

金属イオンの非水溶液内反応と熱力学的パラメータ

石黒 慎一

平成3年5月2日受理

Complexation of Metal Ions in Nonaqueous Solvents

Shin-ichi Ishiguro

Received May 2, 1991

Complexation of some bivalent transition metal with halide and pseudohalide ions has been studied by calorimetry and spectrophotometry in some nonaqueous solvents and their mixtures. Formation constants, enthalpies and entropies of formation of complexes vary strongly depending on the solvent. Solvent effects on the thermodynamic parameters are discussed in terms of solvation of ions and solvent-solvent interactions in the bulk. The coordination structure change upon complexation, which occurs in a different manner depending on the metal ion and ligand, will be also discussed.

1. はじめに

金属錯体の中には溶液中でのみ安定に存在し、結晶として単離できないものが少なくない。温度、圧力、溶媒およびイオン強度一定の希薄溶液中で、錯体はそれぞれ一定の安定度を持っており、それらの安定度の相対的な大小関係で、溶液中の錯体生成分布が決まる。安定度が大きくても、共存錯体との競争で、生成が阻害されることもある。金属イオン溶液を扱うときには、錯体の生成定数がわかっていると便利である。水溶液中では、これまでたくさんの金属錯体について生成定数の決定がなされてきた。一方、水以外にもさまざまな無機および有機液体が存在し、これらは溶媒として使われているが¹⁾、その溶液中で生成定数が決定された例はまだ多くはない。非水溶媒の種類は多く、その物理化学的性質はさまざまである。溶存錯体の安定度は、

溶媒の性質に依存して大きく変わる。たとえば、二価遷移金属イオンのハロゲン錯体は水溶液中でほとんど生成しないが、ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドなど、有機溶媒中では容易に生成するようになる。しかし、溶液内反応における溶媒の役割については、まだ不明な部分が多い。

我々は、独自に開発した滴定カロリーメリーおよび分光光度滴定システムを用い、いくつかの有機溶媒中で、金属イオンの錯形成反応を系統的に調べてきた。ここでは熱力学的知見を中心にして、金属錯体の安定度を支配するいくつかの要因および生成錯体の配位構造について考察する。

2. 錯体の安定度と溶媒和

いくつかの溶媒の物性値を Table 1 に示す。有機溶媒の誘電率は一般に水に比べて小さい。このため、有機溶媒中ではクーロン相互作用が強く働き、水溶液中に比べイオンは会合し易いと考えられている。具体的に銅(II)イオンと塩化物イオンの錯形成反応について比較してみよう。銅(II)イオンは塩化物イオンと溶液中でモノ、ジ、トリおよびテトラクロロ錯体など、一連の単核錯体を生成する⁴⁻⁸⁾。錯形成平衡が成立して

東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻
横浜市緑区長津田町4259〒227

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology at Nagatsuta, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

Table 1 Physicochemical properties of solvents. ^a

	DMF	DMSO	AN	TFE ^b	PC
molecular weight	73.10	78.14	41.05	100.04	102.09
boiling point/°C	153.0	189.0	81.6	73.6	241.7
freezing point/°C	-60.43	18.55	-43.84	-44.6	-54.53
density/g cm ⁻³	0.9440	1.096	0.7768	1.382	1.195
viscosity/10 ⁻⁴ Pa s	8.02	19.6	3.25	17.8	25.3
heat of vaporization/J mol ⁻¹	47.5	52.9	32.9	44.0	—
heat capacity/J K ⁻¹ g ⁻¹	148.4	153.2	91.5	—	—
dipole moment/10 ⁻³⁰ C m	12.9	13.0	11.5	6.8	16.5
relative dielectric constant	36.71	46.45	35.94	26.7	64.92
donor number	26.6	29.8	14.1	~0 ^c	15.1
acceptor number	16.0	19.3	19.3	53.5 ^c	18.3

^aValues refer to 25 °C and 1.0132×10⁵ Pa.

^bref. 2. ^cref. 3.

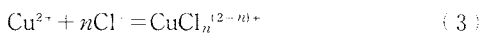
いる溶液中で、金属イオンに配位している塩化物イオンの平均配位数 (Bjerrum の生成関数) $\bar{n}_{av}$ は各生成錯体の濃度を用いて式 (1) で表される。

$$\bar{n}_{av} = \frac{[\text{CuCl}^-] + 2[\text{CuCl}_2] + 3[\text{CuCl}_3^-] + 4[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCl}^-] + [\text{CuCl}_2] + [\text{CuCl}_3^-] + [\text{CuCl}_4^{2-}]} \quad (1)$$

さらに式 (1) は、各錯体の生成定数を用いて次のように書き換えられる。

$$\bar{n}_{av} = \frac{\beta_1 y + 2\beta_2 y^2 + 3\beta_3 y^3 + 4\beta_4 y^4}{(1 + \beta_1 y + \beta_2 y^2 + \beta_3 y^3 + \beta_4 y^4)} \quad (2)$$

ここで y は溶液中の遊離塩化物イオン濃度である。 β_n は反応 (3) で生成する $\text{CuCl}_n^{(2-n)+}$ 錯体の全生成定数であり、式 (4) で定義される。



$$\beta_n = [\text{CuCl}_n^{(2-n)+}] / [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^n \quad (4)$$

単核錯体のみ生成する場合、 $\bar{n}_{av}$ は式 (2) のように遊離塩化物イオン濃度 y のみの関数であり、金属イオン濃度に依存しない。いくつかの溶媒中で決定されている銅 (II) クロロ錯体の生成定数を用い、溶液中の遊離塩化物イオン濃度の対数に対して、式 (2) をプロットすると、Fig. 1 のようになる。

Fig. 1 からわかるように、 $\bar{n}_{av}$ は溶媒に強く依存する。一定の $\bar{n}_{av}$ 値に対する pCl ($= -\log[\text{Cl}^-]/\text{mol dm}^{-3}$) 値を比較すると、有機溶媒中の値はどれも水溶

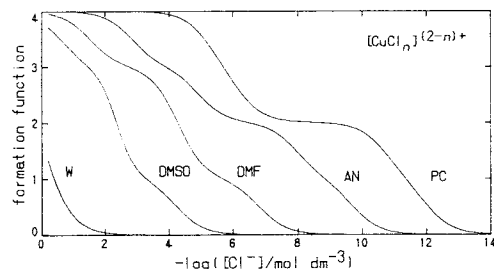


Fig. 1 Formation functions of copper(II) chloro complexes in water (W), dimethyl sulfoxide (DMSO), *N,N*-dimethylformamide (DMF), acetonitrile (AN) and propylene carbonate (PC).

液中の値より大きい。これは有機溶媒中で錯体の安定度が水溶液中に比べ上昇していることを意味している。一般に有機溶媒の誘電率は水よりも小さいことから、この安定度の上昇は Born の理論から当然と思われるかもしれない。しかし、有機溶媒だけに着目してみると、誘電率が炭酸フロヒレン (PC) > ジメチルスルホキシド (DMSO) > ジメチルホルムアミド (DMF) ~ アセトニトリル (AN) の順で小さくなるのに対して、錯体の安定度は $\text{DMSO} < \text{DMF} < \text{AN} < \text{PC}$ の順に大きくなっている。この安定度の順序は Born の理論では説明できない。特に、誘電率が大きい炭酸フロヒレンで安定度が最も大きいことは、安定度が単に誘電

率のみによって決まるものではないことを示している。

極性溶媒中で金属イオンは溶媒分子と静電的に強く相互作用し、溶媒和錯体を形成している。二価遷移金属イオンは、一般に溶媒分子を6個配位した溶媒和錯体を形成し、一部の溶媒和錯体について、配位数、結合距離などの構造パラメータが溶液X線回折やEXAFS法により決定されている⁹⁾。溶液中で金属イオンが錯体形成するとき、溶液和錯体の金属-溶媒結合が切断される。したがって、その結合エネルギーの大きな溶媒、すなわち電子供与性の強い溶媒中ほど、生成錯体の安定度は小さくなるものと考えられる。実際、銅(II)クロロ錯体の安定度が大きくなる順序は溶媒の電子供与性、たとえばGutmannのドナー数が小さくなる順序とほぼ一致している。錯体の安定度は、配位子(この場合では塩化物イオン)の溶媒和の強さにも依存するであろう。陰イオンは電子受容性が強いプロトン性溶媒と特に強く結合する。しかし、非プロトン性溶媒との相互作用は弱く、塩化物イオンの溶媒和エネルギーは非プロトン性溶媒の種類によって大きく変わらない。したがって、溶媒による銅(II)クロロ錯体の安定度の違いは、銅(II)イオンの溶媒和の違いによるところが大きい。

溶媒和錯体の金属-溶媒結合は、ドナー数から判断するとジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドよりも水の方が弱い、すなわち脱溶媒和に要するエネルギーが少ないと考えられる。ところが、クロロ錯体の安定度は水溶液中でジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド中よりも小さい。これは何故であろうか。水は代表的なプロトン性溶媒であり、塩化物イオンに強く溶媒和する。事実、水から有機溶媒への塩化物イオンの移行のギブスエネルギー ΔG_r° は正の値を示す(DMF: 48.3 kJ mol⁻¹, AN: 42.1, DMSO: 40.3, PC: 39.8)¹⁰⁾。水溶液中で塩化物イオンが強く水分子と結合し、その反応活性が低下することが、クロロ錯体の安定度低下の一因であろう。しかし、結合エネルギーの違いを直接反映すると考えられる移行のエンタルピーは移行のギブスエネルギーの半分程度であり¹¹⁾、塩化物イオンと溶媒の結合の強さの違いだけで水溶液中におけるクロロ錯体の低い安定度を説明することはできない。

3. 錯体の安定度とバルク構造

銅(II)イオンのクロロ錯体の生成エンタルピーお

Table 2 Stepwise formation constants, $\log(K_n/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)$, enthalpies, $\Delta H_n^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$, and entropies, $\Delta S_n^\circ/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, for the formation of $[\text{CuCl}_n]^{(2-n)-}$ in various solvents.

	W ^a	DMSO	DMF	AN	PC
$\log K_1$	0.6	4.11	6.79	9.69	12.0
$\log K_2$		2.45	4.54	7.95	10.7
$\log K_3$		2.29	4.00	4.49	6.2
$\log K_4$		0.79	1.52	2.85	5.2
ΔH_1°	12	9.2	10.3	-11.7	
ΔH_2°		11.5	9.7	-5.0	
ΔH_3°		17.5	7.3	-4.4	
ΔH_4°		-14.5	-8.1	-34.3	
ΔS_1°	33	109	165	147	
ΔS_2°		85	120	135	
ΔS_3°		103	101	80	
ΔS_4°		-33	2	-61	

a) 3 mol dm⁻³ LiClO₄

よびエントロピーを詳しくみてみよう (Table 2)。モノクロロ錯体の生成エンタルピーはジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシド中で正(吸熱反応)であるが、アセトニトリル中では負(発熱反応)となっている。一方、生成エントロピーはどの溶媒中でも大きな正の値である。したがって、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシド中の反応は完全にエントロピー支配で進行している。一般に、溶液中でイオンは溶媒和しており、イオンに配位した溶媒分子はその並進や回転運動が束縛された状態、すなわち低いエントロピー状態にある。錯体形成にともないイオンに配位していた溶媒分子は解放され、その運動の自由度が増大する。したがって、これが有機溶媒中で観測された大きな正の生成エントロピーの主な原因であろう。金属イオンは水溶液中でも強く溶液和している。塩化物イオンも水溶液中で比較的強く溶媒和している。したがって、水溶液中でも有機溶媒中と同様に、イオンが脱溶媒和をすれば、エントロピーは著しく増大すると考えるのが妥当であろう。しかし、水溶液中でクロロ錯体の生成エントロピーは小さく、また安定度も小さい。水溶液中では、一般的に生成エントロピーが小さく、吸熱反応はあまり起こらない。水溶液中では、

脱溶媒和にともない増大した水分子の運動の自由度が、なんらかの理由で再び減少し、結果的に、クロロ錯体の生成が抑制されたものと推定される。これには溶媒の分子間相互作用（バルク溶媒構造形成）が関係しているようである。

水は1気圧0℃近傍の結晶状態で、各水分子に4個の水分子が水素結合し、これが3次元的に発達した氷構造を形成している。この氷構造は常温の液体水中でも残存していることが知られている。錯形成が起こるとイオンに溶媒和していた溶媒分子は解放され、バルク溶媒中に移行する。溶媒分子の並進および回転の自由度は脱溶媒和により増大するが、バルク溶媒構造中に取り込まれると再び減少する。構造化している水溶液中では、この自由度の減少は特に著しいであろう。したがって、脱溶媒和によるエントロピー増大はバルク構造に取り込まれる際のエントロピー減少によって打ち消され、正味のエントロピー変化は小さくなると考えられる。一方、非プロトン性溶媒分子は水素結合を形成しない。このため、バルク構造に取り込まれる際のエントロピー減少は少なく、脱溶媒和によるエントロピー増大がほとんど正味のエントロピー変化となって現れる。

銅（II）クロロ錯体の安定度は、ジメチルホルムアミド中に比べジメチルスルホキシド中で小さい。しかし、これら溶媒中の銅（II）モノクロロ錯体の生成エンタルピー値の差はたかだか1 kJ mol⁻¹程度であり、その差は大きくはない。したがって、ジメチルスルホキシド中での安定度低下は、生成エントロピーの減少が原因となっている。このほかの二価遷移金属イオンでも同様な傾向が見られる¹²⁾。溶媒物性を比較すると、誘電率も電子供与性もジメチルスルホキシド方が少し大きい程度で、イオン-イオンおよびイオン-溶媒相

相互作用に顕著な相違をもたらすほどではない。しかし、溶媒間相互作用は相違がある。ジメチルスルホキシドは、ほかの溶媒に比べると融点が18℃と高く、また粘性も高い。溶液X線回折の結果によれば、常温の液体中にも結晶状態と類似した局所構造が残存している。一方、ジメチルホルムアミドの場合、融点は、-60℃であり、常温の液体中には結晶の分子配向はほとんど残っていないと考えられる。したがって、金属錯体の安定度がジメチルスルホキシド中で小さいのは、この溶媒が相対的に強い構造化性を有しているためと考えられる。バルク溶媒構造の影響をさらに混合溶媒でみてみよう。

4. 混合溶媒中の錯形成

アセトニトリル分子の電子供与性は比較的小さい。このため、DMSO-AN混合溶媒中で銅（II）イオンはジメチルスルホキシド分子を選択的に溶媒和している¹³⁾。一方、過剰の塩化物イオンを加えるとテトラクロロ錯体が生成してくる。この錯体は歪んだ四面体構造を有し、溶媒分子は金属イオンに配位していない¹⁴⁾。テトラクロロ錯体生成の熱力学的パラメータは混合溶媒中でどのように変化するのかをみてみよう（Table 3）。錯体の安定度はジメチルスルホキシド中に比べて混合溶媒中で著しく増大する。一方、生成エンタルピーは溶媒組成によらずほぼ一定であり、ジメチルスルホキシド中の値に近い。この結果は、混合溶媒中で銅（II）イオンがジメチルスルホキシドを選択的に溶媒和し、さらにその溶媒和構造が溶媒組成によって変化しないと考えると合理的に説明できる。DMF-AN混合溶媒中でも同様である^{15,16)}。すなわち生成エンタルピーは金属-溶媒結合の切断および金属-配位子結合の生成など、主に錯形成反応にともなう近距離相互作用の変

Table 3 Overall formation constants, log β_4 / mol⁴ dm⁻¹², enthalpies, $\Delta H_{\beta_4}^\circ$ / kJ mol⁻¹ and entropies, $\Delta S_{\beta_4}^\circ$ / J K⁻¹ mol⁻¹, of formation of [CuCl₄]²⁻ in AN-DMF and AN-DMSO mixtures at 25℃.

	x_{DMF}						x_{DMSO}		
	0	0.025	0.05	0.1	0.5	1	0.05	0.1	1
log β_4	25.4	21.4	19.7	18.4	17.3	16.9	16.9	15.6	9.6
$\Delta H_{\beta_4}^\circ$	-55.4	18.7	18.8	20.9	23.5	19.7	23.5	25.7	23.5
$\Delta S_{\beta_4}^\circ$	300	473	441	423	410	388	409	377	263

x_s : mole fraction of solvent S.

化を強く反映している。一方、生成エントロピーは混合溶媒中で純溶媒に比べ著しく増加する。この増加傾向はバルク溶媒が構造化しているジメチルスルホキシドで特に著しい。これは、ジメチルスルホキシドのバルク構造がアセトニトリルを加えたことにより破壊された結果、引き起こされたものと推察される。

トリフルオロエタノール (TFE) は、電気陰性度の高いフッ素原子の存在により、エタノールに比べて、その電子供与性が著しく弱められている。しかし、逆にその電子受容性は強められている。このため、DMSO-TFE 混合溶媒中、トリフルオロエタノール分率が非常に高い領域を除いて、金属イオンはジメチルスルホキシドを選択的に溶媒和している。この点、DMSO-AN 混合溶媒中と同様である。しかし、DMSO-AN 混合溶媒中とは逆に、モノクロロ錯体の生成定数はトリフルオロエタノール分率が上昇すると小さくなる (Fig. 2)¹⁷⁾。しかし、モノクロロ錯体の生成エンタルピー ΔH_1° の値は、DMSO-AN 混合溶媒系と同様、溶媒分率によってあまり変化しない (Fig. 3)。一方、生成エントロピー ΔS_1° の値は、トリフルオロエタノール分

率が上昇すると著しく低下する。トリフルオロエタノールは電子受容性が非常に強いいため、電子供与性が強いジメチルスルホキシドと分子アダクトを生成する性質がある。したがって、この生成エントロピーの減少は、錯形成にともなって解放されたジメチルスルホキシド分子が、バルク溶媒中でトリフルオロエタノール分子とアダクトを生成し¹⁸⁾、運動の自由度を失った結果と考えられる。混合溶媒中、異種溶媒分子間のアダクト生成は、溶媒の局所構造形成として捉えることができるであろう。

5. 選択的溶媒和と移行の熱力学的パラメータ

AN-DMF 混合溶媒中、銅(II)イオンはジメチルホルムアミドを選択的に溶媒和している。無水 CuCl_2 結晶の溶解熱をみてみよう (Fig. 4)。 CuCl_2 は混合溶媒中で完全にイオン解離せず、一部がクロロ錯体として溶存している。しかし、既知の銅(II)クロロ錯体生成の熱力学的パラメータを使って、次の溶解反応のエンタルピーを決定することができる⁷⁾。

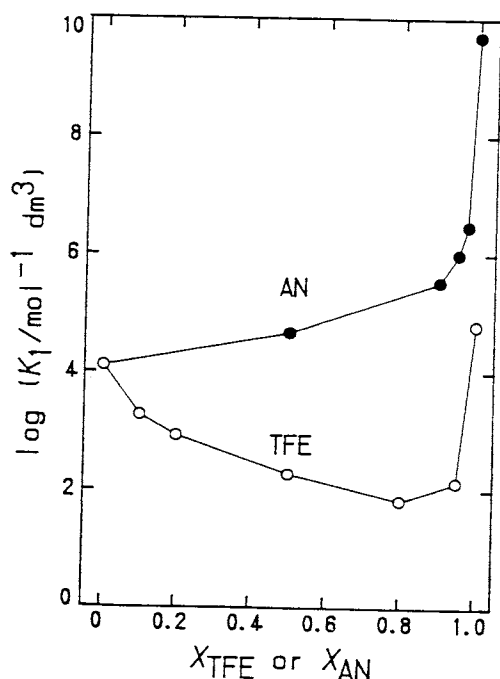
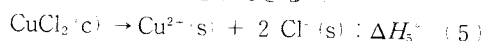


Fig. 2 Variations of the $\log K_1$ values of $[\text{CuCl}]^+$ in AN-DMSO (●) and TFE-DMSO (○) mixtures. X denotes the mole fraction of AN or TFE.

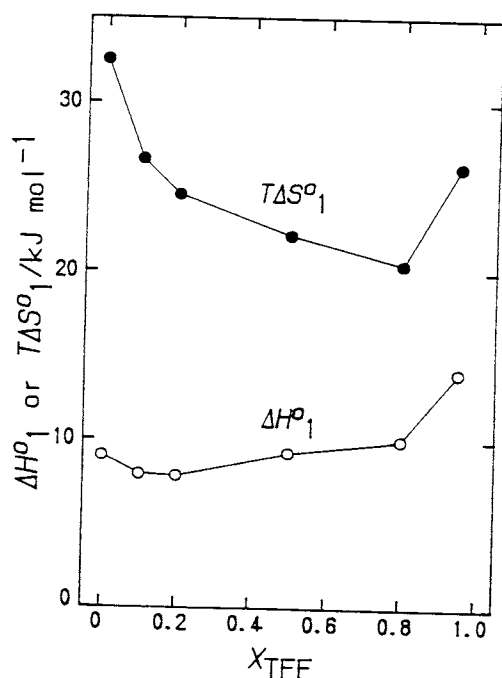


Fig. 3 Variations of ΔH_1° (○) and $T\Delta S_1^\circ$ (●) values of $[\text{CuCl}]^+$ in TFE-DMSO mixtures.

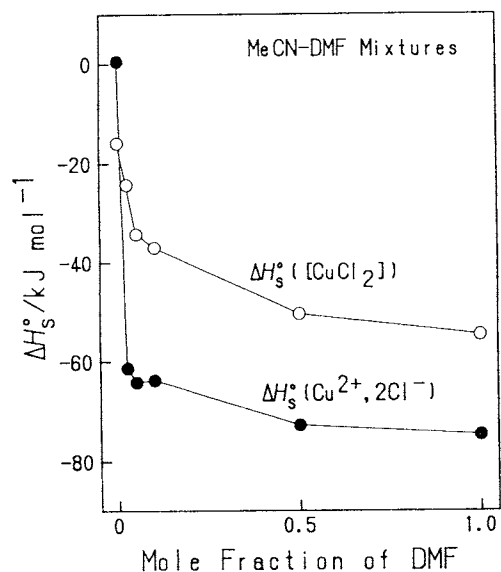


Fig. 4 Enthalpies of solution of CuCl_2 in AN-DMF mixtures.



ここで、c と s はそれぞれ結晶および溶液状態を表す。反応 (5) と (6) のエンタルピーの差は、ジクロロ錯体の生成エンタルピーに相当する。混合溶媒中の ΔH_0° 値は、溶媒組成によらずいずれも大きな負の値であり、純アセトニトリル中の値と著しい違いがある。またアセトニトリル中で $\text{Cu}(\text{dmf})_6^{2+}$ 錯体の生成エンタルピーは $-77.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり¹⁵⁾、この値はアセトニトリルとジメチルホルムアミド中における ΔH_0° 値の差 ($-75.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) に近い。これらの事実は、ジメチルホルムアミド分率が低い混合溶媒中でも、銅(II)イオンがジメチルホルムアミドを選択的に溶媒和していることを示唆している。

超熱力学的 TATB 仮定 (Ph_4As^+ と Ph_4B^- イオンの溶媒間移行の熱力学的パラメータ、 ΔP_i° ($P = G, H, S$) が等しいとする仮定) を用いて、イオンや錯体の ΔP_i° (AN $\rightarrow$ DMF) を見積ることができる¹⁹⁾。その結果を Table 4 に示す。銅(II)イオンはアセトニトリルよりもジメチルホルムアミド中で著しく安定化されるが、これにはエンタルピーが決定的な寄与をしている。この移行のエンタルピー値はアセトニトリル中での $\text{Cu}(\text{dmf})_6^{2+}$ 錯体の生成エンタルピー値とほぼ同じである。ジメチルホルムアミド分子の ΔH_i° (AN $\rightarrow$ DMF) を 0 と仮定すると、 $\text{Cu}(\text{dmf})_6^{2+}$ 錯体の ΔH_i° (AN $\rightarrow$ DMF) もほぼ 0 となる。すなわち、移行のエ

Table 4 Thermodynamic parameters of transfer, $\Delta G_i^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_i^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S_i^\circ/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, from acetonitrile to *N,N*-dimethylformamide.

	ΔG_i°	ΔH_i°	ΔS_i°
Cu^{2+}	$-77.4^{\text{a})}$	-79.7	-8
Cl^-	$3.7^{\text{b})}$	$2.3^{\text{b})}$	$-5^{\text{b})}$
$[\text{CuCl}]^+$	-57.2	-55.4	6
$[\text{CuCl}_2]^0$	-34.0	-38.4	-15
$[\text{CuCl}_3]^-$	-25.3	-24.4	3
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	-14.0	4.1	61

a) ref. 20, b) ref. 21.

ンタルピーは、移行にともなう銅(II)イオンと溶媒の近距離相互作用の変化を強く反映するが、長距離相互作用の変化に対してはあまり敏感でないようである。一方、銅(II)イオンの移行のエントロピー ΔS_i° (AN $\rightarrow$ DMF) はほぼ 0 である。この結果は、アセトニトリル中の $\text{Cu}(\text{dmf})_6^{2+}$ 錯体の生成エントロピーが大きな負の値であるのと対照的である。このことは、ジメチルホルムアミドとアセトニトリル溶媒中では、その中のジメチルホルムアミド分子のエントロピー状態に大きな相違があることを示唆している。

6. 錯体の安定度と配位構造

溶液中では、配位子濃度の上昇にともない、段階的に高次錯体が生成すると一般に考えられている。しかし、実際にはそうでない場合が少なくない。たとえば、25°C のジメチルホルムアミド溶媒中の二価遷移金属イオンのクロロ錯体の生成分布曲線 (各錯体の生成モル分率) をみてみよう (Fig. 5)²²⁾。一連のクロロ錯体は一樣に生成するのではなく、マンガン(II)では、ジクロロ錯体の生成が、ほかの錯体に比べて、かなり抑制されている。コバルト(II)ではモノおよびジクロロ錯体、ニッケル(II)ではジおよびトリクロロ錯体、また亜鉛(II)ではモノクロロ錯体の生成が抑制されている²³⁾。一方、チオシアナト錯体の生成分布曲線はクロロ錯体のそれとは大きな相違がある (Fig. 5)^{24,25)}。たとえば、亜鉛(II)の場合、モノチオシアナト錯体は生成するが、ジチオシアナト錯体は事実上生成しない。さらに、溶媒がジメチルホルムアミドからジメチルアセトアミドやヘキサメチルリン酸トリアミドに代

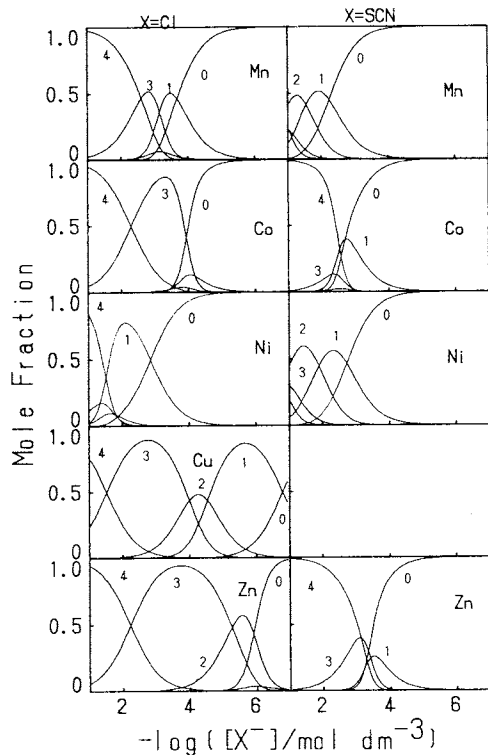


Fig. 5 Species distribution of chloro and isothiocyanato complexes of some transition metal $M(II)$ ions in N, N -dimethylformamide. The numbers denote n within $[MX_n]^{(2-n)+}$; $X=Cl, NCS$.

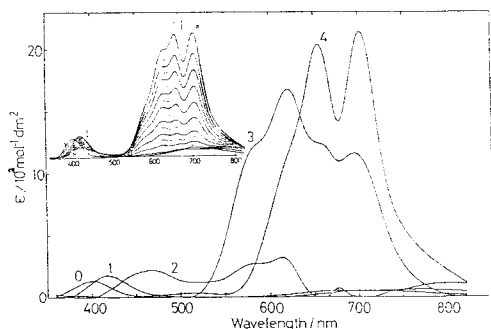


Fig. 6 Measured and extracted electronic spectra of nickel (II) chloro complexes in N, N -dimethylformamide containing $0.4 \text{ mol dm}^{-3} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ at 25°C . The numbers denote n within $[\text{NiCl}_n]^{(2-n)+}$.

わると、同じクロロ錯体でも生成分布は大きく変わる²⁶⁾。このような金属の生成分布の金属イオン、配位子および溶媒による相違は一体何に起因しているのだろうか。

ニッケル(II)やコバルト(II)錯体の色が配位構造により変わることは良く知られている。過塩素酸ニッケル(II)の希薄ジメチルホルムアミド溶液の色は水溶液と同じく薄い緑色であるが、この溶液に過剰の塩化テトラエチルアンモニウムを加えると濃青色に変わる。これはニッケル(II)イオンの配位構造が溶媒和錯体の八面体から、テトラクロロ錯体が生成し、四面体になったことに起因している。錯形成にともなう金属イオンの吸収スペクトル変化を解析すると、一連の生成錯体の固有の電子スペクトルが決定できる(Fig. 6)。解析結果をみると、モノクロロ錯体の吸収帯の波長とモル吸光係数は溶媒和錯体とあまり変わらない。一方、トリおよびテトラクロロ錯体は600–800 nmに四面体錯体に特徴的な強い吸収帯を示す。このことから、モノクロロ錯体は溶媒和錯体と同じ八面体構造を、またトリおよびテトラクロロ錯体は四面体構造を有していると結論できる。ジクロロ錯体の電子スペクトルには八面体と四面体のいずれの錯体にも帰属できる吸収が存在している。しかし、八面体より四面体錯体のモル吸収係数のほうがかなり大きいことを考慮すると、溶液中には主に八面体錯体が生成していると考えられる。したがって、ジメチルホルムアミド溶液中、ニッケル(II)イオンはジクロロ錯体からトリクロロ錯体を生成する過程で配位構造を八面体から四面体に変える。一方、一連のチオシアナト錯体が生成する過程では、電子スペクトルの変化はほとんど見られない。すなわち、ニッケル(II)チオシアナト錯体は、モノからテトラ錯体まですべて八面体構造であり、テトラチオシアナト錯体は、ジメチルホルムアミドを2分子配位していると考えられる。

コバルト(II)に対しても同様に吸収スペクトルの解析が可能である。その結果、モノクロロ錯体は八面体構造を保持しているが、ジクロロ錯体が生成する過程で四面体になること、また、モノおよびジチオシアナト錯体は八面体構造を保持しているが、トリチオシアナト錯体が生成する過程で四面体になることが結論された。実際、配位数や原子間距離など、配位構造の直接的な証拠がEXAFSによって得られている²⁷⁾。

Table 5 Thermodynamic parameters, $\Delta G_n^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_n^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S_n^\circ/\text{J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, for the stepwise formation of $[\text{MCl}_n]^{(2-m)+}$ complexes in *N,N*-dimethylformamide at 25°C.

	X=Cl					X=SCN				
	Mn	Co	Ni	Zn	Cd	Mn	Co	Ni	Zn	Cd
$\log K_1$	3.69	3.43	2.85	4.81	6.9	2.25	2.70	2.73	3.22	3.57
$\log K_2$	2.40	3.42	0.91	6.99	5.2	1.56	1.39	1.91	—	2.41
$\log K_3$	3.49	4.99	1.77	5.26	5.8	0.76	3.22	0.84	6.81 ^a	1.61
$\log K_4$	2.61	2.29	1.87	2.22	3.8	1.04	3.02	0.83	3.12	1.23
ΔH_1°	1.1	6.3	8.6	14.7	-12.0	-1.0	-1.0	-0.7	5.2	-4.9
ΔH_2°	26	52	19	1.4	7.7	-1.6	-21.5	-1.8	—	-4.3
ΔH_3°	5.1	-24.8	63	-17.6	-3.3	9.3	35	-3.0	5.2 ^a	1.9
ΔH_4°	-10.5	-6.2	-13.4	-7.9	-20.9	8.6	-7.0	1.6	-17.8	9.9
ΔS_1°	74	87	84	142	91	40	49	50	79	52
ΔS_2°	132	241	82	139	124	24	-45	31	—	32
ΔS_3°	92	12	245	42	101	46	180	6	144 ^a	37
ΔS_4°	15	23	-9	16	3	49	34	21	0	56

^afor $[\text{Zn}(\text{NCS})]^{+} + 2\text{NCS}^{-} = [\text{Zn}(\text{NCS})_3]^{-}$.

7. 熱力学的パラメータと配位構造

ジメチルホルムアミド中におけるニッケル(II)およびコバルト(II)クロロ錯体の逐次錯形成の熱力学的パラメータをみると (Table 5), モノクロロ錯体の生成エンタルピーの値は正(吸熱)であり, 対応する生成エントロピーも大きな正の値となっている。したがって, 反応はエントロピー支配で進行している。この傾向は銅(II)-Cl系の場合とまったく同様である。ニッケル(II)-Cl系の場合, トリクロロ錯体の生成エンタルピーおよびエントロピーが特に大きな正の値を示す。コバルト(II)-Cl系の場合, ジクロロ錯体の生成エンタルピーおよびエントロピー値が特に大きい。電子スペクトルから金属イオンの配位数は, これらの錯体の生成過程で6から4に減少することが明らかになっている。すなわち, 錯形成にともない複数のイオン-溶媒結合が同時に切断される。したがって, この大きな正のエンタルピーは, 金属-溶媒結合を切断するために要するエネルギーが増加したことを反映していると考えられる。また大きな正のエントロピーは, 金属イオンに強く結合していた溶媒分子のうち複数が同時に解離し, 運動の自由度を獲得したことを反映していると考えられる。

ニッケル(II)-NCSおよびコバルト(II)-NCS系の熱力学的パラメータも同様な観点から説明できる (Table 5)。ニッケル(II)-NCS系では, 特に顕著な生成エンタルピーおよびエントロピー値を示す段階は見あたらない。事実, この系で配位構造の変化は起こらない。一方, コバルト(II)-NCS系においては, トリチオシアナト錯体の生成エンタルピーおよびエントロピーが特に大きな正の値を示す。電子スペクトルからも, トリチオシアナト錯体が生成する過程で配位構造が変化すると結論されている。このように, 金属イオンの配位構造の変化に関して, 電子スペクトルと熱力学的パラメータからの結論は良く一致している。したがって, 生成エンタルピーおよびエントロピーから金属イオンの配位構造の変化を推定することも可能であろう。

マンガン(II), 亜鉛(II)およびカドミウム(II)イオンは, いずれもジメチルホルムアミド中で6つの溶媒分子を配位した溶媒和錯体として存在し, 一連のクロロ錯体を生成する。マンガン(II)の場合, ジクロロ錯体の生成の際に大きな正の生成エンタルピーおよびエントロピー値を示し, このとき八面体から四面体への構造変化が起こっているものと推定できる。同様に熱力学的パラメータから推定すると, 亜鉛(II)

イオンはモノおよびジクロロ錯体の生成段階で強く脱溶媒和し、四面体に変わる。また、亜鉛(II)のモノチオシアナト錯体は八面体であり、トリチオシアナト錯体の生成の際に配位構造が変化する。ジチオシアナト錯体は事実上生成しない。一方、イオン半径の比較的大きなカドミウム(II)の場合²⁸⁾、ジクロロ錯体には八面体と四面体の2種類の構造異性体が存在し、これらは溶液中で共存している。また、モノ、ジおよびトリチオシアナト錯体は八面体であり、金属イオンの配位構造はテトラチオシアナト錯体の生成の際に四面体に変化する²⁹⁾。溶液X線構造解析の結果によれば、テトラチオシアナト錯体は $[\text{Cd}(\text{NCS})_4(\text{SCN})]^{2-}$ で表される構造をもち、チオシアン酸イオンはNおよびS原子のいずれでも配位している³⁰⁾。

これらの結果を総合すると、配位構造の変化はクロロ錯体の場合、チオシアナト錯体に比べて早い段階、すなわち低次の錯体で引き起こされるようである。これは配位原子の大きさや金属イオンとの結合性の違いが構造変化に関係している証拠である。また、同じ配位子であっても、ニッケル(II)はコバルト(II)に比べて構造変化を引き起こしにくい。これは金属イオンの電子状態の違いが構造変化に関係していること示している。

8. おわりに

溶液中での金属錯体の安定度は、気相反応のように単に金属イオンと配位子の性質だけで決まるものではなく、それに加えて、イオン-溶媒および溶媒-溶媒相互作用が重要な役割を果たしている。溶媒の性質によりイオン-溶媒および溶媒-溶媒相互作用はさまざまであり、これらの複雑な相互作用の集積が、結果として錯体の安定度を決定している。これまでの溶液反応に関する我々の知識は水溶液の研究から得られたものが多く、水の特異性の基盤のうえに構築されている。しかし、有機溶媒中の反応は水溶液中とは著しく違っている。したがって、さまざまな有機溶媒中でのデータを蓄積し、水溶液にも有機溶媒にも通用する溶液内反応論を構築することが必要であろう。最後に、非水溶液内錯形成反応の研究手段として精密なカロリメーターはたいへん有用であることを指摘したい。

文 献

1) J. A. Riddick, W. B. Bunger and T. K. Sapano,

"Organic Solvents", John Wiley & Sons, New York (1986).

- 2) D. F. Evans, J. A. Nadas and M. A. Matesich, *J. Phys. Chem.* **75**, 1708 (1978).
- 3) R. Schmid, *J. Solution Chem.* **12**, 135 (1983).
- 4) M. A. Khan and M. J. Schwing-Weill, *Inorg. Chem.* **15**, 2202 (1976).
- 5) M. Elleb, J. Meullemestre, M. J. Schwing-Weill and F. Vieling, *Inorg. Chem.* **19**, 2699 (1980); **21**, 1477 (1982).
- 6) S. E. Manahan and R. T. Iwamoto, *Inorg. Chem.* **4**, 1409 (1965).
- 7) S. Ishiguro, B. G. Jeliaskova and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1143 (1985); **58**, 1749 (1985).
- 8) S. Ishiguro, H. Suzuki, B. G. Jeliaskova and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2047 (1986).
- 9) H. Ohtaki, *Rev. Inorg. Chem.* **4**, 103 (1982).
- 10) Y. Marcus, *Pure & Appl. Chem.* **55**, 977 (1983).
- 11) Y. Marcus, *Pure & Appl. Chem.* **57**, 1103 (1985).
- 12) H. Suzuki, S. Ishiguro and H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2179 (1990).
- 13) S. Ishiguro, H. Suzuki, B. G. Jeliaskova and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 39 (1989).
- 14) K. Ozutsumi, S. Ishiguro and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 715 (1988).
- 15) S. Ishiguro, B. G. Jeliaskova and H. Ohtaki, *J. Solution Chem.* **16**, 1 (1987).
- 16) S. Ishiguro, B. G. Jeliaskova and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 1073 (1986).
- 17) H. Suzuki, S. Ishiguro and H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1** **85**, 2587 (1989).
- 18) H. Suzuki and S. Ishiguro, *Netsu Sokutei* **15**, 152 (1988).
- 19) B. G. Cox and A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 402 (1973).
- 20) J. F. Coetzee and W. K. Istone, *Anal. Chem.* **52**, 53 (1980).
- 21) B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker and D. W. Watts, *Aust. J. Chem.* **27**, 477 (1974).
- 22) S. Ishiguro, K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1** **84**, 2409 (1988).
- 23) S. Ishiguro, K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 531 (1987).

- 24) S. Ishiguro and K. Ozutsumi, *Inorg. Chem.* **29**, 1117 (1990).
- 25) S. Ishiguro, M. Miyauchi and K. Ozutsumi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2035 (1990).
- 26) Y. Abe, K. Ozutsumi and S. Ishiguro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **85**, 3747 (1989).
- 27) K. Ozutsumi, K. Tohji, Y. Udagawa and S. Ishiguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 1528 (1991).
- 28) S. Ishiguro, K. Ozutsumi, M. Miyauchi and H. Ohtaki, *Inorg. Chem.* **28**, 3258 (1989).
- 29) S. Ishiguro, T. Takamuku and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3901 (1988).
- 30) K. Ozutsumi, T. Takamuku, S. Ishiguro and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 1875 (1989).

国際会議のお知らせ

第 8 回 国際生物カロリーメトリー会議

International Society for Biological
Calorimetry
8th ISBC Conference
(following the 7th ISMAB)

Calorimetry and Thermodynamics of
Biological Processes

Göteborg-Gullmarsstrand, Sweden
May 15-19, 1992

- テーマ
- * Growth Energetics
 - * Molecular Interactions
 - * Biotechnology
 - * Cellular and Organism Energetics
 - * Pharmacology, Toxicology and Clinical Studies
 - * Concepts, Terminology and Compilation of Thermodynamic Data

連絡先

Local Organizers: L. Gustafsson, Göteborg
R. Ölz, Göteborg
(Administrative Secretary)

Conference address: 8th ISBC
Department of General and Marine
Microbiology
Carl Skottsbergs Gata 22
S-413 19 Göteborg
Sweden
Tel: +4631418700
Fax: +4631826790