

# Thermal Reactions of Octahedral Nickel (II) Complexes Containing N,N,N'-trimethylethylenediamine in a Solid Phase

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/21170">http://hdl.handle.net/2297/21170</a>

# N, N, N' -トリメチルエチレンジアミン のつくる八面体型ニッケル(II) 錯体の 固体状態における熱化学反応

井原 良訓・土屋 亮吉\*・斉藤 美雪\*\*

## Thermal Reactions of Octahedral Nickel(II) Complexes Containing N, N, N'-trimethylethylenediamine in a Solid Phase

Yoshinori IHARA, Ryokichi TSUCHIYA and Miyuki SAITO

### Abstract

Thermal reactions of the complexes,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N N N}'\text{-tmen})_2]\text{X}_2$ , in a solid phase were investigated, where  $\text{N N N}'\text{-tmen}$  is  $\text{N, N, N}'\text{-trimethylethylenediamine}$  and  $\text{X}$  is  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , or  $\text{I}$ . Distinct color changes from blue to green were observed in all the complexes upon heating. It was found from the thermal analyses and the changes in absorption spectra and magnetic susceptibilities under the thermal reactions that the complexes undergo deaquation-anation keeping octahedral configuration. The effects of  $\text{N}$ -substituents in the diamines and the anions on the above transformation were discussed as compared with the other corresponding complexes containing  $\text{N, N}$ - or  $\text{N, N}'$ -substituted ethylenediamines

### 緒 言

一般に、遷移金属錯体の立体構造は、特殊な配位子を含む錯体を除けば、中心金属イオンの種類、価数により、ほぼ限定されている。しかしながら、ニッケル(II) 錯体は、他の遷移金属錯体に比べ、多種多様な配位形をとることが知られ、同一配位子を用いた場合でも、溶媒、反応時間、加温等の反応条件の相違によって、生成錯体の立体構造そのものが異なってくる場合が数多く見られる。<sup>1-2)</sup>

ニッケル(II) - ジアミン錯体については、特に、エチレンジアミンの  $\text{N}$ -置換体ならびに  $\text{C}$ -置換体の錯形成能の比較、さらには配位形の相違などの興味から数多くの研究例があるが、通常、ビス型ジアミン錯体は、その配位子の立体効果ならびに配位能力により多少の違いは認められるものの、平面形四配位あるいは八面体型六配位錯体の生成が一般的である。

ところで、近年、これらの2種の配位形相互間で、固体状態における加熱に際しての構造転移反応の可能性についての報告が見受けられる。すなわち、4種の  $\text{N, N}$ -あるいは  $\text{N, N}'$ -

昭和56年9月3日受理

\* 金沢大学理学部無機化学研究室

\*\* 富山市蛸川小学校

$N'$ -置換エチレンジアミン、<sup>3-4)</sup> *dl*-あるいは *meso*-ブタンジアミン、<sup>5)</sup> フェニルあるいはジフェニルエチレンジアミン<sup>6)</sup> のつくるビス型ジアクア錯体、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{diamine})_2]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{or ClO}_4$ ) では、ジアミンはもとよりXの相違によって、*deaquation-anation* あるいは *deaquation* のいずれかの反応がおこり、それぞれ、八面体型六配位あるいは平面形四配位錯体が生成される。

また配位子にイミン類を用いた場合には、配位数は同じでも、平面形から四面体型への変化、<sup>7-8)</sup> あるいは平面形四配位から八面体型六配位への *anation* 反応<sup>9)</sup> などの例も確認されている。

今回、著者らは、配位子に  $N'$ -置換エチレンジアミン誘導体から、 $N, N, N'$ -トリメチルエチレンジアミン ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ , 以下  $N, N, N'$ -tmen と略す) を選択し、これらのつくるジアクアビス型錯体の種々のXイオンにおける *deaquation-anation* ならびに *deaquation* 反応の可能性を追求した。また、他の  $N'$ -置換エチレンジアミン錯体との比較により、これらの反応の形式を決める因子として考えられる、N置換基の立体的効果、ならびに、イオン半径、配位能力等の違いをもつXイオンの効果をも併わせて検討した。

## 1 実験

### 1-1、錯体の合成

ニッケル(II)塩 ( $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のエタノール溶液(沃化物の場合はメタノール)に市販の  $N, N, N'$ -トリメチルエチレンジアミンを、モル比にして1:2の割合で、攪拌しながら、徐々に加え、一昼夜放置すれば、目的の錯体が得られる。硝酸塩、過塩素酸塩についても、同様の方法により合成を試みたが、現在まで、まだ合成には成功していない。

得られた3種のハロゲン化物錯体の組成ならびに構造は元素分析(表1)、電子スペクトル、

磁化率等によって確認した。

### 1-2、測定

総合的熱分解のパターンを知るために、TG-DSC測定を試みた。装置は理学電機標準TG-DSC同時測定装置を用い、窒素気流中、昇温速度1.25°C/minの条件下で行なった。

電子スペクトルは標準Hitachi reflection attachmentを装備したHitachi EPU-2A分光光度計を使用し、固体拡散反射法による測定を行なった。

また、磁化率の測定は、定温でGouy法により試みた。セル定数の決定には、標準物質として、 $[\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]]$  を選び、パスカル定数による補正をも考慮した。

Table 1. Analytical data of the complexes.

Complexes	(%)		
	H	C	N
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{Cl}_2$	obsd. 8.80	32.20	14.68
	calcd. 8.72	32.46	15.14
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{Br}_2$	obsd. 7.56	26.78	11.88
	calcd. 7.03	26.17	12.21
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{I}_2$	obsd. 6.08	21.55	9.89
	calcd. 5.83	21.72	10.13
$[\text{NiCl}_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]$	obsd. 8.30	35.60	16.70
	calcd. 8.45	35.96	16.78
$[\text{NiBr}_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]$	obsd. 6.52	28.38	13.25
	calcd. 6.67	28.40	13.25
$[\text{NiI}_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]$	obsd. 5.29	23.19	10.70
	calcd. 5.46	23.24	10.84

## 2 結果

### 2-1 熱分析

TG-DSC同時測定結果を図1~3に示した。熱重量減少(TG)曲線に注目すると、塩化物では76°Cまでに全重量の9.78%、臭化物では82°Cまでに8.23%、沃化物では89°Cまでに6.20%にあたる急激な重量減少が見られる。これは、この時、それぞれの錯体から2モルの配位水が離脱していると考えた場合の計算値、9.74%、7.85%、6.52%とよい一致を示してい

る。この脱水反応に呼応して、塩化物ならびに臭化物では、ともに pale blue から green へ、また沃化物では greenish blue から moss green へのサーモクロミズムが確認される。TG

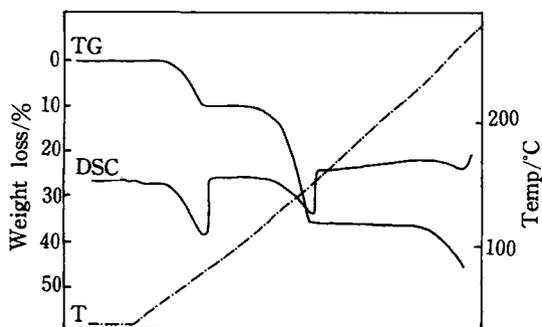


Fig. 1. Thermal analyses for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NNN}'\text{-tmen})_2] \text{Cl}_2$ .

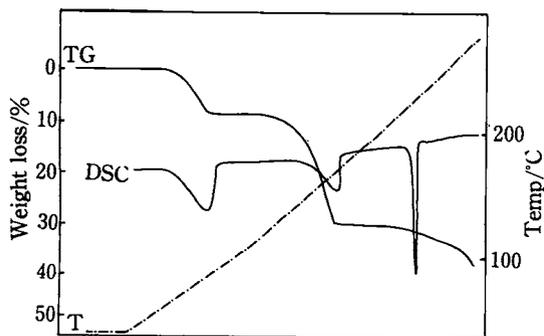


Fig. 2. Thermal analyses for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NNN}'\text{-tmen})_2] \text{Br}_2$ .

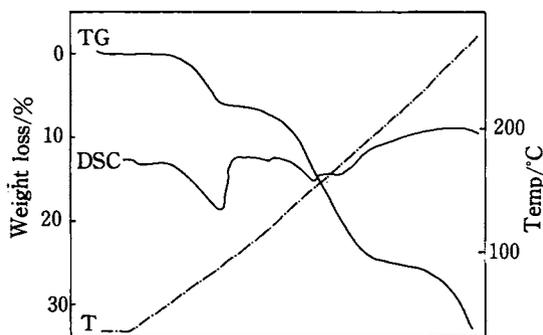


Fig. 3. Thermal analyses for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NNN}'\text{-tmen})_2] \text{I}_2$ .

曲線では、その後、塩化物で 107°C、臭化物で 112°C、沃化物で 107°C 付近まで、しばらくプラトーが続いたあと、再び、急激な重量減少が始まる。

示差走査熱量分析 (DSC) 曲線によれば、配位水の離脱に伴う反応が吸熱反応で進行していることがわかり、また、その形から、当反応次数は 0 に近いものであると推定される。なお、第 2 段階目の重量減少に対応する吸熱ピークは、脱ジアミン反応によるものと考えられる。

## 2-2 電子スペクトル

脱水反応の後に取り出した 3 種の加熱生成物の電子スペクトルを、加熱前のものと一緒に、図 4~6 に示した。また、吸収極大のあらわれるエネルギー値を加熱前のものと比較して、表 2 にまとめてある。

3 種の加熱後のサンプルは、電荷移動吸収帯が可視部にまであらわれ、d-d 吸収帯を結果的に包括していると思われる沃化物の場合を除いては、加熱前のジアクア錯体と同様、3 本の吸収帯をもち、全く同一のスペクトルパターンを有している。また、加熱後のものでは、それぞれの吸収極大が低エネルギー側へシフトしていることがわかる。これは、水の配位原子である酸素原子のかわりに、分光化学系列では、より

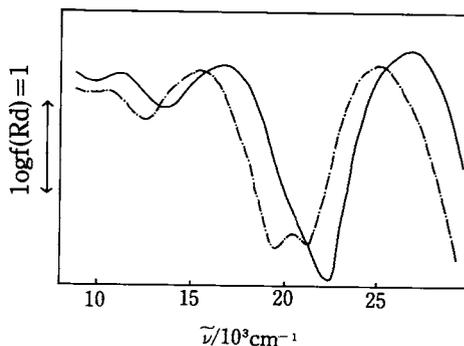


Fig. 4. Electronic spectra for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NNN}'\text{-tmen})_2] \text{Cl}_2$  before (—) and after (---) heating.

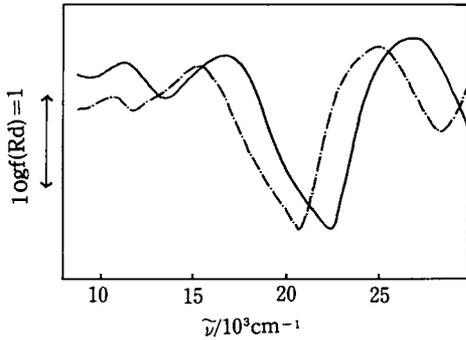


Fig. 5. Electronic spectra for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NN}'\text{-tmen})_2]\text{Br}_2$  before (—) and after (---) heating.

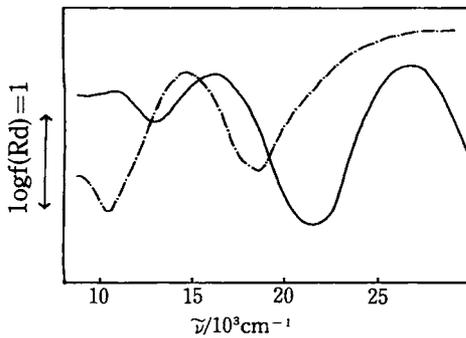


Fig. 6. Electronic spectra for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NN}'\text{-tmen})_2]\text{I}_2$  before (—) and after (---) heating.

Table 2. Absorption maxima and magnetic moment of the complexes.

Complexes	Absorption maxima ( $\tilde{\nu}/10^3\text{cm}^{-1}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ (B. M.)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{Cl}_2$	11.2 16.8 26.7	3.16
$[\text{NiCl}_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]$	10.4 15.4 25.0	2.96
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{Br}_2$	11.4 16.7 26.8	2.96
$[\text{NiBr}_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]$	10.7 15.4 25.1	3.13
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{I}_2$	10.9 16.1 26.7	3.15
$[\text{NiI}_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]$	14.6	3.07

低準位にあるハロゲン化物イオンがニッケル (II) イオンに配位した効果と考えられる。

### 2-3 磁化率

加熱前後とも、全ての錯体は、3.0 B. M. 近傍の常磁性を示し、八面体型六配位錯体の生成を示唆している (表 2)。

### 2-4 熱化学反応

以上の結果を総括すると、加熱による塩化物、臭化物錯体の pale blue から green へ、また、沃化物錯体の greenish blue から moss green への色彩変化は、図 7 に示したような熱化学反応にもとづくものと考えられる。

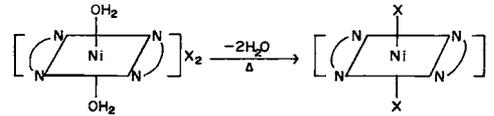


Fig. 7. Thermal reaction scheme for  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NNN}'\text{-tmen})_2]\text{X}_2$  (X=Cl, Br, or I).

すなわち、加熱によるトランス位の水の離脱に際して、その空いた部位への外圏のハロゲン化物イオンが配位し、ジアシド錯体が生成するという deaquation-anation 反応が進行するものと思われる。この場合、加熱前後とも八面体型六配位錯体であり、構造的には、原型が保持されて進行する反応といえる。

加熱生成物の元素分析の結果を表 1 にまとめた。いずれも計算値とよい一致をみせている。

### 2-5 エンタルピー変化

表 3 に、3 種のジアシド錯体の deaquation-anation 反応における、TG-DSC より求めた反応開始温度ならびにエンタルピー変化をまとめた。定性的にはあるが、反応の難易の目安となる反応開始温度は、いずれも 50°C 程度で、他の金属錯体の配位水離脱反応に比べ、比較的、低温度領域で反応が進行していることがわかる。

Table 3. Initiation temperature and Enthalpy change of the reactions

	Initiation Temperature T(°C)	$\Delta H(\text{kcal/mol})$
Chloride	49	33.18
Bromide	52	33.71
Iodide	51	30.83

反応のエンタルピー変化は、ほぼ 30~33 kcal/mol であり、この場合、X イオンの相違による優劣は、あまりあらわれておらず、また、これらの値は通常の当該反応の値に匹敵するものである。

### 3 考 察

今回の *NNN'*-tmen を含め、他の 4 種の *N*-置換ジアミン (*N*, *N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N'*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*-ジエチルエチレンジアミン、*N*, *N'*-ジエチルエチレンジアミン、それぞれ、*NN*-dmen, *NN'*-dmen, *NN*-deen, *NN'*-deen と略す) のつくる錯体を出発物とした場合の熱化学反応において、*deaquation-anation* をおこすものを A, *deaquation* を B とし、表 4 に分類した。なお、表中の空欄は出発錯体の合成が困難なもの、斜線は優先的に平面形錯体が生成することみ示している。

反応の形式、A および B を決定する要因としては、X イオン、ジアミンの 2 つの効果が考え

られるが、X イオンについては、同じジアミン錯体の場合、*anation* の優劣の効果があられ、3 種のハロゲン化物の中で比較した場合、塩化物、臭化物、沃化物の順に、*deaquation-anation* 反応がおこりやすいことがわかる。これは、X イオンのイオン半径、分光化学系列上での順位などを考え合わせれば妥当な結果といえる。

また、ジアミンの相違の効果も如実にあらわれているが、この場合、*anation* 反応を妨げるジアミンの立体障害の効果を考慮した時、*deaquation* の際、*anation* を併発するか否かは、メチル置換か、エチル置換かの相違、また、*N*, *N*-置換か、*N*, *N'*-置換かの相違に帰因するものと思われる。この点、メチル基かエチル基かの選択における差異は認められず、*NN*-dmen と *NN*-deen, *NN'*-dmen と *NN'*-deen をそれぞれ比較した場合、ほぼ同様の反応パターンを有している。これに反し、それぞれ幾何異性体の関係にある *NN*-dmen と *NN'*-dmen, *NN*-deen と *NN'*-deen の間には、かなりの相違がみられ、同部位置換である *N*, *N*-置換ジアミン錯体では、加熱生成物において、平面指向性の高いことがわかる。これは、*N*, *N'*-置換ジアミン錯体については、配位状態において、その置換基が、ニッケル(II) イオンを取り囲む 2 つのジアミンを含む平面に対して、両方の置換基とも、*equatorial* に延びているのに対し、*N*, *N*-置換のジアミンの場合は、同じ窒素原子上に 2 つの置換基を有するため、どちらか一方は、*axial* 位に配向することになる。その結果、*N*, *N*-置換ジアミン錯体では、*anation* を如げるべく立体障害の効果が強く、B タイプの反応例が見い出されるものと思われる。

以上のことから、*NNN'*-tmen 錯体の場合においては、*N*, *N*-置換ジアミン錯体の場合と同様に、B タイプの反応例が多くなることが予想される。しかしながら、結果は、3 種のハロ

Table 4. Classification of the reaction patterns.

<i>NN</i>	Cl	Br	I	NO <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>
<i>NN</i> -dmen	A	A	B	A	
<i>NN'</i> -dmen	A	A	A	A	
<i>NN</i> -deen	A	B	/	/	/
<i>NN'</i> -deen	A	A	A	A	
<i>NNN'</i> -tmen	A	A	A		

ゲン化合物錯体の全てがAタイプの反応を行なっている。これは $N, N'$ -置換ジアミン錯体における場合に類似しており、沃化物の段階ですでに、Bタイプの反応に変わる $NN$ -dmen 錯体に比べ、むしろ anation を併発する傾向が高くなっている。通常、ジアミンの $N$ -置換基の数の増加は、当然、立体障害の効果の増大をもたらるものの、アミンの級数が増すため、分子の塩基性度も高くなる。この結果、生ずる八面体型錯体

の四面体型へのゆがみをも促進することになり、これらの反応のタイプを規定する因子はより複雑になってくる。今回の $NNN'$ -tmen 錯体の結果は、この ゆがみ による効果が、メチル基の立体障害を妨ぐような $NNN'$ -tmen 分子の錯体内での配向をもたらし、結果的に、その packing の状態が、ジアシド錯体の生成に適していたためであると推察される。

#### 参 考 文 献

- 1) R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4683 (1961).
- 2) D. R. Eaton, W. D. Philips, and D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 397 (1963).
- 3) R. Tsuchiya, S. Joba, A. Uehara, and E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1454 (1973).
- 4) Y. Ihara, E. Izumi, A. Uehara, and R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, (1982), in press.
- 5) H. Nishimoto, T. Yoshikuni, A. Uehara, E. Kyuno, and R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1068 (1978).
- 6) I. Lifschitz, J. G. Bos, and K. M. Dijkema, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **242**, 97 (1939).
- 7) L. Sacconi, D. Paoletti, and R. Cini, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3583 (1958).
- 8) H. C. Clark and R. J. O'Brien, *Can. J. Chem.*, **39**, 1030 (1961).
- 9) Y. Ihara and R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1614 (1980).