

報告番号

※

甲第 1601号

主論文の要旨

題名 高圧ストップフロー法による
錯形成反応機構の研究

氏名 石原 浩二

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

石原 浩二

錯形成反応は分析化学の発展に大きな役割を果たしてきた。そして、今日では多くの金属イオンが、キレート滴定法や比色分析法などによって定量できるようになってきている。また、錯体化学的な興味から非常に多くの金属錯体が合成されその性質が調べられてきている。しかしながら、錯形成の機構に関してはごく限られた例について明らかになっているのみである。反応機構を明らかにするためには、活性化体積を用いることが最も有力であると考えられる。そこで、活性化体積を求め、それによって錯形成反応の機構を明らかにするために、本研究に適した新しい型の高圧ストップフロー装置を開発した。そして、この装置を用いて、各種溶媒中におけるニッケル(II)イオンと鉄(II)イオンの錯形成反応の活性化体積を求め機構論的研究を行った。

本装置は、面積比を利用して窒素ガス圧により加圧する仕組みであり、最高2000気圧までの加圧下での測定が可能である。検出方法は吸光度である。デッドタイムは約3ミリ秒であり、すでに確立された方法である常圧ストップフロー装置と同程度である。本装置では、常圧のみならず2000気圧までのどんな圧力下でも従来の常圧ストップフロー装置と同精度で速度定数を求めることができることがわかった。

水、アセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミド、メタノールおよびエタノール溶媒中で、ニッケル(II)イオンとイソキノリンヒの1:1錯体の生成反応と解離反応の活性化体積(ΔV_{\ddagger}^+ と ΔV_{\ddagger}^-)を求めた。 ΔV_{\ddagger}^+ と ΔV_{\ddagger}^- は溶媒のモル体積との間に平行関係はなかった。また、ドナー数との間にも簡単な関係はなかった。 ΔV_{\ddagger}^+ は各溶媒中で対応する溶媒交換反応の活性化体積と非常によく似た値であり、また、 ΔV_{\ddagger}^- もそれらと似た値であったことから、錯形成反応や錯体の解離反応は各溶媒中で、溶媒交換反応と同様な解離的交替機構で進行していると結論できる。ニッケル(II)イオンの配位子置換反応の活性化体積は、溶媒によってあまり大きく変化せず、同一溶媒中では進入配位子の大きさにほとんど

関係なく似た値であった。このことは、金属イオンと解離する配位子との結合が伸びることによって生じる体積の増加が、配位原子が内配位圏へ侵入することによって生じる体積の減少によって、各配位子について、同程度に補われていることを反映している。以上より、各種溶媒中におけるニッケル(II)イオンの配位子置換反応は、同様の解離的交替機構で反応すると結論できる。

水溶液中における鉄(III)イオンの錯形成反応に関しては、アセトヒドロキサム酸(AHX)、4-イソプロピルピロロン(IPT)、チオシアン酸イオンのいずれの配位子の場合も、ヘキサアクア鉄(III)イオンの活性化体積($\Delta V_{Fe^{3+}}$)はすべて負の値であり、ヘキサアクアヒドロキソ鉄(III)イオンの活性化体積($\Delta V_{FeOH^{2+}}$)はすべて正の値であった。これらの活性化体積の符号より Fe^{3+} と $FeOH^{2+}$ の錯形成反応の機構は互いに異なり、前者は全合的交替機構であるのに対し、後者は解離的交替機構であることが明らかとなった。したがって、水溶液中における $Fe(III)$ イオンの反応に関しては、活性化体積の符号の正負は、関与している化学種が Fe^{3+} であるのか $FeOH^{2+}$ であるのかを判定する基準になり得る。また、配位子の大きさが異なるにもかかわらず、活性化体積の値は、それほど大きく違っていないことより、配位原子が内配位圏に侵入する程度は各配位子についてほとんど同程度であると考えられる。一方、ジメチルスルホキシド(Me_2SO)や N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)のような非水溶媒中における Fe^{3+} イオンの錯形成反応の活性化体積の符号は、 $Ni(II)$ イオンの場合と対照的に、溶媒によって変化した。このような符号の変化は反応機構の変化に対応し、配位している溶媒分子と進入配位子の相対的な高さによって説明できる。DMFや Me_2SO のような高さ高い溶媒分子が中心の Fe^{3+} イオンのまわりに6個配位していると、高さ高い侵入配位子中の配位原子が中心金属に近づくことは難しい。したがってそのような場合に進入配位子を受け入れるためには、活性化過程で、金属イオンと溶媒との結合が伸びなければならない。このように、より全合的でない活性化が起こる。そしてその伸びの程度は、進入配位子と配位している溶媒分子の立体的な高さによって依存する。このように Fe^{3+} イオンの錯形成反応の機構は、溶媒や進入配位子に

依存して変わりうることがわかった。したがって、水溶液中で会合的活性化様式をもっている反応に対しては、速度定数や活性化パラメーターを溶媒のパラメーターと関係づける時には特に注意を要する。

Ni^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの配位子置換反応の結果を比較すると、立体的効果(かさ高さ)が重要な役割を果していることが理解される。水分子は本研究で用いた有機溶媒分子ほど大きくない。したがって、水溶液中のヘキサアクア鉄(II)イオンの場合は、立体的効果はそれほど重要でなく、反応機構は会合的である。しかしながら、かさ高い有機溶媒中では反応機構は、立体的因子に依存して会合的機構から解離的機構に変わる。一方、ニッケル(II)イオンの配位子置換反応の活性化様式は、水溶液中で解離的である。そして、各配位子について活性化体積は、溶媒によって符号はもちろん、値もそれほど大きくは変わらない。このように反応機構は、立体的因子にあたり大きくは依存せず、かさ高い溶媒中において活性化様式は解離的である。したがって各種溶媒中で、ニッケル(II)イオンの配位子置換反応はすべて、同様の解離的交替機構で反応すると結論することができるといえる。このように、立体的効果は Ni^{2+} に対してよりも Fe^{3+} に対してずっと大きく現われたが Ni^{2+} イオンについても立体的効果は活性化体積に少なからず反映されているとみることが出来る。立体的効果は、機構をより解離^的にする効果である。したがって、解離的交替機構の場合でも会合的交替機構の場合でも、かさ高い溶媒中では水溶液中よりも機構はより解離的になり、前者の場合は配位子の種類にほとんどよらないが、後者の場合は大きく依存し、場合によっては会合的機構から解離的機構に変わることもあると結論できる。このように、本研究によりはじめて、立体的因子が反応機構に及ぼす効果について実験的に明らかとなった。