

# テトラ(4-メチルピリジン)ニッケル(Ⅱ) ジチオシアナートとキシレン異性体とで形成 する包接化合物の熱分解

近 藤 一 二 ・ 佐 藤 隆 司

## 1. 緒 言

テトラ(4-メチルピリジン)ニッケル(Ⅱ)ジチオシアナート(以下  $\text{Ni}(4\text{-MePy})_4(\text{SCN})_2$  と記する)は芳香族分子と包接化合物を形成する Werner 錯体の代表的な化合物である。この金属錯体をホスト分子とし、*p*-キシレン、*p*-ジクロルベンゼンをゲスト分子とする単結晶の構造は、Belitskus<sup>(1)</sup> らが Hart<sup>(2)</sup> らの X 線解析の結果より明かにした。ついで Casellato らは熱分析の結果、この金属錯体が形成する包接化合物はゲスト分子の種類によって次の二種類の構造をとり得ることを報告し<sup>(3)</sup>、赤外吸収スペクトルによる検討も加えている<sup>(4)</sup>。

(1)  $\beta$  型, ゲスト/ホストのモル比が最大 1.0

(2)  $\gamma$  型, ゲスト/ホストのモル比が最大 2.0

$\beta$  型は *p*-キシレン、*m*-キシレン等をゲスト分子とする正方晶系の結晶であり、 $\gamma$  型はスチレン、ナフタリン等をゲスト分子とする包接化合物であるが未だその構造は明かにされていない。

本研究ではこの  $\text{Ni}(4\text{-MePy})_4(\text{SCN})_2$  をホスト分子とし *o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンをゲスト分子とする無定形の包接化合物の熱分解を Casellato らの結晶性の試料と比較し、*o*-キシレン包接化合物の特異性を検討した。

## 2. 実 験 方 法

ホスト分子は 0.01M の塩化ニッケルと 0.02M のチオシアン酸カリウムとの混合水溶液に、4-メチルピリジンを理論量よりわずかに過剰にとり、室温で攪拌しながら徐々にこれを滴加して作製した。

包接化合物は 4-メチルピリジンとゲスト分子との混合液を上記の水溶液に滴加してホストと同様に作製した。

ホスト分子は室温、五酸化リン上で減圧乾燥する。包接化合物は真空中では大部分解離するため乾燥および保存中はゲスト分子の蒸気が常に試料に接しているようにした。

包接化合物中のゲストの含有量は試料を塩酸で分解後、*n*-ヘプタンで抽出しガスクロマトグラフ法により分離定量した。

X 線回折は理学電機製の粉末回折装置により銅管球を用いて粉末法により測定した。

赤外吸収スペクトルは日立製 EPI-G<sub>3</sub> 型赤外分光光度計により流動パラフィンに懸濁して測定した。

示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TGA)は真空理工製示差熱天秤を用いて、昇温速度 2.5°/hr、石英製試料ホルダーに試料約 60mg をとり空气中で測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 試料中のゲストの含有量

得られた試料は、青白色でホスト分子が最も淡青色で *p*-キシレン、*m*-キシレン、*o*-キシレンをゲスト分子とする試料の順に青色を増加している。測定に使用した試料中のゲストの含有量をゲスト/ホストのモル比で表に示している。ゲスト分子の含有量は試料作成時の条件によって大きく変化するが *m*-キシレン、*p*-キシレンをゲスト分子とする包接化合物は常にゲスト/ホスト

のモル比が1以下であるのに対し、*o*-キシレンの試料では1~1.6である。この含有量は*o*-キシレンの試料が

ゲ ス ト	<i>o</i> -キシレン	<i>m</i> -キシレン	<i>p</i> -キシレン
ゲスト/ホスト モル比	1.50	0.86	0.93

$\gamma$ 型で*m*-キシレン、*p*-キシレンの試料が $\beta$ 型の包接化合物の含有量に相当する。しかしながらこの含有量の大小は包接化合物の安定性とは直接関係しない。図1に示すように真空中における減量の経時変化は*o*-キシレンをゲスト分子とする試料が最も急速に分解し、しかもゲスト分子自身の蒸気圧と逆の結果を示している。この原因は *m*-キシレンと *p*-キシレンとの差はゲストの立体構造によるものであり、*o*-キシレンの特異性はこの分子の分極がホスト格子の構造に強く影響するためと考えられる。単結晶を作製する際の生長速度もまた *p*-キシレンをゲスト分子とするとき最も早く *o*-キシレンをゲスト分子とするとき最も遅い。

#### 3-2. X線回折および赤外吸収スペクトル

X線回折図は各試料ともほとんど鋭い回折線を示さず、ほとんど結晶化していないことを示している。図2に*o*-キシレン、図3に *m*-キシレンをゲスト分子とするX線回折図を示した。比較のためにクロロホルム溶液から再結晶させた試料の回折図も示した。ホスト分子および *p*-キシレンの試料もほとんど *m*-キシレンのものと同様である。*o*-キシレンをゲスト分子とする試料はわずかながらその特異性が見られる。

Casellato 等の赤外吸収スペクトルの研究によると、ゲスト

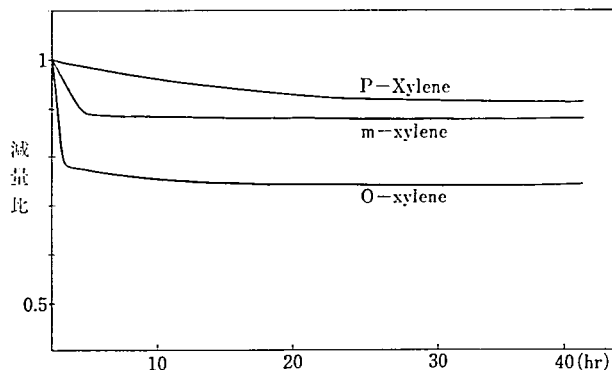


図 1. 真空中における無定形包接化合物の室温での減量図

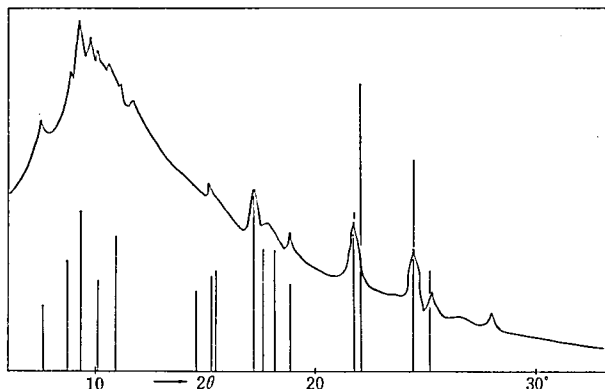


図 2. *o*-キシレンをゲスト分子とする包接化合物のX線回折図 (棒状の回折線は結晶性試料のもの) target Cu, filter Ni

はメチルピリジンの  $\gamma$ -C-H の  $810\text{cm}^{-1}$  吸収帯に大きな変化をあたえる, 図4に  $800\text{cm}^{-1}$  付近の赤外吸収スペクトルを示す。*m*-キシレンでは  $819\text{cm}^{-1}$  と  $812\text{cm}^{-1}$  とに、*p*-キシレンでは  $815\text{cm}^{-1}$  と  $807\text{cm}^{-1}$  とに吸収帯が分裂しているのに対し、*o*-キシレンでは  $814\text{cm}^{-1}$  で分裂していない。ホストの赤外吸収スペクトルは Casellato 等<sup>(4)</sup>のものと完全に一致した。

### 3-3. 熱分解機構

ホスト分子を構成する配位子 4-メチルピリジンの熱分解過程は図5で明らかなように

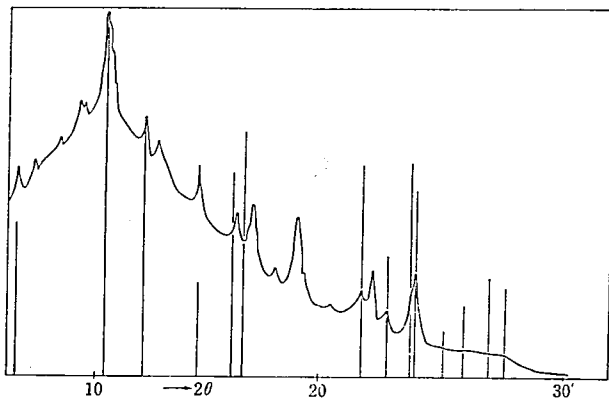


図3. *m*-キシレンをゲスト分子とする包接化合物のX線回折図 (棒状の図折線は結晶性試料のもの)  
target Cu, filter Ni.

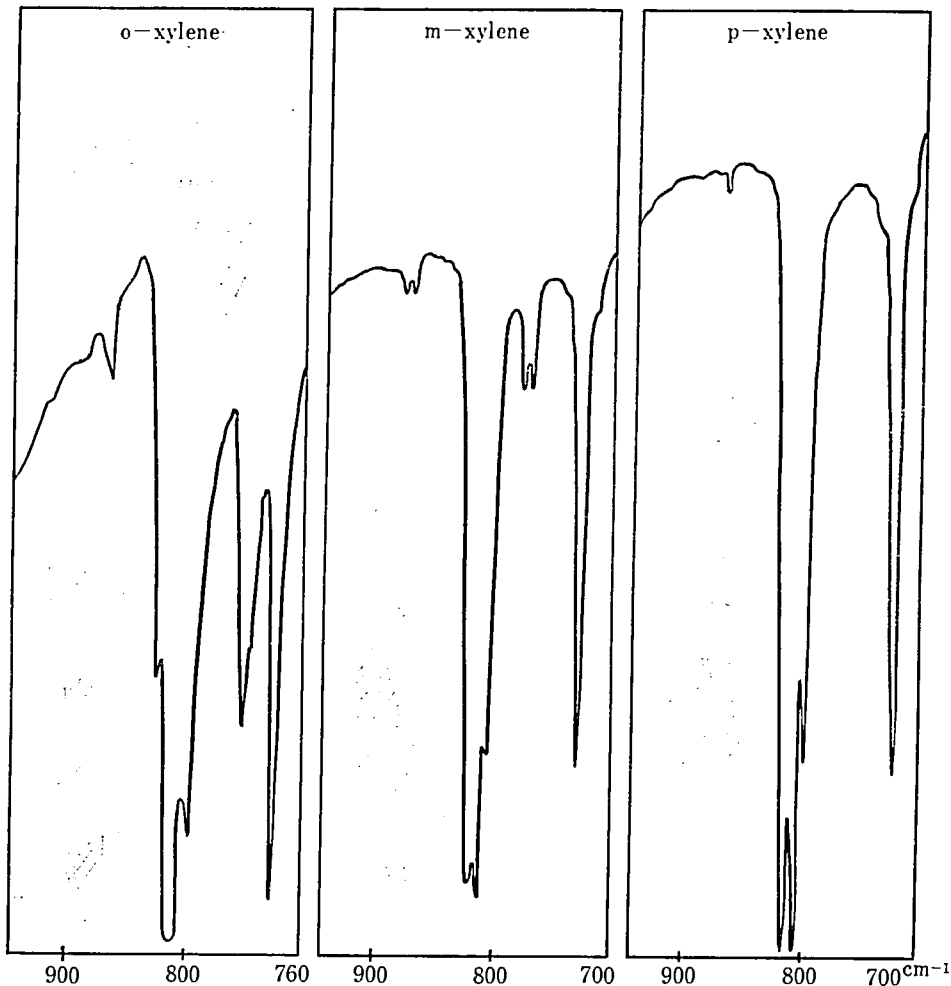
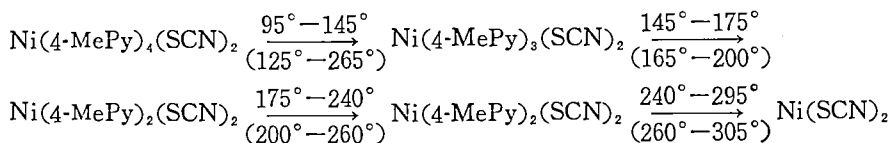


図4. 包接化合物の赤外吸収スペクトル

次のとおりである。



( ) 内は Casellato 等<sup>(3)</sup>の温度であるが、各々の分解過程で本研究では  $10^\circ\sim 30^\circ$  程度、温度が低い。この原因は熱電対の位置等の測定条件の相異によるが、低温側では明かに

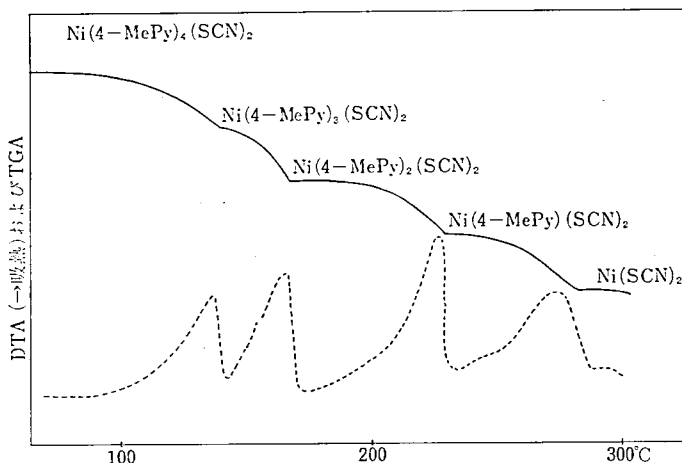


図 5. ホスト分子の示差熱 (DTA, 破線) および熱重量分析 (TGA, 実線)

結晶性の試料と非結晶性との温度差が加えられている。このホスト分子の第一段階の4-メチルピリジンの解離によってホスト分子は包接化する能力を失なう。

図 6 にキシレンの 3 種異性体の包接化合物の分解過程を示す、*o*-キシレンをゲスト分子とする試料は  $40^\circ\text{C}$  付近より減量しはじめ  $75^\circ\text{C}$  までにゲスト/ホストのモル比が約 0.6

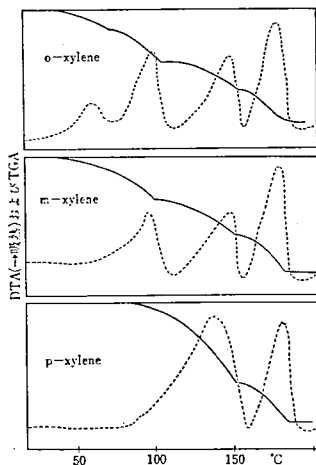


図 6. 包接化合物の示差熱 (DTA, 破線) および熱重量分析 (TGA, 実線)

減少し、次に残りの *o*-キシレンがホスト分子の分解の始まる前に全て解離している。DTA の 2 つの熱吸収ピークがこの分解を明瞭に示している。第一段目の分解は単に吸着等の遊

離の *o*-キシレンの蒸発によるものではなく、ホスト格子の  $\gamma$  型から  $\beta$  型への変化によるものと考ええる。二段目の *o*-キシレンの解離は  $\beta$  型から  $\alpha$  型（包接化合物を形成していないホスト分子の構造）への変化によるものと考えられる。

*m*-キシレンをゲスト分子とする試料は 50°C 付近より減量しはじめ、*m*-キシレンが完全に解離したのちホスト分子が分解している。この変化はこの包接化合物が  $\gamma$  型格子を形成せず、*m*-キシレンの解離は  $\beta$  型（ホスト格子）から  $\alpha$  型への変化によるものである。

*p*-キシレンをゲスト分子とする試料は 70°C 付近より減量し、大部分の *p*-キシレンの解離はホスト分子の分解温度に一致する。この結果はキシレン異性体の中で *p*-キシレンが最も安定な包接化合物を形成し、キシレン異性体からの *p*-キシレンの分離に用いられるのはこの安定性によるものと考えられる。

#### 4. 結 論

*m*-キシレン、*p*-キシレンをゲスト分子とする  $\text{Ni}(4\text{-MePy})_4(\text{SCN})_2$  の包接化合物は無定形でも結晶の試料と同様  $\beta$  型である。これに対し *o*-キシレンをゲスト分子とする試料は  $\gamma$  型である。これはゲスト分子の含有量、X線回折、赤外吸収スペクトル、熱分解機構等の諸結果から明らかである。ただし同じ  $\beta$  型の包接化合物であっても、*m*-キシレン包接化合物と *p*-キシレンのそれとは熱分解機構の面から区別する必要があると考えられる。

本研究のデータの中で結晶性試料のX線回折図は著者等の指導にもとずき行なった高崎岩夫君の卒業研究によるものである。IR の測定は日立製作所那珂工場応用開発課の方々の御協力による、ここに深謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) D. Belitskus, G. A. Jeffries, R. K. McMullan and N. C. Stephenson, *Inorg. Chem.*, **2**, 873(1963).
- 2) M. I. Hart and N. O. Smmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1816(1962).
- 3) F. Casellato and B. Cesu, *Frdol Kohle Erdgas Petrochim.*, **22**, 71(1969).
- 4) F. Casellato and B. Casu, *Spectrochim. Acta*, **25 A**, 1407(1969).
- 5) W. D. Schiffer, W. S. Dorsey, D. A. Skinner and C. G. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5870(1957).