

## 解説

# 非水系溶液配位化学と滴定カロリーメトリー

石黒慎一, 小宮守人

(受取日: 2000年11月27日, 受理日: 2000年12月5日)

## Nonaqueous Solution Coordination Chemistry Studied by Titration Calorimetry

Shin-ichi Ishiguro and Morito Komiya

(Received November 27, 2000; Accepted December 5, 2000)

Titration calorimetry is a powerful tool for determining thermodynamic parameters of metal-ion complexation in non-aqueous solvents. By using this method, we could have simultaneously obtained formation constants and enthalpies of not only binary but also ternary metal complexes. The enthalpy and entropy values of metal-ion complexation reflect the change in the solvation number, and thus provide useful information on the coordination structure of metal complexes in solution. In non-aqueous solvent, unlike water, solvent-solvent interaction (solvent structure) in the bulk liquid is generally weak, and solvation steric effect operates upon coordination of bulky solvent molecules to the metal ion. This leads to an enhanced complexation of anionic ligands such as halide ions, even in an aprotic donor solvent that has a stronger donor property than water. Here, the results on the formation thermodynamics and structure of metal-ion complexes will be discussed from the view-point of solvation steric effect.

### 1. はじめに

非水系における金属イオンの錯形成挙動は水溶液中と大きな違いがあり, これを利用して金属錯体の合成や有機金属錯体を触媒とする有機合成反応が行われている。水溶液と異なる非水系の錯形成挙動を熱力学および構造化学的に明らかにすることは, 我々が常識としている水の性質が如何に特異的であるかを理解する上でも重要な役割を果たす。金属イオンと配位子の溶液組成を広い範囲で変化させたとき, 単一錯体種しか生成しないような反応系は希であり, 多くの場合, 組成に依存して様々な錯体種が生成する。このため, 溶液の性質は溶液組成, 特に生成する錯体種に強く依存する。そこで, 溶液現象を考えると, 最初に, どんな錯体種が生成し, それらの生成分布がどうなっている

か, を知る必要がある。安定度定数が決定できれば, 生成錯体の化学量論を明らかにすることができる。安定度を調べる方法として電位差滴定法, 分光光度滴定法などが一般によく用いられており, 精度も高い。しかし, 水溶液系で有効なガラス電極も, 非水系では必ずしも有効ではない。有機溶媒中で働く電極の種類は限られる。分光光度滴定法は汎用性が高いが, 可視・紫外外部に吸収を持たない反応系には適用できない。一方, 反応熱にともなう微小な温度変化を測定する精密滴定カロリーメトリーは, どんな溶媒や反応系に対しても適用できるので, 電位差滴定法や分光光度滴定法に比べて汎用性が高い。したがって, 非水系で安定度を調べるのに適している。

我々は, これまで精密滴定カロリーメトリーにより様々な溶媒中で金属イオンの錯形成反応を調べ, 生成錯体の熱力

学的パラメータを決定してきた。その一部は既に総説にまとめられている。<sup>1-7)</sup>ここでは、金属イオンの錯形成における溶媒和の立体効果と、三元錯体の研究成果を中心に、主に熱力学的な観点から考察してみる。なお、全自動滴定カロリーメトリーの装置、測定法およびデータ解析法については、既に詳細を紹介しているのでここでは省略する。<sup>8)</sup>

## 2. イオン溶媒和

溶液中で金属イオンは溶媒和クラスターを形成している。この溶媒和による安定化エネルギーは1価イオンでは数100 kJ mol<sup>-1</sup>であり、2価金属イオンでは2000 kJ mol<sup>-1</sup>、3価金属イオンでは5000 kJ mol<sup>-1</sup>に達する。この値は錯形成反応のエネルギーに比べて遙かに大きい。<sup>9)</sup>錯形成反応では、金属イオンと溶媒分子の結合が切断され、新たに金属イオンと配位子の結合が形成される。錯形成のエネルギー変化は、これら二つの大きな結合エネルギーの差であり、結合エネルギーに比べて小さい。金属イオンの溶媒和エネルギーは溶媒に依存するので、溶媒を替えると金属イオンと溶媒分子の結合エネルギーが変わり、錯形成挙動が一変する。さらに、有機溶媒分子は水分子に比べて高高く、金属イオンに複数の溶媒分子が配位すると溶媒分子間に立体効果が働く。これも金属イオンの配位数や結合エネルギーを大きく変化させる要因である。金属イオンに比べると弱い配位子もまた溶媒和している。配位子の溶媒和エネルギーは金属イオンに比べて小さいが、電荷を持つ配位子の溶媒和は数100 kJ mol<sup>-1</sup>に達する。一方、電荷のないものは静電的な溶媒効果を一般に受けにくい。しかし、水素結合能を持つ中性配位子では、水素結合を形成するプロトン性溶媒と、水素結合を形成しない非プロトン性溶媒で反応性に顕著な差が現れる。さらに生成した錯体の溶媒和も錯体の安定度を大きく左右する。これについては、ここでは割愛する。

反応のエンタルピー変化は、原子間結合の形成と切断に由来するものであり、構造情報は、エンタルピー変化を結合と結びつけて考える上で不可欠である。溶媒和金属塩結晶を単離するのは容易ではないが、これまで、幾つかの結晶構造が報告されている。最近、ピスマス(III)の水和物、ジメチルプロピレン尿素およびジメチルスルホキシド(DMSO)溶媒和物の結晶構造がスエーデンのグループによって報告されている。<sup>10)</sup>ジメチルホルムアミド(DMF)やジメチルアセトアミド(DMA)溶媒和金属塩の結晶構造では、6個の溶媒分子が金属イオンに結合している。<sup>11,12)</sup>一方、溶液中の溶媒和金属イオンの配位数や中心金属イオンと配位原子間距離はX線回折法やEXAFSにより研究されており、既に多数の報告がある。<sup>13)</sup>

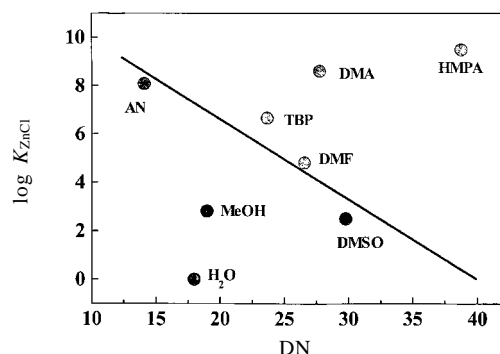


Fig.1 Formation constant of  $ZnCl^+$  as a function of donor number of solvents.

## 3. 溶媒クラスター構造

溶液中でランダムに激しく動き回っている溶媒分子の分子間距離は時間と共に変動するので、分子間に特定の配置を持たない。この場合、溶液X線回折では、原子間距離が変化しない分子内構造のみが情報として得られる。しかし、分子間に特異な相互作用が働き、特定の配置をとるとき、分子内構造に加えて分子間構造が見えてくる。これが溶媒のクラスター構造である。水分子は周りの四つの水分子と結合し、四面体を基本とした三次元クラスターを形成する。非水溶媒も水ほど顕著ではないが、様々な大きさのクラスターを形成することがわかってきた。一般に、アルコールやアミドなどプロトン性溶媒は水素結合性クラスターを形成する。一方、非プロトン性溶媒は、水素結合する置換基を持たないのでクラスターを形成する能力が低い。しかし、ジメチルスルホキシドのように、双極子モーメントが支配的に働いて形成されるクラスター構造もある。さらに非プロトン性溶媒とプロトン性溶媒の混合溶媒では、溶媒組成に依存して様々なタイプの分子アダクトが生成するので、これを利用して溶媒クラスター構造をコントロールできる。溶媒の混合熱は溶媒クラスターの形成に関連している。したがって、溶液内反応の熱力学的パラメータは混合の熱力学的過剰量と結びつけて解釈できるであろう。混合溶媒では、溶媒が均一に混合する系は限られており、多くはミクロ的に不均一であることが解ってきた。しかし、溶媒のクラスター化が溶液内反応に及ぼす効果については、まだ十分に研究されていない状況である。溶媒のクラスター化は、特にイオン会合反応のエントロピー変化を著しく減少させる。一方、反応の前後で電荷が変化しない中性配位子の錯形成では、顕著な効果を示さない。反応速度に及ぼす溶媒クラスターの影響も未開拓な分野であり、反応種に限定した反応メカニズムの説明も再考する必要があると考えられ

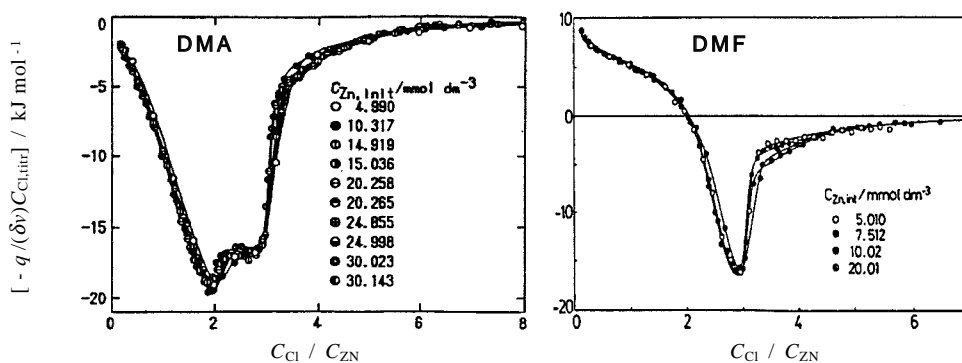


Fig.2 Calorimetric titration curves for the Zn(II)-Cl<sup>-</sup> system in DMA and DMF at 298 K. C<sub>Zn, int</sub> stands for the concentration of zinc(II) ion in an initial solution.

る。この問題に関しては、本題から逸れるのでここでは割愛する。

#### 4. 溶媒和の立体効果

溶媒のドナー数は溶媒分子の電子対供与性の尺度として Gutmann により提唱された溶媒パラメータである。<sup>14)</sup> ドナー数の大きな溶媒ほど金属イオンと強い結合を形成し、モノクロロ錯体の生成定数は逆に小さくなることが知られている。亜鉛(II)イオンのモノクロロ錯体の生成定数 log K を溶媒のドナー数 DN に対してプロットしたものを Fig.1 に示す。ドナー数の小さなアセトニトリル (AN) から、大きなジメチルスルホキシド (DMSO) に向かって log K 値は直線的に小さくなる。これがドナー数から予想される振舞いである。しかし、この関係から大きくはずれる溶媒がある。実際、ジメチルアセトアミド (DMA) はジメチルホルムアミド (DMF) とドナー数はほとんど変わらないが、ジメチルアセトアミド中の生成定数は 10<sup>4</sup> 倍も大きい。さらにヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 中の生成定数はドナー数から予想される値よりも 10<sup>10</sup> 倍も大きい。一方、メタノールや水溶液中の生成定数はドナー数から予想される値の 10<sup>-4</sup> および 10<sup>-7</sup> 倍と小さい。したがって、溶媒を選択することにより生成定数をコントロールすることができる。生成定数を大きくする要因は溶媒和の立体効果であり、小さくする要因はバルクの溶媒クラスター形成である。ここでは、溶媒和の立体効果について、以下に詳しく述べることにする。

##### 4.1 亜鉛(II)クロロ錯体生成

ジメチルアセトアミド (DMA) が金属イオンに溶媒和する際に、そのアセチル基が立体障害となる。立体効果が強く働くと配位数の低下を引き起こす。立体効果が弱いと配位数は低下しないが、溶媒和構造は不安定化する。その結果、ジメチルアセトアミド中の錯形成挙動は、立体効果が

ほとんど働かないジメチルホルムアミド中に比べて著しく変化する。その一例として、滴定カロリーメトリーで得られた亜鉛(II)錯体のクロロ錯体生成の滴定曲線を Fig.2 に示す。この図は、過塩素酸亜鉛(II)のジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド溶液を塩化テトラエチルアンモニウム溶液で滴定し、各滴定点での測定値  $-q/(C_{Cl, tit} \delta v)$  ( $q$  は反応熱の測定値,  $C_{Cl, tit}$  と  $\delta v$  は加えた塩化テトラエチルアンモニウム溶液の濃度と体積) を溶液中の配位子と金属イオンの濃度比  $C_{Cl}/C_{Zn}$  に対してプロットしたものであり、見かけのエンタルピー変化である。見かけのエンタルピー変化は、もし生成錯体が一種類で、その生成定数が大きければ測定される反応熱は一定となり、その値はそのまま生成エンタルピー変化となる。実際の反応系では、この例のように、複数の錯体が生成し、それらは互いに異なる生成エンタルピー変化の値をもっているため、見かけのエンタルピー変化は複雑な挙動を示す。ここで  $-q/(C_{Cl, tit} \delta v)$  が負の場合が発熱反応、正の場合が吸熱反応である。ジメチルホルムアミド中では Fig.2 の場合、 $C_{Cl}/C_{Zn}$  が 2 までは吸熱であるが、その後、発熱に変わり、 $C_{Cl}/C_{Zn}$  が 3 以上では徐々に発熱が小さくなる。一方、ジメチルアセトアミド中では全溶液組成で発熱であり、 $C_{Cl}/C_{Zn}$  が 3 以上ではジメチルホルムアミド中の挙動と類似している。亜鉛(II)イオンがモノ、ジ、トリおよびテトラクロロ錯体を生成するとすると、これら実験点はすべて再現できる。すなわち、各点の発熱量  $q$  は、以下の式で表せる。

$$\begin{aligned}
 q_{i, calc} = & -\Delta H_{\beta 1} \beta_1 (V_i m_i x_i - V_{i-1} m_{i-1} x_{i-1}) \\
 & -\Delta H_{\beta 2} \beta_2 (V_i m_i x_i^2 - V_{i-1} m_{i-1} x_{i-1}^2) \\
 & -\Delta H_{\beta 3} \beta_3 (V_i m_i x_i^3 - V_{i-1} m_{i-1} x_{i-1}^3) \\
 & -\Delta H_{\beta 4} \beta_4 (V_i m_i x_i^4 - V_{i-1} m_{i-1} x_{i-1}^4) \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\beta_n$  および  $\Delta H_{\beta n}$  は反応  $Zn^{2+} + nCl^- \rightarrow ZnCl_n^{(2-n)+}$  における錯体の全生成定数と全生成エンタルピー変化であ

**Table 1** Stepwise thermodynamic parameters for reaction,  $ZnCl_{n-1}^{(3-n)+} + Cl^- = ZnCl_n^{(2-n)+}$  in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide at 298 K.<sup>15,16)</sup>

<i>n</i>	1	2	3	4
DMF				
log $K_n$ / mol dm <sup>-3</sup>	4.8	7.0	5.3	2.2
$\Delta H_n^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	14.7	1.4	- 17.6	- 7.9
$\Delta S_n^\circ$ / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	142	139	42	16
DMA				
log $K_n$ / mol dm <sup>-3</sup>	8.6	7.8	5.0	1.9
$\Delta H_n^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	- 1.7	- 20.6	- 16.9	- 10.4
$\Delta S_n^\circ$ / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	159	80	39	2

る。  $V_i, m_i, x_i$  は実験点  $i$  における溶液の体積と遊離金属イオンおよび遊離塩化物イオン濃度である。  $m_i$  と  $x_i$  の値と、溶液中の全金属イオン濃度  $C_{M,i}$  および塩化物イオン濃度  $C_{X,i}$  との間には、次式のマスバランス関係が成立する。

$$C_{M,i} = m_i + \beta_1 m_i x_i + \beta_2 m_i x_i^2 + \beta_3 m_i x_i^3 + \beta_5 m_i x_i^4 \quad (2)$$

$$C_{X,i} = x_i + \beta_1 m_i x_i + 2\beta_2 m_i x_i^2 + 3\beta_3 m_i x_i^3 + 4\beta_5 m_i x_i^4 \quad (3)$$

全金属イオン濃度  $C_{M,i}$  および塩化物イオン濃度  $C_{X,i}$  は各実験点で既知であるので、各錯体の生成定数を仮に与えれば式(2)と式(3)から遊離金属イオン  $m_i$  および遊離塩化物イオン濃度  $x_i$  が計算できる。この値を使って、式(1)から最小二乗法によりエンタルピー変化を計算する。最初に与えた仮の生成定数の値は正しくないので、誤差二乗和  $U = \sum (q_{i,calc} - q_{i,obsd})^2$  は大きな値を持っている。そこで誤差二乗和が小さくなるように生成定数を修正し、これを使って再度エンタルピー変化を計算する。このプロセスを繰り返すことで、誤差二乗和が最小となる全生成定数と全生成エンタルピー変化を最終的に求めることができる。Fig.2中の実線は、このような非線形最小二乗法で求められたモノ、ジ、トリおよびテトラクロロ錯体の全生成定数と全生成エンタルピー変化を用いて計算された滴定曲線である。様々な溶液組成条件下で得られた実験点を全て再現していることがわかる。

得られた生成定数とエンタルピー変化から、逐次反応  $ZnCl_{n-1}^{(3-n)+} + Cl^- = ZnCl_n^{(2-n)+}$  の熱力学的パラメータは以下のように求められる。

$$K_n = \beta_n / \beta_{n-1}$$

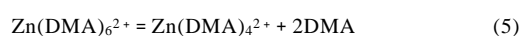
$$\Delta G_n^\circ = - 2.303RT \log K_n$$

$$\Delta H_n^\circ = \Delta H_{\beta_n}^\circ - \Delta H_{\beta_{(n-1)}}^\circ$$

$$\Delta S_n^\circ = (\Delta H_n^\circ - \Delta G_n^\circ) / T \quad (4)$$

得られた熱力学的パラメータをTable 1に示す。

ジメチルアセトアミド中のトリおよびテトラクロロ錯体の生成パラメータの値は、対応するジメチルホルムアミド中とほぼ同じ値である。一方、モノおよびジクロロ錯体の生成パラメータには溶媒間で大きな違いがある。これはジメチルアセトアミド中で溶媒和の立体効果が働き、亜鉛(II)イオン - 溶媒間結合エネルギーや配位構造に異常が発生していることを示唆している。実際、EXAFSとラマンスペクトルから亜鉛(II)イオンはジメチルホルムアミド中298 Kで4配位と6配位の化学種が共存し、次式のような構造平衡が成立していることが結論されている。<sup>17)</sup>



この反応においては、 $Zn(DMA)_6^{2+}$  が2分子のDMAを解離するので、 $\Delta H^\circ > 0$  および  $\Delta S^\circ > 0$  である。一方、ジクロロ錯体は、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド中のいずれでも、4配位四面体であり、2分子の溶媒分子が結合している。4配位錯体では、配位空間に余裕があり溶媒和の立体効果は働かない。ジクロロ錯体の全生成エンタルピーおよびエントロピーはジメチルアセトアミド中で、それぞれ-22.3 kJ mol<sup>-1</sup> および239 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> であり、ジメチルアセトアミド中の対応する値、16.1 kJ mol<sup>-1</sup> および281 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> と比較すると、エンタルピー、エントロピーのいずれも小さくなっている。したがって、ジメチルホルムアミド中で溶媒和の立体効果が働かないとすると、ジメチルアセトアミド中での立体効果の大きさは、エンタルピーおよびエントロピー値で38.4 kJ mol<sup>-1</sup> および42 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> 程度であると見積もれる。

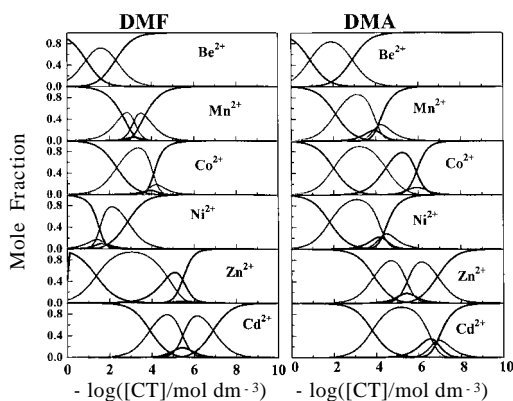
#### 4.2 二価遷移金属イオンの溶媒和構造

錯形成の熱力学的パラメータに対する溶媒和の立体効果を理解するために、溶媒和構造に関する知見が重要である。溶媒和錯体の構造パラメータをTable 2に示す。いずれの溶媒も酸素原子で金属イオンに結合しているが、その金属イオンと酸素原子の結合距離  $r$ /pm と結合数  $n$  を、立体効果の働かない水およびジメチルホルムアミドと立体効果が働くジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素 (TMU) およびヘキサメチルリン酸トリアミドを比較している。二価遷移金属イオンに酸素原子で結合する溶媒の配位数は6が一般的であるが、前に述べたように亜鉛(II)イオンのジメチルアセトアミド和物の平均配位数は4.6に、さらに強い立体効果が働くテトラメチル尿素では5、ヘキサメチルリン酸トリアミドでは4に低下している。このような配位数の低下している溶媒中での錯形成反応は通常の溶媒中とは顕著な違いを呈する。実際、どのような挙動をとるのかを具体的な例で見よう。

**Table 2** Structural parameters of transition metal ions in solution at 298 K.

		Water H <sub>2</sub> O	DMF OHCN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DMA O(CH <sub>3</sub> )CN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TMU {(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> CO	HMPA {(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> PO
Mn(II)	<i>r</i> /pm	217	216	216	209	2007
	<i>n</i>	6	5.8	5.8	4.9	4.9
Fe(II)	<i>r</i> /pm	211	210		205	198
	<i>n</i>	6	5.8		4.9	4.0
Co(II)	<i>r</i> /pm	208	208	207	200	195
	<i>n</i>	6	5.9	5.5	4.1	3.9
Ni(II)	<i>r</i> /pm	205	204	205	200	197
	<i>n</i>	6	5.9	5.9	4.8	4.2
Cu(II)	<i>r</i> <sub>ex</sub> /pm	197	196	196	192	192
	<i>n</i> <sub>ex</sub>	4	4.1	4.1	3.9	3.7
Cu(II)	<i>r</i> <sub>ax</sub> /pm	229	229	227		
	<i>n</i> <sub>ax</sub>	2	2	1.8		
Zn(II)	<i>r</i> /pm	207	208	199	195	193
	<i>n</i>	6	5.8	4.6	3.8	4.1
Cd(II)	<i>r</i> /pm	227			228	223
	<i>n</i>	6			5.9	4.8

DMF: *N,N*-dimethylformamide, DMA: *N,N*-dimethylacetamide, TMU: tetramethylurea, HMPA: hexamethylphosphoric triamide.



**Fig.3** Species distribution in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide.

4.3 金属錯体の生成分布

亜鉛(II)イオンのクロロ錯体の生成について詳しく述べたが、他の遷移金属イオンについても同様なカロリメトリー測定と解析ができ、一連のモノ、ジ、トリおよびテトラ錯体が生成することがわかった。得られた生成定数を用いて計算される錯体の生成分布をFig.3に示す。

イオン半径の小さなベリリウム(II)イオンはジメチルホルムアミド中でも4配位であり、溶媒和の立体効果を受けにくいイオンである。実際、ジメチルホルムアミドとジメチルアセトアミド溶媒中のクロロ錯体の生成分布に本質的な違いはない。一方、6配位八面体構造を取りやすい遷移金属イオンでは二つの溶媒で生成分布に大きな違いが発生す

**Table 3** Stepwise thermodynamic parameters for reaction,  $NiCl_{n-1}^{(3-n)+} + Cl^- = NiCl_n^{(2-n)+}$  in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide at 298 K.

<i>n</i>	1	2	3	4
DMF				
$\log K_n / \text{mol dm}^{-3}$	2.85	0.91	1.77	1.87
$\Delta H_n / \text{kJ mol}^{-1}$	8.6	19.1	62.9	-13.4
$\Delta S_n / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	84	82	245	-9
DMA				
$\log K_n / \text{mol dm}^{-3}$	4.31	4.22	4.51	1.73
$\Delta H_n / \text{kJ mol}^{-1}$	28.4	22	-3.3	-6.4
$\Delta S_n / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	178	154	75	12

る。モノクロロ亜鉛(II)、ジクロロコバルト(II)およびトリクロロニッケル(II)錯体は、ジメチルホルムアミド中でほとんど生成しないが、ジメチルアセトアミド中では強く生成する。一方、ジメチルホルムアミド中で生成するモノクロロニッケル(II)、ジクロロ亜鉛(II)およびモノクロロカドミウム(II)錯体はジメチルアセトアミド中では生成が弱められる。このように溶媒和の立体効果は、生成錯体の種類(相対的な生成定数の大きさ)も変える働きを持っていることが一つの特徴である。この原因は、立体効果のため、クロロ錯体の配位構造が二つの溶媒で違うことに由来している。この現象をニッケル(II)クロロ錯体について、詳しく見てみよう。

4.4 ニッケル(II)クロロ錯体の溶液内構造

ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド中で

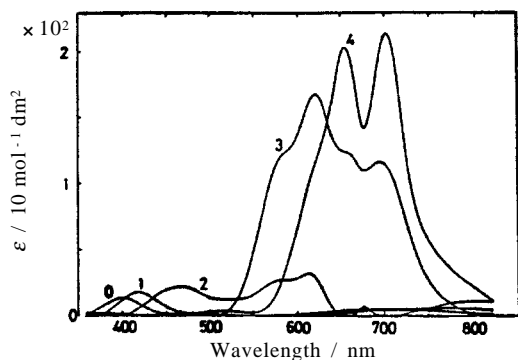


Fig.4 Intrinsic electronic spectra of  $\text{NiCl}_n^{(2-n)+}$  ( $n = 1-4$ ) in *N,N*-dimethylformamide at 298 K. The value shows  $n$  in the complex.

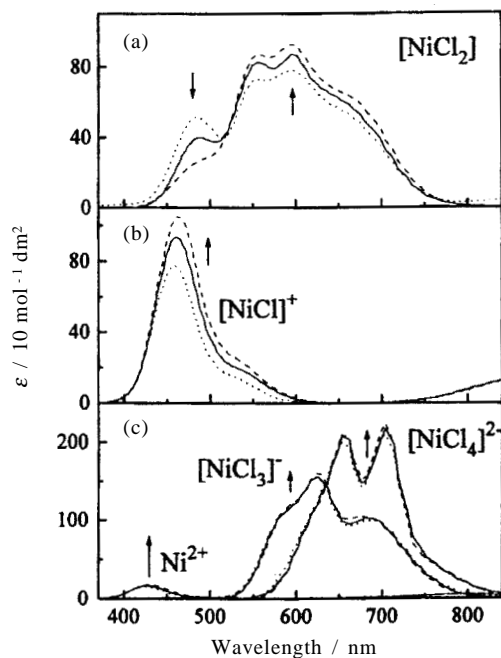


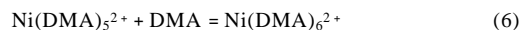
Fig.5 Intrinsic electronic spectra of  $\text{NiCl}_n^{(2-n)+}$  ( $n = 1-4$ ) in *N,N*-dimethylacetamide at 278 K (dotted line), 298 K (solid line) and 318 K (broken line).

ニッケル(II)イオンは6配位八面体構造を取っており、溶液は水溶液中と同じく淡緑色をしている。この溶液に塩化テトラエチルアンモニウムを加えていくと四面体のクロロ錯体が生成し溶液の色は濃青色に変わる。この反応をカロリーメトリーで調べると一連のモノ、ジ、トリおよびテトラクロロ錯体が生成し、それらの熱力学的パラメータを決定できる。一方、分光光度滴定により、吸収スペクトル変化

を測定し、これを解析することにより、各錯体の生成定数と固有の電子スペクトルを求めることができる。したがって、生成定数は滴定カロリーメトリーと分光光度滴定のいずれからも得られるが、それらの値は同じであり、反応熱の発生が金属イオンの電子状態の変化に由来することを示している。

Table 3を見ると、非常に大きな正の逐次生成エンタルピーおよびエントロピー値が、ジメチルホルムアミド中では、トリクロロ錯体の生成時に、またジメチルアセトアミド中では、モノおよびジクロロ錯体の生成時に発生している。これは溶媒和の立体効果のため、溶媒和錯体の6配位構造から4配位構造への変化が、ジメチルアセトアミド中では低次の錯形成段階で起こることを反映している。亜鉛(II)とちがって、ニッケル(II)ではトリクロロ錯体が二つの溶媒中で四面体となる。では、モノおよびジクロロ錯体はどのような構造をとっているのだろうか。ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド中での各錯体の電子スペクトルをそれぞれFig.4およびFig.5に示す。

トリおよびテトラクロロ錯体は600 ~ 800 nmに強い吸収帯を持ち、これは四面体構造に特有であり、ジメチルホルムアミドとジメチルアセトアミドで大きな違いがない。また、ジメチルアセトアミド中でも温度依存性を示さない。これは構造異性体がないことを示唆している。一方、モノおよびジクロロ錯体の電子スペクトルには溶媒間で大きな違いがあり、ジメチルアセトアミド中で顕著な温度依存性を示す。ジメチルホルムアミド中のモノおよびジクロロ錯体は溶媒和錯体と同様、6配位八面体構造に特有な弱い吸収帯を示す。ジメチルアセトアミド中の吸収帯は6配位八面体構造に帰属できない。また、温度依存性があり、これらの錯体には構造異性体があることを示している。モノクロロ錯体の吸収帯は5配位ニッケル(II)イオンに特有であり、温度依存性は、式(6)のような5配位と6配位の構造平衡があることを示唆している。



6配位錯体の吸収帯は5配位錯体の吸収帯と重なり、かつ強度が弱いので見えない。温度が上昇すると強度が増すのは、平衡が5配位構造にシフトするためである。一方、ジクロロ錯体の電子スペクトルでは等吸収点があり、式(7)の構造平衡が成立していることを示している。



5配位錯体と4配位錯体の吸収帯はいずれも強度が強く、また吸収波長も異なるため等吸収点が発生する。温度の上昇とともに5配位錯体の強度が弱まり、4配位錯体の強度が強まる。5配位モノクロロ錯体に比べて5配位ジクロロ錯体

**Table 4** Molar heat capacity changes for reaction,  $\text{NiCl}_{n-1}^{(3-n)+} + \text{Cl}^- = \text{NiCl}_n^{(2-n)+}$  in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide at 298 K.

		from $\Delta H_n^\circ$	from $\Delta S_n^\circ$
in DMF	$\Delta C_{p1}^\circ$	0.02	- 0.02
in DMA	$\Delta C_{p1}^\circ$	0.20	0.22
	$\Delta C_{p2}^\circ$	- 0.09	- 0.05
	$\Delta C_{p3}^\circ$	- 0.24	- 0.23
	$\Delta C_{p4}^\circ$	- 0.01	0.00

**Table 5** Stepwise thermodynamic parameters for reaction,  $\text{CoCl}_{n-1}^{(3-n)+} + \text{Cl}^- = \text{CoCl}_n^{(2-n)+}$  in hexamethylphosphoric triamide at 298 K.

	HMPA			DMF
	Cl	Br	I	Cl
$\log K_1$	6.7	5.55	2.69	3.43
$\log K_2$	4.2	3.19	0.89	3.42
$\log K_3$	2.7	0.79		4.99
$\log K_4$	0.8			2.29
$\Delta H_1^\circ$	- 15.2	- 2.7	13.0	6.3
$\Delta H_2^\circ$	- 12.6	- 0.3	6.9	52.2
$\Delta H_3^\circ$	- 12.8	2.1		- 24.8
$\Delta H_4^\circ$	- 8			- 6.2
$\Delta S_1^\circ$	78	97	95	87
$\Delta S_2^\circ$	38	62	40	241
$\Delta S_3^\circ$	9	22		12
$\Delta S_4^\circ$	- 10			23
$\Delta S_{\beta 4}^\circ$	115			363

の吸収波長は長波長シフトしており、これは塩化物イオンが弱い配位子場を提供していることを反映している。

クロロ錯体の生成熱力学パラメータの温度依存性から、反応に伴う比熱容量変化が以下のように見積もることが出来る。

$$\Delta C_{pn}^\circ = (\Delta H_n^\circ / T)_p = T(\Delta S_n^\circ / T)_p \quad (8)$$

エンタルピーおよびエントロピーから見積もった比熱容量変化を Table 4 に示す。

構造異性体が存在しないジメチルホルムアミド中のモノクロロ錯体生成、およびジメチルアセトアミド中のテトラクロロ錯体生成の比熱容量変化は小さい。一方、ジメチルアセトアミド中で、生成種に構造異性体が存在するモノクロロ錯体は正、反応種に構造異性体があるトリクロロ錯体は負の大きな比熱容量変化を示す。また、反応種および生

成種のいずれも構造異性体が存在するジクロロ錯体の熱容量変化は、打ち消しあって、比較的小きな値となる。ジメチルアセトアミド中でのモノクロロ錯体の比熱容量が正になるのは、モノクロロ錯体が6配位と5配位の構造平衡にあり、温度が高くなると5配位の割合が増え、反応エンタルピーがより吸熱的になることを反映している。

#### 4.5 ヘキサメチルリン酸トリアミド中のコバルト(II) ハロゲノ錯体

Table 1 の溶媒和構造からわかるように、ヘキサメチルリン酸トリアミド中では強い溶媒和の立体効果が働くために、コバルト(II)イオンは4配位の溶媒和錯体として存在している。このため、溶液の色は通常見られる6配位錯体のピンク色ではなく、いわゆるコバルトブルーと云われる濃青色を呈する。この溶媒中でコバルト(II)ハロゲノ錯体はすべて四面体であり、錯形成は配位数の変化をとまなわない。実際、ヘキサメチルリン酸トリアミド中の値は、配位数が6から4に変化するジメチルホルムアミド中でのハロゲノ錯体生成の熱力学パラメータと比較すると、大きな違いがある (Table 5)。

ヘキサメチルリン酸トリアミドはジメチルホルムアミドに比べて強い配位性を持っており、金属イオンと溶媒分子の結合を切断する時、より大きなエネルギーを消費する。それに関わらず、ヘキサメチルリン酸トリアミド中の反応は全て発熱 (生成エンタルピーが負) であり、生成定数はジメチルホルムアミド中に比べて大きい。4配位錯体中では、6配位錯体中に比べ、金属イオンと塩化物イオンの結合が著しく強まることを反映している。ジメチルホルムアミド中では、6配位から4配位への構造変化がジクロロ錯体の生成段階で起こるため、生成エントロピーは大きな正の値をとるが、構造変化を伴わないヘキサメチルリン酸トリアミド中では錯形成の進行とともに生成エントロピーは単調に減少する。ヘキサメチルリン酸トリアミド中でのテトラクロロ錯体生成の全生成エントロピー  $\Delta S_{\beta 4}^\circ$  は、ジメチルホルムアミド中に比べて、非常に小さい値を示す。これは、溶媒和錯体の配位構造の違いによるもので、ヘキサメチルリン酸トリアミド中では脱溶媒和する溶媒数が少ないことを反映している。

#### 5. 三元錯体の生成熱力学<sup>18-29)</sup>

金属イオンは一つの配位子を含む二元錯体だけでなく、二つ以上の配位子を含む多元錯体を形成することができる。多元錯体は二元錯体にはない、配位子間相互作用が発生する。この配位子間相互作用をもたらず金属イオンの役割を明らかにすることは、金属イオンの反応場特性を理解する上で役に立つ。我々は、これまで、ピピリジンやフェナントロリンなどとハロゲン化物イオンを含む2価遷移金属イ

**Table 6** Ternary complexes  $MX_m(N-N)_n^{(2-n)+}(mn)$  and their coordination number in *N,N*-dimethylformamide at 298 K.

反応系	中心金属イオンの配位数				
	(11)	(21)	(31)	(12)	(22)
Zn-Cl-bipy	6	4			
Zn-Br-bipy	6	4		6	
Zn-I-bipy	6	4		5	
Zn-SCN-bipy	6	6		6	6
Cd-Cl-bipy	6	4	5	6	6
Cd-Br-bipy	6	4	5	6	6
Cd-I-bipy	6	4		6	6
Cd-SCN-bipy	6	6	6	6	6
Mn-Cl-bipy	6	6		6	6
Mn-Br-bipy	6	6		6	
Mn-SCN-bipy	6	6	5	6	6
Ni-Cl-bipy	6	6		6	6
Ni-Br-bipy	6	6		6	
Cu-Br-bipy	6	5		5	
Cd-Cl-phen	6	6	5	6	6
Cd-Br-phen	6	6	5	6	6
Cd-SCN-phen	6	6	6	6	6
Zn-Cl-phen		4		6	6
Zn-Br-phen		4			6
Zn-I-phen		4 = 5			6
Zn-SCN-phen	6	6			6
Mn-Cl-phen	6	6	5	6	6
Mn-Br-phen	6	6		6	6
Mn-SCN-phen	6	6	6	6	6

オンの三元錯体についてジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド中で系統的な研究を行ってきた。ピピリジンやフェナントロリンは2座キレート配位子であり、金属イオンに二つのN原子で配位し、一連の安定なモノ、ビスおよびトリスキレート錯体を生成する。これらはいずれも6配位八面体構造を有しており、モノ錯体には四つ、ビス錯体には二つの溶媒分子が結合している。溶媒分子はハロゲン化物イオンと置換され三元錯体が生成する。一方、既に述べたようにハロゲノ錯体が生成すると、配位構造が6配位八面体から4配位四面体へと変化する。したがって、どのような三元錯体が安定に生成するのか、その配位構造はどうか、また金属イオンとハロゲン化物イオンの結合エネルギーがピピリジンやフェナントロリンの配位によってどう変化するのか、など基本的な疑問が浮かび上がる。

これまで見出されているジアミンとハライドイオン（あ

るいはチオシアン酸イオン）を含む三元錯体種は全て単核であり、一般に $MX_m(N-N)_n^{(2-n)+}(mn)$ と表すことができる。一連の二価遷移金属イオン（Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd）に対して、(11), (21), (31), (12), (22)の5種類の錯体が見出されている。ただし、全ての金属イオンで、これらの錯体が生成するわけではない。また、同じ $(mn)$ 型の錯体であっても中心金属イオンによって配位構造が異なる。これまでに調べられた反応系について生成する錯体とその配位構造をまとめてみるとTable 6のようになる。

ジアミン錯体は立体障害のためシス構造をとることが知られている。したがって、ジアミンとハロゲン化物イオンをそれぞれ2分子配位した(22)錯体もシス構造で、隣接するハロゲン化物イオン間には強い静電反発力が働き、八面体構造はかなり歪んでいると考えられる。また(31)錯体はハロゲン化物イオンを3分子、ジアミンを1分子配位した5配位構造であり、カドミウム(II)イオンの場合、イオン半径の小さなクロロおよびブロモ錯体は生成するが、イオン半径が大きなヨド錯体は生成しない。トリハロゲノカドミウム錯体はいずれも溶媒1分子を配位した4配位構造であるので、ハライドイオンの大きさによって、カドミウム(II)イオンの配位空間の広さが $Cl > Br > I$ と減少することを示している。このことを考慮すれば、カドミウム(II)イオンよりイオン半径の小さな金属イオンでは、配位空間が狭いので(31)錯体は生成しなくなる。実際、窒素原子配位のチオシアナト錯体を除けば、カドミウム(II)以外で、(31)錯体が生成は比較的イオン半径の大きなマンガンのクロロ錯体でのみ見出された。

反応のエンタルピーおよびエントロピー変化は配位子間相互作用について、より詳細な情報を提供する。紙面の都合上、詳細な熱力学と構造に関する説明は別の機会に譲るが、三元錯体について二つの特徴を述べておくことにする。第一は、ハロゲノ錯体生成にともなう八面体から四面体への構造変化は、ジアミンが配位すると抑制される傾向があることである。その傾向はフェナントロリンの場合に特に強い。第二は、錯体の配位構造が同じ場合、金属イオンへのハロゲン化物イオンの親和力が、金属イオンにジアミンが配位しているときと高まることである。これは、金属イオンとの結合を通して間接的に、あるいは、配位空間を通して直接的に異種配位子間に相互作用が働いていることを示している。

三元錯体と二元錯体は共存しているため、反応熱滴定曲線は非常に複雑になる。したがって、三元錯体の熱力学的パラメータを決定できるかどうかは、別途決定した各二元錯体の熱力学的パラメータの精度に強く依存する。実験的に難しいため、三元錯体の研究例は多くない。我々の開発した滴定カロリーメトリーは三元錯体の研究にも十分耐えう



る精度を持っており，利用価値が高いことが理解していただけだと思う。

文 献

- 1) S. Ishiguro and H.Ohtaki, *Coord. Chem.* **15**, 237 (1987).
- 2) S. Ishiguro, *Netsu Sokutei* **18**, 193 (1991).
- 3) S. Ishiguro, *Pure & Appl. Chem.* **66**, 393 (1994).
- 4) H. Ohtaki and S. Ishiguro, Ed.G.Mamantov and A.I.Popov, "Chemistry of Nonaqueous Solutions: Recent Advances" VHC Publishers, New York, pp.179-226 (1994).
- 5) S. Ishiguro, K. Kato, R. Takahashi, and S. Nakasone, *Rare Earths* **27**, 61 (1995).
- 6) S. Ishiguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 1465 (1997).
- 7) Y. Umabayashi, R. Kanzaki, and S. Ishiguro, *Hyomen* **37**, 596 (1999).
- 8) Available on request to the E-mail address: analsscc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp.
- 9) J. Burges, "Ions in Solution", Horwod Publishing, (1999).
- 10) J. Näslund, I. Parsson, and M. Sandström, *Inorg. Chem.* **39**, 4012 (2000).
- 11) H. Suzuki and S. Ishiguro, *Acta Cryst.* **c53**, 1602 (1997).
- 12) H. Suzuki and S. Ishiguro, *Acta Cryst.* **c54**, 586 (1998).
- 13) H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993).
- 14) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Preum, New York (1978).
- 15) S. Ishiguro, K. Ozutsumi, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 531 (1987).
- 16) M. Koide and S. Ishiguro, *Z. Naturforsch* **50a**, 11 (1995).
- 17) K. Ozutsumi, M. Koide, H. Suzuki, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem.* **97**, 500 (1993).
- 18) S. Ishiguro, L. Nagy, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 2053-2058 (1987).
- 19) S. Ishiguro, L. Nagy, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 2865-2869 (1987).
- 20) S. Ishiguro, K. Ozutsumi, L. Nagy, and H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 655 (1989).
- 21) S. Ishiguro and K. Ozutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 2392 (1989).
- 22) S. Ishiguro, K. Ozutsumi, M. Miyauchi, and H. Ohtaki, *Inorg. Chem.* **28**, 3258 (1989).
- 23) S. Ishiguro, M. Miyauchi, and K. Ozutsumi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2035 (1990).

- 24) S. Ishiguro, K. Ozutsumi, and A. Yagasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 3030 (1990).
- 25) M. Koide, H. Suzuki, and S. Ishiguro, *J. Solution Chem.* **25**, 1261 (1996).
- 26) M. Komiya, S. Yoshida, and S. Ishiguro, *J. Solution Chem.* **26**, 997 (1997).
- 27) M. Komiya, Y. Kobayashi, H. Meno, and S. Ishiguro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 2769 (1998).
- 28) M. Komiya, S. Yoshida, and S. Ishiguro, *J. Solution Chem.* **29**, 165 (2000).
- 29) M. Komiya, T. Tamada, and S. Ishiguro, *Chem. Phys. and Phys. Chem.* in press.

要 旨

滴定カロリメトリーは非水溶媒系での金属イオンの錯形成の熱力学的パラメータを決定する有力な方法である。これにより，二元錯体のみならず，複雑な三元錯体の溶液内平衡を精密に解析でき，その生成定数とエンタルピーを同時に決定できた。錯体の生成エンタルピーおよびエントロピーは反応に伴う金属イオンの溶媒和数の変化を反映し，生成錯体の配位構造に関して有力な情報を提供する。水溶液系と違って非水溶媒では，バルク溶媒の液体構造性が弱いこと，また，溶媒分子が嵩高く，このため溶媒和の立体効果が働くことが特徴である。その結果，水よりも配位性の強い非プロトン性溶媒中でも，ハロゲン化物イオンのようなアニオン性配位子の金属錯体の生成が強く促進される。これまで得られた結果を，特に溶媒和の立体効果の観点から紹介する。

石黒慎一 Shin-ichi Ishiguro  
九州大学大学院理学研究院, Faculty of Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-642-2581, FAX. 092-642-2607, e-mail: ANALSSCC@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

小宮守人 Morito Komiya  
九州大学大学院理学研究院, Faculty of Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-642-2583, FAX. 062-642-2607, e-mail: dckomscc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp