

# ビス(イソチオシアナート)ビス(ピリジン) コバルト(II)錯体の熱分解過程

近藤 一二\*・佐藤 隆司\*\*・渡邊 幸夫\*\*\*

## The thermal decomposition process of bis(isothiocyanato)- bis(pyridine)cobalt (II)

by Ichiji KONDO, Ryuji SATO and Yukio WATANABE

The thermal decomposition process of  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  was investigated by thermal analysis, X-ray analysis, and spectrophotometry. A blue substance (amorphous state) was obtained by heating  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  at  $200^\circ\text{C}$  for 30 min. After cooling, the substance was converted into a brown substance (a mixture of  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  and  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ ) by heating it again at about  $55^\circ\text{C}$  for 3 hr. The thermal decomposition processes were discussed.

### 1. 諸言

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体は、 $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_4$  錯体<sup>1-5,7)</sup> (八面型構造)からの加熱分解によって、チオシアン酸基による架橋構造を生成して、比較的安定な八面体型構造<sup>1,3,6)</sup>になっている。

その熱的性質の一部は Wendlandt<sup>6)</sup> らによって紹介されているが、その詳しい熱分解機構についてはまだ報告されていない。

Wendlandt<sup>6)</sup> らは  $\text{CoCl}_2\text{py}_2$  錯体を加熱すると、配位子のピリジンが分解する前に吸熱反応の相転移を見出した。この相転移は、塩素基により架橋した六配位の構造( $\alpha$ 型)から架橋が切断され、四配位の構造( $\beta$ 型)への変化によるものであるとし、相転移の際の熱量を報告している。本研究は  $\text{CoCl}_2\text{py}_2$  錯体と同様な構造を持つ  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の熱分解機構を知るために、加熱分解過程でのチオシアン酸基の架橋構造の変化及び熱分解中間生成物の熱的变化を検討した。

### 2. 実験

#### 2.1) $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$ 錯体の調製

硫酸コバルト 0.1 mol とチオシアン酸バリウム 0.2 mol の溶液を攪拌しながら湯浴中で反応させ、生成した硫酸バリウムの沈殿をろ別した後、その溶液を乾固して得たチオシアン酸コバルト ( $\text{Co}(\text{SCN})_2$ ) を 100 ml のエタノールに溶解した。その溶液に 0.4 mol のピリジン (32 ml) を加え、約 1 時間攪拌した。ろ別後、4 % ピリジン-エタノール混合溶液で洗浄し、乾燥した  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体 (pink) を得た。これを  $80^\circ\text{C}$  で約 1 時間排気加熱分解すると、 $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体 (violet) が得られた。この  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の組成分析結果を示す。found: Co, 17.42; py, 47.31; NCS, 34.79%. Calcd; Co, 17.68; py, 47.46; NCS, 34.85%.

\* 理工学部化学科教授 錯体化学

\*\* 理工学部化学科助教授 錯体化学

\*\*\* 理工学部化学科助手 錯体化学

## 2.2) 熱分解生成物(I)の調製

上記の方法で得た  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体を排気しながら  $200^\circ\text{C}$  で加熱して得られる液状の熱分解生成物(I)は、加熱分解時間 (30 min.) を変えるとピリジンのモル分率の異なる物質が得られた。

## 2.3) 熱分解生成物(II)の調製

固体の熱分解生成物(I)を常圧下で、 $55^\circ\text{C}$ 、3時間加熱分解して調製した。

## 2.4) 熱重量(TG)-示差熱分析(DTA)測定

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体、熱分解生成物(I)及び(II)の TG-DTA 測定には真空理工製示差熱天秤装置を使用した。測定雰囲気を窒素気流中 ( $20\text{ ml min}^{-1}$ ) 及び真空中 ( $10\text{ mmHg}$ ) で Rang.  $\pm 250\text{ }\mu\text{V}$ , Heating rate.  $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ , 及び各測定試料を石英製オープンセルに入れて測定した。

## 2.5) 示差走査熱量(DSC)測定

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体及び熱分解生成物(I)の熱量測定には、島津製 DSC-30 型示差走査熱量計を使用した。窒素気流中 ( $10\text{ ml min}^{-1}$ ) 及び真空中 ( $10\text{ mmHg}$ ) で Heating rate.  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , Range.  $\pm 5\sim 15\text{ mcal sec}^{-1}$ , 及び各測定試料をアルミ製セルに入れて seal し、bore したものを測定した。

## 2.6) 拡散反射スペクトル測定

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体及び  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_4$  錯体、熱分解生成物(II)の拡散反射スペクトル測定は、日立 EPS-3T 型自記分光光度計の試料室に酸化マグネシウムを標準物質とする積分球装置を設置して測定した。試料錯体はよく粉碎し、乾燥したものを使用した。

## 2.7) 吸収スペクトル測定

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体のスペクトルは粉末試料をヌジョール法によりガラス板に密着して、島津製 R-104 型自記分光光度計により測定した。

熱分解生成物(I)のスペクトルは  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体をガラス板上で加熱分解して、ヌジョール法で測定した。

## 2.8) X線回折

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体及び熱分解生成物(I)及び(II)の X 線回折測定には、理学電機製 X 線回折装置を使用した。熱分解生成物(I)及び(II)では、吸湿性があるため試料表面をマイラ膜で被覆して測定した。

## 2.9) IR 測定

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体及び熱分解生成物(II)の IR スペクトル測定はヌジョール法及び KBr 錠剤法により、島津製 IR-450 S 型赤外分光光度計を用いて行なった。熱分解生成物(I)の IR スペクトルは  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体を  $200^\circ\text{C}$  で加熱分解して得られた液状の熱分解生成物(I)を冷却した後、ビームコンデンサーを用いて測定した。

# 3. 結果および考察

## 3.1) TG-DTA 測定

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の窒素気流中及び真空中の TG-DTA 測定結果を Fig. 1 に示した。

窒素気流中での TG-DTA 測定結果では  $180^\circ\text{C}$  でピリジンの分解が始まり、 $198^\circ\text{C}$  でピリジンの分解と同時に融解を伴って液状の熱分解生成物(I)が得られた。それ以後、脱ピリジン反応が進むにつれて熱的变化は現われずに、液状の熱分解生成物(I)が次第に粘

性を増しながら、順次  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  を析出した。

脱ピリジン反応が  $320^\circ\text{C}$  で終了した後、 $\text{Co}(\text{SCN})_2$  の熱分解生成物が得られた。Bowman<sup>10)</sup> らは、窒素気流中での  $\text{Co}(\text{NCS})_2\cdot\text{py}_2$  錯体の熱的变化を  $197^\circ\text{C}$  と報告している。著者らは、測定雰囲気を変動させた結果、 $195^\circ\text{C}$  というほぼ一致した値を得た。

真空中での TG-DTA 測定結果では  $125^\circ\text{C}$  で脱ピリジン反応が始まり、 $170^\circ\text{C}$  で終了した。この間、熱分解生成物(I)は得られず、ただ  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  が得られた。

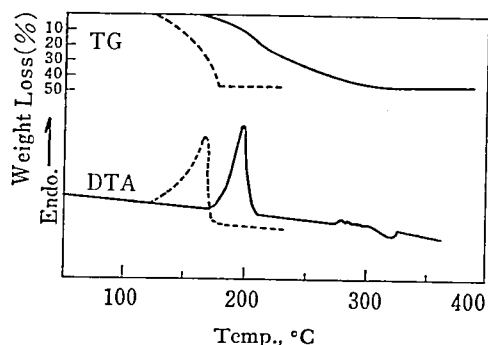


Fig. 1 TG-DTA curves of  $\text{Co}(\text{NCS})_2\cdot\text{py}_2$  complex. —, in nitrogen gas; ·····, in vacuum. the ordinate (Endo.) indicates an endothermic reaction.

このことは、測定雰囲気を真空することにより、試料錯体が融解する前に分解が起きたものと考えられる。次に、熱分解生成物(I)の窒素気流中及び真空中での TG-DTA 測定結果を Fig. 2 に示した。試料は  $\text{Co}(\text{NCS})_2\cdot\text{py}_2$  錯体を加熱分解して得られた液状の熱分解生成物(I)を冷却し、固化したものをを用いた。

熱分解生成物(I)と  $\text{Co}(\text{NCS})_2\cdot\text{py}_2$  錯体との TG-DTA 測定結果から、熱分解生成物(I)の場合にのみ  $55^\circ\text{C}$  付近にわずかな吸熱反応が見られるが、それ以後の熱的挙動は両者において同一であった。そして、熱分解生成物(I)をさらに加熱分解することにより得られた熱分解生成物(II)の TG-DTA 測定結果は、始めの  $\text{Co}(\text{NCS})_2\cdot\text{py}_2$  錯体の TG-DTA 測定パターンと一致した。

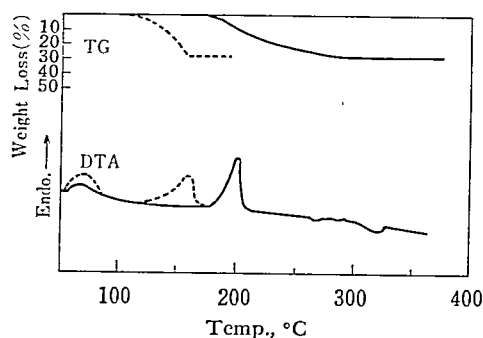


Fig. 2 TG-DTA curves of product (I). —, in nitrogen gas; ·····, in vacuum. the ordinate (Endo.) indicates an endothermic reaction.

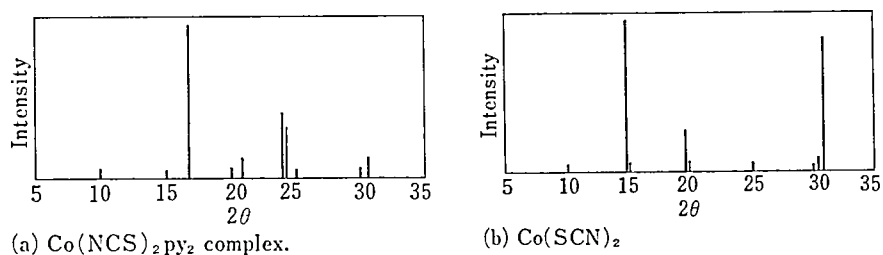


Fig. 3 X-ray diffraction pattern.

### 3.2) X線回折

Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体と Co(SCN)<sub>2</sub> との X線回折パターンを Fig. 3 に示した。

一方、熱分解生成物(I)では回折線が現われず、また熱分解生成物(II)では熱分解生成物(I)の脱ピリジン反応の割合によって、全く Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体の回折パターンと一致するか、あるいは Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体と Co(SCN)<sub>2</sub> との混り合った回折パターンを示した。

以上の結果から、熱分解生成物(I)は無定形状態 (amorphous state) になっていると考えられる。また、熱分解生成物(II)は Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体が結晶化する前に冷却した熱分解生成物(I)のものを再び加熱分解したために、無定形状態から分子再配列を伴って一部 Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体が生成したものと考えられる。

### 3.3) DSC 測定

Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体の窒素気流中及び真空中での DSC 測定結果を Fig. 4 に示した。

窒素気流中の場合では測定後の試料の減量はほとんど見られず、180~220°C の吸熱ピークは (TG-DTA 測定結果と同じく) ほとんど融解によるものと考えられる。

また、測定後の試料の形状は Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体から熱分解生成物(I)を生成した。

真空中の場合では Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体が融解して熱分解生成物(I)を生成する前の温度 (150°C) で脱ピリジン反応が始まり、Co(SCN)<sub>2</sub> のみが生成した。

この分解温度は、Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体の真空中の TG-DTA 測定結果のものとは 25°C 異なっており、この両者における分解温度の違いは測定部の試料雰囲気著しく異なるため

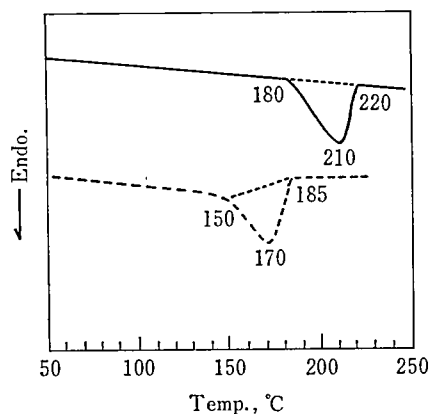


Fig. 4 DSC curves of Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> complex.  
 —, in nitrogen gas; ·····, in vacuum.  
 the ordinate (Endo.) indicates an endothermic reaction

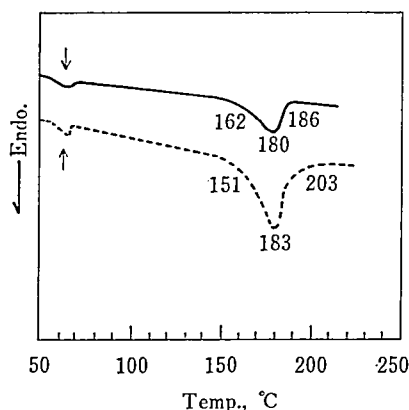


Fig. 5 DSC curves of product (I) in nitrogen gas.  
 —,  $\text{py}/2\text{Co}=0.36$  mol/mol; ·····,  $\text{py}/2\text{Co}=0.87$  mol/mol  
 the ordinate (Endo.) indicates an endothermic reaction

と考えられる。

以上の測定結果より、前者の吸熱量は  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の融解熱に当り  $11.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、後者の熱量変化は  $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  であった。

この後者の熱量変化と融解熱との差  $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  は、 $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の分解と融解を伴い液状の熱分解生成物 (I) になる時の脱ピリジン反応に要する分解熱に相当するものと考えられる。

次に、熱分解生成物 (I) の窒素気流中での DSC 測定結果を Fig. 5 に示した。

ここでは、熱分解生成物 (I) 中のコバルト金属をキレート滴定法により定量し、算出された  $\text{py}/2 \text{ Co}$  のモル分率の異なる熱分解生成物 (I) の DSC 曲線をそれぞれ比較した。

脱ピリジン反応がかなり進んだもの ( $\text{py}/2 \text{ Co}=0.36$ ) の場合では initial temp.,  $162^\circ$ ; peak temp.,  $180^\circ$ ; final temp.,  $203^\circ\text{C}$ ., 脱ピリジン反応が僅かに進んだもの ( $\text{py}/2 \text{ Co}$

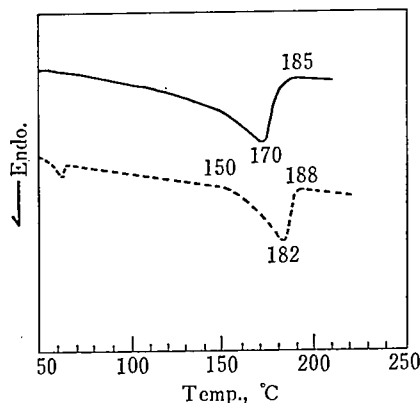


Fig. 6 DSC curves of  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  complex  
 and product (I) in vacuum.  
 —,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  complex; ·····, product (I).  
 the ordinate (Endo.) indicates an endothermic reaction

$\approx 0.87$ ) の場合では initial temp.,  $151^\circ$ ; peak temp.,  $183^\circ$ ; final temp.,  $203^\circ\text{C}$ . であった。 $\text{py}/2\text{Co}$  の値の変動と共に,  $160^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークと熱分解生成物 (I) の DSC 曲線にのみ見られる  $55^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピーク (矢印) とが  $\text{py}/2\text{Co}$  値が大きくなる程, ピークの面積が大きくなっていることがわかった。

次に, 真空中での  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体と熱分解生成物 (I) の DSC 測定結果を Fig. 6 に示した。窒素気流中と同様に, 熱分解生成物 (I) の  $55^\circ\text{C}$  付近の吸熱反応は観測された。

ここで, 窒素気流中の DSC 測定結果と比べて,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の脱ピリジン反応が低温域から始まり, 反応前後の基線は一致しなかった。

このことから, 真空中での  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の脱ピリジン反応が吸熱的である故に,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体は低温域で安定性を増すことが予想される。

これに対して, 熱分解生成物 (I) では  $55^\circ\text{C}$  で加熱すると熱分解生成物 (II) が得られ, それ以後の熱的变化は真空中の  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体のものと一致した。

このことは,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の加熱分解で生成した熱分解生成物 (I) の架橋構造は一部崩壊されており, 冷却した後, 再び加熱することにより熱分解生成物 (I) 中に分子再配列が起こり, その時に吸熱反応を伴って一部  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体を生成し, 熱分解生成物 (II) になることを示している。

以上の結果から, 熱分解生成物 (I) は ( $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の生成による) 熱分解生成物 (II) への吸熱反応 ( $55^\circ\text{C}$ ) を伴うために,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体と熱分解生成物 (II) と比べて安定であるという事を示している。

次に, 固体の熱分解生成物 (I) を窒素気流中で DSC 測定した後, キレート滴定法により測定試料中のコバルト金属含有量から換算されるピリジンのモル分率 ( $\text{py}/2\text{Co}$ ) に対するコバルト金属 1 モル当りの融解熱量 ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) の関係を Fig. 7 に示した。

Fig. 7 から, 各ピリジンのモル分率 ( $\text{py}/2\text{Co} = 0.36 \sim 0.87$ ) とその融解熱量との間には直線関係が成り立っており, それらを  $\text{py}/2\text{Co} = 1.0$  に外挿すると,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の融解熱量  $11.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  のものと一致した。

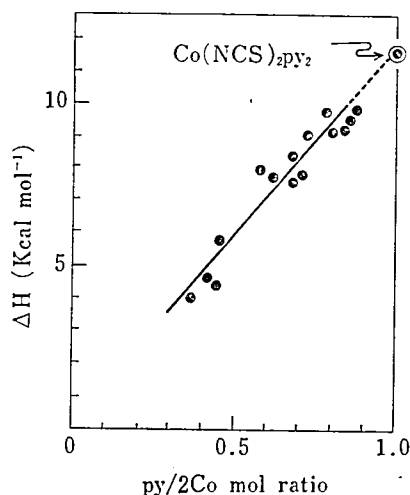


Fig. 7 Relations of  $\Delta H$  ( $\text{Kcal mol}^{-1}$ ) vs.  $\text{py}/2\text{Co}$  mol ratio

また、各ピリジンのモル分率 ( $\text{py}/2\text{Co}$ ) の値の異なる熱分解生成物(I)の試料量に対する測定後の各試料量の減量は 0.5% 以内であった。

以上の結果から、 $55^\circ\text{C}$  の吸熱反応を除く熱分解生成物(I)の熱量はほとんど融解熱に相当し、熱分解生成物(I)のピリジンのモル分率と融解熱量との直線関係については、熱分解生成物(I)中に残存するピリジンの割合が無定形構造から八面体型構造に変わる時に生成する  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の生成量と等しいためと考えられる。

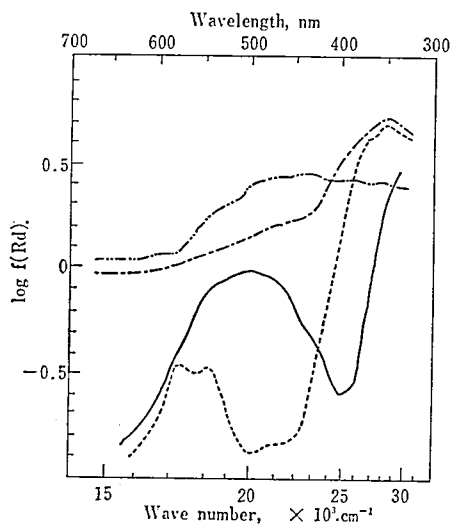


Fig. 8 Diffusion reflection spectra.

—,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  complex; ···,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  complex.  
---, product(II); - · - ·,  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ .

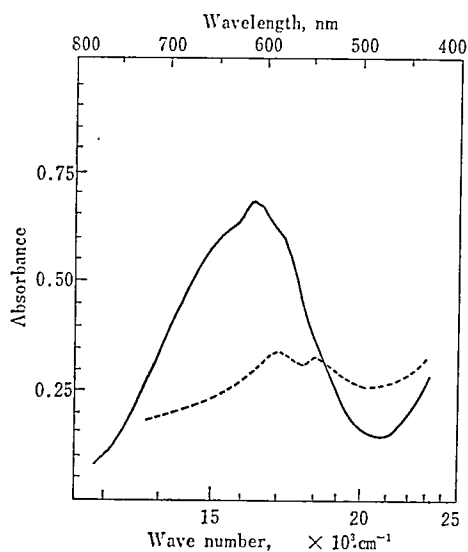


Fig. 9. Electronic absorption spectra.

····,  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  complex; —, product(I).

## 3.4) スペクトル

Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>錯体, 熱分解生成物(I)及び(II)の拡散反射スペクトル並びに吸収スペクトルをそれぞれ Fig. 8 及び 9 に示した。

また, Co(SCN)<sub>2</sub> と Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体 との モル 分率 の 異 な る 混 合 物 (Co(SCN)<sub>2</sub> + Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>) の 拡 散 反 射 スペ ク ト ル を Fig. 10. に 示 した。

Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体の拡散反射スペクトルと吸収スペクトルとはよく一致した。

Fig. 9 の Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体の吸収 ( $\lambda_{\max.}$ , 580 nm) に対する熱分解生成物(I)のそれ ( $\lambda_{\max.}$ , 613 nm) のレッドシフトは, 一部の架橋構造の崩壊から Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体の架橋構造を生成し易いことを示している。

また, Fig. 8 に示した熱分解生成物(II)の拡散反射スペクトルの吸収が Fig. 10 に示した  $[M]=0.76$  のものと類似していることから, 熱分解生成物(II)は Co(SCN)<sub>2</sub>py<sub>2</sub> 錯体と Co(SCN)<sub>2</sub>との混合物であると考えられる。

## 3.5) IR スペクトル

Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>錯体, 熱分解生成物(I)及び(II)の 600 ~ 900 cm<sup>-1</sup> 域, 2000 ~ 2300 cm<sup>-1</sup> 域の IR スペクトル測定結果をそれぞれ Fig. 11 並びに Fig. 12 に示した。

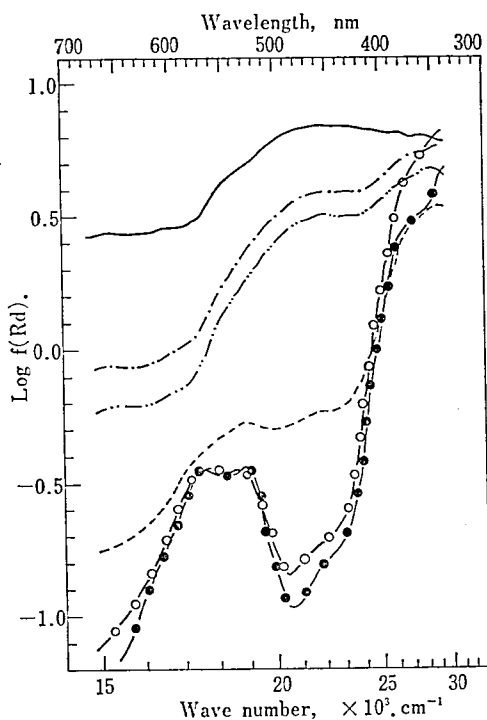


Fig. 10 Diffusion reflection spectra of mixtures (Co(SCN)<sub>2</sub> and Co(NCS)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>) of different molar ratio  $[M]$ .

$$[M] \text{ is defined as } [M] = \frac{[\text{Co}(\text{SCN})_2]}{[\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2]} \text{ (mol/mol)}$$

—●—,  $[M]=0.00$ ; —○—,  $[M]=0.10$ ; ····,  $[M]=0.53$ ;  
—·—,  $[M]=0.76$ ; — — —,  $[M]=0.97$ ; ———,  $[M]=1.00$ .



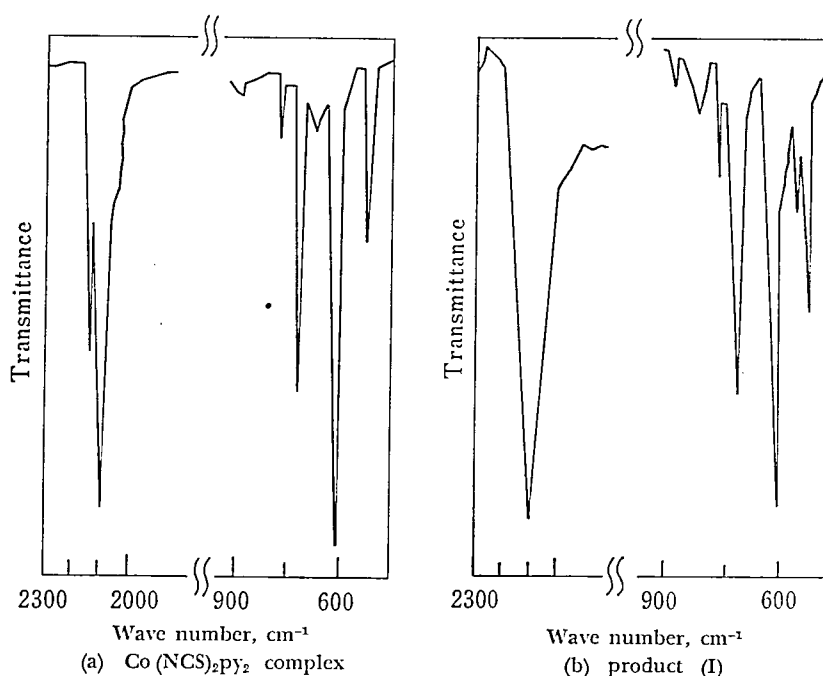


Fig. 11 IR spectra.

Co(NCS)<sub>2</sub>·py<sub>2</sub>錯体の IR スペクトル測定結果は Clark<sup>10)</sup> らのそれと一致した。

Fig. 11 並びに Fig. 12 のチオシアン酸基の 800 cm<sup>-1</sup> 域付近の C-S 伸縮振動領域では、Fig. 11 の (a) の Co(NCS)<sub>2</sub>·py<sub>2</sub> 錯体のチオシアン酸基の架橋構造に伴う C-S 伸縮振動<sup>12)</sup> が 787 cm<sup>-1</sup> に現われているが、Fig. 11 の (b) の熱分解生成物 (I) の場合では 787 cm<sup>-1</sup> の他に、830 cm<sup>-1</sup> に吸収が見られた。

この結果により、熱分解生成物 (I) では架橋しているチオシアン酸基とそうでないチオシアン酸基とが存在していることがわかった。

熱分解生成物 (II) の場合では Co(NCS)<sub>2</sub>·py<sub>2</sub> 錯体と同様、787 cm<sup>-1</sup> に架橋しているチオシアン酸基の C-S 伸縮振動の吸収が現われているが、830 cm<sup>-1</sup> の架橋しないチオシアン酸基による吸収は消失している。

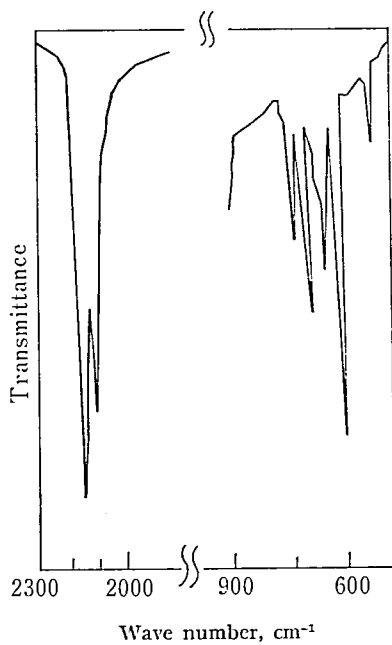
次に、2000 cm<sup>-1</sup> 域付近のチオシアン酸基の変角振動領域<sup>13)</sup> では、Fig. 11 の (a) の Co(NCS)<sub>2</sub>·py<sub>2</sub> 錯体と Fig. 12 の (c) の熱分解生成物 (II) の場合には 2099 cm<sup>-1</sup> と 2140 cm<sup>-1</sup> とに比較的鋭い split した吸収帯が現われたが、Fig. 11 の (b) の熱分解生成物 (I) の場合には 2099 cm<sup>-1</sup> に split しない唯一本の吸収バンドが見られたのみである。

スペクトルの split については Clark<sup>11)</sup> らの実験結果と同じく、両者とも八面体型構造中のチオシアン酸基の分子対称性によるものと考えられる。

これに対して、熱分解生成物 (I) では架橋構造の崩壊に伴ってチオシアン酸基の分子対称性が低下するため、吸収バンドが split しないものと考えられる。

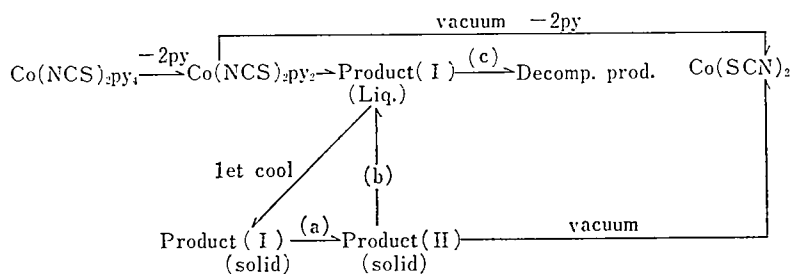
### 3.6) 熱分解機構

Co(NCS)<sub>2</sub>·py<sub>2</sub> 錯体の熱分解機構<sup>14)</sup> を Fig. 13 に示した。Co(NCS)<sub>2</sub>·py<sub>2</sub> 錯体を真空中で加熱分解した TG-DTA 測定結果から Co(SCN)<sub>2</sub> が得られることが分ったが、一方窒素気



(c) product (II)

Fig. 12 IR spectra.

Fig. 13 Thermal decomposition process of  $Co(NCS)_2 \cdot py_2$  complex.

流中では 0.6 mol の脱ピリジン反応を伴って融解し、液状の熱分解生成物(I)が得られることが示された。これをさらに加熱すると (Fig. 13 の(c) の変化),  $Co(SCN)_2$  が得られた。

さらに、液状の熱分解生成物(I)を冷却すると色の変化はなく、固体の熱分解生成物(I)が得られた。

熱分解生成物(I)の DSC 測定結果により、熱分解生成物(I)から再加熱によって熱分解生成物(II)になる Fig. 13 の (a) の変化は、一部  $Co(NCS)_2 \cdot py_2$  錯体の生成を含む吸熱反応過程であった。得られた熱分解生成物(II)を窒素気流中で加熱すると、 $(Co(NCS)_2 \cdot py_2)$  錯体と同様)液状の熱分解生成物(I)が、再び得られた。

これに対して、熱分解生成物(II)を真空中で加熱した場合には中間生成物を見出すことなく、 $Co(SCN)_2$  だけが得られた。

さらに、熱分解生成物 (II) から液状の熱分解生成物 (I) になる Fig. 13 の (b) の変化は融解によるものであった。

X 線回折並びに IR スペクトルの測定結果から、熱分解生成物 (I) から熱分解生成物 (II) になる過程は  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体と  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  とが混合生成する過程である。

このことは、スペクトルの測定結果からも支持される。

これと逆に、熱分解生成物 (II) から熱分解生成物 (I) になる過程は加熱分解によって脱ピリジン反応が無秩序的に進行し、一部のチオシアン酸基による架橋構造が崩壊される結果、無定形構造 (amorphous structure) を有する液状の熱分解生成物 (I) を生成する過程である。

$\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体を加熱した際に生成する熱分解生成物の組成及び状態を調べ、その熱分解過程並びにその機構について考察してきたが、一般に amorphous 物質は準安定な状態にある物質であるが、本研究ではこれと逆の結果が得られた。

この  $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{py}_2$  錯体の熱分解過程で生成する amorphous 物質の熱的安定性については、今後錯体の熱分解機構を研究する上で、十分検討を要するものと考えられる。

最後に、本文をまとめるに当たり、助言を賜りました金沢大学理学部化学科 土屋亮吉教授、並びに拡散反射スペクトル測定で御協力いただきました立教大学理学部錯塩化学研究室 近藤幸夫教授、漆山秋雄助手、本間宏氏らに深く感謝致します。

#### 引用文献

- 1) N. S. Gill, R. S. Nyholm, *J. Inorg. Chem.*, **18**, 88 (1961).
- 2) H. C. A. King, et al. *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5449.
- 3) S. M. Nelson, *Proc. Chem.*, **372** (1961).
- 4) D. P. Gradden, E. C. Watton, *Aust. J. Chem.*, **18**, 507 (1965).
- 5) J. de O. Carbral, H. C. A. King, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 1348.
- 6) J. R. Allan, D. H. Bron, et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1895 (1964).
- 7) E. Koenig, et al, *Naturwiss.*, **50**, 643 (1963).
- 8) W. W. Wendlandt, et al, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.* **337**, 6 (1965).
- 9) W. W. Wendlandt, et al, *Chemist-Analyst.*, **53**, 71 (1964).
- 10) P. B. Browman, L. B. Rogers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2215 (1964).
- 11) R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Spectrochem. Acta.*, **22**, 1081 (1966).
- 12) A. Truco, C. Pecile, *Nature.*, **191**, 66 (1961).
- 13) A. Truco, C. Pecile, *Inorg. Chem.*, **4**, 6 (1965).
- 14) I. Kondo, R. Sato, Y. Watanabe, *Proceedings of 25th. Symposium on complex chemistry.*, p. 305 (1975).