

トリルテニウムクラスター $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$ の 固相/気相熱反応

長瀬賢三, 横林洋子, 渡部昭義, 石川 宗*, 松本 忠*, 木戸寛明*, 伊藤 翼*

(平成4年12月14日受理)

Thermal Solid/Gas Reactions of the Triruthenium Cluster $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$

Kenzo Nagase, Hiroko Yokobayashi, Akiyoshi Watanabe,
 Hajime Ishikawa*, Tadashi Matsumoto*,
 Hiroaki Kido* and Tasuku Ito*

(Received December 14, 1992)

The elimination and substitution reactions of the terminal ligands $\text{L}(\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$ and pyridine) of the triruthenium cluster in the solid state were studied mainly by thermogravimetric analysis in nitrogen gas, vacuum, methanol vapor and pyridine vapor with various heating rates. The reaction schemes for the solid /gas reactions were presented. It was suggested that one or two vacant sites in the terminal positions can be formed during the elimination of the terminal methanol or water, which may be an active site for solid /gas reactions.

1. 序 論

実験に用いたトリルテニウムクラスター $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$ は、6個の酢酸イオンと1個の酸化物イオンがルテニウムを架橋した骨格部分

(以後骨格をRUと略す)と3個のターミナル配位子から構成されており (Fig.1 参照)¹⁾, ルテニウムの電子状態はターミナル配位子によって著しい影響を受けることが知られている²⁾。ターミナル配位子によっては、ルテニウムはIII価とII価の混合原子価状態をとるので、ターミナルの部位が直接酸化 / 還元反応の触媒活性点になり得るし、またこの部位に多座配位子³⁾や色素を導入することによって、反応の選択性や光量子収率の向上をはかることも可能である。本研究は、金属クラスターの乾式合成法の開発や気相/固相反応の触媒としての応用を目指して、ターミナル配位子の脱離、その結果生じる空サイトへの気体分子の固定および気体分子の反応性などを明らかに

東北大学教養部化学科 : 980 仙台市青葉区川内
 Department of Chemistry, Tohoku University,
 Kawauchi, Aoba-ku, Sendai 980, Japan

* 東北大学理学部化学科 : 980 仙台市青葉区青葉
 Department of Chemistry, Faculty of Science Tohoku
 University, Aoba, Aoba-ku, Sendai 980, Japan

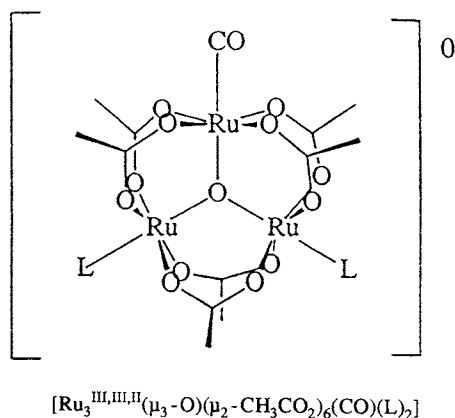


Fig.1 Structure of the triruthenium cluster unit.

かにすることを目的とする研究の一環として計画されている。出発物質として選んだモノカルボニル錯体は、Ruの酸化数がIII, III, IIの分子錯体であるので、外圏イオンを持たないために配位子の脱離の後に配位座が空いた中間生成物を得るのに都合がよいことや固相反応でしばしば見られる外圏イオンの様々な影響を排除できるという利点を有している。

本実験に使用した出発物質は、 $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成をもつものであり、これらの固相熱反応の追跡は熱重量分析法(TG*)によった。TGの測定は、窒素気流中、メタノール雰囲気下、ピリジン雰囲気下および真空中で行った。

2. 実験

2.1 出発試料の合成

出発試料の合成は、文献に記載されている方法³⁾を参考にして行なったが、改良した点も少なくないので、Fig.2に合成のフローチャートを元素分析値とともに示した。

2.2 熱重量分析

熱重量曲線の測定には真空理工製TGD-3000微量示差熱天秤を用いた。測定試料としては白金坩堝に10-20mgの粉末試料を軽く充填したしたものを用いた。昇温速度は目的に応じて1℃/min - 3℃/hまで広範囲に変化させた。雰囲気ガスの調整は、メタノールあるいはピリジンを入れたトラップを一定温度(0℃)に保ち、それに一定流速(50cm³/min)の窒素ガスを通気することによって、加熱部に一定量の反応ガスを送り込む方法で行なった。

試料付近におけるMeOHおよびpyの蒸気圧は、それぞれ、30および5Torr*程度である。真空中でのTGの測定は油回転ポンプで連続的に排気しながら行なった。

3. 結果および考察

Fig.3にターミナル配位子としてピリジン、水およびメタノールをもつ錯体の窒素気流中、昇温速度=1℃/minで測定したTG曲線を示した。これら3種の錯体の中ではピリジン錯体が最も安定であった。ピリジン錯体では、ターミナルpyの脱離に相当するステップは観測されないまま、骨格の分解が220℃付近から急激に進行した。他の二つの錯体では骨格の分解が始まる前に配位子の脱離に相当すると思われる減量が観測された。骨格の分解に相当する急激な減量が起る温度は、 $\text{MeOH} < \text{H}_2\text{O} < \text{py}$ であり、その間に著しい温度差が認められることから、ターミナル配位子が脱離すると骨格は分解し易くなると思われる。ジアクア錯体とジメタノール錯体におけるターミナル配位子の脱離の詳細については後述する。

3.1 ジメタノール錯体の固相/気相反応

Fig.4に各種雰囲気下におけるジメタノール錯体のTG曲線を示した。

3.1.1 窒素気流下のTG(Curve A)

減量は3段階で起こり、それぞれの減量値から、結晶水の脱離、1分子目の配位メタノールの脱離、2分子目の配位メタノールの脱離(後半部は骨格の分解と重複)の順序で脱離反応が進行すると予測した。

3.1.2 メタノール雰囲気下のTG(曲線B)

結晶水の脱離と予測した第1段目は窒素気流中の場合とはほぼ同じ温度領域で起こったが、配位メタノールの脱離に相当すると予測した第2および第3段階は窒素気流中の場合と比較して大幅に高温側へ移動し、二つ目の配位メタノールの脱離に相当する第3段階は骨格の分解と重複して見えなくなった。更に、一つ目の配位メタノールの脱離の段階がシャープになり、その前後にプラトーが観測されたことから、モノメタノール錯体(固相)/MeOH(気相)の間に擬平衡が成立していると思われる。

3.1.3 ピリジン雰囲気下のTG(曲線C)

80℃付近から150℃にかけて増量が認められた。窒素気流下で加熱した時には、この温度範囲でモノメタノール錯体が生成することから、配位メタノールの脱離後の空いた配位座にピリジンが配位したことによる増量と考えられる。150℃から降温させた時(図中の破線で示した曲線)、80℃付近まで更に増量が観測された。最終的な増量値が、1分子の水と1分子のメタノールの脱離した

* Thermogravimetry

* 1 Torr=(101325/760)Pa

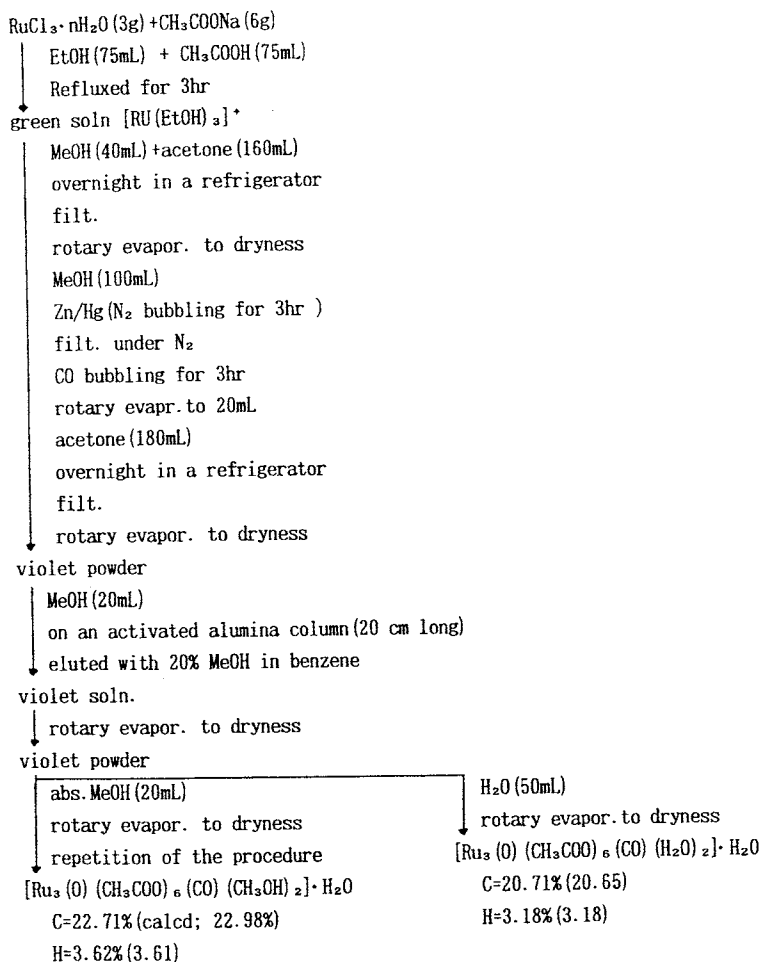


Fig.2 Schematic diagram for synthesis of starting materials.

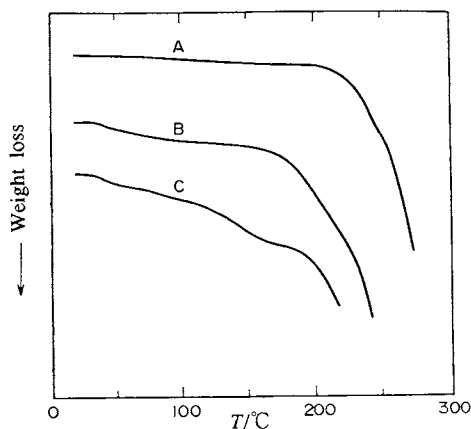


Fig.3 TG curves of $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{py})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A), $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B) and $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C) in nitrogen stream of $50\text{cm}^3/\text{min}$.
 RU denotes $\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$.

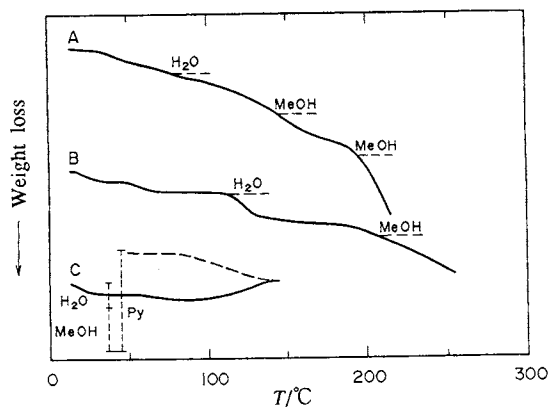


Fig.4 TG curves of $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in N_2 (A), gaseous MeOH (B) and py (C) streams.

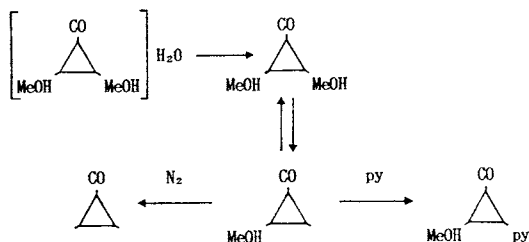


Fig.5 Reaction scheme for the dimethanol-complex $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the solid state. RU is represented by a triangle in the figure.

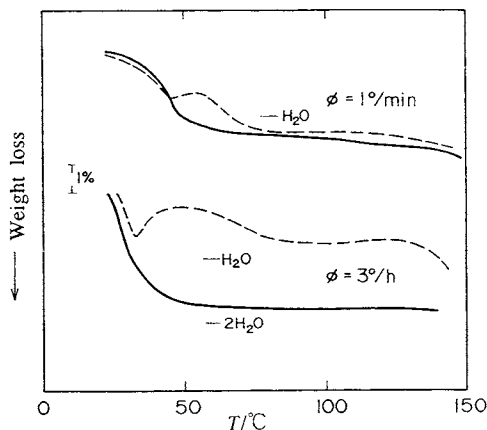


Fig.6 TG curves of $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ with heating rates of $1^\circ\text{C}/\text{min}$ and $3^\circ\text{C}/\text{h}$ in N_2 (solid line) and in gaseous methanol (dashed line) streams.

後に1分子のピリジンが吸収されたとした計算値と良く一致した。生成物の元素分析値(C=28.9% H=3.24%)も $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{MeOH})(\text{py})]$ としての計算値(C=28.1% H=3.35%)に近いものであった。

3.1.4 ジメタノール錯体の固相/気相反応スキーム

Fig.5にジメタノール錯体の実験結果から推定した反応スキームを記載した。

3.2 ジアクア錯体の固相/気相反応

Fig.6に窒素気流中およびメタノール雰囲気下におけるTG曲線を示した。ジアクア錯体のTG曲線は昇温速度(ϕ)に著しく依存したので、 $\phi=1^\circ\text{C}/\text{min}$ と $3^\circ\text{C}/\text{h}$ で測定したデータを代表例として示してある。

3.2.1 窒素気流中のTG(実線)

昇温速度が比較的大きい場合には、減量は1分子の結晶水の脱離によるものが主で、配位水の脱離は、骨格の分解以前には部分的にしか起こらない。しかし極めて小

さい昇温速度($3^\circ\text{C}/\text{h}$)では、結晶水の脱離に続いてほぼ0.8分子の配位水の脱離が起こった。水蒸気圧がほぼ零に近い状態では昇温速度を極端に小さくしても固相/気相平衡は成り立たないので、このような条件下で測定したTGは、一定温度で正反応のみの逐次反応を追跡した反応率の時間変化に近いものになる。一般的に、昇温速度を小さくしていくと、TG曲線は低温側に移行し、段階の分離は悪くなっていく傾向が見られる。大きい昇温速度では、配位水が極く部分的にしか脱離しないこと、また遅い昇温速度でも、1分子の脱離には達しない事実は、粒子の内部に常に僅かに存在する水蒸気が配位水の脱離を困難にしていることを示唆している。TG曲線に与える昇温速度および蒸気圧の影響については硫酸銅の脱水反応についての詳細な報告がある⁴⁾。

3.2.2 メタノール雰囲気下のTG(破線)

配位水の脱離後の空いた配位座にMeOHを配位させる目的でメタノール雰囲気下でTGの測定を行なった。 $\phi=3^\circ\text{C}/\text{h}$ の場合、メタノールの吸収に基づく増量は $30\sim 50^\circ\text{C}$ と $90\sim 120^\circ\text{C}$ の二つの温度領域に見られた。前者の領域で吸収されたメタノールは 50°C 以上になると再び脱離する傾向を示したので、Fig.4のBの結果(メタノール雰囲気下では、配位したメタノールは 110°C まで脱離しない)から判断すると、 $30\sim 50^\circ\text{C}$ で吸収されたメタノールは結晶の格子に取り込まれたもので配位状態にまでは到っていないものと判断される。したがって、配位メタノールの量は後者の温度領域で観測された重量から求められなければならない。 120°C 近辺から急冷した試料に含まれているMeOHはNMRから0.8分子であり、TGの結果と一致した。試料中に含まれる CH_3OH の量は、6個の酢酸イオンのメチル基が与えるNMR強度との相対比で決めた。なお、クラスターは D_2O 中ではアクア化しており、メタノールはすべて水溶液中にフリーの状態にある。重水素交換は無視できるものとした。

3.3.3 ジアクア錯体の固相/気相反応スキーム

以上の実験結果から、ジアクア錯体の固相/気相反応スキームをFig.7のように推定した。

3.3.4 真空中におけるジアクア錯体の反応

3.2.1で述べたように、窒素気流下での加熱では2個目の配位水を脱離させることは困難であった。この理由として試料の粒子深部の残留水蒸気の再配位を考えたので、残留水蒸気を強制排気する条件下(真空中、 $\phi=5^\circ\text{C}/\text{h}$)でジアクア錯体を加熱した。 50°C まで加熱した後急冷し、メタノール雰囲気下で 100°C まで再加熱して得た試料中には1分子のMeOHが含まれていた。同じ条件で、ジアクア錯体を 110°C まで加熱した後急冷し、メタノール雰囲気下で 100°C まで再加熱した試料中には、1.6分子

の MeOH が含まれていた。なお、メタノールの量は NMR で決定した。Fig.8 に加熱後の試料の D_2O 中の NMR を示したが、加熱前と比較して MeOH のメチルプロトンに帰属されるピークの出現以外には差異は認められなかったことから、ターミナル配位子の置換以外の反応は行っていないと判断される。

真空中での加熱により、ジアクア錯体から1分子の配位水を完全に脱離させた錯体を得ることができること、

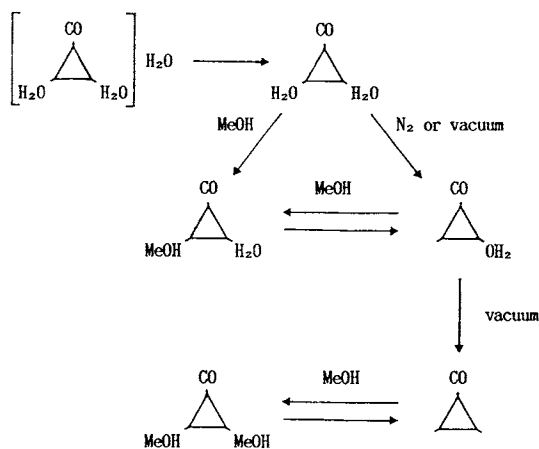


Fig.7 Reaction scheme for the deaqua-complex $[Ru(CO)(MeOH)_2] \cdot H_2O$ in the solid state.

さらに2分子の配位水すべてを脱離させることも大いに可能性があることが判明した。

4. まとめ

1) ジメタノール錯体やジアクア錯体の固体を加熱することによって、ターミナル配位座が空いた状態(空サイト)を作ることが可能であり、このサイトに MeOH や py のような気体分子を固定することができた。

2) ジメタノール錯体は、固相での加熱によって空サイトを作るには適しているが、他方、合成のさいに純度よくこの錯体を得るには精製の段階で多大な手間を要し、かつ収量が極端に下がるという欠点を持つので、固相反応の出発物質としては不適である。これに対して、ジアクア錯体は純度よく高収率で得られ、かつ、空サイトも作れるので、固相反応の出発物質に適している。したがって、ジアクア錯体の固相における配位水の脱離反応に関する詳細な研究は、金属クラスターの固相/気相合成反応の基礎を与えるという視点からも、また、空サイトを活性部位とする触媒反応の視点からもとりわけ重要であると考えられる。

3) ジアクア錯体を出発物質として空サイトを作るには、真空中で加熱するのが最もよい。真空中では、1分子中に空サイトを2個作ることも可能であるが、窒素気流中では、空サイトは1つしか作れなかった。

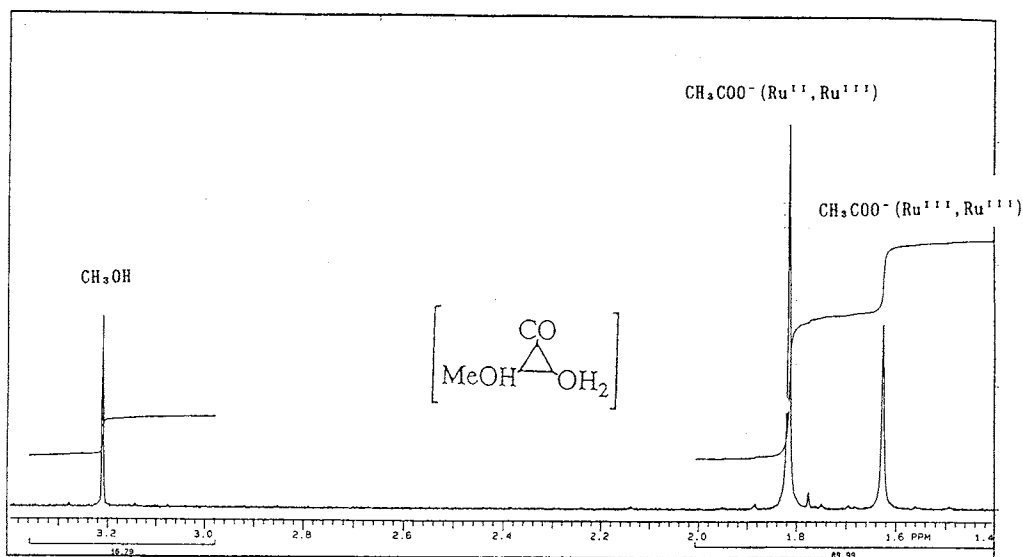


Fig.8 H-NMR spectrum of $[Ru(CO)(H_2O)(MeOH)]$ prepared by the solid/gas reaction and dissolved in the from of $[Ru(CO)(D_2O)_2] + MeOH$ in D_2O solution.

文 献

- 1) F. A. Cotton and J. G. Norman, Jr, *Inorg. Chim. Acta* **6**, 411 (1972).
- 2) J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **17**, 3342 (1978).
- 3) J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **18**, 2472 (1979).
- 4) K. Nagase, H. Yokobayashi, M. Kikuchi and K. Sone, *Thermochim. Acta* **35**, 99 (1980).

要 旨

トリルテニウムクラスター $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{CO})(\text{L})_2]$ の固相におけるターミナル配位子 L と気相分子 (py , H_2O) との固相/気相置換反応を、主として、熱重量分析法によって研究し、 $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ と CH_3OH の場合について反応スキームを決定した。真空中で加熱した場合にはターミナル配位子の脱離によって、ターミナルの部位が空いた中間生成物が得られることが判明した。この空サイトは種々のタイプの固相/気相反応に利用できると期待される。

お知らせ

Thermochimica Acta 誌の編集長 Prof. Wendlandt がこの度引退されます。6月1日より下記の方々が編集を担当されます。

Dr J. N. Házy

School of Chemistry
University of Birmingham
Edgbaston
Birmingham B15 2TT
United Kingdom
Tel.: +(44) 21-414-4544; Fax: +(44) 21-414-4403

Dr W. Hemminger

Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Bundesallee 100
Postfach 33 45
D-3300 Braunschweig
Germany
Tel.: +(49) 531-592-3010; Fax: +(49) 531-592-3015

Dr L. F. Whiting

Analytical Sciences Laboratory
Dow Chemical Co.
1897C Building
Midland, MI 48667
U.S.A.
Tel.: +(1) 517-636-2559; Fax: +(1) 517-638-6027