

氏名・(本籍)	たか 高	はし 橋	たつ 辰	お 男		
学位の種類	理	学	博	士		
学位記番号	理	第	7	1	2	号
学位授与年月日	昭和57年11月24日					
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当					
最終学歴	昭和39年3月 福島大学学芸学部卒業					
学位論文題目	金属錯陽イオンのイオン対形成反応に関する研究					
論文審査委員	(主査) 教授 田 中 信 行 教授 齋 藤 一 夫 教授 鈴 木 信 男					

論 文 目 次

- 第1章 緒 言
- 第2章 電気伝導度法および分光光度法を用いて決定したイオン会合定数の比較
- 第3章 測定方法としての電気伝導度法および分光光度法に対する評価
- 第4章 イオン対形成反応におよぼす構成イオン種および溶媒の影響
- 第5章 クロム(III)およびコバルト(III)に対するアンモニア分子の配位効果ならびに錯基外陰イオンとの相互作用
- 第6章 会合イオン対の安定性と反応速度論的性質
- 第7章 総 括

論文内容要旨

第1章 緒言

溶液中におけるイオンの溶存状態を解明することは、溶液化学における最も基本的で重要な研究課題の一つである。この問題を究明していく有効な研究方法の一つとしてイオン対形成反応が取り挙げられ、多方面から研究が続けられてきている。本研究では、電気伝導度法および分光光度法を用い、溶液中における金属錯陽イオンと種々陰イオンとのイオン対形成反応に関する平衡論的研究を行った。さらに、金属錯体の赤外吸収の測定ならびに流動停止法を用いたニッケル(II)とピリジン系配位子との錯形成反応に関する速度論的研究を通して得た結果とも合わせて考察し、イオン対の本質解明を試みた。

第2章 電気伝導度法および分光光度法を用いて決定したイオン会合定数の比較

イオン対形成反応に関する実験的研究には多くの方法が用いられ、熱力学的イオン会合定数が集積されてきたが、必ずしも一致した値は得られていない。この違いが本質的なものか、あるいは測定値の解析方法の相違に起因するものなのかを吟味することを本章の目的とした。

ある任意のイオン対について、電気伝導度法を用いて決定したイオン会合定数と、イオン強度調整剤としての過塩素酸ナトリウムを含まない溶液条件で分光光度法を用いて決定した値とはなんら本質的な違いは認められなかった。さらに、過塩素酸ナトリウムを用いてイオン強度を一定に調整した溶液条件で分光光度法を用いてイオン会合定数を決定した。測定値を解析するにあたり、対陰イオンと過塩素酸イオンとが錯陽イオンに対し競争的にイオン対形成反応をするとした新しい測定理論を導入した。その結果、この解析方法にもとづき分光光度法を用いて決定したイオン会合定数と電気伝導度法を用いて決定した値とは比較的良く一致していることが判明した。これから、従来しばしば問題になっていた両測定法を用いて決定したイオン会合定数の違いは、イオン強度調整剤として比較的大量に加えられた過塩素酸ナトリウムの過塩素酸イオンと錯陽イオンとのイオン対形成反応を考慮に入れていない分光光度法の解析理論に起因していると結論づけた。

第3章 測定方法としての電気伝導度法および分光光度法に対する評価

イオン対形成が両イオン間に働く静電的相互作用によってのみ起こると仮定すると、イオン会合定数を会合理論にもとづいて算出できる。本章では、実験的研究を通して得たイオン会合定数と Bjerrum および Fuoss の理論から求めたイオン会合定数とを比較し、会合現象について言及した。本研究で用いた電気伝導度法および分光光度法の測定値の解析では、1:1モル比のイオン対形成反応のみを考慮しているが、このように決定したイオン会合定数はそれ以外の組成をもつイオン対の寄与を若干含むことも予想される。さらに、両測定法における解析理論にみられる幾つかの仮定の妥当性が十分に検討されていない。このような観点に立てば、理

論会合定数と実測会合定数とを厳密に比較検討することは困難であり、加えて誤解を招きやすい。しかし、このことを考慮しても理論会合定数と実測会合定数が比較的良く一致していると考えてよい。これより、本研究で取り扱ったイオン間の会合現象は、主に静電的相互作用が支配的であり、さらに、電気伝導度法および分光光度法がイオン間にみられるこれら相互作用に関し妥当な情報を与えていると考えた。

第4章 イオン対形成反応におよぼす構成イオン種および溶媒の影響

本研究で決定したイオン会合定数ならびに報告例を合わせ検討し、イオン対形成反応におよぼす錯陽イオンの金属イオン、配位子および対陰イオンの影響について検討した。さらに会合理論を再検討する研究の一環として、水-t-ブチルアルコール混合溶媒中における $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と Cl^- との会合定数を分光光度法で決定し、その溶媒効果について検討を加えた。

(1) 中心金属イオンの違いによるイオン対形成能の比較

d^3 および d^6 型電子配置をもつ Cr^{3+} および Co^{3+} が形成する $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ は、いずれも置換不活性錯イオンであり、また、溶液中におけるクロム(III)錯イオンと対応するコバルト(III)錯イオンのStokes半径はほぼ等しい。しかし、ある任意の対陰イオンに対するイオン対形成能に関しては、コバルト(III)錯イオンの方が対応するクロム(III)錯イオンに比較して若干強い。この会合能の違いは、主に中心金属(III)の電気陰性度の相違に起因するものとして説明でき、さらに、金属錯陽イオンの配位子と対陰イオンとの相互作用にもとづく接触イオン対の存在を明らかにした。

(2) 錯陽イオンの配位子の違いによるイオン対形成能の比較

クロム(III)およびコバルト(III)のアンミン錯イオンおよびエチレンジアミン錯イオンと種々陰イオンとのイオン会合定数を比較した結果、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 NO_3^- および ClO_4^- である酸素酸イオンに対しては、Stokes半径の小さい両金属(III)のアンミン錯陽イオンの方が対応するエチレンジアミン錯陽イオンよりイオン対形成能が強く、他方、ハロゲン化物イオンおよびチオシアン酸イオンに対しては、Stokes半径の大きいエチレンジアミン錯陽イオンの方がアンミン錯陽イオンよりイオン対形成能が強いことが判明した。このことは、錯陽イオンと酸素酸イオンとのイオン対形成は、主にクーロン力が支配的であるが、他方、ハロゲン化物イオンとのイオン対形成、特にエチレンジアミン錯陽イオンとハロゲン化物イオンとのイオン対形成は、これら長距離静電的相互作用以外のイオン種個有の相互作用をも考慮に入れる必要があることを示唆している。その一つとして、第3章で述べた錯陽イオン中の配位子とハロゲン化物イオンとの水素結合形式による相互作用を提案した。

(3) 対陰イオンの違いによるイオン対形成能の比較

クロム(III)およびコバルト(III)錯陽イオンに対する陰イオンのイオン対形成能の系列は、およそ、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cl}^- \simeq \text{Br}^- \simeq \text{NO}_3^- > \text{I}^- \simeq \text{ClO}_4^- \simeq \text{SCN}^-$ であった。 SO_4^{2-} および $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が他の1価陰イオンに比較してイオン対形成能が強いのは、主に構成イオンの荷電数の違いに起因しており、さらに、両イオン間にみられるイオン対形成能の違いならびに1価陰イオン間にみられるこの形成能の系列は、これらイオンの溶液中における有効イオン半径の大きさと関連づけて解釈した。さらに、 SCN^- にみられるかなり弱いイオン対形成能は、これが比較的大きいイオン半径をもち、加えて形状が直線型であることから、イオン対形成にともない回転エントロピーが大きく失われることにもとづくものとして説明した。また、 ClO_4^- は一般に水溶液中において陽イオンとほとんどイオン対を形成しないと考えられてきたが、本研究結果によって I^- とほぼ同程度のイオン対形成能をもつことが判明した。このことは、第2章において従来の分光光度法の解析理論を修正し、 ClO_4^- のイオン対形成反応を考慮に入れ新しく解析理論を確立したことが妥当であったことを示している。

(4) イオン対形成反応におよぼす溶媒の影響

0～3 mol% *t*-ブチルアルコール混合溶媒中では、アルコールの濃度の増加とともに $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と Cl^- とのイオン会合定数は大きくなり、さらに、その値は静電的モデルにもとづいた理論から算出した会合定数と比較的良く一致するという結果を得た。一方、3～4 mol% *t*-ブチルアルコール濃度の溶媒組成では、アルコール濃度の増加とともに会合定数は小さくなり、加えて、理論会合定数と大きな差異が生じてくる。これよりアルコール濃度の低い溶媒中では溶存している各イオン種の組成ならびに有効イオン半径に有意な変化はなく、さらに、イオン対形成が主に静電的相互作用にもとづいているものと説明した。他方、アルコール濃度の高い溶媒中ではイオン対形成反応におよぼす誘電率効果を上回る他の因子の存在を考慮し、その一つとして、混合溶媒の構造変化による有効イオン半径の変化を挙げ、混合溶媒中における各イオン種の溶存状態について考察した。

第5章 クロム(III)およびコバルト(III)に対するアンモニア分子の配位効果ならびに錯基外陰イオンとの相互作用

ヘキサアンミンクロム(III)およびヘキサアンミンコバルト(III)の各種錯体の固体状態における赤外吸収スペクトルを測定し、配位子の配位効果ならびに錯基外陰イオンとの相互作用などについて検討した。両金属の過塩素酸錯体中におけるアンモニアの吸収帯を比較した場合、クロム(III)錯体中における N-H 伸縮振動の方がコバルト(III)錯体中における対応する振動よりも短波長部に、一方、クロム(III)錯体中におけるアンモニアの縮重変角振動、対称変角振動およびゆれ振動はいずれもコバルト(III)錯体中における対応する振動よりも長波長部に移動している。これより、クロム(III)に対するよりもコバルト(III)に対するアンモニアの配位効果の方

が強いと考えた。また、両金属(III)錯体において、錯基外陰イオンが $I^- < Br^- < Cl^-$ の系列で N-H 伸縮振動、アンモニアの 2 つの変動振動およびゆれ振動がともに短波長部に移動しており、さらに、クロム(III)錯体に比較し、コバルト(III)錯体の方にこの効果が顕著に現われている。このことは、アンモニアと錯基外陰イオンとの N-H \cdots X (X=I⁻, Br⁻, Cl⁻) で表わされる外圏イオン効果の存在を示しており、第 4 章で得た結論の正当性をも合わせ支持している。

第 6 章 会合イオン対の安定性と反応速度論的性質

水-t-ブチルアルコール混合溶媒中におけるニッケル(II)とピリジン系配位子の錯形成反応を速度論的に取り扱い、決定した速度論的パラメーターならびに第 4 章および第 5 章で得た結果とを合わせ考察し、イオン対の本質解明を試みた。純水中では、いずれの錯形成反応も Eigen の解離機構にもとづいて進行しており、t-ブチルアルコール濃度の増加とともに錯形成反応の ΔG_f^\ddagger は大きくなる一方、 ΔH_f^\ddagger および ΔS_f^\ddagger は溶媒組成が 5mol% - t-ブチルアルコール付近で極小値をもつことが判明した。t-ブチルアルコール濃度の低い溶媒中における ΔH_f^\ddagger および ΔS_f^\ddagger にみられる減少は、少量のアルコール添加による水分子構造における秩序性の増大に加え、溶媒の誘電率の減少にともない会合イオン対の安定性が増し、ICB 効果が一段と強められ、律速段階である水和ニッケル(II)からの配位水分子の解離反応が促進されることに起因するものと考えた。すなわち、イオン対に関する平衡論的研究を通して前章までに得た結論が、本章で観測された速度論的データに十分反映されていると考えて良い。

第 7 章 総括

各章で得た結論にもとづき、溶液中におけるイオン対形成反応について考察を加えた。

論文審査の結果の要旨

金属錯体の溶存状態の一つにイオン対の生成があるが、その生成の程度を定量的に示す尺度としてイオン会合定数が取り上げられ、理論的にまた実験的に検討されて来た。しかし、得られている結果については幾つかの問題点が残されていた。申請者高橋辰男の研究は、金属錯陽イオンとして最も対称性のよい $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を選び陰イオンと形成するイオン対のイオン会合定数を理論、実験の両面から検討して、問題点を解明しかつ新しい知見を加えたものであり、価値高いものである。

第1章の緒言につづいて、第2章では電気伝導度法で決定したイオン会合定数と分光光度法で決定したイオン会合定数の比較を行っている。従来、この両方法で得られた同一イオンのイオン会合定数値の異なることが溶液化学の分野でしばしば問題にされ、その解明が望まれていた。高橋はイオン会合現象の理論的取扱いおよび電気伝導度法および分光光度法の両測定法の解析方法を徹底的に検討し、相互に矛盾がないことを確認した後、両方法を用いて実際に各錯陽イオンのイオン会合定数を決定した。分光光度法の測定値からイオン会合定数を決定する際イオン強度調整に用いる過塩素酸イオンとのイオン対形成を考慮すれば、両方法により決定したイオン会合定数はよく一致することを明らかにして、溶液化学における多年の問題に解答を与えた。このことは、高橋が溶液内のイオン挙動に対する理論的取扱いに造詣が深いことと精度の高い実験を行う技術に優れていることを示している。

第3章では実験的に得られたイオン会合定数と Bjerrum および Fuoss の理論に基づく理論的イオン会合定数を比較した結果を記している。電気伝導度法および分光光度法の両方法とも解析理論に含まれる幾つかの仮定の妥当性が十分には検討されていないことを指摘した上で、基本的のみで理論的イオン会合定数と実測イオン会合定数はよく一致してると考えてよいことを示した。このことは従来より測定されている数多いイオン会合定数に妥当性の根拠を与えるものであり、高く評価することができよう。

錯陽イオンの中心金属イオン、および配位子、対陰イオンならびに溶媒がイオン会合定数に与える影響を詳細に検討した成果を記したのが第4章である。精密な測定と周到な理論的考察によって、それぞれの因子の影響を明らかにしているが、この成果はイオン会合の性質を解明したもものとして評価できよう。

第5章には、クロム(III)およびコバルト(III)に対するアンモニア分子の配位効果および配位子と対陰イオンとの間の相互作用を赤外吸収スペクトルの振動数の変化から論じそれより得られた興味ある成果を記している。議論と考察は高橋が振動スペクトルをも十分に理解し、研究に適切に導入していることを示している。

以上のイオン会合の平衡論的研究に加えて、反応速度論的研究も行っているが、その成果が第6章に記されている。水-t-ブチルアルコール混合溶媒中でイオン対形成の速度論的パラメータを決定してイオン対の本質の解明を行っている。

第7章は本論文の総括である。

以上述べたように高橋辰男の研究はイオン対形成を理論，実験の両面から追究して，イオン対の本質を解明しようと試み興味ある成果を得たもので，無機溶液化学の分野に大きく貢献するものであり，その成果を記した論文は著者が自立して研究するに十分な学力と高度な学識を有することを示している。よって，審査員一同は高橋辰男提出の論文を理学博士の学位論文として合格と認めた。