

# C-置換エチレンジアミン類を含むニッケル (II) 錯体の平面形四配位形から八面体型六配位形への固相熱構造異性化反応

井原良訓

(平成元年7月5日受理)

## Solid-Phase Thermal Square-Planar-to-Octahedral Isomeric Transformation of Nickel (II) Complexes Containing C-Substituted Ethylenediamines

Yoshinori Ihara

New type of isomeric transformation from square-planar (low spin) to octahedron (high spin) was discovered and investigated in the thermal reactions of bis(C-substituted ethylenediamine) nickel (II) complexes,  $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]X_2$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{or } \text{NO}_3$ ), in the solid phase. This transformation which proceeded endothermically and was accompanied by a thermochromism from yellow to blue-violet was of discontinuous and reversible. Obvious differences in the reactivity were observed among the complexes with the mono-substituted, 1,1-di-substituted, *dl*-form of 1,2-di-substituted, and *meso*-form of 1,2-di-substituted ethylenediamines. This indicates that this type of reaction (and the stability of the square planar species or octahedral ones) is strongly dominated by the steric effect of the substituent group(s) in the coordinated diamines. The enthalpy changes for these endothermic transformations ( $<15.9 \text{ kJmol}^{-1}$ ) suggest that the energy gap between square planar and octahedral structures is very small. The activation energies for them were also estimated. The results of all the thermal reactions of the nickel(II) complexes with twelve kinds of C-substituted ethylenediamines, including the transformations, are summarized and discussed systematically.

### 1. 緒 言

固相での金属錯体の熱構造異性化反応は転移前後の構造間のエネルギー差や結晶場の違いを定量的に見積もるには理想的な系となる。また配位形の変化に伴いサーモクロミズムをはじめとする顕著な物性の変化が期待できる<sup>1)</sup>。ところで構造異性化反応が起こるためには金属イオンが多様な配位多面体錯体を形成しうること、そしてそのうち少なくとも二つの構造がエネルギー的に等価に

近い状態にあることが必要となる。したがって、このような反応例はニッケル(II)や銅(II)錯体に数多く見られる。

筆者らはC-置換エチレンジアミンを含むニッケル(II)錯体において、平面形四配位形から八面体型六配位形への熱構造異性化反応が起こることを報告してきた<sup>2)</sup>。これらの錯体は古くからその多様な色と構造との関係から注目されていたもので、発見者の名にちなんで“Lifschitz”錯体<sup>3)</sup>として知られる。金属錯体の熱構造異性化反応としてはこの他に、平面形→四面体<sup>4)</sup>、八面体→四面体<sup>5)</sup>、そして、八面体→三角両錘<sup>6)</sup>などが知られているが、配位数の増加を伴うものはこの例が初めてである。さらに、この変化は $\text{Ni}^{2+}$ の $d^8$ の電子構造ゆえに、反磁性(平面形, low spin)と常磁性(八面体, high spin)間の急激な磁気的変化を伴う点でも興味深い。

金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻物質反応講座  
石川県金沢市丸の内1-1 〒920

Department of Chemical Science, Division of Physical Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 1-1 Marunouchi, Kanazawa, Ishikawa 920, Japan

本論文では平面形四配位形から八面体型六配位形への熱構造異性化反応を中心に、12種類のC-置換エチレンジアミンのつくるニッケル(II)錯体の熱化学反応について考察する。そして、反応前後の配位形を決定する因子としてのジアミンのC-置換基や外圏アニオンの効果について総括的に議論する。

## 2. 実験

### 2.1 試料の合成

用いた12種類のジアミン類配位子の名称とその略号、合成にあたって参照した文献をTable 1にまとめた。エチレンジアミンの誘導体と考えた場合、いずれもそのC-置換体であり、モノ置換体(1,2-pn, 1,2-bn, dmbn phenen), 1,1-ジ置換体(*i*-bn, pbn), 1,2-ジ置換体の*dl*体(*dl*-bn, *dl*-stien, *dl*-chxn)とその対応する*meso*体(*m*-bn, *m*-stien, *m*-chxn)の四種類に大別できる。なお1,2-pnと*i*-bnについては市販のものをそのまま用いた。

熱化学反応の出発錯体としてビス(ジアミン)ニッケル(II)錯体を用いた。錯体はジアミンと外圏イオンの種類によって、八面体型六配位形(*trans*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(diamine)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>; X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>, or ClO<sub>4</sub>)もしくは平面形四配位形([Ni(diamine)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>)の構造を取る。合成は文献の方法(Table 1)にしたがった。

熱化学反応生成物はTG, DTAあるいはDSCの結果をもとに設定温度を決めて、電気炉中で数分間程の定温加熱により得た。

### 2.2 測定

TG/DTAならびにDSCはそれぞれSeiko SSC/580 TG/DTA 30, DSC 10により、窒素気流中(200 mlmin<sup>-1</sup>), 2°C min<sup>-1</sup>の昇温速度で測定した。試料量はTG/DTAで約20mg, DSCで約10mgを用いた。異性化反応のエンタルピー変化は2°C min<sup>-1</sup>の昇温速度で走査させた時のDSCのピーク面積より求めた。活性化エネルギーは同じくDSCから小沢法<sup>9)</sup>に基づき、Seiko DS 50データ処理システムを用いて算出した。

電子スペクトル(850 nm ~ 紫外部)は粉末拡散反射法により、JASCO UVIDE C 410分光光度計を用いて測定した。近赤外部(1400 ~ 850nm)のスペクトル測定にはHITACHI 340分光光度計を用いた。なお、異性化反応の可逆性の速い試料については、私製の昇温セルを用いて高温状態のまま測定した。赤外線吸収スペクトルの測定はJASCO DS 701G赤外分光光度計によった。

有効磁化率はShimadzu MB 100磁気天秤を用い、Faraday法により算出した。

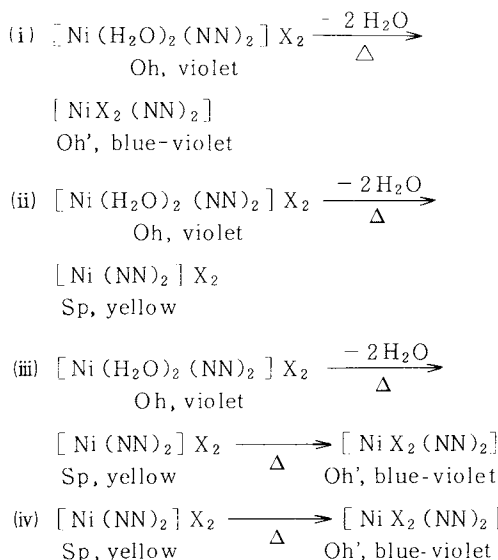
## 3. 結果と考察

### 3.1 熱化学反応の四つのパターン

ビス(C-置換エチレンジアミン)ニッケル(II)錯体の熱化学反応をTG/DTAで追跡し、さらに加熱生成物を電子スペクトル、磁化率などで同定したところ、次節で詳述する構造異性化反応を含めた次の四種類の反応パターンがあることがわかった(NN = diamine)。

Table 1 List of ligands.

Diamine	Abbreviation	C-substituent(s)	Ref. No.	
			Ligand	Complex
1,2-propanediamine	1,2-pn	-CH <sub>3</sub>		
1,2-butanediamine	1,2-bn	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7a	2d
3,3-dimethyl-1,2-butanediamine	dmbn	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7b	2d
1-phenyl-1,2-ethanediamine	phenen	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7c	3
<i>dl</i> -2,3-butanediamine	<i>dl</i> -bn	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>3</sub>	7d	8a
<i>dl</i> -1,2-diphenyl-1,2-ethanediamine	<i>dl</i> -stien	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7e	3
<i>dl</i> -1,2-cyclohexanediamine	<i>dl</i> -chxn	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	7f	8b
<i>meso</i> -2,3-butanediamine	<i>m</i> -bn	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>3</sub>	7g	8a
<i>meso</i> -1,2-diphenyl-1,2-ethanediamine	<i>m</i> -stien	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7h	3
<i>meso</i> -1,2-cyclohexanediamine	<i>m</i> -chxn	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	7i	8c
2-methyl-1,2-propanediamine	<i>i</i> -bn	< CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		8d
2-phenyl-1,2-butanediamine	pbn	< C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7j	7j



出発錯体ならびに反応生成物とも八面体型六配位形 (Oh, Oh') か平面形四配位形 (Sp) のどちらかの配位形に限定される。なお二種類の八面体錯体 (アクア錯体とアニオノ錯体) を式中に示したような Oh と Oh' によって区別することにする。八面体型六配位錯体はほとんどがトランス体であるが、加熱後の Oh' では若干、シス構造を取るものもある<sup>10)</sup>。いずれの反応とも配位形を含め、配位原子の変化が起こるため顕著なサーモクロミズムが見られる。配位多面体の変化が起こる(ii)~(iv)の反応のうち、(iii)の第二段階目と(iv)の平面形から八面体への反応は組成式の変化を伴わないため、構造異性化反応と言える。

この種の異性化反応は C-置換エチレンジアミン錯体に特徴的なもので、同じジアミンでも N-置換体の相当する錯体では(i)か(ii)のどちらかの反応が見られるのみである<sup>11)</sup>。これは N-置換体錯体では、配位原子上に置換基を持つため、その立体障害や電子的効果が直接、配位構造に大きな影響を及ぼし、どちらか一方の配位形を強く安定化するためといえる。

### 3.2 熱構造異性化反応

#### 3.2.1 1, 2-ブタンジアミン錯体<sup>2d)</sup>

1, 2-ブタンジアミン(1, 2-bn)では出発錯体として八面体型六配位形のジアクア錯体が生成する。塩化物と臭化物で(iii)の異性化反応を含む熱化学反応が見られる。

二つの塩の TG/DTAの結果を Fig.1に示した。100℃以下で完了する急激な重量減少(塩化物で10.4%, 臭化物で8.6%)は2モル分の配位水の離脱(塩化物で10.5%, 臭化物で8.4%)に相当する。錯体はこの変化

に呼応して紫色から黄色へと変わる。その後、153℃(塩化物)と146℃(臭化物)でそれぞれ重量変化を伴わない吸熱ピークが認められる。この時、錯体はさらに黄色から青紫色へと変化する。

紫色形そして加熱生成物の黄色形と青紫色形の電子スペクトルを臭化物を例に Fig.2に比較した。紫色形と青紫色形は4本の吸収帯を持つ同一パターンであり、両者

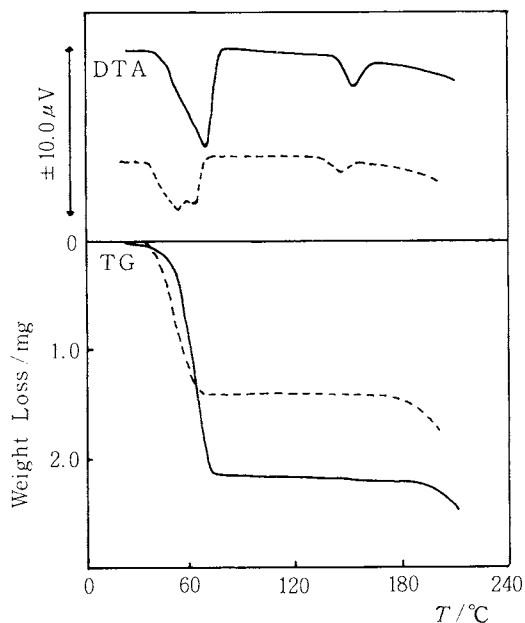


Fig. 1 TG/DTA patterns of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bn})_2]\text{-X}_2$ , where  $\text{X} = \text{Cl}$  (—) and  $\text{Br}$  (----). Heating rate:  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ , gas flow:  $\text{N}_2$  at  $200 \text{ ml min}^{-1}$ , sampling weight: 20.7 mg ( $\text{X} = \text{Cl}$ ), 21.6 mg ( $\text{X} = \text{Br}$ ).

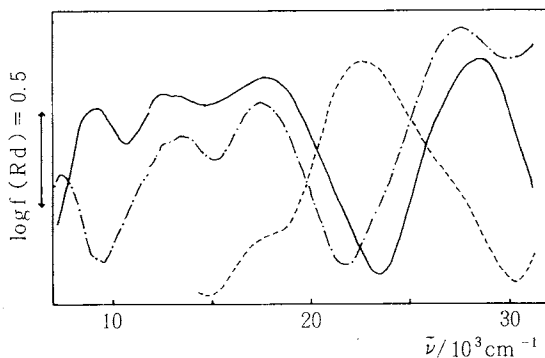


Fig. 2 Electronic spectra of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bn})_2]\text{Br}_2$  at room temperature (—), at  $100^\circ\text{C}$  (----), and at  $160^\circ\text{C}$  (-.-).

ともトランス型の八面体型六配位錯体と同定できる<sup>10)</sup>。なお配位原子あるいはイオンの変化(水の酸素原子から臭化物イオン)に伴い、それぞれのピーク位置は若干、シフトしている。一方、黄色形は平面形四配位錯体に特徴的なスペクトルパターン<sup>12)</sup>を持つ。

磁化率においても臭化物の場合、3.13 B.M.(紫色形) → 反磁性(黄色形) → 3.15 B.M.(青紫色形)の顕著な変化が認められた。以上のことから、この二段階のサーモクロミズムはFig.3aに示したような構造変化に対応していることがわかる。黄色形 → 青紫色形の変化が構造異性化反応に相当する。

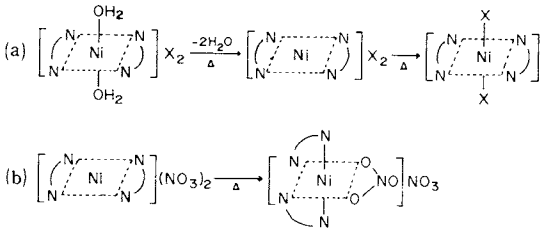


Fig. 3 Thermal reaction schemes of  
(a)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bn})_2]\text{X}_2$  (X = Cl or Br)  
and  
(b)  $[\text{Ni}(m\text{-bn})_2](\text{NO}_3)_2$ .

この異性化反応は可逆的であり、窒素中では空冷により、青紫色形は黄色形に戻る。しかしながら、空気中では黄色形を経ずに、再び水分子を錯基内に取り込んで、直接、紫色のジアクア錯体を生成する。

### 3.2.2 meso-2, 3-ブタンジアミン錯体<sup>2a)</sup>

meso-2,3-ブタンジアミン(m-bn)では出発錯体として黄色の平面形錯体が生成する。これを加熱すると、硝酸塩の場合のみ、黄色形 → 青紫色形の変化が起こる。逆反応は比較的遅く、数時間程の空冷で完全に黄色形に戻る。

この塩のTG/DTAの結果をFig.4に示した。188°Cの吸熱ピークがこの変色に相当する。Fig.5の電子スペクトル変化ならびに磁化率の変化(反磁性 → 3.13 B.M.)から平面形四配位形 → 八面体型六配位形の構造異性化反応が起こっていることがわかる。なお青紫色形は近赤外部の吸収帯に分裂傾向が見られず、シス体と同定できる<sup>10)</sup>。さらに、1700~1800 cm<sup>-1</sup>の赤外領域にあらわれるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のN-O伸縮振動に基づくいわゆるコンビネーションバンドのパターンから、青紫色形では二座配位子として働くNO<sub>3</sub><sup>-</sup>と配位していないNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の二種類のもの存在していることがわかった<sup>13)</sup>。したがって、この反応はFig.3bで示すことができる。

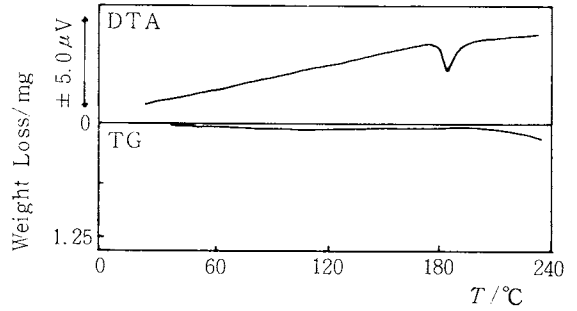


Fig. 4 TG/DTA pattern of  $[\text{Ni}(m\text{-bn})_2](\text{NO}_3)_2$ . Heating rate:  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ , gas flow:  $\text{N}_2$  at  $200 \text{ ml min}^{-1}$ , sampling weight: 22.2 mg.

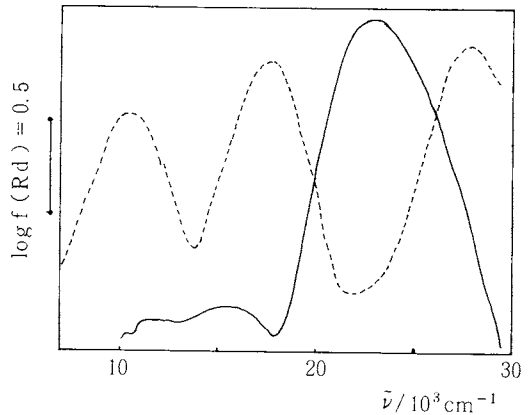


Fig. 5 Electronic spectra of  $[\text{Ni}(m\text{-bn})_2](\text{NO}_3)_2$ . before heating (—) and after heating (-----).

### 3.2.3 その他のジアミン錯体

1,2-bn, m-bnを含め12種類のジアミン類と4種類の外圏イオンとの組み合わせによる多数のNi(II)錯体の熱化学反応の結果をTable2にまとめた。このうち14種類の錯体で平面形から八面体への構造異性化反応が見られた。dl体ジアミンの錯体で異性化反応が起こりやすく、対応するmeso体との反応性の違いは顕著である。一方、アニオンではClO<sub>4</sub><sup>-</sup>の場合に異性化反応はまったく認められなかった。

## 3.3 異性化温度と反応の分類

### 3.3.1 異性化温度

Table3は脱水終了温度( $T_d$ )と異性化反応温度( $T_i$ , DSCのピークトップの温度)をまとめたものである。そして、横軸に $T_d$ をとり、縦軸には $T_i - T_d (= \Delta T)$ をとって各錯体の値をプロットするとFig.6のようになる。

Table 2 Types of thermal reactions of nickel(II) complexes containing C-substituted ethylenediamines.

Diamine \ X	Cl	Br	NO <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>
1,2-pn	Oh → Oh'	Oh → Oh'	Oh → Oh'	Oh → Sp
1,2-bn	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → Oh'	Oh → Sp
dmbn	Oh → Oh'	Oh → Oh'	Oh → <u>Sp → Oh'</u> *	Oh → Sp
phenen	Oh → Oh'	Oh → Oh'	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Sp
dl-bn	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → Sp	Oh → Sp
dl-chxn	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → Oh'	Oh → Sp
dl-stien	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Oh → <u>Sp → Oh'</u>	Sp
m-bn	Sp	Sp	<u>Sp → Oh'</u> *	Sp
m-chxn	Sp	Sp	<u>Sp → Oh'</u> *	Sp
m-stien	Sp	Sp	Sp	Sp
i-bn	<u>Sp → Oh'</u> *	Sp	Sp	Sp
pbn	<u>Sp</u>	Sp	Sp	Sp

“Sp” with no arrow means “prepared as Sp complex from solution, and shows no thermal reaction until decomposition”. The parts of transformation of Sp → Oh' are underlined. The complexes which take cis-octahedral structure are marked with \*.

Table 3 Oh → Sp and Sp → Oh' transformation temperatures of various diamines and X, shown as (T<sub>d</sub>/T<sub>i</sub>)/°C<sup>a</sup>).

Diamine \ X	Cl	Br	NO <sub>3</sub>
1,2-bn	90/140	85/140	
dmbn			45/280 <sup>b</sup> )
phenen			85/130
dl-bn	88/160	68/175	
dl-chxn	125/185	105/175	
dl-stien	130/145	132/150	102/170
m-bn			(20)/188
m-chxn			(20)/230 <sup>c</sup> )
i-bn	(20)/165		

<sup>a</sup>) T<sub>d</sub> is defined as the temperature at which Oh → Sp reaction ceases, while T<sub>i</sub> is defined as the peak temperature of DSC curve for the Sp → Oh' transformation. All these values were taken from DSC data under the same conditions (sampling weight: about 10 mg, heating rate: 2°C min<sup>-1</sup>, flow rate of N<sub>2</sub>: 200 mlmin<sup>-1</sup>). As to the values in parentheses, see ref. 14. <sup>b</sup>) This was obtained under the heating rate of 10°C min<sup>-1</sup>. <sup>c</sup>) This was obtained under the heating rate of 20°C min<sup>-1</sup>.

ΔTは錯体が平面形として存在する温度幅を示すことになる。なお(iv)の反応を起こす(出発錯体が平面形錯体である)ものについては便宜上T<sub>d</sub>を室温領域にとつてあ

る<sup>14)</sup>。したがって、(iii)と(iv)の反応を起こすものは、この座標系に存在する。一方、(i)の反応はΔTがゼロとなるため横軸上にある。

ところで、ΔTが非常に小さい時、Oh → Oh'であるか Oh → Sp → Oh'であるかを判定するのは難しい。何故なら脱水反応は非常に連続的な反応で、幅広い温度領域で起こるためである。しかしながら、これらの二つの脱水反応は本質的には大きく異なっているものと思われる。例えば、(i)の反応は水分子とアニオンとの配位子置換反応である。Ni<sup>2+</sup>-OH<sub>2</sub>の結合が加熱により弱められ外圏イオンが丁度、配位水を追い出すようにして入れ代わる。常に八面体を保持したまま反応が進むことになり、deaquation-anationのうちanation部分は発熱的な反応と考えられる。したがって、熱処理後のアニオン錯体は室温で安定である。一方、途中Spを経る場合の脱水反応は単純な配位子離脱反応である。そしてSp → Oh'のanation反応は吸熱的に進行し、N<sub>2</sub>では黄色のSpに、空気中では紫色のOh(ジアクア錯体)へと簡単に戻る。

両者を識別する最良の方法は脱水反応の開始温度付近で十分に時間をかけて(数日間程)ゆっくりと加熱処理してみることである。このような低温処理によってもOh'が得られるならば、これはOh → Oh'と断定できる。Table 2のOh → Oh'反応はこのようにして確かめられたものである。

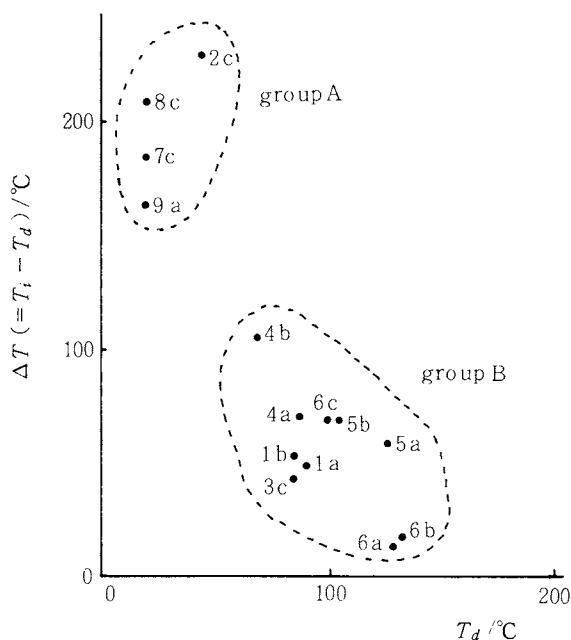


Fig. 6 The relationship between  $T_d$  and  $\Delta T (= T_i - T_d)$  for the complexes which show the types (iii) and (iv) reactions. The points for the complexes which show type (i) reaction are also given on abscissa. The combination of diamine and X for each point is: 1, 1,2-bn; 2, dmbn; 3, phenen; 4, *dl*-bn; 5, *dl*-chxn; 6, *dl*-stien; 7, *m*-bn; 8, *m*-chxn; 9, *i*-bn; and a, Cl; b, Br; c,  $\text{NO}_3$ .

### 3.3.2 異性化反応の分類

$\Delta T$  の値、逆反応のパターン、 $\text{Oh}'$  の配位形 (シスカトランスか) などから異性化反応は二つのグループに分けることができる。

グループ A: Fig. 6 でプロットが左上にあるもので,  $[\text{Ni}(\text{m-bn})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{m-chxn})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmbn})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{i-bn})_2]\text{Cl}_2$  の四つの錯体がこれに属する。これらの錯体は室温ですでに  $\text{Sp}$  であるか,  $\text{Oh}$  の場合でも比較的低温度領域で脱水が起り, たやすく  $\text{Sp}$  に変わる。さらに, 次のグループに比べて  $T_i$  が高いため  $\Delta T$  が大きくなる。ジアミン錯体 ( $\text{Oh}$ ) が出発物となる  $\text{dmbn}$  錯体の場合も含め,  $\text{Oh}' \rightarrow \text{Sp}$  の反応 (冷却による逆反応) が空気中でも認められる。さらにこのグループの大きな特徴は  $\text{Oh}'$  錯体がシスカ構造を取ることである ( $\text{dmbn}$  錯体だけは速い可逆性と  $T_i$  温度が分解点に近い, スペクトルによる同定が不可能であった)。

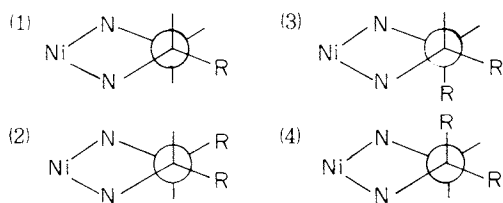


Fig. 7 Sketches about the conformation of a coordinated diamine. (1) mono-substituted-, (2) *dl*-di-substituted-, (3) *meso*-di-substituted-, (4) 1,1-di-substituted ethylenediamine.

グループ B: モノ置換体あるいは *dl* 体ジアミン錯体がこれに属し, すべて (iii) の反応を起こす。 $\Delta T$  が比較的小さいためにそのプロット (Fig. 6) は下方に集中する。空気中での逆反応は  $\text{Sp}$  を経ずに直接, 紫色の  $\text{Oh}$  錯体へと戻る。なお  $\text{Oh}$ ,  $\text{Oh}'$  ともすべてトランス体である。

A と B の分類は, 異性化反応が起り得る程に両構造のエネルギーが接近している状況の中で, あえて八面体型六配位形を好むか平面形四配位形を好むかの相違に関わっている。すなわち八面体を好むなら途中  $\text{Sp}$  を経ても  $\Delta T$  は小さくなる。そしてその極端な場合が  $\text{Oh} \rightarrow \text{Oh}'$  反応となる。一方, 平面形を好むものは室温ですでにこの状態にあるかあるいは  $T_d$  が低くなり, さらに,  $T_i$  も高くなる。 $\text{Sp}$  のまま何らの変化もなく熱分解するのがその極端な例である。

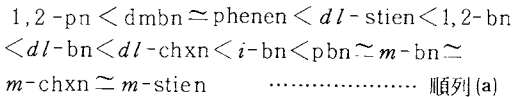
ある錯体にとっての安定な配位形が八面体から平面形に移行してゆく様子は  $\text{Oh} \rightarrow \text{Oh}'$ ,  $\text{Oh} \rightarrow \text{Sp} \rightarrow \text{Oh}'$ ,  $\text{Sp} \rightarrow \text{Oh}'$ ,  $\text{Sp} \rightarrow$  分解, の熱化学反応性の順序に反映される。さらに, この系列はモノ置換体, *dl* 体, 1,1-ジ置換体, *meso* 体の順にジアミンを並べた場合の反応性の違いにほぼ匹敵している。おおよそ *dl* 体と 1,1-ジ置換体の間で B と A のグループ分けができる。

### 3.4 ジアミンの C-置換基とアニオンの効果

錯体の熱化学反応性の違い (四つのパターン) や構造異性化反応性の違い (二つのグループ) はジアミンの C-置換基の立体障害の効果により説明できる。Fig. 7 は平面形錯イオン ( $[\text{Ni}(\text{NN})_2]^{2+}$ ) の配位しているジアミンの C-置換基の配向の違いを模式的に表したものである。*meso* 体と 1,1-ジ置換体ジアミンでは置換基のどちらか一方は必ずアキシャルに配向し<sup>15)</sup>, この方面から近づいてくるアニオンの配位を阻害する。この結果, 平面形が安定形となりやすい。 $\text{Sp} \rightarrow \text{Oh}'$  が起るためにはアキシャル配向基としてメチル基 (*m*-bn, *i*-bn) までは限界で, エチル基 (phn) 以上になると反応は見られなくなる。

一方、モノ置換体や *dl* 体では置換基の配向がすべてエカトリアル<sup>16)</sup>のためアキシャル方向への立体障害の効果は弱まり、トランス位に水分子やアニオンが入りやすくなる。特に、モノ置換体でエカトリアル配向基がメチル基の場合(1, 2-*pn*)、過塩素酸塩を除くすべての塩で  $Oh \rightarrow Oh'$  反応が優先する。したがって、 $Sp \rightarrow Oh'$  が起こるためにはアキシャル方向にも幾分か影響を及ぼす程度のバルキ-なエカトリアル配向基(エチル基以上)が必要となる。

ところでハロゲン化物錯体の場合、Table 2, 3 から室温や熱化学反応中で平面形を取りやすくなるジアミンの順序は次のようになる。



(この順列の *dmbn* から *i-bn* までは  $Sp \rightarrow Oh'$  の異性化反応が起こる。ただし、*i-bn* では塩化物の場合のみに限られる。)当然のことながら、各種ジアミンのトリス型錯体(1, 2-*pn* から *i-bn* までは合成が可能である)の電子スペクトルから求めた結晶場分裂(10 Dq)の値はこの順序で減少してゆく。

ところでフェニル置換ジアミン錯体においてはその電子的な効果も無視できない。上の順列中の *phenen* や *dl-stien* はバルキ-なフェニル置換体でありながら、八面体形を安定化させている。これは、二つのジアミンで囲まれた平面内の結晶場が電子吸引性を持つフェニル基によって弱められ、アキシャル方向からの相互作用を受けやすくなったことによるものと思われる。

アニオンの効果も反応や配位形に強い影響を及ぼす。グループAの四つの錯体のうち三つは硝酸塩であるが、これらの反応ではアキシャル配向の置換基の立体障害を防ぐために、熱化学反応中であえてジアミンの再配列が起こり、 $NO_3^-$  が二座配位子として作用して八面体錯体を形成する。すなわち配位しているジアミンの一つが“ねじれる”かキレート配位していたジアミンの片方の Ni-N 結合の開裂が起こる。*m-bn*, *m-chxn*, *dmbn* 錯体の場合とも硝酸塩でこのような特異な反応が見られるのは  $NO_3^-$  がハロゲン化物イオンよりも  $Ni^{2+}$  と強く相互作用ができることに起因していると考えてよい。一方、他のイオンに比べ、かさ高く配位能力の弱い  $ClO_4^-$  の塩では平面形が安定であり、反応は  $Oh \rightarrow Sp, Sp \rightarrow 分解$  に限られる。

3.5 エンタルピー変化と活性化エネルギー

異性化反応のエンタルピー変化と活性化エネルギーの値を Table 4 にまとめた。 $\Delta E$  は小沢法により、1~16°C  $min^{-1}$  の範囲内で5種類以上の昇温速度で行った DSC

Table 4 Activation energies and enthalpy changes of  $Sp \rightarrow Oh'$  isomeric transformations.

Complex	$\Delta E/kJmol^{-1}$	$\Delta H/kJmol^{-1}$
$[Ni(1,2-bn)_2]Cl_2$	334(±26)	15.9
$[Ni(1,2-bn)_2]Br_2$	234(±34)	7.02
$[Ni(phenen)_2](NO_3)_2$	206(±14)	0.49
$[Ni(dl-bn)_2]Cl_2$	494(±9)	13.0
$[Ni(dl-bn)_2]Br_2$	276(±4)	13.8
$[Ni(dl-chxn)_2]Cl_2$	778(±102)	1.81
$[Ni(dl-chxn)_2]Br_2$	466(±60)	7.87
$[Ni(dl-stien)_2]Cl_2$		4.10
$[Ni(dl-stien)_2]Br_2$	214(±12)	4.48
$[Ni(dl-stien)_2](NO_3)_2$	296(±11)	7.72
$[Ni(m-bn)_2](NO_3)_2$	361(±9)	7.43
$[Ni(i-bn)_2]Cl_2$	321(±16)	5.02

のデータをもとに算出した。 $[Ni(dmbn)_2](NO_3)_2$  と  $[Ni(m-chxn)_2](NO_3)_2$  の反応は分解温度付近で起こり両者のピークが重なり合うために、 $\Delta H$ ,  $\Delta E$  ともに算出不可能であった。 $[Ni(dl-stien)_2]Cl_2$  では異性化反応による吸熱ピークとその後に起こる他の転移反応による発熱ピークが4°C  $min^{-1}$  以上の昇温速度では重なり合うため  $\Delta E$  については求めることができなかった。

$\Delta H$  は平面形と八面体の構造間のエネルギー差を反応しており、最大値を取る  $[Ni(1,2-bn)_2]Cl_2$  の場合の 15.9  $kJmol^{-1}$  がこの種の異性化反応が起こるための上限の目安になる。ところで、Ni(II)やCu(II)錯体に見られる他の種類の熱構造異性化反応の例では、 $\Delta H$  がほとんど10~20  $kJmol^{-1}$  の範囲内にある<sup>17)</sup>。本研究での値はこれより低いものが多い。これは low spin (平面形) から high spin (八面体) へ移行する際に、四つの Ni-N (ジアミン) 結合を弱め、さらには格子エネルギーや立体反発の効果などの変化に対応する吸熱的な寄与と、Ni-X (アニオン) 結合を新たに生成するなどの発熱的な寄与とがそれぞれ打ち消し合ったためと考えられる。

$\Delta E$  の値は同一ジアミンの錯体の間では塩化物のほうが臭化物よりも常に高くなる。 $\Delta E$  はイオン結晶中のある格子点に安定に存在しているアニオンを  $Ni^{2+}$  に配位可能な位置にまで移動させるのに必要なエネルギーを主に反映しているものと考えられる。すなわち、二つの塩の格子エネルギーの強弱の差がそのまま  $\Delta E$  の違いになってあらわれている。

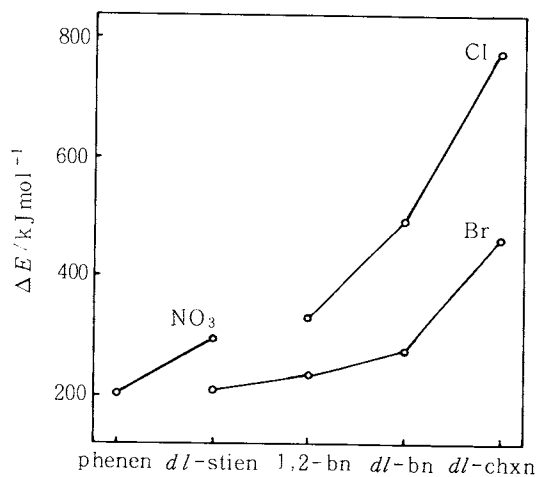


Fig. 8  $\Delta E$  values of square planar-to-octahedral transformation of  $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]\text{X}_2$  for various diamines and X(Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ).

縦軸に $\Delta E$ の値を取り、横軸に塩の種類ごとに $\Delta E$ が増加する順番にジアミンを並べると、すべての塩で同じ順列となる (Fig. 8)。この順列は配位形を決定する因子としてのジアミンの置換基の効果から導かれたもの (順列 (a)) と一致する。さらに、ジアミン間の比較では、rigidな chxn 錯体の場合に異常に高い $\Delta E$ が認められる。このような事実からも、平面形から八面体への熱構造異性化反応をはじめとするC-置換エチレンジアミン類のニッケル(II)錯体の熱化学反応はジアミンのC-置換基の立体障害の効果に強く依存していることがわかる。

## 文 献

- 1) 井原良訓, 化学と工業 **42**, 235 (1989).
- 2) a) Y. Ihara, T. Kamishima, R. Tsuchiya, *Thermochim. Acta* **67**, 23 (1983). b) Y. Ihara, R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2829 (1984). c) Y. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 3248 (1985). d) Y. Ihara, A. Wada, Y. Fukuda, K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2309 (1986). e) Y. Ihara, Y. Fukuda, K. Sone, *Inorg. Chem.* **26**, 3745 (1987).
- 3) I. Lifschitz, J.G. Bos, K.M. Dijkema, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **242**, 97 (1939).
- 4) a) D.R. Bloomquist, R.D. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2615 (1981). b) R.D. Willett, J.A. Haugen, J. Lebsack, J. Morrey, *Inorg. Chem.* **13**, 2510 (1974). c) R.L. Harlow, W.J. Wells, G.W. Watt, S.H. Simonsen, *Inorg. Chem.* **13**, 2106 (1974). d) G. Marcotrigiano, L. Menabue, G.C. Pellacani, *Inorg. Chem.* **15**, 2333 (1976). e) S.A. Roberts, D.R. Bloomquist, R.D. Willett, H.W. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2603 (1981).
- 5) a) J.R. Ferraro, A.T. Sherren, *Inorg. Chem.* **17**, 2498 (1978). b) V.L. Goedken, L.M. Vallarino, J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.* **10**, 2682 (1971).
- 6) Y. Mori, H. Inoue, M. Mori, *Inorg. Chem.* **14**, 5 (1975).
- 7) a) L.B. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 184 (1948). b) C.J. Hawkins, R.M. Peachey, *Aust. J. Chem.* **29**, 33 (1976). c) S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 101 (1976). d) E.J. Billo, J.R. Vitiello, *Inorg. Chim. Acta* **26**, L10 (1978). e) O.F. Williams, J.C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4464 (1959). f) R. Saito, Y. Kidani, *Chem. Lett.* **1976**, 123. g) F.H. Dickey, W. Fickett, H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 944 (1952). h) M.N.H. Irving, R.M. Parkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 270 (1965). i) F. Galsbøl, P. Steenbøl, B.S. Sørensen, *Acta. Chem. Scand.* **26**, 3605 (1972). j) A. Kircheiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 80 (1970).
- 8) a) H. Nishimoto, T. Yoshikuni, A. Uehara, E. Kyuno, R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1068 (1978). b) R.S. Treptow, *Inorg. Chem.* **7**, 1229 (1968). c) R. Saito, Y. Kidani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 159 (1978). d) M.E. Farago, J.M. James, C.G. Trew, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 48.
- 9) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **2**, 301 (1970).
- 10) Y. Ihara, Y. Fukuda, K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 1825 (1986).
- 11) Y. Ihara, E. Izumi, A. Uehara, R. Tsuchiya, S. Nakagawa, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1028 (1982).
- 12) G. Maki, *J. Chem. Phys.* **28**, 651 (1958).
- 13) A.B.P. Lever, E. Mantovani, B.S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **49**, 1957 (1971).
- 14) (iv) の反応では配位水離脱過程はない。しかしながら、水デシケーター中のような極めて湿度の高い条件下では黄色の平面形錯体は紫色のジアクア錯体 (Oh) に変わる。これを室温で空气中に戻すと速やかに脱水 (Oh  $\rightarrow$  Sp) が起こる。したがって、便宜上、20°C (室温) を  $T_d$  とする。
- 15) a) J.I. Zink, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5339 (1970). b) S.C. Nyburg, J.S. Wood, *Inorg. Chem.* **3**, 468 (1964).
- 16) a) R.J. Fitzgerald, R.S. Drago, *Inorg. Chem.* **8**, 2254 (1969). b) R.F. Evilia, D.C. Young, C.N. Reilly, *Inorg. Chem.* **10**, 433 (1971).



17) a) L. Fabbrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti,  
*Inorg. Chem.* **13**, 3019 (1974). b) G.J.  
Long, G.L. Bertrand, D. Noel, S.H. Wu,

K.G. Mayhan, D.L. Coffen, *J. Chem. Soc.  
Dalton Trans.* **1975**, 762, c) S. Trofimenko,  
*J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5118 (1970).