

硫黄架橋異種多核金属錯体の熱分解挙動に関する基礎研究

河野 雅博, 泉 宏和

1 目的

アミノチオレート配位子の一つであるアミノエタンチオール(aet)を持つ錯体は、硫黄原子上の孤立電子対を用いてさらに他の金属イオンに配位できる「錯体配位子」として機能する。アミノチオレート錯体は硫黄と窒素が金属に配位していることから、これを熱分解することによって硫化物や窒化物、酸化物などの種々の無機化合物の合成への応用が期待できる。また、アミノチオレート錯体は、錯体配位子として種々の金属イオンを組み合わせた硫黄架橋多核錯体を合成できるため、複数種の金属イオンを含む無機化合物の原料としても有用であると考えられる。そこで本研究では、コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{aet})_3]$ 、ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ および硫黄架橋多核錯体のニッケルコバルト錯体 $[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2]$ を熱分解させた際に生成する化合物の組成とその触媒活性について検討することとした。触媒反応としては、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いた過酸化水素の分解反応 (カタラーゼ活性) を検討した。

2 実験方法

2.1 錯体合成

文献に従いエチレンジアミン四酢酸(edta)を持つコバルト錯体 ($\text{K}[\text{Co}(\text{edta})]$)¹⁾ を原料にして aet を持つコバルト錯体 ($[\text{Co}(\text{aet})_3]$)²⁾ を合成し、これを水に分散させて硝酸ニッケルと 2 : 1 のモル比で混合して室温で反応させ、ニッケルコバルト錯体 ($[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$)³⁾ を合成した。ニッケルコバルト錯体は、飽和の硝酸ナトリウム水溶液を加えて沈殿させ、濾過して回収した。また、比較のためニッケル錯体 ($[\text{Ni}(\text{aet})_2]$)²⁾ の合成も行った。

2.2 熱分解実験

合成した錯体 500mg をアルミナポートに乗せ、これを管状電気炉に入れて 150ml/min の流量で空気またはアルゴンを流し、10°C/min の昇温速度で 500°C、750°C および 1000°C までそれぞれ加熱して設定温度に到達後一時間保持し、その後炉の電源を落として室温まで冷却した。

2.3 カタラーゼ活性評価

熱分解で得られたサンプル 2mg をサンプル瓶に入れ、セプタムで密栓して 30 秒間窒素パージを行った。ここに、シリンジで 5%過酸化水素を 1ml 注入し、10 分毎にサンプル瓶内の気体を 100 μl 採取して GC による成分の測定を行った。測定は、モレキュラーシーブ 5 A のカラムに窒素を 200 kPa で流し、酸素の量を検出した (注入口温度 120°C、カラム 70°C、検出器電流 90mA)。

3 結果と考察

3.1 熱分解生成物の組成

コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{aet})_3]$ 、ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ およびニッケルコバルト錯体 $[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ について、それぞれ熱分解実験を行った。これら錯体は、粉末 X 線回折によってアルゴン雰囲気では硫化物を生成することが分かった。また、空気雰囲気では 500°C で硫酸塩を生成し、さらに温度を上げて 750°C および 1000°C で熱分解すると酸化物を生成することが分かった。走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察の結果、 $[\text{Co}(\text{aet})_3]$ および $[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ を 500°C で熱分解したサンプルはおよそ数十 nm 程度の大きさのナノ粒子となっており、750°C および 1000°C では結晶成長が

進み、粒径が数百 nm や数 μm まで大きくなることが分かった（表 1）。一方で、 $[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ は、 500°C で分解したサンプルよりも 750°C で分解したサンプルの方が小さいことが分かった。これは、硫黄がニッケルとコバルトに架橋配位したことによって、酸化に対して安定化した結果、熱分解の温度が高くなり、 500°C では熱分解が十分に進んでいなかったためと考えられる。

表 1. 電子顕微鏡で観察した粒子の大きさ

	500°C	750°C	1000°C
$[\text{Co}(\text{aet})_3]$ アルゴン	40~100 nm 程度	1~5 μm 程度	$\gg 10 \mu\text{m}$
$[\text{Co}(\text{aet})_3]$ 空気	$> 100 \text{ nm}$	60~150 nm 程度	数 μm ~ 数十 μm 程度
$[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ アルゴン	20~50 nm 程度	2~十数 μm 程度	$\gg 10 \mu\text{m}$
$[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ 空気	20~150 nm 程度	30~120 nm 程度	300 nm ~ 数 μm 程度
$[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ アルゴン	$\gg 10 \mu\text{m}$	$\gg 10 \mu\text{m}$	100nm ~ 数十 μm 以上
$[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ 空気	$\gg 10 \mu\text{m}$	100~300 nm 程度	$\gg 10 \mu\text{m}$

3.2 触媒活性の検討

得られた熱分解生成物について、それぞれ GC を用いたカタラーゼ活性の検討を行った（図 1）。その結果、ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ は熱分解条件によらずほとんどカタラーゼ活性を示さなかった。コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{aet})_3]$ は、空気雰囲気では 500°C で分解したものと 750°C で分解したものは概ね 40% 程度の分解率で過酸化水素を分解したが、 1000°C で分解したものはほとんど活性を示さなかった。これは、高温で加熱することで粒径が大きくなったため、表面積が小さくなり反応効率が下がったためであると考えられる。同様の傾向はアルゴン雰囲気でも分解したものにもみられ、 1000°C で分解したサンプルは 500°C および 750°C で分解したものよりも低い活性を示した。 500°C および 750°C の空気雰囲気でもニッケルコバルト錯体 $[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ を熱分解したサンプルは、ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{aet})_2]$ およびコバルト錯体 $[\text{Co}(\text{aet})_3]$ を空気雰囲気でも熱分解したサンプルよりもさらに高い効率を示した。これは、コバルトとニッケルが相互作用することによって、カタラーゼ活性が高まったことを示唆している。また、ニッケルコバルト錯体 $[\text{Ni}\{\text{Co}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ をアルゴン雰囲気でも熱分解したサンプルは、 500°C で加熱したものは粒径が大きく、加熱する温度を上げるほど粒径が小さくなり、高温で熱分解したサンプルほどカタラーゼ活性が高くなったことから、粒径が小さくなるに従い活性が上がることを示唆された。

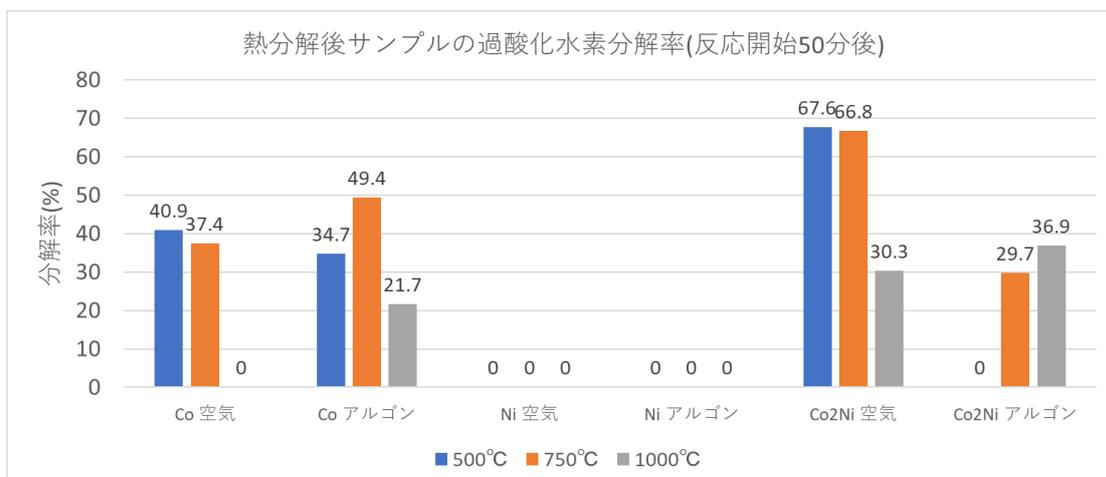


図 1. 熱分解生成物のカタラーゼ活性（過酸化水素分解率）

4 結論

本研究では、アミノエタンチオールを持つ錯体を空気雰囲気あるいはアルゴン雰囲気で熱分解することで、コバルトおよびニッケルの酸化物と硫化物のナノ粒子を合成できた。また、それらの熱分解生成物のカタラーゼ活性を調べたところ、ニッケル錯体は活性を示さなかったのに対し、コバルト錯体は活性を示し、粒子が小さいほど活性が高くなることが分かった。コバルトとニッケルを両方含む多核錯体を空気雰囲気下で熱分解したサンプルは、コバルト錯体よりもさらに高いカタラーゼ活性を示し、コバルトとニッケルが相互作用することにより、高い触媒活性を発現したことが示唆された。

参考文献

- 1) R. Mitsuhashi, M. Mikuriya, X-ray Structure Analysis Online, 32, 5 (2016)
- 2) D. H. Busch, D. C. Jicha, Inorg. Chem., 1, 872 (1962)
- 3) D. H. Busch, D. C. Jicha, Inorg. Chem., 1, 884 (1962)

(問合せ先 河野雅博)