



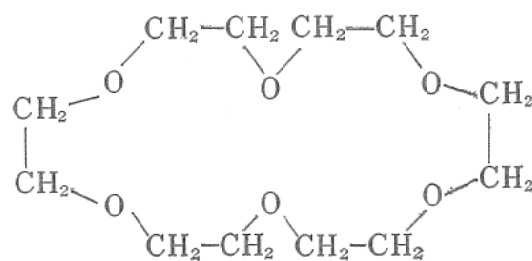
研究ノート

有機金属高配位錯体の研究

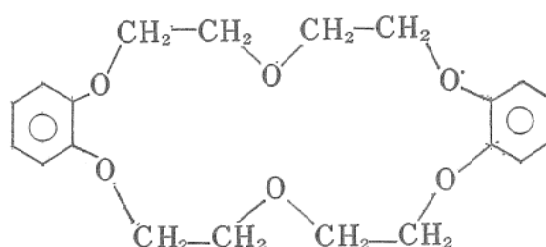
川崎吉包*

数多くの新しい化合物が次ぎつぎに合成されているが、その多くは溶液中の反応によって、従って合成に際し溶媒が異なれば生成してくる化合物の収率が変わることは勿論、全く異なった化合物が出来てくることが数多く知られている。このことは化学に於て溶媒をどのように選らぶかはいかに大切な問題であることを示している。溶媒の特性を示す巨視的な物性として、沸点、氷点、比重、屈折率或は誘電率などがあり、溶媒としての水が食塩などの金属塩をイオン解離させるのは水の大きな誘電率に起因している。一方溶媒も溶質と同様分子から成り立っているという観点からすると、溶媒は一様な連続体であるという考えは成り立たず、溶媒が種々の物質を溶解するという事は溶質の周囲に多くの溶媒分子が群がり、溶媒-溶質間に分子間相互作用が起こり系全体を安定化することによる。多くの金属塩が水に溶解した場合、水分子中の酸素原子が金属イオンに直接結合し水和錯体を形成する。食塩の水溶液の場合 Na^+ は約4個の水分子の配位が起こっている。他方 Cl^- に対しては約6個の水分子の水素原子が結合した構造が考えられている。しかしこれら溶質分子に配位した溶媒分子は、その外側にある多くの配位していない溶媒分子と絶えず入れ換っている。アルカリ金属イオンの水溶液の場合水の交換速度は特に早く、その一次反応速度定数は 10^9 sec^{-1} よりも大きな値を示す¹⁾。

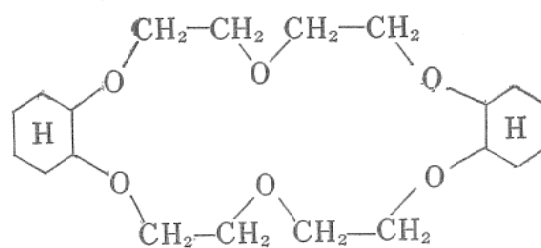
この水分子の水素原子を $-\text{CH}_2-$ 基などで置換した図に示すような環状化合物が Pederson²⁾ ³⁾ によって合成され、通称としてクラウンエーテルと呼ばれるようになった。これらクラウンエーテルの一つ一つの酸素原子の金属イオンを



I



II (DBC)



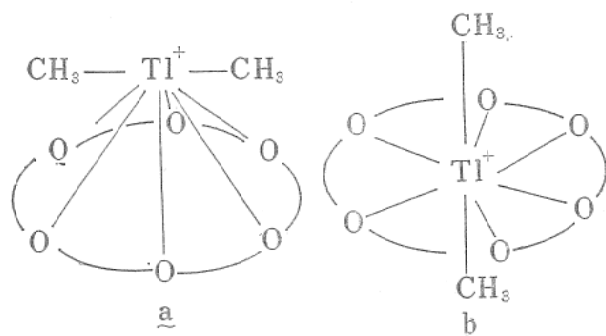
III (DCC)

の配位の強さは水分子の酸素原子のそれとあまり変わりはないが、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基で酸素原子を結んだ結果、クラウンエーテル環内に捕えられた金属イオンは環外へ飛び出しにくくなる。実際 DBC 環内に捕えられた Na^+ がメタノール溶媒中に飛び出す一次速度定数は $1.4 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ⁴⁾ と水和物に於ける水の交換速度定数より大変小さくなる。

我々は以前から金属にメチル基或はフェニル基のような有機基が結合した有機金属化合物の錯体の合成及びその物性の溶媒効果などについて研究を行って来たが、上記クラウンエーテル

*川崎吉包 (Yoshikane KAWASAKI), 大阪大学, 工学部, 石油化学科, 助教授, 工学博士, 有機金属化学

と有機金属化合物とを反応させた場合どうなるかということに興味を持ち、ここ数年研究を行っている。有機金属化合物としては、イオン解離が容易に起こり、しかも構造決定が比較的簡単に行えるジメチルタリウムのピクリン酸塩、 $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+\cdot\text{Pic}^*$ を、クラウンエーテルとして DBC, DCC などを選び錯体の合成を行った所安定な黄色固体を得た。得られた錯体の構

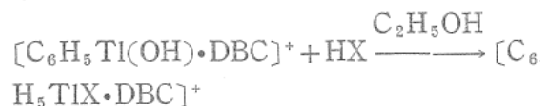
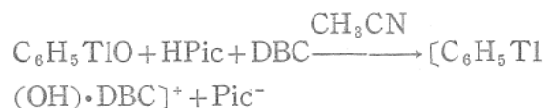


造は(a)ではなく(b)のように直線状の $\text{CH}_3\text{-Tl}^+\text{-CH}_3$ がクラウンエーテル環を貫通したものであるという事が NMR スペクトルより明らかになった。

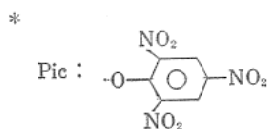
球状で親油性基のないアルカリ金属イオンとは異なり、棒状でメチル基のような親油性基の結合した $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ の場合、親水性の酸素原子が作るクラウンエーテル環を通り抜けないと錯体形成が起らないため、 $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ の場合はアルカリ金属イオンの場合と比較して、錯体形成には可成の活性化エネルギーを要し、従って錯形成速度も遅くなるものと考えられる。実際 N,Nジメチルホルムアミド中で $[\text{Na}^+\cdot\text{DBC}]$ 錯体形成の活性化エネルギーは $6.5 \text{ Kcal/mol}^{4)}$ にすぎないのに対し、アセトニトリル中で $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+\cdot\text{DBC}]$ 錯体形成には約3倍の 20 Kcal/mol の活性化エネルギーを必要とする。又前者では 25°C での錯形成の速度定数は $6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ であるのに対し、後者では $4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ と非常に小さく、アルキル基が金属に結合したイオンではクラウンエーテル錯

体の形成は非常に困難であることが明らかになった。アルキル基がより大きなエチル基となった $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Tl}^+\cdot\text{Pic}$ ではクラウンエーテル錯体は最早や得られなかった。 $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ は DBC の環内に入りにくい、一たん入ってしまうと今度はなかなか溶媒中へは飛び出しにくく、ジメチルスルホキッド中では $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ が環外へ飛び出すのに室温では1週間以上もかかる。幾ら衆を頼んでクラウンエーテル環の酸素原子が $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ を取り囲んでもジメチルスルホキッドのような配位力の強い溶媒分子が来ると $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ は環から引きずり出され、溶媒和されより安定化する。しかし、アルコールやアセトニトリルのようにあまり配位力の強くない溶媒中では $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ が環外へ飛び出すということはほとんどないようである。この事はこの錯体は上下がメチル基で、横はクラウンエーテル環でもって、タリウム原子に溶媒分子或は対アニオンの直接の接近を阻んでいるためと考えられる。

このような知見から不安定なモノオルガノタリウム化合物を DBC 錯体とすることにより安定に単離出来ないものかと考え以下の実験を行い、二三の興味ある化合物を得た。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Tl}^+$ は



Cl^- との反応では比較的安定な $\text{C}_6\text{H}_5\text{TlCl}_2$ が生成するが、 I^- との反応では $\text{C}_6\text{H}_5\text{TlI}_2$ の生成は未だ確認されておらず、直ちに $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ と Tl^+ とに分解してしまう。同様に $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ との反応によっても $\text{C}_6\text{H}_5\text{Tl}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ は単離されず C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$, Tl^+ などが生成して来る。しかし上に示したように、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{TlI}^+$ 或は $(\text{C}_6\text{H}_5\text{TlSC}_6\text{H}_5)^+$ 骨格を持った DBC 錯体を安定に単離することが出来たということは、この様な骨格を持ったイオンに於て Tl-I 及び Tl-S 結合はその程不安定ではなく、もう一つの I^- 及び $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ がタリウム原子に結合することにより不安定になり上に示したような分



解反応が起こるのではないかと考えられる。このように DBC がタリウム原子に配位することにより二つめのアニオンの配位を阻害し Tl-I 及び Tl-S 結合を持つ化合物を安定化することがわかったが、更に不安定中間体と考えられているヒドリド化合物或は 2 価のタリウム化合物を DBC を使って安定に単離出来ないものかと考え色々検討中である。

以上簡単に有機タリウム化合物のクラウンエーテル錯体について述べて来たが、 $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$

と等電子化合物である $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$ と DBC との反応についても実験を行ったが、紙数の関係で割愛する。

参考文献

- 1) M. Eigen, Pure. Appl. Chem. 6. 105 (1963).
- 2) C. J. Pederson, J. Am. Chem. Soc., 89, 2495 (1967).
- 3) 岡原光男, 本誌, Vol.31. No. 4, 34 (1979).
- 4) E. Schori, J. Jagur-Grodzinski And M. Shporer J. Am. Chem. Soc., 95, (1973).

塩素法酸化チタン **タイパーク**®

硫酸法 **タイパーク** と同様安定した最高の品質が特長です。

耐候性を必要とする用途に	CR-80
一般工業用には	CR-50
印刷インキ用には	CR-58, CR-67
プラスチック着色用には	CR-60

石原産業株式会社

本社	大阪市西区江戸堀1丁目3番11号	〒550 電話(06)444-1451(代)
東京本社	東京都千代田区富士見2丁目10番30号	〒102 電話(03)230-8617~8622
名古屋支店	名古屋市中区錦1丁目17番13号	〒460 電話(052)231-8191(代)
福岡営業所	福岡市中央区天神1丁目12番14号	〒810 電話(092)751-0431(代)
四日市工場	三重県四日市市石原町1番地	〒510 電話(0593)45-2151(代)