

| | |
|--------------|--|
| Title | 分光光度法及び ¹ H核磁気共鳴法によるo-Quinone類とLewis酸の溶液内錯形成の研究 |
| Author(s) | 片岡, 和明 |
| Citation | 大阪大学, 1981, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/33191 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | | | | |
|---------|--|---------|----------|----------|
| 氏名・(本籍) | かた 片 | おか 岡 | かず 和 | あき 明 |
| 学位の種類 | 薬 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 第 | 5389 | 号 | |
| 学位授与の日付 | 昭和56年7月22日 | | | |
| 学位授与の要件 | 薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第5条第1項該当 | | | |
| 学位論文題目 | 分光光度法及び ¹ H核磁気共鳴法によるo-Quinone類とLewis酸の溶液内錯形成の研究 | | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 | 佐々木喜男 | | |
| | (副査) 教授 | 富田 研一 | 教授 柘井雅一郎 | 教授 田村 恭光 |

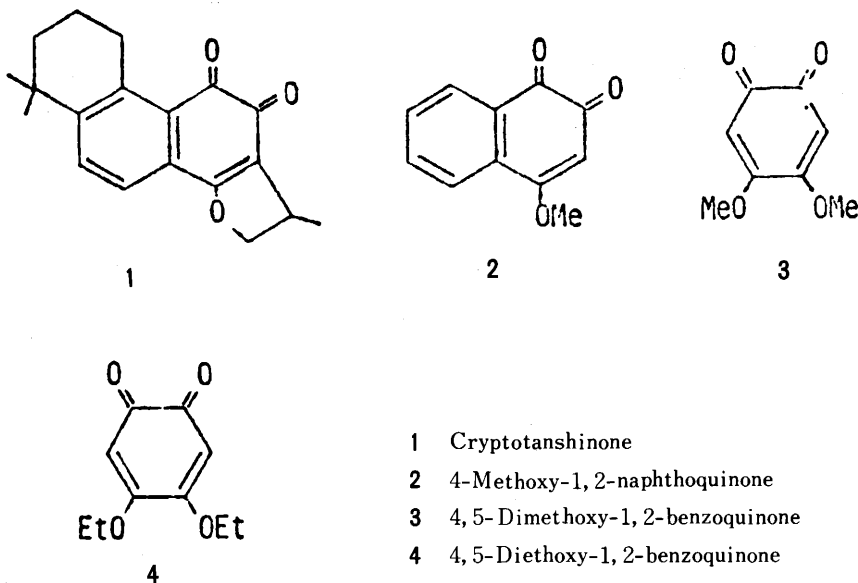
論 文 内 容 の 要 旨

序 論

Quinone類は、特異な共役二重結合系を構成しており、物理化学的に興味ある性質をもっている。Quinone類の金属錯体を錯体化学の観点からみるとo-Quinone類とp-Quinone類では錯体の結合様式が異なることに興味もたれる。すなわち、一般に前者は2座配位子としてキレートを形成し¹⁾、後者は π 錯体を形成する²⁾ことが知られている。後者については多くの研究例が報告されているが、前者はあまり多くは注目されていなかった。9,10-phenanthraquinone-metal halide 錯体の合成が報告³⁾された後、Crowley等¹⁾によってその性質について検討された程度である。特に、溶液内平衡に関しては、溶媒と配位子の選択が困難なために、その研究例はみられない。一般に、カルボニル基は配位能が弱く、錯形成には非水溶媒が必要である⁴⁾。また、同時にmetal halideの溶解度を満足し得ることが必要であり、これらの錯形成では上記の条件を満たす適当な非水溶媒の選択が要求される。非水系のmetal halideとLewis塩基の錯形成は興味ある分野でもあるので、著者は、非水溶媒中のo-Quinone類と種々のmetal chlorideの錯形成の溶液内平衡について検討した。

溶媒には、CH₃CN(AN)とCH₃NO₂(NM)が適当であった。o-Quinone型配位子には、エーテル型酸素を持ち配位子としての安定性、ならびに、錯形成の安定度の増大が期待される下記の1~4の化合物を使用した⁵⁾。Lewis酸としてのmetal chlorideには、弱あるいは中程度の酸強度を示すII BとVB属の塩化物、および、強い酸強度を示すSnCl₄、TiCl₄および、InCl₃を使用した。これらのmetal chlorideのLewis酸強度の序列は大体の予測が可能であるが、Lewis塩基の種類により必ずしも一定していないので、o-Quinone類に対するLewis酸強度の序列について検討した。また、これらの

錯体は強く着色しているので、錯形成に起因する配位子吸収帯の移動について、錯形成の安定度および相当する metal chloride の酸強度との関連性を明らかにした。さらに、研究途上、溶媒和の寄与が示唆されたので、この点についても検討を加えた。

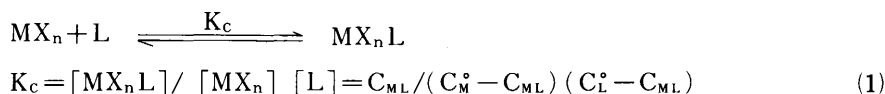


本 論

(1) 非水溶媒中の錯形成

1. CH₃CN中の錯形成

1のAN溶液に metal chloride を加えると錯形成に起因した色調変化がみられる。一例として、ZnCl₂を加えた場合の可視部吸収スペクトルの変化を Fig. 1 に示した。等吸収点の存在は、この濃度範囲において生成する錯体が1種類であることを示唆する。吸光度の濃度依存性を利用した連続変化法を行なった結果、すべての metal chloride について、1:1錯体の生成が示唆された。従って、(1)式で与えられる1:1錯形成の安定度定数 K_cを得るために、塩基濃度を一定に保ち、酸濃度を変化させた一連の溶液の吸光度について、



(2)式に基づいた curve fitting法を行ない K_cを決定した。

$$A_{\text{cal}} = \varepsilon_{\text{L}} C_{\text{L}}^0 + (\varepsilon_{\text{ML}} - \varepsilon_{\text{L}}) \{ 1 + K_c C_{\text{M}}^0 + K_c C_{\text{L}}^0 - \sqrt{(1 + K_c C_{\text{M}}^0 + K_c C_{\text{L}}^0)^2 - 4K_c^2 C_{\text{M}}^0 C_{\text{L}}^0} \} / 2K_c \quad (2)$$

ここで、A_{cal}は理論吸光度、C_M⁰とC_L⁰は metal chloride と配位子の初濃度、ε_{ML}とε_Lは錯体と配位子の測定波長の分子吸光係数を示す。錯体のスペクトルは、実測スペクトルが錯体と遊離配位子の吸収帯の重なりとして観測されるために、各波長でのε_{ML}は(2)式に基づいて計算し、λ_{max}およびε_{max}を

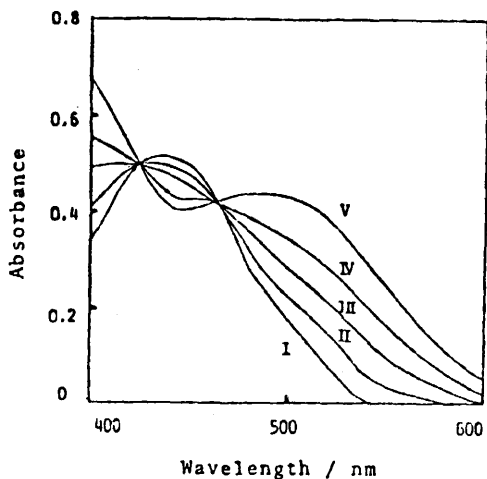


Fig. 1. Spectral Change of Cryptotanshinone with $ZnCl_2$ in CH_3CN .
 Conc. of Cryptotanshinone/M: 1.8×10^{-4}
 constant, conc. of $ZnCl_2$ /mM: I = 0, II = 0.02, III = 0.06, IV = 0.12, V = 0.36.

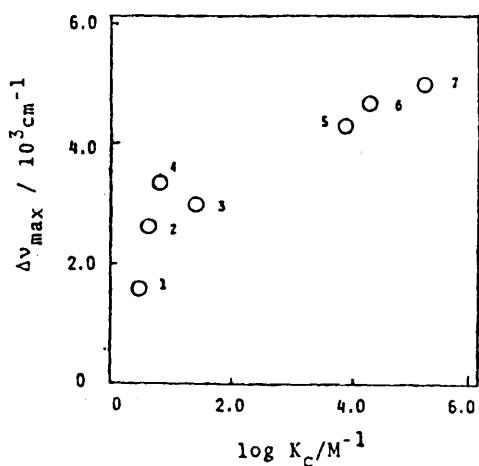


Fig. 2. Plot of $\Delta\nu_{max}$ against $\log K_c$ of Complex Formation between Cryptotanshinone and Metal Chlorides in CH_3CN .
 1 = $HgCl_2$, 2 = $SbCl_3$, 3 = $BiCl_3$, 4 = $ZnCl_2$, 5 = $InCl_3$, 6 = $TiCl_4$, 7 = $SnCl_4$.

Table I. Stability Constants and Spectral Data of Complex Formation between Cryptotanshinone and Metal Chlorides in CH_3CN at $25^\circ C$

| MX_n | $\log K_c/M^{-1}$ | λ_{max}/nm | $\log \epsilon_{max}$ |
|----------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| free | | 434 | 3.40 |
| $SnCl_4$ | 5.16 ± 0.06 | 555 | 3.40 |
| $TiCl_4$ | 4.24 ± 0.14 | 545 | 3.51 |
| $InCl_3$ | 3.84 ± 0.04 | 534 | 3.41 |
| $BiCl_3$ | 1.39 ± 0.03 | 499 | 3.57 |
| $ZnCl_2$ | 0.83 ± 0.06 | 508 | 3.50 |
| $SbCl_3$ | 0.61 ± 0.08 | 490 | 3.61 |
| $HgCl_2$ | 0.51 ± 0.05 | 466 | 4.43 |

Table II. Thermodynamic Parameters of Complex Formation between Cryptotanshinone and Metal Chlorides in CH_3CN

| MX_n | $-\Delta H/kcal\ mol^{-1}^*$ | $-\Delta S/e.u.^{**}$ |
|----------|------------------------------|-----------------------|
| $BiCl_3$ | 3.6 | 5.5 |
| $ZnCl_2$ | 2.3 | 3.5 |
| $HgCl_2$ | 1.9 | 4.1 |

* Error being within $\pm 10\%$, ** error being within $\pm 20\%$.

決定した。

錯形成により配位子吸収帯 (quinonoid $\pi-\pi^*$ 遷移)⁶⁾ は長波長シフトを示し、シフト値 $\Delta\nu_{max}$ ($=1/\lambda_{max}$ of free ligand $-1/\lambda_{max}$ of its complex) と $\log K_c$ の間には、Fig. 2 に示したような近似的な直線関係が得られた。

λ_{max} と K_c の序列が $BiCl_3$ と $ZnCl_2$ で異なる (Fig. 2) ことから $ZnCl_2$ の K_c が過小評価されていることが考えられた。この点について検討するために、 K_c の温度依存性より ΔH と ΔS を決定した。Table II に示すように、 ΔS 値はいずれも大差なく、 ΔH は K_c の序列と一致している。 ΔH については溶媒和の寄与が含まれることが指摘されていることから、 K_c に関する序列が $BiCl_3 > ZnCl_2$ となっ

たのは、溶媒和の寄与によるものと推定できる。この溶媒和の問題については、第2章で詳述する。

2. CH₃NO₂中の錯形成

前節において述べたように、AN中ではK_cに対する溶媒和の影響が認められたので、よりdonor性の小さいNM中の錯形成を検討した。また、溶液内平衡についても有力な手段であるNMR法による実験結果と分光光度法の結果とを比較検討した。配位子は2と3を使用し、AN中同様に1:1錯体の生成が示唆された。

Table III. Stability Constants and Spectral Data of Complex Formation between o-Quinones and Metal Chlorides in CH₃NO₂ at 34°C

| L | MX _n | NMR | | Spectrophotometry | | |
|-----|-------------------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | log K _c /M ⁻¹ | δ/ppm | log K _c /M ⁻¹ | λ _{max} /nm | log ε _{max} |
| | free | | 5.76 | | 407 | 2.78 |
| | SnCl ₄ | large | 6.57 | large | 503 | 2.45 |
| | InCl ₃ | large | 6.39 | large | 480 | 2.40 |
| (3) | ZnCl ₂ | 2.62 ± 0.06 | 6.35 | 2.61 ± 0.06 | 471 | 2.49 |
| | BiCl ₃ | 1.99 ± 0.01 | 6.06 | 2.06 ± 0.01 | 455 | 2.67 |
| | SbCl ₃ | 0.68 ± 0.05 | 6.04 | 0.96 ± 0.09 | 460 | 2.75 |
| | HgCl ₂ | 0.63 ± 0.03 | 6.00 | 0.64 ± 0.02 | 440 | 2.63 |
| | free | | 5.99 | | 400 | 3.30 |
| | SnCl ₄ | large | 6.76 | 4.75 ± 0.03 | 509 | 3.23 |
| | InCl ₃ | large | 6.71 | 4.28 ± 0.10 | 485 | 3.26 |
| (2) | ZnCl ₂ | — | — | 2.07 ± 0.06 | 470 | 3.35 |
| | BiCl ₃ | 1.69 ± 0.05 | 6.31 | 1.75 ± 0.03 | 439 | 3.40 |
| | SbCl ₃ | 0.60 ± 0.12 | 6.31 | 0.63 ± 0.10 | 435 | 3.40 |
| | HgCl ₂ | 0.46 ± 0.04 | 6.22 | 0.49 ± 0.03 | 435 | 3.37 |

(3) 4,5-Dimethoxy-1,2-benzoquinone, (2) 4-methoxy-1,2-naphthoquinone.

分光光度法では、前節同様の方法でK_c, λ_{max}および、ε_{max}を決定した。NMR法では、2の3-¹Hあるいは、3の3,6-¹Hのchemical shiftを測定した。錯形成においては、遊離配位子と錯体のシグナルは別個に観測されず、遊離配位子のchemical shiftより低磁場側に1本のシグナルが観測された。このことから、錯体の配位子交換速度がNMRのtime scaleより速いことがわかる。この低磁場シフトには濃度依存性が認められ、(3)式に基づいたcurve fitting法によりK_cとδ_{ML}を決定した(Table III)。

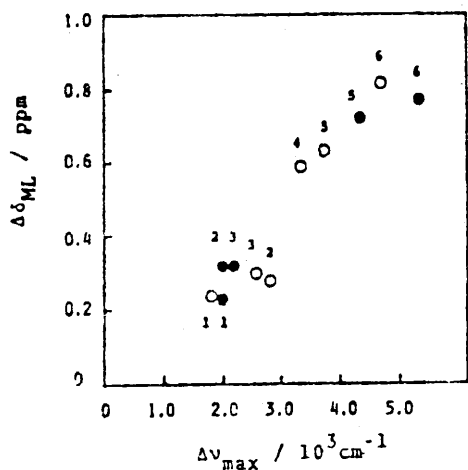


Fig. 3. Relationship between $\Delta\delta_{ML}$ and $\Delta\nu_{max}$.

○=4,5-dimethoxy-1,2-benzoquinone+MX_n,
 ●=4-methoxy-1,2-naphthoquinone+MX_n,
 MX_n; 1=HgCl₂, 2=SbCl₃, 3=BiCl₃,
 4=ZnCl₂, 5=InCl₃, 6=SnCl₄.

$$\delta_{cal} = \delta_L + (\delta_{ML} - \delta_L) \{ 1 + K_C C_M^\circ + K_C C_L^\circ - \sqrt{(1 + K_C C_M^\circ + K_C C_L^\circ)^2 - 4K_C^2 C_M^\circ C_L^\circ} \} / 2K_C C_L^\circ \quad (3)$$

両者の方法から得られた K_C には、よい一致が認められた。また、錯体シフト $\Delta\nu_{max}$ と $\Delta\delta_{ML}$ ($=\delta_{ML}-\delta_L$)の間には、Fig. 3に示したようによい相関性があった。 $\Delta\nu_{max}$ と $\Delta\delta_{ML}$ は、 $\log K_C$ ともよい相関を示し、前節で述べた序列の不一致が溶媒和にもとづくものであることを支持した。

3. 錯形成と静電的相互作用モデル

これまで水溶液中の金属イオンの錯形成を支配する因子として、電気陰性度やイオン半径等が重要な役割を果している。しかしながら、本研究で扱っているようなmetal chloride自身をLewis酸とした場合の論議には、metal chlorideとしての性格を考慮することが必要である。metal chlorideのmetalの部分電荷 (q)⁷⁾ から誘導された個々の静電ポテンシャル (q/r)と実験結果との対応を試みた結果、Fig. 4に示すようによい対応が得られた。ただし、 r はmetalとchlorineの間の距離である⁷⁾

一方、*o*-Quinone類の塩基性に関しては、酸素上の π 電荷密度がベンゼン環の数の増大と共に増大することが知られている⁸⁾。しかし、本研究で得られた K_C は、 $2 < 3$ の順に大きくなった。この結果について、置換基の数の相違による塩基性の逆転とともに、ベンゼン環の立体的影響が考慮される。各

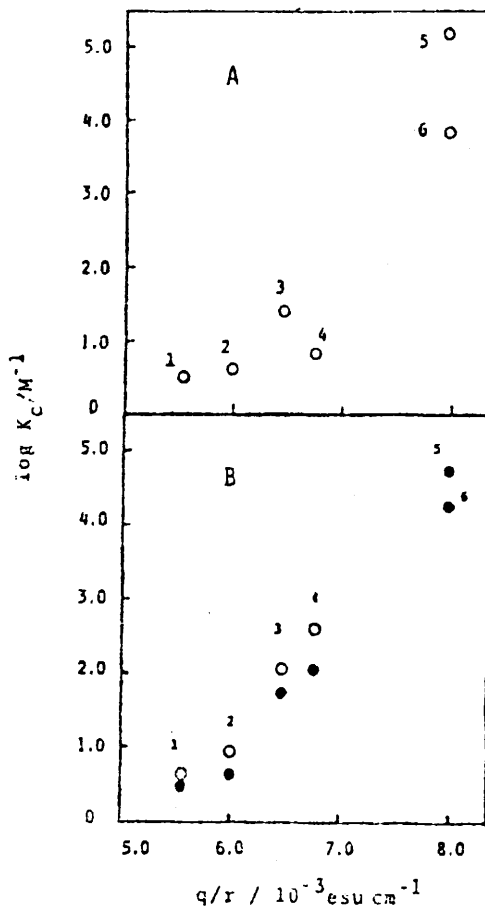


Fig. 4. Plots of $\log K_C$ against q/r .

A; cryptotanshinone+MX_n in CH₃CN.

B; ○=4,5-dimethoxy-1,2-tenzoquinone,
 ●=4-methoxy-1,2-naphthoquinone+MX_n in
 CH₃NO₂. MX_n; 1=HgCl₂, 2=SbCl₃, 3=
 BiCl₃, 4=ZnCl₂, 5=SnCl₄ and 6=InCl₃.

塩基のカルボニル酸素上の π 電荷密度を検討した結果 (Table IV), 置換基の与える影響は大である

Table IV. π Electron Charge Densities of Carbonyl Oxygen Atoms of *o*-Quinones Calculated by HMO Method.

| <i>o</i> -Quinones | π Electron Density of Oxygen Atoms | |
|--------------------------------|--|-------|
| 1,2-BQ | 1.463 | 1.463 |
| 1,2-NQ | 1.496 | 1.549 |
| 4-MeO-1,2-NQ | 1.503 | 1.607 |
| 4,5-(MeO) ₂ -1,2-BQ | 1.530 | 1.530 |
| Cryptotanshinone | 1.531 | 1.647 |

BQ = benzoquinone, NQ = naphthoquinone.

Table V. Thermodynamic Parameters of Complex Formation between *o*-Quinones and Metal Chlorides in CH₃NO₂

| MX _n | Ligand | $-\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$ * | $-\Delta S/\text{e.u.}$ ** |
|-------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| HgCl ₂ | 4-MeO-1,2-NQ | 1.8 | 3.4 |
| | 4,5-(MeO) ₂ -1,2-BQ | 2.1 | 3.6 |
| | Cryptotanshinone | 2.8 | 4.9 |
| BiCl ₃ | 4-MeO-1,2-NQ | 3.4 | 3.3 |
| | 4,5-(MeO) ₂ -1,2-BQ | 4.2 | 4.1 |
| | Cryptotanshinone | 5.3 | 5.6 |

* Error being within $\pm 10\%$, ** error being within $\pm 20\%$.

BQ = benzoquinone, NQ = naphthoquinone.

ことはわかったが, 十分な解釈は得られなかった。さらに, K_cの温度依存性より ΔH と ΔS を決定し検討したところ, Table Vに示したように, $-\Delta H$ は2 < 3 < 1の順に増大し, K_cの序列と一致する。また, ΔS は ΔH に比例していることから, ベンゼン環による立体的影響は無視でき, 置換基の数の相違により塩基性が逆転したことがわかる。

4. 溶質-溶媒間相互作用モデル

溶質-溶媒間相互作用モデル⁹⁾は, 溶質より圧倒的に大多数存在する溶媒分子を考慮して, 熱力学的パラメータおよび錯体シフト ($\Delta\delta_{AD}$) を決定する方法として提唱されたもので, (4)式で与えられた。

$$1/\Delta\delta_{\text{obs}} = C_S/k\Delta\delta_{AD} \cdot 1/C_A^0 X + 1/\Delta\delta_{AD} \quad (4)$$

ここで、 C_s は溶媒濃度、 C_A^0 はAcceptorの初濃度、 k はBoltzmann factor ($= -\Delta G_{AD}/RT$)、 X は $C_A^0 < C_B^0$ の場合には C_A^0/C_B^0 、 $C_A^0 > C_B^0$ の場合には 1 に近似する。

本研究で扱っている錯形成は弱い会合であり、従って、このモデルに適合するものと期待できる。NMR法から誘導された(4)式は、分光光度法用に(5)式に変換できる。AN中の錯形成についての実験

$$1/\Delta\epsilon_{obs} = C_s/k\Delta\epsilon_{AD} \cdot 1/C_A^0 X + 1/\Delta\epsilon_{AD} \quad (5)$$

結果をFig. 5に示す。(5)式で示したように $1/\Delta\epsilon_{obs}$ と $1/C_A^0 X$ とは直線関係を与え、その切片と傾斜より $\Delta\epsilon_{AD}$ と ΔG_{AD} が得られる。この方法から得られる結果 ($\Delta\epsilon_{AD}$) は、1-1の方法で得られる結果 ($\Delta\epsilon_{ML}$) とよく一致する (Fig. 6)。また、 ΔG に関してもよい相関があった。そして、NM中の実験結果においても、このモデルが有効であることを示した。

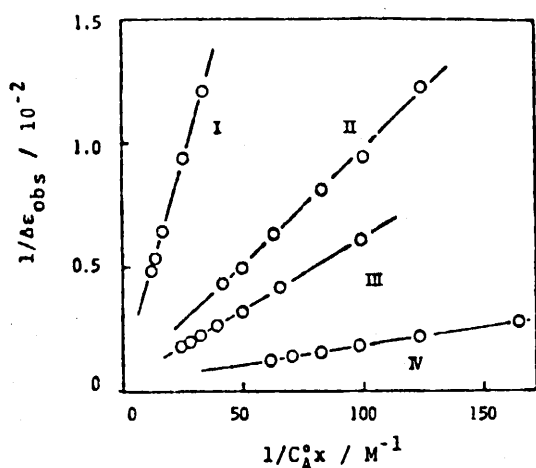


Fig. 5. Plots of $1/\Delta\epsilon_{obs}$ against $1/C_A^0 X$ for Cryptotanshinone+ MX_n in CH_3CN . MX_n ; I=HgCl₂, II=SbCl₃, III=ZnCl₂, IV=BiCl₃.

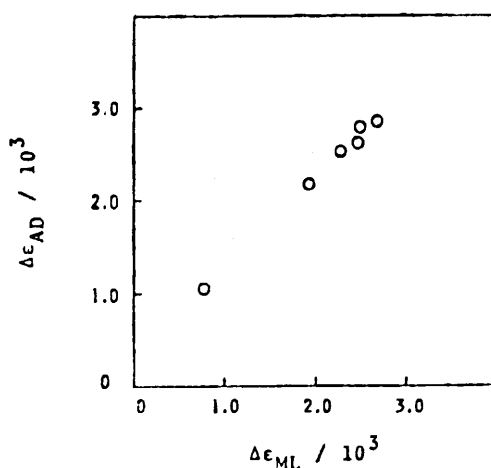


Fig. 6. Correlation between $\Delta\epsilon_{AD}$ and $\Delta\epsilon_{ML}$ at 540 nm in CH_3CN .

5. 経験的Lewis酸強度決定法

Metal halideのLewis酸強度は、一般に、自由エネルギーの変化あるいはエンタルピーの変化から論議されるが、これらの値を強度の大きく異なるLewis酸について一定条件下で統一的に決定することは困難である。従来、Lewis酸強度の相対序列を決定する方法としてIR¹⁰⁾やNMR¹¹⁾等のパラメータを用いた経験的方法が提唱されてきたが、¹²⁾その妥当性についての厳密な論議は少ない。これらの問題について、原則的にいえば、自由エネルギー変化との対応、あるいは、各々の経験的方法間の相関性によって検討するのが妥当であろう。さて、著者の場合、可視部吸収スペクトルでの配位子吸収帯の移動度の大きさは、 K_c と相関性があり、さらに、他の経験的方法の1つとして論議されているNMR法¹¹⁾の結果との相関性も認められ、Lewis酸強度決定の経験的方法の1つとなり得ることがわかった。

(2) 錯形成と溶媒和

1. 溶媒和の量論

前述のようにして、ANおよびNM中で求めた錯体の $\Delta\nu_{\max}$ を、夫々plotしたところ、Fig. 7に示すように、傾斜=1の直線が得られた。ここで、1-ZnCl₂錯体がわずかに直線よりずれていることがわかる。この原因は、溶媒和にあると推定した。従って、ANの関与を検討するために、1,2-dichloroethane中の1-ZnCl₂ (当モル溶解して調製) とANの相互作用をNMRで検討した結果、Fig. 8に示したように、1:2錯体(1-ZnCl₂:AN)の生成の可能性が示唆された。この結果に対して(6)および(7)の2種の化学平衡が考えられる。



一方、分光光度法では、1とZnCl₂の錯形成で観測される等吸収点があるが、ANを系に含むことによってズレが生じ、(6)式の平衡の存在が示唆される。すなわち、AN中では溶媒和された[ZnCl₂(1)(AN)₂]が生成していることが支持されることになった。

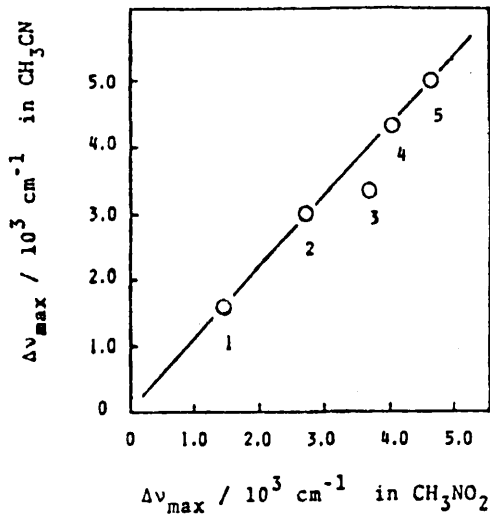


Fig. 7. Plot of $\Delta\nu_{\max}$ of Cryptotanshinone- MX_n Complexes; CH_3CN vs. CH_3NO_2 .

MX_n ; 1= HgCl_2 , 2= BiCl_3 , 3= ZnCl_2 ,
4= InCl_3 , 5= SnCl_4 .

2. 平衡系と溶媒和

AN中で得られた K_c について、ZnCl₂とBiCl₃の序列が、溶媒和の寄与によって逆転したことはすでに述べた。通常、配位性溶媒中での錯形成の内容は、(8)式で示される置換反応であるといわれている。

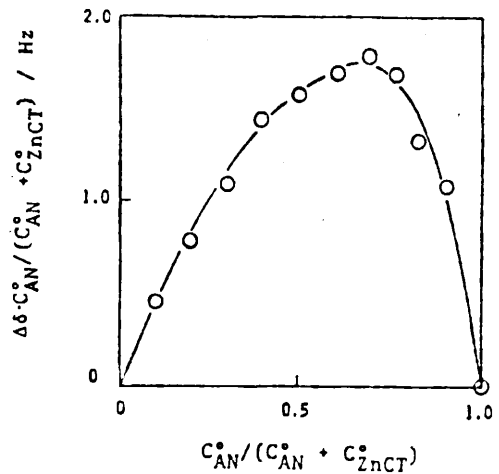


Fig. 8. Continuous Variation Method of CH_3CN + ZnCl_2 -Cryptotanshinone in 1,2-Dichloroethane by NMR.

C_{AN}^0 = conc. of CH_3CN , $C_{\text{ZnCl}_2}^0$ = conc. of ZnCl_2 -Cryptotanshinone, $C_{\text{AN}}^0 + C_{\text{ZnCl}_2}^0 = 0.13$ M. constant, $\Delta\delta = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{CH}_3\text{CN}}$.



ここで、 $M+L \rightleftharpoons ML$ および $M+S \rightleftharpoons MS$ の各平衡系の安定度定数を各々 K_{ML} および K_{MS} とすると、近似的に、(9)式の関係が得られる。

$$\log K_{obs} = \log K_{ML} - \log K_{MS} \quad (9)$$

ここで著者は、錯形成によって遊離する溶媒分子の数に注目した。錯形成にともなう遊離溶媒分子数を決定するために、溶解度式¹³⁾を利用した方法が提唱されている¹⁴⁾ 今回の錯形成に適用するために、(10)式に変形した。

$$\log K_c = 0.43 n V_s \delta_s^2 / RT + \text{constant} \quad (10)$$

ここで、 V_s と δ_s は、溶媒のモル体積と溶解パラメータ¹³⁾で、 n は遊離溶媒分子数を示す。

ANとNM中の結果および各パラメータ^{13,15)} (Table VI) から、 $ZnCl_2$ の場合は 3.2, $BiCl_3$ の場合は 1.6 の n の値を得た。ANは $BiCl_3$ より $ZnCl_2$ に対する donor 性が強く、また、 $ZnCl_2$ の錯形成の場合の遊離溶媒分子数は、 $BiCl_3$ の場合に比べ約 2 倍である。(9)式を考慮した場合、 K_{ML} は $ZnCl_2 > BiCl_3$ であるが、 K_{obs} において $BiCl_3 > ZnCl_2$ になったものと考えられる。以上のように、錯形成により遊離する溶媒分子数が、AN中での K_c の序列の逆転の原因であることは明確である。

Table VI. Number of the Solvent Molecules n Set Free in Complex Formation and Data Used to Calculate n

| | in CH_3CN | in CH_3NO_2 | n |
|---|-----------------|-----------------|-----|
| $\log K_c / M^{-1}$ | | | |
| $ZnCl_2 + CT$ | 0.83 ± 0.06 | 3.27 ± 0.03 | 3.1 |
| $BiCl_3 + CT$ | 1.39 ± 0.03 | 2.63 ± 0.03 | 1.6 |
| $ZnCl_2 + BQ^*$ | 0.08 ± 0.04 | 2.61 ± 0.06 | 3.3 |
| $BiCl_3 + BQ^*$ | 0.95 ± 0.04 | 2.06 ± 0.01 | 1.5 |
| $\delta_s / (\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$ | 11.94 (11.85*) | 12.63 (12.55*) | |
| $V_s / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | 52.86 (53.53*) | 53.96 (54.56*) | |

* at 34°C, otherwise at 25°C, BQ = 4,5-dimethoxy-1,2-benzoquinone, CT = cryptotanshinone, δ_s = solubility parameter, V_s = molar volume.

3. 安定度定数と Lewis 酸強度

Metal halide と Lewis 塩基の錯形成は、これら 3 者の溶解度を考慮して配位性溶媒中で測定される場合が多く、 K_c に対する溶媒の影響は無視できないものとなる。それ故に、 K_c の実測値だけで酸

強度を比較するためには、溶媒和の影響を含まない K_c を求めることが必要となる。このような値を予想する方法として、2種の塩基あるいは酸の置換反応を利用したESP (Elimination of Solvation Procedure) が提唱されている。⁶⁾そこで、著者は同様の考えに基づいた便宜的な方法として $\Delta \log K_c$ を比較する方法を考えた。ここで、 $\Delta \log K_c$ は、同一配位様式を有する2つの塩基との $\log K_c$ の差で与えられる。また、同様の考えに基づいた、より定量的な取扱いが期待できる方法として、(11)式の傾斜 a の比較が考えられる。

$$\log K_c(\text{ML}) = a \cdot \log K_c(\text{M}'\text{L}) + b \quad (11)$$

溶媒和の影響を強く受けたAN中の錯形成について、(11)式を適用した結果、Fig. 9に示したように、傾斜は InCl_3 (2.4) > ZnCl_2 (2.0) >

BiCl_3 (1.0) の序列を与え、 $\Delta \nu_{\text{max}}$ あるいは、NM中の結果と一致した。また、より便宜的な方法である $\Delta \log K_c$ を比較する方法についても、Table VIIに示したように、 $\text{InCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{BiCl}_3$ の結果を得た。

Table VII. The Values of $\Delta \log K_c$ and $\log K_c$ of Complex Formation between *o*-Quinones and Metal Chlorides in CH_3CN at 34°C

| | $\log K_c / \text{M}^{-1}$ | | $\Delta \log K_c$ |
|-----------------|----------------------------|-----------------|-------------------|
| | (1) | (2) | |
| InCl_3 | 3.15 ± 0.04 | 2.81 ± 0.04 | 0.34 |
| ZnCl_2 | 0.34 ± 0.04 | 0.08 ± 0.04 | 0.26 |
| BiCl_3 | 1.08 ± 0.04 | 0.95 ± 0.04 | 0.13 |

(1) 4,5-Diethoxy-1,2-benzoquinone, (2) 4,5-dimethoxy-1,2-benzoquinone,

$$\Delta \log K_c = \log K_c(1) - \log K_c(2).$$

結 論

o-Quinone類と metal chloride間の錯形成を、分光光度法およびNMR法で検討し以下の結果を得た。

錯形成に起因する配位子吸収帯のジフト量と、安定度定数との相関性が認められた。

本研究の錯形成は、静電的相互作用で支配されており、*o*-Quinone類では、置換基の塩基性への依

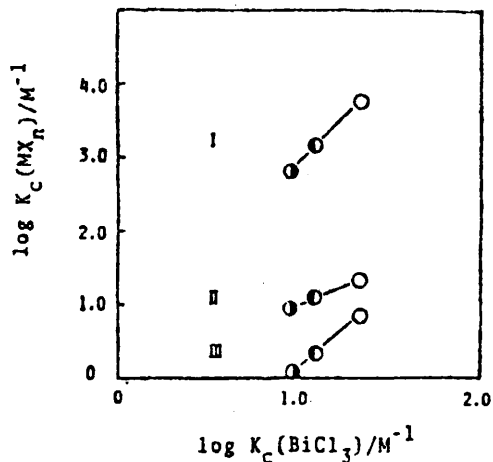


Fig. 9. Plots of $\log K_c$ of *o*-Quinones+ MX_n Systems against that of *o*-Quinones+ BiCl_3 in CH_3CN .

I = InCl_3 , II = BiCl_3 , III = ZnCl_2 .

○ = cryptotanshinone, ● = 4,5-diethoxy-1,2-benzoquinone, ◐ = 4,5-dimethoxy-1,2-benzoquinone.

存性が大きいことがわかった。

$\Delta\nu_{\max}$ と $\Delta\delta_{\text{ML}}$ の間、および、両者と $\log K_c$ の間に相関性があり、Lewis酸強度決定の経験的方法として $\Delta\nu_{\max}$ と $\Delta\delta_{\text{ML}}$ が妥当なものである。

AN中では、溶媒分子の付加した錯体が形成されていることを明らかにした。

ANのような配位性溶媒中での錯形成は、 K_c の序列が溶媒和によって逆転する場合があります。これを明らかにし、溶媒和を含まない序列を得る方法として $\Delta\log K_c$ の比較が妥当なものであることを明らかにした。

REFERENCES

- 1) P. J. Crowley and H. M. Haendler, *Inorg. Chem.*, **1**, 904 (1962),
- 2) G. N. Schrauzer and K. C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3265 (1964); H. W. Sternberg, R. Markby and I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1009 (1958).
- 3) K. H. Meyer, *Ber.*, **41**, 2568 (1908); J. Knox and H. R. Innes, *J. Chem. Soc.*, **105**, 1451 (1914).
- 4) For example, R. C. Paul, R. Parkash and S. S. Sandu, *Zeit. anorg. allg. Chem.*, **352**, 322 (1967).
- 5) K. Takiura, K. Kataoka and Y. Sasaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **25**, 2477 (1977).
- 6) S. Patai, "The Chemistry of the Quinonoid Compounds" John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974, p. 203.
- 7) R. T. Sanderson, "Inorganic Chemistry" Reinhold Publishing Corp., New York, 1967, p. 69.
- 8) A. Kuboyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1226 (1959).
- 9) J. Homer and A. R. Pudley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **69**, 1995 (1973); Y. Sasaki, H. Fujiwara, H. Kawaki and Y. Okazaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **26**, 1066 (1978).
- 10) D. Cook, *Can. J. Chem.*, **41**, 522 (1963); B. D. Sust and P. Chalandon, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1332 (1958).
- 11) J. M. Miller and M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.*, **42**, 1518 (1962); D. P. N. Satchell and T. J. Weil, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1977**, 593.
- 12) G. A. Olah, "Friedel-Crafts Chemistry" John Wiley and Sons, Inc., New York, 1973, p. 393, and references cited therein.
- 13) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, "Regular and Related Solutions" Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1970.
- 14) M. Tanaka, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **96**, 239 (1975).
- 15) A. F. M. Barton, *Chem. Rev.*, **75**, 731 (1975).
- 16) R. S. Drago, M. S. Nozari and G. C. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 90 (1972);

M. S. Nozari, C. D. Jensen and R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **95**, 3162 (1973).

論文の審査結果の要旨

溶液中における金属とルイス塩基との相互作用の機構を明らかにすることは錯体化学の分野において重要な課題になっている。

本論文はニトロメタン及びアセトニトリル中での *o*-Quinone系化合物と II B乃至 V B金属の塩化物についての錯形成を化学平衡論の立場から研究を行ない新しい知見を得ている。

これらの業績は錯体化学、溶液化学に寄与するところ大で薬学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。