

Title	遷移金属錯体の合成と固体熱反応に関する研究
Author(s)	澁谷, 康彦
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2202
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

遷移金属錯体の合成と
固体熱反応に関する研究

1989

澁谷 康彦

目 次

結 論	1
第 1 章 チオセミカルバジドのクロム (Ⅲ) 錯体の合成と熱分析	6
1.1 緒 言	6
1.2 実 験	6
1.3 考 察 と 結 果	9
1.4 ま と め	16
文 献	16
第 2 章 チオ尿素金属錯体の熱分析	18
2.1 緒 言	18
2.2 実 験	18
2.3 結 果 と 考 察	21
2.4 ま と め	28
文 献	29
第 3 章 ジメチルグリオキシムのコバルト (Ⅲ) 錯体の熱分析	30
3.1 緒 言	30
3.2 実 験	30
3.3 結 果 と 考 察	32
3.4 ま と め	49
文 献	50
第 4 章 ジオキシム型四座配位子のコバルト (Ⅲ) 錯体 の合成と熱安定性	52
第 1 節 ジオキシム型四座配位子のコバルト (Ⅲ) 錯体 の合成と熱分析	52
4.1.1 緒 言	52

4.1.2	実 験	53
4.1.3	結 果 と 考 察	55
4.1.4	ま と め	63

第2節 ジオキシム型四座配位子のコバルト(Ⅲ)錯体

	の熱安定性	65
4.2.1	結 言	65
4.2.2	実 験	65
4.2.3	結 果 と 考 察	66
4.2.4	ま と め	72
	文 献	72

第5章 ニッケル(Ⅱ)ならびにオキソバナジウム(Ⅳ)の

	塩基付加錯体の熱安定性	75
5.1	結 言	75
5.2	実 験	76
5.3	結 果 と 考 察	79
5.4	ま と め	92
	文 献	93

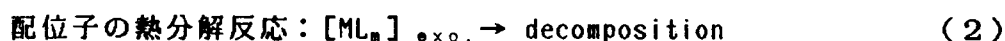
総 括	95
-----	----

謝 辞	98
-----	----

結 論

金属錯体の安定性あるいは反応性は、一般に溶液内での配位子置換反応に基づいて論じられる。反応物および生成物は、当然のことながら溶媒和した状態にある。そのために、水溶液あるいは非水溶液かによって錯体の熱力学的ならびに速度論的性質が大きく異なる^{1~6)}。例えば、Pearsonらの報告⁷⁾に見られるように、trans-Pt(pridine)₂Cl₂と³⁶Cl⁻との交換速度は、溶媒の種類によって大きく異なっている。このように、溶液内反応の場合には、溶媒の反応におよぼす影響を考慮されなければならない。これに対して、固体熱反応は、溶媒の影響を受けることなく、金属と配位子との結合力、反応性に関して直接的な情報が得られ、また、固相合成でのみ得られる錯化合物^{8~11)}も数多いことなどから興味深い。近年では、研究対象も結合の開裂のみならず異性化^{12, 13)}、配位構造変換^{14, 15)}、サーモクロミズム^{16, 17)}など、扱われる反応形態も広範囲にわたっている。しかし、固体熱反応の研究は、不均一系での反応であり、大方の関心事である化学的变化以外に、錯体の結晶状態、粒度ならびに雰囲気、昇温速度等の測定条件によって影響される物理的变化を含んでいることも事実である。

本研究は、多くの報告に見られる遷移金属錯体の固体熱反応が、配位子の熱解離(1)、熱分解(2)あるいは配位子置換(3)に大別されることに着目し、まず、これらの熱反応と錯体の組成ならびに構造との関連性を明らかにし、ついで、各々の場合における錯体の熱安定性を検討し、金属-配位子間の結合力に寄与する配位子の性質を明らかにすることを目的としたものである。



第1章においては、チオセミカルバジド(Htsc)および4-置換チオセミカルバジド {4-メチル-(Hmtsc)、4-エチル-(Hetsc)、4-アリル-(Hatsc)、4-フェニル-(Hptsc)} とクロム(III)との新たな電解質錯体[Cr(HL)₃]Cl₃の合成と、配位子(HL)が Htsc および Hptsc のときに単離することができた非電解質錯体 [Cr(L)₃]について述べる。また、これら電解質ならびに非電解質錯体の熱分析を行ない、両

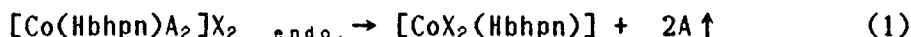
者の熱分解過程に見られる相違と錯体の構造および組成との関連性について考察した。

第2章においては、チオ尿素金属錯体の熱分析結果を記す。数多くのチオ尿素金属錯体が知られている^{18~22)}が、そのなかで配位チオ尿素が硫黄原子で橋かけしている巨大多核構造の銅(Ⅰ)錯体ならびに単核のニッケル(Ⅱ)、鉄(Ⅱ)、マンガン(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)錯体の熱分解過程の相違について検討した。

第3章では、錯体の熱分解におよぼす外圏陰イオンの影響を明らかにするために、ジメチルグリオキシム(H₂dmg)のコバルト(Ⅲ)錯体を取り上げ、電解質錯体 [Co(Hdmg)₂A₂]X および非電解質錯体 [CoX(Hdmg)₂A] の熱分析を行なった。また、その各々の錯体に、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩を添加した場合の熱反応ならびにその際に得られる反応生成物についても検討した。(A: アニリンおよびその誘導体)

第4章、第1節では、ジオキシム型四座配位子とコバルト(Ⅲ)との新たな電解質錯体 { [Co(Hbhen)A₂]Cl₂ および [Co(Hbhpn)A₂]X₂ } の合成と、これら錯体の熱分析結果について述べる。{ H₂bhen: N,N'-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)エチレンジアミン、H₂bhpn: N,N'-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミン }

[Co(Hbhen)A₂]Cl₂ 錯体の熱分析では、軸配位子(A)であるアニリン誘導体と塩化物イオンとの置換反応に基づく吸熱が認められるが、その後、ただちに平面配位子 Hbhen が発熱的に分解する。一方、[Co(Hbhpn)A₂]X₂ 錯体の場合、(1)式に示すように軸配位子であるアニリン誘導体の2分子が二つの外圏陰イオンによって1段階的に置換され緑色の[CoX₂(Hbhpn)]錯体が生成することを見いだした。

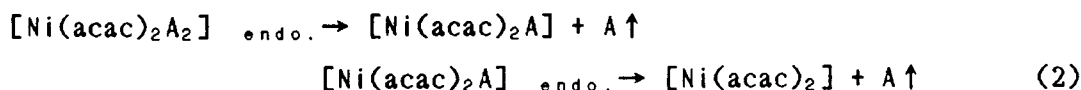


第2節では、(1)式の配位子置換反応を Coats-Redfern の方法にしたがって速度論的に解析し、熱反応機構ならびに軸配位子の種類による活性化自由エネルギーの相違について考察した。

第5章では、錯体の熱安定性におよぼす配位子の熱的性質(融解熱、蒸発熱)の影響を明らかにするために、[Ni(acac)₂A₂] および [VO(acac)₂B] 錯体を取り上げ、第4章と同様の方法により速度論的解析を行なった結果について述べる。

(Hacac: アセチルアセトン、A: アニリン誘導体、B: ピリジン誘導体)

[Ni(acac)₂A₂]錯体の熱分析では、(2)式に示すように塩基(A)であるアニリン誘導体が、吸熱をともなって1分子づつ2段階的に解離することを認めた。また、[VO(acac)₂B]錯体の場合は、(3)式に示すように塩基(B)であるピリジン誘導体の解離反応であることを確かめた。



さらに、これらの熱反応の活性化自由エネルギーが、塩基の電子供与性ならびに熱的性質に影響されることを明らかにした。

なお、本研究に関する論文は、次の通りである。

1. Cr(III) complexes of thiosemicarbazide
Y. Shibutani, C. Matsumoto, K. Shinra, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1395(1981). (第1章)
2. チオセミカルバジドとその誘導体のクロム(III)錯体の熱分析
渋谷康彦、松本忠也、新良宏一郎、日化、1984, 422. (第1章)
3. ジメチルグリオキシム-コバルト(III)錯体の熱分析
渋谷康彦、川南 裕、松本忠也、新良宏一郎、日化、1985, 1379. (第3章)
4. 四座配位子ジオキシム-コバルト(III)錯体の合成と熱分析
渋谷康彦、松村光広、新良宏一郎、日化、1987, 174. (第4章、第1節)
5. 固相における[N,N'-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミナト]ビス(アニリン)コバルト(III)錯体([Co(HbhpN)B₂]₂)の熱安定性
渋谷康彦、新良宏一郎、日化、1988, 143. (第4章、第2節)
6. ビス(アセチルアセトナト)ビス(置換アニリン)ニッケル(II)の固相における熱安定性
渋谷康彦、立川 宏、新良宏一郎、日化、1988, 1816. (第5章)
7. Thermal Stability of Substituted Pyridine Adducts of Bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV) in the Solid State

Y. Shibutani, K. Shinra, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1477(1989). (第5章)

8. チオ尿素金属錯体の熱分析

渋谷康彦、新良宏一郎、Chemistry Express, 4, 321(1989). (第2章)

9. ジメチルグリオキシムーコバルト(Ⅲ)非電解質錯体とアンモニウム塩との固体熱反応

渋谷康彦、新良宏一郎、投稿予定 (第3章)

緒論の文献

- 1) N.R.Daves, F.P.Dwyer, Trans, Faraday Soc., 50, 1325(1954).
- 2) G.K.Schweitzer, J.M.Lee, J. Phys. Chem., 56, 195(1952).
- 3) N.R.Davis, F.P.Dwyer, Trans, Faraday Soc., 48, 244(1952).
- 4) L.Seiden, F.Basolo, H.M.Neumann, J. Am. Chem. Soc., 81, 3809(1959).
- 5) C.J.Weschler, D.L.Anderson, F.Basolo, J. Am. Chem. Soc., 97, 6707 (1975); D.V.Stynes, B.R.James, J.Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 325.
- 6) G.Faraglia, F.J.C.Rossoti, H.S.Rossotti, Inorg. Chim. Acta, 4, 448 (1970).
- 7) G.C.Pearson, H.B.Gray, F.Basolo, J. Am. Chem. Soc., 82, 787(1960).
- 8) C.L.Rollinson, J.C.Bailar, Jr., Inorg. Synth., Vol. 2, p.200.
- 9) P.Pefiffer, Z. Anorg. Allg. Chem., 56, 279(1908).
- 10) E.Lenz, R.K.Murmann, Inorg. Chem., 7, 1880(1968).
- 11) G.B.Hargreaves, R.D.Peacock, J. Chem. Soc., 1958, 2170.
- 12) R.Tsuchiya, A.Uehara, E.Kyuno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 1886 (1969).
- 13) R.Tsuchiya, Y.Natsume, A.Uehara, E. Kyuno, Thermochemica Acta, 12, 147(1975).

- 14) K.Sone, M.Kato, Z. Anorg. Allg. Chem., 301, 227(1959).
- 15) M.Nagase, H.Yokobayashi, K.Sone, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1563 (1976).
- 16) W.W.Wendlandt, Thermochemica Acta, 7, 113(1973).
- 17) R.D.Willett, J.A.Haugen, J.Lebsock, J.Morrey, Inorg. Chem., 13, 2510 (1974).
- 18) A.L.Castro, M.R.Truter, J. Chem. Soc., 1963, 1309.
- 19) D.M.Adams, R.R.Smardzewski, J. Chem. Soc., (A), 1971, 10.
- 20) S.J.Ashcroft, J. Chem. Soc., (A), 1970, 1020.
- 21) C.B.Knobler, Y.Okaya, R.Peinsky, Z. Kristallogr., 111, 385(1959).
- 22) W.A.Spofford, E.L.Amma, Acta Crystallogr., Sect. B, 26, 1474(1970).

第 1 章 チオセミカルバジドの クロム (III) 錯体の合成と熱分析

1.1 緒 言

チオセミカルバジド ($\text{NH}_2\text{-CS-NH-NH}_2$ 、以下 Htsc と略す) は、硫黄原子およびアミノ基の窒素で種々の遷移金属に結合し、錯体を形成する。なかでも、銅 (II) ^{1,2)}、ニッケル (II) ^{3,4)}、亜鉛 (II) 錯体^{5,6)}については数多くの報告があり、それら錯体の構造も解明されている^{4,7)}。さらに、コバルト (III) 錯体では、図 1-1 に示すように、チオセミカルバジドが中性配位子として結合する電解質錯体〔1〕、また陰イオン性配位子として結合する非電解質錯体〔2〕が単離されている (tsc は、Htsc から水素が失われたものを示す) ^{8,9)}。しかるに、クロム (III) 錯体に関する報告が見られない。

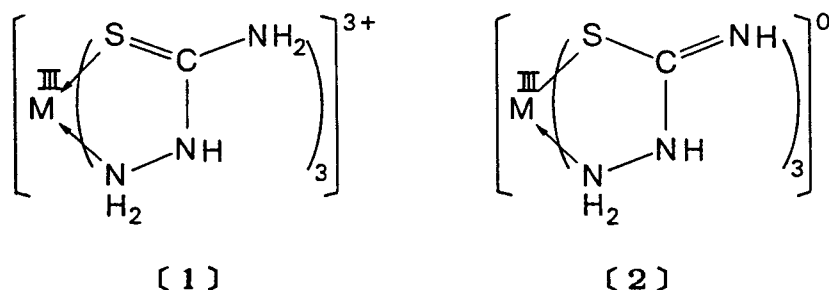


Fig. 1-1 Electrolyte complex Nonelectrolyte complex

本章では、まず Htsc および 4-置換チオセミカルバジド {4-メチル-: Hmtsc、4-エチル-: Hetsc、4-アリル-: Hatsc、4-フェニル-: Hptsc} とクロム (III) との新たな電解質ならびに非電解質錯体の単離を試みた。ついで、得られたクロム (III) 錯体の熱分析を行ない、電解質錯体〔1〕ならびに非電解質錯体〔2〕の構造に由来する熱分解過程の相違について考察した。

1.2 実 験

(1) 試薬ならびに装置

配位子の Htsc およびその誘導体は、東京化成工業 (株) 製の試薬を用いた。

炭素、水素、窒素の分析は、柳元 MT-2 型元素分析装置を用いて行ない、その他は化学分析により行なった。

錯体の電子スペクトルの測定には、日立自記分光光度計 340 型を用いた、また、赤外吸収スペクトルの測定には、島津 IR-430 型を用い、KBr法によった。

錯体の熱重量測定および示差熱分析は、理学電機製示差熱天秤により、基準物質として α -アルミナを用いて、毎分10℃の昇温速度、大気中で行なった。なお、温度の校正には、硝酸銀、硝酸カリウムの特級試薬、および Pd, In の各標準試料を用いた。

(2) クロム (III) 錯体の合成

電解質錯体の合成

トリス (チオセミカルバジド) クロム (III) 塩化物・三水和物

$[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 水 75ml に溶解した塩化クロム・六水和物 26.7g (0.1 mol) に固体の Htsc 27.3g (0.3mol) を加え、約 80℃ で 2 時間かきまぜながら加熱した。放冷後、溶液に濃塩酸をわずかに加えて pH を 1 付近とし、1 日放置すると黒紫色の針状結晶が生成した。粗結晶は、極少量の塩酸酸性水溶液から 2 回再結晶を行ない精製した。得られた結晶を少量の氷冷水、エタノール、エーテルの順に洗浄したのち、室温で減圧乾燥した。

この他のアルキルおよびアリル誘導体の電解質錯体 $\{[\text{Cr}(\text{Hmtsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{Hetsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{Hatsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ も Htsc の場合と同様の方法で合成した。なお、4-フェニル-3-チオセミカルバジド (Hptsc) およびそのクロム錯体は、水に溶けにくいので、エタノールまたはメタノール中で合成した。

トリス (4-フェニル-3-チオセミカルバジド) クロム (III) 塩化物・二水和物

$[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 塩化クロム (III) ・六水和物を少量のエタノールに溶かし、これに固体の Hptsc を加え、約 80℃ で 3 時間かきまぜながら加熱した。室温まで徐々に放冷すると、桃色結晶が生成した。この結晶を、水、エタノール、エーテルの順に十分洗浄したのち、室温で減圧乾燥した。

非電解質錯体の合成

トリス (チオセミカルバジド) クロム (III)

[Cr(tsc)₃]: 上記で得た黒紫色の [Cr(Htsc)₃]Cl₃·3H₂O 錯体を水-メタノール (1:3) の 1% 溶液とし、約 5℃ で激しくかき混ぜながら、0.1N アンモニア水を徐々に加え、溶液の pH が 7.8 付近で紫色の沈澱を得た。得られた沈澱を水、エタノール、エーテルで十分に洗浄した。

なお、ここで反応温度を 5℃ から 60℃ まで上昇させると、灰緑色沈澱が生成した。この沈澱は、非電解質のコバルト (III) 錯体 {[Co(tsc)₃]} の mer-型異性体に相当すると考えられるが、精製することが難しい。

トリス (4-フェニル-3-チオセミカルバジド) クロム (III)

[Cr(ptsc)₃]: 上記で得た [Cr(Hptsc)₃]Cl₃·2H₂O 錯体をメタノール飽和溶液とし、低温 (約 5℃) で激しくかき混ぜながら希アンモニア水を少量滴下すると、直ちに桃色の沈澱物が生成した。得られた錯体は、ジメチルスルホキシドに可溶である。

なお、アルキル、アリル誘導体のクロム (III) 錯体では、非電解質錯体は得られなかった。

得られた錯体の元素分析結果を表 1-1 に示す。ただし、表中のコバルト (III) 錯体は、文献記載の方法⁹⁾ にしたがって合成した。

Table 1-1 Elemental analysis of chromium(III) and cobalt(III) complexes^{a)}

Complex	Metal (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
[Cr(Htsc) ₃]Cl ₃ ·3 H ₂ O	10.76 (10.70)	7.64 (7.42)	3.96 (4.36)	26.61 (25.95)	19.84 (19.80)	22.21 (21.90)
[Cr(tsc) ₃]	16.13 (16.13)	11.30 (11.18)	3.89 (3.75)	38.68 (39.10)	28.87 (29.84)	0 0
[Cr(Hptsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	7.58 (7.47)	37.02 (36.24)	4.21 (4.49)	18.50 (18.11)		14.53 (15.23)
[Cr(ptsc) ₃]	9.62 (9.44)	47.18 (45.81)	4.50 (4.39)	21.12 (22.89)	17.24 (17.46)	0 0
[Cr(Hmtsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	10.24 (10.20)	15.16 (14.13)	4.97 (4.97)	26.00 (24.73)		21.42 (20.12)
[Cr(Hetsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	9.43 (9.42)	20.42 (19.58)	5.59 (5.66)	23.07 (22.84)		19.90 (19.28)
[Cr(Hatsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	8.77 (8.84)	24.26 (24.51)	5.23 (5.31)	21.20 (21.44)	16.04 (16.36)	18.15 (18.10)
<i>fac</i> -[Co(Htsc) ₃]Cl ₃ · 3 H ₂ O	11.96 (12.35)				19.50 (18.50)	21.58 (21.65)
<i>fac</i> -[Co(tsc) ₃]·H ₂ O	16.76 (16.96)				27.99 (27.69)	0 0
<i>mer</i> -[Co(Htsc) ₃]Cl ₃ · 4 H ₂ O	11.42 (11.54)				17.73 (18.83)	19.20 (20.80)
<i>mer</i> -[Co(tsc) ₃]	16.76 (17.89)				28.06 (29.20)	0 0

a) The calculated values are in parenthesis.

1.3 結果と考察

チオセミカルバジドおよびその誘導体とクロム(Ⅲ)との新たな電解質および非電解質錯体を単離した。電解質の $[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 錯体ならびに電解質のコバルト(Ⅲ)錯体は、アンモニア水を添加することにより、配位子からプロトンを解離して非電解質錯体が生成するが、そのほかのメチル、エチルおよびアリル置換体の電解質錯体の場合は、非電解質錯体が得られなかった。このことは、置換基の誘起効果(電子供与性)によって配位子からプロトン解離する反応が抑制されるためと考えられる。なお、得られた錯体の組成については、元素分析、電子スペクトルならびに赤外吸収スペクトルより明らかにした。

(1) 電子スペクトル

$[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 錯体の電子スペクトルを図 1-2 に示す。また、各錯体のスペクトルに見られた吸収帯を表 1-2 にまとめて示す。

Table 1-2 Spectral bands for chromium(Ⅲ) complexes

Complex	cm ⁻¹	log ε	cm ⁻¹	log ε	cm ⁻¹	log ε	cm ⁻¹	log ε
$[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18000	(2.31)	24000	(2.16)	31000	(3.58)	43900	(4.34) ^{a)}
$[\text{Cr}(\text{Hmtsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18200	(2.30)	23500	(2.30)	31300	(3.81)	43100	(4.41) ^{a)}
$[\text{Cr}(\text{Hetsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18000	(2.43)	23300	(2.30)	31300	(3.83)	43200	(4.72) ^{a)}
$[\text{Cr}(\text{Hatse})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18200	(2.43)	23300	(2.30)	31300	(3.75)	43900	(4.45) ^{a)}
$[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18200	(2.43)	23800	(2.36)	31500	(4.03)	38500	(4.68) ^{a)}
$[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$	18400		26400					^{b)}
$[\text{Cr}(\text{ptsc})_3]$	18100	(2.63)	22500	(2.70)	33300	(4.49)	37900	(4.84) ^{c)}

a): In methanol solution, b): Suspension spectra, c): In DMSO solution.

図 1-2 および表 1-2 に見られるように、これらのクロム(Ⅲ)錯体では、 $18 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\log \epsilon = 2.4$) および $23.5 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\log \epsilon = 2.3$) 付近に d-d 遷移に基づく吸収帯が認められる。また、 $31 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 付近に認められる吸収帯は、その強度 ($\log \epsilon = 3.58 \sim 4.03$) からみて電荷移動に基づくものと推察される。なお、銅(Ⅱ)錯体の場合にも、この付近に強い吸

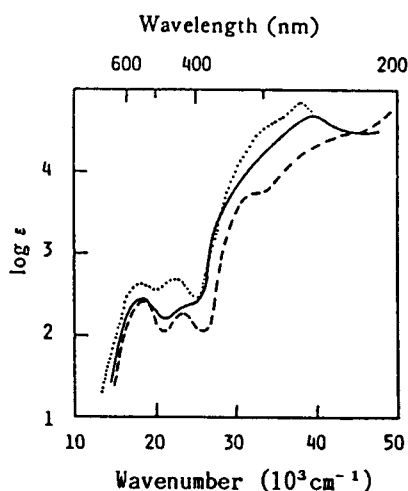


Fig. 1-2 Electronic absorption spectra Spectra (—) of $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (---) of $[\text{Cr}(\text{Hatse})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in methanol solution and spectra (.....) of $[\text{Cr}(\text{ptsc})_3]$ in DMSO solution.

収帯が認められ、M→L への電荷移動吸収帯とされている¹⁾。また、 $43 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯は、配位子に基づく吸収帯である。

さて、 $3d^3$ 錯体では、最初のスピン許容吸収帯のエネルギーが、配位子場分裂 ($10 Dq$) の大きさに相当するとされている。ここで得たクロム (III) 錯体の場合、置換基が配位子の末端に位置するためか、アルキル、アリルまたはフェニルと異なっても $10 Dq$ の値に大きな差異は認められない。

(2) 赤外吸収スペクトル

電解質および非電解質のクロム (III) 錯体の赤外吸収スペクトルに見られた主な吸収帯を表 1-3 にまとめ、また、フェニル誘導体の錯体については、図 1-3 に示す。なお、各吸収帯の帰属は、Mashima¹⁾、Campbell¹⁾、Adejumboi¹²⁾ および Mostafa¹³⁾ らの報告にしたがった。

Table 1-3 Important IR spectral bands of chromium(III) complexes (KBr disk)^{a)}

Htsc	$[\text{Cr}(\text{Htsc})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$	$[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{ptsc})_3]$	$[\text{Cr}(\text{Hmtsc})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{Hetsc})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{Hatsc})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	Assignments
3380 vs	3400 s	3450 vs	3450 s	3420 s	3350 w	3400 s	3420 s	} $\nu(\text{NH})$
3269 vs	3250 vs	3386 vs		3350 s				
3180 s	3140 vs	3336 s	3150 sh	3250 m	3110 s	3100 sh	3110 s	
3100 sh	3060 s	3070 vs	2990 s	3090 m	3030 s	2960 vs	3000 vs	
2960 s	2990 sh		2900 sh		2850 sh	2850 sh	2930 sh	
1643 vs	1621 vs	1614 sh	1615 vs	1600 vs	1630 vs	1620 sh	1625 sh	} $\delta(\text{NH}_2)$ and amide II band
1618 vs	1608 vs	1595 vs	1598 s	1590 s	1612 vs	1610 s	1615 s	
1533 s	1561 m	1528 s	1560 m	1515 vs	1518 mbr	1510 mbr	1515 mbr	} Mainly $\nu(\text{CN})$ and $\delta(\text{NH}_2)$
1508 sh	1536 m		1515 br	1500 sh				
1482 m	1443 m		1452 w	1437 vs	1446 w			} $\nu(\text{C=S}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2)$
1310 m	1418 w	1325 mbr	1398 s		1380 m	1413 m	1404 s	
	1391 m	1302 m		1320 vs		1330 m	1321 m	
1280 s	1248 m	1245 s		1250 mbr				Amide III band
1220 s	1223 m		1209 s		1221 s	1210 s	1208 s	} $\delta(\text{NH}_2)$
1160 m	1150 w	1123 m	1076 vw	1072 m	1080 w	1080 w	990 w	
1000 vs	1005 vw	954 m	918 vw	988 m	1015 m	1041 w	925 m	
800 s	693 s	660 w	696 s	692 s	738 wbr	722 wbr	688 wbr	Mainly $\nu(\text{C=S})$

a) s=Strong, m=Medium, w=Weak, sh=Shoulder, br=Broad, v=Very.

表 1-3 に示すように、配位子 Htsc には $1643, 1618 \text{ cm}^{-1}$ に二つの強い吸収帯が認められる。前者は、ヒドラジノ基の変角振動に基づくものであり、後者は、第一級アミンのアミド II 吸収帯とされている。これらの吸収帯は、錯形成により低波数側に移動するが、その移動の程度は、非電解質錯体の方が電解質錯体のそれより大きい。

配位子の 1533cm^{-1} 付近に見られる吸収帯は、C-N 伸縮振動と N-H 変角振動の組合せによるものであり、前者の寄与が比較的大きいとされている。電解質錯体の場合には、この吸収帯が配位子のそれより約 30cm^{-1} 高波数側に移動しているのが認められる。

また、電解質錯体の形成により、配位子の 1482cm^{-1} の吸収帯は約 40cm^{-1} 低波数側に移動し、一方、 1310cm^{-1} の吸収帯は約 80cm^{-1} 高波数側に移動している。この変化は、前者の吸収帯では C-S 伸縮振動の、後者の吸収帯では C-N 伸縮振動の寄与が主因であると考えられる。

配位子には、ヒドラジノ基および C=S 基に基づく強い吸収帯が、各々 1000cm^{-1} と 800cm^{-1} に認められる。電解質錯体では、 1000cm^{-1} 付近の吸収帯はほとんど消失し、 800cm^{-1} 付近の吸収帯は、 693cm^{-1} の低波数側に移動して認められる。

以上の結果は、チオセミカルバジドが硫黄原子で金属に結合することにより、C=S 結合の二重結合性が減少するが、C-N 結合の二重結合性が増加することを示しており、電解質錯体において C=S 結合の二重結合性が、キレート環中に非局在化していると考えられる。

非電解質錯体のスペクトルと電解質錯体のそれと比較して特徴を上げると次のようである。すなわち、非電解質錯体に見られる C-S 伸縮振動に基づく吸収帯は、電解質錯体の場合より約 30cm^{-1} 低波数側の 660cm^{-1} に認められ、 1000cm^{-1} 付近の吸収帯はわずかに低波数側に移動するが、残存している。また、そのほかの吸収帯は、配位子の各吸収帯とほぼ同じ位置に認められる。

これらの錯体の赤外吸収スペクトルは、さきに述べた電解質および非電解質錯体の構造を支持している。とくに、両者で C-S 伸縮振動に基づく吸収帯の位置が明かに異なっている。また、電解質錯体における C=S 結合の二重結合性が、キレート環中で非局在化しているために、電解質錯体は非電解質錯体より安定であると考えられる。

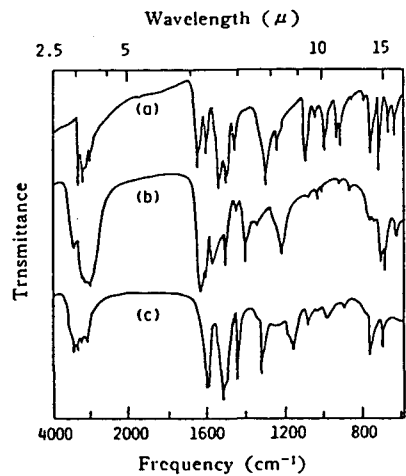


Fig. 1-3 Infrared spectra

(a) : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CS-NH-NH}_2$ (Hptsc), (b) : $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) : $[\text{Cr}(\text{ptsc})_3]$

(3) 錯体の熱分析

各錯体の熱分析で得た熱重量曲線および示差熱曲線を図1-4, 1-5, 1-6に示す。

電解質錯体の場合

電解質のコバルト(Ⅲ)錯体 $\{[Co(Htsc)_3]Cl_3\}$ には、mer-および fac-異性体が知られている。図 1-4 に見るように、mer-コバルト(Ⅲ)錯体は 60°C 付近から徐々に減量するが、fac-コバルト(Ⅲ)錯体は比較的安定であり、210°C 付近から減量するのが認められる。一方、 $[Cr(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ の場合は、80°C から 100°C の間に 10.5% の減量が認められ、

これは組成式 $[Cr(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ の結晶水 3 分子 (11.1%) にほぼ相当している。ついで、210°C 付近から錯体の分解による減量が見られる。

上記の二つの電解質の fac-, mer-コバルト(Ⅲ)錯体および電解質のクロム(Ⅲ)錯体の場合は、いずれも分解開始と同時に鋭い吸熱ピークを示す。mer-コバルト(Ⅲ)錯体の異性体では 205°C に、fac-異性体では 245°C に、またクロム(Ⅲ)錯体では 225°C に吸熱ピークが認められる。

非電解質錯体の場合

図 1-5 に示すように、非電解質のコバルト(Ⅲ)錯体 $\{[Co(tsc)_3]\}$ の二異性体ならびに非電解質のクロム(Ⅲ)錯体 $\{[Cr(tsc)_3]\}$ の示差熱曲線には、さきの電解質錯体に見られた吸熱ピークは現れない。コバルト(Ⅲ)錯体の mer-異性体では 225°C に、fac-異性体では 210°C に、またクロム(Ⅲ)錯体

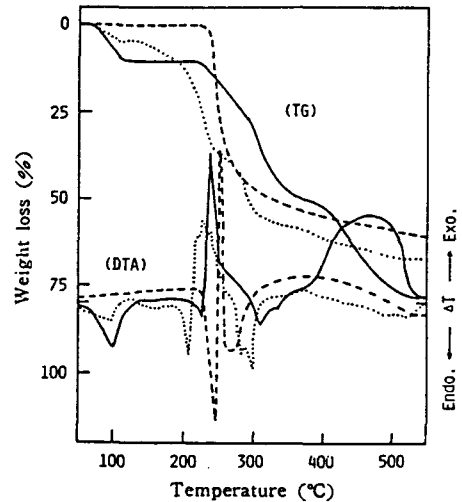


Fig. 1-4 TG-DTA curves for electrolyte complex
 — : $[Cr(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$, - - - : $fac-[Co(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$, ····· : $mer-[Co(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 4H_2O$

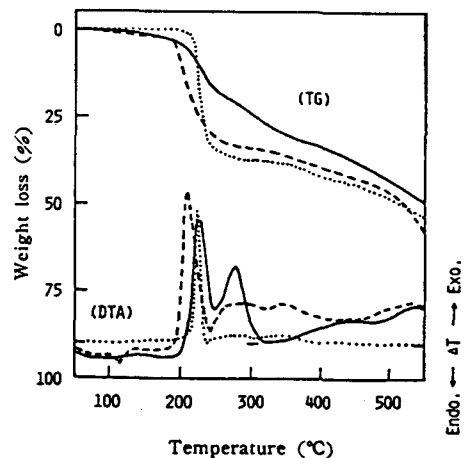


Fig. 1-5 TG-DTA curves for nonelectrolyte complex
 — : $[Cr(tsc)_3]$, - - - : $fac-[Co(tsc)_3] \cdot H_2O$, ····· : $mer-[Co(tsc)_3]$

では 227℃に鋭い発熱ピークのみが認められる。

また、図 1-6 にフェニル誘導体が配位した電解質および非電解質のクロム(Ⅲ)錯体について得られた結果を示す。この場合も、先述の結果と同様であり、電解質錯体の場合は、215℃に吸熱ピークが認められるが、非電解質錯体の場合は、吸熱ピークが現れず、204℃に発熱ピークのみが認められる。

一方、図 1-4, 1-5 の熱重量曲線に見るように、コバルト(Ⅲ)錯体の mer-異性体を除く他の錯体について、電解質錯体の分解温度は、全般に非電解質錯体の場合より高くなっている。

とくに、図 1-6 に示すようにフェニル誘導体のクロム(Ⅲ)錯体では、この現象が明瞭に認められる。

以上のように、電解質錯体の熱分析では、錯体の分解開始時に吸熱ピークが見られるが、非電解質錯体の場合は発熱ピークのみが現れ、両型錯体の構造に対応して熱分解過程が明かに異なると考えられる。また、電解質錯体は、非電解質錯体に比べて分解開始温度も高く、熱安定性に優れることが認められた。

(4) 熱分解生成物の赤外吸収スペクトル

先述の熱分解過程を検討するために、配位子である Htsc ならびに電解質および非電解質のクロム(Ⅲ)錯体の各温度における分解生成物の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図 1-7, 1-8, 1-9 に示す。

Htsc の場合(図 1-7) : Htsc の TG 曲線では、180℃付近から重量減少が認められるが、分解温度 190℃での生成物のスペクトルには、2030 cm^{-1} に新たな強い吸収帯が現れる。また、アミノ基および C-N 伸縮振動に基づく各吸収帯は、いくらか幅広くなるのが認められるのに対して、C=S に基づく 800 cm^{-1} の吸収帯は消失している。さらに分解温度の上昇にともない、各吸収帯は全般に弱くなり消

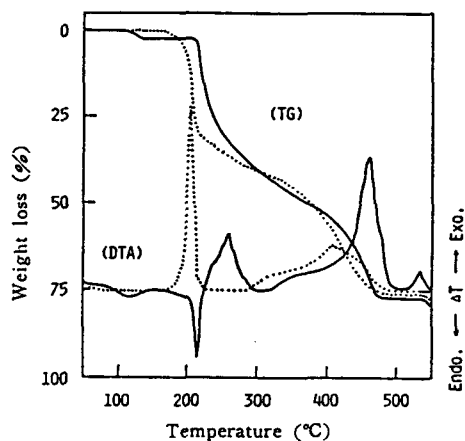


Fig. 1-6 TG-DTA curves for the chromium(Ⅲ) complex of phenyl derivatives

— : $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, : $[\text{Cr}(\text{ptsc})_3]$

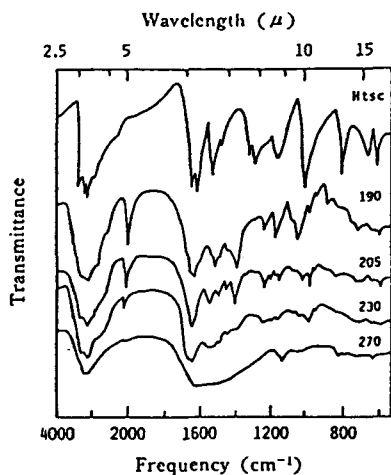


Fig. 1-7 Infrared spectra for Htsc and its thermal decomposition products

Numerals on curves represent the heating temperature(°C).

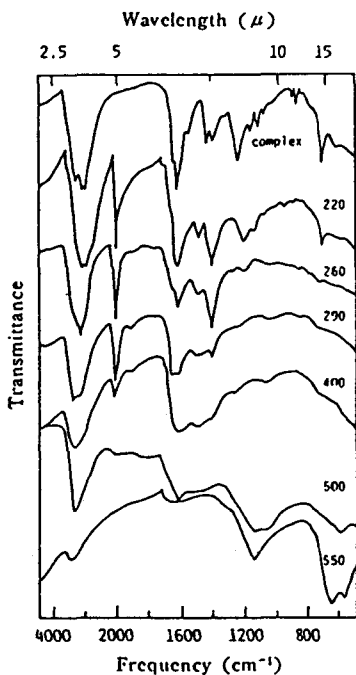


Fig. 1-8 Infrared spectra for $[Cr(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ and its thermal decomposition products

Numerals on curves represent the heating temperature(°C).

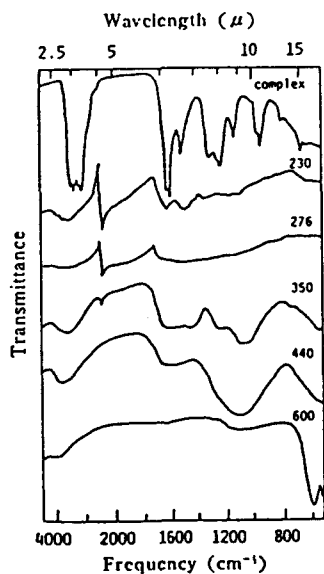


Fig. 1-9 Infrared spectra for $[Cr(tsc)_3]$ and its thermal decomposition products

Numerals on curves represent the heating temperature(°C).

失していく。

$[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の場合 (図 1-8) : 錯体の分解開始直後の 220°C で得た分解生成物のスペクトルでは、 Htsc の場合と同様に 2030cm^{-1} 付近に強い吸収帯が現れる。しかし、 Htsc の場合と異なって C-S 伸縮振動の吸収帯が 700cm^{-1} 付近に認められる。また、アミノ基および C-N 伸縮振動に基づく吸収帯は、 220°C ではほとんど変わらずに認められ、 290°C においてもこれらの吸収帯は消失していない。なお、 $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および電解質のコバルト (III) 錯体のいずれの場合にも同様の結果が得られた。

$[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$ の場合 (図 1-9) : Htsc および電解質のクロム (III) 錯体の場合と同様に、 2030cm^{-1} 付近に強い吸収帯が認められる。しかしながら、錯体の分解開始直後の 230°C における分解生成物のスペクトルにおいても、アミノ基および C-N 伸縮振動に基づく吸収帯は、非常に幅広くなり、吸収強度もかなり弱くなっている。さらに、 C=S に基づく吸収帯は、ほとんど消失している。

このように、電解質錯体の熱分解過程におけるスペクトル変化は、配位子のそれと全般的によく類似しているが、非電解質錯体の場合は、そのような類似は認められない。これらの結果から、電解質錯体の熱分解では、まず配位子が金属から吸熱をともなって解離し、その後、酸化分解反応が起こると考えられる。一方、非電解質錯体の場合は、配位子が解離することなく分解すると推察した。

これらの事実は、尿素およびチオ尿素のクロム (III) 錯体などの熱分解が、外圏陰イオンにより影響されるとした報告^{15, 16)}との関連において興味あることと考えられる。

なお、配位子、電解質錯体ならびに非電解質錯体のいずれの熱分解生成物のスペクトルにも見られる 2030cm^{-1} の強い吸収帯は、その位置からみて SCN 基に基づく吸収帯¹⁷⁾と推察される。これは、 Htsc を酸性あるいはアルカリ性の溶液中で分解するとき、 HNCS 、 NH_2NCS などが生成する¹⁸⁾ことから支持される。さらに、錯体の分解によって発生するガスについてガスクロマトグラフ分析を行なった結果、その組成は、おもに NH_3 、 CS_2 、 CO_2 であることを確かめた。この結果からも、錯体の熱分解生成物中に副生成物として HNCS 、 NH_2NCS が存在しているとみなされる。

1.4 ま と め

チオセミカルバジドおよびその誘導体を用いてクロム(Ⅲ)錯体の単離を試み、電解質錯体 $[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3$ と非電解質錯体 $[\text{Cr}(\text{L})_3]$ の両型錯体を単離した。ただし、Htsc または Hptsc を用いた場合にのみ両型錯体を得られ、他の誘導体を用いた場合は非電解質錯体を得られなかった。

得られた錯体の電子スペクトルは、各錯体とも可視部領域における吸収帯の波長位置が類似しており、配位子の置換基が中心のクロム(Ⅲ)の電子状態におよぼす影響が小さいことを示している。つぎに、電解質ならびに非電解質のクロム(Ⅲ)錯体およびコバルト(Ⅲ)錯体の熱分析結果から、電解質錯体は示差熱曲線に吸熱ピークを示し配位子が金属から解離するが、非電解質錯体の場合は、配位子が金属から解離することなく分解するため、発熱ピークのみを示すことがわかった。これらの現象は、とくにフェニル誘導体のクロム(Ⅲ)錯体の場合に顕著であることを認めた。

第1章の文献

- 1) M.J.Campbell, R.Grzeskowiak, J. Chem. Soc. (A), 1967, 396.
- 2) R.Abu-Eittak, A.Dsman, G.Arafa, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 555 (1978).
- 3) K.A.Jensen, E.Rancke-Madsen, Z. Anorg. Allg. Chem., 219, 243(1934).
- 4) R.H.Gronbaek, Acta Chem. Scand., 22, 2171(1968).
- 5) D.R.Goddard, B.D.Lodam, S.O.Ajayi, M.J.Campbell, J. Chem. Soc. (A), 1969, 506.
- 6) B.Lenarcik, M.Gabryszewski, M.Wisniewski, Polish J. Chem., 53, 2429 (1979).
- 7) M.Nardelli, I.Chieric, La Ricerca Scientifica, 2, 276(1960).
- 8) G.Gorin, J.E.Speasard, G.A.Wessler, J.P.Oliver, J. Am. Chem. Soc., 81, 3193(1959).
- 9) K.K.W.Sun, R.A.Haines, Can. J. Chem., 48, 2327(1976).
- 10) G.Contreras, R.Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1295(1970).

- 11) M.Mashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 37, 974(1964).
- 12) J.A.Adejumboi, D.R.Goddard, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 910(1970);
39, 912(1970).
- 13) M.M.Mostafa, A.El-Hamid, M.Shallady, A.A.El-Asmy, Transition Met.
Chem., 6, 303(1981).
- 14) K.Swaminathan, H.M.N.H.Irving, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1291
(1964).
- 15) H.Janicki, G.Blojny, B.Bator-Sawicka, J.Dobrowolski, J. Thermal
Anal., 9, 401(1976).
- 16) W.W.Wendlandt, C.Y.Chou, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 71(1969).
- 17) P.P.Singh, L.P.Pathak, S.A.Khan, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 475
(1976).
- 18) R.Sahasrabudhev, H.Krall, J. Indian Chem. Soc., 18, 225(1941).

第2章 チオ尿素金属錯体の熱分析

2.1 結 言

金属錯体の固体熱反応は、配位構造変換、加熱合成、配位子の熱解離、熱分解、配位子置換等と多岐にわたって研究されている。そのなかでも、 $[ML_mX_n]$ および $[ML_m]X_n$ 型の錯体で、L がピリジン¹⁻³⁾ およびイミダゾール⁴⁾ 等の複素環式化合物⁵⁾、アミン⁶⁾、ならびにアニリン⁷⁾ などの単座配位子の熱解離を対象とした報告が数多く見られる {X:ハロゲン化物イオン}。これら錯体の熱分析では、配位塩基は分解することなく錯体から解離し、錯体の熱分解生成物として金属ハロゲン化物を与えるとされている。この他に、Janickiら⁸⁾ による、トリスチオ尿素クロム(Ⅲ)塩化物錯体の熱分析の報告が見られる。この場合、熱分解過程で配位子であるチオ尿素的3分子が分解しながら3段階的に解離するにもかかわらず、熱分解生成物として塩化クロム(Ⅲ)が生成すると考えられている。

ところで、チオ尿素金属錯体は、ニッケル(Ⅱ)^{9,10)}、鉄(Ⅱ)¹¹⁾、コバルト(Ⅱ)^{11,12)}、マンガン(Ⅱ)^{11,12)}ならびに銅(Ⅰ)錯体が良く知られている。前者の4錯体は、単核錯体であり、チオ尿素は単座配位子として金属に結合している。一方、銅(Ⅰ)錯体には、 $[Cu(tu)_3]Cl$ 、 $[Cu(tu)_2Cl]$ および $Cu(tu)Cl \cdot 1/2H_2O$ (tu:チオ尿素)の3種¹³⁻¹⁵⁾が良く知られ、また、x線結晶解析からトリス¹⁶⁾ およびビス錯体¹⁷⁾は、いずれも巨大多核構造であることが明らかにされている。これらの銅(Ⅰ)錯体の場合、配位子であるチオ尿素は、硫黄原子で橋かけ配位子として結合している。配位子のこのような結合様式の相違は、溶液中での錯体の安定性あるいは反応性に反映される¹⁸⁾が、固体状態においては、ほとんど検討されていない。そこで、チオ尿素を配位子とする銅(Ⅰ)錯体ならびに種々の金属錯体を合成し、これら錯体の熱分析を行ない、各錯体の熱安定性ならびに熱分解過程の相違を比較検討した。

2.2 実 験

装置

錯体の熱分析には、理学電機示差走査熱量天秤(制御部TAS-100, 測定部TG-8110)を用いて、100ml/minの窒素ガス気流中、毎分10℃の昇温速度で行なった。

なお、試料重量は、7~10mgの範囲とした。その他の条件は、前章と同じである。

チオ尿素金属錯体の合成

銅 (I)¹⁵⁾、鉄 (II)¹⁹⁾、ニッケル (II)¹²⁾、コバルト (II)²⁰⁾ ならびにマンガン (II)²¹⁾ の各チオ尿素錯体の合成は、文献記載の方法に準じて行なった。

Walterによる方法¹⁵⁾では、 $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$ あるいは $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を単離するのに、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 水溶液に塩化カリウムを加え、加熱して合成している。この方法では、得られた錯体と塩化カリウムの分離が難しい。そこで本研究では、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 錯体が強い塩酸酸性の水溶液中で徐々に解離し $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$ 錯体を経て $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 錯体に変化することに着目し、塩化カリウムのかわりに塩酸を用いて、これら錯体を単離した。

トリス (チオ尿素) 銅 (I) 塩化物 $\{[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}\}$: チオ尿素 22.8g (0.3mol) の 70℃飽和水溶液に、9.9g (0.1mol) の塩化銅 (I) を加熱かき混ぜながら加えた。不溶解物を口過したのち、口液を室温で一昼夜放置すると、白色角錐角柱結晶が析出した。この粗結晶を水から再結晶して精製した。

クロロビス (チオ尿素) 銅 (I) $\{[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]\}$: 上で得た $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ の 1.1g (3.3 mmol) を 30ml 水溶液とし、60℃でかき混ぜながら濃塩酸 10ml を徐々に加えた。不溶解物を口過したのち、口液を一昼夜放置すると、白色微針状結晶が析出した。この結晶を口別し、エタノールで十分洗浄したのち風乾した。

クロロ (チオ尿素) 銅 (I) $\{\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}\}$: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ の 1.1g (3.3 mmol) を 30ml 水溶液とし、50℃でかき混ぜながら濃塩酸 20ml を加えると、徐々に白色綿状結晶が析出した。この結晶を口別したのち、水、エタノール、エーテルの順に洗浄し、風乾した。

ニトリト (チオ尿素) 銅 (I) $\{\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}\}$: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ の 3.3g (10mmol) を 200ml 水溶液とし、室温でかき混ぜながら固体の亜硝酸ナトリウム 0.7g (10mmol) を徐々に加えた。初めに白色のゲル状沈澱が生成するが、さらにかき混ぜると白色沈澱は溶解し、溶液は黄色に変化した。その後、徐々に淡黄色微結晶が析出した。この結晶を窒素ガス気流中で口別し、エタノールで洗浄した。収量は、1.6g。なお、結晶析出後の溶液の pH は 8.3 を示した。また、本錯体は次の方法によっても単離できる。 : $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 1.6g (5mmol) の 100ml メタノール溶液に

酢酸ナトリウム 8.2g を加え、0℃付近まで冷却しながら二酸化窒素ガスを通気すると、溶液は徐々に黄色に変化するとともに、淡黄色微結晶が析出した。

トリス(チオ尿素)銅(I)硫酸塩 $\{[\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$: チオ尿素の13.6g (0.18mol) を 500ml の冷水に溶かし、氷冷しながら、この溶液に硫酸銅(II)・五水和物 4.5g(0.018mol) の 100ml 水溶液を加えてかき混ぜた。その後、数分放置すると白色結晶が徐々に析出した。この結晶を、水、エタノール、エーテルで順に十分に洗浄したのち風乾した。収量は 5.7g。また、本錯体は、次の方法によっても単離できる。: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ の 1.6g(5mmol) とチオ尿素 2.7g(35mmol) の 0℃飽和水溶液に亜硝酸ナトリウム(10mmol)を加え、冷却を続けながら酸を徐々に滴下し、pH 4.5 付近に調整し、1日放置すると白色結晶が析出した。このとき、溶液の pH は 3.7 を示した。

ジクロロテトラキス(チオ尿素)鉄(II) $\{[\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]\}$: チオ尿素の3.2g (42mmol)を 100ml の無水エタノールに溶解し、50℃でかき混ぜながら、塩化鉄(II)の 2.3g(10mmol) を徐々に加えた。つぎに窒素雰囲気中で不溶解物を口過し、口液を窒素雰囲気中で一昼夜放置すると緑色結晶が析出した。粗結晶を無水エタノールから再結晶して精製した。

ジクロロトリス(チオ尿素)コバルト(II) $\{[\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2]\}$: チオ尿素の 4.6g(60mmol)および塩化コバルト(II)・六水和物の 4.8g(20mmol) を無水エタノール100mlに溶解し、70℃でかき混ぜながら全量が約 25mlとなるまで濃縮した。つぎに、氷冷しながら、クロロホルムを加え青色沈澱を得た。この沈澱を、無水エタノールに溶解し、クロロホルムを加え再沈澱させ精製した。

ジクロロテトラキス(チオ尿素)ニッケル(II) $\{[\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]\}$: チオ尿素の 7.6g(100mmol)および塩化ニッケル(II)・六水和物の 6.0g(25mmol) をエタノール 500ml に溶解し、室温で2日間放置すると黄緑色結晶が析出した。この結晶を、エタノールから再結晶して精製した。

ジクロロテトラキス(チオ尿素)マンガン(II) $\{[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]\}$: チオ尿素の 3.2g(42mmol)を 100ml の無水エタノールに溶解し、70℃でかき混ぜながら塩化マンガン(II)・四水和物の 2.0g(10mmol) を加え、一昼夜放置した。生成した白色結晶を、無水エタノールから再結晶して精製した。

これら合成した錯体の分析結果を表 2-1 に示す。

Table 2-1 Elemental analysis of thiourea complexes

complex	Metal (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
[Cu(tu) ₃]Cl	19.42 (19.41)	10.77 (11.01)	3.62 (3.70)	25.79 (25.78)	29.30 (29.38)	10.91 (10.83)
[Cu(tu) ₂]Cl	25.20 (25.29)	9.34 (9.56)	3.10 (3.21)	22.30 (22.30)	25.39 (25.52)	14.53 (14.11)
Cu(tu)Cl·1/2H ₂ O	34.56 (34.51)	6.49 (6.52)	2.62 (2.73)	15.30 (15.23)	17.32 (17.41)	19.36 (19.25)
Cu(tu)ONO	34.23 (34.23)	6.73 (6.47)	2.08 (2.17)	22.55 (22.63)	17.09 (17.27)	
[Cu(tu) ₃] ₂ SO ₄ ·H ₂ O	18.70 (18.21)	10.36 (10.32)	3.53 (3.41)	24.28 (24.07)	32.38 (32.15)	
[Ni(tu) ₄]Cl ₂	13.61 (13.52)	10.91 (11.07)	3.60 (3.72)	25.94 (25.82)	30.03 (29.54)	16.18 (16.34)
[Mn(tu) ₄]Cl ₂	12.70 (12.77)	11.12 (11.16)	3.71 (3.75)	26.22 (26.40)	29.71 (29.80)	16.35 (16.48)
[Fe(tu) ₄]Cl ₂	12.90 (12.95)	10.95 (11.14)	3.64 (3.75)	27.17 (25.99)	29.52 (29.74)	16.43 (16.45)
[Co(tu) ₃]Cl ₂	16.44 (16.45)	9.92 (10.06)	3.28 (3.38)	23.88 (23.46)	26.91 (26.85)	19.66 (19.80)

The calculated values are given in parentheses.

2.3 結果 と 考察

2.3.1 錯体の熱分析

チオ尿素ならびに各錯体の熱分析で得た結果を以下に示す。

チオ尿素単独の場合

図 2-1 に示すように、182℃付近に鋭い吸熱ピークが見られる。この吸熱ピークは、チオ尿素の融解によると思われる。ついで、187℃付近から分解による重量減少が始まり、280℃付近まで、約 80% の減量が見られ、チオ尿素のほとんどが消失する。

この重量変化に対応して、複雑

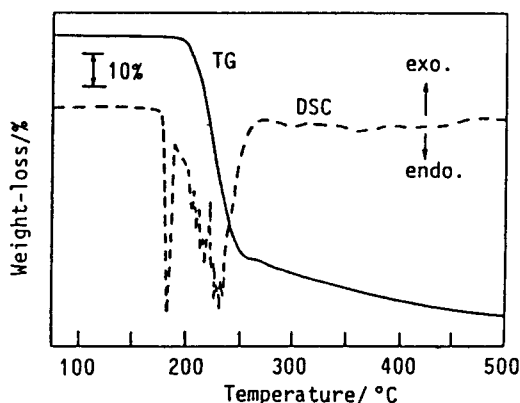


Fig. 2-1 TG(—) and DSC(---) curves of thiourea

で幅広い吸熱ピークが現れている。

チオ尿素銅 (I) 錯体の場合

チオ尿素銅 (I) 錯体の熱分析結果を図 2-2 にまとめて示す。

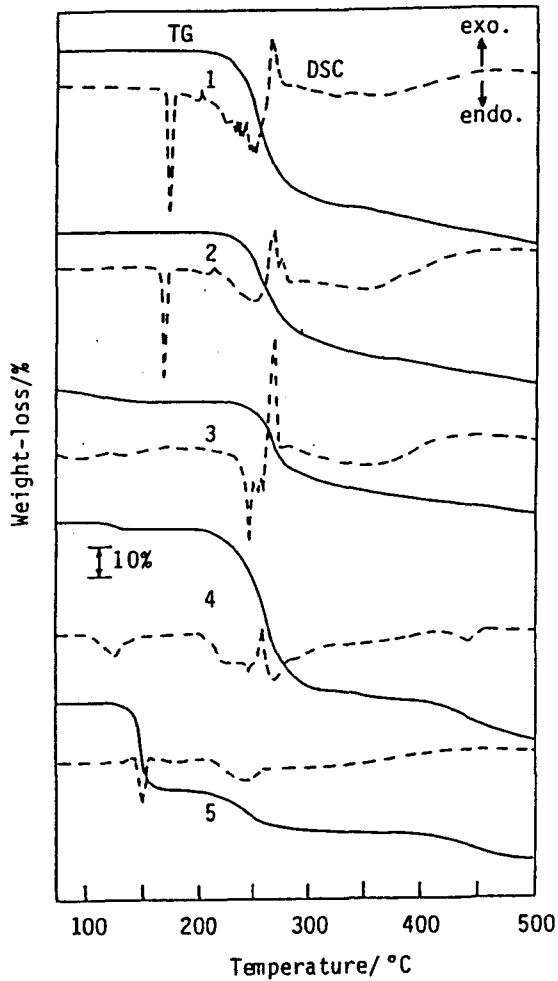


Fig. 2-2 TG(—) and DSC(---) curves of copper(I) complexes
1: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$, 2: $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$, 3: $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
4: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4$, 5: $\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}$.

$[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 錯体の熱分析では、曲線 1 に見るように、チオ尿素の場合と同様に 174°C 付近に重量変化を伴わない鋭い吸熱ピークが認められる。この吸熱は、固体錯体が融解するために現れたものと考えられる。ついで、202°C 付近から錯体の分解による重量減少が認められる。202~312°C での重量減は 47.5% であり、チオ尿素の約 2 分子が解離するとして計算値 (46.5%) とほぼ一致する。しかしなが

ら、その重量変化の過程で、272℃付近に発熱ピークが現れ、チオ尿素の解離反応と同時に他の反応が起ると考えられる。 $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$ 錯体の場合も、170℃付近に吸熱ピーク、271℃付近に発熱ピークが見られる。また、 $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 錯体においても、249℃付近に吸熱ピーク、272℃付近に発熱ピークが見られる。このように、これら三つの銅(I)錯体の熱分析では、錯体の融解および分解開始時に吸熱ピークが現れ、ついで、配位子であるチオ尿素の解離によると思われる重量減少が見られるが、その際に発熱ピークが現れている。上述のチオ尿素単独の場合には、発熱ピークが認められないことから、これら銅(I)錯体の熱分解過程では、チオ尿素の熱解離ならびに熱分解が考えられる。さらに、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 、 $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$ 、 $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 錯体で見られる発熱ピークは、表 2-2 に示すよ

Table 2-2 Thermal analytical data of tiourea metal complexes

complex	M.p. ℃	Main decomposition		
		T ^{a)} ℃	weight-loss %	T ^{b)} ℃
$[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$	175(-)	202-312	47.5	272(+)
$[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$	170(-)	214-348	40.4	271(+)
$\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	249(-)	75-160	4.4(4.9)	
		232-343	29.6	272(+)
$\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}$	151(-)	179-155	27.2(24.8)	
		207-268	12.6	
$[\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	127(-)	116-137	2.2(2.6)	
		202-327	52.1	259(+)
$[\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$	228(-)	225-353	61.0(70.1)	
$[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$	196(-)	206-345	63.8(70.8)	
$[\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$	184(-)	216-365	65.3(70.6)	
$[\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2]$	121(-)	223-357	63.0(63.8)	
tu	182(-)	187-286	78.3	

a) The temperature range of main decomposition

b) (+): DSC exothermic peak maxima temperature

M.p.: Melting point

The calculated values are given in parentheses.

うに、ほとんど同じ温度(272℃付近)に現れることから、これら錯体に共通して存在する架橋配位子としての1分子のチオ尿素が発熱をともなって分解すると考えられる。

なお、 $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 錯体の第1段での減量は、各々の結晶水に相当する。また、 $\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}$ 錯体の場合、129~150℃付近に見られる急激な27.2%の減量は、組成中のニトリトイオン(24.8%)にほぼ相当している。

チオ尿素金属（2価）錯体の場合

2価金属のチオ尿素錯体の熱分析結果を図 2-3 および表 2-2 に示す。

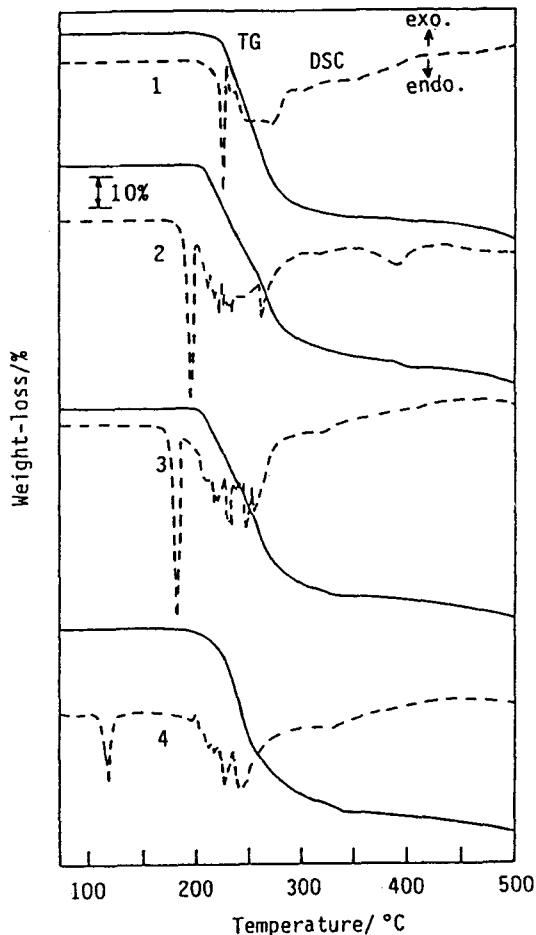


Fig. 2-3 TG(—) and DSC(---) curves of metal complexes

1: $[\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$, 2: $[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$, 3: $[\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$,
4: $[\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2]$.

$[\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ 錯体の場合、錯体の分解開始時の 228℃付近に、鋭い吸熱ピークが認められる。また、同様に $[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ では 196℃、 $[\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ では 184℃、 $[\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2]$ では 121℃付近に吸熱ピークが現れる。ついで、チオ尿素の解離によると思われる重量変化が現れるが、いずれの場合も幅広い吸熱ピークが認められる。このように、これら2価金属の錯体の場合、DSC曲線はチオ尿素単独の場合と類似しており、上述の銅（I）錯体の場合に見られたような発熱ピークが認められない。これらの結果から、これら2価金属の錯体の熱分解は、おもにチオ

尿素の熱解離によって進行すると考えられる。

錯体の熱安定性

分解開始温度により各錯体の熱安定性を比較した。

銅 (I) 錯体の場合、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl} \sim [\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4 : 202^\circ\text{C} < [\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}] : 214^\circ\text{C} < \text{Cu}(\text{tu})\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} : 232^\circ\text{C}$ の関係が見られる。このように、架橋するチオ尿素のみを持つ $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 錯体が最も熱安定性に優れており、先の熱分析から単座配位子として結合するチオ尿素がまず解離するとした考えと一致する。なお、 $\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}$ 錯体の場合は、第1段の分解で酸化力の強いニトリトイオンが脱離するために他の銅 (I) 錯体に比べて低い温度となっている。

一方、2価金属の錯体の熱分解開始温度は、 $[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2] : 206^\circ\text{C} < [\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2] : 216^\circ\text{C} < [\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2] : 223^\circ\text{C} < [\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2] : 225^\circ\text{C}$ の順に高くなっており、錯体の熱安定性もその順に増大し、Irving-William 系列²²⁾ に一致することが認められた。

2.3.2 熱分解過程の赤外吸収スペクトル変化

先述の熱分解過程を検討するために、チオ尿素および各錯体の各分解温度における分解生成物の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図 2-4、2-5、2-6 に示す。なお、吸収帯の帰属については、Swaminathan¹²⁾ および Wattら²³⁾ の報告にしたがった。

チオ尿素単独の場合

チオ尿素の熱分析では、 182°C に吸熱ピークが現れ、 209°C 付近から重量変化が観察された。図 2-4 に示すように、 170°C で得た生成物のスペクトルでは、分解前にもかかわらず、 SCN に基づく²⁴⁾と思われる強い吸収帯が 2060cm^{-1} 付近に現れる。また、 734cm^{-1} 付近の $\text{S}=\text{C}$ に基づく吸収帯、および 3000cm^{-1} 付近のアミノ基に基づく各吸収帯が幅広くなっている。分解温度を 235°C とした場合は、それまでのスペクトルの 1620cm^{-1} 付近に見られたアミノ基に基づく吸収帯が、約 40cm^{-1} 高波数側の 1660cm^{-1} に移動して認められる。さらに、 247°C とした場合も、 3200 、 1660 、 1540 および 1400cm^{-1} 付近の吸収帯が強く現れている。これらの吸収帯は、グアニジン塩酸塩および硝酸塩のスペクトル²⁵⁾ に特徴的な吸収帯と全く

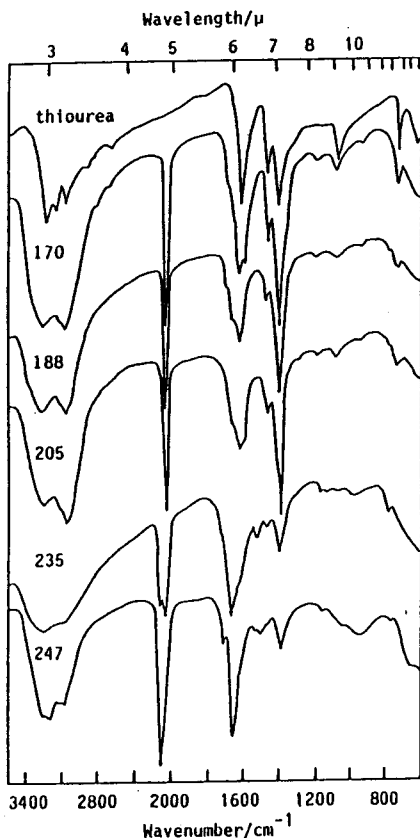


Fig. 2-4 Infrared spectra for thiourea and its thermal decomposition products
Numerals on curves represent the heating temperature(°C).

同じと見なされる。なお、この温度 247°Cにおいても、SCNの基に基づく吸収帯が強く現れている。

これらの結果から、チオ尿素単独の場合の熱分析では、チオ尿素は、チオシアン酸アンモニウム(NH₄NCS)²⁶⁾ およびグアニジン (HN=C(NH₂)₂)²⁷⁾ を経て徐々に分解すると考えられる。

[Cu(tu)₃]Cl 錯体の場合

錯体の熱分析では、175°Cに吸熱ピークが現れたが、その直後の 178°Cで得た生成物のスペクトルには、2124、2068cm⁻¹に SCN基に基づく吸収帯が認められる。これらの吸収帯は、256°Cの生成物にも見られる。後者の 2068cm⁻¹付近の吸収帯は、錯体から解離したチオ尿素の分解によって生成したSCN基に基づくものであり、前者の吸収帯は、銅(I)に SCN⁻が結合するために、より高波数の2124cm⁻¹に吸収帯が現れたものと考えられる²⁴⁾。

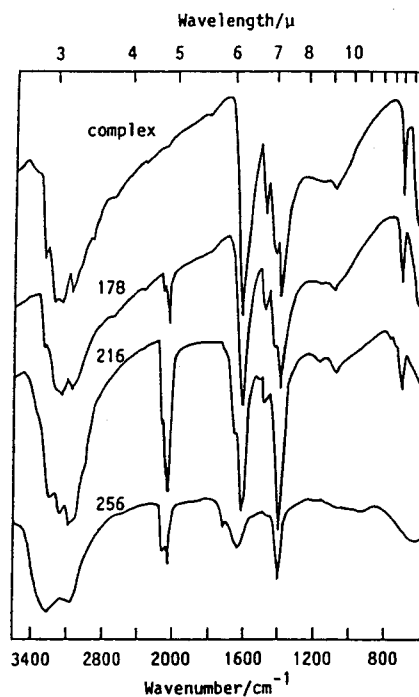


Fig. 2-5 Infrared spectra for [Cu(tu)₃]Cl and its thermal decomposition products
Numerals on curves represent the heating temperature(°C).

[Ni(tu)₄Cl₂]錯体の場合

錯体の熱分析では、228℃に吸熱ピークが見られた。その直後の温度(230℃)で得た生成物のスペクトルでは、SCNの変角振動に基づく吸収帯が2074cm⁻¹付近に現れているが、銅(I)錯体の熱分解生成物に見られた2120cm⁻¹付近の吸収帯は認められない。その後、分解温度の上昇にともなってSCN基に基づく吸収帯は急激に小さくなるが、3200、1660および1400cm⁻¹付近の吸収帯には、ほとんど変化が見られない。

このように、銅(I)錯体の熱分解過程では、チオ尿素の分解によって生じたSCN⁻が銅(I)と結合したと考えられる吸収帯が認められるが、ニッケル(II)錯体の場合は、チオ尿素の分解生成物(グアニジン)と塩化ニッケル(II)の混合物と考えられる。

さらに、銅(I)錯体の熱分解生成物の粉末X線回折を行なった。その結果を表2-3に示す。

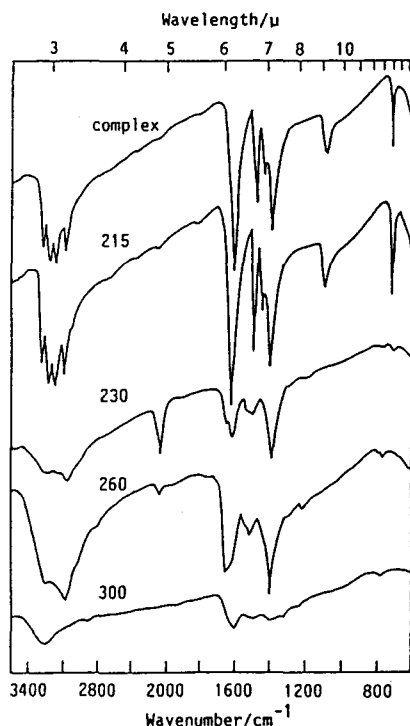


Fig. 2-6 Infrared spectra for [Ni(tu)₄Cl₂] and its thermal decomposition products
Numerals on curves represent the heating temperature(°C).

Table 2-3 Powder X-ray diffractational data for decomposition products of thiourea copper(I) complexes

[Cu(tu) ₃]Cl 256°C ^{a)}		[Cu(tu) ₂ Cl] 300°C		[Cu(tu) ₂ Cl] 350°C		Cu(tu)Cl·1/2H ₂ O 300°C		Cu ₂ S ^{c)}		Cu _{1.96} S ^{d)}	
d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁
3.29	15	3.28	31	3.28	28	3.28	25			3.30	30
2.83	100	2.83	100	2.84	36	2.85	45			2.85	60
2.16	28							2.43	60		
2.01	30	2.01	68	2.01	100	2.01	100	2.00	100	2.02	100
1.89	25							1.90	100		
		1.72	21	1.72	24	1.73	22	1.73	30	1.72	60

- a): The decomposition temperature. b): An interplaner spacing .
 c): JCPDS powder diffraction file, No. 12-176.
 d): JCPDS powder diffraction file, No. 12-174.

表 2-3 に見られるように、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ の 300°C で得た熱分解生成物の回折パターンは、 $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$ の 350°C 、および $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の 300°C で得た生成物のそれと同じとみなされる。さらに、これらは、 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ の回折パターンに一致することが認められた。また、 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ならびに $\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}$ 錯体の場合も、同様に $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ であるとの結果が得られている。

なお、2価金属の錯体の場合、熱分解生成物の X線回折では明瞭な結果が得られなかったが、化学分析から塩化物イオンの存在が確認できることから、その熱分解生成物は、 $[\text{Cr}(\text{tu})_3]\text{Cl}_3$ 錯体の場合⁸⁾と同様に各々の塩化物と考えられる。

2.4 まとめ

この第2章では、チオ尿素が単座配位子あるいは架橋配位子として結合する錯体の熱分解過程ならびに熱安定性の相違を検討した。

チオ尿素単独の熱分析では、チオシアン酸アンモニウムおよびグアニジンを経て分解するが、これらは吸熱反応であることがわかった。

銅(I)錯体の熱分解過程では、チオ尿素単独あるいは2価金属錯体の場合には見られない発熱ピークが観察された。この発熱ピークは、硫化銅(I)の生成に対応するものであり、架橋して結合するチオ尿素が錯体から解離することなく分解する結果と推察した。

2価金属の錯体の場合、単座配位子として結合するチオ尿素のほとんどが解離し、金属塩化物が生成すると推察した。また、これら錯体の熱分解開始温度は、 $[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2] < [\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2] < [\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2] < [\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ の順に高くなり、その順が Irving-William 系列に一致することを認めた。

2章の文献

- 1) J.R.Allan, G.M.Baillie, J. Therm. Anal., 14, 291(1978).
- 2) A.K.Majumdar, A.K.Mukherjee, Arun K.Mukherjee, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2177(1964).
- 3) J.R.Allan, P.M.Veitch, J. Therm. Anal., 27, 3(1983).
- 4) J.C.Van Dam, G.Hakvoort, J.Reedijk, J. Therm. Anal., 20, 3(1981).

- 5) E.S.Raoer, *J. Therm. Anal.*, 25, 463(1982).
- 6) J.Zsako, Cs.Varhelyi, *J. Therm. Anal.*, 7, 33(1975).
- 7) W.W.Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 545(1963).
- 8) H.Janicki, G.Blotny, B.Bator-Sawicka, J.Dobrowolski, *J. Therm. Anal.*, 9, 401(1976).
- 9) A.L.Castro, M.R.Truter, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1309.
- 10) D.M.Adams, R.R.Smardzewski, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, 10.
- 11) S.J.Ashcroft, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, 1020.
- 12) K.Swaminathan, H.M.N.H.Irving, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26,1291(1964).
- 13) G.Walter, *Berichte*, 64, 1087(1931).
- 14) G.Walter, E.Storfer, *Monatsh. Chem.*, 65, 21(1934).
- 15) E.Storfer, *Monatsh. Chem.*, 70, 236(1937).
- 16) C.B.Knobler, Y.Okaya, R.Pepinski, *Z. Kristallogr.*, 111, 385(1959).
- 17) W.A.Spofford, E.L.Amma, *Acta Crstallogr.*, Sec. B, 26, 1474(1970).
- 18) 渋谷康彦, 坪井幹生, 松本忠也, 新良宏一郎, *日化*, 1981, 1861.
- 19) T.Birchall, M.F.Morris, *Can. J. Chem. Soc.*, 50, 211(1972).
- 20) D.D.Hall, W.D.Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.*, 8, 1809(1969).
- 21) A.Ressenheim, V.J.Mayer, *Z. Anorg. Chem.*, 49, 29(1906).
- 22) 柴田雄次, 木村健次郎, “無機化学全書(下)”, 丸善, 1981, 第6章.
- 23) G.W.Watt, J.S.Thompson, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1319(1971).
- 24) 山田祥一郎, “配位化合物の構造”, *化学同人*, 1980, p.181~183.
- 25) 日本赤外データ委員会編, “IRDCカード”, 南江堂, 1972, No. 158, No. 2624.
- 26) R.Sahasrabudhey, H.Krall, *J. Indian Chem. Soc.*, 18, 225(1941).
- 27) 化学大辞典, 共立出版, 1969, No.5, p.810.

第3章 ジメチルグリオキシムの コバルト(III)錯体の熱分析

3.1 緒言

遷移金属錯体の固相での熱安定性に関して、数多くの報告が見られるが、それらの固体熱反応は、錯体の構造および組成の相違によって配位子の熱解離^{1~3)}か配位子置換^{4,5)}あるいは熱分解^{6,7)}のいずれかに属する。

第1章で述べたように、電解質錯体 $[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱分析では、配位子 (HL: チオセミカルバジド) が金属から解離し、その際に吸熱ピークが現れるが、非電解質錯体 $[\text{Cr}(\text{L})_3]$ の場合は、配位子が解離することなく発熱的に分解することを認めた⁸⁾。また、Pfeifferら⁹⁾は、固相において $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ に少量の塩化アンモニウムを添加し、加熱することによって $\text{cis}-[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ を合成している。この場合、1分子のエチレンジアミン(en)を解離させるのに外圏の塩化物イオン以上に塩化物イオンが必要なため、塩化アンモニウムが添加されたのであろう。これらのことは、電解質錯体と非電解質錯体の熱反応過程の相違に関連し、外圏陰イオンが錯体の固体熱反応に大きく影響する結果と考えられる。

本章では、錯体の熱反応におよぼす外圏陰イオンの影響を明らかにするために、ジメチルグリオキシム (H_2dmg と略す) とコバルト(III)との電解質ならびに非電解質錯体 $\{[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}, [\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]\}$ の熱分析を行ない、外圏陰イオン(X)ならびに軸配位子(A)の種類による錯体の熱安定性の相違を検討した。さらに、錯体にハロゲン化アンモニウム(NH_4X)を共存させた場合の熱反応についても検討した。

3.2 実験

(1) 錯体の合成および元素分析

実験に用いたコバルト(III)錯体のうちで電解質の $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体は、中塚¹⁰⁾ならびに松本ら¹¹⁾の報告にしたがって合成した。このほか、非電解質の $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{B}]$ 錯体¹²⁾およびこれに類似する鉄(II)¹³⁾、ニッケル(II)¹⁴⁾、銅(II)錯体¹⁵⁾は、それぞれの方法にしたがい合成した。

なお、軸配位子(A)としてアニリンおよびその誘導体を用いた。また、外圏陰イオン(X)として、ハロゲン化物イオン、チオシアン酸イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンならびに過塩素酸イオンを用いた。

合成した錯体の組成ならび元素分析結果を表 3-1 にまとめて示す。

Table 3-1 Elemental analysis of cobalt(III) complexes and other metal complexes

Electrolyte complex	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)	M(%)
[Co(Hdmg) ₂ (an) ₂]Cl·1/2H ₂ O ^{a)}	47.08(46.21)	5.60(5.08)	16.45(16.77)	6.45(6.82)	11.18(11.33)
[Co(Hdmg) ₂ (p-Cl-an) ₂]Cl ^{b)}	41.56(41.43)	4.73(4.53)	14.38(14.50)	6.38(6.11)	10.34(10.16)
[Co(Hdmg) ₂ (p-CH ₃ -an) ₂]Cl ^{c)}	48.00(49.02)	6.31(6.00)	15.20(15.60)	6.68(6.58)	10.95(10.93)
[Co(Hdmg) ₂ (p-C ₂ H ₅ -an) ₂]Cl ^{d)}	51.08(50.80)	6.72(6.41)	14.90(14.83)	6.14(6.25)	10.19(10.39)
[Co(Hdmg) ₂ (p-NH ₂ -an) ₂]Cl ^{e)}	43.81(44.40)	5.40(5.60)	20.05(20.70)	7.00(6.55)	11.01(10.90)
[Co(Hdmg) ₂ (m-CH ₃ -an) ₂]Cl ^{f)}	49.30(49.02)	6.09(6.00)	15.70(15.60)	6.87(6.58)	10.47(10.93)
[Co(Hdmg) ₂ (m-CH ₃ O-an) ₂]Cl ^{g)}	46.45(46.28)	5.75(5.66)	14.72(14.72)	6.19(6.21)	9.85(10.32)
[Co(Hdmg) ₂ (o-CH ₃ O-an) ₂]Cl ^{h)}	46.45(46.28)	5.75(5.66)	14.73(14.72)	6.18(6.21)	10.00(10.32)
<u>Nonelectrolyte complex</u>					
[CoCl(Hdmg) ₂ (an)]·H ₂ O	39.34(40.24)	5.60(5.08)	15.92(16.77)	8.29(8.14)	13.28(13.52)
[CoCl(Hdmg) ₂ (p-CH ₃ -an)]	41.80(41.72)	5.72(5.38)	15.74(16.22)	8.62(8.21)	13.74(13.65)
[CoCl(Hdmg) ₂ (p-C ₂ H ₅ -an)]	43.10(43.10)	5.87(5.66)	15.17(15.17)	8.34(7.95)	13.50(13.22)
[CoCl(Hdmg) ₂ (p-Cl-an)]	38.02(37.18)	4.92(4.46)	15.63(15.49)	8.81(7.84)	12.75(13.03)
[CoCl(Hdmg) ₂ (p-Br-an)] ⁱ⁾	34.01(33.86)	3.97(4.40)	13.17(14.10)	7.63(7.31)	11.83(11.87)
<u>Other nonelectrolyte complex</u>					
H[CoCl ₂ (Hdmg) ₂]	26.61(26.61)	4.40(4.20)	14.88(15.52)	20.19(29.64)	16.03(16.32)
[Co(Hdmg) ₃]2.5·H ₂ O ¹⁶⁾	31.80(32.08)	5.68(5.83)	18.55(15.70)		
[Fe(Hdmg) ₂ (py) ₂] ^{j)}	46.32(46.77)	5.43(5.67)	18.55(18.18)		
[Cu(Hdmg) ₂]	33.01(32.71)	4.46(4.80)	18.96(19.07)		
[Ni(Hdmg) ₂]	33.05(33.26)	4.76(4.88)	19.30(19.39)		

The calculated values are indicated in parentheses.

a) an: Aniline, b) p-Cl-an: p-Chloroaniline, c) p-CH₃-an: p-Toluidine,

d) p-C₂H₅-an: p-Ethylaniline, e) p-NH₂-an: p-Phenylenediamine, f) m-CH₃-an: m-Toluidine,

g) m-CH₃O-an: m-Anisidine, h) o-CH₃O-an: o-Anisidine, i) p-Br-an: p-Bromoaniline.

j) py: Pyridine.

(2) 熱分析

熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA) ならびに示差走査熱量測定 (DSC) は、 α - Al_2O_3 を基準物質に用い、昇温速度 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)、窒素ガス気流中 ($100\text{ml}/\text{min}$) で行なった。また、温度ならびに熱量の校正には、In (純度 99.999%)、Pb (純度 99.999%)、Sn (純度 99.99%) および市販の特級の KNO_3 、 AgNO_3 を用いた。

錯体にアンモニウム塩を共存させた場合の熱分析では、錯体に対して約 4 倍量のアンモニウム塩を加え、メノウ乳鉢でよく粉砕、混合し試料とした。

錯体の熱分解過程で生じる発生ガスの分析は、Chemical Data System 社製のパイロプローブ 100 型を付した柳本 G-80 ガスクロマトグラフおよび Sadtler 社製 Chromatographic Infrared Analyzer を用いた。

錯体およびその熱分解生成物の電子スペクトルの測定には、日立自記分光光度計 340 型を用いて、4% 塩酸-メタノール溶液で測定した。また、赤外吸収スペクトルの測定には島津 IR-430 型を用い、KBr 法によった。

非電解質錯体に塩化アンモニウムあるいは臭化アンモニウムを共存させた場合の等温での熱分解は、図 3-1 に示す自製の反応炉 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度制御) を用いて、窒素ガス気流中 ($110\text{ml}/\text{min}$) で行なった。また、アニリン誘導体の生成量は、錯体の熱反応で生じるガスをホウ酸-水酸化ナトリウム緩衝溶液¹⁷⁾ ($\text{pH}=8.0$) に吸収させ、一定時間間隔で溶液の吸光度を測定することによって求めた。なお、この場合の試料は、塩化アンモニウムあるいは臭化アンモニウムをアンモニウム塩対錯体のモル比が約 10 の割合で錯体に添加したものである。

3.3 結果と考察

3.3.1 電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ の熱分析

$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ 錯体の熱分析で得られた代表的な結果を、図 3-2 および 図 3-3 に示す。図 3-2 の曲線 (a) に示すように、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ 錯体の熱分析では、 194°C に吸熱ピークが、ついで 277°C に発熱ピークが認められる。その各々に見られる約 20% の重量減は、組成中の p-トルイジン 1 分子 (19.9%) に相当する。これらは、(1) 式の経過をたどり、p-トルイジンが 1 分子ずつ 2 段階に錯体から解離する結果と考えられる。なお、錯体の第 1 段の熱分解で生ずるガスは、GC 分析により主にアニリン誘導体であることを確めた。

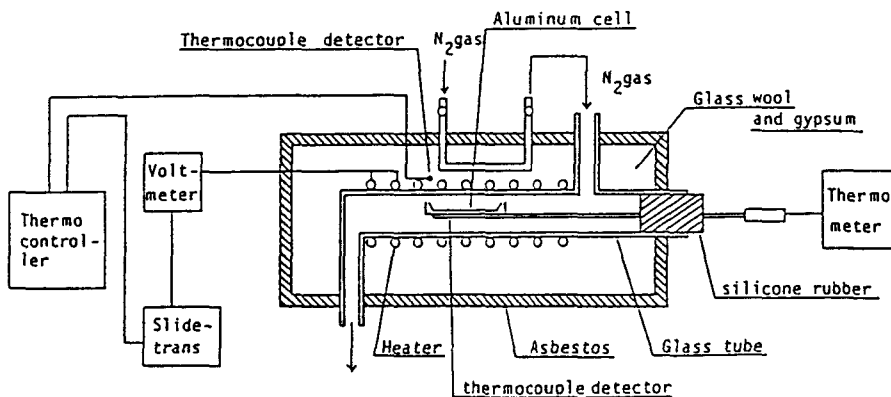


Fig. 3-1 Reaction furnace

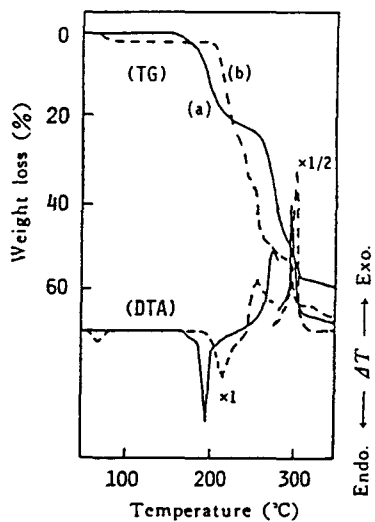
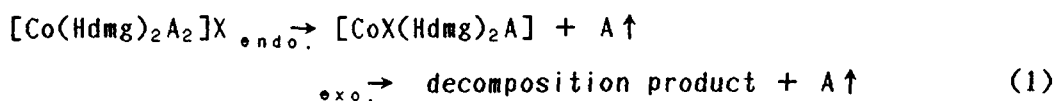


Fig. 3-2 TG-DTA curves for the cobalt(III) complexes

- (a): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$
 (b): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{an})_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$



また、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{An})_2]\text{Cl}$ 錯体の場合（曲線b）は、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ 錯体の場合とほぼ同様の傾向を示すが、DTA 曲線に現れる各ピーク温度がわずかに異なっている（表3-2）。

一方、図3-3に示すように、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-Cl-an})_2]\text{Cl}$ および $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{m-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ 錯体の場合、各々 230℃前後で急激な約 40%の減量が見られる。この減量は、組成中の2分子のアニリン誘導体に相当する。この場合、吸熱ピークにつづいてすぐに発熱ピークが認められ、見かけ上1段階で重量減を起こすかのように見える。

これら電解質の $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ 錯体の熱分析で得られた結果を、表3-2にまとめた。なお、表中の各温度は、DTA曲線に見られるピーク位置の温度を示し（-）は吸熱を、また（+）は発熱を示す。

表 3-2 に見るように、錯体の第1段の吸熱ピークを示す温度は、各錯体のアニリン誘導体の種類によって 112~245℃と大きく異なっている。また、No. 5~8の錯体の場合、No. 1~4の錯体に比べて、第1段の吸熱ピークと第2段の発熱ピークとの温度差が小さく、そのため1段階で大きく減量するように見える。なお、第3段での分解は、各錯体においてほとんど同じ温度で起こる。これは、配位ジメチルグリオキシムの分解によると思われる。

(1) 熱分解生成物の電子および赤外吸収スペクトル

$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体は、その熱分解過程で $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ を経て分解すると Zsakoら^{18, 19)}も熱重量測定から報告している。この結果を確かめるために、熱分解で得た生成物と別に合成した $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ 錯体との電子スペクトルならびに赤外吸収スペクトルを比較検討した。

図 3-4 に、それらの電子スペクトルを示す。図中の曲線 c は、195℃で得た熱分解生成物のスペクトルを示すが、別に合成した $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ 錯体のそれ（曲線 b）とほぼ一致している。また、 $28.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる電荷移動吸収帯¹¹⁾の強度比から $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ 錯体の熱分解によって得られる $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ の収率を求めたところ、約 90%であった。

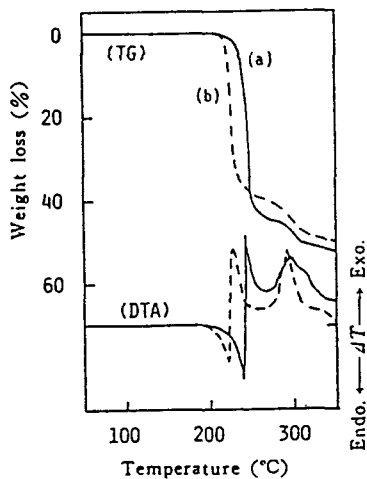


Fig. 3-3 TG-DTA curves for the cobalt(III) complexes

(a): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-Cl-an})_2]\text{Cl}$

(b): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{m-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$

Table 3-2 DTA data for electrolyte complexes $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$

No.	Complex	Main decomposition stage			A pKa
		I (°C) ^{a)}	II (°C)	III (°C)	
1	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{an})_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	217 (-) ^{b)}	250 (+)	300 (+)	4.63
2	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$	194 (-)	277 (+)	298 (+)	5.10
3	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-C}_2\text{H}_5\text{-an})_2]\text{Cl}$	233 (-)	265 (+)	289 (+)	
4	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-NH}_2\text{-an})_2]\text{Cl}$	112 (-)	260 (+)	293 (+)	6.2
5	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-Cl-an})_2]\text{Cl}$	245 (-)	247 (+)	297 (+)	4.15
6	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{m-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$	225 (-)	233 (+)	294 (+)	4.7
7	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{m-CH}_3\text{O-an})_2]\text{Cl}$	237 (-)	245 (+)	295 (+)	4.2
8	$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{o-CH}_3\text{O-an})_2]\text{Cl}$	227 (-)	235 (+)	297 (+)	4.52

a) DTA-peak maximum temperature.

b) Minus and plus in parentheses show endothermic and exothermic change, respectively.

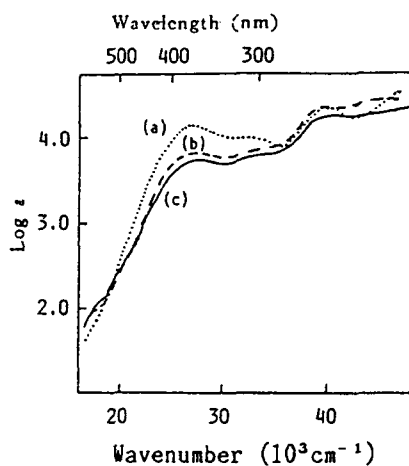


Fig. 3-4 Electronic absorption spectra of the cobalt(III) complexes and thermal decomposition product

- (a): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ (b): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$,
 (c): Thermal decomposition product of $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ at 195°C, in 50% ethanol solution.

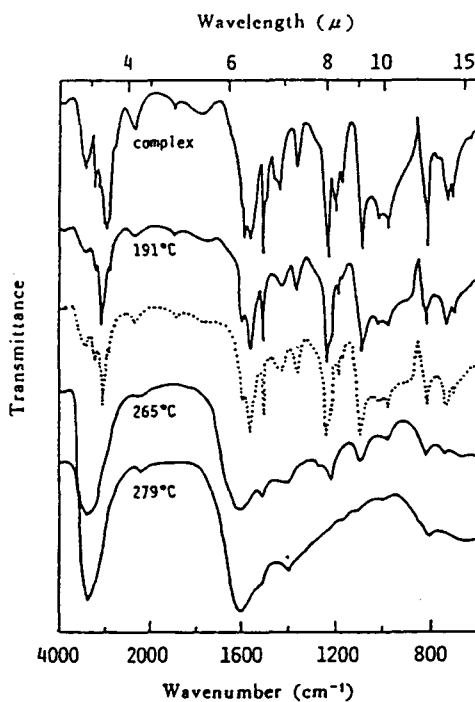


Fig. 3-5 Infrared spectra of $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ and its thermal decomposition products
 (-----): Spectrum of $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$
 Numericals under curves represent the heating temperature (°C).

また、図 3-5 に同じ $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ 錯体の熱分解過程での赤外吸収スペクトルの変化を示した。191℃で得た熱分解生成物のスペクトルは、加熱前の錯体のそれと全体的によく類似しているが、1620、1500 および 800cm^{-1} 付近のフェニル基の p-置換体に基づくと思われる吸収帯²⁰⁾が、わずかに小さくなっている。また、この熱分解生成物のスペクトルは、別に合成した $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ 錯体のスペクトル(図中の点線)とまったく同一であることが認められた。熱分解温度をさらに上昇させ 265℃とした場合、各吸収帯は幅広くなっていくが 3500 、 1600cm^{-1} 付近の吸収帯からみて、ジメチルグリオキシムは、なお存在しているものと推測される。

(2) 軸配位子および外圏陰イオンの影響

電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ の DTA 曲線において、第 1 段に認められた吸熱ピークは、すでに述べたように軸配位子 A と外圏陰イオン X との置換反応に基づくものである。さきの表 3-2 に見るように、外圏陰イオン X が塩化物イオンである場合、その吸熱ピーク温度は、錯体の軸配位子であるアニリン誘導体の種類によって大きく異なっている。

図 3-6 は、外圏陰イオン X が塩化物イオンである場合の吸熱ピーク温度と軸配位子の塩基性との関係を示したものである。

図に見るように、軸配位子の塩基性の増加にともなって吸熱ピーク温度が明かに低下する。これに対して、外圏陰イオン X が臭化物イオンなどの大きいイオンの場合、表 3-3 に示したように、吸熱ピーク温度と軸配位子の塩基性との間に相関関係がほとんど見られない。

また、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体で、ほぼ定量的に置換反応生成物 $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ を与える電解質錯体の DSC 測定を行なった。その結果を表 3-4 に示す。

外圏陰イオン X がハロゲン化物イオン、チオシアン酸イオン、亜硝酸イオンの順に、電解質錯体の吸熱ピーク温度は低く、その吸熱量も小さくなっている。

しかし、外圏陰イオン X が硝酸あるいは過塩素酸イオンの場合の熱分析においては、いずれも吸熱をとまなうことなく爆発的に分解する。

以上のように、電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ の熱分析で見られる置換反応では、まず外圏陰イオン X の電離に始まり、これが錯基内の中心金属原子を攻撃し塩基

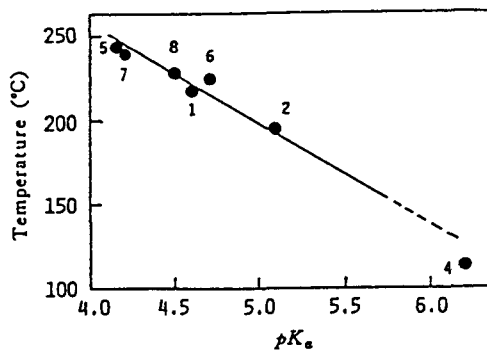


Fig. 3-6 Relationship between endothermic peak at first stage and basicity of aniline derivatives shown by pKa data in Table 3-2

A: 1=an; 2=p-CH₃-an; 4=p-NH₂-an; 5=p-Cl-an; 6=m-CH₃-an; 7=m-CH₃O-an; 8=o-CH₃O-an.

Table 3-3 DTA data for [Co(Hdmg)₂A₂]X complexes at the first decomposition stage^{a)}

Base A	Outer-sphere anion X				
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	NO ₂ ⁻
an	217°C	209°C	202°C	178°C	126°C
p-CH ₃ -an	194	225	200	183	135
p-C ₂ H ₅ -an	233	196	215	187	132
p-Cl-an	245	227	187	182	
m-CH ₃ -an	225	217	199	142	137
m-CH ₃ O-an	237	237	219	165	
o-CH ₃ O-an	227	237	197	157	145

a) DTA: Endothermic peak maximum temperature/°C.

Table 3-4 DSC data for $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ complexes

$\text{X}^{\text{a)}}$	an		p-CH ₃ -an		p-C ₂ H ₅ -an	
	(°C) ^{b)}	$\Delta\text{H}/\text{kJmol}^{-1}$	(°C)	$\Delta\text{H}/\text{kJmol}^{-1}$	(°C)	$\Delta\text{H}/\text{kJmol}^{-1}$
Cl ⁻	213	87.9	198	81.2	231	123.0
Br ⁻	209	88.7	225	101.3	214	91.6
I ⁻	202	80.8	205	101.7	212	95.8
SCN ⁻	178	77.4	189	92.1	192	83.3
NO ₂ ⁻	126	43.9	137	59.8	132	60.7

a) Outer-sphere anion.

b) DSC peak maximum temperature.

Table 3-5 DTA data for nonelectrolyte complexes

Complex	Main decomposition stage		
	I (°C) ^{a)}	II (°C)	III (°C)
$[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	240 (+) ^{b)}	253 (+)	307 (+)
$[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$	244 (+)	264 (+)	300 (+)
$[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-C}_2\text{H}_5\text{-an})]$	270 (+)	283 (+)	300 (+)
$[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{py})_2]$	180 (+)		
$[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$	325 (+)	385 (+)	
$[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2]$	220 (+)	335 (+)	
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	275 (+)	345 (+)	

a) DTA-peak maximum temperature.

b) Plus in parentheses shows exothermic change.

A を脱離せしめ、この時、吸熱をともなうと考えられる。この吸熱ピーク温度は、外圏陰イオン X が塩化物イオンである場合、軸配位子の塩基性に比例して低くなる。この事実は、軸配位子の電子供与性が大きいほど、錯基と塩化物イオンとのイオン結合がゆるくなり、置換反応がより進行するものと考えられる。また、外圏陰イオン X が塩化物イオンより大きい陰イオン、たとえばチオシアン酸あるいは亜硝酸イオンである錯体の場合、吸熱ピーク温度が低いのは、これら陰イオンの金属イオンへの配位力がハロゲン化物イオンより強いためであろうと考えられる。

3.3.2 非電解質錯体の熱分析

[CoX(Hdmg)₂A]ならびに類似する[Ni(Hdmg)₂]などの非電解質錯体について熱分析を行ない、その結果を表 3-5 にまとめた。

これら非電解質錯体の熱分析では、いずれの場合も吸熱ピークが見られず発熱的に分解する。さらに、[Co(Hdmg)₂A₂]X の非電解質錯体と錯基内の組成が類似する[Fe(Hdmg)₂(py)₂]錯体の場合も、発熱的に分解することが認められた。

3.3.3 ハロゲン化アンモニウムを共存させた場合の熱分析

(1) 電解質錯体 + NH₄Clの場合

既に述べたが、[Co(Hdmg)₂A₂]Cl 錯体の熱分析では、軸配位子と外圏の塩化物イオンとの置換反応を経て [CoCl(Hdmg)₂A] に変化し、ついで、生じた [CoCl(Hdmg)₂A] が、発熱的に分解する。ところで、もしここでさらに過剰の塩化物イオンが存在すると、残った 1 分子の塩基 A が塩化物イオンによって置換されるのではないかと考え、電解質錯体に塩化アンモニウムを添加して熱分析を行なった。その結果を図 3-7 に示す。

[Co(Hdmg)₂(an)₂]Cl 錯体単独の場合の DTA 曲線 (曲線 a) には、217°C に吸熱ピークが、ついで 250°C に発熱ピークが見られる。これに対して、塩化アンモニウムを過剰に添加した場合 (添加量の順に曲線 b、c、d)、第 1 段の吸熱ピークが前者より 12°C 低い温度に認められ、さらに第 2 段に吸熱効果を示すピークが現れる。このとき、緑色化合物が生成物として得られる。なお、塩化アンモニウムを過剰に添加した場合 (曲線 e)、過剰の塩化アンモニウムの分解による吸熱ビ

ークが 200℃付近に現れる。なお、軸配位子が p-トルイジンならびに p-エチルアニリンの錯体の場合にも同様の結果が得られ、塩化アンモニウム共存下の熱分析で緑色化合物が生成する。この緑色化合物は、その電子スペクトルから $H[CoCl_2(Hdmg)_2]$ 錯体¹⁴⁾と考えられるが、これについては、後で述べる。

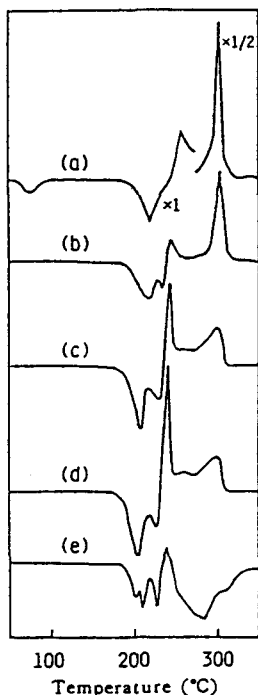


Fig. 3-7 DTA curves for $[Co(Hdmg)_2(an)_2]Cl$ and the complex containing solid NH_4Cl

Molar ratio (NH_4Cl /complex)

(a)=0, (b)=0.75, (c)=1.40, (d)=4.60, (e)=10.0

(2) 非電解質錯体 + NH_4X の場合

非電解質の $[CoCl(Hdmg)_2(p-CH_3-an)]$ 錯体に塩化アンモニウムならびにチオシアン酸アンモニウムを共存させた場合の DTA 測定ならびに微分熱重量測定(DTG)を行なった。その結果を図 3-8 に示す。

塩化アンモニウムを共存させた場合(曲線 b)、DTG 曲線のピークに対応して、DTA 曲線の 262℃付近(図中の*印)に新たな吸熱ピークが現れる。この時、熱分解生成物として緑色化合物が得られる。なお、上記の電解質錯体と塩化アンモ

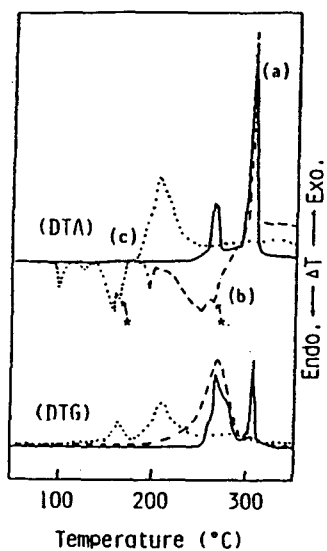


Fig. 3-8 DTG-DTA curves for $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ and the complex containing solid ammonium salt

- (a): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$
 (b): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})] + \text{NH}_4\text{Cl}$
 (c): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})] + \text{NH}_4\text{SCN}$

Table 3-6 Endothermic peak for thermal reaction of $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2A]$ and solid ammonium salt

Base A	Ammonium salt			
	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I	NH_4SCN
an	232°C	236°C	235°C	160°C
p-CH ₃ -an	262	243	240	165
p-C ₂ H ₅ -an	256	255	234	168
p-Cl-an	230	196	191	156

ニウムとの熱分析によっても同じ緑色化合物が得られる。また、チオシアン酸アンモニウムを共存させた場合（曲線 c）も、新たな吸熱ピークが 165℃に現れる。なお、曲線 b の 220℃付近に見られる吸熱ピークならびに曲線 c の 94、124、157℃に見られる吸熱ピークは、各々、塩化アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム単独の場合にも見られるものである。

各錯体の場合に新たに現れた吸熱ピークの温度を表3-6にまとめて示す。

吸熱ピーク温度は、共存するアンモニウム塩の種類によって大きく異なり、チオシアン酸塩を用いた場合、吸熱ピーク温度が最も低くなっている。また、軸配位子の塩基性が強い場合に、吸熱ピークの現れる温度が高くなる。これらの結果は、共存するアンモニウム塩の陰イオンが、軸配位子であるアニリン誘導体を置換することを示唆し、その反応に対応して吸熱ピークが新たに現れると考えられる。

発生ガスの分析：電解質の $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{an})_2]\text{Cl}$ 錯体の第1段の熱反応の場合に発生するガスは、既に述べたがアニリンのみである。これに対して、非電解質錯体単独の熱分析では、錯体全体が分解すると思われるが、アンモニウム塩を非電解質錯体に共存させた場合、その陰イオンと軸配位子との置換反応を経て軸配位子が解離すると考えられる。これらの分解過程を確かめるために、各々の場合に発生するガスの組成について GC 分析を行なった。その結果を図 3-9 に示す。

$[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 錯体単独の場合、錯体の分解開始温度付近からアニリンおよびジメチルグリオキシムの分解によると思われるジアセチルの発生が認められる。曲線 a に見るようにジアセチルの発生量の増加にともなってアニリンの発生量も増加するために、各分解温度におけるモル比(aniline/diacetyl)は1以下の値となっている。一方、塩化アンモニウムを共存させた場合、曲線 b に見るように、錯体の減量が始まる 180℃付近から、アニリンの発生量が急激に増加し、同時にモル比(aniline/diacetyl)が急激に大きくなっている。このように、錯体に塩化アンモニウムを共存させた場合、添加されているアンモニウム塩の陰イオンが錯基内のアニリンを置換するためにアニリンの発生量が多く、また、ジアセチルの発生が抑制されるものと考えられる。

赤外および電子スペクトル：

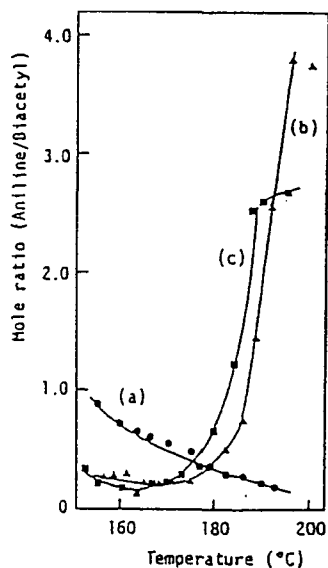


Fig. 3-9 Molar ratio (aniline/diacetyl) of the gases evolved

(a): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})]$, (b): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})] + \text{NH}_4\text{Cl}$, (c): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})] + \text{NH}_4\text{Br}$

Column: size, $3\phi \times 3\text{m}$ i.d.; packing, Silicon DC-550
 20% Chromosorb WAW 80/100mesh; Column Temperature, 184°C ;
 Detector, FID; Flow rate of carrier, He gas 25ml/min.

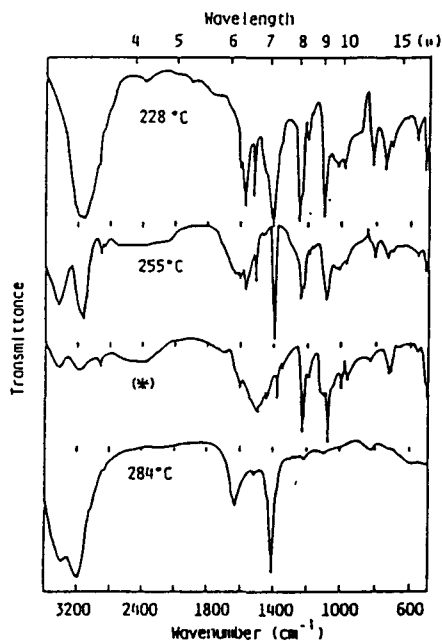


Fig. 3-10 Infrared spectra of $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ containing NH_4Cl and its thermal decomposition products
 (*): Spectrum of $\text{H}[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})_2]$
 Numericals on curves represent the heating temperature ($^\circ\text{C}$).

非電解質錯体にアンモニウム塩を共存させた場合の熱反応は、アンモニウム塩の陰イオンが軸配位子を置換すると考えられるが、熱分解過程における赤外吸収スペクトルの変化を測定することにより確認した。

図 3-10 に、 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ 錯体に塩化アンモニウム共存させた場合に得た結果を示す。

分解温度 255°C で得た緑色化合物の赤外吸収スペクトルでは、分解開始直後の 228°C で得た生成物のスペクトルに比べて、1600、1500 および 800 cm^{-1} 付近のフェニル基の p-置換体に基づくと思われる吸収帯²⁰⁾ が相対的に小さくなっている。また、この緑色化合物のスペクトルは、別に合成した $\text{H}[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})_2]$ のそれ (図中の*印) によく類似している。さらに高温の 284°C とした場合、各吸収帯は幅広くなっている。

また、図 3-11 に、 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ にチオシアン酸アンモニウムを共存させた場合に得た結果を示す。分解前のスペクトルには、共存する NH_4SCN に基づく吸収帯²¹⁾ が、2050、1400 cm^{-1} に現れている。分解開始直後の 160°C で得た生成物のスペクトルでは、新たに 2130 cm^{-1} 付近に強い吸収帯が現れる。この新たな吸収帯は、共存する SCN^- がコバルト (III) に結合したために現れる²²⁾ のものと考えられる。

さらに、 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ に塩化アンモニウムを添加した場合の熱分解生成物の電子スペクトルを測定し、その結果を図 3-12 に示す。

図中の曲線 c は、緑色の熱分解生成物のスペクトルを示すが、電解質 (曲線 a) ならびに非電解質錯体 (曲線 b) のスペクトルに見られる $28 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 付近の軸配位子からコバルト (III) への電荷移動に基づく吸収帯¹¹⁾ が認めらず、新たに、 $17.9 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 付近に吸収帯が現れる。この $17.9 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帯は、 $\text{H}[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})_2]$ 錯体のスペクトル¹⁴⁾ に見られる $18.0 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 付近の d-d 吸収帯に相当すると考えられる。

速度論的解析

$[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ 錯体にアンモニウム塩を共存させて熱分析を行うと、アンモニウム塩の X が軸配位子であるアニリン誘導体を置換する。この反応によって生じるアニリン誘導体の発生量に基づいて反応の速度論的な解析を行なった。なお、

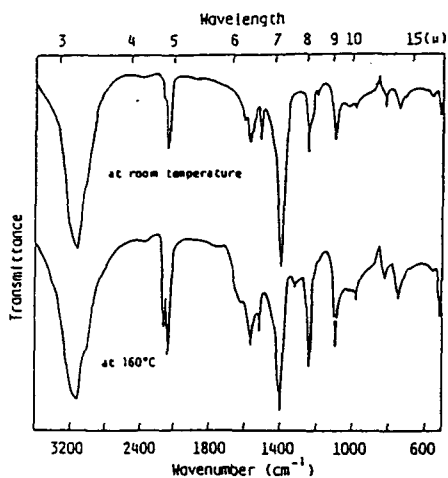


Fig. 3-11 Infrared spectra of $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})]$ containing NH_4SCN and its thermal decomposition product

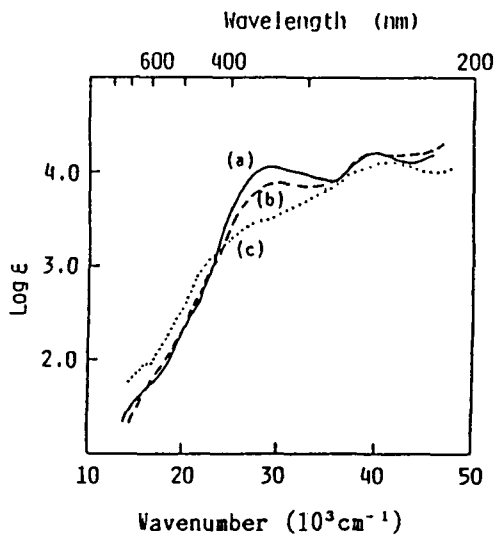


Fig. 3-12 Electronic spectra of the cobalt(III) complexes and thermal decomposition product

- (a): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{an})_2]\text{Cl}$ (b): $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})]\cdot\text{H}_2\text{O}$,
(c): Thermal reaction product of $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2(\text{an})]$ containing NH_4Cl

温度範囲を170~200℃とし、錯体の分解初期について測定した。また、適応する速度式については、Hancock および Sharp の方法²³⁾にしたがって検討した。

なお、塩化アンモニウム単独の分解の速度定数 (k) は、505K においてさえも 1.72×10^{-4} であり²⁴⁾、後で述べる各錯体の場合の速度定数に比べて極めて小さいことから、反応途中におけるアンモニウム塩の消失は無視できるものと考えた。

[CoCl(Hdmg)₂(an)] 錯体に塩化アンモニウムを共存させた場合の結果を図3-13に示す。この場合、拡散律速界面減少型²⁵⁾の速度式 $\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt\}$ が最も直線性に優れることを認めた。

同じようにして、他の錯体にアンモニウム塩を共存させた場合の熱反応についても解析した。なお、軸配位子であるアニリン誘導体の種類によって、適応できる速度式が界面律速界面減少型²⁵⁾ $\{1-(1-\alpha)^{1/3}=kt\}$ あるいは拡散律速型²⁵⁾ $\{\alpha^2=kt\}$ と異なるが、錯体結晶の形状によるものと考えられる。各々の場合に適用された速度式を表 3-7に示す。また、図 3-14 には Arrhenius plot を示し、その直線の傾きおよび切片から活性化エネルギーおよび頻度因子を求めた。それらの値についても、表3-7 にまとめて示す。

Table 3-7 Kinetic data for thermal reaction of [CoCl(Hdmg)₂A] and ammonium salt in solid state

Base	NH ₄ X	Rate equation	Ea	log(A/s ⁻¹)	k(505K)
			kJmol ⁻¹		S ⁻¹
an	NH ₄ Cl	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	245	24.8	2.87×10^{-1}
	NH ₄ Br	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	181(130)	17.8	1.20×10^{-1}
p-CH ₃ -an	NH ₄ Cl	α^2	203(167)	20.0	1.01×10^{-2}
	NH ₄ Br	α^2	131(151)	12.0	2.82×10^{-2}
p-C ₂ H ₅ -an	NH ₄ Cl	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	143(100)	13.1	2.04×10^{-2}
	NH ₄ Br	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	149(113)	13.8	2.44×10^{-2}
p-Cl-an	NH ₄ Cl	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	182(134)	17.7	7.50×10^{-2}
	NH ₄ Br	α^2	155(134)	14.8	5.86×10^{-2}
p-Br-an	NH ₄ Cl	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	117	10.0	7.91×10^{-3}
	NH ₄ Br	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	135(113)	12.1	1.37×10^{-2}

Ea: Activation energy, A: pre-exponential factor, k: Rate constant.
 Values in parentheses are activation energies for thermal reaction,
 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X} \xrightarrow{\text{endo.}} [\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}] + \text{A}\uparrow$, from Zsako et al.¹⁸⁾

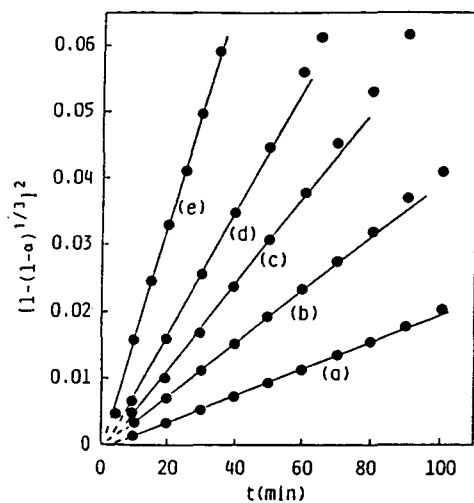


Fig. 3-13 Rate plots for thermal reaction; $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{-}(\text{an})] + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{H}[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})_2] + \text{an} \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow$

a: 174°C, b: 180°C, c: 184°C, d: 187°C, e: 191°C.

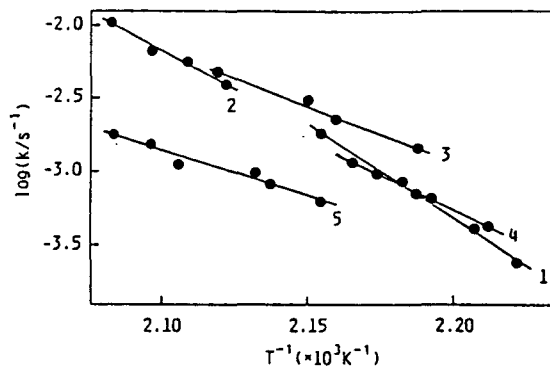
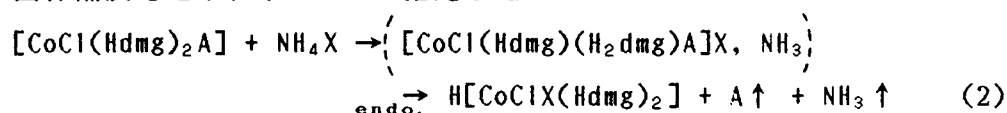


Fig. 3-14 Arrhenius plots for the thermal reaction; $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}] + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{H}[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})_2] + \text{A} \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow$

A=1: an, 2: p-CH₃-an, 3: p-C₂H₅-an,
4: p-Cl-an, 5: p-Br-an.

アンモニウム塩を非電解質錯体に共存させた場合の活性化エネルギーの値は、軸配位子であるアニリン誘導体ならびにアンモニウム塩の種類によって大きく異なる。この傾向は、電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ の(1)式の置換反応に対する活性化エネルギー（括弧内の値）についても見られるものであり、非電解質の $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ 錯体と塩化アンモニウムあるいは臭化アンモニウムとの固体熱反応が、軸配位子とアンモニウム塩の陰イオンとの置換反応であることを支持している。

以上の結果から、非電解質錯体 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ とハロゲン化アンモニウムとの固体熱反応を(2)式のように推定した。



まず、 NH_4X の結合が緩み、自由度の増した HX が水素結合している²⁶⁾平面配位子のジメチルグリオキシムを攻撃してこれを切断する。その結果、非電解質錯体は、 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})(\text{H}_2\text{dmg})\text{A}]\text{X}$ のような電解質型に変化し、ついで、軸配位子 A が陰イオン X によって置換され反応生成物として $\text{H}[\text{CoClX}(\text{Hdmg})_2]$ が生成すると結論した。

3.4 ま と め

1) 電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ の熱分析では、吸熱をともなって軸配位子と外圏陰イオンとの置換反応が進行し非電解質錯体 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ が置換生成物として得られる。この場合、置換反応に基づく吸熱ピークが認められ、そのピーク温度が塩基および外圏陰イオンの種類によって異なることを認めた。また、外圏陰イオンが塩化物イオンの場合、軸配位子であるアニリン誘導体の電子供与性が置換反応に影響することを認めた。

2) 非電解質の $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ 錯体の熱反応は、電解質錯体の第2段に相当し、発熱をともなって錯体が分解する。また、類似するニッケル(II)ならびに鉄(II)の非電解質錯体の場合も、吸熱ピークが見られず発熱的に分解する。これらの事実は、第1章で述べたチオセミカルバジドのクロム(III)錯体の電解質錯体および非電解質錯体の熱分析で得た結果と一致する。

3) $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体に塩化アンモニウムを添加した場合、2つの吸熱ピークが現れる。第1段の吸熱ピークは、1)に述べた置換反応が促進されて $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]\text{X}$ が生成する。

(Hdmg)₂A] が生成することに対応し、第2段の吸熱ピークは、第2段置換生成物である緑色の H[CoCl₂(Hdmg)₂] の生成に対応することを認めた。

一方、非電解質錯体 [CoCl(Hdmg)₂A] にアンモニウム塩を共存させた場合、新たな吸熱ピークが現れ、軸配位子であるアニリン誘導体がアンモニウム塩の陰イオンによって置換され、H[CoClX(Hdmg)₂] が生成することを認めた。

第3章 の 文 献

- 1) G.Beech, C.T.Mortimer, E.G.Tyler, J. Chem. Soc. A, 1976, 925.
- 2) G.Liptay, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2359(1969).
- 3) K.Akabori, H.Matsuo, Y.Yamamoto, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 2679 (1973).
- 4) R.Tsuchiya, M.Suzuki, E.Kyuno, Bull.Chem.Soc.Jpn., 44, 709(1971).
- 5) R.Tsuchiya, M.Suzuki, E.Kyuno, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 1065(1972).
- 6) J.W.Lindsay, H.N.Robinson, H.L.Barmlet, A.J.Johnson, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1559(1970).
- 7) C.G.Sceney, J.F.Smith, J.O.Hill, R.J.Magee, J. Therm. Anal., 9, 415 (1976).
- 8) 渋谷康彦、松本忠也、新良宏一郎、日化、1984, 422.
- 9) P.Pfeiffer, Ber., 37, 4277(1904); C.L.Rollinson, J.C.Bailar, Jr., Inorg.Synth., 2, 200(1946).
- 10) Y.Nakatsuka, H.linuma, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 48(1936).
- 11) 松本忠也、加藤 武、新良宏一郎、日化、86, 1266(1965).
- 12) A.Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 28, 207(1955).
- 13) 松本忠也、山野幸雄、新良宏一郎、日化、89, 46(1968).
- 14) 日本化学会編、“新実験化学講座 8 無機化合物の合成(Ⅲ)”，丸善，1977, p.1496.
- 15) E.G.Cox, E.Sharatt, W.Wardlaw, K.C.Webster, J.Chem.Soc., 1936, 129; 日本化学会編、“新実験化学講座 8 無機化合物の合成(Ⅲ)”，丸善，1977, p.1497.
- 16) A.Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 27, 560(1954).

- 17) 日本化学会編、“化学便覧 基礎編Ⅱ”改訂第3版、丸善、1984、p.356.
- 18) J.Zsako, Cs.Varhelyi, E.Kekedy, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 2637(1966).
- 19) J.Zsako, Cs.Varhelyi, G.Liptay, Thermal Anal., 1, 825(1974).
- 20) 堀口博、“赤外吸光図説総覧”三共出版、1979、p.371、p.372、p.385.
- 21) K.Burger, I.Ruff, F.Ruff, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 179(1965);
R.A.Nzquist, R.O.Kagel, “Infrared Spectra of Inorganic compounds”,
Academic press, 1976, p.407.
- 22) K. Burger, B.Pinter, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1717(1967);
P.P.Singh, L.P.Pathak, S.A.Khan, J.Inorg.Nucl.Chem., 38, 475(1975).
- 23) J.D.Hancock, J.H.Sharp, J. Am. Chem. Soc., 55, 74(1972).
- 24) R.D.S.Shultz, A.O.Dekker, J. Phys. Chem., 60, 1093(1956).
- 25) 日本化学会編“固体に關与する無機反応”，橋本栄久，第8章，固体の熱分解反応，学会出版センター，1980，209.

第4章 ジオキシム型四座配位子の コバルト(Ⅲ)錯体の 合成と熱安定性

第1節 ジオキシム型四座配位子のコバルト(Ⅲ)錯体の合成と熱分析

4.1.1 緒言

第3章において、ジメチルグリオキシム(H_2dmg)のコバルト(Ⅲ)錯体の熱分析を行ない、電解質錯体および非電解質錯体の熱反応の相違を明らかにした¹⁾。電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ の場合は、軸配位子であるアニリン誘導体Aの1分子が外圏陰イオンXによって置換されるが、平面方向の配位子であるジメチルグリオキシムには、変化が見られない。一方、非電解質錯体 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ の場合は、発熱的に分解することを認めた。さらに、これら錯体に塩化アンモニウムを添加して熱分析を行ない、置換反応生成物として $\text{H}[\text{CoCl}_2(\text{Hdmg})_2]$ が生成することを見いだした。これらは、外圏陰イオンが錯体の固体熱反応に大きく影響する結果と考えられる。ところで、コバルト(Ⅲ)錯体は一般に置換不活性であるが、平面四座配位子を有する錯体の軸位は著しく活性である²⁾とされており、電解質の $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体の場合にみられた配位子置換反応は、平面配位子の寄与によるとも考えられる。

本章、第1節では、これに関連して、錯体の熱安定性におよぼす平面配位子ならびに外圏陰イオンの性質を明らかにするために、図4-1の〔1〕、〔2〕に示す $\text{H}_2\text{bhen}^{\text{a}}$ およびその類縁体である $\text{H}_2\text{bhpn}^{\text{b}}$ の2種類のジオキシム型四座配位

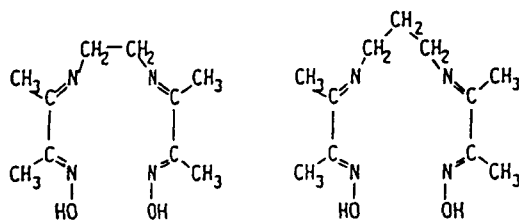


Fig. 4-1 H_2bhen
〔1〕

H_2bhpn
〔2〕

a) H_2bhen : N,N'-bis(2-hydroxyimino-1-methylpropylidene)ethylenediamine,

b) H_2bhpn : N,N'-bis(2-hydroxyimino-1-methylpropylidene)-1,3-propanediamine,

子を用いて、まずコバルト(Ⅲ)錯体の単離を試み、 $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ の組成式で示される茶褐色の新たなコバルト(Ⅲ)錯体を得た。{ A はアニリンおよびその誘導体、X は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを示す } ついで、これら錯体の熱分析を行ない、両錯体の熱分解過程を比較検討した。

4.1.2 実 験

(1) ジオキシム型四座配位子ならびに錯体の合成

ジオキシム型四座配位子：

H_2bhen および H_2bhpn の各ジオキシムは、文献記載の方法³⁾に準じ、ピアセチルモノオキシムとエチレンジアミン(純度 98%)あるいは 1,3-プロパンジアミン(純度 97%)とを無水エタノール中で加熱還流することによって得た。得られた粗結晶を無水エタノールから再結晶して精製した。なお、これらのジオキシムは、アルカリ溶液中では比較的安定であるが、酸性溶液中では徐々に分解する。

コバルト(Ⅲ)錯体の合成

$[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体：

酢酸コバルト(Ⅱ)・四水和物の 0.02mol と H_2bhen の 0.02mol とをエタノールに溶かし、これにアニリン誘導体の 0.1mol を加えた。この混合溶液に約 1 時間空気を通じたのち、エタノールに溶かした塩化カルシウム・二水和物の 0.02mol を加えてかきまぜると、茶褐色結晶が沈殿した。粗結晶を(1:1)水-エタノール溶液から再結晶し、精製した。得られた結晶を、少量の水、エタノール、ついでエーテルで洗浄したのち風乾した。

$[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体：

$[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体の場合と同様の操作により、赤褐色の微結晶を得た。この塩化物錯体のほか、外圏イオンが臭化物あるいはヨウ化物イオンの錯体は、相当するカリウム塩を用いることによって得た。

$[\text{CoCl}_2(\text{Hbhen})]$ 錯体：

ジハロゲノ錯体は、中原の方法⁴⁾に準じて次のように合成した。

H_2bhen の 8.8mmol を含む 50ml エタノール溶液に塩化カルシウム・二水和物の

17.0mmolを加え、これに酢酸コバルト(Ⅱ)・四水和物の8.4mmolを加えた。この混合溶液に約1時間空気を通じると徐々に緑色の結晶が沈澱した。再結晶は、70℃の3.5%塩酸-エタノール溶液から行なった。得られた結晶を、水、エタノール、ついでエーテルで洗浄したのち風乾した。

[CoX₂(Hbhpn)] 錯体 (X: Cl あるいは Br)

[CoX₂(Hbhpn)] は [CoCl₂(Hbhen)] の合成方法と同じような操作によって得られた。すなわち、H₂bhpnの8.4mmol、酢酸コバルト(Ⅱ)・四水和物の8.4mmol および塩化カルシウム・二水和物の17mmol あるいは臭化カリウムの34mmol のエタノール溶液を空気酸化することにより緑色結晶として得た。

単離したコバルト(Ⅲ)錯体の組成式および分析結果を表4-1に示す。

Table 4-1 Analytical data for quadridentate ligands and cobalt(Ⅲ) complexes

Ligand	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)	Co(%)
H ₂ bhen (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂)	53.02 (53.08)	8.25 (8.02)	24.72 (24.76)		
H ₂ bhpn (C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)	54.26 (54.98)	8.91 (8.39)	24.23 (23.32)		
Electrolyte complex					
[Co(Hbhen) ₂ (an) ₂]Cl ₂ ^d	48.66 (48.72)	5.92 (5.76)	15.37 (15.49)	12.67 (13.07)	10.53 (10.87)
[Co(Hbhen)(p-CH ₃ -an) ₂]Cl ₂ ^b	50.46 (50.62)	6.48 (6.02)	14.96 (14.67)	12.53 (12.45)	10.33 (10.35)
[Co(Hbhen)(p-C ₂ H ₅ -an) ₂]Cl ₂ ^c	52.22 (52.18)	6.87 (6.57)	14.51 (14.04)	11.68 (11.18)	10.11 (9.85)
[Co(Hbhen)(p-Cl-an) ₂]Cl ₂ ^d	43.32 (43.23)	5.13 (4.78)	13.27 (13.75)	11.47 (11.60)	9.62 (9.64)
[Co(Hbhen)(p-OH-an) ₂]Cl ₂ ^e	46.46 (46.09)	5.83 (5.63)	14.80 (14.66)	12.33 (12.37)	10.08 (10.28)
[Co(Hbhen)(p-CH ₃ O-an) ₂]Cl ₂ ^f	48.05 (47.93)	6.25 (6.03)	14.42 (13.97)	11.80 (11.79)	
[Co(Hbhpn)(an) ₂]Cl ₂	51.30 (49.74)	6.37 (5.99)	15.00 (15.13)	12.47 (12.95)	
[Co(Hbhpn)(p-CH ₃ -an) ₂]Cl ₂	50.49 (51.46)	6.49 (6.39)	14.14 (14.40)	11.59 (12.15)	10.05 (10.11)
[Co(Hbhpn)(p-C ₂ H ₅ -an) ₂]Cl ₂	51.76 (53.03)	6.79 (6.76)	13.43 (13.74)	11.59 (11.59)	9.49 (9.46)
[Co(Hbhpn)(p-Cl-an) ₂]Cl ₂	44.27 (44.25)	5.09 (5.00)	13.41 (13.46)	10.69 (11.36)	9.82 (9.44)
Nonelectrolyte complex					
[CoCl ₂ (Hbhen)]·H ₂ O				19.28 (19.00)	15.46 (15.80)
[CoCl ₂ (Hbhpn)]	35.80 (35.81)	5.45 (5.15)	14.70 (15.18)		
[CoBr ₂ (Hbhpn)]	28.73 (28.80)	4.41 (4.36)	12.40 (12.23)		

The calculated values are indicated in parentheses.

- a) an: Aniline. d) p-Cl-an: p-Chloroaniline.
 b) p-CH₃-an: p-Toluidine. e) p-OH-an: p-Aminophenol.
 c) p-C₂H₅-an: p-Ethylaniline. f) p-CH₃O-an: p-Anisidine.

(2) 測定装置

合成したジオキシムならびにコバルト(Ⅲ)錯体の元素分析は、第1章と同じ装置によった。なお、コバルトの分析には、柳本 AA-845 型原子吸光分析装置を用い、また、ハロゲンの分析には京都電子 AT-117 型電位差滴定装置を用いた。

錯体の熱分析は、第3章と同じ測定条件で行なった。

錯体ならびに熱分解生成物の電子スペクトルの測定には、日立自記分光光度計 340型を用いた。

赤外吸収スペクトルの測定には、日本分光 IR-810 を用いた。

光電子スペクトルの測定には島津 ESCA 750 型(X線源 Mg K線 1253.6eV)を用いた。

4.1.3 結果と考察

(1) 錯体の電子スペクトル

電解質のコバルト(Ⅲ)錯体 $[\text{Co}(\text{Hbhen})(p\text{-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhpn})(p\text{-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ の電子スペクトルを図 4-2 に示す。

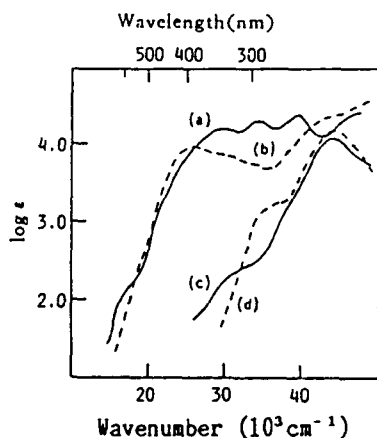


Fig. 4-2 Electronic absorption spectra of cobalt(Ⅲ) complexes and quadridentate dioxime ligands
(a): $[\text{Co}(\text{Hbhen})(p\text{-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$,
(b): $[\text{Co}(\text{Hbhpn})(p\text{-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$,
(c): H_2bhen (N,N' -bis(2-hydroxyimino-1-methylpropylidene)ethylenediamine),
(d): H_2bhpn (N,N' -bis(2-hydroxyimino-1-methylpropylidene)-1,3-propanediamine),
in 50% ethanol solution.

これらコバルト (III) 錯体のスペクトルは、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}$ 錯体のスペクトル⁵⁾と全般に類似しており、可視部から紫外部領域において三つの強い吸収帯が認められる。これらの吸収帯を低波数側から順に、C-I、C-IIおよびIII吸収帯とし表 4-2 にまとめた。

Table 4-2 Absorption spectral data of dioximato cobalt(III) complexes in 50% aqueous ethanol solution^{a)}

complex	No. ^{b)}	Base	C-I band	C-II band	III band
$[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$	1	an	30.0(4.18)	34.9(4.32)	39.6(4.35)
	2	<i>p</i> -CH ₃ -an	29.1(4.18)	34.4(4.30)	39.1(4.40)
	3	<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	29.4(4.20)	34.5(4.31)	39.1(4.40)
	4	<i>p</i> -Cl-an	30.8(4.20)	34.5(4.31)	39.2(4.37)
	5	<i>p</i> -OH-an	27.7(3.99)	34.3(4.21)	39.1(4.41)
	6	<i>p</i> -CH ₃ O-an	28.0(4.11)	34.1(4.25)	39.1(4.43)
$[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{Cl}_2$	1	an	26.6(3.98)	34.0(3.77)	42.7(4.31)
	2	<i>p</i> -CH ₃ -an	25.6(4.00)	33.8(3.75)	42.4(4.32)
	3	<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	25.5(4.02)	33.7(3.75)	42.0(4.33)
	4	<i>p</i> -Cl-an	25.6(4.07)	34.0(3.80)	42.2(4.33)
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$	1	an	28.4(4.11)	33.5(3.98)	40.0(4.31)
	2	<i>p</i> -CH ₃ -an	27.2(4.14)	33.6(3.94)	39.9(4.35)
	3	<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	27.0(4.10)	33.6(3.91)	40.0(4.35)
	4	<i>p</i> -Cl-an	28.1(4.15)	32.8(3.98)	39.6(4.32)
	6	<i>p</i> -CH ₃ O-an	25.2(4.06)	33.3(3.92)	39.7(4.34)
	7	<i>m</i> -CH ₃ -an ^{c)}	27.9(4.08)	33.5(3.98)	39.7(4.29)

a) Wavenumbers and log ϵ (in parentheses) are given in 10^3cm^{-1} and $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$, respectively.

b) These number are referred in Fig. 4-3.

c) *m*-CH₃-an: *m*-Toluidine.

$[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ の両錯体に見られる C-I 吸収帯の極大位置は、軸配位子であるアニリン誘導体の種類によって大きく異なる。その吸収位置をアニリン置換体の置換基定数 (σ^+ 値)⁶⁾ に対して図示すると、図 4-3 に見るような直線関係 (直線 a、c) が得られる。すなわち、アニリン誘導体の電子供与性が大きいほど吸収帯は、より低波数側に位置する。このことから、この C-I 吸収帯は、軸配位子から中心のコバルト (III) イオンへの電荷移動に基づくものと考えられる。なお、3章に述べた $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ 錯体の場合にも、同じような関係 (直線 b) がみられ、軸配位子 \rightarrow Co (III) への電荷移動吸収帯と帰属されている⁵⁾。一方、C-II 吸収帯は、アニリン誘導体の種類に関係なく、ほとんど同じ位置にみられ、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ 錯体の場合は、中心の Co (III) \rightarrow 平

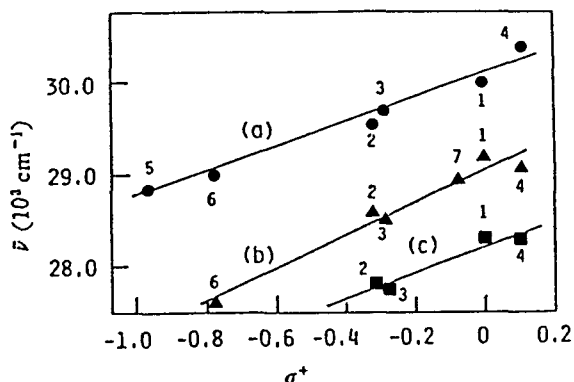


Fig. 4-3 Plots of the C-I absorption band ($\bar{\nu}_{\max}$) for the cobalt(III) complexes against Hammett's σ^+ value

- (a): $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$
- ▲—▲ (b): $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$
- (c): $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{Cl}_2$

Substituents of A (aniline derivatives)=1: H, 2: p-CH₃,
3: p-C₂H₅, 4: p-Cl, 5: p-OH, 6: p-CH₃O, 7: m-CH₃.

面配位子への電荷移動吸収帯と帰属されている^{5,7)}。

なお、 $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体に見られる C-II 吸収帯は、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ 錯体の場合に比べてその強度も特異的に高く、より高波数側に位置している。この事実から、 $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体中の平面配位子である Hbhen は他の錯体の Hbhp および Hdmg に比べて酸化され易く、錯体も不安定であると考えられる。また、各錯体の $40.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯は、平面配位子の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づくものと思われる。

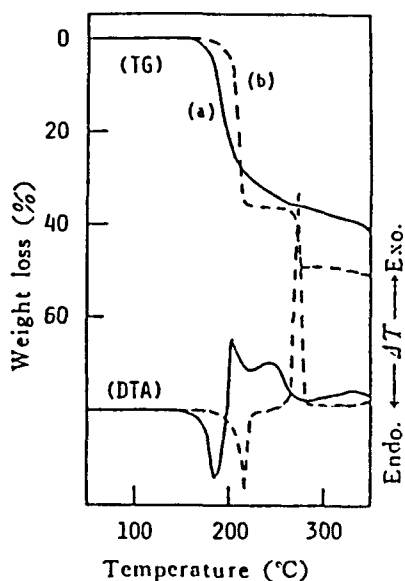


Fig. 4-4 TG-DTA curves for the cobalt(III) complexes

- (a): $[\text{Co}(\text{Hbhen})(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$
- (b): $[\text{Co}(\text{Hbhp})(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$

(2) 電解質錯体の熱分析

電解質錯体の熱分析で得られた代表的な結果を図4-4に示す。

$[\text{Co}(\text{Hbhen})(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ 錯

体の場合（曲線 a）、187℃に吸熱ピークがみられ、その際、約 19% の重量減少が認められる。この減量は、錯体からのp-トルイジン 1 分子（18.8%）の解離に相当している。その後、直ちに発熱をともなって錯体がさらに分解していく。

[Co(Hbhp)(p-CH₃-an)₂]Cl₂ 錯体の場合（曲線 b）、215℃に吸熱ピークが見られ、その際、急激な約 37% の減量が認められる。この減量は、組成中のp-トルイジン 2 分子（36.7%）に相当する。また、このとき緑色の化合物が熱分解生成物として得られる。この緑色化合物は、250℃付近まで比較的安定に存在し、その後、温度の上昇にともなって 273℃に鋭い発熱ピークを示して分解する。

これら電解質の [Co(Hbhen)A₂]Cl₂ および [Co(Hbhp)A₂]X₂ 錯体の熱分析で得られた結果を表 4-3 にまとめた。なお、表中の各温度は、DTA曲線に見られるピーク位置の温度を示し、（-）は吸熱をまた（+）は発熱を示す。

Table 4-3 DTA data for electrolyte [Co(Hbhen)A₂]Cl₂ and [Co(Hbhp)A₂]X₂

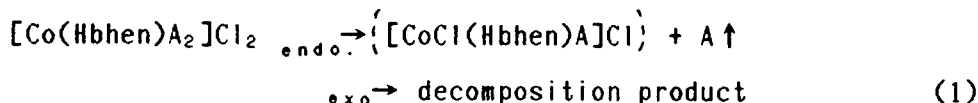
(a) [Co(Hbhen)A ₂]Cl ₂	Main decomposition stage		
	I(°C) ^{a)}	II(°C)	III(°C)
[Co(Hbhen)(an) ₂]Cl ₂	178(-) ^{b)}	190(+)	215~238(+)
[Co(Hbhen)(p-CH ₃ -an) ₂]Cl ₂	187(-)	203(+)	222~255(+)
[Co(Hbhen)(p-C ₂ H ₅ -an) ₂]Cl ₂	182(-)	190(+)	207~255(+)
[Co(Hbhen)(p-Cl-an) ₂]Cl ₂	160(-)	175(+)	205~250(+)
[Co(Hbhen)(p-OH-an) ₂]Cl ₂	190(-)	206(+)	217~250(+)
[Co(Hbhen)(p-CH ₃ O-an) ₂]Cl ₂	178(-)	187(+)	210~245(+)

(b) [Co(Hbhp)A ₂]X ₂	Anion X	Main decomposition stage					
		Cl ⁻		Br ⁻		I ⁻	
		I(°C)	II(°C)	I(°C)	II(°C)	I(°C)	II(°C)
[Co(Hbhp)(an) ₂]X ₂		178(-)	279(+)	174(-)	293(+)	150(-)	215(+)
[Co(Hbhp)(p-CH ₃ -an) ₂]X ₂		215(-)	273(+)	205(-)	297(+)	178(-)	288(+)
[Co(Hbhp)(p-C ₂ H ₅ -an) ₂]X ₂		203(-)	279(+)	193(-)	294(+)	133(-)	283(+)
[Co(Hbhp)(p-Cl-an) ₂]X ₂		188(-)	278(+)	170(-)	204(+)	117(-)	222(+)

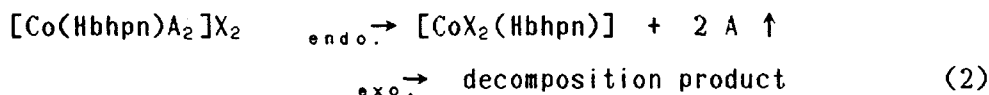
a) DTA-peak maximum temperature.

b) Minus and plus in parentheses show endothermic and exothermic change, respectively.

表4-3の(a)に見るように、[Co(Hbhen)A₂]Cl₂ 錯体の場合、第1段の熱反応で現れる吸熱ピークと第2段の発熱ピークとの温度差が小さく、(1)式に示すようにアニリン誘導体と塩化物イオンとの置換反応が起こるが、直ちに平面方向の配位子の分解などが起こると考えられる。



一方、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の場合 (表4-3の (b))、(2)式のように、第1段の吸熱ピークを示す温度で2分子のアニリン誘導体(A)が二つの外圏陰イオン(X)によって見かけ上1段階に置換され、反応生成物として緑色の $[\text{CoX}_2(\text{Hbhp})]$ が生成する。ついで、温度の上昇にともなってこの緑色化合物が発熱的に分解すると考えられる。



(3) 熱分解生成物の赤外吸収および電子スペクトル

ならびに光電子スペクトル：

さきに述べた $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の熱分解過程ならびに熱分解生成物の組成を確かめるために、まず、錯体の熱分解過程での赤外吸収スペクトルの変化を測定した。その結果を図4-5および図4-6に示す。

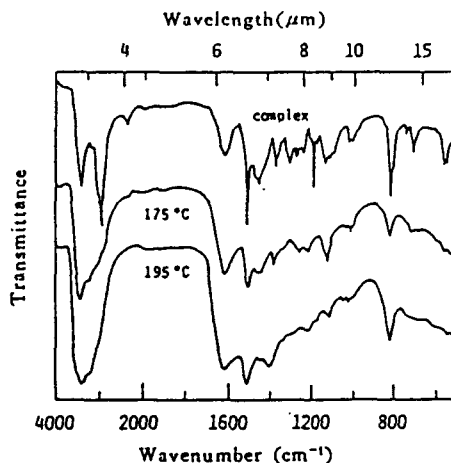


Fig. 4-5 Infrared spectra of $[\text{Co}(\text{Hbhen})(p\text{-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ and its thermal decomposition products

Numerals under curves represent the heating temperature(°C)

$[\text{Co}(\text{Hbhen})(p\text{-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ 錯体の場合 (図4-5)：

錯体の分解開始直後の175°Cで得た熱分解生成物のスペクトルでは、分解前の錯体のスペクトルにみられた 1200cm^{-1} および 810cm^{-1} 付近のフェニル基のp-置換体に基づく吸収帯⁸⁾がわずかに小さくなっている。さらに分解温度を195°C

に上昇させた場合、 3500cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 付近の各吸収帯は全般に幅広くなっており、平面配位子 (Hbhen) が徐々に分解しているものと考えられる。

$[\text{Co}(\text{Hbhp}) (\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ 錯体の場合 (図 4-6) :

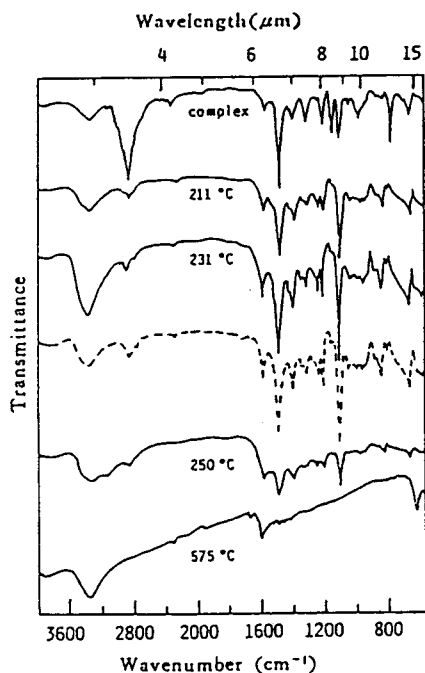


Fig. 4-6 Infrared spectra of $[\text{Co}(\text{Hbhp}) (\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ and its thermal decomposition products

.....: Spectrum of $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhp})]$

Numerals under curves represent the heating temperature(°C)

211°Cおよび 231°Cの分解温度で得た熱分解生成物のスペクトルでは、加熱前の錯体のスペクトルで見られる 2870 、 1200 、 810cm^{-1} 付近のフェニル基の p-置換体に基づく吸収帯がほとんど消失している。さらに、これら緑色の熱分解生成物のスペクトルは、別に合成した $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhp})]$ 錯体のスペクトル (図中の破線) と全く同一であることが認められた。分解温度をさらに上昇させ 250°Cとした場合、各吸収帯は幅広くなり、熱分解生成物中の Hbhp の分解が進行する。より高温の分解温度 575°Cとした場合、酸化コバルト (Co_2O_3) のスペクトル⁹⁾ にも見られる 660cm^{-1} および 560cm^{-1} の吸収帯が現れる。

つぎに、 $[\text{Co}(\text{Hbhp}) (\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Br}_2$ 錯体の熱分解生成物の電子スペクトルを測定した。その結果を図 4-7 に示す。

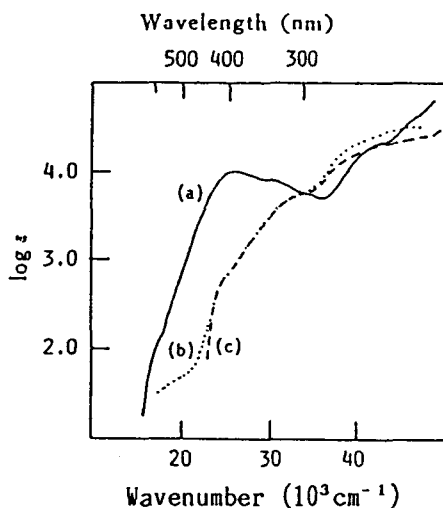


Fig. 4-7 Electronic spectra of the cobalt(III) complexes and thermal decomposition product
 (a): $[\text{Co}(\text{Hbhp}) (\text{p-CH}_3\text{-an})_2] \text{Br}_2$,
 (b): $[\text{CoBr}_2(\text{Hbhp})]$, (c): Thermal decomposition product of $[\text{Co}(\text{Hbhp}) (\text{p-CH}_3\text{-an})_2] \text{Br}_2$ at 227°C in 50% ethanol solution

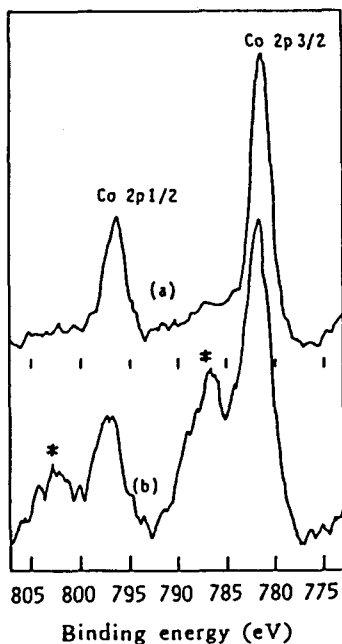


Fig. 4-8 Cobalt 2p X-ray photoelectron spectra for thermal decomposition products of $[\text{Co}(\text{Hbhp}) (\text{p-CH}_3\text{-an})_2] \text{Cl}_2$ complex
 Temperature($^\circ\text{C}$): (a); 250, (b); 280
 *: $\text{Co}(\text{II})$ shake up satellite features

すでに述べたように、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]^{2+}$ のスペクトル (曲線 a) では、 $25.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に軸配位子からコバルトへの電荷移動吸収帯が認められる。 227°C で得た熱分解生成物のスペクトル (曲線 c) の $25.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近には、そのような強い吸収帯が認められない。さらに、このスペクトルは、別に合成した $[\text{CoBr}_2(\text{Hbhp})_2]$ のスペクトル (曲線 b) と全般的に良く一致している。

ついで、熱分解生成物中のコバルトの酸化数を明らかにするために、熱分解生成物の Co 2p 光電子スペクトルを測定した。その結果を図 4-8 に示す。

250°C で得た熱分解生成物の Co 2p スペクトル (曲線 a) には、shake up に基づくサテライトピーク^{10, 11)} がほとんど認められない。これに対して、分解温度を 280°C とした場合 (曲線 b)、2 価のコバルト化合物に特有のサテライトピーク (図中*印) が明瞭に現れている。この事実から、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ 錯体の熱分析において、 250°C 以下の温度で得られる熱分解生成物中のコバルトは 3 価であり、それ以上の温度 280°C では、2 価に還元されると推察した。

このほか、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2(\text{p-CH}_3\text{-an})_2]\text{Br}_2$ の熱分解過程で生ずる緑色化合物の X 線回折図⁶⁾ は、それぞれ $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhp})_2]$ および $[\text{CoBr}_2(\text{Hbhp})_2]$ の回折図と全く同じであるとの結果も得られた。

(4) 外圏陰イオンの影響

すでに述べたように、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の第 1 段の熱反応で現れる吸熱ピークは 2 分子の軸配位子 (A) と二つの外圏陰イオン (X) との置換反応に基づくものである。さきの表 4-6 の (b) に見るように、吸熱ピークの現れる温度は、軸配位子であるアニリン誘導体の種類によって異なるとともに外圏陰イオンが塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に低くなる。この場合の熱反応が外圏陰イオンと軸配位子との置換反応であるため、外圏陰イオンの求核力 (E_n)⁴⁾ が強くなる塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に、置換反応が起こりやすくなり¹²⁾、また、同時に置換される軸配位子の塩基性もこの反応に影響をおよぼすと推察される。

c) 理学電機製 (Model 2035型) X 線回折装置により、X 線源に $\text{CrK}\alpha$ 線用い、
30kV, 20mA の条件で測定した。

d) $E_n^{13)} = \text{Cl}: 1.24, \text{Br}: 1.51, \text{I}: 2.06$

以上のように、電解質の $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の熱分析では、二つの外圏陰イオンが2分子の軸配位子を見かけ上1段階に置換する反応が見られる。このとき吸熱をともなって緑色の $[\text{CoX}_2(\text{Hbhp})]$ 錯体が形成される。ついで、この緑色化合物は発熱的に分解するが、その際に中心のコバルトが2価に還元されるものと推定した。なお、 $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体の場合は、平面配位子である Hbhen が不安定なためか、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の場合のような反応生成物は得られない。

(5) 非電解質錯体の熱分析

非電解質の $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhp})]$ 錯体についても熱分析を行なった。

その結果を図 4-9 に示す。

これらの非電解質錯体の場合は、さきの電解質錯体の DTA 曲線に見られたような吸熱ピークが現れず、それぞれ 228°C および 275°C 付近に鋭い発熱ピークを示して分解する。このほか、 $[\text{CoBr}_2(\text{Hbhp})]$ 錯体の場合も同じように、278°C に鋭い発熱ピークのみが認められる。

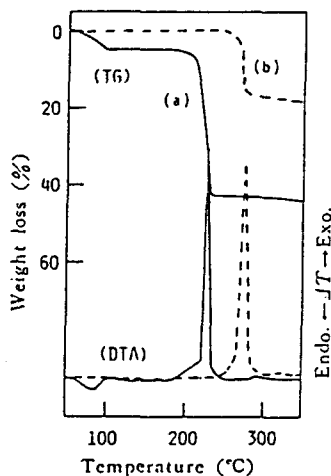


Fig. 4-9 TG-DTA curves for the nonelectrolyte cobalt(III) complexes

(a): $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhen})]$

(b): $[\text{CoCl}_2(\text{Hbhp})]$

4.1.4 ま と め

1) ジオキシム型四座配位子 (H_2bhen , H_2bhp) とコバルト (III) との新たな電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ を単離した。これら錯体の電子スペクトルは、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{Cl}$ 錯体のそれと類似し、二つの電荷移動吸収帯が見られる。

2) これら電解質錯体の熱分析を実施した。

$[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の熱分析では、2分子の軸配位子が外圏陰イオンによって置換され、緑色の $[\text{CoX}_2(\text{Hbhp})]$ が反応生成物として生成することを見いだした。この場合の置換反応は、軸配位子であるアニリン誘導体の塩基性ならびに外圏陰

イオンの求核力に影響されることを認めた。一方、 $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体の場合、外圏の塩化物イオンと軸配位子との置換反応に基づく吸熱ピークが認められるが、平面配位子の Hbhen が不安定であり、 $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の場合のように反応生成物は得られない。

3) 非電解質錯体の熱分析では、錯体の分解開始時に吸熱ピークがみられず、発熱ピークのみが認められる。これらの事実、ジメチルグリオキシムのコバルト(Ⅲ)および鉄(Ⅱ)錯体(3章)ならびにチオセミカルバジドのクロム(Ⅲ)錯体(1章)の電解質錯体、非電解質錯体の熱分析で得た結果と一致する。

4) $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の熱分解過程で得られる緑色化合物について、その組成式が $[\text{CoX}_2(\text{Hbhpn})]$ であることを確認した。

第2節 ジオキシム型四座配位子のコバルト(Ⅲ)錯体の熱安定性

4.2.1 結 言

遷移金属錯体の固体熱反応は、錯体の固相合成^{14~16)}、異性化^{17,18)}、あるいは配位子の解離反応¹⁹⁾に関する報告に数多くみられる。ところで、固体熱反応は、典型的な不均一系反応であり、取り扱う錯体の形状、粒度ならびに測定条件等の影響を受ける。しかしながら、その反応の熱力学的ならびに速度論的特性は、溶媒の影響を受けない無機化合物の物性、反応性を反映するものと考えられる。

前節において、ジオキシム型四座配位子(H₂bhen、H₂bhpn)のコバルト(Ⅲ)錯体の熱分解過程を検討した。[Co(Hbhen)A₂]Cl₂ 錯体の場合は、平面配位子(Hbhen)が比較的不安定であり、軸配位子(A)の解離と同時に発熱的に分解する。一方、[Co(Hbhpn)A₂]X₂ 錯体の場合、熱分解過程で緑色の[CoX₂(Hbhpn)]が生成することを見いだした。また、この場合に見られる熱反応は、(2)式に示すように、軸配位子であるアニリン誘導体の2分子が二つの外圏陰イオンによって見かけ上1段階的に置換される反応であることを明らかにした²⁰⁾。



この場合、金属と配位子間の結合の強さが、錯体の熱化学的性質に反映されることが考えられる。そこで、この第2節では、[Co(Hbhpn)A₂]X₂ 錯体の固相における熱化学的性質を明らかにするために、Coats-Redfernの方法²¹⁾にしたがって(2)式の置換反応の速度論的解析を行ない、軸配位子であるアニリン誘導体の種類による錯体の熱安定性の相違について検討した。{H₂bhen は、N,N'-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)エチレンジアミン、H₂bhpn は、N,N'-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミン、A はアニリン誘導体、X は塩化物、臭化物、ヨウ化物イオンを示す。}

4.2.2 実 験

(1) コバルト(Ⅲ)錯体

速度論的な実験に用いた、[Co(Hbhpn)A₂]X₂ 錯体の組成式ならびに元素分析値については、表4-4にまとめて示す。

Table 4-4 Analytical data of $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ complexes

$[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{Cl}_2$			
Base	C(%)	H(%)	N(%)
an ^{d)}	51.04(49.74)	6.05(5.99)	14.85(15.13)
<i>p</i> -CH ₃ -an ^{d)}	51.77(51.46)	6.40(6.39)	14.33(14.40)
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an ^{d)}	53.22(53.03)	6.74(6.76)	13.56(13.74)
<i>m</i> -CH ₃ -an ^{d)}	51.60(51.46)	6.44(6.39)	14.33(14.40)
<i>p</i> -Cl-an ^{d)}	44.63(44.25)	4.97(5.00)	13.51(13.46)
$[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{Br}_2$			
Base	C(%)	H(%)	N(%)
an	45.06(42.88)	5.14(5.16)	12.96(13.04)
<i>p</i> -CH ₃ -an	44.96(44.66)	5.48(5.55)	12.52(12.50)
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	46.35(46.30)	5.73(5.90)	11.99(12.00)
<i>m</i> -CH ₃ -an	45.00(44.66)	5.63(5.55)	12.50(12.50)
<i>p</i> -Cl-an	38.71(38.73)	4.18(4.38)	11.71(11.78)
$[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{I}_2$			
Base	C(%)	H(%)	N(%)
<i>p</i> -CH ₃ -an	40.01(39.20)	4.78(4.87)	10.67(10.97)
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	41.13(40.82)	5.16(5.20)	10.60(10.58)

Calculated values are indicated in parentheses.

a) an: Aniline.

d) *m*-CH₃-an: *m*-Toluidine.

b) *p*-CH₃-an: *p*-Toluidine.

e) *p*-Cl-an: *p*-Chloroaniline.

c) *p*-C₂H₅-an: *p*-Ethylaniline.

(2) 測定装置 ならびに 測定方法

速度論的解析は、100メッシュ以下とした錯体試料の 7~9mg について、窒素ガス気流中(100ml/min)、毎分1℃の昇温速度で得た TG 曲線に基づいて行なった。また、反応熱は、理学電機(製)示差走査熱量計(DSC-8230型)を付した熱分析装置(TAS 100型)により、2~4mg の錯体試料についてα-アルミナを基準物質とし、窒素ガス気流中(100ml/min)、毎分10℃の昇温速度の条件で求めた。なお、熱量の校正には、In(純度99.999%)、Sn(純度99.99%)の標準試料を用いた。

4.2.3 結果 と 考 察

(1) 錯体の熱分析

1節で述べたように、 $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の熱分析では、吸熱をともなって2分子のアニリン誘導体が二つの外圏陰イオンによって見かけ上1段階的に置換され $[\text{CoX}_2(\text{Hbhpn})]$ が生成する。この場合の熱反応をさらに確かめるために、反応熱を測定するとともに、毎分1℃の昇温速度の条件で TG 測定を行なった。

各錯体の熱分析で得られた結果を表 4-5 に、また代表的な TG 曲線を図 4-10 に示す。

表 4-5 に示すように、各錯体についての減量は、組成中のアニリン誘導体の 2 分子に相当している。これらの減量は、毎分 1°C の昇温速度で得た TG 曲線 (図 4-10) においても、1 段階のみの重量変化として現れ、また、観察される吸熱ピークも 1 つである。なお、この吸熱ピークは、軸配位子であるアニリン誘導体と外圏陰イオンとの置換反応に対応するが、その吸熱量 (ΔH) は、外圏陰イオンの種類にほとんど関係なく、アニリン誘導体の種類によってわずかに異なる。

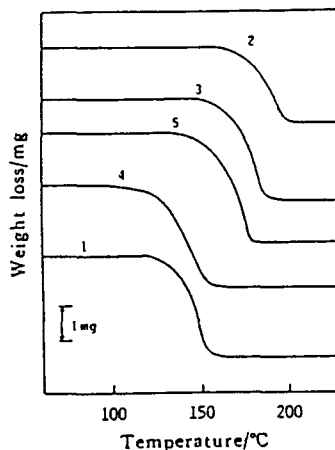


Fig. 4-10 TG curves for $[\text{Co}(\text{Hbhpn})_2]\text{Cl}_2$ complexes

A=1: an, 2: *p*-CH₃-an, 3: *p*-C₂H₅-an 4: *m*-CH₃-an, 5: *p*-Cl-an.

Table 4-5 TG-DSC data of substituted aniline elimination-anation reaction of the $[\text{Co}(\text{Hbhpn})_2]\text{X}_2$ complexes

X ^{a)} Base	(K) ^{b)}	(Cl ⁻)		ΔH (kJ·mol ⁻¹)	(K)	(Br ⁻)		ΔH (kJ·mol ⁻¹)
		Weight loss (%) Found	Calcd.			Weight loss (%) Found	Calcd.	
an	442	35.7	33.7	182±2	436	29.3	28.9	178±9
<i>p</i> -CH ₃ -an	475	35.5	36.7	206±8	470	30.2	31.9	203±7
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	462	38.1	39.6	199±4	461	33.2	34.6	195±6
<i>m</i> -CH ₃ -an	425	36.5	36.7	175±6	437	32.0	31.9	195±8
<i>p</i> -Cl-an	452	39.0	40.9	191±5	451	33.8	35.8	189±5
Mean value				191				192

Base	(K) ^{b)}	(I ⁻)		ΔH (kJ·mol ⁻¹)
		Weight loss (%) Found	Calcd.	
<i>p</i> -CH ₃ -an	438	26.0	28.0	189±4
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	437	29.2	30.5	186±7
Mean value				188

a) Outer-sphere anion.

b) DSC-peak maximum temperature.

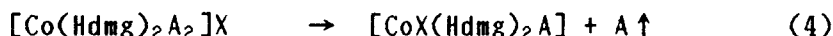
さて、一般に、固体熱反応において、配位塩基が解離する場合は吸熱反応であるが、解離した塩基が反応系外に取り去られる際には、その物理的な状態変化に

相当するエンタルピー変化（例えば昇華熱： $\Delta H_{(sub)}$ ）が含まれる^{22~24)}とされている。これを、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の場合に当てはめると、(3)式のように表され、置換反応に基づくおおよそのエンタルピー変化が求められる。

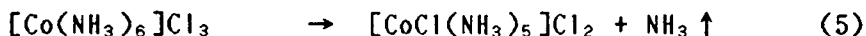
$$\Delta H = \Delta H_{(diss)} + \Delta H_{(sub)} \quad (3)$$

{ ΔH : DSC測定によって求めた値、 $\Delta H_{(diss)}$: 置換反応に基づくエンタルピー変化、 $\Delta H_{(sub)}$: アニリン誘導体の状態変化に相当するエンタルピー変化}
ここで、 $\Delta H_{(sub)}$ がアニリン誘導体の融解熱と蒸発熱の和にほぼ等しいと仮定し、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の ΔH の平均値とアニリン誘導体の $\Delta H_{(sub)}$ ^{e)}の平均値 (65kJmol^{-1})とから、おおよその $\Delta H_{(diss)}$ を求めると $59\sim 62\text{kJmol}^{-1}$ の値が得られた。

なお、第3章において、 $[\text{Co}(\text{Hdm})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体の(4)式の置換反応^{26,27)}の吸熱量 ΔH^\ddagger を測定している。そこで、 $[\text{Co}(\text{Hdm})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体についても、先と同じように $\Delta H_{(diss)}$ を求めると、 $29\sim 33\text{kJmol}^{-1}$ の値が得られた。



このように、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hdm})_2\text{A}_2]\text{X}$ 錯体の配位子置換に基づくエンタルピー変化は、ほぼ等しいとみなされ、軸配位子であるアニリン誘導体1分子あたり約 30kJmol^{-1} であると考えられる。なお、これらコバルト(III)錯体では、平面四座配位子を有し軸位が活性であるためか、ヘキサアンミンコバルト(III)錯体の場合((5)式)のエンタルピー変化 (40.2kJmol^{-1})²⁸⁾に比べて、約 10kJmol^{-1} 小さい値となっている。



速度論的解析

さきの図 4-10 に見るように、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体の分解開始温度は、軸配位子であるアニリン誘導体の種類によって大きく異なっている。そこで、各錯体

e) アニリン誘導体の融解熱 (kJmol^{-1})、蒸発熱 (kJmol^{-1}):

an; 10.5, 47.3, p- CH_3 -an; 17.3, 51.8, p- C_2H_5 -an; 10, 53.1,

m- CH_3 -an; 7.1, 50.6, p-Cl-an; 21, 53.7. なお、クロロアニリン、トルイジンの融解熱は、測定によって求めた値。

の熱的性質を明らかにするために、(6)にしたがって速度論的な解析を行なった。

$$\left. \begin{aligned} & \log \left\{ -\frac{\log(1-\alpha)}{2.303T^2} \right\} \\ & \log \left\{ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} \end{aligned} \right\} = \log \frac{A \cdot R}{\phi \cdot Ea} \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea} \right) - \frac{Ea}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (6)$$

なお、この式で、左辺の上の式は一次反応に、また下の式は n 次反応に適用される。また、式中の A は頻度因子、 R は気体定数、 ϕ は昇温速度、 T は絶対温度、 Ea は活性化エネルギーを示す。

[Co(HbhpN)₂]X₂ 錯体の熱分解過程に見られる置換反応は、(2)式から1次反応と予測されるが、まず(6)式に適用できる反応次数を検討した。その代表的な結果を図4-11に示す。

図4-11に見るように n を1とした場合の $\log(-\log(1-\alpha)/(2.303T^2))$ と T との関係が、ほかの n を1/2、1/3あるいは2とした場合に比べて、最も直線性に優れることが認められた。

各錯体についても同じように、 n を1とした場合の関係を求め、図4-12および図4-13に示した。

図4-12、4-13に見るように、いずれの錯体の場合にも直線性のよい結果が得られ、それらの傾き $\{Ea/(2.303 \cdot R)\}$ および切片 $\{\log A \cdot R(1-2R \cdot T/Ea)/Ea\}$ のそれぞれから活性化エネルギー(Ea)、頻度因子(A)を求めた。ついで、 Ea および A の値を用いて Arrhenius式 $\{k=A \exp(-Ea/R \cdot T)\}$ から速度定数 k を算出した。さらに、活性化エンタルピー(ΔH^*)は、 $\Delta H^* = Ea - R \cdot T$ の関係式から、また、活性化エントロピー(ΔS^*)は、 $\Delta S^* = R[\ln(A \cdot h/k \cdot T) - 1]$ (式中の h は Planck定数、

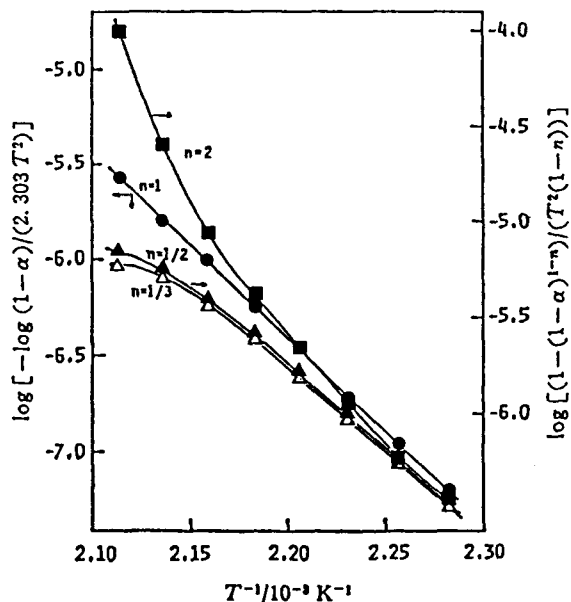


Fig. 4-11 Plots by the Coats-Redfern method for thermal reaction of [Co(HbhpN)-(p-CH₃-an)₂]Cl₂. n is the order of the reaction.

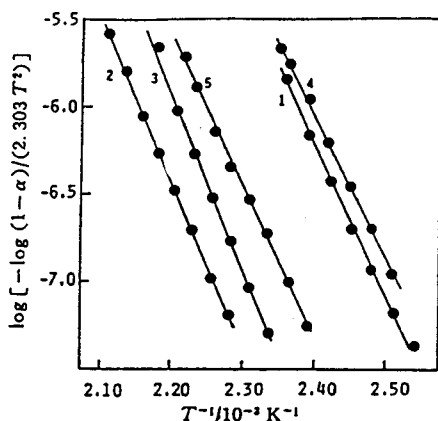


Fig. 4-12 Plots by the Coats-Redfern method for thermal reaction of $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{Cl}_2$

A=1: an, 2: *p*-CH₃-an, 3: *p*-C₂H₅-an 4: *m*-CH₃-an, 5: *p*-Cl-an.

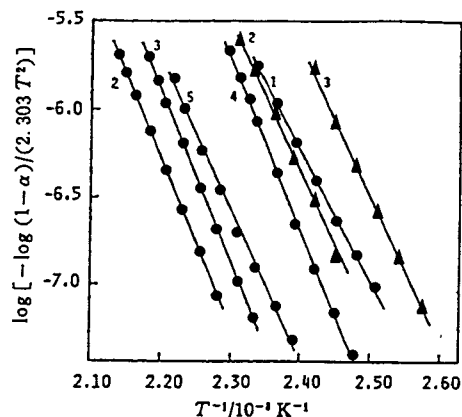


Fig. 4-13 Plots by the Coats-Redfern method for thermal reaction of $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{Br}_2$ and $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{I}_2$

●—● $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{Br}_2$

▲—▲ $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{I}_2$

A=1: an, 2: *p*-CH₃-an, 3: *p*-C₂H₅-an 4: *m*-CH₃-an, 5: *p*-Cl-an.

Table 4-6 Kinetic data of substituted aniline elimination-anation reaction of the $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{X}_2$ complexes

(1) Kinetic data for $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ complexes

Base	pK_a	E_a (kJ·mol ⁻¹)	$\log(A/s^{-1})$	$k(450\text{ K})$ (s ⁻¹)	$\Delta H^*(450\text{ K})$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^*(450\text{ K})$ (Jk ⁻¹ ·mol ⁻¹)
an	4.63	159±9	18.0±1.1	3.50×10 ⁻¹	155±9	73±19
<i>p</i> -CH ₃ -an	5.08	183±2	19.4±0.7	1.10×10 ⁻²	179±2	100±4
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	5.03	187±2	19.8±1.5	1.24×10 ⁻²	183±2	107±4
<i>m</i> -CH ₃ -an	4.73	154±2	17.4±0.2	3.27×10 ⁻²	150±2	61±4
<i>p</i> -Cl-an	4.15	176±15	18.9±1.7	2.95×10 ⁻²	172±15	90±32

(2) Kinetic data for $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{Br}_2$ complexes

Base	E_a (kJ·mol ⁻¹)	$\log(A/s^{-1})$	$k(450\text{ K})$ (s ⁻¹)	$\Delta H^*(450\text{ K})$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^*(450\text{ K})$ (Jk ⁻¹ ·mol ⁻¹)
an	149±10	16.7±1.3	2.81×10 ⁻¹	145±10	49±21
<i>p</i> -CH ₃ -an	182±4	18.9±0.4	2.67×10 ⁻²	178±4	90±8
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	188±5	20.1±0.6	1.90×10 ⁻²	184±5	113±11
<i>m</i> -CH ₃ -an	188±6	21.2±0.4	2.71×10 ⁻¹	184±6	134±12
<i>p</i> -Cl-an	161±7	17.0±0.8	2.05×10 ⁻²	157±7	54±15

(3) Kinetic data for $[\text{Co}(\text{HbhpN})\text{A}_2]\text{I}_2$ complexes

Base	E_a (kJ·mol ⁻¹)	$\log(A/s^{-1})$	$k(450\text{ K})$ (s ⁻¹)	$\Delta H^*(450\text{ K})$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^*(450\text{ K})$ (Jk ⁻¹ ·mol ⁻¹)
<i>p</i> -CH ₃ -an	155±3	17.4±0.4	2.61×10 ⁻¹	151±4	62±8
<i>p</i> -C ₂ H ₅ -an	150±6	17.4±0.9	6.69×10 ⁻¹	146±7	61±13

E_a: Activation energy, A: Frequency factor, k: Rate constant,

ΔH*: Activation enthalpy, ΔS*: Activation entropy.

k は Boltzmann定数を示す) の関係式から算出した。

なお、各錯体を比較するために、絶対温度 T を 450K としたときの k、 ΔH^* および ΔS^* を求め、 E_a 、 $\log A$ の値とともに表 4-6 にまとめて示す。

$[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の固体熱反応に見られる置換反応は、軸配位子であるアニリン誘導体の塩基性に主として影響されると考えられる。すなわち、表 4-6 に見られるようにアニリン誘導体の塩基性が増すにしたがって、全般的に活性化エネルギーの値が増大し、また速度定数の値が小さくなっている。これらの結果から、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の場合のアニリン誘導体と外圏陰イオンとの置換反応は、 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{pyridine})_2]\text{I}$ 錯体の場合²⁹⁾と同様に、 S_N1 (解離的入れ替わり) 機構で進行するものと考えられる。

さらに、錯体の熱安定性におよぼすアニリン誘導体の影響を検討するために、活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーから活性化自由エネルギー (ΔG^*) を求め、その ΔG^* とアニリン誘導体の塩基性 (pK_a) との関係を図 4-14 に示した。

図 4-14 に示すように、各錯体についての ΔG^* は、アニリン誘導体の塩基性の減少にともなって小さくなり、 ΔG^* は pK_a とほぼ比例関係にあると考えられた。しかしながら、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{(p-Cl-an)}_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{(p-Cl-an)}_2]\text{Br}_2$ 錯体の場合の ΔG^* の値は、各々 131kJmol^{-1} 、 133kJmol^{-1} であり、p-クロロアニリンの塩基性 ($pK_a=4.15$) から予測される値 (図中点線) より約 26kJmol^{-1} 大

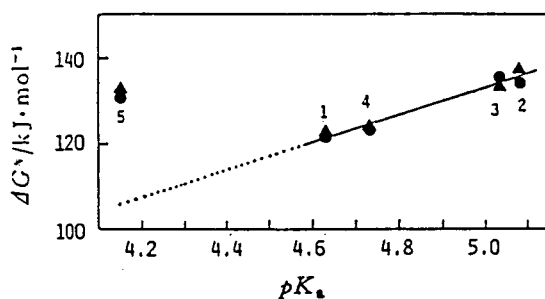


Fig. 4-14 Relation between ΔG^* values and the pK_a values of aniline derivatives

- $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{Cl}_2$
- ▲—▲ $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{Br}_2$
- A: 1: an, 2: p- CH_3 -an, 3: p- C_2H_5 -an,
- 4: m- CH_3 -an, 5: p-Cl-an

きな値を示す。この差、約 26kJmol^{-1} については、2分子のp-クロロアニリンの融解熱と蒸発熱の和 (149kJmol^{-1}) とそのほかのアニリン誘導体のそれらの平均値 (123.9kJmol^{-1}) との差 (25.5kJmol^{-1}) にほぼ相当することが認められた。

この事実は、融解熱、蒸発熱として現れるアニリン誘導体の分子間相互作用 (水素結合、van der Waals力) が、金属-配位子間の引力の増加に寄与するためではないかと思われる。そのため、融解熱および蒸発熱の比較的大きいp-クロロア

ニリンを軸配位子とする $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2(\text{p-Cl-an})_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2(\text{p-Cl-an})_2]\text{Br}_2$ 錯体が、そのほかの錯体に比べて ΔG^* の値も大きく熱安定性にすぐれるものと推察した。

なお、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhp})_2]\text{Br}_2$ についての ΔG^* は、ほぼ同じ値であり、この場合の置換反応が $\text{S}_{\text{N}}1$ 機構で進行するために、外圏陰イオンの求核力にあまり影響されなためと考えられる。

4.2.4 ま と め

1) $[\text{Co}(\text{Hbhen})_2]\text{X}_2$ 錯体の示差走査熱量測定を行ない、固体状態における2分子の軸配位子と二つの外圏陰イオンとの置換反応のエンタルピー変化を求めた。置換される軸配位子であるアニリン誘導体1分子あたりのエンタルピー変化は、類似する $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2]\text{X}$ 錯体の場合(第3章)にほぼ等しく、約 30kJmol^{-1} であることを認めた。

2) この場合の熱反応が、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 機構で進行することを認めた。

3) 錯体の熱安定性を活性化自由エネルギーにより評価した。錯体の熱安定性は、軸配位子の電子供与性とほぼ比例関係にあるが、融解熱および蒸発熱の大きなアニリン誘導体が結合する錯体では、活性化自由エネルギーが特異的に大きくなることを認めた。

第4章の文献

- 1) 渋谷康彦、川南 裕、松本忠也、新良宏一郎、日化、1985、1379.
- 2) T. Sasaki, J.P.Fox, L.L.Ingraham, *Inorg. Chem.*, 10, 1107(1971);
R.J.Guschul, T.L.Brown, *Inorg. Chem.*, 12, 2815(1973).
- 3) G.N.Schrauzer, J.W.Silbert, R.J.Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6681(1968).
- 4) A.Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28, 207(1955).
- 5) 松本忠也、加藤 武、新良宏一郎、日化、86, 1266(1965).
- 6) 日本化学会編、“化学便覧基礎編Ⅱ改訂3版”、丸善、1984、p. 364.
- 7) 松本忠也、増田 勳、新良宏一郎、日化、88, 46(1967).

- 8) 堀口 博、“赤外吸光図説総覧”、三共出版、1979, p.371, 372, 389.
- 9) R.A.Nyquist, R.O.Kagel, “Infrared Spectra of Inorganic Compound” , Academic Press, 1971, p. 219.
- 10) D.C.Frost, C.A.McDowell, I.S.Woolsey, Chem. Phys. Lett., 17, 320 (1972).
- 11) D.L.Crowther, J.G.Dillard, J.W.Murray, Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1399(1983).
- 12) 柴田雄次、木村健二郎、“無機化学全書 錯体(下)”、丸善、1981, p.296, 297.
- 13) F.Basolo, R.G.Pearson著、“無機反応機構”奥野久輝、山寺秀雄、近藤幸夫、守永健一、石森達二郎、中原勝儼、佐野博敏、水町邦彦、鳥居泰男訳、東京化学同人、1978, p.148.
- 14) A.K.Majumdar, A.K.Mukherjee, Arun K.Mukherjee, J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 2177(1964).
- 15) J.C.Ballar, Jr, L.Rollinson, Inorg. Synth., 2, 233(1946).
- 16) 森 元七、柴田村治、広田邦子、榊野邦夫、鈴木幸男、日化、79, 1251 (1958).
- 17) R.Tsuchiya, M.Suzuki, E.Kyuno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 3105 (1972).
- 18) R.Tsuchiya, A.Uehara, Thermochim. Acta, 50, 93(1981).
- 19) G.Beech, C.T.Mortimer, E.G.Tyler, J. Chem. Soc., A, 1967, 1111.
- 20) 渋谷康彦、松村光広、新良宏一郎、日化、1987, 174.
- 21) 神戸博太郎、“熱分析” 講談社 1981, p.95.
- 22) W.K.Grindstaff, N.Forgel, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1476.
- 23) K.Nagase, K.Muraishi, K.Sone, N.Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 3148(1975).
- 24) 橋本栄久、“化学総説 9、固体の関与する無機反応”日本化学会編、学会出版センター、8章、1975 p. 209.
- 25) アニリン誘導体の蒸発熱については、“Handbook of Chemistry and Physics” , CRC press, 67TH (1986~1987), p.C-672, C-673 を参照した。

また、融解熱については、浅倉照三、戸倉仁一郎、大河原 信、熊野谿 従、妹尾 学、“溶剤ハンドブック”、講談社、1979, p. 686, 696, 697.を参照した。

- 26) J.Zsako, Cs.Varhelyi, G.Liptay, Thermal Analysis, 1, 825(1974).
- 27) J.Zsako, Cs.Varhelyi, E.Kekedy, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 2637(1966).
- 28) M.Mori, R.Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 32, 467(1959).
- 29) S.Kinoshita, H.Wakita, I.Masuda, Bull.Chem.Soc.Jpn.. 57. 1818(1984).

第5章 ニッケル(Ⅱ)ならびにオキソ バナジウム(Ⅳ)の塩基付加錯体の 熱安定性

5.1 結 言

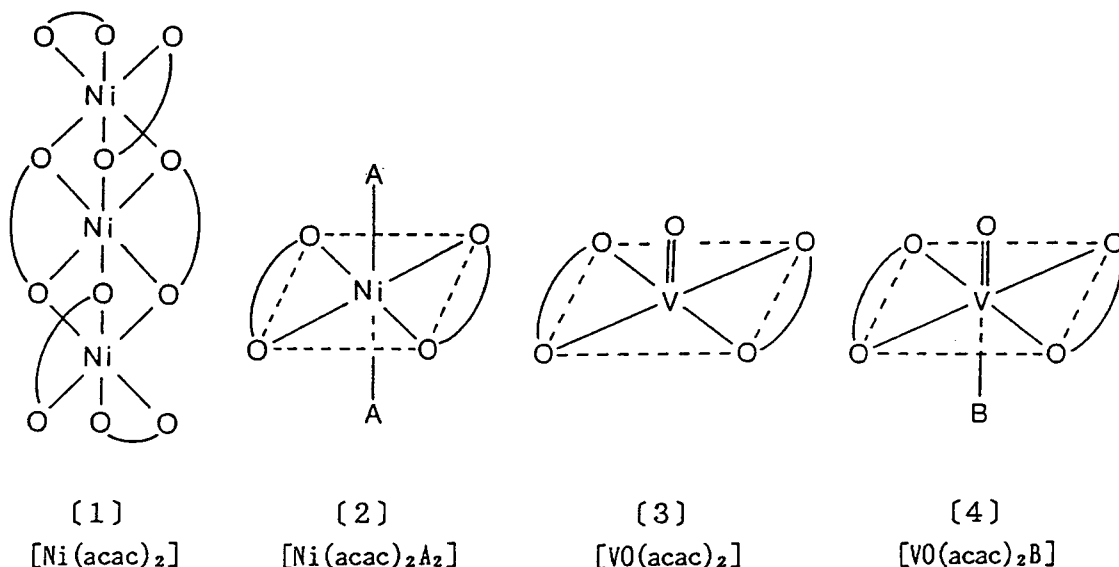
第1章から第4章において述べたように、固体状態における金属錯体の熱安定性は、熱反応過程によっても異なるが、中心金属、配位子、外圏イオンの性質ならびに立体構造などの因子によって複雑に影響される。なかでも、配位子の種類に対応する熱安定性の相違は、金属-配位子間の結合の強さを反映すると考えられ、とくに興味深い。

第4章に述べた $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の熱反応は、配位子置換に属す。この熱反応を速度論的に解析した結果、融解熱ならびに蒸発熱が大きい塩基(A)が外圏陰イオン(X)によって置換される場合、活性化自由エネルギーが特異的に大きくなることを認めた。この事実から、錯体の安定性は、配位子の電子供与の性質に加えて融解熱と蒸発熱等の熱的性質によっても影響されると考え、また、配位子の熱的性質のこのような影響については、融解熱および蒸発熱に反映される塩基自身の分子間相互作用(水素結合、van der Waals 力)が、金属-配位子間の結合または錯体の結晶が形成される際にも寄与するのではないかと推察した。なお、類似する観点から、錯体の熱安定性を評価した報告も見られる。Langfelderova¹⁾らは、 $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ (en: エチレンジアミン)の熱安定性におよぼす水素結合の影響を検討しているが、その影響の程度は明らかにされていない。

本章では、錯体の熱安定性におよぼす配位子の熱的性質(融解熱、蒸発熱)の影響を明らかにすることを目的とし、〔1〕に示す^{2,3)}のビス(アセチルアセトナト)ニッケル(Ⅱ)および〔3〕に示す⁴⁾ビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(Ⅳ)の塩基付加錯体 $\{[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]:$ 〔2〕, $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]:$ 〔4〕; 塩基 A はアニリン誘導体を、塩基 B はピリジン誘導体を、また Hacac は、アセチルアセトンを示す} を研究の対象に取り上げた。

なお、Hashagen²⁾らは、 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{pyridine})_2]$ を元素分析する際の1つの手段として熱重量測定を行ない、2分子のピリジンが連続的に解離すると述べているが、その解離する温度ならびに昇温速度等の測定条件が明かでない。また、

[VO(acac)₂B] 錯体の熱分析の報告は、ほとんど見られない。そこで、まず、これら錯体の熱分析を行ない、ついで、熱分解反応の速度論的解析を実施し、その活性化自由エネルギーに基づいて各錯体の熱安定性の相違を検討した。



5.2 実 験

5.2.1 錯体の合成

(1) [Ni(acac)₂A₂] 錯体の合成

塩基 A がアニリン誘導体の場合：

[Ni(acac)₂(H₂O)₂] を文献記載の方法⁵⁾にしたがって合成し、メタノールから再結晶したのち、100℃で約 4 時間減圧乾燥して緑色の[Ni(acac)₂]を得た。ついで、アニリン誘導体の 50% メタノール溶液に[Ni(acac)₂]を飽和状態になるまで溶解させ、70℃で約 1 時間加熱し、口過した。口液を室温まで放冷したのち、冷蔵庫内で 1 昼夜放置した。生成した淡青色の針状結晶を口別し、エーテルで十分洗浄したのちデシケーター内で乾燥した。なお、室温で液状のアニリン誘導体を用いる場合は、Biltyらの方法⁶⁾によっても単離できる。

塩基 A がアンモニアの場合：

微粉末とした [Ni(acac)₂] 錯体の約 1g を 250ml 共栓付きフラスコに入れ、フラスコ内の空気をアンモニアガスで置換し、室温で約 30 分間放置すると、錯

体は、発熱しながら緑色から淡青色に徐々に変化した。アンモニアの付加を完全にするために、同じ操作を数回繰り返したのち、付加錯体を単離した。

(2) $[V0(acac)_2B]$ 錯体の合成

塩基 B がピリジン誘導体の場合：

文献記載の方法⁷⁾にしたがい合成した $[V0(acac)_2]$ 錯体の 5.0g(0.02mol) を、ピリジン誘導体の 0.05mol を含むエーテル溶液に加え、約 35℃で 30分の間けん濁状態で放置すると、青色沈澱が徐々に緑色に変化した。生じた緑色沈澱を口別し、エーテルで十分洗浄し、乾燥した。なお、エーテルに難溶性の 4-CN-py および 3-CN-py を用いる場合には、極少量の水を添加した。

塩基 B がアンモニアの場合：

Clanchら⁸⁾の方法⁸⁾に準じて合成した。微粉末とした $[V0(acac)_2]$ 錯体の約 1.0g を 250ml 共栓付フラスコに入れ、フラスコ内の空気をアンモニアガスで置換し、室温で約 1 時間放置すると、錯体は、発熱しながら青色から緑色に徐々に変化した。アンモニアの付加を完全にするために、同じ操作を数回繰り返したのち、付加錯体を単離した。

5.2.2 測定装置 ならびに 測定操作

錯体の熱重量測定-示差熱分析の同時測定、ならびに示差走査熱量測定は、第3章と同じ装置を用いて、窒素ガス気流中(100ml/min)で行なった。また、熱反応の速度論的解析は、Coats-Redfernの方法⁹⁾にしたがい、100メッシュ以下とした錯体試料の7~9mgについて毎分1℃の昇温速度で得たTG曲線に基づいて行なった。

錯体の元素分析で、ニッケルについては、ジメチルグリオキシムを用いる重量法で、また、バナジウムについては化学分析によった。

$[Ni(acac)_2A_2]$ 錯体の磁化率は、Gouy法により室温で測定した。

$[V0(acac)_2B]$ 錯体の反射スペクトルの測定には、R-10A型積分球付属装置を付した日立自記分光光度計(340型)を用いた。

合成した $[Ni(acac)_2A_2]$ ならびに $[V0(acac)_2B]$ 錯体の元素分析結果を表 5-1 および表 5-2に示す。

Table 5-1 Analytical data of the $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ complexes

Base	C(%)	H(%)	N(%)	Ni(%)	$\mu_{\text{eff}}/\text{BM}$
an ^{a)}	59.55(59.63)	6.22(6.37)	6.29(6.32)	13.38(13.24)	3.26
p-CH ₃ -an ^{b)}	61.34(61.17)	6.80(6.84)	5.93(5.95)	12.21(12.46)	3.19
p-C ₂ H ₅ -an ^{c)}	62.60(62.54)	7.10(7.27)	5.79(5.61)	11.76(11.67)	3.21
p-CH ₃ O-an ^{d)}	57.40(57.28)	6.18(6.41)	5.79(5.57)	11.64(11.66)	3.23
o-CH ₃ O-an ^{e)}	57.51(57.28)	6.30(6.41)	5.69(5.57)	11.68(11.66)	3.22
p-Cl-an ^{f)}	51.72(51.60)	5.10(5.12)	5.50(5.47)	11.41(11.46)	3.19
m-Cl-an ^{g)}	52.02(51.60)	5.05(5.12)	5.51(5.47)	11.39(11.46)	3.24
p-Br-an ^{h)}	44.25(43.97)	4.23(4.36)	4.73(4.66)	9.74 (9.77)	3.22
NH ₃ ^{j)}	41.25(41.28)	6.68(6.93)	9.30(9.63)	20.11(20.17)	3.19

The calculated values are indicated in parentheses.

- a) an: Aniline, b) p-CH₃-an: p-Toluidine, c) p-C₂H₅-an: p-Ethylaniline,
d) p-CH₃O-an: p-Anisidine, e) o-CH₃O-an: o-Anisidine,
f) p-Cl-an: p-Chloroaniline, g) m-Cl-an: m-Chloroaniline,
h) p-Br-an: p-Bromoaniline, j) NH₃: Ammonia

Table 5-2 Analytical data of the $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ complexes

Base	C(%)	H(%)	N(%)	V(%)
py ^{k)}	52.37(52.33)	5.45(5.57)	4.14(4.07)	14.38(14.80)
4-CH ₃ -py ^{l)}	52.38(53.63)	5.74(5.92)	3.90(3.91)	13.90(14.22)
4-C ₂ H ₅ -py ^{m)}	54.58(54.84)	6.14(6.24)	3.92(3.76)	13.33(13.68)
4-CN-py ⁿ⁾	48.92(52.04)	4.76(4.92)	6.93(7.59)	13.50(13.79)
3-CN-py ^{o)}	49.53(52.04)	4.72(4.92)	6.93(7.59)	13.50(13.79)
3-Br-py ^{p)}	41.96(42.58)	4.09(4.29)	3.20(3.31)	11.95(12.04)
NH ₃	41.68(42.57)	5.96(6.07)	4.88(4.96)	17.83(18.04)

The calculated values are indicated in parentheses.

- k) py: Pyridine, l) 4-CH₃-py: 4-Methylpyridine, m) 4-C₂H₅-py: 4-Ethylpyridine,
n) 4-CN-py: 4-Cyanopyridine, o) 3-CN-py: 3-Cyanopyridine,
p) 3-Br-py: 3-Bromopyridine.

5.3 結果と考察

5.3.1 錯体の熱分析

[Ni(acac)₂A₂]錯体の熱分析

[Ni(acac)₂A₂]錯体の熱分析の際、昇温速度を毎分 10°Cとした場合に得た結果を図 5-1 および表 5-3 に、また、昇温速度を毎分 1°Cとした場合に得た結果を図 5-2 にそれぞれ示す。

図 5-1 の TG 曲線に見るように、各錯体の分解開始温度は、アニリン誘導体の種類によって大きく異なるが、いずれの場合も 2 段階の重量変化が認められる。表 5-3 に示すように、第 1 段および第 2 段での減量は、組成中のアニリン誘導体の 1 分子にほぼ相当している。また、これらの重量変化に対応して二つの吸熱ピークが現れるが、第 1 段ならびに第 2 段の吸熱量はほぼ等しいとみなされる。これらは、[Ni(acac)₂A₂]からアニリン誘導体が 1 分子ずつ 2 段階的に解離する結果と考えられるが、昇温速度を毎分 1°Cとした場合¹⁰⁾、図 5-2 に見るように 2 段階の重量変化がさらに明瞭となり、第 1 段の分解終了温度付近でプラトーが現れる。

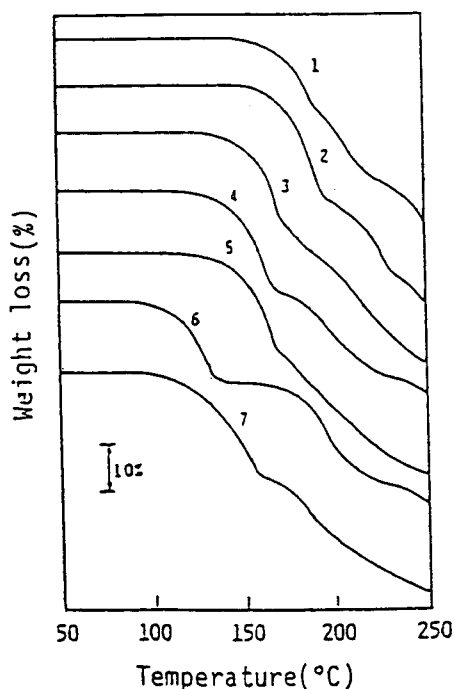


Fig. 5-1 TG curves for [Ni(acac)₂A₂] complexes; heating rate 10°C/min.

A= 1: p-Cl-an, 2: p-Br-an, 3: p-CH₃O-an, 4: p-CH₃-an,

5: p-C₂H₅-an, 6: an, 7: o-CH₃O-an.

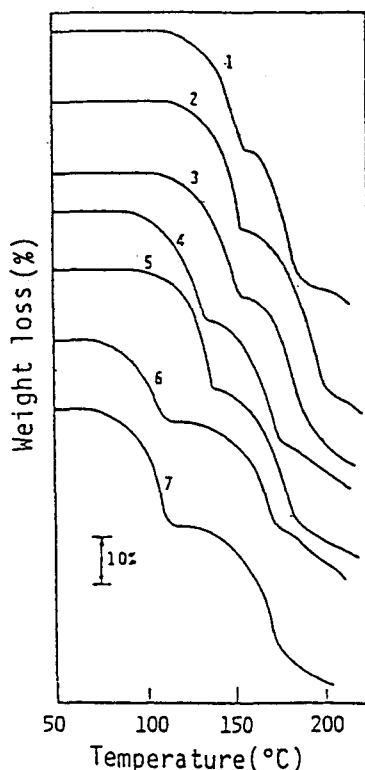


Fig. 5-2 TG curves for $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ complexes; heating rate $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

A= 1: p-Cl-an, 2: p-Br-an, 3: p-CH₃O-an, 4: p-CH₃-an,
5: p-C₂H₅-an, 6: an, 7: o-CH₃O-an.

Table 5-3 TG-DSC data of the $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ complexes

Base	$\Delta H_{(\text{sub})}$ kJmol^{-1}	$\Delta H_{(\text{sub})}$ (K) ^{a)}	I stage		II stage		
			Weight loss (%)	ΔH_1 kJmol^{-1}	(K) ^{a)}	Weight loss (%)	ΔH_2 kJmol^{-1}
p-CH ₃ O-an	76.6	440	24.6(24.5) ^{b)}	50 ± 1	472	25.6(24.5)	13 ± 4
p-CH ₃ -an	69.1	436	22.6(22.7)	76 ± 5	469	24.3(22.7)	52 ± 4
p-C ₂ H ₅ -an	63*	423	24.5(24.3)	51 ± 5	466	24.3(24.3)	44 ± 2
an	57.8	406	19.8(21.0)	62 ± 1	473	21.2(21.0)	76 ± 7
o-CH ₃ O-an	68*	426	23.9(24.5)	55 ± 6	459	24.9(24.5)	52 ± 4
p-Cl-an	74.7	465	24.3(24.9)	55 ± 7	481	25.4(24.9)	36 ± 6
p-Br-an	76.6	460	27.7(28.6)	70 ± 7	499	30.2(28.6)	67 ± 2
m-Cl-an	56**	397	25.3(24.9)	22 ± 5	444	26.3(24.9)	45 ± 4

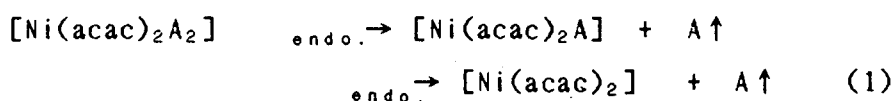
a): DSC-peak maximum temperature. b): The calculated values are in parentheses.

$\Delta H_{(\text{sub})}$: Enthalpies of sublimation for aniline derivatives.

*: $\Delta H_{(\text{sub})}$ values determined by DSC measurement. **: Entalpy of vaporization.

なお、各錯体の熱分解過程については、生成物の赤外吸収スペクトルを測定することによって確認した。第1段の熱分解反応で得られた生成物の赤外吸収スペクトルでは、分解前の錯体のスペクトルに見られた3400、3200 cm^{-1} 付近のアミノ基に基づく吸収帯、ならびに1460、1060、750 cm^{-1} 付近のフェニル基に基づく吸収帯¹¹⁾が小さくなり、さらに、第2段の熱反応生成物のスペクトルでは、これらの吸収帯はほとんど消失する。しかしながら、配位アセチルアセトンに基づく吸収帯^{12~14)}には、変化が見られない。また、第2段の熱反応生成物の粉末線回折パターンは、緑色で無水の $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ 錯体のそれと同一であることも確かめた。

以上、 $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ 錯体の熱分析では、(1)式に示すように軸配位子であるアニリン誘導体が1分子ずつ2段階的に解離して $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ が生成する。



この2段階の熱反応に対応して現れる2つの吸熱ピークは、アニリン誘導体の解離反応に基づくものであり、第1段の解離反応の吸熱量が、第2段のそれとほぼ等しいことから、熱分解過程において8面体から4面体へのような大きな構造変化はなく、先の〔1〕に示す6配位8面体構造が保たれていると考えられる。これは、アニリン誘導体が解離することによって空いた配位座に隣接する錯体分子の配位アセチルアセトンの酸素原子が結合する結果であり、このような多核化を経て $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ¹⁵⁾が生成すると考えられる。

$[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ 錯体の熱分析

$[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ の熱分析で得た結果を図5-3ならびに表5-4にまとめて示す。

図5-3に見るように、 $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{py})]$ 錯体の場合、83~140 $^{\circ}\text{C}$ で約21.3%の重量減少が認められ、この21.3%の減量は、組成中のピリジン1分子(22.9%)にほぼ相当する。この重量変化に対応して、DSC曲線に吸熱ピークが現れる。ほかの錯体についても同様の重量変化が見られ、表5-4に示すように各錯体の減量は、いずれも塩基Bであるピリジン誘導体が解離するとして括弧内の計算値とほぼ一致する。また、これらの重量変化に対応して現れる吸熱は、ピリジン誘導体の解離反応のエンタルピー変化(ΔH)とみなされる。

なお、 $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{py})]$ および $[\text{VO}(\text{acac})_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ 錯体の場合に得た ΔH

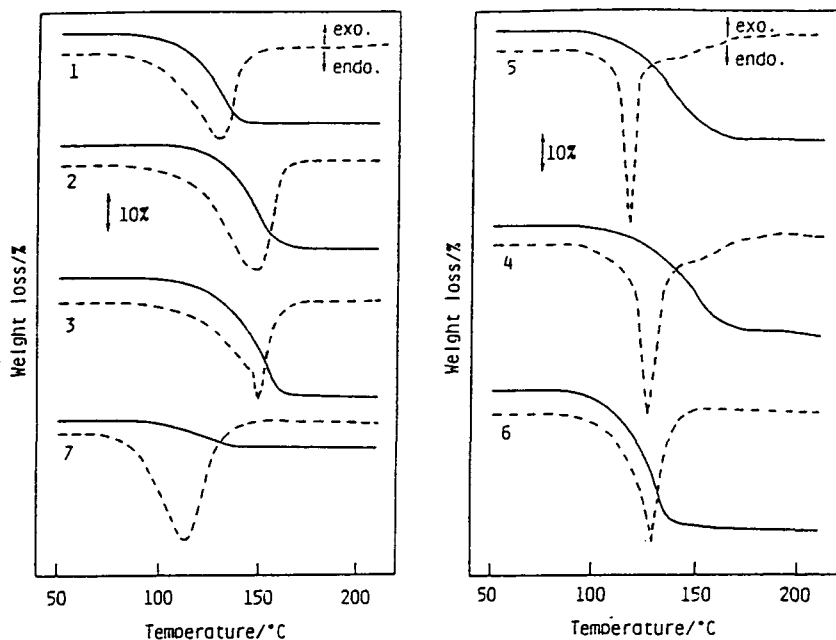


Fig. 5-3 TG (—) and DSC (---) curves for $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ complexes; heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

B = 1: py, 2: 4- CH_3 -py, 3: 4- C_2H_5 -py, 4: NH_3 ,
5: 3-CN-py, 6: 4-CN-py, 7: 3-Br-py.

Table 5-4 TG and DSC data of $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ complexes

Base	pKa	$\frac{\Delta H_{(\text{sub})}}{\text{kJmol}^{-1}}$	(K) ^{a)}	Weight loss (%)		$\frac{\Delta H}{\text{kJmol}^{-1}}$
				Found	Calcd.	
py	5.25	47.8	404	21.3	22.9	69.4
4- CH_3 -py	6.02	56.9	421	25.8	26.0	81.4
4- C_2H_5 -py	6.17	54.0**	425	29.0	28.8	73.2
4-CN-py	1.90	75.6*	399	26.6	28.2	65.5
3-CN-py	2.28	79.0*	391	27.1	28.2	68.2
3-Br-py	2.84	59.4*	402	36.5	37.3	74.7
NH_3	9.26	29.0	370	5.8	6.0	51.3

a): DSC-peak maximum temperature.

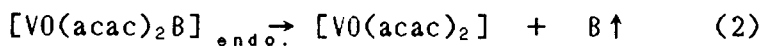
$\Delta H_{(\text{sub})}$: Enthalpy of sublimation for pyridine derivatives.

*: $\Delta H_{(\text{sub})}$ values determined by DSC measurement. **: Enthalpy of vaporization.

は、各々 69.4kJmol^{-1} 、 81.4kJmol^{-1} であり、Lozanoら¹⁶⁾の報告に見られる熱解離反応の ΔH の値 $\{[\text{VO}(\text{dbm})_2(\text{py})]; 71.5\text{kJmol}^{-1}$ 、 $[\text{VO}(\text{dbm})_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]; 93.5\text{kJmol}^{-1}$ 、 Hdbm : ジベンゾイルメタン}によく類似する。しかしながら、これら固体熱反応で観察されるエンタルピー変化は、Cralinら¹⁷⁾がニトロベンゼン中で測定した ΔH $\{[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{py})]; 30.8\text{kJmol}^{-1}$ 、 $[\text{VO}(\text{acac})_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]; 36.8\text{kJmol}^{-1}\}$ に比べて大きな値であり、塩基が金属から解離し、反応系外に達する際の物理的状態変化に相当するエンタルピー変化が含まれる¹⁸⁾ためと考えられる。

なお、錯体の熱分解過程については、生成物の赤外吸収スペクトル変化を測定することによって確かめた。 $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{py})]$ 錯体の熱分析では、 140°C 付近で1分子のピリジンの解離に相当する重量変化が見られる。その温度で得た熱分解反応生成物の赤外吸収スペクトルでは、分解前の錯体のスペクトルに見られた 1444 、 1218 および 711cm^{-1} 付近のピリジン環に基づく各吸収帯²⁰⁾が消失するが、配位アセチルアセトンに基づく吸収帯^{12~14)}にはほとんど変化が見られない。さらに、この熱分解生成物のスペクトルは、別に合成した $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 錯体のスペクトルと全く同一であることが認められた。

これらの結果から $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ 錯体の熱分析では、(2)式に示すように吸熱をともなってピリジン誘導体が解離し、 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ が生成すると考えられる。



5.3.2 速度論的解析 ならびに 熱安定性

(1) 速度論的解析

$[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ ならびに $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ 錯体に見られる(1)、(2)式の熱解離反応を、(3)式により速度論的に解析した。

$$\left. \begin{aligned} \log \left\{ -\frac{\log(1-\alpha)}{2.303T^2} \right\} \\ \log \left\{ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} \end{aligned} \right\} = \log \frac{A \cdot R}{\phi \cdot E_a} \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} \right) - \frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

なお、式中の n は反応次数を、 A は頻度因子、 R は気体定数、 ϕ は昇温速度、 T は絶対温度、 E_a は活性化エネルギーを示す。

[Ni(acac)₂A₂]の場合

まず、(3)式に適用できる反応次数を検討した。得られた代表的な結果を図5-4に示す。図5-4より、 n が1の場合の $\log\{-\log(1-\alpha)/(2.303T)\}$ と T との関係が、他の n を 1/2、1/3あるいは 2 とした場合に比べて、最も直線性にすぐれていることが認められた。

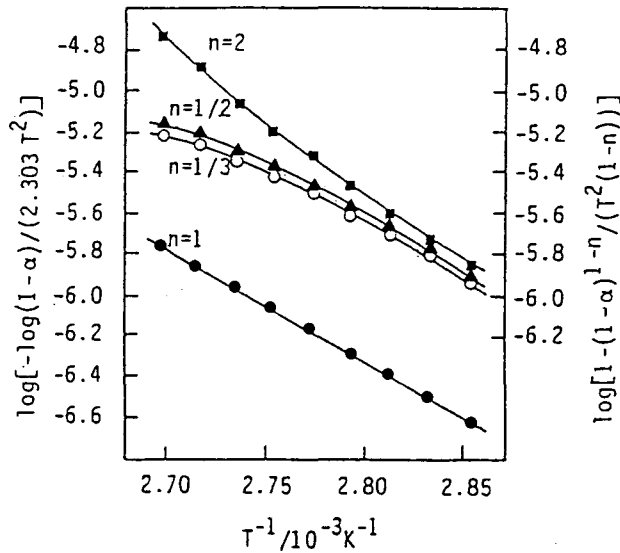


Fig. 5-4 Plots for aniline elimination reaction at the first stage according to the Coats-Redfern method;
 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{an})_2] \xrightarrow{\text{heat}} [\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{an})] + \text{an} \uparrow$
 n is the order of the reaction.

そこで、各錯体の第1段および第2段の熱分解反応について、同じように n を1とした場合の関係を求め図 5-5 および 5-6 に示した。

図 5-5、5-6 に見るように、いずれの場合にも直線性のよい結果が得られ、それら直線の傾きならびに切片から、各々、活性化エネルギー(E_a)、頻度因子(A)を求めた。ついで、 E_a および A の値を用いて (4) 式の Arrhenius 式から速度定数(k)を算出した。さらに、(5)式から活性化エンタルピー(ΔH^*)を、また、(6)式から活性化エントロピー ΔS^* を算出した。これらの値を用いて(7)式により活性化自由エネルギー ΔG^* の値を求めた。

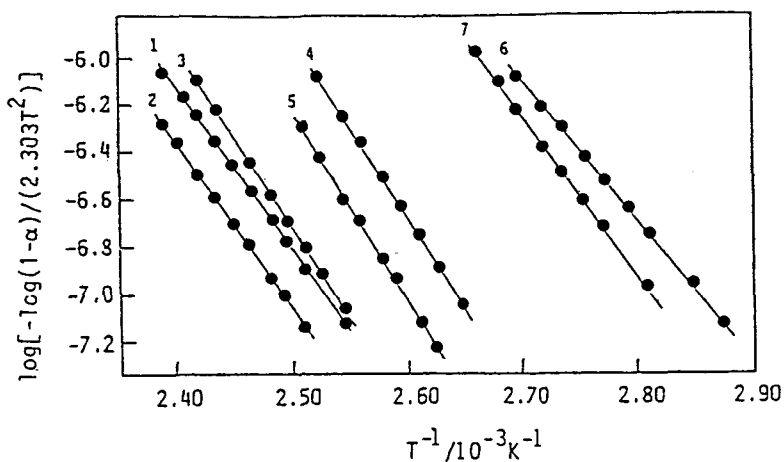
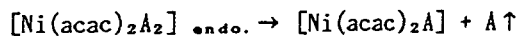


Fig. 5-5 Plots for aniline elimination reaction at the first stage according to the Coats-Redfern method;



A: 1: p-Cl-an, 2: p-Br-an, 3: p-CH₃O-an, 4: p-CH₃-an,
5: p-C₂H₅-an, 6: an, 7: o-CH₃O-an.

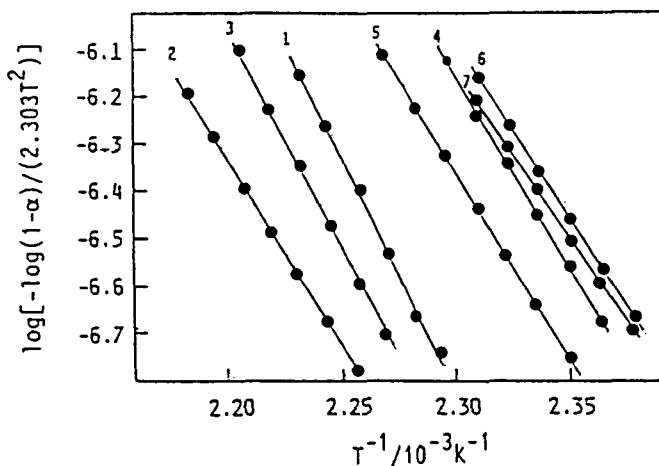


Fig. 5-6 Plots for aniline elimination reaction at the second stage according to the Coats-Redfern method;



A: 1: p-Cl-an, 2: p-Br-an, 3: p-CH₃O-an, 4: p-CH₃-an,
5: p-C₂H₅-an, 6: an, 7: o-CH₃O-an.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (4)$$

$$\Delta H^* = E_a - R \cdot T \quad (5)$$

$$\Delta S^* = R[\ln(A \cdot h/k \cdot T) - 1] \quad (6)$$

(h は Planck定数、k は Boltzmann定数を示す、
また透過係数は 1 とした。)

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (7)$$

なお、各錯体の熱化学的性質を比較するために、第 1 段の熱解離反応については、絶対温度 T を 383K とし、また、第 2 段については 435K とした場合の k および ΔG^* の値を求め、 E_a 、 $\log A$ の値とともに表 5-5 にまとめた。

Table 5-5 Kinetic data of aniline derivatives elimination reaction of the $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ complexes

(1) Kinetic data for the first stage; $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2] \rightarrow [\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}] + \text{A} \uparrow$

Base	pKa	E_a $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A/s^{-1})$	$k(383\text{K})$ s^{-1}	$\Delta G^*(383\text{K})$ kJmol^{-1}
p-CH ₃ O-an	5.34	146 ± 12	16.7 ± 0.9	5.86 × 10 ⁻⁴	126 ± 2
p-CH ₃ -an	5.08	154 ± 2	18.5 ± 1.5	3.09 × 10 ⁻³	119 ± 3
p-C ₂ H ₅ -an	5.03	155 ± 14	18.4 ± 1.7	1.76 × 10 ⁻³	120 ± 1
an	4.63	114 ± 8	14.2 ± 0.8	4.09 × 10 ⁻²	109 ± 1
o-CH ₃ O-an	4.52	132 ± 10	16.6 ± 1.4	3.85 × 10 ⁻²	112 ± 1
p-Cl-an	4.15	137 ± 7	15.2 ± 0.6	3.55 × 10 ⁻⁴	126 ± 1
p-Br-an	3.86	147 ± 8	16.3 ± 1.1	2.12 × 10 ⁻⁴	127 ± 0.3
m-Cl-an	3.46	137 ± 1	16.4 ± 0.5	6.18 × 10 ⁻³	117 ± 0.4

(2) Kinetic data for the second stage; $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}] \rightarrow [\text{Ni}(\text{acac})_2] + \text{A} \uparrow$

Base	pKa	E_a $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A/s^{-1})$	$k(435\text{K})$ s^{-1}	$\Delta G^*(435\text{K})$ kJmol^{-1}
p-CH ₃ O-an	5.34	187 ± 4	19.8 ± 0.5	2.43 × 10 ⁻³	137 ± 2
p-CH ₃ -an	5.08	159 ± 3	17.2 ± 0.4	1.26 × 10 ⁻²	130 ± 1
p-C ₂ H ₅ -an	5.03	152 ± 3	16.1 ± 0.4	7.24 × 10 ⁻³	132 ± 1
an	4.63	139 ± 5	14.8 ± 0.6	1.36 × 10 ⁻²	130 ± 0.2
o-CH ₃ O-an	4.52	146 ± 4	15.7 ± 0.5	1.48 × 10 ⁻²	130 ± 0.2
p-Cl-an	4.15	199 ± 12	21.4 ± 1.2	3.46 × 10 ⁻³	135 ± 1
p-Br-an	3.86	164 ± 6	16.7 ± 0.7	1.23 × 10 ⁻³	139 ± 1
m-Cl-an	3.46	170 ± 10	18.5 ± 1.1	1.13 × 10 ⁻²	131 ± 1

E_a : Activation energy, A: Frequency factor, k: rate constant,

ΔG : Activation free energy.

[VO(acac)₂B]錯体の場合

[VO(acac)₂B]錯体の場合に見られる (2) 式の熱解離反応の速度論的解析についても [Ni(acac)₂A₂] の場合と同様に行なった。その結果、図 5-7 に示すように、反応次数 n を 1 とした場合が最も直線性に優れることを認めた。また、これらの直線関係から E_a、log A を求め、さらに各錯体を同一温度で比較するために、T を 400K とした場合の ΔH*、ΔS* および ΔG* を求め表 5-6 にまとめた。

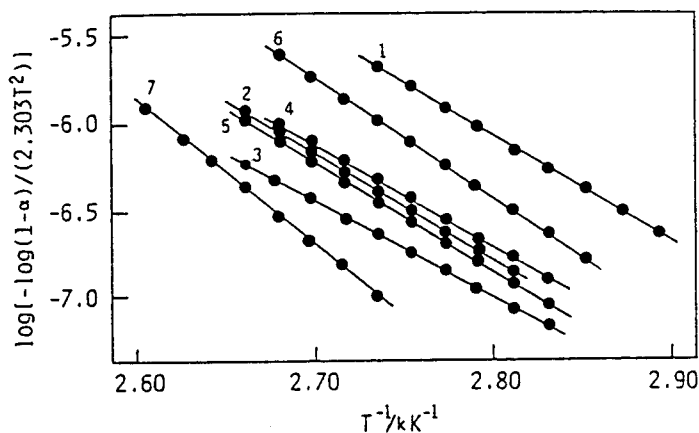


Fig. 5-7 Plots of substituted pyridine elimination reaction according to the Coats-Redfern method for [VO(acac)₂B] complexes

B= 1: py, 2: 4-CH₃-py, 3: 4-C₂H₅-py, 4: 4-CN-py,
5: 3-CN-py, 6: 3-Br-py, 7: NH₃.

Table 5-6 Kinetic data of substituted pyridine elimination reaction of [VO(acac)₂B] complexes

Base	E_a kJmol ⁻¹	log(A/s ⁻¹)	$\Delta H^*(400K)$ kJmol ⁻¹	$\Delta S^*(400K)$ JK ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta G^*(400K)$ kJmol ⁻¹
py	123±9	16.1±1.2	120±9	52±12	99±2
4-CH ₃ -py	123±10	15.3±1.4	119±10	37±15	105±2
4-C ₂ H ₅ -py	103±9	12.3±1.2	100±9	-20±10	108±0.2
4-CN-py	113±4	13.9±0.6	110±4	11±6	105±0.2
3-CN-py	119±0.6	14.9±0.1	116±0.3	29±0.4	104±0.4
3-Br-py	126±7	16.2±1.1	123±7	54±7	101±0.7
NH ₃	157±1	19.2±0.5	153±1	110±2	109±0.5

E_a: Activation energy, A: Frequency factor, ΔH* : Activation enthalpy,
ΔS* : Activation entoropy, ΔG* : Activation free energy.

(2) 錯体の熱安定性

[Ni(acac)₂A₂] 錯体の熱安定性

すでに述べたように、[Ni(acac)₂A₂] 錯体の固体熱反応は、塩基 A であるアニリン誘導体の熱解離によって進行する。この場合、錯体の熱安定性は、金属と配位子との結合の強さに関連して配位子の電子供与性が大きく影響すると考えられる。そこで、まず活性化自由エネルギーとアニリン誘導体の電子供与性の尺度としての塩基性 (pKa) との関係を図 5-8 に示す。

図 5-8 の破線 a に示すように、No. 3~7 錯体の第 1 段の活性化自由エネルギー ($\Delta G^*_{(383K)}$) は、アニリン誘導体の塩基性とほぼ比例関係にあると考えられるが、No. 1, 2 の両錯体の $\Delta G^*_{(383K)}$ は、pKa から期待される値より約 26 kJ mol^{-1}

大きく、さきの破線の延長上に位置しない。また、第 2 段の場合 ($\Delta G^*_{(435K)}$) にも、同様の傾向がみられ、No. 1, 2 錯体の $\Delta G^*_{(435K)}$ は、例外的な値を示す。これらは、融解熱、蒸発熱の比較的大きい p-クロロアニリン、p-ブromoアニリンの錯体に見られるものであり、第 3 章に記した [Co(Hbhen)A₂]₂ の場合に得た結果と一致する。さらに、[AgB₂]NO₃²¹⁾ の熱分析の報告においても、融解熱、蒸発熱の大きい配位子が解離する場合、活性化エネルギーは特異的に大きな値となっている。

これらの事実から、錯体の熱安定性は、配位子の塩基性に加えて配位子自身の融解熱、蒸発熱の各種熱的性質によっても影響されると考え、(8)式を仮定した。

$$\Delta G^* = \alpha \text{ pKa} + \beta \Delta H_{\text{sub}} \quad (8)$$

ここで、 α および β は、反応系によって決まる定数、 ΔH_{sub} は、アニリン誘導体の融解熱と蒸発熱の和とする。

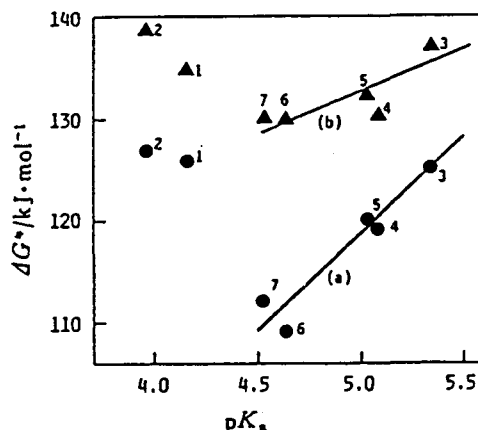


Fig. 5-8 Relation between ΔG^* values and pKa values of aniline derivatives for [Ni(acac)₂A₂] complexes
 (a): ●—● for the first stage ($\Delta G^*_{(383K)}$)
 (b): ▲—▲ for the second stage ($\Delta G^*_{(435K)}$)
 A=1:p-Cl-an, 2:p-Br-an, 3:p-CH₃O-an, 4:p-CH₃-an, 5:p-C₂H₅-an, 6:an, 7:o-CH₃O-an.

次に、両辺をpKaで除し(8')と変形し、

$$\Delta G^* / pKa = \alpha + \beta \Delta H_{sub} / pKa \quad (8')$$

各錯体の $\Delta H_{sub} / pKa$ に対する $\Delta G^* / pKa$ の関係を求め、図 5-9 に示した。

その結果、図 5-9 に示すように $\Delta G^*_{(383K)}$ および $\Delta G^*_{(435K)}$ のいずれの場合にも、ほぼ直線関係が認められた。

さらに、(8)式の妥当性を確かめるために、pKa および ΔH_{sub} の値がアニリン誘導体のそれと大きく異なるアンモニアの付加錯体 ($[Ni(acac)_2(NH_3)_2]$) についても検討した。

$[Ni(acac)_2(NH_3)_2]$ 錯体の熱分解では、アンモニアの2分子が1段階的に解離するが、その速度論的結果は次のとおりである。

$$E_a = 90 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \log A = 9.4 \pm 1.2$$

$$\Delta G^*_{(383K)} = 122 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G^*_{(435K)} = 127 \text{ kJ mol}^{-1}$$

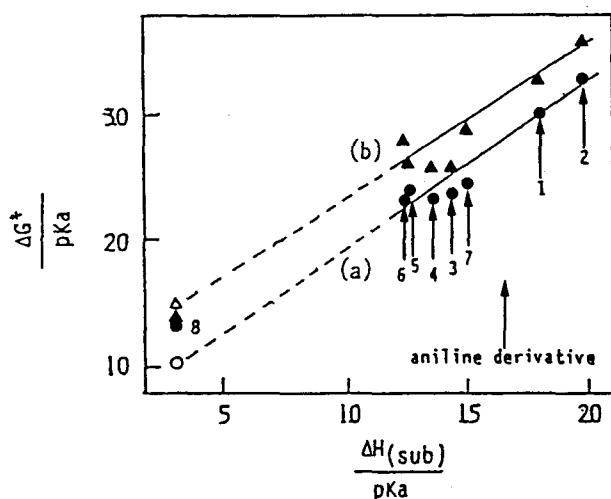


Fig. 5-9 Plots of $\Delta G^*/pKa$ against $\Delta H_{(sub)}/pKa$ for $[Ni(acac)_2A_2]$ complexes

(a): ●—●— for the first stage ($\Delta G^*_{(383K)}$)

(b): ▲—▲— for the second stage ($\Delta G^*_{(435K)}$)

○ and △ values are calculated from linear line (a) and (b), respectively.

A=1:p-Cl-an, 2:p-Br-an, 3:p-CH₃O-an, 4:p-CH₃-an,

5:p-C₂H₅-an, 6:an, 7:o-CH₃O-an.

ここで、アンモニアの pKa が、9.26、また ΔH_{sub} が 29 kJ mol^{-1} (22) であることから、 $\Delta G^*_{(383K)}/pKa = 13.2$ 、 $\Delta G^*_{(435K)}/pKa = 13.7$ 、 $\Delta H_{(sub)}/pKa = 3.13$ が

求められる。これら $\Delta G^*/pK_a$ の値は、図 5-9 の最小自乗法で処理した直線 (a) および (b) から予測される値 (図中の○印: $\Delta G^*_{(383K)}/pK_a=10.0$ 、△印: $\Delta G^*_{(435K)}/pK_a=13.3$) と比較的よく一致しており、 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{NH}_3)_2]$ 錯体の熱安定性の評価にも(8)式が適用できることがわかった。

[V0(acac)₂B]錯体の熱安定性

[V0(acac)₂B]錯体の熱反応も、塩基の熱解離に属することから、錯体の熱安定性は塩基の電子供与性に影響されると考えられる。しかしながら、表 5-6 に示すように各錯体の ΔG^* は、99~109kJmol⁻¹ の範囲にあり、ピリジン誘導体の種類が異なっても期待されるほどの変化が見られない。すなわち、 pK_a が 9.26 のアンモニア錯体の ΔG^* は、109kJmol⁻¹ であり、 pK_a が 1.90~2.84 の小さな値の範囲にある 4-CN-py, 3-CN-py, 3-Br-py 錯体の ΔG^* の値 (105kJmol⁻¹, 104kJmol⁻¹, 101kJmol⁻¹) とほぼ同じ値を示す。

ところで、置換ピリジンが金属と結合する際には、ピリジン環の共鳴構造に基づく π 相互作用を考慮する必要がある。Miyokawa²³⁾ らは [Co(salen)B] 錯体 {salen: N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato) dianion} からのピリジン誘導体の解離反応において、[Co(salen)(4-CN-py)] 錯体の活性化エネルギーが π 結合の寄与によって大きくなると説明している。本研究の [V0(acac)₂B] 錯体の場合も、4-CN-py は、その共鳴構造から考えて、バナジウム (IV) との π 結合性が強く、3-CN-py、3-Br-py を配位子とする錯体より安定性に優れると考えられるが、 ΔG^* の値にはそのような相違も見られない。

既に述べた [Co(Hbhen)A₂]X₂ および [Ni(acac)₂A₂] 錯体の熱安定性が、配位子の塩基性に加えて配位子自身の熱的性質によっても影響されることから類推して、[V0(acac)₂B] 錯体の熱安定性について、(8)式の適応性を検討した。

各錯体の $\Delta H_{sub}/pK_a$ および $\Delta G^*/pK_a$ を求め、図 5-10 に示した。

その結果、図 5-10 の (a) に見るように、 $\Delta H_{sub}/pK_a$ と $\Delta G^*/pK_a$ との間には、直線関係が観察され、[V0(acac)₂B] 錯体の場合も (8) 式に適応することを認めた。

これらの事実から、融解熱、蒸発熱として現れる水素結合、van der Waals 力が、[Ni(acac)₂A₂] ならびに [V0(acac)₂B] 錯体が形成される際に影響すると思

われ、その分子間力が活性化自由エネルギーにも反映されると考えられる。そのために、電子供与性が強くて融解熱、蒸発熱の小さいアンモニアの付加錯体と、一方、電子供与性が弱くて融解熱、蒸発熱の大きいアニリン、ピリジン誘導体の付加錯体の活性化自由エネルギーがほぼ等しくなると推察した。

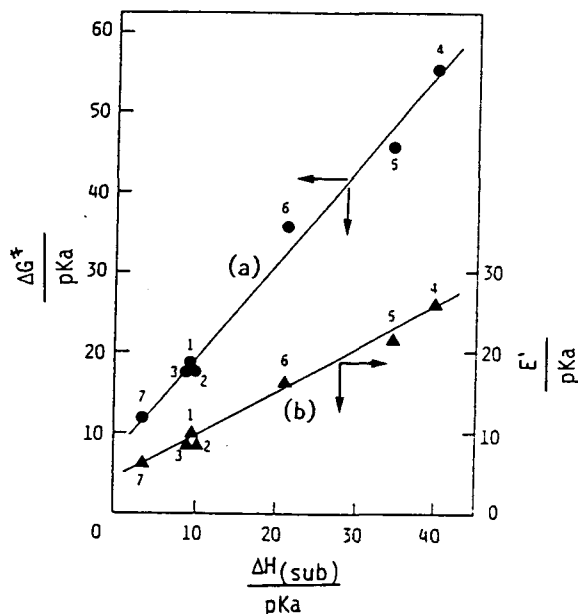


Fig. 5-10 Plots {(a): ●—●} of $\Delta G^*/pKa$ against $\Delta H_{(sub)}/pKa$ and plots {(b): ▲—▲} of E'/pKa against $\Delta H_{(sub)}/pKa$ for $[VO(acac)_2B]$ complexes
 B = 1: py, 2: 4-CH₃-py, 3: 4-C₂H₅-py, 4: 4-CN-py,
 5: 3-CN-py, 6: 3-Br-py, 7: NH₃.

[VO(acac)₂B]錯体の電子スペクトル

表 5-7 に、 $[VO(acac)_2B]$ 錯体の固体反射スペクトルの測定結果を示す。

$[VO(acac)_2B]$ の電子スペクトルで最も低波数の吸収帯は、 ${}^2E \leftarrow {}^2B_2$ 、また、第2吸収帯は、 ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ (100q) と各々帰属できる²⁴⁾。Selbin²⁴⁾らは、種々の溶媒中における $[VO(acac)_2]$ のスペクトル変化を測定し、第1吸収帯の位置と第2吸収帯との差 (D_{12}) から塩基としての溶媒の配位能力の評価している。そこで、この D_{12} をエネルギー (E' ; kJmol⁻¹) に換算し (表 5-7 の 5 欄)、各錯体を比較した。

各錯体に見られる E' の相違は、上で述べた ΔG^* の場合と同様の傾向にあり、

Table 5-7 Refractance spectra data of $[VO(acac)_2B]$ in the solid state

Base	band 1 (cm^{-1})	band 2 (cm^{-1})	D_{12} (cm^{-1})	E' $kJmol^{-1}$
py	12890	17300	4410	52.7
py ²⁺	(13000)	(17390)	(4390)	
4-CH ₃ -py	13000	17240	4240	50.7
4-C ₂ H ₅ -py	12990	17180	4190	50.1
4-CN-py	12950	17060	4110	49.1
3-CN-py	13120	17180	4150	49.6
3-Br-py	13370	17270	3900	46.6
NH ₃	12630	17180	4550	55.4

E' : Values calculated from D_{12} values.

ピリジン誘導体の塩基性との相関関係がほとんど見られない。そこで、この E' についても、塩基 B の熱的性質の寄与が含まれると類推し、さきの(8)、(8')式と同じように(9)および(9')を仮定した。

$$E' = \alpha pK_a + \beta \Delta H_{sub} \quad (9)$$

$$E'/pK_a = \alpha + \beta \Delta H_{sub}/pK_a \quad (9')$$

ついで、 E'/pK_a および $\Delta H_{sub}/pK_a$ の値を求め、その関係を図 5-10 に示した。その結果、図 5-10 の (b) に見るように E'/pK_a と $\Delta H_{sub}/pK_a$ との間にも直線関係が成立することがわかった。

以上の事実は、金属-配位子結合にも配位子の熱的性質が寄与することを示すもので、さきの(8)式の妥当性を支持するものである。また、金属-配位子間の結合力の評価に、(8)および(9)式が新たな尺度になるものと結論した。

5.4 ま と め

錯体の熱安定性の相違については、一般に、配位子の電子供与性に基づいてしばしば議論されている。しかしながら、 $[Ni(acac)_2A_2]$ ならびに $[VO(acac)_2B]$ 錯体の熱安定性を配位子の塩基性のみで比較した場合、 $[Ni(acac)_2(p-Cl-an)_2]$ 、 $[Ni(acac)_2(p-Br-an)_2]$ ならびに $[VO(acac)_2(4-CN-py)]$ 、 $[VO(acac)_2(3-CN-py)]$ 錯体は例外的に見える。この現象は、金属-配位子間の結合が σ 結合性、 π 結合性

ならびに立体障害などの様々な相互作用によって複雑に影響されることを示すものである。配位子の塩基性の増大は、当然、金属-配位子間の σ 結合性の増大をもたらすと期待できる。しかしながら、 π 結合の強さならびに立体障害の寄与については、その評価が難しいことから、従来定性的な説明に留まっていた。融解熱および蒸発熱の熱的性質は、 π 結合の強さ、立体障害の程度を必ずしも反映しないけれども、水素結合ならびにvan der Waals力などを含む配位子自身の分子間相互作用を表していると思われる。そこで、錯体の熱安定性の評価する際の補正項として配位子の熱的性質を用いた。その結果、例外的と思われた錯体についても、他の各々の錯体と一連の関係にあることが認められた。

また、 $[V0(acac)_2B]$ 錯体の電子スペクトルから求めた塩基 B の配位能力についても、配位子の融解熱と蒸発熱が影響すると考えられる結果が得られた。なお、このような熱的性質の影響は、中心金属、配位子の種類並びに熱反応機構などによっても異なるが、仮定した(8)および(9)式が、金属-配位子間の結合力の新たな尺度になると考えられる。

第5章 の 文 献

- 1) H. Langfreldeirova, V. Karia, M. Lirkesova, J. Gaso, J. Therm. Anal., 26, 95(1983).
- 2) J.T. Hashagen, J.P. Fackler, Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 2821(1965).
- 3) R.H. Holm, F.A. Cotton, J. Phys. Chem., 65, 321(1961).
- 4) M.M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 76, 5995(1954).
- 5) E.J. Olszewski, D.F. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1043(1965).
- 6) W. Bilty, J.A. Clinch, Z. Anorg. Allg. Chem., 40, 219(1904).
- 7) R.A. Rowe, M.M. Jones, Inorg. Synth., 5, 115(1957).
- 8) R.T. Claunch, T.W. Martine, M.M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 83, 1073 (1961).
- 9) A.W. Coats, J.P. Redfern, Nature, 201, 68(1964).
- 10) 日本化学会編, “新実験化学講座9 分析化学II”, 丸善 1980, p.512.

熱重量測定において、昇温速度、試料の粒度、試料重量等が増大すると、測定される分解開始温度および分解終了温度は高温側に移動する。

- 11) 堀口 博 “赤外吸光図説総覧” 三共出版 1979, p.371, 372, 389.
- 12) K. Nakamoto, Y. Morimoto, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4533 (1961).
- 13) K. Nakamoto, P.J. McCarthy, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 24 (1962).
- 14) C. Djordjevic, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4778.
- 15) G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorg. Chem.*, 4, 456(1965).
- 16) R. Lozano, J. Martiney, A. Martiney, A.D. Lopey, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4533(1961).
- 17) R.L. Carlin, F.A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2128(1965).
- 18) K. Nagase, K. Muraishi, K. Sone, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 3184(1975).
- 19) S. Kinoshita, H. Wakita, I. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 1818 (1984).
- 20) 堀口 博 “赤外吸光図説総覧” 三共出版、1979. 第7章.
- 21) A. Akhvein, J.E. House, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1479(1970).
- 22) 日本化学会編、“化学便覧応用編 改訂2版” 丸善、1976. p.60.
- 23) K. Miyokawa, M. Takumi, S. Kinoshita, I. Masuda, *Thermochim. Acta*, 95, 227(1985).
- 24) J. Selbin, J.R. Ortolano, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 37(1964).

総 括

本論文は、Cr(III)、Cu(I)、Co(III)、Ni(II)およびV(IV)の各錯体の熱分析を行ない、錯体の固相における熱安定性について、主に外圏陰イオンならびに配位子の性質との関連性を検討した結果をまとめたものである。

第1章では、チオセミカルバジドおよびその誘導体とクロム(III)との新たな5つの電解質錯体 $[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3$ および2つの非電解質錯体 $[\text{Cr}(\text{L})_3]$ の合成と、その熱分析結果を述べた。電解質錯体の熱分析では、吸熱をともなって配位子が金属から解離するが、非電解質錯体の場合は、配位子が金属から解離することなく発熱的に分解する。このように、熱分解過程が錯体の組成と構造に対応して大きく異なることを認めた。

第2章では、チオ尿素金属錯体 {1: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 、2: $[\text{Cu}(\text{tu})_2\text{Cl}]$ 、3: $\text{Cu}(\text{tu})\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、4: $[\text{Cu}(\text{tu})_3]_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、5: $\text{Cu}(\text{tu})\text{ONO}$ 、6: $[\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ 、7: $[\text{Fe}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ 、8: $[\text{Mn}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$ 、9: $[\text{Co}(\text{tu})_3\text{Cl}_2]$ (tu: チオ尿素)} の熱分析を行ない、巨大多核構造の No.1~5 錯体および単核の No.6~9 錯体の熱分解過程の相違を明らかにした。チオ尿素単独の熱分析では、チオ尿素がチオシアン酸アンモニウム、グアニジンを経て分解するが、これらの熱反応はいずれも吸熱をともなって進行する。No.6~9 錯体の熱分解は、チオ尿素単独の場合と同様に吸熱的に進行し、配位チオ尿素が解離して金属塩化物にまで変化することがわかった。一方、No.1~4の銅(I)錯体の熱分解では、発熱をともなって熱分解生成物として硫化銅(I)が生成する。これは、硫黄原子で架橋して結合するチオ尿素が銅から解離することなく分解する結果と考えられた。

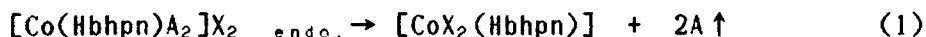
第3章では、錯体の熱分解におよぼす外圏陰イオンの影響を検討するために、ジメチルグリオキシム (H_2dmg) のコバルト(III)錯体を取り上げ、電解質錯体 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{A}_2]\text{X}$ および非電解質錯体 $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ の熱分析を行なった。

電解質錯体の場合、軸配位子であるアニリン誘導体(A)と外圏陰イオン(X)との置換反応が吸熱をともなって進行し、反応生成物として $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ が生成する。この熱反応は、アニリン誘導体の電子供与性ならびに外圏陰イオンの求核力に影響されることを認めた。一方、 $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ および類似する鉄(II)およびニッケル(II)錯体の場合は、置換反応に必要な外圏陰イオンがないため、発

熱的に分解する。これらの結果に基づいて、非電解質錯体 $[\text{CoCl}(\text{Hdmg})_2\text{A}]$ に塩化アンモニウムあるいは臭化アンモニウムを添加して熱分析を行なったところ、添加した陰イオンによって錯体中のアニリン誘導体が置換され、緑色化合物 $\{\text{H}[\text{CoClX}(\text{Hdmg})_2]\}$ が生成することを見いだした。

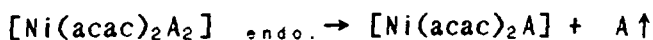
第4章、第1節では、ジオキシム型四座配位子とコバルト(III)との新たな錯体 $\{\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2\}\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ の合成と、これらの電解質錯体の熱分析結果について述べた。 $\{\text{H}_2\text{bhen}: \text{N}, \text{N}'\text{-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)エチレンジアミン}$ 、 $\text{H}_2\text{bhpn}: \text{N}, \text{N}'\text{-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミン}\}$

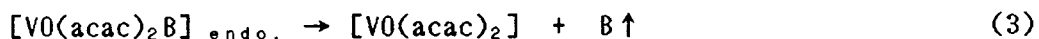
$[\text{Co}(\text{Hbhen})\text{A}_2]\text{Cl}_2$ 錯体の熱分析では、軸配位子と塩化物イオンとの置換反応に基づく吸熱が現れるが、平面配位子 Hbhen が比較的不安定であり直ちに発熱的に分解することがわかった。一方、 $[\text{Co}(\text{Hbhpn})\text{A}_2]\text{X}_2$ 錯体の場合、(1)式に示すように軸配位子であるアニリン誘導体の2分子が二つの外圏陰イオンによって1段階的に置換され、緑色の $[\text{CoX}_2(\text{Hbhpn})]$ 錯体が生成することを見いだした。



第2節では、(1)式の配位子置換反応を速度論的に解析した。この場合の活性化自由エネルギー(ΔG^*)は、アニリン誘導体の塩基性の増大にほぼ比例して増大するが、 $[\text{Co}(\text{Hbhpn})(\text{p-chloroaniline})_2]\text{X}_2$ 錯体の場合は、その塩基性から期待される値より特異的に大きな ΔG^* を示すことがわかった。この特異的な結果については、アニリン誘導体の昇華熱の影響によると説明した。

第5章では、ビス(アセチルアセトナト)ニッケル(II)およびビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)の塩基付加錯体 $\{[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ 、 $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]\}$ からの塩基の熱解離反応を速度論的に解析し、その結果に基づいて錯体の熱安定性と配位子の熱的性質との関係を考察した。 $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2]$ 錯体の熱分析では、(2)式に示すように塩基(A)であるアニリン誘導体が吸熱をともなって1分子ずつ2段階的に解離することを認めた。また、 $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]$ 錯体の場合は、(3)式に示すように塩基(B)であるピリジン誘導体の解離反応であることを確かめた。





これら(2)、(3)式の熱反応の活性化自由エネルギー (ΔG^*) は、塩基の電子供与性に比例して増大するが、融解熱ならびに蒸発熱の大きな値の塩基が解離する場合の ΔG^* は、その塩基性(pKa)から予測する値より特異的に大きくなることを認めた。これらの事実から、錯体の熱安定性は、塩基の電子供与性および融解熱および蒸発熱などの熱的性質によって影響されると考え、次式を提案した。

$$\Delta G^* = \alpha \text{pKa} + \beta \Delta H_{\text{sub}} \quad (4)$$

$$\Delta G^* / \text{pKa} = \alpha + \beta \Delta H_{\text{sub}} / \text{pKa} \quad (4')$$

(α 、 β は反応系によって決まる定数、 ΔH_{sub} は、融解熱と蒸発熱の和)

(4)式は、塩基性および融解熱、蒸発熱がアニリンおよびピリジン誘導体と大きく異なるアンモニア付加錯体 ($[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{NH}_3)]$) の場合にも適応でき、この式により、金属-配位子結合の強さを見積ることができると結論した。

以上、本研究は、種々の配位子を有する遷移金属錯体の熱分析をするとともに、熱分解生成物を同定し、錯体の組成ならびに構造と固相における熱安定性との関連性を明らかにすることを目的として行なったものである。本研究で得られた知見は、金属-配位子間の結合力に寄与する相互作用を解明する際の基礎的データとして有用であるばかりでなく、金属錯体を用いる触媒反応や有機合成反応などの化学工業へも大いに貢献するものと確信する。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、新良宏一郎博士には大阪工業大学応用化学科教授としてご在任中ならびにご退職後も引続き、ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました。ここに、謹んで厚く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、終始ご懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授 庄野利之博士に深甚なる感謝の意を表します。また、有益なご助言ならびにご指導を賜りました大阪大学工学部教授 舩林成和博士ならびに同教授 足立吟也博士に厚く感謝の意を表します。さらに、龍谷大学理工学部助教授（元大阪大学工学部講師）松下隆之博士には、ひとかたならぬご厚情と貴重なご教示ならびに有益なご助言を賜りました。心よりお礼申し上げます。

また、本研究を遂行中、有益なご指導とご鞭撻を賜りました大阪工業大学応用化学科教授 南 晋一博士に深謝しますとともに、終始ご懇切なご指導と励まし、ならびに研究促進へのご配慮を賜りました大阪工業大学応用化学科助教授 矢ヶ部憲児博士に厚くお礼申し上げます。