チオセミカルバジドとその誘導体のクロム(III)

錯体の合成と熱分析

(1983 年 9 月 14 日 受理)

渋谷 康彦*・松本 忠也・新良 宏一郎

チオセミカルバジド (Htsc) および 4-置換チオセミカルバジド (4-メチル-(Hmtsc), 4-エチル-(Hetsc), 4-アリル-(Hatsc), および 4-フェニル-(Hptsc)) とクロム(III)との荷電型錯体 $[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3$ を単離した。これら錯体のうちで、配位子 (HL) が Htsc または Hptsc の錯体からのみ、無電荷型錯体 $[\text{Cr}(\text{L})_3]$ が得られた。得られた錯体の電子スペクトルは、各錯体ともほぼ同じスペクトルを示し、配位子の置換基が異なっても配位子場への大きな影響は認められない。ついで、荷電型ならびに無電荷錯体について熱分析を実施した。その結果、荷電型錯体は示差熱曲線に吸熱ピークを示し、配位子が金属から脱離するが、無電荷型錯体の場合には、配位子が金属から脱離することなく分解するため発熱ピークのみを示すものと考えられた。このように、両型錯体の構造に対応して明らかな相違が認められた。

1 緒 言

チオセミカルバジド ($\text{NH}_2\text{-CS-NH-NH}_2$, 以下 Htsc と略記する) は、種々の遷移金属と錯体を形成する。なかでも、銅(II)¹⁾²⁾、ニッケル(II)³⁾⁴⁾、コバルト(III)⁵⁾⁶⁾ 錯体については数多くの研究があり、それら錯体の構造も解明されている⁴⁾⁷⁾。しかるに、クロム(III)錯体についての報告はみられないので、著者らはさきにクロム(III)錯体の単離を試み、組成式が $[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$ で示される 2 種類の新たな錯体を得られることを報告した⁸⁾ (tsc は Htsc から H^+ が解離されたものを示す)。これらクロム(III)錯体は、コバルト(III)錯体の場合と同様に、つぎの [I] および [II] に示す荷電型と無電荷型の 2 種類に相当するとした。

本研究では、まず 4-アルキル-, 4-アリル- および 4-フェニルチオセミカルバジド誘導体 (R-NH-CS-NH-NH_2) を用い、Htsc の場合と同様に [I] および [II] 型の錯体の合成を試みた。その結果、フェニル誘導体を用いた場合にのみ、[I], [II] の二つ

の型の錯体を得られた。

ついで、二つの型のクロム(III)錯体の熱分析を行ない、コバルト(III)錯体の場合と比較検討した。その結果、クロム(III)、コバルト(III)錯体ともに、荷電型錯体においては吸熱ピークが明瞭に現われるのに対して、無電荷型錯体においては吸熱ピークは見られず、発熱的に分解することが認められた。

2 実験と結果

2.1 試薬ならびに装置

配位子の Htsc およびその誘導体は、東京化成工業(株)製の試薬を用い、他は関東化学(株)製の特級試薬を用いた。

炭素、水素、窒素の分析は、柳本製 MT-2 型元素分析装置を用いて行ない、その他は化学分析により行なった。

電子スペクトルの測定には、日立自記分光光度計 340 型を用いた。赤外吸収スペクトルの測定には、島津 IR-430 型を用い、KBr 法によった。

熱分析には、理学電機製示差走査熱量テンビン TG-DSC を用いた。

2.2 錯体の合成

$[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$ は、既報⁸⁾に示したように合成し、その他のクロム(III)錯体も同様の方法で合成した。ただし、フェニル誘導体の場合には水に溶けにくいので、エタノールまたはメタノール中でクロム(III)錯体の合成をつぎのように行なった。

大阪工業大学応用化学教室, 535 大阪市旭区大宮

- 1) M. J. Campbell, R. Grzeskowiak, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 396.
- 2) R. Abu-Eittak, A. Osman, G. Arafat, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 555(1978).
- 3) K. A. Jensen, E. Rancke-Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 219, 243(1934).
- 4) R. H. Grønbaek, *Acta Chem. Scand.*, 22, 2171(1968).
- 5) G. Gorin, J. E. Speasard, G. A. Wessler, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3193(1959).
- 6) K. K. W. Sun, R. A. Haines, *Can. J. Chem.*, 48, 2327(1976).
- 7) M. Nardelli, I. Chieric, *La Ricerca Scientifica*, 2, 276(1960).
- 8) Y. Shibutani, C. Matsumoto, K. Shinra, *J. Inorg. Chem.*, 43, 1395(1981).

Table 1 Elemental analysis of chromium(III) and cobalt(III) complexes^{a)}

Complex	Metal (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
[Cr(Htsc) ₃]Cl ₃ ·3 H ₂ O	10.76 (10.70)	7.64 (7.42)	3.96 (4.36)	26.61 (25.95)	19.84 (19.80)	22.21 (21.90)
[Cr(tsc) ₃]	16.13 (16.13)	11.30 (11.18)	3.89 (3.75)	38.68 (39.10)	28.87 (29.84)	0 0
[Cr(Hptsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	7.58 (7.47)	37.02 (36.24)	4.21 (4.49)	18.50 (18.11)		14.53 (15.23)
[Cr(ptsc) ₃]	9.62 (9.44)	47.18 (45.81)	4.50 (4.39)	21.12 (22.89)	17.24 (17.46)	0 0
[Cr(Hmtsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	10.24 (10.20)	15.16 (14.13)	4.97 (4.97)	26.00 (24.73)		21.42 (20.12)
[Cr(Hetsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	9.43 (9.42)	20.42 (19.58)	5.59 (5.66)	23.07 (22.84)		19.90 (19.28)
[Cr(Hatsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	8.77 (8.84)	24.26 (24.51)	5.23 (5.31)	21.20 (21.44)	16.04 (16.36)	18.15 (18.10)
<i>fac</i> -[Co(Htsc) ₃]Cl ₃ ·3 H ₂ O	11.96 (12.35)				19.50 (18.50)	21.58 (21.65)
<i>fac</i> -[Co(tsc) ₃]·H ₂ O	16.76 (16.96)				27.99 (27.69)	0 0
<i>mer</i> -[Co(Htsc) ₃]Cl ₃ ·4 H ₂ O	11.42 (11.54)				17.73 (18.83)	19.20 (20.80)
<i>mer</i> -[Co(tsc) ₃]	16.76 (17.89)				28.06 (29.20)	0 0

a) The calculated values are in parenthesis.

荷電型錯体の合成

トリス(4-フェニルチオセミカルバジド)クロム(III)塩化物・二水和物 [Cr(Hptsc)₃]Cl₃·2 H₂O: 塩化クロム(III)六水和物 5.3 g (0.02 mol) を少量のエタノールに溶かし, これに 4-フェニルチオセミカルバジド 10.0 g (0.06 mol) を加え, 約 80°C で 3 時間加熱かきまぜする。冷却後, 桃色結晶が生成する。この結晶は水, エタノール, エーテルの順に十分洗浄し, 精製する。

無電荷型錯体の合成

トリス(4-フェニルチオセミカルバジド)クロム(III) [Cr(Hptsc)₃]: 上記で得た [Cr(Hptsc)₃]Cl₃·2 H₂O 錯体をメタノール飽和溶液とし, 低温(約 5°C)ではげしくかきまぜしながら希アンモニア水を滴加すると, 桃色の沈殿物が生成する。この沈殿物を水, エタノール-エーテル混合液, エーテルで洗浄する。得られた錯体は DMSO に可溶である。

なお, アルキル, アリル誘導体のクロム(III)錯体では, 無電荷型錯体は得られなかった。

本実験で得られた錯体の元素分析結果を表 1 に示す。ただし, 表中のコバルト(III)錯体は, 文献記載の方法⁹⁾にしたがい合成した。

2.3 電子スペクトル

得られたクロム(III)錯体の電子スペクトルを図 1 に示し, 吸収帯の位置および吸収強度を表 2 にまとめた。

図 1 および表 2 に見られるように, これらクロム(III)錯体は, $18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon \approx 2.4$) と $23.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon \approx 2.3$) に *d-d* 遷移に基づく吸収帯が認められる。また $31 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に認められる吸収帯は, その強度からみて *M* → *L* への電荷移動に基づく吸収帯と推定される。なお, 銅(II)錯体の場合にも, この付近に強い吸収帯が認められ, *M* → *L* への電荷移動吸収帯とされている¹⁾。また, $43 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯は, 配位子に基づく吸収帯である。

さて, $3d^3$ 錯体では, 最初のスピン許容吸収帯のエネルギー

Fig. 1 Electronic absorption spectra

Spectra (—) of [Cr(Hptsc)₃]Cl₃·2 H₂O, (---) of [Cr(Hatsc)₃]Cl₃·2 H₂O in methanol solution and spectra (·····) of [Cr(ptsc)₃] in DMSO solution.

が配位子場分裂 Δ_0 の大きさに相当するとされている⁹⁾。本研究で得られたクロム(III)錯体の場合, 配位子の末端の置換基がアルキル, アリルまたはフェニルと異なっても, Δ_0 の値に大きな差違は認められない。

2.4 赤外吸収スペクトル

得られたクロム(III)錯体のおもな吸収帯を表 3 にまとめ, フェニル誘導体の錯体については図 2 に示した。各吸収帯の帰属は, Mashima¹⁰⁾, Campbell¹¹⁾, Adejumbo¹¹⁾¹²⁾ および Mostafa¹³⁾ ら

9) G. Contreras, R. Schmidt, *J. Inorg. Chem.*, **32**, 1295 (1970).

10) M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 974(1964).

11) J. A. Adejumbo, D. R. Goddard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 910(1977).

12) J. A. Adejumbo, D. R. Goddard, *ibid.*, **39**, 912(1977).

Table 2 Spectral bands for chromium(III) complexes

Complex	cm ⁻¹	log ε	cm ⁻¹	log ε	cm ⁻¹	log ε	cm ⁻¹	log ε	B	β
[Cr(Htsc) ₃]Cl ₃ ·3 H ₂ O	18000	(2.31)	24000	(2.16)	31000	(3.58)	43900	(4.34) ^{a)}	571	0.62
[Cr(Hmtsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	18200	(2.30)	23500	(2.30)	31300	(3.81)	43100	(4.41) ^{a)}	492	0.54
[Cr(Hetsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	18000	(2.43)	23300	(2.30)	31300	(3.83)	43200	(4.72) ^{a)}	493	0.54
[Cr(Hatsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	18200	(2.43)	23300	(2.30)	31300	(3.75)	43900	(4.45) ^{a)}	471	0.51
[Cr(Hptsc) ₃]Cl ₃ ·2 H ₂ O	18200	(2.43)	23800	(2.36)	31500	(4.03)	38500	(4.68) ^{a)}	525	0.57
[Cr(tsc) ₃]	18400		26400					^{b)}	825	0.90
[Cr(ptsc) ₃]	18100	(2.63)	22500	(2.70)	33300	(4.49)	37900	(4.84) ^{c)}	399	0.43

a) In methanol solution.

b) Suspension spectra.

c) In DMSO solution.

Table 3 Important IR spectral bands of chromium(III) complexes (KBr disk)^{a)}

Htsc	[Cr(Htsc) ₃] Cl ₃ ·3 H ₂ O	[Cr(tsc) ₃]	[Cr(Hptsc) ₃] Cl ₃ ·2 H ₂ O	[Cr(ptsc) ₃]	[Cr(Hmtsc) ₃] Cl ₃ ·2 H ₂ O	[Cr(Hetsc) ₃] Cl ₃ ·2 H ₂ O	[Cr(Hatsc) ₃] Cl ₃ ·2 H ₂ O	Assignments
3380 vs	3400 s	3450 vs	3450 s	3420 s	3350 w	3400 s	3420 s	ν(NH)
3269 vs	3250 vs	3386 vs		3350 s				
3180 s	3140 vs	3336 s	3150 sh	3250 m	3110 s	3100 sh	3110 s	
3100 sh	3060 s	3070 vs	2990 s	3090 m	3030 s	2960 vs	3000 vs	
2960 s	2990 sh		2900 sh		2850 sh	2850 sh	2930 sh	
1643 vs	1621 vs	1614 sh	1615 vs	1600 vs	1630 vs	1620 sh	1625 sh	δ(NH ₂) and amide II band
1618 vs	1608 vs	1595 vs	1598 s	1590 s	1612 vs	1610 s	1615 s	
1533 s	1561 m	1528 s	1560 m	1515 vs	1518 mbr	1510 mbr	1515 mbr	Mainly ν(CN) and δ(NH ₂)
1508 sh	1536 m		1515 br	1500 sh				
1482 m	1443 m		1452 w	1437 vs	1446 w			ν(C=S)+ν(CN) +δ(NH ₂)
1310 m	1418 w	1325 mbr	1398 s		1380 m	1413 m	1404 s	
	1391 m	1302 m		1320 vs		1330 m	1321 m	
1280 s	1248 m	1245 s		1250 mbr				Amide III band
1220 s	1223 m		1209 s		1221 s	1210 s	1208 s	δ(NH ₂)
1160 m	1150 w	1123 m	1076 vw	1072 m	1080 w	1080 w	990 w	
1000 vs	1005 vw	954 m	918 vw	988 m	1015 m	1041 w	925 m	
800 s	693 s	660 w	696 s	692 s	738 wbr	722 wbr	688 wbr	Mainly ν(C=S)

a) s=Strong, m=Medium, w=Weak, sh=Shoulder, br=Broad, v=Very.

Fig. 2 Infrared spectra

(a) : C₆H₅-NH-CS-NH-NH₂ (Hptsc), (b) : [Cr(Hptsc)₃]Cl₃·2 H₂O, (c) : [Cr(ptsc)₃]

の報告にしたがった。

表3にみるように、配位子には 1643, 1618 cm⁻¹ に二つの強い吸収帯が認められる。前者は、ヒドラジノ基の NH₂ の変角振動であり、後者は、第一級アミンのアミド II 吸収帯とされている。これらの吸収帯は錯形成により低波数側に移動し、その移動の程度は、無電荷型錯体の方が荷電型錯体のそれより大きい。

配位子にみられる 1533 cm⁻¹ 付近の吸収帯は、ν(CN) と δ(NH₂) の組み合わせによるものであり、前者の寄与が比較的大きいとされている。荷電型錯体の場合には、この吸収帯が配位子のそれより約 30 cm⁻¹ 高波数側に移動しているのが認められる。また、荷電型錯体の形成により、配位子の 1482 cm⁻¹ の吸収帯は約 40 cm⁻¹ 低波数側に移動し、一方、1310 cm⁻¹ の吸収帯は約 80 cm⁻¹ 高波数側に移動している。この変化は、前者の吸収帯では ν(CS) の、後者の吸収帯では ν(CN) の寄与が主因であると考えられる。

配位子には、ヒドラジノ基および C=S 基に基づく強い吸収帯が、おのおの 1000 cm⁻¹ と 800 cm⁻¹ に認められる。荷電型錯

13) M. M. Mostafa, A. El-Hammid, M. Shallady, A. A. El-Asmy, *Transition Met. Chem.*, 6, 303(1981).

体では、 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯はほとんど消失し、 800 cm^{-1} 付近の吸収帯は、 693 cm^{-1} の低波数側に移動して認められる。

以上の事実は、硫黄原子から金属への配位により、C-N 結合の二重結合化が増加し、C=S 結合の二重結合性が減少する¹⁴⁾ためと考えられる。

無電荷型錯体のスペクトルを荷電型錯体のそれと比較して特徴を挙げるとつぎのようである。すなわち、 $\nu(\text{CS})$ の吸収帯がより低波数側の 660 cm^{-1} に認められ、 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯はわずかに低波数側に移動するが、残存している。また、その他の吸収帯は、配位子の各吸収帯とはほぼ同じ位置であり、荷電型錯体にみられるように移動していない。

2.5 錯体の熱分析

錯体の熱重量測定、ならびに示差熱分析は、基準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 大気中で行なった。

各錯体の熱分析で得られた熱重量曲線および示差熱曲線を図 3, 4, 5 に示す。

荷電型錯体の場合：荷電型コバルト(Ⅲ)錯体には、*mer*- および *fac*-異性体が知られている⁹⁾。図 3 にみるように、*mer*-コバルト(Ⅲ)錯体は 60°C 付近から徐々に減量するが、*fac*-コバルト(Ⅲ)錯体は比較的定安であり、 210°C 付近から減量するのが認められる。クロム(Ⅲ)錯体の場合は 80°C から 100°C の間に 10.5% の減量がみられ、これは組成式 $[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶水 3 分子 (11.1%) にほぼ相当している。ついで 210°C 付近から錯体の分解による減量がみられる。

上記の二つの荷電型コバルト(Ⅲ)錯体と荷電型クロム(Ⅲ)錯体は、いずれも分解開始と同時に鋭い吸熱ピークを示す。コバルト(Ⅲ)錯体の *mer*-異性体では 205°C に、*fac*-異性体では 245°C に、また、クロム(Ⅲ)錯体では 225°C に吸熱ピークが認められる。

無電荷型錯体の場合：図 4 にみるように、無電荷型のコバルト

Fig. 3 TG-DTA curves for the ionic type complex

— : $[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, --- : $\text{fac}-[\text{Co}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ... : $\text{mer}-[\text{Co}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

14) K. Swaminathan, H. M. N. H. Irving, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1291(1964).

Fig. 4 TG-DTA curves for the noncharged complex

— : $[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$, --- : $\text{fac}-[\text{Co}(\text{tsc})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, ... : $\text{mer}[\text{Co}(\text{tsc})_3]$

Fig. 5 TG-DTA curves for the chromium(Ⅲ) complex of phenyl derivatives

— : $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ... : $[\text{Cr}(\text{ptsc})_3]$

(Ⅲ)錯体の二異性体および無電荷型クロム(Ⅲ)錯体の示差熱曲線には、さきの荷電型錯体にみられた吸熱ピークは現われない。コバルト(Ⅲ)錯体の *mer*-異性体では 225°C に、*fac*-異性体では 210°C に、またクロム(Ⅲ)錯体では 227°C に鋭い発熱ピークのみが認められる。

なお、図 5 にフェニル誘導体の配位した荷電型および無電荷型クロム(Ⅲ)錯体について得られた結果を示す。この場合も先述の結果と同様に、荷電型錯体では 215°C に吸熱ピークが認められ、無電荷型錯体では 204°C に発熱ピークが認められるが、吸熱ピークは認められない。

一方、図 3, 4 の熱重量曲線から、コバルト(Ⅲ)錯体の *mer*-異性体を除く他の錯体について、荷電型錯体の分解温度は、無電荷型錯体の場合より高い。とくに、図 5 にみるようにフェニル誘導体のクロム(Ⅲ)錯体では、この現象が明瞭に認められる。

2.6 熱分解生成物の赤外吸収スペクトル

先述の熱分解過程を検討するために、配位子およびクロム(Ⅲ)錯体の各温度における分解生成物の赤外吸収スペクトルを測定し、図 6, 7, 8 に示した。

Htsc の場合 (図 6) : Htsc では 180°C 付近から重量減少が認められるが、分解温度 190°C での生成物のスペクトルには、2030

Fig. 6 Infrared spectra for Htsc and its thermal decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

Fig. 7 Infrared spectra for $[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and its thermal decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

Fig. 8 Infrared spectra for $[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$ and its thermal decomposed products

Numerals on curves represent the heating temperature (°C).

cm^{-1} に新たな強い吸収帯が現われる。また、アミノ基および (C-N) に基づく各吸収帯は、いくらか幅広くなるのが認められるのに対して、C=S 基に基づく 800 cm^{-1} の吸収帯は消失している。さらに分解温度の上昇とともに、各吸収帯は全般に弱くなり消失してゆく。

$[\text{Cr}(\text{Htsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の場合 (図 7) : 錯体の分解開始直後の 220°C における分解生成物のスペクトルでは、Htsc の場合と同様、 2030 cm^{-1} に強い吸収帯が現われる。しかし、Htsc の場合と異なって $\nu(\text{CS})$ の吸収帯が 700 cm^{-1} 付近にわずかに認められる。また、アミノ基および (C-N) に基づく吸収帯は 220°C ではほとんど変わらずに認められ、 290°C においてもこれらの吸収帯は消失していない。なお、 $[\text{Cr}(\text{Hptsc})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および荷電型コバルト(Ⅲ)錯体のいずれの場合も同様の結果が得られている。

$[\text{Cr}(\text{tsc})_3]$ の場合 (図 8) : 錯体の分解開始後の 230°C における分解生成物のスペクトルは、Htsc および荷電型クロム(Ⅲ)錯体の場合と同様に、 2030 cm^{-1} 付近に強い吸収帯が認められる。しかしながら、アミノ基および (C-N) に基づく吸収帯は、全般に幅広く吸収強度もかなり弱くなり、また C=S 基に基づく吸収帯はほとんど消失している。

なお、配位子および荷電型錯体、無電荷型錯体のいずれの場合にも現出した 2030 cm^{-1} の強い吸収帯は、その位置からみて SCN 基に基づく吸収帯¹⁵⁾と推察される。これは、Htsc を酸あるいはアルカリ性の溶液中で分解するとき、HNCS、 NH_2NCS などが生成する¹⁶⁾ことから支持される。さらに、錯体の分解によって発

15) P. P. Singh, L. P. Pathak, S. A. Khan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 475(1976).

16) R. Sahasrabudhev, H. Hrall, *J. Indian Chem. Soc.*, **18**, 225(1941).

生ずるガスは、ガスクロマトグラフィーにより、おもに NH_3 , CS_2 , CO_2 であることを確かめた。これによっても HNCS , $\text{NH}_2 \cdot \text{NCS}$ が生成しているとみなされる。

3 考 察

Htsc のクロム(III)およびコバルト(III)の荷電型錯体は、アンモニア性で配位子からプロトンを解離し、その結果無電荷型錯体を生成する。また、フェニル誘導体のクロム(III)錯体の場合も、同様にして無電荷型錯体が得られる。しかるに、その他のメチル、エチルおよびアリル置換体のクロム(III)錯体の場合は、無電荷型錯体が得られない。このことは、置換基の誘起効果(電子供与性)によって配位子からプロトンを解離する反応が抑制されるためと考えられる。

なお、このような置換基の効果も、置換基が配位子の末端に位置するためか、配位子場には大きな影響がない。

錯体の赤外吸収スペクトルの結果は、先述の荷電型および無電荷型錯体の構造を支持している。とくに、両者で $\nu(\text{CS})$ の吸収帯の位置が明らかに異なっている。また、荷電型錯体における $\nu(\text{CN})$ および $\nu(\text{CS})$ 吸収帯の位置から、 $\text{C}=\text{S}$ 結合の二重結合性は、キレート環中で非局在化していると考えられる。このために、 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯は荷電型錯体ではほとんど消失し、無電荷型錯体ではその強度の減少があっても残存していると推察される。これから、荷電型錯体は無電荷型錯体より安定であると考えられるが、熱分析においても荷電型錯体の方が無電荷型錯体より一般に分解温度も高く、熱安定性が大きい。

さらに、両型錯体の熱分解挙動はまったく異なり、荷電型錯体には吸熱ピークが認められるが、無電荷型錯体には認められない。

また、熱分解生成物の赤外吸収スペクトルを比較すると、図6, 7にみるように、荷電型錯体のそれは配位子のそれとよく類似している。つぎに、無電荷型錯体の場合、図6, 8にみるように、

そのような類似は認められない。このことから、荷電型錯体ではまず配位子が金属から吸熱的に脱離し、その後酸化分解反応が起こるものと考えられる。一方、無電荷型錯体では配位子の脱離反応を経ずに分解が起こると推察される。

このように、荷電型錯体ならびに無電荷型錯体の熱分析において、両型錯体の構造に対応して明らかな相違が認められる。これは、尿素およびチオ尿素のクロム(III)錯体などの熱分解が、外圏陰イオンにより影響されるとした報告¹⁷⁾¹⁸⁾との関連において興味あることと考えられる。

4 総 括

チオセミカルバジドおよびその誘導体を用い、クロム(III)錯体の単離を試み、荷電型錯体 $[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3$ と無電荷型錯体 $[\text{Cr}(\text{L})_3]$ の両型錯体を単離した。ただし、Htsc または Hptsc を用いた場合にのみ両型錯体を得られ、他の誘導体を用いた場合は無電荷型錯体のみが得られなかった。

得られた錯体の電子スペクトルは、各錯体ともほぼ同じスペクトルを示し、配位子の置換基が吸収帯におよぼす影響は小さい。

ついで、荷電型ならびに無電荷型クロム(III)およびコバルト(III)錯体についての熱分析を実施した。その結果、荷電型錯体は示差熱曲線に吸熱ピークを示し配位子が金属から脱離するが、無電荷型錯体の場合は、配位子の金属からの脱離を経ずに分解するため、発熱ピークのみを示す。この現象は、とくにフェニル誘導体のクロム(III)錯体に顕著に認められる。

(1982年11月、日本化学会中国四国九州合大会発表)

17) H. Janicki, G. Blolny, B. Bator-Sawicka, J. Dobrowolski, *J. Thermal Anal.*, 9, 401(1976).

18) W. W. Wendlandt, C. Y. Chou, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 71(1960).

Preparation and Thermal Analysis of Chromium(III) Complexes of Thiosemicarbazide and Its Derivatives

Yasuhiko SHIBUTANI*, Chuya MATSUMOTO and Koichiro SHINRA

Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology;
Omiya, Asahi-ku, Osaka-shi 535 Japan

Ionic type chromium(III) complexes $[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2$ or 3) of thiosemicarbazide (Htsc) and 4-substituted thiosemicarbazides (4-methyl-(Hmtsc), 4-ethyl-(Hetsc), 4-allyl-(Hatsc), and 4-phenyl-(Hptsc)) were isolated, and also noncharged complexes $[\text{Cr}(\text{L})_3]$ were isolated only when the ligand is Htsc or Hptsc. The electronic spectra of these complexes were similar; no change in the ligand field strength due to the difference of the substituted groups was observed. Thermal analysis of both type complexes showed that the decomposition temperature of the ionic type complexes was higher than that of the corresponding noncharged complexes, suggesting that the former was more stable than the latter. An intensively endothermic phenomenon was observed at the first mass decrease of the ionic type complexes by the thermal decomposition, but was not observed for the noncharged complexes. The analytical studies on the infrared spectra of both thermal decomposition products revealed that the ligand was split off from metal with the endothermic effect in the case of the ionic type complexes, but the ligand for the noncharged complexes, was thermally decomposed without being split off from metal.