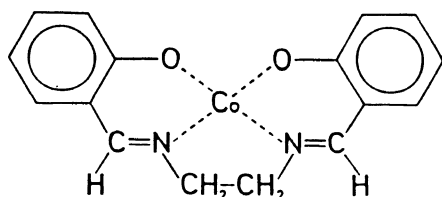


酸素活性コバルト錯体の熱力学的研究

ヘモグロビンをはじめとする生体酸素キャリアーは分子内に五配位の鉄原子や銅原子を含み、そこに分子状酸素(O_2)が配位結合して生体の各部分に酸素が供給されます。天然の酸素キャリアーは云うまでもないことですが、そのモデル物質としての合成酸素キャリアーについても種々の方法で盛んな研究が行われて来ました。合成酸素キャリアーの中で最も有名なものが図1(a)に分子構造を示したコバルトのシッフ

a) $[Co(salen)]$



b) $[Co(salen)L]_2O_2$

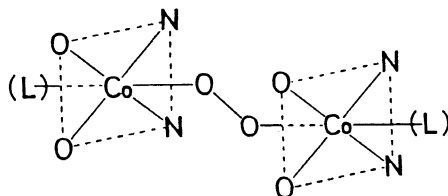


Fig. 1 (a) $[Co(salen)]$ and (b) $[Co(salen)L]_2O_2$

塩基錯体 $[Co(salen)]$ で、この物質は1938年に阪大教養部の前身の一つである旧制大阪高等学校の妻木徳一氏によって固体状態で酸素と可逆的に反応することが発見されました。1940年代にはDiehlやCalvinらによって精力的な研究が行なわれ、固体状態ではコバルト2原子当り酸素1分子の割合で反応することや、 $[Co(salen)]-O_2$ 系では高酸素化率で不定比相(固溶体)が存在することが明らかとなりました。その後、酸素分子が橋かけした酸素錯体[図1(b)]も単離され、金属と酸素の間の化学結合や触媒としての応用の研究が盛んに行われまし

た。しかし、最初に発見された固体 $[Co(salen)]$ と酸素との反応についての熱力学的研究はほとんどなく、不定比相の性質もまだよくわかっていないのが現状です。そこで本レポートNo. 6で紹介したCalvetマイクロ熱量計を用いる気-固反応カロリメトリーシステムを使用して、酸素化率を少しずつ変化させながら平衡圧測定と反応熱の直接測定を行ない、この系の熱力学的性質、特に不定比相の性質について調べたのが本研究です。

$[Co(salen)]$ 固体には作成法によって酸素活性のものと、不活性のものとがありますが、本研究ではピリジン付加体からピリジンを脱離させて得た活性体(Aと名付けます)とクロロホルム付加体からクロロホルムを脱離させて得た活性体(Bと名付けます)の2種類の固体を用いました。両者は近赤外・赤外スペクトル、粉末X線回折の測定結果から、同種の分子から構成されているが結晶構造に差異があることがわかりました。

それぞれの活性体と酸素との反応の平衡圧を273.15K(0℃)と284.75K(11.6℃)で測定し、酸素化率 x に対してプロットしたのが図2です。 x は $[Co(salen)]$ 2分子当り O_2 1分子が入るサイトが存在すると考えて、 $x = n(O_2)/|n([Co(salen)])|/2|$ と定義しました。ここで、 $n(O_2)$ と $n([Co(salen)])$ は O_2 と $[Co(salen)]$ の物質(単位モル)です。これらの系では、結晶格子の間の O_2 分子の拡散が反応速度を支配し、反応開始後数十時間経過後も平衡に達しませんので、酸素圧を少しずつ変化させて圧力ドリフトがゼロになった時の測定値を平衡値として採用しています。平衡圧と x との関係を見ますと、A- O_2 系、B- O_2 系とも、高酸化率側に平衡圧が x と共に増加する不定比1相領域が存在します。低酸化率側は平衡圧が一定で、未酸化相と不定比相の2相共存領域となっています。

この有様を模式的に説明したのが図3です。

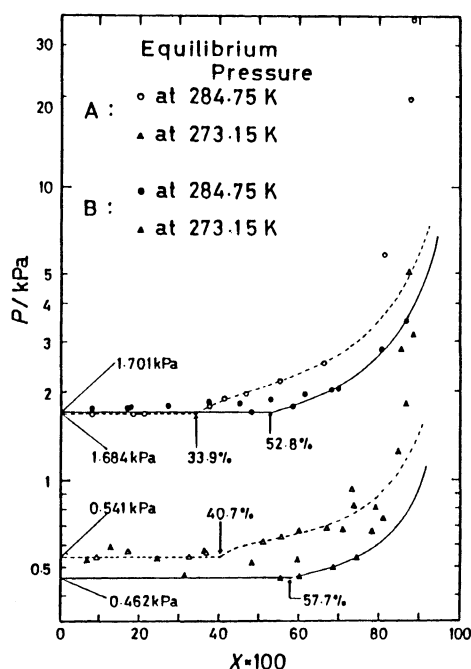


Fig. 2 Equilibrium pressure vs. composition plots of the systems A-O₂ and B-O₂. A and B are the active [Co(salen)] prepared from its pyridine- and chloroform adducts, respectively.

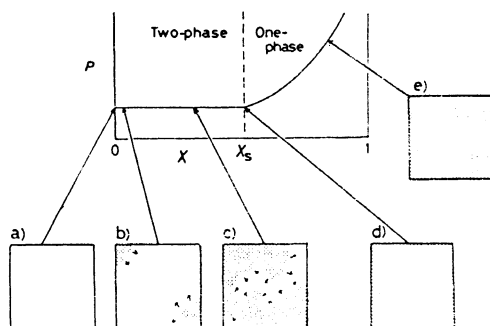


Fig. 3 Schematic drawing of the [Co(salen)]-O₂ system. Dots denote combined O₂ molecules and dotted region shows the nonstoichiometric phase.

未酸化相(a)に少量の酸素が反応すると、2相領域と1相領域の境界組成 x_s の不定比相が出現し(b), 酸素化が進行するにつれてそれが量的に拡大し(c), 酸素化率が x_s に達すると、不定比相のみになります(d)。更に酸素化が進行すると、不定比相の空席が酸素分子で占められて行き、次第に酸素濃度の高い不定比相となって平衡圧が増加します(e)。

このように2相共存領域では、気体の酸素と未酸化相と不定比相が共存し、不定比相の組成は同じ系でも温度によって変化します(図2の境界組成を見て下さい)。従って、異なる温度では、化学量論的に異った化学反応の平衡を観測していることになり、平衡圧の温度依存性から反応エンタルピーを導くことは原理的に正しくありません。従って、反応エンタルピーは熱量測定によって決定しなければなりません。

図4には熱量測定で求めた A-O₂ 系の273.15

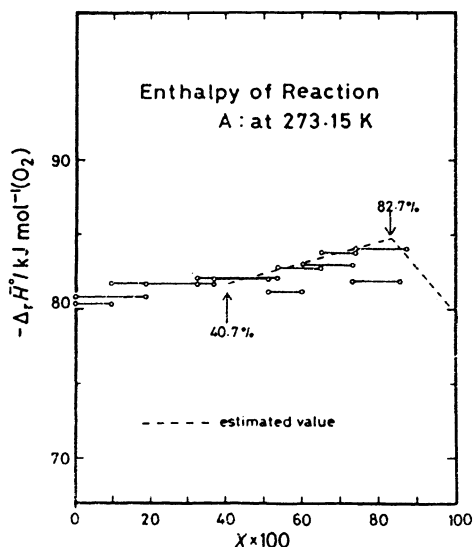


Fig. 4 Partial molar entropies of reaction (a) and excess partial molar entropies of reaction (b) of the A-O₂ system at 273.15 K.

Kにおける反応の部分モルエンタルピー $\Delta_r H^\circ$ と x の関係を示してあります。白丸を結ぶ横棒はその左端から右端まで酸素化率を変化させて反応熱を測定したことを示しています。この図を見ると、不定比相に入った所(矢印)から反応エンタルピーは x の増加と共に直線的に減少(図の縦軸が $-\Delta_r H^\circ$ であることに注意)しており、酸素化体 [Co(salen)]₂O₂ 分子間に長距離性の平均場的な安定化相互作用が働いていることがわかります。破線は図1の等温線の1相領域部分の解析に基づいて見積った $-\Delta_r H^\circ$ の値を示します。

平衡圧は十分に低いので、平衡圧 P^{eq} から反応の標準部分モルギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を関

係式： $\Delta_r G^\circ = RT \ln(P^a/P)$ から導くことができます。ここで P は標準状態圧力(10^5 Pa)です。更に熱力学関係式： $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ を用いて $\Delta_r G^\circ$ と $\Delta_r H^\circ$ とから標準部分モルエントロピー $\Delta_r S^\circ$ が算出されます。

図5(a)はA-O₂系の273.15 Kにおける $\Delta_r S^\circ$ と x の関係を示したものです。この図の破線に挟

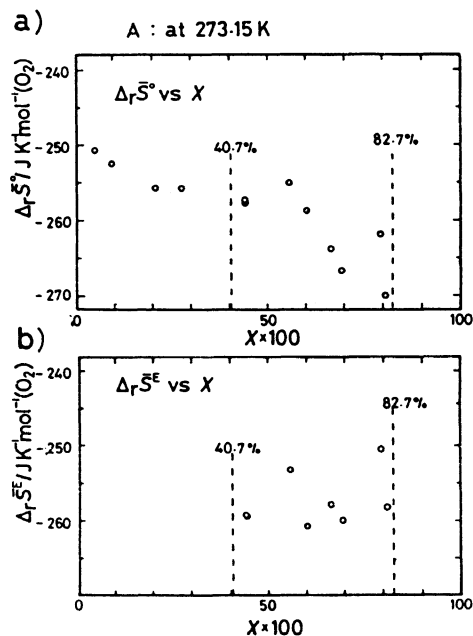


Fig. 5 Partial molar entropies of reaction(a) and excess partial molar entropies of reaction(b) of the A-O₂ system at 273.15 K.

まれた部分（測定された1相領域）について、[Co(salen)] 2分子から成るサイトにO₂分子

がランダムに分布しているとした時の混合のエントロピーを $\Delta_r S^\circ$ から差し引いて求めた過剰部分モルエントロピー $\Delta_r S^E$ の値を図5(b)に示してあります。 $\Delta_r S^E$ のデータはややバラツキが大きいものの、 x によらずほぼ一定とみなされます。

結局、いずれの系も、不定比1相領域の比較的低酸素化率側では、平均場的な分子間安定化相互作用と酸素分子の各サイトへのランダムな分布によって熱力学的性質が記述できることがわかりました。図2の実線と破線はこのモデルで実測値がいかにかうまく再現できるかを示したものです。

その後、酸素化に伴う試料の膨張が制約された場合には相互作用エネルギーの符号が逆転することもわかりました。これは分子間相互作用として弾性変位に関する項を付加することが必要であることを示しています。

所で、本レポートNo. 6でのべた反応： $\text{NiCl}_2(\text{cr}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{cr})$ の標準反応エンタルピーの気-固反応熱測定による値に見出された2.4%の系統誤差は、反応セルの電気校正ヒーターの位置に問題があった為に生じたことが判明し、本研究では新しい方法で校正したエンタルピー値を用いています。

参考文献

栗山信宏, 崎山 稔, 第21回熱測定討論会(札幌), 3106A(1985); 第22回熱測定討論会(筑波), B118(1986); 第36回錯塩化学討論会(名古屋) 2C13(1986).