算では原子座標を用いることで分子軌道や、そのエネルギー準位、様々なスペクトルを解析、予測することができる。今回は、まず色についての特性を理解できる吸収スペクトルの予測を行うことを考えた。この単結晶 X 線構造解析、理論計算を用いトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物とヘキサアンミンコバルト(III)塩化物の物性をより深く理解することを目指した。

### 8.2 単結晶 X 線構造解析

この単結晶 X 線構造解析での実験操作では、放射線取り扱いの資格を必要とする高度な実験であったため、愛媛大学理学部固体物理化学研究室の内藤俊雄教授に代わりに実験を行っていただいた。具体的な実験内容としては 7 章で得られたトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物とヘキサアンミンコバルト(III)塩化物の結晶に X 線を照射し、原子座標を得る実験の部分である。

### 8.3 単結晶 X 線構造解析の結果

トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物とヘキサアンミンコバルト(III)塩化物の結晶を X 線構造解析した結果、どちらの結晶からも正確な単結晶の原子座標を得ることができなかった。

### 8.4 実験のまとめ

今回の実験では単結晶を得ることができなかったために、単結晶 X 線構造解析、それに続く理論計算を行うことができなかった。これは、単結晶を得る準備段階に原因があった。しかし、再度再結晶を行い単結晶を生成することは、時間の関係上難しく断念せざるを得なかった。そこで、単結晶を得て単結晶 X 線構造解析により原子座標を得るの

---

<sup>4</sup> 同一種類の結晶が複数張り合わさり一つになった結晶。

[テキストを入力]

ではなく、既報の原子座標を使用して吸収スペクトルを理論的に求め、紫外可視分光光度計で測定した吸収スペクトルと比較することを考えた。つまり、計算で導き出した値と実測値の違いを比較した。これにより、結晶の特に色についての特徴について理解することを進めていくことにした。

## 9. $\text{Co(en)}_3$ と $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ の吸収スペクトルの測定

### 9.1 実験背景

吸収スペクトルを測定し定性分析を行うことを計画した。測定によって光と物質の色の関係を知ることができる。詳細な性質や機能の研究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ると考えたからである。

### 9.2 吸収スペクトルとは

吸収スペクトルとは横軸を波長、縦軸を吸収の大きさとしてグラフ化したものを吸収スペクトルと呼ぶ。吸収の大きさは、吸光度 (Abs) という単位で表される<sup>7)</sup>。遷移金属錯体中の同等でない  $d$  軌道間のエネルギー差が比較的小さい結果、エネルギーが低い  $d$  準位から高い  $d$  準位への電子転移は可視光の吸収によって起こる。このために、錯体は着色して見えることが知られている。<sup>3)</sup>また、吸光度が高いほど、400~500 nm では青色の光、500~600 nm では緑色の光、600~700 nm では赤色の光を吸収する。一方、吸光度が低かった場合は、光は吸収せずに透過される。そして、透過された光が錯体の色として判別される。

加えて、ランバート・ベールの法則によりモル吸光定数  $\epsilon$  を算出した。ランバート・ベールの法則とは吸光度  $E$  は溶液の厚さ  $l$  (セルの光路長) と溶液の濃度  $c$  に比例することである。すなわち、吸光度が光路長に比例することをランベルトの法則と言い、濃度に比例することをベールの法則という。このことは、 $E = kcl$  として示すことができる。実際の測定では、光路長  $l$  が一定であるため、検量線の作成における吸光度は濃度の一次関数になる。このことから、検量線が直線性を示すことをベールの法則に従うと言う。吸光度  $E$  とは試料を透過した光の強度 ( $T$ ) と、透過前の光の強度 ( $T_0$ ) との比を常用対数で表した数値であり、吸光度  $E = -\log(T/T_0)$  で表すことができる。モル吸光係数  $\epsilon$  とは  $E = kcl$  が成立するとき、光路長 1 cm, 目的成分の濃度が 1 M 溶液における吸光度がモル吸光係数  $\epsilon$  で示される。<sup>4)</sup>

### 9.3 理論計算による紫外可視吸収スペクトルの計算について

分子内に存在する各電子をエネルギーが最低の準位から始めて、次第にエネルギーの高い準位に配置させたときの電子状態は分子全体としての電子エネルギーが最低であっ

[テキストを入力]

て、この状態を基底状態といい、これ以外の電子配置によって生ずる電子状態を励起状態という。<sup>2)</sup>量子化学計算では、基底状態において最適化された構造に対して、励起状態に至る電子遷移のエネルギーを、時間依存的な方法で計算し、これを波長に置き換えることで紫外可視(UV-VIS)スペクトルを得ることができる。この電子遷移に由来するエネルギーは主に紫外線・可視光の領域に相当し、概ね 200~800(nm)までのスペクトルを得ることが可能である。<sup>10)</sup>

ここで、構造最適化について説明する。分子構造の微小変化に伴う分子数の全エネルギー変化は、ポテンシャルエネルギー面で記述される。この微小変化を求めることが構造最適化である。分子構造の変化はエネルギーやほかの分子の性質に影響を与えてしまう。その影響を修正するために構造最適化を行う。入力された構造(以降、初期モデルと呼ぶ)を始点として、エネルギーが下がる方向へ少しずつ構造を変化させ、エネルギー極小値を与える最安定化構造を導くことができる。<sup>3), 5)</sup>この極小値を求めるために、学内で使用でき、量子化学計算を行うプログラムとして有名な Gaussian を使用した。最安定化構造を求めることで、紫外可視吸収スペクトルの予測が可能になるからである。なお、最適化計算をするうえで、GaussView にて初期モデルを作製した。その際、結合間距離が小さくなるようにした。

加えて、スペクトルの理論計算について説明する。UV-VIS スペクトルを算出するための励起状態計算では、電子遷移が行われ励起される軌道とそのエネルギー及び遷移確率が計算される。これに基づきその軌道の励起における振動子強度を計算することが可能である。この振動子強度は、波長に対しその吸収強度を積分した値として与えられるため、吸収ピーク( $\epsilon$ ・モル吸光係数)を求める際にはこれをガウス関数で微分する必要がある。<sup>9)</sup>

#### 9.4 実験内容

$\text{Co(en)}_3$  (モル質量:345.59) 0.0356 g を蒸留水で 10.0 mL に希釈した。また、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}$  (モル質量:267.48) 0.0130 g を蒸留水で 10.0 mL に希釈した。溶液の濃度は、それぞれ  $\text{Co(en)}_3$  が 0.01 mol/L であり、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}$  が 0.005 mol/L である。これらを光路長 10 mm の石英セルにそれぞれセットした。そして、紫外可視分光光度計 UV-1280 (Shimadzu) で吸光度を測定した。

#### 9.5 吸収スペクトルの測定結果

##### 9.5.1 $\text{Co(en)}_3$ の吸収スペクトル

図 13 は  $\text{Co(en)}_3$  の紫外可視吸収スペクトルである。また、表 1 は  $\text{Co(en)}_3$  の吸収ピークリストである。波長が 340 nm 付近と、470 nm 付近に極大を示した。なお、後者のほうがモル吸光係数の値は大きく強い吸収であった。

[テキストを入力]

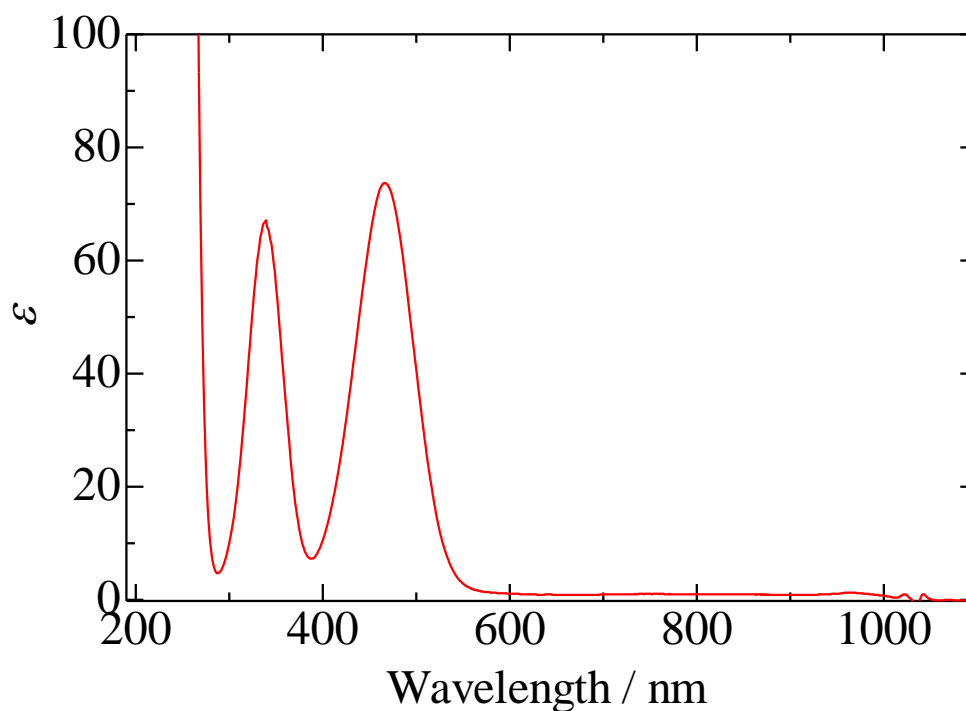


図 13. トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体の紫外可視吸収スペクトル

表 1  $\text{Co(en)}_3$  の吸収ピークリスト

波長 $\lambda(\text{nm})$	吸光度 Abs	モル吸光係数 $\epsilon$ ( $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ )
1042.5	0.010	0.97
1022.0	0.010	0.97
963.0	0.013	1.30
832.0	0.010	0.97
640.5	0.010	0.97
467.5	0.579	$7.47 \times 10$
339.5	0.691	$6.71 \times 10$

### 9.5.2 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ の吸収スペクトル

図 14 は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である。また、表 2 は  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  の吸収スペクトルである。波長が 340 nm 付近と、470 nm 付近で吸収極大を示した。吸収ピークとモル吸光係数の値が 9.5.1 章の  $\text{Co}(\text{en})_3$  よりも小さく、弱い吸収であった。

[テキストを入力]

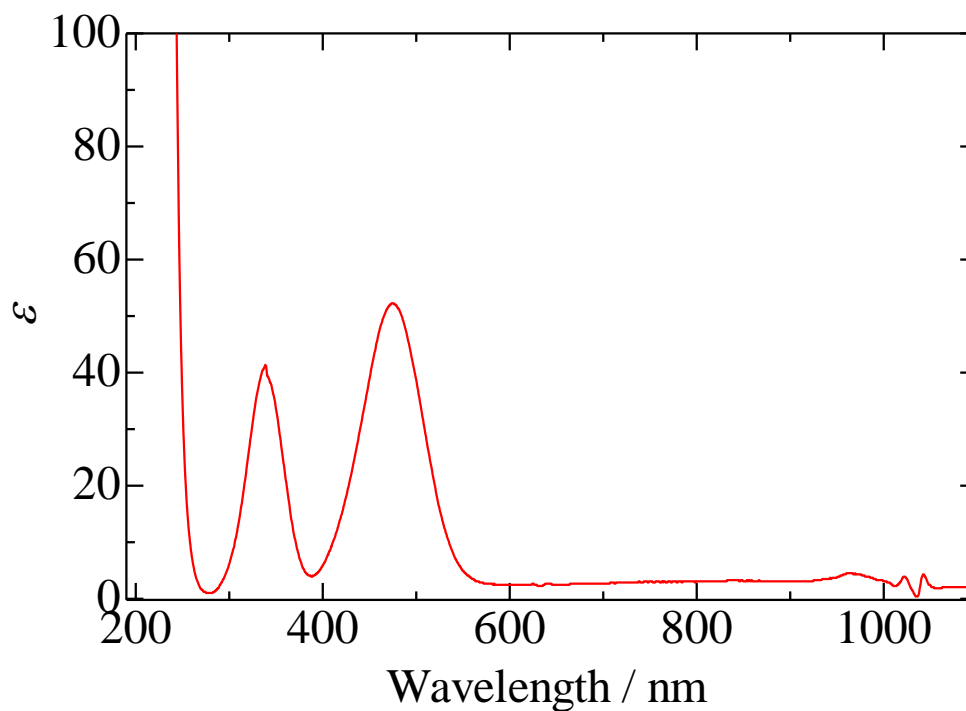


図 14. ヘキサアンミンコバルト(III)錯体の紫外可視吸収スペクトル

表 2  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  の吸収ピークリスト

波長 $\lambda(\text{nm})$	吸光度 Abs	モル吸光係数 $\epsilon$ ( $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ )
1070.5	0.010	2.1
1042.5	0.021	4.3
1022.0	0.019	3.9
965.0	0.022	4.5
795.0	0.015	3.1
751.0	0.015	3.1
745.0	0.015	3.1
640.0	0.013	2.7
474.5	0.254	$5.23 \times 10$
338.5	0.201	$4.14 \times 10$



[テキストを入力]

## 9.6 理論計算の結果

### 9.6.1 $\text{Co(en)}_3$ の理論計算

図 15 はトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体の理論計算初期モデルである。この分子の初期座標のデータを使い、GaussViewにて化合物の構造を組んで描画し、初期モデルを作製した。この際、結合間距離が小さくなるように構造最適化を行った。

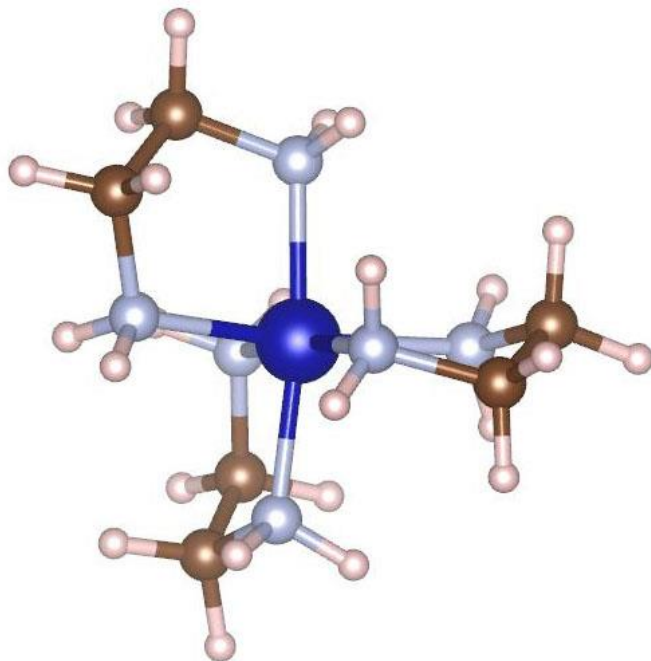


図 15. 作製したトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体の理論計算初期モデル

青大球：コバルト、薄青球：窒素、茶球：炭素、薄ピンク球：水素

### 9.6.2 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ の理論計算の結果

図 16 はヘキサアンミンコバルト(III)錯体の理論計算用初期モデルである。図 15 の  $\text{Co}(\text{en})_3$  と同様に分子の初期座標のデータを使い、GaussViewにて化合物の構造を組んで描画し、初期モデルを作製した。この際、中心金属と配位子間の距離を近づけるように構造最適化を行った。この錯体の理論計算は計算モデルを作成したがコロナウイルスの影響で構造最適化した結果を算出することはできなかった。

[テキストを入力]

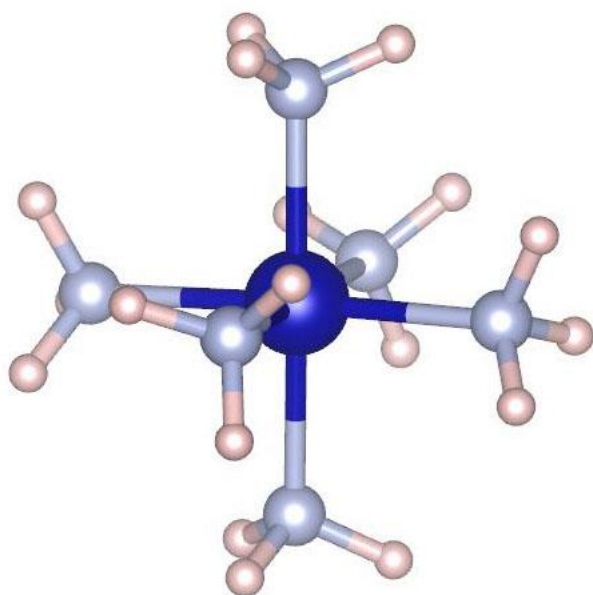


図 16. 作製したヘキサアンミンコバルト(III)錯体の理論計算用初期モデル

青大球：コバルト、薄青球：窒素、薄ピンク小球：水素

### 9.7 実験の考察

400 nm 以下の波長は紫外部と呼ばれ、人の目では色を判別できない。よって、400 nm 以上のデータを参考に考察する。

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、 $\text{Co(en)}_3$  は  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  と比べて薄い色を示すのではないかと考えられる。よって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。

### 10.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ける意義であると考えられる。

[テキストを入力]

## 11. 参考文献

- 1) ぶんせき. (2008). 釜屋 美則. 日本化学会.
- 2) 第2版 物理化学実験法. 千原秀昭編. 東京化学同人
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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.
- 7) 三津和化学薬品株式会社. 参照先：  
<http://www.eonet.ne.jp/~mitsuwa-chem/column/BackNum2/column3.html>
- 8) 第4版 実験化学講座 有機金属錯体. (1991). 丸善出版.
- 9) 島津製作所 UV TALK LETTER vol.2.(2008)
- 10) 色素分子の UV-VIS スペクトル(紫外線-可視光吸収スペクトル).TS テクノロジー.参照先：  
<https://www.tstcl.jp/ja/randd/technote/uvvis.php>

## 12. 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、実験のサポートをしてくださった、愛媛大学理工学研究科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。