

エトキシ基をもつコバルト Schiff 塩基錯体-O₂系の熱力学的挙動

本レポートNo.7で紹介したサルコミン [Co(salen)] は, 固体状態で酸素と反応する錯体の代表的な例ですが, その誘導体にも同様の性質を持つものがいくつかあり, その多くは, 図1に

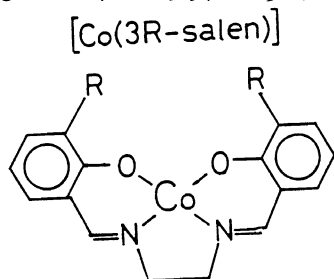


Fig. 1 R=H([Co(salen)]), F, OC₂H_{2n+1}, NO₂.

あるような, ベンゼン環の3位に置換基Rを持つものです。そして, M. Calvinなどの平衡圧測定の結果によると, これらの錯体と酸素の系は, 図2にあるように多彩な等温線を示し, これら

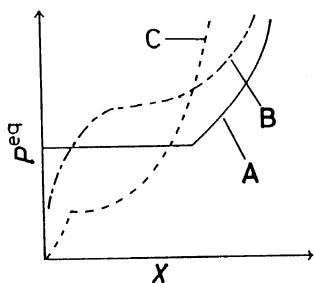


Fig. 2 Isotherms of some [Co(3-R-salen)]-O₂ systems, A: R=H, F; B: R=OC₂H_{2n+1}; C: R=NO₂.

の系において分子間相互作用や分子運動がお互いにどのように異なっているかは非常に興味あるところです。そこで, まず, 系の巨視的な性質を知るために, 本レポートNo.6で紹介した気・固反応カロリーメトリーシステムによって熱力学関数の組成依存性を調べることにし, 今回は, 合成が容易で反応が速いことが知られているR=OC₂H₅の誘導体 [Co(3-EtO-salen)] を選びました。

この錯体と酸素の系についての323.15Kにおける等温線及び部分モルエンタルピーの測定結果をそれぞれ図3と図4に示します。この誘導

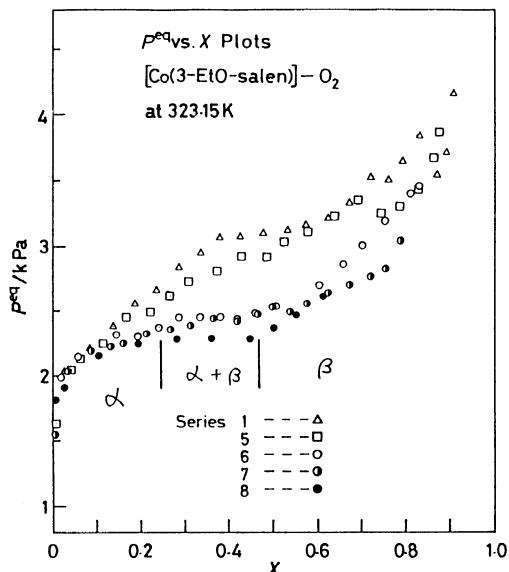


Fig. 3 Isotherms of [Co(3-EtO-salen)]-O₂ system at 323.15K.

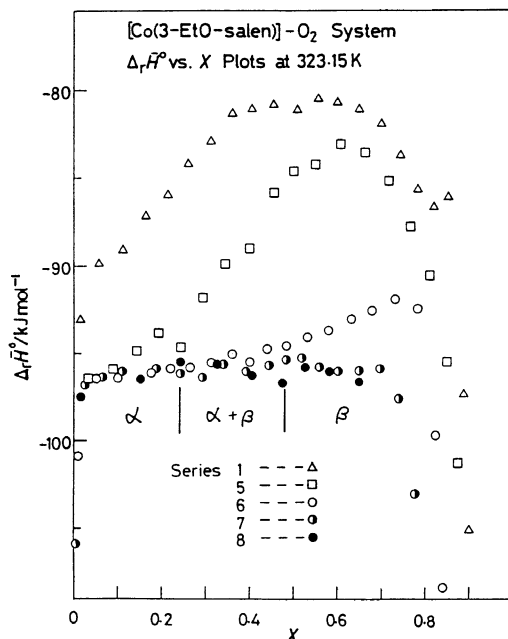


Fig. 4 Partial molar enthalpies of [Co(3-EtO-salen)]-O₂ system at 323.15K.

体も〔Co(salen)〕と同じく、錯体2分子に対して酸素1分子が反応することが知られていますので、横軸は酸素化率 $X=n(\text{O}_2)/0.5n(\text{Co})$ によってあります。

〔Co(3-EtO-salen)〕の場合には、〔Co(salen)〕と異なり、部分モルエンタルピー $\Delta_r\bar{H}^\circ$ 及び平衡圧 p^a が酸素化を繰返すごとに大きく低下するということが見られました。これは、ペレット成型のときに試料に蓄積された歪が、測定前に5回行った酸素化脱酸素操作で十分開放されていなかったためだろうと考えています。現在のところ等温線が完全に確定していませんが、シリーズ7と8の p^a が α 、 β 両相ではほぼ一致し、これらの $\Delta_r\bar{H}^\circ$ もほぼ一致しているのです、以下、これらのデータをもとにして話を進めて行きます。

まず、等温線(図3)について見てみると、 $X \sim 0.24$ から $X \sim 0.48$ にかけて p^a が X に関して一定である二相共存領域が存在し、その両側に平衡圧が X と共に変化する不定比相が広がっています。これらの不定比相を、仮に X の小さい方から α 相、 β 相としています。 α 相は、 $X=0$ から始まっていて、これは、〔Co(salen)〕- O_2 系では、〔Co(salen)〕の相と部分的に酸素化された相の二相平衡領域が存在していることと対照的です。

一方、部分モルエンタルピー $\Delta_r\bar{H}^\circ$ の X 依存性(図4)は、吸着の影響が大きいと考えられる $X=0$ の近傍を除けば、 α 相でわずかに増加しているだけで $X=0.7$ 付近まではほぼ一定であり、二相領域でも大きな飛びは見られません。ところが、 $X>0.7$ では、等温線にこれといった変化が見られないのに、 $\Delta_r\bar{H}^\circ$ が急減しています。この現象は一つの不定比相(β 相)内で起っており、どのようなメカニズムによるかは興味のあるところです。一方、 $\Delta_r\bar{H}^\circ$ と p^a は、部分モルエントロピー $\Delta_r\bar{S}^\circ$ と、

$$\Delta_r\bar{G}^\circ = \Delta_r\bar{H}^\circ - T\Delta_r\bar{S}^\circ \quad (1)$$

$$\Delta_r\bar{G}^\circ = RT\ln(p^a/p^\circ) \quad (2)$$

但し、 $\Delta_r\bar{H}^\circ$ この部分モルギブスエネルギー、 $p^\circ=10^5\text{Pa}$ という関係式で結ばれていますので、 $\Delta_r\bar{S}^\circ$ の X に対するプロット(図5)に、 $\Delta_r\bar{H}^\circ$ の変化に対応する急減が見られ、ちょうど打消し合っていることがわかります。このような現

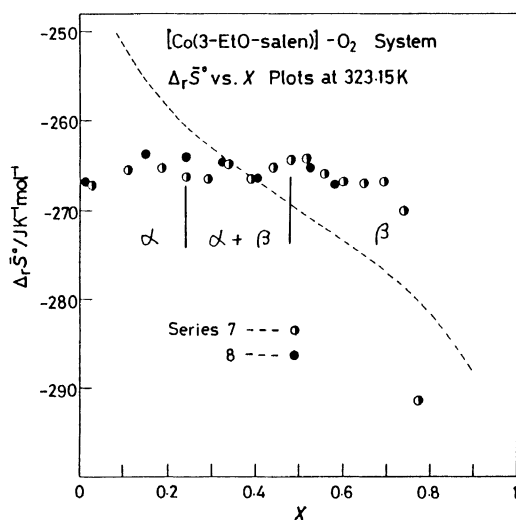


Fig. 5 Partial molar enthalpies of [Co(3-EtO-salen)]- O_2 system at 323.15K. These are based on series 7 and 8. The broken line shows the relation: $\Delta S = -R\ln[x/(1-x)]$

象は、カロリメトリーを行なわなければ明らかにならないことです。

一方、 $X<0.7$ では、図5からわかるように、 $\Delta_r\bar{S}^\circ$ は X に関してはほぼ一定です。ところが、不定比相では、酸素分子が錯体の結晶内の結合サイトを動きまわっていることによる配置のエントロピーがあるはずであり、これは、組成に関して大きく変化します。したがって、 $X<0.7$ での $\Delta_r\bar{S}^\circ$ の挙動は、配置のエントロピーの変化がちょうど打ち消し合った結果ということになります。なお、図5には、錯体2分子が酸素1分子の入るサイトをつくっており、酸素分子がそこに完全にランダムに分布している場合の配置に関するモルエントロピーを参考のため破線で重ね書きしています。

以上のように、気・固反応カロリメトリーによって〔Co(3-EtO-salen)〕- O_2 系の興味ある熱力学的側面が明らかになりました。しかし、この系についての分光学的及び結晶学的データが全くありませんので、詳細な議論が不可能なのが現状です。今後、これらのデータを揃え、この系の本質に迫りたいと考えています。

参考文献

栗山信宏、崎山 稔、第23回熱測定討論会(広島)、2111B(1987)。