

図・本 籍

ピコリン酸アミド N-誘導体を
配位した遷移金属錯体

野々山 松 雄

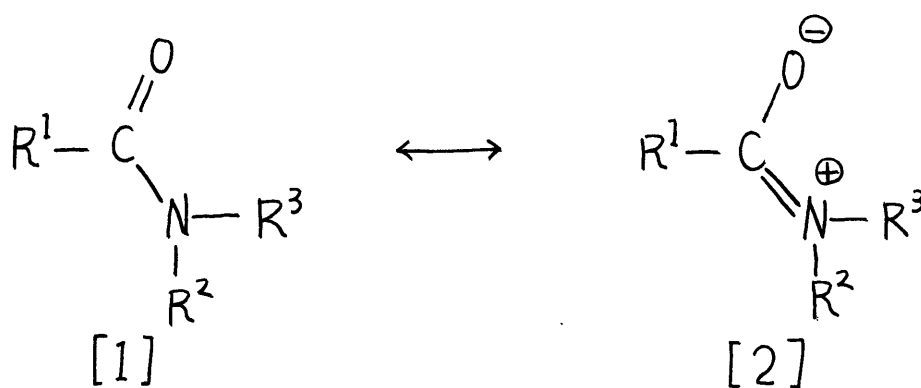
昭和 48 年 9 月

目次

		ページ
第1章	緒言	1
	文献	6
第2章	実験	8
	2.1 試薬	8
	2.2 分析	8
	2.3 配位子の合成	9
	2.4 錯体の合成	10
	2.5 測定	21
	文献	23
第3章	結果と考察	24
	3.1 錯体の合成と性質	24
	3.2 磁気モーメント	26
	3.3 赤外スペクトル	28
	3.4 核磁気共鳴スペクトル	54
	3.5 電子スペクトル	69
	3.6 酸アミド錯体とジッフ	113
	塩基錯体との比較	
	文献	116
第4章	結論	120
	文献	131

第1章 緒言

酸アミドは一般式 $R^1-\text{CONR}^2\text{R}^3$ (R^1, R^2, R^3 は水素, アルキルまたはアリル基) で示され, $-\text{CON}<$ (酸アミド基) を官能基として持つ有機化合物である。今までの有機化学的研究から, 酸アミド基は平面構造を持ち, 酸素と窒素とは共に sp^2 の電子状態にあって次のように共鳴し, その共鳴エネルギーが十数 kcal/mol であることが知られている^{1,2,3}。



すなわち, 酸アミド基の酸素は形式上2組の孤立電子対を持ち δ^- であるが, 他方, 窒素は孤立電子対を持たず, $\text{C}=\text{O}$ の π -軌道と共役した π^* -軌道に2個の電子を持ち δ^+ となっている^{1,2,3}。

錯体化学的な見地から酸アミド基を見れば, その酸素と窒素とが配位原子となり得ると考えられ, 中心金属にそのどちらで配位するかは興味ある問題である。酸アミドの錯体において, 酸アミド基が窒素で配位するという報告と, 酸素で配位するという報告の両方がある。たとえば, ピリジン-2-アセトアミド ($2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$) のコバルト(II), ニッケル(II), 銅(II) 錯体では, 赤外スペクトルの考察から, この配位子がピリジン環の窒素と酸アミド基

の窒素で配位していると報告されたが⁴, 後のX線結晶解析の結果は, 酸アミド基が酸素で配位していることを示している⁵。その他, アクリルアミド($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$)^{6,7}, チオジグリコール酸モノアミド($\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CONH}_2$)⁸ あるいは2-アセチルアミノチアゾール($2-\text{CH}_3\text{CONHC}_3\text{H}_7\text{NS}$)⁹ の二価金属錯体についても, 酸アミド基が窒素で配位していると報告されているが, 多くの酸アミドの錯体で, 酸アミド基が酸素で配位しているという報告がある。

錯体中の酸アミド基の配位様式を赤外スペクトルのみから考察すると, 上記のように, しばしば矛盾した結果となるが, これは上式の共鳴構造ならびに固体状態の配位子に存在する強い水素結合¹⁰の赤外スペクトルへの寄与を無視しているためで, これらの事実を考慮すれば, 赤外スペクトルから正しい構造の推定が可能であると思われる。しかし, 酸アミド錯体の赤外スペクトルは複雑であって, その研究はまだ不十分である。特にN-置換酸アミド, $\text{R}^1-\text{CONHR}^2$ (第二級酸アミド) を配位した錯体の赤外スペクトルはほとんど研究されていない。本研究では, ピコリン酸アミドのニッケル(II)および銅(II)錯体の構造が既にX線で決定されていること^{11,12,13}を考慮して, そのN-メチル誘導体の錯体について研究を行なった¹⁴。すなわち, もしこの酸アミド基が酸素で配位するならば, N-メチル基の効果はあまり現われないが, もし窒素で配位するならば, その置換基の効果は大きいものと予想されるからである。

一般に配位原子に置換基を導入することが, 配位子の配位能力, 配位様式および生成した錯体の性質にどのような影響を及ぼすかということは興味を引く問題である^{15,16,17}。

このような観点から、上記の酸アミド基の窒素にメチル基が存在する場合のほかに、さらに種々の配位能力を持つ置換基を導入して、三座配位子となり得るピコリン酸アミド誘導体を合成し、その錯体を研究した^{18~22}。

次に、酸アミドには [2] 式の寄与があることから、酸アミド基の窒素上の水素原子は酸としての性質を示すものと予想される。事実酸アミドは、その酸解離定数 pK_a が約 16 の非常に弱い酸である²³ にもかかわらず、アルカリ性水溶液では銅 (II)、ニッケル (II) 等の遷移金属イオンと配位するとき、酸アミド基の窒素に結合している水素が解離することが pH 滴定から推定されている²⁴。さらにまた水素を解離した酸アミド基が金属イオンに窒素で配位することが、単離された錯体の X 線結晶解析から知られている¹²。このように酸アミド基が水素を解離することは、いくつかのアミノ酸アミドやペプチドについては知られているが²⁵、アセトアミドやベンズアミド等の場合は水素の解離は起こらず、アルカリ性になると金属水酸化物が沈殿するのみである。どのような場合に酸アミドが水素を解離するのかを決定する因子はまだほとんど未知である。その原因は、酸アミドが水素を解離して配位した錯体の例が少ないことと、その錯体を結晶として単離することが必ずしも容易でないことなどである。

酸アミド基の水素の解離が起きるのに必要な条件を見出すために、新化合物であるピコリン酸アミドの *N*-誘導体 (表 1, $R-(CH_2)_n-NHCOC_5H_4N$) を配位子とするコバルト (II)、コバルト (III)、銅 (II)、ニッケル (II)、パラジウム (II) および白金 (II) 錯体の単離を試みた。また *N*-置換基

が配位子および錯体の性質に及ぼす影響ならびに、酸アミド基の配位原子団としての特徴的な挙動をもくわしく検討した。さらに水素を解離した酸アミド以外の陰イオンの種類が、酸アミドを配位した錯体の性質に及ぼす影響を調べるために、性質を異にする種々の陰イオン、すなわち、ハロゲン化物イオン (Cl , Br , I), 擬ハロゲン化物イオン (NCS , NCO), 硝酸イオンおよび過塩素酸イオンを含む場合を研究した。シアン酸およびチオシアン酸イオンの配位様式は、立体障害、中心金属イオンの電子状態等によって変化することが知られているから²⁶, 逆にそれらの配位様式を調べることによって錯体の性質を知り得るものと期待される。ピコリン酸アミド(以下 picH と略記)の錯体はすでに報告されているが、チオシアン酸イオンを含む錯体は合成されていないので、比較のためにここで合成した。

また、ここで合成した酸アミドの錯体と、その酸アミドと類似の構造を持つ *Schiff* 塩基の錯体の性質の比較を行なった。

以下配位子は表 1 に示す略号を用いる。一般的に配位子を示す時は LH を用い、水素を解離した配位子は L と書く。水素を解離した酸アミド以外の陰イオンは X で代表し、錯体は通常その組成式で示すことにする。

表 1. 配位子の略号・沸点・元素分析値.

No.	配位子*1	略号	沸点(°C/mmHg)	分析した形	分析した形の融点	炭素%*2	水素%	窒素%
L ₁	CH ₃ NHCO-C ₅ H ₄ N*3	mepiaH	142-143/20	*4				
L ₂	(CH ₃) ₂ NCO-C ₅ H ₄ N*3	dimepia	154-156/21	*4				
L ₃	C ₅ H ₄ N-CH ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	pmpH	206-208/8.5	C ₁₈ N ₆ H ₁₄ O ₈ *5	192-193 °C	48.08(48.88)	3.14(3.19)	18.80(19.00)
L ₄	C ₅ H ₄ N-(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	pepH	223-226/11.5	C ₁₉ N ₆ H ₁₆ O ₈ *5	186.5-187.5	49.17(50.01)	3.70(3.53)	18.30(18.41)
L ₅	NH ₂ (CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	enpH	*6					
L ₆	CH ₃ NH(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	mepH	183-185/20	mepH·2HBr	186-189	31.52(31.70)	4.78(4.43)	12.87(12.32)
L ₇	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	dmepH	152-153/7	dmepH·2HBr·H ₂ O	132-134	32.38(32.19)	5.33(5.13)	11.39(11.26)
L ₈	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	deepH	165-166/6	deepH·2HBr	160-165	37.15(37.67)	5.83(5.53)	11.34(10.97)
L ₉	NH ₂ (CH ₂) ₃ NHCO-C ₅ H ₄ N	tnpH	*6					
L ₁₀	CH ₃ NH(CH ₂) ₃ NHCO-C ₅ H ₄ N	mppH	192-195/22	mppH·2HBr	177-179	34.06(33.83)	4.95(4.83)	11.91(11.83)
L ₁₁	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₃ NHCO-C ₅ H ₄ N	dmppH	179-180/13	dmppH·2HBr	172-174	35.93(35.80)	5.40(5.19)	11.53(11.38)
L ₁₂	C ₆ H ₅ NH(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	aepH	92.0-92.5(融点)	aepH		69.59(69.69)	6.24(6.27)	17.33(17.41)
L ₁₃	C ₄ H ₃ S-CH ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N*7	thpH	102-102.5(融点)	thpH		60.07(60.53)	4.77(4.62)	13.40(12.83)
L ₁₄	C ₂ H ₅ S(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	etepH	178-179/6	etepH·HBr·1/2H ₂ O	120-122	39.38(40.01)	5.17(5.04)	9.32(9.33)
L ₁₅	C ₂ H ₅ S(CH ₂) ₃ NHCO-C ₅ H ₄ N	etppH	175-177/5	etppH·HBr	145-146	43.15(43.28)	5.82(5.28)	9.33(9.18)
L ₁₆	CH ₃ O(CH ₂) ₂ NHCO-C ₅ H ₄ N	moepH	182-185/23.5	moepH·HBr	121-123	40.88(41.40)	5.03(4.60)	10.63(10.73)

*1: -C₅H₄N は 2-pyridyl 基を示す.

*2: () 内は計算値.

*3: 既知化合物.

*4: 既知化合物のため元素分析はしなかった. ただし NMR と赤外スペクトルで確認した.

*5: ヒロリン酸塩.

*6: 単離できなかった.

*7: C₄H₃S- は 2-thienyl 基を示す.

文献

- 1) C. D. Schmulbach, R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4484(1960).
- 2) P. N. Skancke, Ina Aanesland, Acta Chem. Scand., 26, 2614(1972).
- 3) J. D. Roberts, M. C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York (1964) p. 674.
- 4) K. H. Shaw, G. J. Sutton, Aust. J. Chem., 22, 1835(1969).
- 5) M. Sekizaki, F. Marumo, K. Yamasaki, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1731(1971).
- 6) M. F. Farona, J. G. Grasselli, H. Grossman, W. M. Ritchey, Inorg. Chim. Acta, 3, 495(1969).
- 7) M. F. Farona, W. T. Ayers, B. G. Ramsey, J. G. Grasselli, Inorg. Chim. Acta, 3, 503(1969).
- 8) A. Salladié-Cavallo, M. Mascarell, J. Chim. Phys., 67, 1345(1970).
- 9) M. N. Hughes, K. J. Rutt, J. C. S. Dalton, 1972, 1311.
- 10) G. Rø, H. Sørum, Acta Cryst., B28, 991(1972).
- 11) A. Masuko, T. Nomura, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 511(1967).
- 12) Y. Nawata, H. Iwasaki, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 515(1967).
- 13) D. H. Brown, D. R. MacSween, M. Mercer, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc.(A), 1971, 1574.
- 14) M. Nonoyama, K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, 3, 585(1969).
- 15) L. Sacconi, P. Namelli, N. Nardi, U. Campigli, Inorg. Chem., 4, 943(1965).
- 16) P. C. Chieh, G. J. Palenik, Inorg. Chem., 11, 816(1972).
- 17) S. F. Pavkavic, D. W. Meek, Inorg. Chem., 4, 20(1965).
- 18) M. Nonoyama, K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, 5, 124(1971).
- 19) 野々山松雄, 山崎一雄, 日化 92, 719(1971).
- 20) M. Nonoyama, K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, 7, no. 3 (1973) in press.

- 21) M. Nonoyama, K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, in press.
- 22) 野々山松雄, 山崎一雄, 日化, 1973, No. 10 印刷中.
- 23) R. B. Homer, C. D. Johnson, "The Chemistry of Amides", ed. by J. Zabicky, Interscience, London(1970) p. 187.
- 24) H. L. Conley, Jr., R. B. Martin, J. Phys. Chem., 69, 2914(1965).
- 25) P. J. Morris, R. B. Martin, Inorg. Chem., 10, 964(1971).
- 26) R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, Coord. Chem. Rev., 6, 407(1971).

第2章 実験

2.1 試薬

ピコリン酸アミド (picH) は東京化成の製品をそのまま用いた。他の配位子は以下述べる方法で合成した。合成原料のピコリン酸メチルエステルおよびアミン類は東京化成または Aldrich の製品である。ただし、*N*-アミノメチルチオフェン¹，2-(エチルチオ)エチルアミン²，3-(エチルチオ)プロピルアミン²，およびアニリノエチルアミン³は既知の方法に従って合成した。金属塩は半井および和光の試薬特級品をそのまま使用した。ただし金属過塩素酸塩は純粋な製品が入手困難であるため，硝酸塩を炭酸塩に変え，これを60%の過塩素酸に溶かして合成した。またチオシアン酸塩はエタノール中で硝酸塩とチオシアン酸カリウムとの複分解より得た。他の試薬はいずれも純粋なものを使用し，核磁気共鳴および吸収スペクトルの測定用の溶媒は，特にその目的に市販されているものを使用した。

2.2 分析

コバルト，ニッケル，銅の錯体は濃硫酸と過塩素酸で熱分解し，硫酸塩とした後，常法で EDTA を用いてキレート滴定した。パラジウムは錯体を同様に分解し，さらに濃塩酸で処理して塩化物としてから，ジメチルグリオキシムで沈殿させて重量分析した。ハロゲンは常法に従ってハロゲン化銀として重量分析した。窒素は柳本の微量元素分析装

置, MN-2型を用いて定量した。炭素と水素は大阪市大理学部, 京都大学薬学部, 静岡薬科大学および和光純薬に依頼して分析した。結晶水は試料を 110°C で減圧乾燥した時の減量から求めた。

2.3 配位子の合成 (表1参照)

2.3.1 mepiaH および dimepia

既知化合物である mepiaH と dimepia は文献⁴に従って, ピコリン酸メチルエステルと過剰の無水のメチルアミンあるいはジメチルアミンとを耐圧容器中で 100°C で数時間加熱した後, 過剰のアミンを除き減圧蒸留して得た。収量約80%。これらの構造は赤外および核磁気共鳴スペクトルで確認した^{5,6}。

2.3.2 enpH および tn pH

enpH と tn pH とはピコリン酸メチルエステルとエチレンジアミンあるいはトリメチレンジアミンとを直接反応させても得られなかった。例えば, エチレンジアミンをピコリン酸メチルエステルと直接反応させると, スーピリジルイミダゾリン⁷あるいは N,N' -ジピコリノイルエチレンジアミン⁸を生成することが報告されている。従って, これらのジアミンの2つのアミノ基の一方を保護して反応させなければならない。ここではジアミンの1つのアミノ基を塩酸塩として保護できることを見出した。反応液から enpH および tn pH を単離する適当な方法を見出せなかったため, 反応液をそのまま錯体の合成に用いた。これらの

配位子の合成法は次の錯体の合成の項で述べる。

2.3.3 enpH と tnpH を除く他の配位子

ピコリン酸メチルエステルと該当するアミン ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$) とを 1:1 のモル比で混合し、数時間還流する。反応液は減圧蒸留して目的の配位子を単離する。ただし、thpH と aepH はエタノールから再結晶して精製する。硫黄を含む配位子と aepH は水に不溶であるが、他の配位子は可溶である。またすべての配位子はクロロホルム、エタノール等に可溶である。

液体の配位子は、臭化水素酸またはピコリン酸とエタノール中で反応させて、臭化水素酸塩またはピコリン酸塩として単離した上で分析した(表1)。また赤外および核磁気共鳴スペクトルで構造を確認した^{5,6}。

2.4 錯体の合成

合成法は代表例を示す。他の錯体は等モルの配位子および金属塩を用いることにより同様に合成される(表2~6の合成法の項参照)。

2.4.1 白金錯体 $\text{Pt}(\text{dmpp})\text{Cl}$ の合成(合成法A)

テトラクロロ白金酸カリウム 1.0 g を 30 ml の水に溶かし、濃塩酸5滴を加えた後、dmppH 0.5 g を 10 ml の水に溶かして加える。混合液を加熱・かきまぜながら、10%木酸化カリウム水溶液で pH が 8 以上にならないようにゆっくりと中和する。pH が 7 以下に低下しなくなったら放冷す

る。析出した結晶はクロロホルムに溶かし、不溶解物を除いた後、ほぼそのクロロホルム溶液と同量のエタノールと水を加えて放冷する。得られた結晶は水洗し、風乾する。収量 0.18 g。対応するブロモ錯体はテトラクロロ白金酸カリウム 1.0 g と臭化カリウム 1.7 g の混合水溶液を使用して、同様に合成される。

2.4.2 パラジウム錯体 $\text{Pd}(\text{mepiaH})(\text{Cl})_2$ の合成(合成法B)

塩化パラジウム 0.5 g と塩化リチウム 0.3 g とを 40 ml の熱エタノールに溶かし、 mepiaH 0.77 g を 30 ml のエタノールに溶かした溶液と、十分にかきまぜながら混合する。数時間放置後、濾過してエタノールで洗い風乾する。収量 0.75 g。

2.4.3 $\text{Pd}(\text{mepia})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成(合成法C)

塩化パラジウム 1.0 g を 200 ml の熱水に溶かし、不溶物を濾別した後、 mepiaH 1.5 g を加える。溶液を 70 ml に濃縮した後 5 g の水酸化ナトリウムを 50 ml の水に溶かして加え、約 5 分間水浴上で加熱後濾過する。得られた結晶は水洗後風乾し、クロロホルムから再結晶する。収量 1.0 g。

2.4.4 $\text{Pd}(\text{pep})\text{Cl}$ の合成(合成法D)

塩化パラジウム 1.0 g と塩化リチウム 0.5 g とを 100 ml の熱水に溶かし、 pepH 1.0 g を 150 ml のエタノールに溶かしたものを加えしばらく加熱する。熱いうちに濾過し、液量が半分になるまで濃縮して放冷する。析出した結晶はエタノールから再結晶する。収量 0.8 g。混合溶液を水酸化ナトリウム 0.3 g で中和すると、収量が少し良くなる。対

応するブロモ錯体は塩化リチウムの代りに、 $1.1g$ の臭化リチウムを、チオシアナト錯体は $1.2g$ のチオシアン酸カリウムを用いて同様に合成する。ヨード錯体はクロロ錯体をアセトン-クロロホルム混合溶媒中で、ヨウ化ナトリウムと反応させると得られる。

2.4.5 ニッケル錯体 $Ni(mepiaH)_2(Cl_2 \cdot 4H_2O)$ の合成 (合成法 E)

塩化ニッケル $1.0g$ の水溶液 $20ml$ に $mepiaH$ $1.2g$ の水溶液 $20ml$ を加え濃縮する。得られた結晶は水から再結晶し、水洗後風乾する。収量 $1.3g$ 。水に不溶の配位子の場合はエタノールを溶媒とする。ただしチオシアナト錯体は再結晶が困難である。また過塩素酸ニッケル $1.0g$ と $mepiaH$ $2.5g$ を用いると、同様にして、 $Ni(mepiaH)_3(ClO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ が合成される。

2.4.6 $Ni(pmp)(NCS) \cdot \frac{3}{2}H_2O$ の合成 (合成法 F)

チオシアン酸ニッケル $1.5g$ を $50ml$ の 50% エタノールに溶かし、 $pmpH$ $1.0g$ のエタノール溶液 $5ml$ と混合し、水浴上で液量が半分になるまで濃縮し、戸過して放冷する。析出した結晶は水-エタノール混合溶媒から再結晶する。水洗後風乾する。収量 $0.6g$ 。シアナト錯体は $1.2g$ の塩化ニッケルと $0.8g$ のシアン酸カリウムの混合水溶液を用いて、またクロロ錯体は $1g$ の塩化ニッケルのエタノール溶液を用いて同様に合成される。

2.4.7 $\text{Ni}(\text{pmp})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の合成 (合成法 G)

pmpH 1.0 g を 5 ml のエタノールに溶かし, 塩化ニッケル 0.6 g の水溶液 15 ml と混合し, さらに亜硝酸ナトリウム 1.0 g を 5 ml の水に溶かして加える。しばらくして析出した結晶は, 濾過, 水洗後風乾する。収量 1.0 g。

2.4.8 $\text{Ni}(\text{enp})(\text{NCS})$ の合成 (合成法 H)

エチレンジアミン 1.2 g とエチレンジアミン二塩酸塩 2.7 g とをエタノール 20 ml に懸濁させた液に, その塩酸塩が完全に溶けるまで, 十分かきまぜながら水を一滴ずつ加える。ピコリン酸メチルエステル 4.1 g をこの混合溶液に加えて, 2 時間還流する。得られた淡黄色の反応液に, 硝酸ニッケル 8.9 g を 40 ml のエタノールに溶かして加え, さらに固体のチオシアン酸カリウム 3.2 g を加える。室温で溶液を十分かきまぜながら 4.0 g の水酸化カリウムを 20 ml の水に溶かして加えると, 黄褐色の溶液が得られる。この溶液に 120 ml のクロロホルムを加えて抽出し, クロロホルム相を一度濾過してから濃縮すると結晶が析出する。エタノールで洗い風乾する。収量 2.4 g。

2.4.9 $\text{Ni}(\text{tnp})(\text{NCS}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の合成 (合成法 I)

エチレンジアミンの代りに等量のトリメチレンジアミンを用いて合成法 H と同様に配位子を合成する。配位子の溶液に合成法 H で用いたと等量の硝酸ニッケルと水酸化カリウムを加え, 沈殿した水酸化ニッケルを濾別する。濾液を約 60°C に加熱して, チオシアン酸カリウムの水溶液 30 ml を加えると, 直ちに赤色の結晶が析出する。水洗後風乾す

る。収量 2.5g。25°C 以下の浮液にチオシアン酸カリウムを加えると青紫色の沈殿が最初に生成するが、やがて赤色になる。このものは 60°C で合成したものと全く同一である。

2.4.10 銅錯体の合成

ニッケル錯体と類似の合成法で合成されるものは省略した。

2.4.11 $\text{Cu}(\text{mepiaH})\text{Cl}_2$ の合成 (合成法 J)

塩化銅 1.0g を 50 ml のエタノールに溶かした溶液に、0.5g の mepiaH を 20 ml のエタノールに溶かし、室温で攪拌しながら加える。沈殿した粉末はエタノールで洗い減圧乾燥する。収量 1.2g。

2.4.12 $\text{Cu}(\text{mepia})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成 (合成法 K)

mepiaH 1.5g と硫酸銅 2.5g とを 30 ml の温水 (40~60°C) に溶かし、水酸化ナトリウム 1.0g を 10 ml の水に溶かして加える。しばらく水浴上で約 60°C に保つと紫色の結晶が析出する。水洗後風乾する。収量 1.5g。この反応を 20°C 以下で行うと青色の無定形粉末が沈殿するが組成が一定しない。

2.4.13 $\text{Cu}(\text{enp})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成 (合成法 L)

合成法 H と同様にして合成した配位子の溶液に過剰の塩化銅の水溶液を加え、水酸化カリウム水溶液 (10%) で中和し、浮過する。浮液を濃縮すると目的の錯体が析出する。

水洗後風乾する。収量 2.0 g。 $\text{Cu}(\text{tnp})\text{Cl}$ は合成法 I と同様に合成した配位子の溶液を用いて合成される。

2.4.14 $\text{Cu}(\text{pep})_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (合成法 M)

過塩素酸銅 0.7g の 15ml の水溶液に、1g の pepH を 5ml のエタノールに溶かして加え、さらに 0.1g の水酸化ナトリウムを少量の水に溶かして加える。しばらく放置して得られた結晶を水洗後風乾する。収量 0.9 g。

2.4.15 コバルト(II)錯体

コバルト(II)錯体はニッケルあるいは銅錯体の合成法に類似の方法で合成される。

2.4.16 コバルト(III)錯体 $\text{Co}(\text{pep})_2(\text{ClO}_4)_{\frac{3}{2}}\text{H}_2\text{O}$ の合成 (合成法 N)

過塩素酸コバルト 0.8g を 30ml の水に溶かし、 pepH 1.0g を 10ml のエタノールに溶かした溶液と混合し、さらに水酸化ナトリウム 0.2g を少量の水に溶かして加え、6時間空気酸化する。ろ過して放冷すると結晶が析出する。水洗後風乾する。収量 0.6g。 $\text{Co}(\text{mep})_2 \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Co}(\text{dmep})_2 \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ の場合は溶液に数滴の濃過塩素酸を加える必要がある。

2.4.17 重水素化した錯体

重水素化した配位子を用い、重水またはエタノール- d_1 を溶媒として上記の方法で合成した。

表2. piaH, mepiaH および dimepia の錯体の色, 磁気モーメント および分析値.

No.	錯体	合成法	色	μ_{eff} B.M.	金属(計算値)%	窒素(計算値)%	水(計算値)%
1	Pd(mepiaH)Cl_2	B	黄褐	dia.	33.53(33.94)	8.71(8.94)	22.62(22.62):Cl*
2	$\text{Pd(mepia)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C	黄	dia.	25.98(25.78)	13.63(13.58)	9.11(8.72)
3	$\text{Ni(piaH)}_2(\text{NCS})_2$	E	青	3.18	13.95(14.01)	20.01(20.05)	
4	$\text{Ni(mepiaH)}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	E	青	3.26	12.33(12.39)	11.54(11.82)	15.04(15.20)
5	$\text{Ni(mepiaH)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	E	青	3.17	10.44(10.37)	9.99(9.94)	6.38(6.37)
6	$\text{Ni(mepiaH)}_2(\text{NCS})_2$	E	青	3.16	13.00(13.13)	18.77(18.79)	
7	$\text{Ni(mepiaH)}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	E	青	3.14	8.80(8.70)	12.36(12.45)	1.27(1.33)
8	$\text{Ni(dimepia)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	E	青	3.22	9.92(9.88)	9.35(9.43)	6.05(6.06)
9	$\text{Ni(dimepia)}_2(\text{NCS})_2$	E	紫	3.16	12.21(12.35)	17.77(17.68)	
10	Cu(mepiaH)Cl_2	J	緑	1.90	23.48(23.48)	10.13(10.35)	
11	Cu(mepiaH)Br_2	J	褐	1.88	17.63(17.67)	8.09(7.79)	
12	$\text{Cu(mepia)}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	K	紫	1.65	24.98(25.24)	11.26(11.23)	14.13(14.31)
13	$\text{Cu(mepiaH)}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	E	青	1.92	13.14(13.27)	11.48(11.70)	15.14(15.05)
14	$\text{Cu(mepiaH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	E	青	1.91	11.75(11.88)	10.18(10.30)	
15	Cu(dimepia)Cl_2	J	緑	1.92	22.31(22.32)	9.61(9.84)	
16	Cu(dimepia)Br_2	J	黒	1.92	17.06(17.01)	7.27(7.50)	
17	$\text{Cu(dimepia)}_2(\text{ClO}_4)_2$	E	青	1.92	11.00(11.29)	9.55(9.96)	
18	$\text{Co(piaH)}_2(\text{NCS})_2$	E	赤紫	4.89	14.00(14.05)	20.24(20.04)	
19	$\text{Co(mepiaH)}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	E	橙	4.65	12.39(12.43)	11.79(11.81)	15.55(15.20)
20	$\text{Co(mepiaH)}_2(\text{NCS})_2$	E	赤紫	4.81	12.92(13.17)	18.58(18.78)	
21	$\text{Co(mepiaH)}_2(\text{NCO})_2$	E	赤紫	4.76	14.17(14.19)	19.93(20.24)	
22	$\text{Co(mepiaH)}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	E	桃	4.88	8.73(8.73)	12.63(12.44)	1.30(1.33)
23	$\text{Co(dimepia)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	E	橙	4.73	9.98(9.91)	9.48(9.43)	6.31(6.06)
24	$\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$	E	青	4.61	14.56(14.72)	17.32(17.49)	

* 塩素の分析値.

表3. 白金およびパラジウム錯体の色と分析値

No.	錯体	合成法	色	融点 °C	金属(計算値)%	炭素(計算値)%	水素(計算値)%	窒素(計算値)%	水(計算値)%
25	Pt(dmep)Cl·2/3H ₂ O	A	黄	226-227		27.59(27.65)	3.42(3.56)	9.57(9.66)	2.67(2.76)
26	Pt(dmpp)Cl	A	黄	252(分解)		29.92(30.25)	3.66(3.69)	9.47(9.62)	8.14(8.12):Cl*
27	Pt(etep)Cl·H ₂ O	A	黄	99-101		25.78(26.23)	3.16(3.30)	6.13(6.12)	3.95(3.93)
28	Pt(etep)Br·1/2H ₂ O	A	黄	175-177		24.26(24.35)	2.69(2.86)	5.55(5.68)	1.91(1.83)
29	Pt(etpp)Cl·H ₂ O	A	黄	149-150		28.26(28.61)	3.68(3.71)	5.95(6.07)	
30	Pt(etpp)Br	A	黄	153-154		26.75(26.51)	2.98(3.03)	5.53(5.62)	
31	Pd(pep)Cl	D	橙	246(分解)	28.70(28.90)	42.51(42.42)	3.37(3.29)	11.38(11.42)	9.63(9.63):Cl*
32	Pd(pep)Br	D	橙	249(分解)	25.20(25.79)	37.91(37.85)	3.08(2.93)	10.17(10.18)	
33	Pd(pep)I	D	赤褐	240(分解)		34.01(33.98)	2.46(2.63)	9.23(9.14)	
34	Pd(mep)Cl·H ₂ O	D	黄	243(分解)	31.32(31.47)	31.94(31.97)	4.11(4.17)	12.16(12.43)	5.07(5.33)
35	Pd(dmep)Cl·1/2H ₂ O	D	黄	242-243	30.65(31.01)	35.33(35.01)	4.56(4.41)	12.40(12.25)	2.59(2.63)
36	Pd(dmep)Br·1/2H ₂ O	D	橙	230(分解)	27.30(27.45)	31.52(30.99)	4.10(3.90)	10.78(10.84)	2.49(2.32)
37	Pd(dmep)I	D	褐	203(分解)		28.15(28.23)	3.14(3.30)	9.90(9.87)	
38	Pd(deep)Cl·2H ₂ O	D	黄	212-214	26.56(26.72)	36.54(36.20)	5.62(5.57)	10.52(10.55)	9.26(9.05)
39	Pd(mpp)Cl	D	黄	200(分解)	31.65(31.85)	35.69(35.95)	4.23(4.22)	12.23(12.58)	
40	Pd(dmpp)Cl·H ₂ O	D	黄	210(分解)	28.61(29.06)	36.33(36.09)	5.15(4.96)	11.60(11.48)	5.02(4.92)
41	Pd(dmpp)Br	D	橙	210(分解)		34.34(33.66)	4.03(4.11)	10.70(10.70)	19.85(20.35):Br*
42	Pd(dmpp)I·1/2H ₂ O	D	暗褐	168-169		29.01(29.45)	3.66(3.82)	9.11(9.37)	2.24(2.01)
43	Pd(dmpp)(NCS)	D	黄	210-212		39.38(38.88)	4.39(4.35)	15.08(15.11)	
44	Pd(aep)Cl·H ₂ O	D	黄	249(分解)	26.34(26.59)	42.12(42.02)	4.05(4.03)	10.14(10.50)	4.42(4.50)
45	Pd(etep)Cl·2/3H ₂ O	D	橙	150-152	29.05(29.30)	33.06(33.07)	3.97(3.98)	7.72(7.71)	3.25(3.31)
46	Pd(etep)Br	D	橙	175-177	26.20(26.90)	30.59(30.36)	3.36(3.31)	7.25(7.08)	
47	Pd(etpp)Cl·H ₂ O	D	橙	134-135	27.86(27.78)			7.20(7.31)	4.94(4.90)
48	Pd(etpp)Br·H ₂ O	D	橙	141-142	25.08(24.88)			6.47(6.54)	4.17(4.21)

* 塩素あるいは臭素の分析値を示す。

表 4 ニッケル錯体の色, 磁気モーメントおよび分析値.

No.	錯体	合成法	色	μ_{eff} B.M.	ニッケル(計算値)%	炭素(計算値)%	水素(計算値)%	窒素(計算値)%	水(計算値)%
49	Ni(pmp)Cl	F	黄褐	dia.*1	19.20(19.16)	46.88(47.04)	3.51(3.29)	13.58(13.71)	
50	Ni(pmp)(NCS)·3/2H ₂ O	F	橙	dia.	16.59(16.49)	43.93(43.86)	3.91(3.68)	15.96(15.74)	7.08(7.59)
51	Ni(pmp)(NCO)·H ₂ O	F	橙	Dia.	17.51(17.74)	47.43(47.18)	3.71(3.65)	16.71(16.93)	5.00(5.44)
52	Ni(pmp)Br·1/2HBr	F	緑	3.28	15.05(15.00)	36.75(36.83)	3.04(2.71)	10.61(10.74)	30.52(30.63):Br*2
53	Ni(pmp) ₂ ·6H ₂ O	G	灰	3.12	9.84(9.93)	49.24(38.75)	5.63(5.46)	14.41(14.21)	18.45(18.28)
54	Ni(pmpH) ₂ (NO ₃) ₂ ·2HNO ₃	E	青	3.25	8.08(7.99)	38.97(39.21)	3.47(3.29)	18.74(19.05)	
55	Ni(pepH) ₂ Cl ₂	E	緑	3.19	10.03(10.05)	53.13(53.46)	4.61(4.49)	14.51(14.39)	
56	Ni(pepH) ₂ Br ₂ ·3H ₂ O	E	青	3.19	8.11(8.08)	42.96(42.95)	4.58(4.44)	11.33(11.56)	7.55(7.43)
57	Ni(pepH) ₂ (NCS) ₂	E	青	3.18	9.12(9.33)	53.45(53.43)	4.32(4.16)	17.04(17.80)	
58	Ni(pepH) ₂ (NO ₃) ₂ ·2HNO ₃	E	青	3.24	7.59(7.69)	40.80(40.91)	3.92(3.70)	17.89(18.35)	
59	Ni(enp)(NCS)	H	黄褐	dia.	20.98(20.89)	38.53(38.47)	3.63(3.59)	20.31(19.94)	
60	Ni(mep)(NCS)·5/4H ₂ O	F	橙	dia.	18.22(18.49)	37.50(37.83)	4.72(4.60)	17.10(17.64)	7.07(7.09)
61	Ni(mepH) ₂ Br ₂ ·2HBr	E	緑	3.24	8.07(7.95)	29.24(29.26)	3.88(3.82)	11.25(11.83)	42.63(43.26):Br*2
62	Ni(dmep)(NCS)	F	赤	dia.	19.02(19.00)	43.16(42.75)	4.76(4.57)	18.07(18.13)	
63	Ni(dmep)(NCO)·3H ₂ O	F	赤橙	dia.	16.96(16.92)	38.89(38.07)	5.89(5.81)	15.94(16.25)	15.40(15.57)
64	Ni(deep)(NCS)·3/4H ₂ O	F	赤橙	dia.	16.65(16.75)	44.63(44.54)	5.64(5.61)	15.55(15.98)	4.14(3.85)
65	Ni(tnp)(NCS)·1/4H ₂ O	I	赤	dia.	19.58(19.60)	39.96(40.10)	4.41(4.21)	18.85(18.71)	1.50(1.55)
66	Ni(mpp)(NCS)·2H ₂ O	F	青紫	3.17	16.75(17.01)	38.33(38.29)	5.36(5.26)	16.50(16.24)	10.43(10.43)
67	Ni(mppH) ₂ Cl ₂ ·2HCl·4H ₂ O	E	青紫	3.17	8.83(8.87)	36.30(36.29)	6.36(6.09)	12.16(12.70)	11.02(10.89) 21.19(21.42):Cl*2
68	Ni(aepH) ₂ (NCS) ₂	E	青	3.15	8.88(8.93)	54.28(54.81)	4.77(4.60)	16.28(17.04)	
69	Ni(etepH) ₂ Cl ₂	E	青緑	3.22	10.61(10.67)	43.65(43.66)	5.16(5.13)	10.22(10.18)	
70	Ni(etepH) ₂ (NCS) ₂	E	青	3.18	9.74(9.86)	44.09(44.38)	4.76(4.74)	13.57(14.11)	
71	Ni(moepH) ₂ (NCS) ₂	E	青紫	3.18	10.97(10.97)	44.75(44.88)	4.67(4.52)	15.29(15.70)	
72	Ni(moepH) ₂ (NCS) ₂ ·5/6H ₂ O	E	青	3.23	10.64(10.61)	42.95(43.14)	4.79(4.78)	14.83(15.09)	3.86(3.88)

*1 dia = 反磁体。 *2 炭素および塩素の分析値。

表 5 銅錯体の色, 磁気モーメントおよび分析値

No.	錯体	合成法	色	μ_{eff} B.M.	銅(計算値)%	炭素(計算値)%	水素(計算値)%	窒素(計算値)%	水(計算値)%
73	Cu(pmp)Cl	F	青	1.88	20.38(20.42)	46.14(46.31)	3.59(3.24)	13.38(13.50)	
74	Cu(pmp)Br	F	青緑	1.84	17.64(17.87)	40.32(40.52)	3.09(2.83)	12.20(11.81)	
75	Cu(pmp)ClO ₄	F	青紫	1.84	16.80(16.93)	38.18(38.41)	2.84(2.69)	11.41(11.20)	
76	Cu(pmpH) ₂ (ClO ₄) ₂	E	青	1.82	9.19(9.22)	41.83(41.84)	3.60(3.22)	11.56(12.20)	
77	Cu(pep)Cl	F	青	1.86	19.53(19.54)	48.08(48.01)	3.83(3.72)	12.43(12.92)	
78	Cu(pep) ₂ ·HClO ₄ ·2H ₂ O	M	青	1.85	9.73(9.74)	47.90(48.01)	4.52(4.48)	12.54(12.88)	5.89(5.52)
79	Cu(pepH) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2HClO ₄	E	青	1.87	6.96(6.92)	34.27(34.07)	3.27(3.07)	9.71(9.15)	
80	Cu(enp)Cl·2H ₂ O	L	青	1.83	21.24(21.24)	32.02(32.11)	4.99(4.93)	14.00(14.04)	12.05(12.04)
81	Cu(enp)Br	L	暗青	1.90	20.83(20.66)	31.40(31.23)	3.33(3.28)	13.68(13.66)	
82	Cu(dmep)Cl·2H ₂ O	F	青	1.85	19.43(19.42)	36.93(36.70)	5.78(5.54)	12.99(12.84)	11.14(11.01)
83	Cu(dmep)Br·2H ₂ O	F	青	1.84	17.06(17.09)			11.37(11.30)	9.88(9.69)
84	Cu(dmep)ClO ₄	F	青紫	1.86	17.90(17.89)	32.93(33.81)	4.22(3.97)	11.60(11.83)	
85	Cu(dmepH) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2HClO ₄	E	青	1.93	7.43(7.48)	28.31(28.27)	3.91(3.56)	10.49(9.89)	
86	Cu(tnp)Cl	L	紫	1.83	22.84(22.92)	39.13(39.00)	4.40(4.36)	15.27(15.16)	
87	Cu(tnp)Br	L	紫	1.82	19.69(19.76)	33.99(33.61)	3.86(3.76)	13.05(13.06)	
88	Cu(dmpp)ClO ₄	F	青紫	1.84	17.32(17.21)	35.58(45.78)	4.22(4.37)	11.17(11.38)	
89	Cu(dmppH) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2HClO ₄	E	青	1.87	7.28(7.24)	30.29(30.10)	4.31(4.13)	10.07(9.59)	
90	Cu(etep)Cl·H ₂ O	K	青	1.83	19.66(19.47)			8.73(8.59)	5.63(5.52)
91	Cu(etepH)Cl ₂	J	緑	1.88	18.27(18.43)	34.85(34.84)	4.11(4.09)	8.07(8.12)	
92	Cu(etepH)Br ₂	J	褐	1.73	14.41(14.65)			6.56(6.46)	
93	Cu(etepH) ₂ Cl ₂	E	青	1.87	11.58(11.45)	43.29(43.28)	5.26(5.08)	10.08(10.09)	
94	Cu(etppH)Cl ₂	J	黄緑	1.86	17.60(17.71)			7.53(7.81)	
95	Cu(moepH)Cl ₂	J	緑	1.86	20.18(20.20)	34.35(34.35)	3.87(3.84)	8.77(8.90)	

表6. コバルト(II)および(III)錯体の色, 磁気モーメント および分析値.

No.	錯体	合成法	色	μ_{eff} B.M.	コバルト(計算値)%	炭素(計算値)%	水素(計算値)%	窒素(計算値)%	水(計算値)%
Co(II) 錯体									
96	Co(pepH)Cl ₂ ·1/2HCl	J	青	4.64	15.71(15.70)	41.54(41.60)	3.86(3.63)	11.18(11.20)	23.34(23.61):Cl*2
97	Co(pepH) ₂ Cl ₂	E	赤	4.82	10.15(10.09)	53.18(53.44)	4.47(4.49)	14.15(14.38)	
98	Co(pepH) ₂ Br ₂ ·2HBr·11/2H ₂ O	E	橙	4.55	6.38(6.31)	33.90(33.43)	4.25(4.21)	8.85(9.00)	{10.84(10.61) 34.27(34.21):Br*2}
99	Co(pepH) ₂ (NCS) ₂	E	赤紫	4.74	9.25(9.36)	53.34(53.41)	4.54(4.16)	17.30(17.80)	
100	Co(pepH) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	E	橙	4.59	7.89(7.88)	41.14(41.73)	4.30(4.04)	11.19(11.23)	4.91(4.81)
101	Co(etepH) ₂ (NCS) ₂	E	赤紫	4.85	9.75(9.89)	44.29(44.36)	4.82(4.74)	13.92(14.11)	
102	Co(moepH) ₂ Br ₂ ·4H ₂ O	E	橙	4.60	8.82(9.05)	33.22(33.20)	3.02(3.26)	8.56(8.60)	11.55(11.07)
103	Co(moepH) ₂ (NCS) ₂	E	橙	4.77	10.88(11.00)	44.69(44.36)	4.82(4.74)	13.92(14.11)	
Co(III) 錯体									
104	Co(pmp) ₂ ClO ₄	N	赤紫	dia*1	10.01(10.11)	49.12(49.46)	3.60(3.46)	14.64(14.42)	
105	Co(pep) ₂ ClO ₄ ·2/3H ₂ O	N	赤紫	dia.	9.42(9.46)	49.72(50.13)	4.22(4.10)	13.41(13.49)	1.91(1.93)
106	Co(mep) ₂ ClO ₄ ·HClO ₄ ·H ₂ O	N	赤橙	dia.	9.18(9.31)	34.24(34.14)	4.32(4.30)	13.32(13.27)	2.26(2.84)
107	Co(dmep) ₂ ClO ₄ ·HClO ₄ ·3/2H ₂ O	N	赤橙	dia.	8.60(8.79)	35.32(35.84)	5.09(4.81)	12.62(12.54)	3.82(4.03)

*1 dia=反磁性.

*2 塩素及び臭素の分析値.

2.5 測定

2.5.1 磁化率

日本高磁研究所製の 100 型電磁石 (約 6400 ガウス) を用いて Gouy 法で室温 (20~25°C) にて測定した。標準物質としては再蒸溜水, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ および $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ を用いた。反磁性の補正は, 配位子については実測値を用い, 水および陰イオンについては文献値を用いた^{9,10}。

2.5.2 赤外スペクトル

岩塩領域 ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) は日本分光 DS-402G 型分光器を使用し, $4000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ と $1500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ はヘキサクロロブタジエン mull を, $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ と $1300 - 650 \text{ cm}^{-1}$ は Nujol mull を KBr 板にはさんで測定した。ままポリスチレンで波数を補正した。遠赤外領域 ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) は Nujol mull をポリエチレンのシートにはさんで, 日本分光 DS-402G 型または日立 EPI-L 型分光器で測定した。この領域は 1,2,4-トリクロロベンゼンおよびポリ塩化ビニリデンを用いて波数を補正した。

2.5.3 核磁気共鳴スペクトル

日本電子 C-60H 型高分解能核磁気共鳴装置 (60 MHz) により, 23.5°C で測定した。スペクトルは重水または重クロロホルム中で, DSS または TMS を内部標準として測定し, $\delta \text{ ppm}$ で示した。

2.5.4 近赤外, 可視, 紫外スペクトル

吸収スペクトルは石英セル (1mm, 2mm, 5mm, 50mm) を用いて, 日立 EPU-2A型および日立 323型分光光度計で測定した。溶液の濃度は 0.002 ~ 0.01M である。拡散反射スペクトルはこれらの分光器と拡散反射スペクトル測定用の付属装置を用い, 十分に細かい粉末試料を用いて, 酸化マグネシウムを基準物質として, 25°C で測定した。

文 献

- 1) H. D. Hartough, S. J. Lukasiewicz, E. H. Murray, Jr.,
J. Amer. Chem. Soc., 70, 1146(1948).
- 2) P. Karrer, E. Scheitlin, H. Siegrist, Helv. Chem. Acta,
33, 1237(1950).
- 3) 中島和雄, 新内忠巳, 田内美代子, 日化, 88, 976(1967).
- 4) B. Prijs, R. Gall, R. Hinderling, H. Erlenmeyer, Helv.
Chim. Acta, 37, 90(1954).
- 5) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex
Molecules", Methuen, London(1966) p. 203.
- 6) L. M. Jackman, S. Sternhell, "Application of Nuclear
Magnetic Resonance Spectroscopy in organic Chemistry",
2nd. ed., Pergamon Press, Oxford(1969) p. 159.
- 7) J. L. Walter, H. Freiser, Anal. Chem., 26, 217(1954).
- 8) 尾嶋平次郎, 日化, 88, 333(1967).
- 9) A. Earnshaw, "Introduction to Magnetochemistry",
Academic Press, London(1968) p. 1.
- 10) B. N. Figgis, J. Lewis, "Technique of Inorganic Chemistry",
vol. IV, ed by H. B. Jonassen, A. Weissberger,
Interscience, New York(1965) p. 137.

第3章 結果と考察

3.1 錯体の合成と性質

合成した錯体の色、磁気モーメントおよび元素分析値を表2～6に示した。これらの錯体は形式上、配位子がそのまま(LH)で配位したものと、1個の水素を解離して一価の陰イオン(L)として配位したものに大別される。LHが配位した錯体は一般に有機溶媒に難溶で水に可溶である。ただし $Ni(LH)_2(NCS)_2$ は水にも不溶であるが、配位性の溶媒には溶ける。他方 $MLX \cdot mH_2O$ 型錯体は有機溶媒に可溶であり、クロロホルムへの溶解度は金属Mに無関係で、置換基Rが $N(CH_3)_2 > NHCH_3 > NH_2$ の順に減少する。Rが SC_2H_5 と C_5H_4N の場合の溶解度は $N(CH_3)_2$ の時と同様に大きい。この原因はおそらく、溶解の自由エネルギーに対するRの *molar volume* の寄与であると考えられる。

組成式から結晶水を含むと考えられる錯体は、脱水すると色が顕著に変化する場合と、ほとんど変化しない場合とがある。たとえば脱水すると青色の $Ni(mepiaH)_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ は緑色に、橙色の $Co(mepiaH)_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ は赤紫色に変化するが、 $Ni(mepiaH)_3(ClO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ または $Ni(pmp)(NCO) \cdot H_2O$ 等は全く変色しない。従って前者では水が配位に関与した構造が、後者では水が配位していない構造が推定される。特に、 $ML(NCS) \cdot mH_2O$ 型のニッケル錯体で、LHが *mppH* と *tnpH* との場合の挙動の違いは興味がある。*mppH* は合成時の反応温度にかかわらず常に青紫色の $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ を生じ、 $100^\circ C$ 以上で減圧乾燥すると赤色の $Ni(mpp)(NCS)$

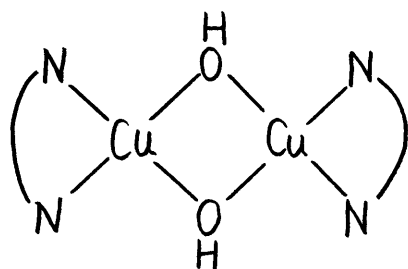
となる。 $tnpH$ は反応を室温以下で行うと最初は青紫色の $[Ni(tnp)(NCS)(H_2O)_2]$ と思われる結晶を生じるが、溶液中でもゆつくりと赤色になる。反応温度が $50^\circ C$ 以上であれば直接に赤色の $Ni(tnp)(NCS) \cdot \frac{1}{4} H_2O$ を生じる。すなわち mpp 錯体では結晶水が tnp 錯体よりも強く配位しているために取れ難い。これは tnp 錯体の面内の結合が mpp 錯体よりも強いいため、軸方向の結合が弱められたためである。この傾向は置換ジアミンの錯体の軸方向の配位が、置換基の立体障害により妨げられる⁴ のと見かけ上は同様の現象であるが原因は異なる。また R が $N(CH_3)_2$ の $dmppH$ はもはやこの型の錯体を生成しない。このように R が NH_2 , $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$ と変化すると、配位子の挙動および錯体の性質が大きく変化し、明らかに R の効果が現われている。

$NiL(NCS) \cdot mH_2O$ を合成する時に、塩化ニッケルと配位子とを水溶液中で混合しても、溶液は青色のままであるが、これにチオシアン酸イオンまたはシアン酸イオンを加えると黄～赤色に変化する。これはこれらの陰イオンが存在すると $NiLX$ 型錯体の生成が容易になることを意味する。また臭化ニッケルはエタノール中で $pmpH$ と反応して、緑色常磁性の $Ni(pmp)Br \cdot \frac{1}{2} HBr$ を生じるが、塩化ニッケルは褐色反磁性の $Ni(pmp)Cl$ を生成する。このように陰イオンの違いが錯体の性質に顕著に反映されていることがわかる。

3.2 磁気モーメント

白金とパラジウム錯体はすべて反磁性で、その構造はいずれも平面四配位であると推定される。またコバルト(III)錯体もすべて反磁性で、一般に見られる傾向と一致する。しかしコバルト(II)と銅(II)錯体はすべて常磁性である(表5, 6)。コバルト(II)錯体の磁気モーメントはその構造によって異なることが知られている⁵。すなわち室温での磁気モーメントは正八面体型錯体では 4.7~5.2 B.M., 正四面体型錯体では 4.2~4.8, 平面型錯体では 2.1~2.9 B.M. である。ここで合成した錯体の磁気モーメントの多くは、正八面体型と正四面体型錯体の中間にあつて、これだけから構造を推定することはできない。これは錯体の対称性が正八面体あるいは正四面体からかなり歪んでいるためであると考えられる。

銅(II)錯体は通常 1.73~2.20 B.M. の磁気モーメントを示し、ここで合成した錯体は、 $\text{Cu}(\text{mepia})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を除けば、いずれもこの領域内にある。すなわち銅-銅間に相互作用のない錯体である。 $\text{Cu}(\text{mepia})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気モーメントは 1.65 B.M. と正常な値以下であつて、銅-銅間に相互作用のあることが暗示される。2,2'-ビピリジル, オフェナンスロリンおよび *N*-アルキル置換エチレンジアミン($\text{N} \sim \text{N}$ と略記)も類似の組成の錯体 $\text{Cu}(\text{N} \sim \text{N})(\text{OH})\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ を与えることが知られており、同様に正常以下の磁気モーメントを示す。これ



[3]

らの二座配位子は、立体障害のために同一中心金属に2分子配位することができず、[3]式のような二量体を作ると考えられている^{6,7}。従って、 mepiaH も立体障害のため、 piaH の錯体 $\text{Cu}(\text{pia})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と同じ構造の錯体を生成することができず、水酸基で架橋した二量体を与えるものと考えられる。

ニッケル錯体には表4に示すように常磁性錯体と反磁性錯体とが存在する。ニッケル(II)は d^8 の電子配置を持ち、平面型錯体の時は白金およびパラジウム錯体と同様に反磁性となる⁵。従って反磁性 $\text{NiLX} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 型錯体は平面四配位であると考えられる。また正八面体あるいは正四面体の時は2個の不対電子が存在し常磁性である。正八面体のニッケル錯体の室温での磁気モーメントは $3.0 \sim 3.3 \text{ B.M.}$ 、正四面体では $3.45 \sim 4.0 \text{ B.M.}$ であるとされているので、ここに合成された $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 型錯体はいずれも八面体であると推定される。

3.3 赤外スペクトル

3.3.1 酸アミド基に基づく吸収

(i) piaH の錯体

配位子 piaH およびその錯体の赤外スペクトルはすでに研究されており^{8,9}, その結果を表7に示した。

$M(\text{piaH})_2(\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ においては piaH は酸アミド基の酸素とピリジン環の窒素とで配位してキレート環を作っているが^{10,11}, 新しく合成した NCS を含む錯体のスペクトルは既知の $M(\text{piaH})_2(\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ のスペクトルに類似しており, 同様に酸アミド基の酸素とピリジンの窒素で配位していると推定される。 $\pi_{\text{N-H}}$ がやや異なっているのは水素結合が存在するためであると考えられる。

(ii) mepiaH の錯体

第二級酸アミド ($\text{R}^1-\text{CONH}-\text{R}^2$) は一般に *trans* の配置 [4] を持っており¹², その酸アミド基に特徴的な吸収として, $\nu_{\text{N-H}}$, *amide* I, II, III が岩塩領域に現われる¹³。この *amide* I, II, III の吸収は純粋な $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C-N}}$ 等に基づくものではなく, 酸アミド基を構成する各結合の振動が複雑に関与したものである。その程度は R^1 , R^2 あるいは H の重水素化により変化するが¹³, *amide* I は主に $\nu_{\text{C=O}}$ が, *amide* II と III は $\nu_{\text{C-N}}$ と $\delta_{\text{N-H}}$ (N-H の面内変角振動) が関与していることが知られている。さらに遠赤外領域には *amide* IV, V, VI の吸収が存在する^{13,14}。 *amide* IV と VI は主に酸アミド基の面内

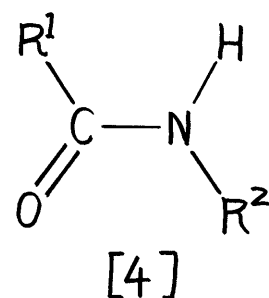


表 7. piaH の錯体の赤外スペクトル。

帰属	piaH	$M(piaH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O^*$		$M(piaH)_2(NCS)_2$	
		Ni	Co	Ni	Co
$\nu_{C=O}$	1659	1664	1663	1657	1656 cm^{-1}
ν_{C-N}	1391	1434	1437	1425	1428
π_{N-H}	627	667	671	561	563
δ_{NCO}	607	632	654	658	661
π_{NCO}	520	515	502	501	504

* 文献 8。

および面外変角振動 ($\delta_{C=O}$, $\pi_{C=O}$) が, *amide V* は $N-H$ の面外変角振動 (π_{N-H}) が関与した振動である。これらの酸アミド基に基づく赤外スペクトルの吸収を解釈する時, 特に固体あるいは液体状態の試料では, 水素結合の存在を考慮に入れなければならない。たとえば, *mepiaH* のスペクトルにおいて, 液体の状態では $N-H$ が二本に分裂しているが, クロロホルム溶液にすると一本のみとなる (表8)。図1には *mepiaH* およびその錯体の $4000 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の領域のスペクトルを, 図2には $700 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の領域のスペクトルの例を示した。他の配位子 ($L_3 \sim L_6$) のスペクトルも酸アミド基の吸収に関しては *mepiaH* とほぼ同じである。

酸アミドはすでに述べたように, $[1] \leftrightarrow [2]$ (p.1参照) のような共鳴構造を持っており, もしその酸素で配位したと仮定すると, $[2]$ 式の寄与が増大すると考えられる。すなわち $C=O$ の二重結合性は減少し, 逆に $C-N$ は二重結合性を増す。従って赤外スペクトルにおいて $\nu_{C=O}$ は低波数側へ, ν_{C-N} は高波数側へシフトすると予想される。他方その窒素が配位するためには, 平面構造を取っている窒素の電子状態 sp^2 が sp^3 に変化する必要がある。この場合には窒素の p_z 軌道が sp^3 混成軌道に使われるため, $C=O$ 結合は共鳴できない状態となり, 共鳴エネルギーが失われる。従って $C=O$ 結合は二重結合性を増大するが, 逆に $C-N$ は完全な単結合となり, 酸素で配位する場合と逆の結果になることが予想される。

$M(\text{mepiaH})X_2$, $M(\text{mepiaH})_2X_2 \cdot nH_2O$, $M(\text{mepiaH})_3X_2 \cdot nH_2O$ 型錯体ではいずれも, *amide I* の吸収は約 30 cm^{-1} 低下し, *amide II* は約 20 cm^{-1} , *amide III* は約 100 cm^{-1} 高波数側へシフ

表 8. mepiaH およびその錯体の酸アミド基の吸収(cm^{-1}).

No.	配位子あるいは錯体	$\nu_{\text{N-H}}$	Amide-		
			I	II	III
L_1	mepiaH	3380 3340	1672	1532	1244
L_1	mepiaH(in CDCl_3)	3405	1675	1534	1242
L_1'	mepiaD*1	2513 2490	1659	1486	934
1	Pd(mepiaH)Cl_2	3310	1630	1535	1346
2	$\text{Pd(mepia)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1590	1394	—
4	$\text{Ni(mepiaH)}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	*2	1644	1554	1339
4'	$\text{Ni(mepiaD)}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	*2	1639	1502	950
7	$\text{Ni(mepiaH)}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	3340	1639	1558	1338
7'	$\text{Ni(mepiaD)}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{D}_2\text{O}$	2488 2445	1639	1501	953
10	Cu(mepiaH)Cl_2	3345	1635	1549	1337
11	Cu(mepiaH)Br_2	3347	1632	1545	1334
12	$\text{Cu(mepia)(OH)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1591	1403	—
14	$\text{Cu(mepiaH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	3312	1644	1548	1343
20	$\text{Co(mepiaH)}_2(\text{NCS})_2$	3240	1632	1549	1331
20'	$\text{Co(mepiaD)}_2(\text{NCS})_2$	2417	1633	1495	948
21	$\text{Co(mepiaH)}_2(\text{NCO})_2$	3270	1640	1568	1339
21'	$\text{Co(mepiaD)}_2(\text{NCO})_2$	2430	1639	1497	961

*1 mepiaD は 酸アミド基の水素が重水素で交換されたことを意味する。
錯体においても同様である。

*2 水の吸収と重なっている。

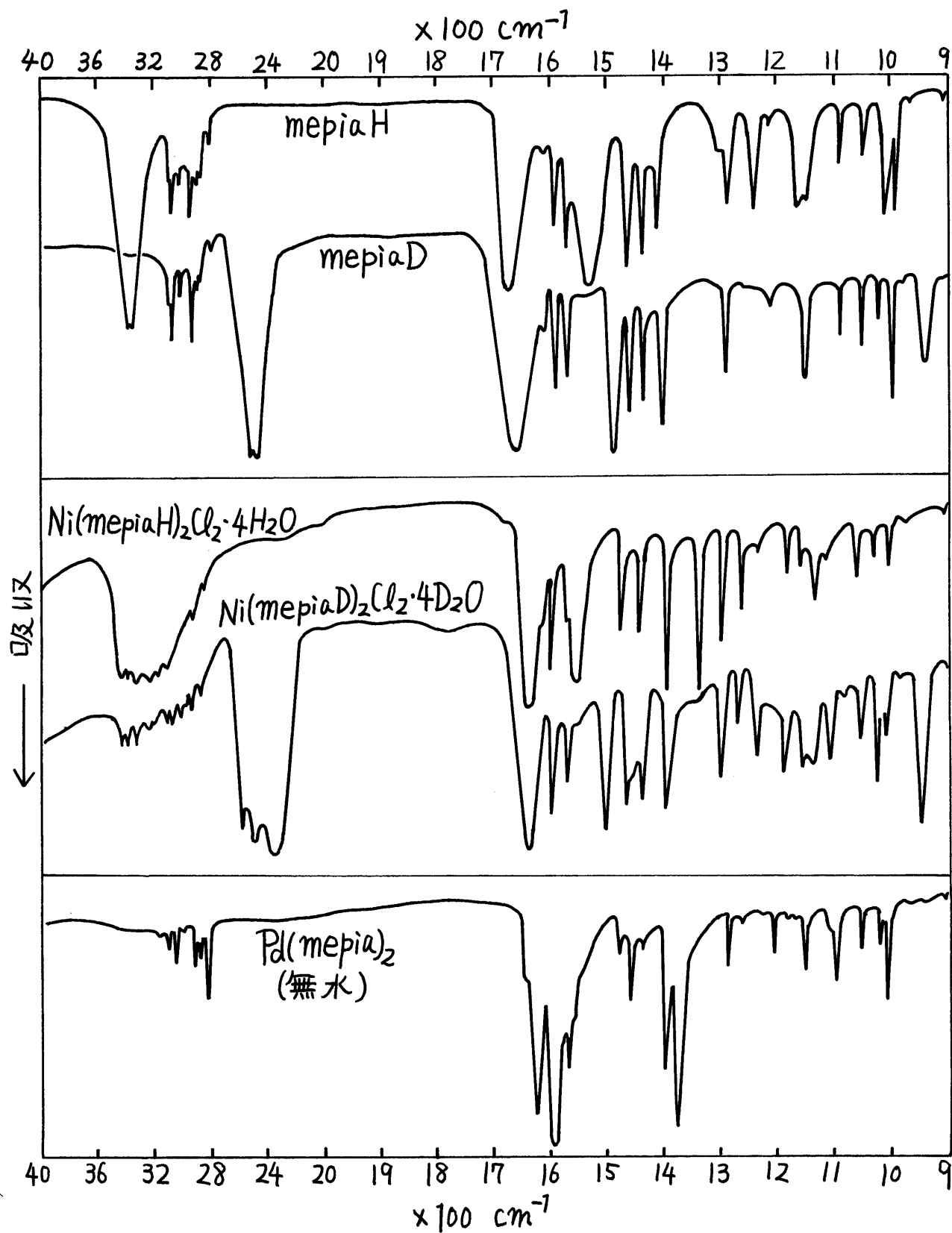


図 1. *mepiaH* およびその錯体の赤外スペクトル ($4000 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$).

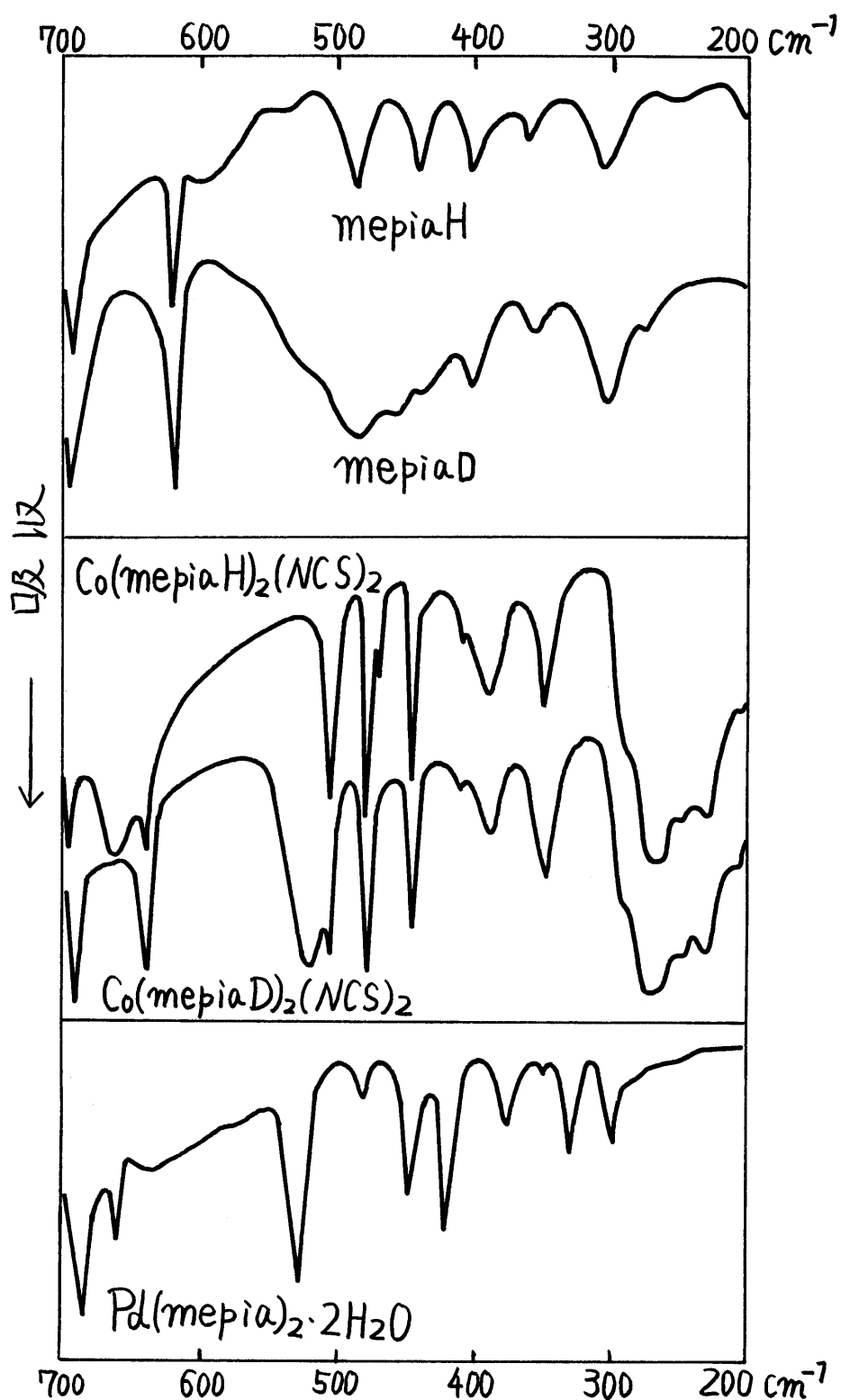
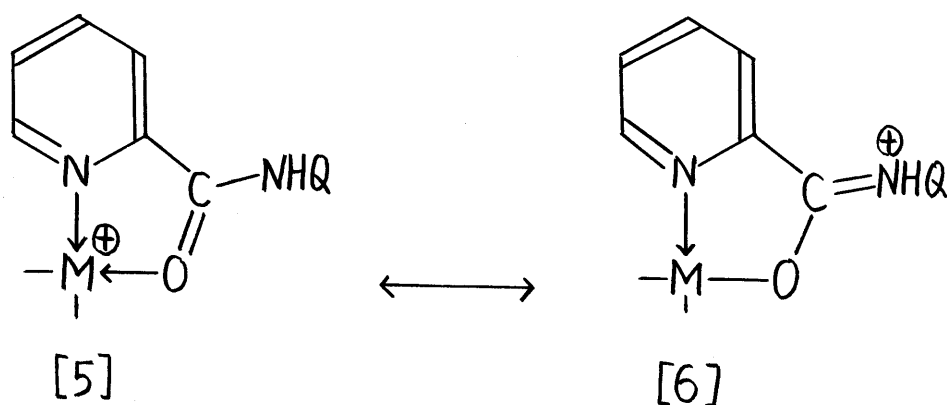


図2. mepiaH およびその錯体の赤外スペクトル ($700 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$).

トする(表8, 図1)。従って酸アミド基は下式のように酸素で配位していると結論される。また遠赤外領域(表9, 図2)に現われる酸アミド基の変角振動(δ_{CO} と π_{CO})の位置が錯



体の型および中心金属の種類によって変化することは、酸アミド基の酸素が配位していることと矛盾しない。錯体中では ν_{NH} が数十 cm^{-1} 低下しているが、これは[6]式の寄与によって窒素が配位していない時よりもさらに $\delta+$ になるため、 $N-H$ 結合が弱められことによると考えられる。 ν_{NH} および π_{NH} はまた錯体の型および陰イオンの種類によって変化する。 μ_{NH} の錯体についてはX線結晶解析により、酸アミド基の水素と陰イオンとの間に水素結合の存在が確認されており^{10,11}, この ν_{NH} および π_{NH} の変化は同様に水素結合が存在することによると考えられる。

$mepiaH$ が水素を解離して配位した錯体 $Pd(mepia)_2$ (脱水して測定) の赤外スペクトル(図1, 2)では, amide I, II, IIIの吸収の代りに 1590 と 1379 cm^{-1} に新しい2本の吸収があり, ν_{NH} および π_{NH} は消失している(表8, 9)。

$Cu(mepia)(OH) \cdot 2H_2O$ も類似のスペクトルを与えるから, 両者において, $mepia$ が同じように配位していると考えられる。第三級酸アミド基は $\nu_{C=O}$ を約 1650 cm^{-1} に, ν_{C-N} を約 1490

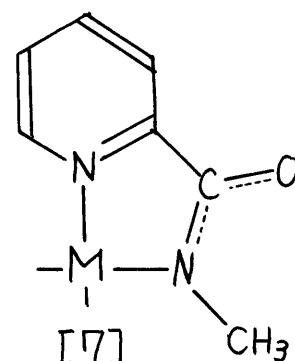
表 9. mepiaHとその錯体の遠赤外スペクトル(700-200 cm^{-1})の主な吸収.

No.	配位子あるいは錯体	δ_{CO}	$\pi_{\text{N-H}}$	δ_{py^*}	π_{CO}	δ_{py^*}	$\nu_{\text{M-X}}$	その他の吸収
L ₁	mepiaH	695s	610sh	620s	486m	439m		
L ₁ '	mepiaD	699s	485m	621s	460w	440w		
1	Pd(mepiaH)Cl ₂	682m	613s	660m	529m	457m 446m	351vs, 329vs	276($\nu_{\text{M-L}}$)
2	Pd(mepia) ₂ ·2H ₂ O	683s		661m	478w	447m		529s, 421m, 299m($\nu_{\text{M-L}}$)
6	Ni(mepiaH) ₂ (NCS) ₂	699m	667s	646m	509m	447s	285s, 276s	481s, 473m, 469m(δ_{NCS}), 262m($\nu_{\text{M-L}}$)
7	Ni(mepiaH) ₃ (ClO ₄) ₂ ·1/2H ₂ O	701m	621s [§]	646m	507s	448m		288s($\nu_{\text{M-L}}$)
7'	Ni(mepiaD) ₃ (ClO ₄) ₂ ·1/2H ₂ O	691m	486m	645m	503s	448m		287s($\nu_{\text{M-L}}$)
10	Cu(mepiaH)Cl ₂	691s	595s	647s	516s	453m	310s, 275s	
11	Cu(mepiaH)Br ₂	690s	582s	646s	515s	452m	276s, 250m	
12	Cu(mepia)(OH)·2H ₂ O	692m		648m	490sh	456m		510vs($\nu_{\text{Cu-OH}}$), 288vs($\nu_{\text{M-L}}$)
14	Cu(mepiaH) ₂ (ClO ₄) ₂	709m	676s	664m	532m	461m 447s		622(δ_{ClO_4})
14'	Cu(mepiaD) ₂ (ClO ₄) ₂	690s	511m	664m	531m	459m 446s		623s(δ_{ClO_4})
20	Co(mepiaH) ₂ (NCS) ₂	698s	663s	642m	504m	446s	270s, 263s	480s, 472m(δ_{NCS})
20'	Co(mepiaD) ₂ (NCS) ₂	693s	513s	642m	500m	445s	270s, 263s	476m(δ_{NCS})
21	Co(mepiaH) ₂ (NCO) ₂	700s	697s	541m	506m	446m	291s, 284s	613s, 596w(δ_{NCO})
21'	Co(mepiaD) ₂ (NCO) ₂	695s	524s	641m	501m	445m	291s, 284s	613s, 596w(δ_{NCO})

* ヒロリジン環の面内および面外変角振動.

§ ClO₄の吸収と重なっている.

cm^{-1} に示すことが知られており¹⁵, ここで測定された2本の吸収はこれに対応するものと考えられる。これは, 窒素に結合した金属を置換基と見なせば, [7]式に示すような第三級酸アミドの構造を持つものと推定されるからである。この推定構造は化学的な性質および磁化率の考察からも支持される。



(iii) dimepia の錯体

ピコリン酸アミドの *N,N*-ジメチル誘導体 *dimepia* の $\nu_{\text{C=O}}$ は 1635 cm^{-1} にあって, 錯体形成により $15 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ 低波数へシフトする。しかし $\nu_{\text{C-N}}$ の帰属はスペクトルが複雑なため困難である。第三級酸アミド基は水素結合を作る可能性を持たないので, この $\nu_{\text{C=O}}$ の配位によるシフトは, *mepiaH* の時と同じように考えれば, 酸素で配位していることを支持するものである。また 654 cm^{-1} の酸アミド基の変角振動は錯体中では約 20 cm^{-1} 高波数側に現われ, その位置は錯体の型および中心金属に依存する。最近, *N,N*-ジメチルアセトアミドの同様の振動が酸素で配位すると $20 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側にシフトすることが報告された¹⁶。これは *dimepia* の酸アミド基が酸素で配位していることをさらに支持するものである。この推定は錯体の性質および以下に示すデータと矛盾しない。

(iv) 他の配位子の錯体

上記以外の配位子 ($\text{L}_3 \sim \text{L}_{16}$) が配位した $\text{M}(\text{LH})\text{X}_2$ および $\text{M}(\text{LH})_2\text{X}_2$ 型錯体の酸アミド基の赤外スペクトルは, *mepiaH* を配位した同じ型の錯体に対応しており, 酸アミ

ド基が酸素で配位していることを示している(表10)。木素を解離した配位子が配位した錯体 $[MLX]$ および $[ML_2]$ は、約1600と約1400 cm^{-1} に特徴的な吸収を示し(表10) *mepia*の錯体に対応して、酸アミド基が窒素で配位していることが明らかである。

$Cu(pmpH)_2(ClO_4)_2$ と $Cu(pep)_2 \cdot HClO_4 \cdot 2H_2O$ は酸素で配位した酸アミド基と窒素で配位した酸アミド基との両方に基づく吸収を示すことから(表10), これらの錯体はそれぞれ $Cu(pmp)(pmpH)ClO_4 \cdot HClO_4$ および $Cu(pep)(pepH)ClO_4 \cdot H_2O$ と表現すべきものである(p.42参照)。

3.3.2 酸アミド基以外の吸収

(i) ピリジン環の吸収

ピリジン環は赤外スペクトルに数多くの鋭い吸収を示すことが知られているが、ここで使用した配位子のスペクトルは非常に複雑で、それらをすべて帰属することはできない。しかし遠赤外領域において、約620 cm^{-1} と、440-410 cm^{-1} の間にすべての配位子に鋭い吸収が現われ、重水素化によってほとんどシフトしないので、それぞれピリジン環の面内および面外変角振動(δ_{py} および π_{py})に帰属される(図2, 表9)。これらの吸収は錯体形成によって10~45 cm^{-1} 高波数側へシフトし、ピリジン環の窒素が配位していることが示される¹⁷⁾。さらに約1565と1590 cm^{-1} にピリジン環の伸縮振動に基づく吸収が見られ、錯体中では前者はほとんどシフトしないが、後者は高波数側へシフトする。このシフトも同様にピリジン環の配位を支持するものであるが、しばしば酸アミド基に基づく強い吸収に覆われる。

表 10. pmpH および pepH とその錯体の酸アミド基の吸収 (cm^{-1})。

No.	配位子 および 錯体	$\nu_{\text{N-H}}$	Amide-			$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
			I	II	III		
L ₃	pmpH	3378	1666	1517	1248		
L ₄	pepH	3378	1664	1525	1244		
33	Pd(pep)I					1623	1391
50	Ni(pmp)(NCS)·3/2H ₂ O					1630	1402
51	Ni(pmp)(NCO)·H ₂ O					1637	1413
54	Ni(pmpH) ₂ (NO ₃) ₂ ·2HNO ₃	3180	1635	1551	*1		
73	Cu(pmp)Cl					1642	1400
76	Cu(pmpH) ₂ (ClO ₄) ₂	3300	1647	1546	1325	1626	1413
77	Cu(pep)Cl					1618	1394 1382
78	Cu(pep) ₂ ·HClO ₄ ·2H ₂ O	3270	1648	1564	1337	1623	1399
79	Cu(pepH) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2HClO ₄	3280	1633	1560	1352		
79'	Cu(pepD) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2DClO ₄ *2	2440	1632	1508	958		
96	Co(pepH)Cl ₂ ·1/2HCl	3160	1633	1554	1343		
99	Co(pepH) ₂ (NCS) ₂	3228	1632	1556	1337		
104	Co(pmp) ₂ ClO ₄					1641	1398
105	Co(pep) ₂ ClO ₄ ·2/3H ₂ O					1635	1389

*1 1318 cm^{-1} の非常に強い, 幅広い硝酸イオンの吸収に重なっている。

*2 重水素化した錯体。

(ii) 配位原子団 R の吸収

配位子 enpH と tnpH は単離することができなかったが、それらが目的の構造を持っていることは赤外スペクトルにより確認された。この両者の錯体は上に述べた酸アミド基に特徴的な吸収を示すが、その他に、たとえば Cu(enp)Cl は 3250 , 3147 , 1617 , および 523 cm^{-1} に、重水素化するとそれぞれ 2440 , 2319 , 1198 および 475 cm^{-1} にシフトする吸収を示す。これらはそれぞれ配位したアミノ基 ($-\text{NH}_2$) の $\nu_{\text{asym N-H}}$, $\nu_{\text{sym N-H}}$, δ_{NH_2} および ρ_{NH_2} に帰属される¹⁸。それ故にこの錯体中に配位したアミノ基が存在することがわかる。 enpH および tnpH の他の錯体も同様のスペクトルを示し、目的とした配位子が配位していることが確認される。すなわち、ピコリン酸メチルエステルとエチレンジアミンあるいはトリメチレンジアミンの一塩酸塩との反応では、2つのアミノ基のうち1つのみが反応して酸アミド基を生成したことが示される。

N -メチル基を持つ化合物は、 $2760\sim 2830\text{ cm}^{-1}$ に特徴的な強い吸収を示し、その窒素が配位するとこの吸収がこの領域から消失することが知られている¹⁹。たとえば dmepH はこの吸収を 2760 cm^{-1} に示すが錯体形成により図3のように変化し、配位原子団 $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ が配位していることがわかる。同様の変化が MLX 型錯体 ($\text{LH} = \text{dmepH}$, dmppH , mepH , mppH) にも観測され、 R の配位していることが示される。さらにアミノ基の $\nu_{\text{N-H}}$ は配位することにより低波数側へシフトすることが知られている¹⁹。 mepH および mppH を配位した MLX 型錯体のデータを表IIに示した。このことから R の配位が支持される。従って MLX 型

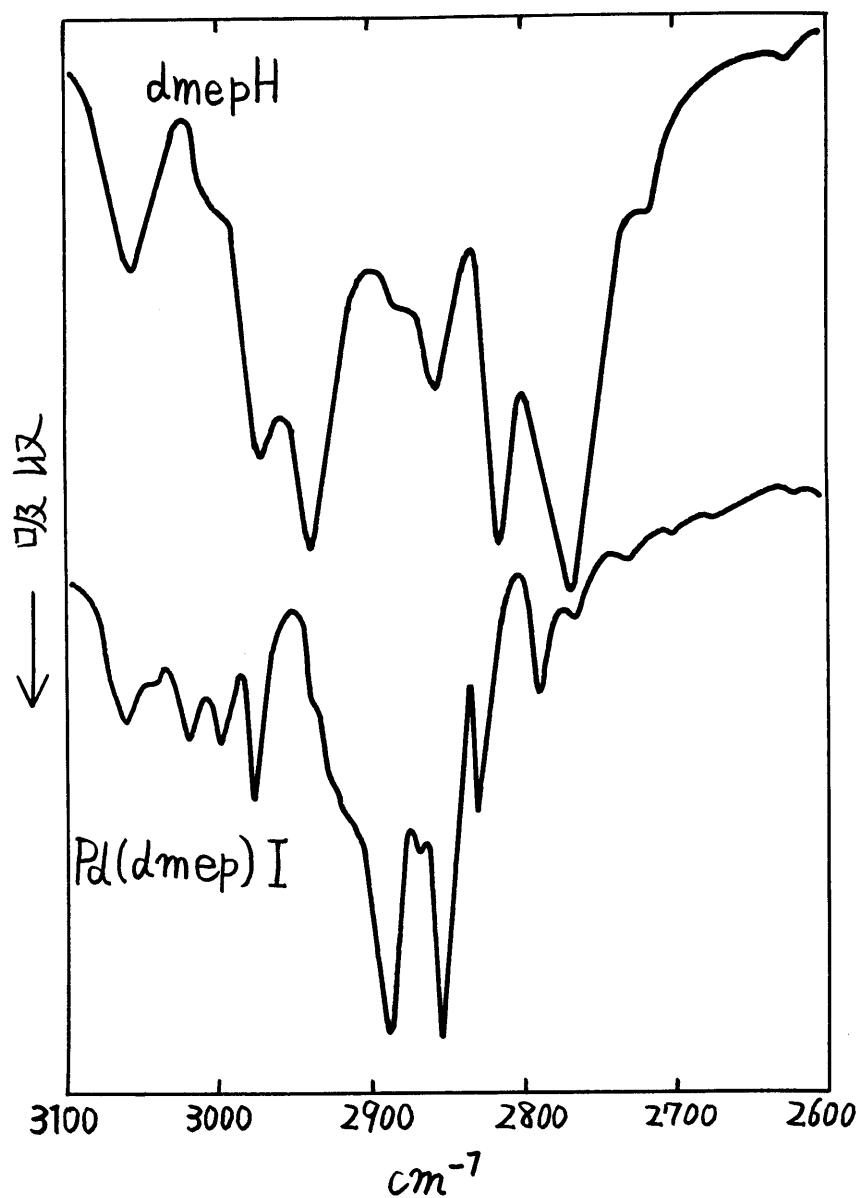


図3. ν_{C-H} 領域の赤外スペクトル.
dmepH および Pd(dmep)I.

表11. mepH および mppH ($R = \text{NHCH}_3$) の $\nu_{\text{N-H}}$ の配位によるシフト。

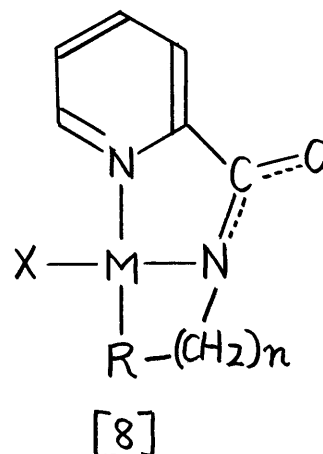
No.	配位子 あるいは錯体	$\nu_{\text{N-H}}$
L ₄	mepH	3378 cm ⁻¹
L ₅	mppH	3380
34	Pd(mep)Cl·H ₂ O	3140
39	Pd(mpp)Cl	3170
60	Ni(mep)(NCS)·5/4H ₂ O	3182
66	Ni(mpp)(NCS)*	3180
106	Co(mep) ₂ ClO ₄ ·HClO ₄ ·H ₂ O	3205
106'	Co(mep) ₂ ClO ₄ ·DClO ₄ ·D ₂ O**	2200

* 無水物について測定した値。

** 重水素化した錯体

錯体の配位原子はピリジン環の窒素，酸アミド基の窒素およびRの配位原子であることが示され，Lは三座となっている。すなわち，[8]式に示す構造が考えられる。

組成式の上から遊離の酸を含むと考えられる錯体 (No. 54, 58, 61, 67, 79, 85, 89, 98) は $2400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ の領域に非常に幅広い吸収，あるいは複雑な形の吸収を示し，これはアミノ基(R)が酸と塩を作って四級化されていることによるものと考えられる。



従ってRは配位能力を持たず，これらの錯体中ではLHは三座配位子とはなることができない。

Rが $-O-CH_3$ の moepH はエーテル結合による ν_{C-O} を 1095 cm^{-1} に示し，もしその酸素が配位すると ν_{C-O} は一般に数十 cm^{-1} 低波数側へシフトすると予想される²⁰。

$Ni(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$ と $Co(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$ の色 (スペクトル) が，他の同型錯体と異なっており，むしろ

$Ni(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $Co(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ にそれぞれ対応していることから，これらの moepH と mepiaH の錯体の配位原子の組み合わせが同じであること，すなわち moepH のエーテル結合の酸素が配位に関与しているのではないかと想像される。しかしこの moepH 錯体の ν_{C-O} がいずれも 1099 cm^{-1} に観測され，ほとんどシフトしていないから，エーテル結合の酸素は配位していないと結論される。他の moepH を含む錯体は ν_{C-O} をいずれも $1100 \sim 1125 \text{ cm}^{-1}$ に示

し、同様にその酸素が配位に関与していないと考えられる。さらに配位子の構造から考えても、酸アミド基が酸素で配位した場合に(式[5])、さらにエーテル結合の酸素が同一の中心金属に配位することはほとんど不可能と思われる。

3.3.3 陰イオンによる吸収

過塩素酸イオンを含む錯体 $\text{Cu}(\text{pmp})\text{ClO}_4$ は非常に強い吸収を 1100 と 1068 cm^{-1} に、 $\text{Cu}(\text{dmep})\text{ClO}_4$ は 1113 , 1102 , 1053 cm^{-1} に示し、過塩素酸イオンの配位が示唆される²¹。しかし 620 と 930 cm^{-1} の吸収の分裂については配位子の吸収と重なり明瞭でない。上記の2錯体以外のすべての過塩素酸イオンを含む錯体は、配位していない過塩素酸イオンが示すと同様の吸収を約 1100 cm^{-1} , 約 930 cm^{-1} , 約 620 cm^{-1} に示す。従って過塩素酸イオンが配位していないことが示される。

硝酸イオンを含む錯体は $1280 \sim 1450\text{ cm}^{-1}$ に複雑な強い吸収を示す。たとえば、 $\text{Ni}(\text{pmpH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ では 1431 , 1398 , 1318 cm^{-1} に、 $\text{Ni}(\text{pepH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ では 1416 , 1374 , 1305 cm^{-1} に現われる。従って配位している硝酸イオンが存在することが示されるが²²、硝酸イオンのその他の吸収は配位子の吸収と重なって帰属は困難である。

チオシアン酸イオンを含む錯体において、同イオンに基づく吸収は、同イオンの代りにシアン酸イオンを含む錯体およびハロゲン化物イオンを含む錯体との比較により帰属され(表12)、その位置からシアン酸イオンおよびチオシアン酸イオンは共に窒素で配位していることがわかる²³。このことは両者を含む錯体の性質が非常によく似ているこ

表12. シアノトおよびチオシアナト錯体の赤外スペクトル(cm^{-1}).

No.	錯 体	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	δ_{NCS}	$\nu_{\text{M-NCS}}$
3	$\text{Ni}(\text{piaH})_2(\text{NCS})_2$	2108	782 789	478 472	272
6	$\text{Ni}(\text{mepiaH})_2(\text{NCS})_2$	2098	787sh 783	481 473sh 569sh	285 276
9	$\text{Ni}(\text{dimepia})_2(\text{NCS})_2$	2100	788	471 483	241
18	$\text{Co}(\text{piaH})_2(\text{NCS})_2$	2087	779 787sh	473 478	262
20	$\text{Co}(\text{mepiaH})_2(\text{NCS})_2$	2085	785 790	481 474sh	276 263
21	$\text{Co}(\text{mepiaH})_2(\text{NCO})_2$	2208	1310	612 596sh	291 284
24	$\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$	2065	833	477 482sh	303
43	$\text{Pd}(\text{dmpp})(\text{NCS})$	2112	829	478	311
50	$\text{Ni}(\text{pmp})(\text{NCS}) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	2115	850	478	278
51	$\text{Ni}(\text{pmp})(\text{NCO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	2250	1295	598 607	286
57	$\text{Ni}(\text{pepH})_2(\text{NCS})_2$	2102	800	476	272
59	$\text{Ni}(\text{enp})(\text{NCS})$	2120	834	469sh 467	303
60	$\text{Ni}(\text{mep})(\text{NCS}) \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$	2115	832	469	314br
62	$\text{Ni}(\text{dmep})(\text{NCS})$	2098	850	477	304
63	$\text{Ni}(\text{dmep})(\text{NCO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2255	1336	593	322
64	$\text{Ni}(\text{deep})(\text{NCS}) \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$	2101	833	486	308
65	$\text{Ni}(\text{tnp})(\text{NCS}) \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	2105	824	480	331
66	$\text{Ni}(\text{mpp})(\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2116	785	469	289
	$\text{Ni}(\text{mpp})(\text{NCS})(\text{無水})$	2095	809	475 469sh	303
68	$\text{Ni}(\text{aepH})_2(\text{NCS})_2$	2110	802	464 470	285
70	$\text{Ni}(\text{etepH})_2(\text{NCS})_2$	2110	793	477 471	275br

表12(続き)

71	$\text{Ni}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$	2097	801 787	480	255
72	$\text{Ni}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2 \cdot 6/5\text{H}_2\text{O}$	2110	806 796	475	274br
99	$\text{Co}(\text{pepH})_2(\text{NCS})_2$	2090 2075	807	474	264 283
101	$\text{Co}(\text{etepH})_2(\text{NCS})_2$	2087	791 798	473 477	257
103	$\text{Co}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$	2075	802 790	479	246

sh=shoulder および br=broad の略.

とからも支持される。 $\text{Co}_2(\text{dimetria})_3(\text{NCS})_4$ と $\text{Ni}(\text{dimetria})_2(\text{NCS})_2$ の赤外スペクトルはすでに報告されている²⁴ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ および $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ と非常に類似しており、同様の錯イオンが存在することが暗示される。また $\text{Ni}(\text{moeph})_2(\text{NCS})_2$ と $\text{Co}(\text{moeph})_2(\text{NCS})_2$ のスペクトルは同じ型の錯体 $\text{M}(\text{LH})_2(\text{NCS})_2$ ($\text{LH} \neq \text{moeph}$) と異なっており、別の構造が示唆される。

3.3.4 配位結合に基づく吸収

配位結合に基づく吸収のうちで、金属と陰イオンとの伸縮振動 $\nu_{\text{M-X}}$ は一般に強度が大きく、陰イオンの交換によって錯体の性質がほとんど変化しない時は容易に帰属される。この $\nu_{\text{M-X}}$ の値を *metriaH* 錯体については表9 (p.35) に、チオシアナトおよびシアナト錯体については表12に示した。*metriaH* のシアナトおよびチオシアナト錯体の $\nu_{\text{M-NCS}}$ は、幅が広くその極大の位置は必ずしも明瞭ではない(図2, p.33)。同じ型の *metriaH* の錯体は $\nu_{\text{M-NCS}}$ を1本示すのみであるが、*metriaH* の錯体が見かけ上2本の $\nu_{\text{M-NCS}}$ を示すのは、スペクトルが幅広く他の吸収と重なっているためと考えられる。 $\text{M}(\text{LH})_2(\text{NCS})_2$ 型錯体の $\nu_{\text{M-NCS}}$ の位置はニッケルの方がコバルトよりも高波数側にあり、 Ni-NCS 結合の方が強いことが示される。また $\text{NiL}(\text{NCS})$ 型と $\text{Ni}(\text{LH})_2(\text{NCS})_2$ 型の錯体を比較すると、前者の $\nu_{\text{Ni-NCS}}$ の方が後者より高波数側にあり、前者の配位結合の方が強いと考えられる。

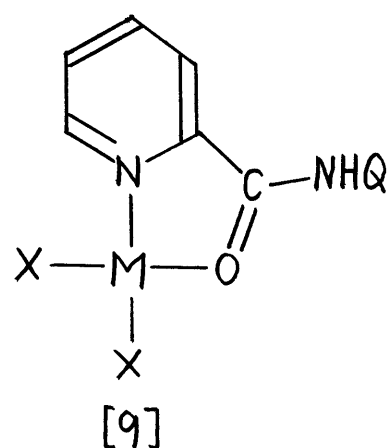
$\text{Ni}(\text{mpp})(\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は脱水すると常磁性から反磁性に変化するが、 $\nu_{\text{M-NCS}}$ はそれに伴って高波数側へ移動する。すなわち平面構造を持つと考えられる $\text{NiL}(\text{NCS})$ の配位結合

の方が八面体の構造の錯体よりも強いことを示し、一般的な傾向と一致する^{25, 26}。

チオシアナトおよびシアナト錯体以外の錯体で ν_{M-X} の帰属されたものを表13と14に示した。その他の錯体では、たとえば塩化物イオンを臭化物イオンで交換すると数本の吸収がシフトし(図4, 5), ν_{M-X} に帰属される吸収を見出せなかった。これは ν_{M-X} と他の振動とが結合しているためと考えられる。また結晶水を含む銅錯体 $CuLX \cdot mH_2O$ の $400 \sim 200 cm^{-1}$ の領域のスペクトルは脱水すると大きく変化するから、水が配位に関与しており、脱水によって構造が変化することがわかる。

パラジウムの1:1錯体 $Pd(mepiaH)Cl_2$ の ν_{Pd-Cl} は351と329 cm^{-1} とにあり、2個の塩化物イオンが互いにcisの関係にある構造と考えられ、[9]式が推定される ($Q=R-(CH_2)_n$)。同じ型の銅錯体 $Cu(LH)X_2$ も同様の構造[9]を取っていると考えられる。 $LH=etepH$ と

$moepH$ の錯体の ν_{Cu-Cl} は非常に幅広く、 $\nu_{asym Cu-X}$ と $\nu_{sym Cu-X}$ を含んでいると考えられるので式[9]の構造と矛盾しない。しかしこの ν_{Cu-Cl} の値は末端にある $Cu-Cl$ 結合に基づく値²⁷ よりも低く、塩化物イオンはさらに別の銅に弱



く配位している、すなわち架橋しているものと考えられる。

塩化物イオンを含む1:2錯体 $Ni(etepH)_2Cl_2$, $Ni(pepH)_2Cl_2$ および $Co(pepH)_2Cl_2$ の ν_{M-Cl} の値は、中心金属が六配位であることを示す²⁶。また $Co(pepH)Cl_2 \cdot \frac{1}{2}HCl$ の ν_{Co-Cl} の値は

表 13. 銅, ニッケル, コバルト錯体の ν_{M-X}

No.	錯体	ν_{M-X}
15	$\text{Cu}(\text{dimepia})\text{Cl}_2$	304vs 277s cm^{-1}
16	$\text{Cu}(\text{dimepia})\text{Br}_2$	213vs
52	$\text{Ni}(\text{pmp})\text{Br} \cdot 1/2\text{HBr}$	220vs, br
54	$\text{Ni}(\text{pmpH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$	223vs
55	$\text{Ni}(\text{pepH})_2\text{Cl}_2$	236vs, br
58	$\text{Ni}(\text{pepH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$	226vs
69	$\text{Ni}(\text{etepH})_2\text{Cl}_2$	220s
91	$\text{Cu}(\text{etepH})\text{Cl}_2$	304vs, br
92	$\text{Cu}(\text{etepH})\text{Br}_2$	259s
94	$\text{Cu}(\text{etppH})\text{Cl}_2$	288vs 255m
95	$\text{Cu}(\text{moepH})\text{Cl}_2$	313vs, br
96	$\text{Co}(\text{pepH})\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{HCl}$	301vs 281s
97	$\text{Co}(\text{pepH})_2\text{Cl}_2$	231vs, br

vs=very strong, s=strong, m=medium, br=broad.

表 14 ν_{R-X} および ν_{Pd-X} の値.

No.	錯 体	ν_{M-X}	(文 献)
25	Pt(dmep)Cl \cdot 2/3H ₂ O	318vs	cm ⁻¹
26	Pt(dmpp)Cl	318vs	
27	Pt(etep)Cl	323vs	
28	Pt(etep)Br	214vs	
29	Pt(etpp)Cl \cdot H ₂ O	321vs	
30	Pt(etpp)Br	211vs	
31	Pd(pep)Cl	307vs	
32	Pd(pep)Br	212m	
40	Pd(dmpp)Cl \cdot H ₂ O	313s	
44	Pd(aep)Cl \cdot H ₂ O	318s	
45	Pd(etep)Cl \cdot 2/3H ₂ O	315s	
46	Pd(etep)Br	209s	
	[Pd(dien)Cl]Cl	333	(30)*
	[Pd(dien)Br] Br	241	(30)
	[(C ₃ H ₇) ₄ N][Pd(SMe ₂)Cl ₃]	307	(31)
	[(C ₃ H ₇) ₄ N][Pd(PMe ₃)Cl ₃]	265	(31)
	[(C ₃ H ₇) ₄ N][Pt(SMe ₂)Cl ₃]	310	(31)
	[(C ₃ H ₇) ₄ N][Pt(PMe ₃)Cl ₃]	275	(31)
	trans-[Pt(py) ₂ Cl ₂]	343	(17)
	trans-[Pd(py) ₂ Cl ₂]	356	(17)
	trans-[Pt(py) ₂ Br ₂]	251	(17)

* dien=diethylenetriamine, py=pyridine.

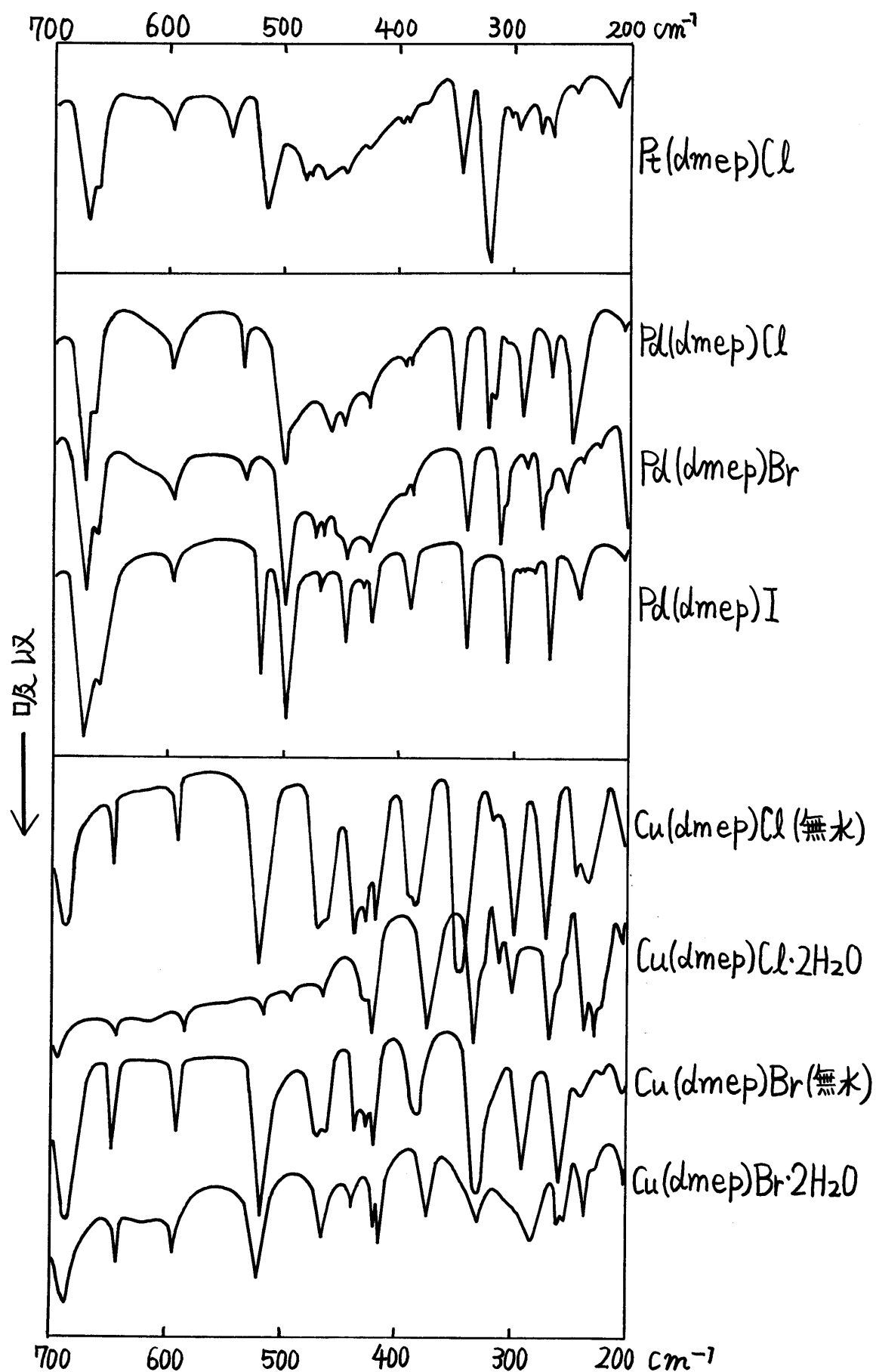


図4. dmepHの錯体の遠赤外スペクトル.

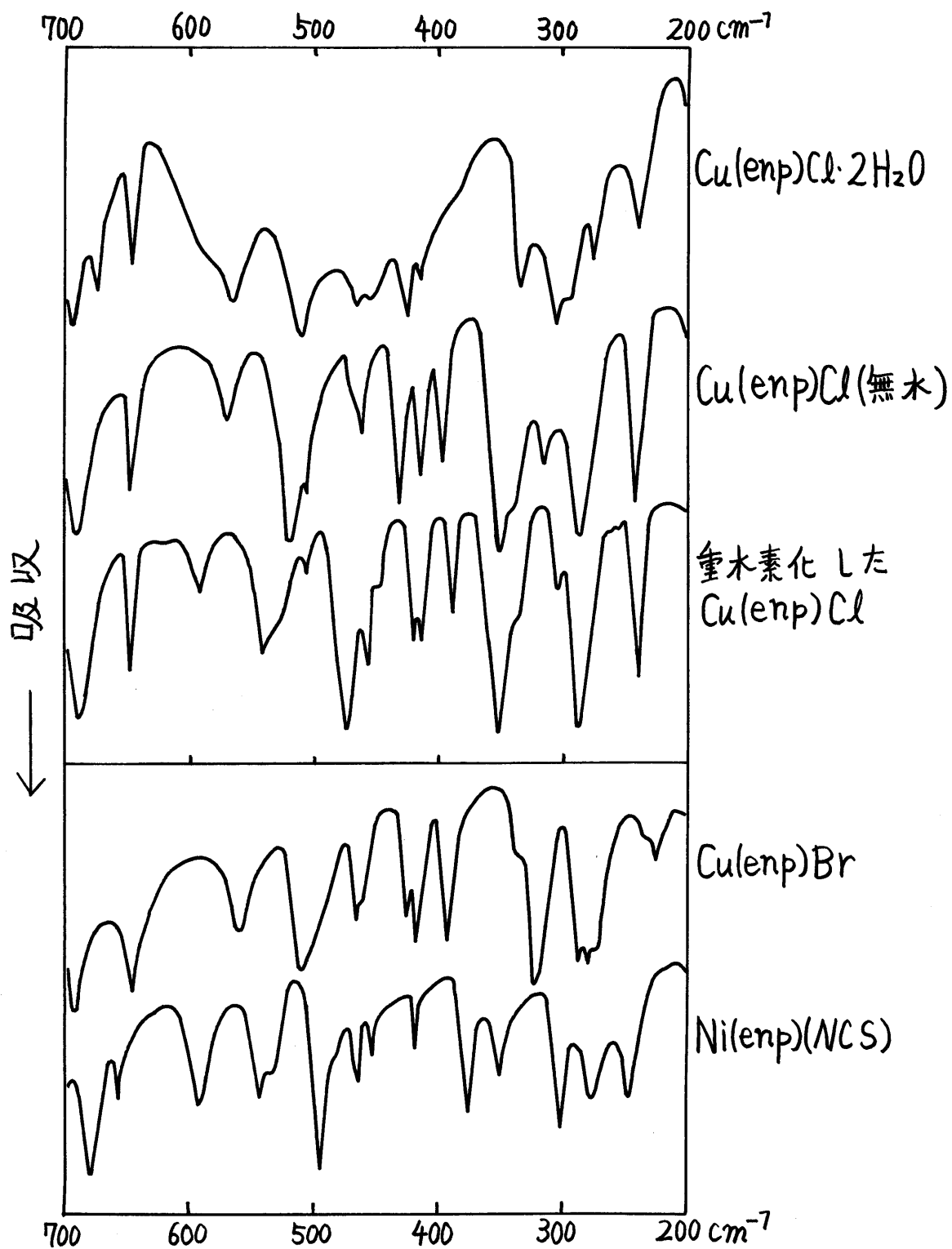


図5. enpHの錯体の遠赤外スペクトル.

四面体に特有のものである²⁸。硝酸イオンを含む錯体の約 225 cm^{-1} の強い吸収は M-ONO_2 に基づくものと考えられ、硝酸イオンの吸収 ($1280\sim1450\text{ cm}^{-1}$) の分裂していることと一致する²⁹。

白金およびパラジウム錯体の M-X の値は表14に示す通りである。 M-Cl は $323\sim318\text{ cm}^{-1}$ に、 M-Br は $214\sim211$ に、 M-Cl は $318\sim307$ に、 M-Br は $212\sim209$ に現われる。この M-X の値を、 X の *trans* 位に種々の配位原子が配位した錯体の M-X の値^{17, 30, 31} と比較すると、水素を解離した酸アミド基の窒素の赤外スペクトルにおける *trans* 効果³² は、アミノ基の窒素よりも大きく、ホスフィンの燐よりもかなり小さいことがわかる。すなわち、酸アミド基の窒素とアミノ基の窒素とは、配位原子としての性能を異にしていることがわかる。

3.3.5 まとめ

水素を解離していない配位子の酸アミド基は金属に酸素で配位しており、赤外スペクトルにおいては酸アミド基に基づく吸収が配位により特異的にシフトする。酸アミド基が酸素で配位すると、配位子の構造上の制約から、末端の配位原子団はもはや同一の中心金属に配位することができず、置換基の効果はメチル基とほとんど同じとなる。配位子から水素が解離した場合は、酸アミド基はその窒素で金属に配位し、赤外スペクトルでは N-H が消失すると共に特徴的な吸収を約 1600 と 1400 cm^{-1} に示す。mepiaHを除けば、この場合には配位子はピリジン環の窒素、酸アミド基の窒素およびNで配位し三座配位子となっている。従って

赤外スペクトルから酸アミド基の配位様式を決定することができる。ピリジン環の配位， R の配位も赤外スペクトルから推定できる。陰イオンが配位しているかどうかは，陰イオン自身の振動の変化および M-X の存在により知ることができるが，しばしば M-X の帰属は他の振動との結合のため困難である。

3.4 核磁気共鳴スペクトル

核磁気共鳴スペクトル(以下 *nmr* スペクトルと略記)は主に重クロロホルム溶液で、配位子の一部は重水溶液で測定した。常磁性錯体ではいわゆる *contact shift* が存在するために、スペクトルが非常に広がり³², 使用した装置の条件では測定不可能であるから、反磁性錯体のみを対象とした。

dmepia を除く配位子の重クロロホルム溶液の *nmr* スペクトルは、約 8.5 ppm に幅広いシグナルを示すが、これは重水溶液では消失する。また 3.5 ppm 付近に現われるシグナルの多重度が重クロロホルム溶液と重水溶液とでは異なる。たとえば、図 6 に示す *dmepH* では 3.59 ppm の四重線(重クロロホルム中)が三重線(重水中)に変化し、8.4 ppm の幅広いシグナルが消失する。すなわち酸アミド基上の水素が重水素と交換されるので、その結果そのシグナルが消失すると共に、その水素とスピン結合していたメチル基あるいはメチレン基の多重度が変化するのである。これは配位子中に、 $-\text{CONHCH}_3$ あるいは $-\text{CONHCH}_2-$ の構造が存在することを支持するものである。

錯体を形成すると配位子の *nmr* スペクトルは変化する。*mepiaH* の酸アミド基の窒素に結合したメチル基は二重線 ($\delta = 3.02 \text{ ppm}$, $J = 5.3 \text{ Hz}$) を示すが、 $\text{Pd}(\text{mepia})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では一重線 ($\delta = 3.16 \text{ ppm}$) になり、同時に酸アミド基の水素のシグナル ($\delta = 8.2 \text{ ppm}$) が消失する。すなわち *mepiaH* では酸アミド基上の水素とメチル基がスピン結合をしているが、配位によりその水素が解離するために、それに基づくシグナ

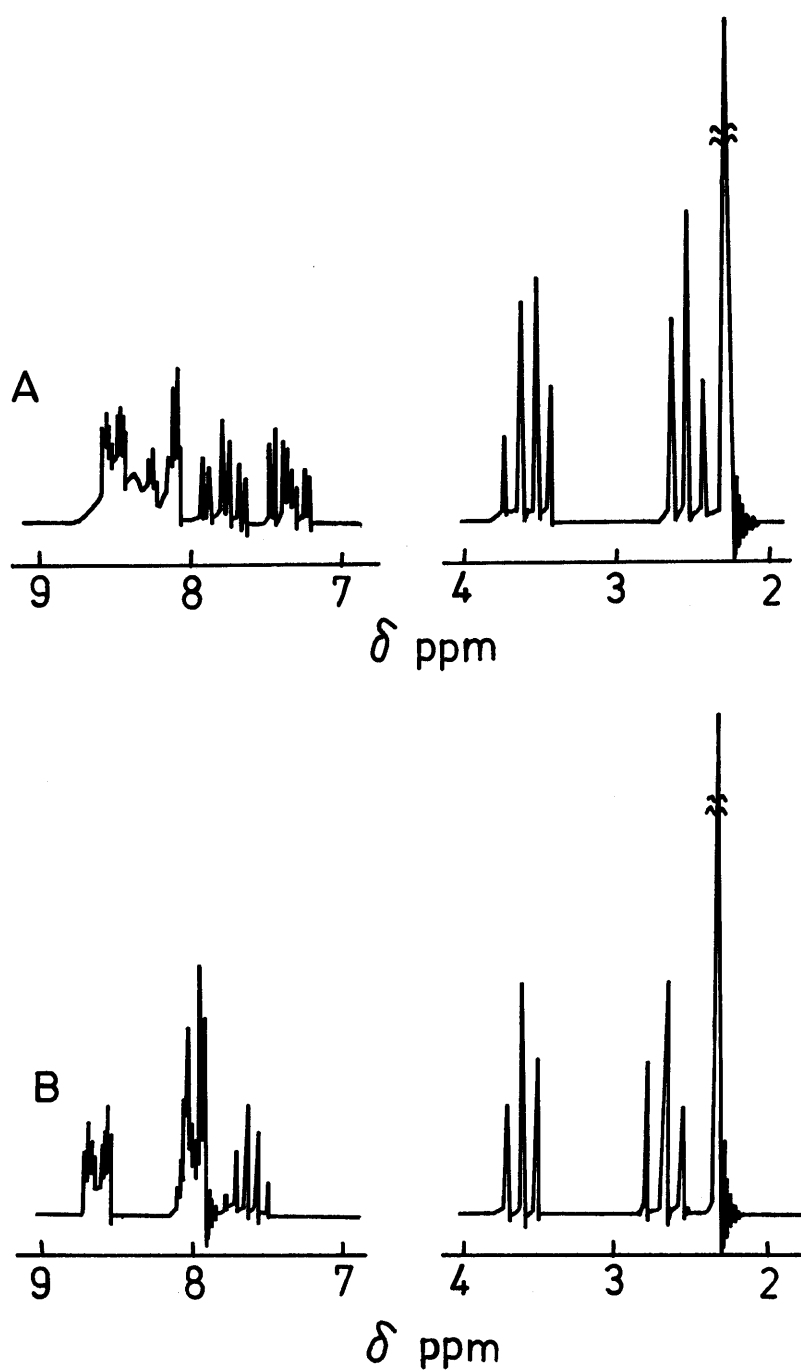


図6 dmepHのnmrスペクトル。

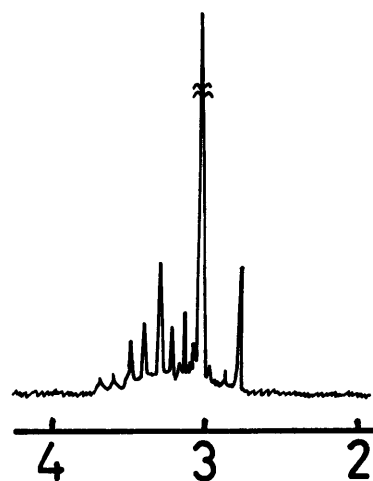
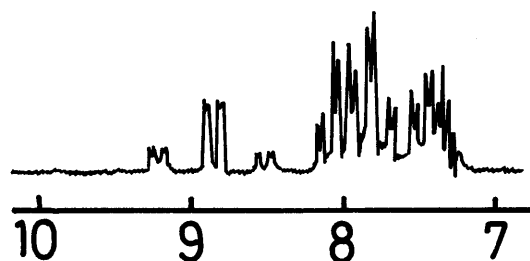
A: 重クロロホルム溶液で測定したスペクトル

B: 重水溶液で測定したスペクトル

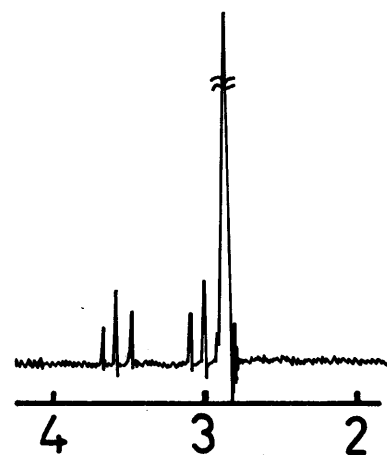
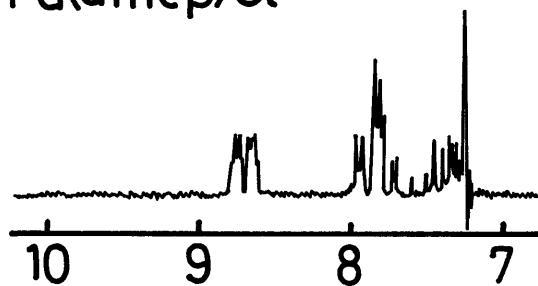
ルが消失し、メチル基が一重線となるのである。他の配位子も水素を解離して配位すると、約 8.5 ppm の幅広い酸アミド基の水素のシグナルが消失し、酸アミド基の窒素に直接結合したメチレン基の多重度が減少する (etepH は例外)。すなわち酸アミド基の窒素上の水素が解離したことを示し、赤外スペクトルの結果と一致する。nmr スペクトルの例を図 6 と 7 に示す。dmepH のスペクトルにおいて $\delta = 3.59$ ppm のシグナルが四重線として現われるのは、酸アミド基の窒素上の水素とその窒素に直接結合したメチレン基の水素とのスピン結合定数 ($J_{\text{H-N-C-H}}$) と、隣り合ったメチレン基の水素間のスピン結合定数 ($J_{\text{H-C-C-H}}$) とがほぼ等しいためであり、錯体中で三重線に変化するのは、 $J_{\text{H-N-C-H}}$ が無くなるためである。他の配位子においても同様の変化が見られる。

上記の例で示したように、R の配位原子が窒素の場合には、酸アミド基の窒素に直接結合したメチレン基の多重度は減少するが、R の配位原子が硫黄の場合 (etepH) には必ずしもそうではない。たとえば $\text{Pd}(\text{etep})\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) では $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の各メチレン基に基づくシグナルは、配位子のよりもさらに複雑な多重線として現われる。これはキレート環が平面でないこと、すなわち nmr の時間スケールに比較して配座の変化が十分に遅いことに基づくものと考えられる。さらにこの場合は硫黄が不斉原子となり、それに結合したメチレン基の 2 個の水素はもはや等価でないために、スペクトルがさらに複雑になっていると考えられる。しかし、 $\text{Pd}(\text{etpp})\text{X}$ では酸アミド基の隣りのメチレン基は三重線を示す。これは etpp の錯体が六員環のキレート環を含むために flexible であって、配座の変化が十分に早いと考

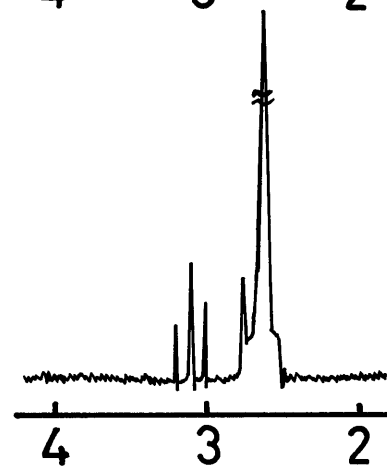
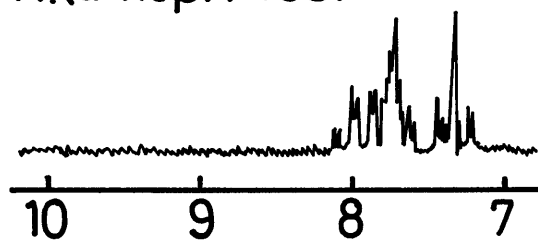
Pt(dmep)Cl



Pd(dmep)Cl



Ni(dmep)(NCS)



δ ppm

図7. dmep H の錯体の重クロロホルム溶液の ^1H NMR スペクトル。

えられる。

メチル基およびメチレン基の化学シフトは錯体 $[MLX]$ の形成により少し変化し、配位子自身の化学シフトに比べての変化は一般に $Ni < Pd < Pt$ の順に大きくなる。ただしチオシアン酸イオンを含む錯体では、そのイオンの磁気異方性により必ずしもこの傾向と一致しない。白金錯体のスペクトルは同じ配位子のパラジウム錯体と比較してかなり複雑であるが(図7)、これは存在比が約35%の ^{195}Pt が核スピン1/2を持っており、配位子の水素とスピン結合をしてシグナルを分裂させるためである。 $dmepH$ と $dmpH$ の白金錯体ではRのN-メチル基の J_{Pt-H} は約32 Hz、ピリジン環の6位の水素(以下6-Hと略記)の J_{Pt-H} は約42 Hzで、Rとピリジン環が白金に配位していることが示され³⁴、赤外スペクトルの結果と一致する。しかしそれぞれのメチレン基の間の化学シフトの差が小さいので、それらが互いに重なり、メチレン基に対して J_{Pt-H} を決定することは一般に困難である。

末端の配位原子団 $R = CH_3NH$ の $mepH$ と $mppH$ のN-メチル基に基づくシグナルはいずれも一重線として現われるが、錯体形成により二重線に変化し、 $N-H$ と $N-CH_3$ の間にスピン結合が生じる。これは、窒素がその孤立電子対で配位すると、そのまわりの配置が固定され、 $N-H$ の交換が十分に遅くなるためであると考えられる。

3.4.1 ピリジン環の水素の化学シフト

配位子のnmrスペクトルにおいて、ピリジン環の各水素の化学シフトの差はあまり大きくなく、そのシグナルは複

雑な形をしている。しかし最も低磁場に現われる二重の四重線はピリジン環の6位の水素(6-H)に帰属される³⁵。また $pepH$ と $pmpH$ では2種のピリジン環があるが、それらの6-Hは互いに重なっていて区別できないので単に6-Hと書く。配位子の6-Hのシグナルは錯体を形成すると特徴的なシフトを示す。すなわちシアナトおよびチオシアナト錯体では高磁場側へシフトし、ピリジン環の他の水素のシグナルと重なる。しかしハロゲンを含む錯体 MLX ($X=Cl, Br, I$) では逆に低磁場側へシフトする。前者の場合はそれらのイオンが磁気異方性であり、また各水素のシグナルが重なっているため、これ以上の考察は困難であると異なるので、以下にハロゲンを含む場合を考察する。

配位によるこの低磁場側へのシフト(Δppm で示す)は、 $Ni < Pd < Pt$ の順に、また $Cl < Br < I$ の順に大きくなる。6-H以外の水素のハロゲンに依存するシフトは、RのN-メチル基においても見出されるが、その程度はかなり小さい。表15に6-Hのシフト Δ の値を示す。この表から、キレート環の員数が5-6の錯体($n=3$)の方が5-5の錯体($n=2$)より Δ が大きくなり、またRの体積が大きいほど($NHCH_3 < N(CH_3)_2 < N(C_2H_5)_2$) Δ が大きくなる。ハロゲンの電気陰性度は $I < Br < Cl$ の順に大きくなり、 CH_3X ではその水素の化学シフトはこの順に低磁場側へ移動する³⁵。しかし上で見られるシフトの順序は電気陰性度から予想される順序とは一致しない。従って別の原因に基づくと考えられる。

これらの錯体のモデルを考えると、6-Hとハロゲンとの *van der Waals* 半径³⁶ が相当に重なり合うことが示される(図

表 15 錯体 $MLX \cdot mH_2O$ のピリジン環の 6 位の元素の配位による低磁場シフト (Δ ppm)

	LH	M=	Pd		Pt	
		X=Cl	Br	I	Cl	Br
L ₄	pepH	0.77	0.98	1.26		
L ₆	mepH	0.12				
L ₇	dmepH	0.19	0.35	0.62	0.34	
L ₈	deepH	0.28				
L ₁₀	mppH	0.34				
L ₁₁	dmppH	0.62	0.87	1.27	0.87	
L ₁₄	etepH	0.21	0.45		0.48	0.60
L ₁₅	etppH	0.46	0.75	(1.20)*	0.75	0.97

*錯体を単離していない。

8の斜線の部分)。従ってその重なりがシフト Δ と何らかの
 関係を持つてあるうと考えて、ハロゲンの *van der Waals*
 半径に対して表15の値を目盛ると図9のようになり、*van*
der Waals 半径の増大と共に Δ がほぼ直線的に増大するこ
 とが示される。白金(II)とパラジウム(II)錯体は一般にほと
 んど完全な平面構造を持つので、図8のような構造が考え
 られる。酸アミド基の窒素とRとを含むキレート環が6員
 環の時は、 $\angle R-M-N(\alpha)$ はその員数が5の時より大きいと
 考えられ、 α が大きいとRとXの間の反撥が大きくなり、
 XがG-Hに近づくようになる。またRの大きさが増大する
 と Δ が大きくなるのは、同様にRからの圧迫を受けてXが
 G-Hに近づくからであると思われる。すなわち、いずれも、
 XとG-Hとの間が立体的に混み合って *van der Waals* 半径
 の重なりが大きくなればなるほど、 Δ が大きくなることを
 示すものである。このような立体的な圧迫による低磁場シ
 フトは、有機化合物でしばしば見出されるいわゆる *van*
der Waals シフトであると考えられる^{35, 37, 38}。

白金とパラジウムの違いによるシフトの大きさの差の原
 因はよくわからない。白金(II)の電気陰性度は1.44で、パ
 ラジウム(II)のそれは1.35である³⁹。また共有結合半径は
 共に1.31Åで同じである³⁶。しかし配位原子と中心金属と
 の軌道の重なりは両者では異なると考えられ、電気
 陰性度または結合の性質の違いがシフト Δ の大きさの違い
 の原因であると思われる。

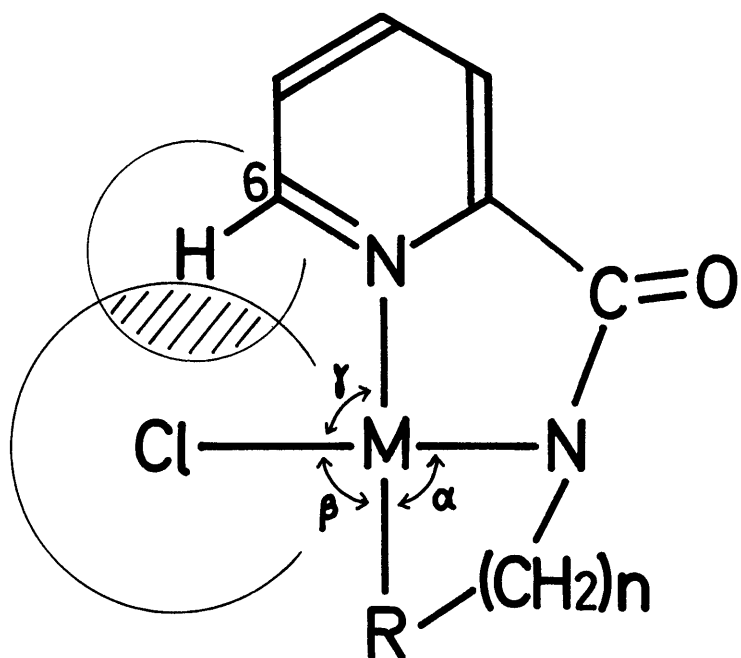


図8 $[MLCl]$ の推定構造

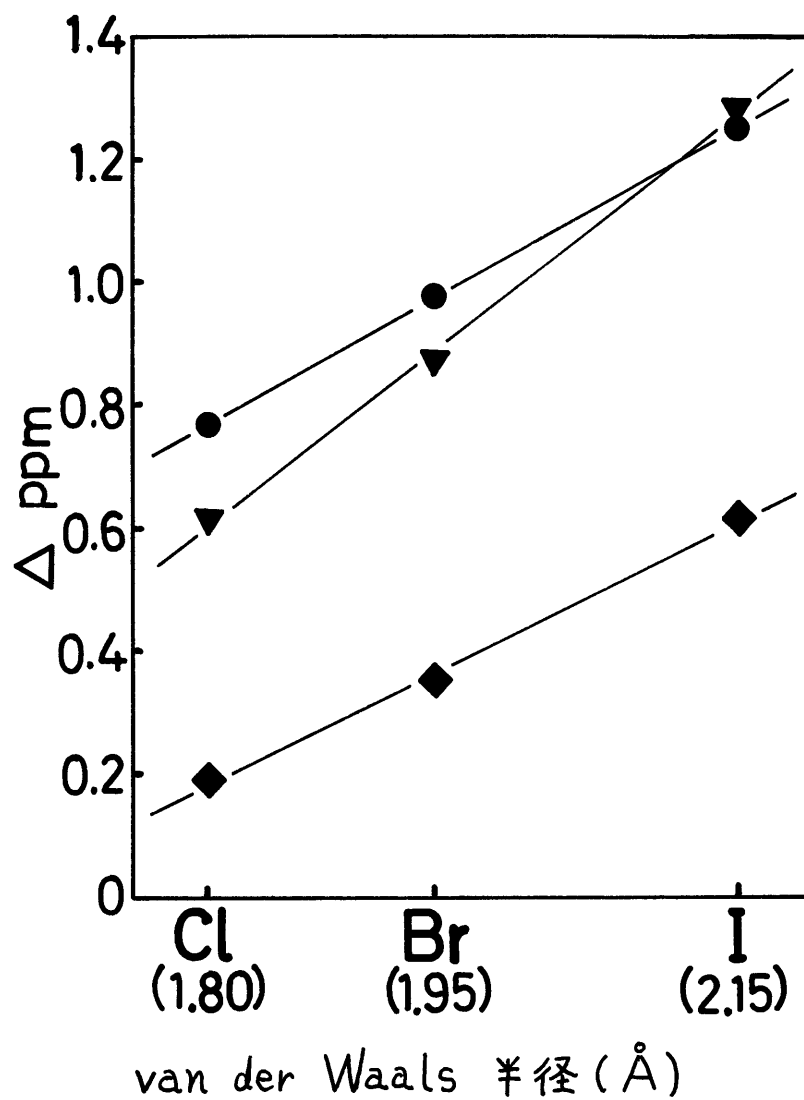
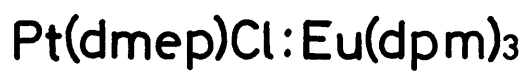


図9 錯体形成による低磁場シフト(Δ ppm)と van der Waals 半径との関係。
 ●: Pd(pez)X, ▼: Pd(dmpp)X, ◆: Pd(dnep)X.

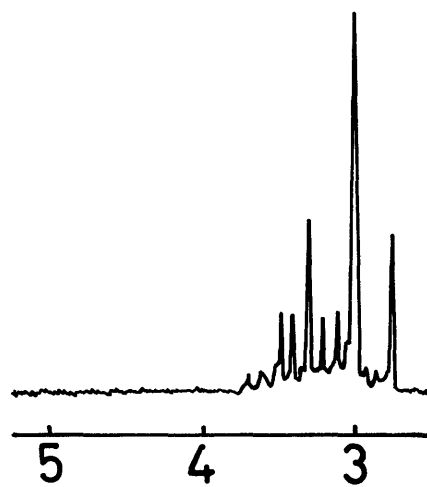
3.4.2 $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ の効果

シフト試薬, トリス(ジヒバロイルメタナト)ユウロピウム, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ を添加することによるスペクトルの変化は図10, 11に示すようである。一般に, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ によるシフトはピリジン環の 3-Hと, 酸アミド基の窒素に直接結合したメチレン基では, その他の水素と比較して非常に大きい。シフト試薬によるシフトの大きさは近似的には問題としている水素とシフト試薬の中心金属との距離の三乗に逆比例し, またその試薬の濃度が基質に対してあまり高くない時は, 試薬の濃度に比例することが知られている⁴⁰。従ってユウロピウムは3-Hとこのメチレン基とに近い位置に存在しなければならない。これは酸アミド基の酸素がユウロピウムに結合していることを意味し, 図8のように窒素で配位した酸アミド基の酸素がまだ配位能力を有することを示している。また単位の試薬濃度によるシフトの大きさは, このメチレン基と3-Hでは約10 ppmで, 種々の酸アミドについて, 酸アミド基に直接結合したメチレンおよびメチル基に対して報告されている値(9~13 ppm)⁴¹にほぼ等しい。従って, 水素を解離して窒素で配位した酸アミド基の酸素の配位能力はかなり大きいことがわかる。他方, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ を結晶水を持つ錯体に非常に少量加えると, nmrスペクトルにおける水に基づくシグナルが優先的にシフトし, 水のシグナルによる干渉を容易に除くことができる。

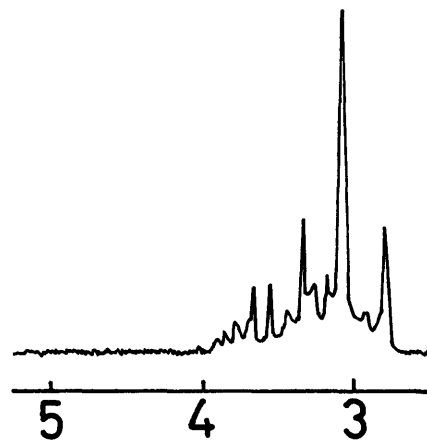
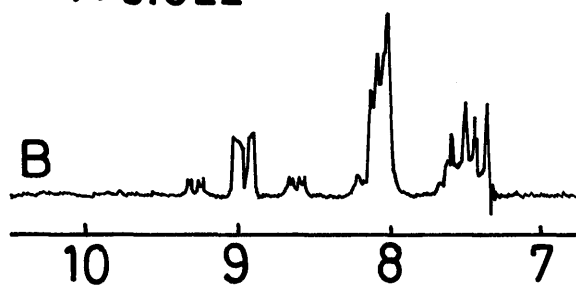
すでに述べたように, 白金錯体のスペクトルは複雑であって, すべての水素について $J_{\text{E-H}}$ を求めることは困難であったが, $\text{Pt}(\text{dmep})\text{Cl}$ の場合は $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ を加えるとスペクトルは図10に示すように変化する。 $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ の濃度を図10C



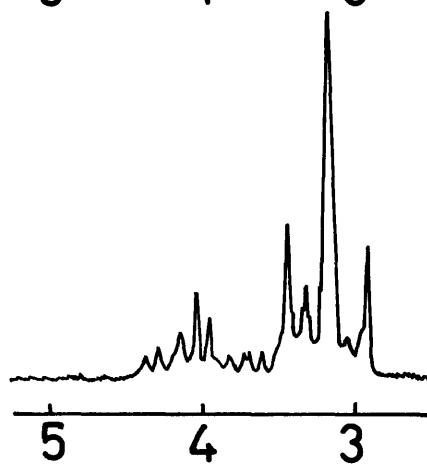
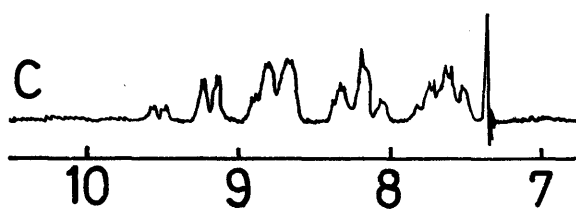
1:0



1:0.022



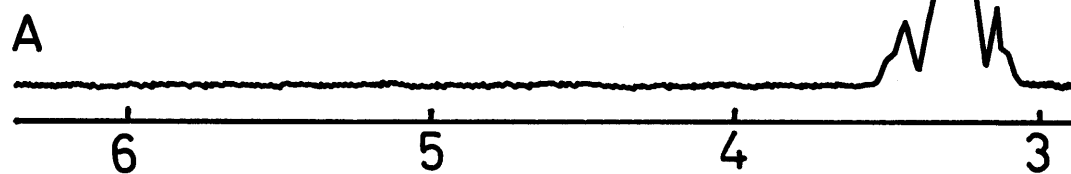
1:0.075



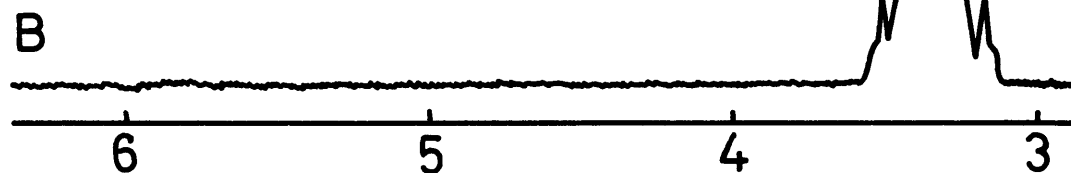
δ ppm

図10 Pt(dmp)Cl のスペクトルに Eu(dpm)_3 を加えることによる変化。錯体とシフト試薬のモル比は図中に示す通りである。

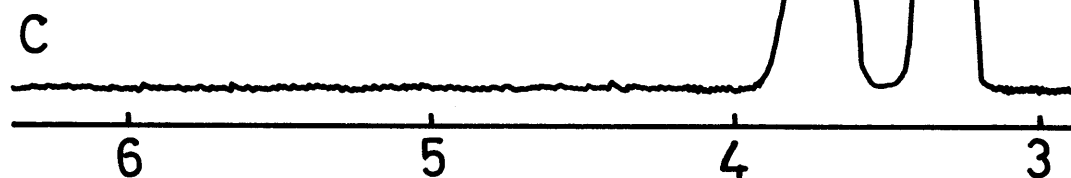
$\text{Pd}(\text{pep})\text{Cl} : \text{Eu}(\text{dpm})_3$
1 : 0



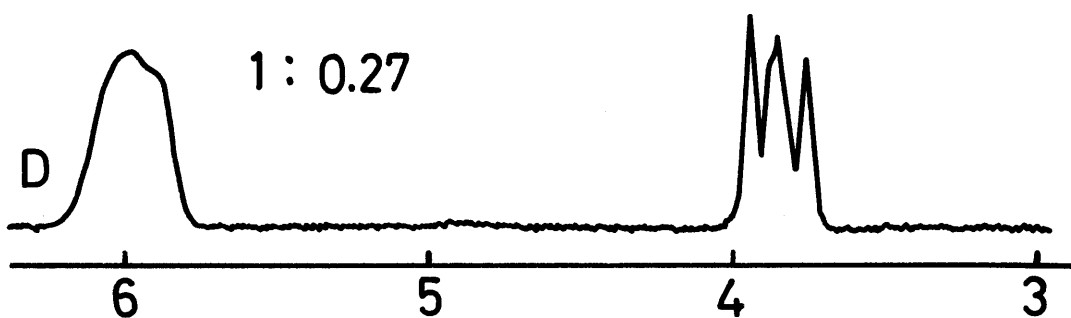
1 : 0.0074



1 : 0.034



1 : 0.27



δ ppm

図11 $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ の添加による $\text{Pd}(\text{pep})\text{Cl}$ の CH_2CH_2 に基づくシグナルの形の変化。

以上に増加しても線幅が広がり逆にスペクトルの解析が困難となる。これらのスペクトルからアミノ基(R)に結合したメチレン基の J_{R-H} は32.1 Hz, 酸アミド基の窒素に結合したメチレン基では27.0 Hzであることが求められる。他の白金錯体についても, 同様にEu(dpm)₃を添加してスペクトルを測定したが, それらのメチレン基の J_{R-H} は決定できなかった。一般に J_{R-H} の大きさは結合の性變, H-C-N-Rの結合角等に依存しており³⁴, J_{R-H} の考察から, それらを解析できると期待される。しかし, ここで得られたデータは限られており, くわしい考察はしなかった。Eu(dmep)Clに見出されたと同様の傾向, すなわち酸アミド基の窒素を通しての J_{R-H} が, アミノ基の窒素を通しての J_{R-H} よりも小さいという傾向が, dmepHと異性体の関係にある三座の酸アミド($(CH_3)_2NCH_2CONHCH_2-C_5H_4N$, *N*-(2-ピコリル)-2-(ジメチルアミノ)アセトアミド)を配位子とした白金錯体EuLX (X=Cl, Br, I)についても見出され⁴², それは, 酸アミド窒素と白金との結合の性變がアミノ窒素と白金との結合の性質と違うことを示すものと思われる。

パラジウム錯体Pd(pep)X (X=Cl, Br, I)の-CH₂CH₂-の各メチレン基の化学シフトはほとんど同じで, X=Iの場合はやや幅広い三重線が, Brの場合は中心線の非常に強い三重線が, Clの場合は図11Aのようなシグナルが現われる。図11に示すように, Eu(dpm)₃によりそのシグナルが分離され, 2つのメチレン基はユウロピウム原子から異なる距離にあることが示される。このスペクトルで低磁場側へのシフトが大きく, 線幅の広いシグナルが酸アミド基に結合したメチレン基によるものである。もしキレート環が完全に

平面であるか、または十分に速い配座の変化があるならば、各メチレン基の2個の水素は等価となり、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ のスピン系は A_2B_2 となる。 $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ により線幅が広がったことを考慮すれば、図11に示すスペクトルは対称面を持つと考えられるので、そのスピン系は $A_2B_2^{35}$ となる。従って、キレート環は平面であるか、または十分に速い配座の変化をしていると考えられる。

3.4.3 まとめ

$n\text{mr}$ スペクトルによって、配位子の構造が確認され、また水素を解離した配位子は、酸アミド基の水素を失なってその窒素で配位することが示された。反磁性錯体 $\text{MLX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は図8のような平面構造であって、 X と O-H の間に空間的な相互作用が存在し、また窒素で配位した酸アミド基の酸素はまた配位能力を有することが明らかとなった。白金錯体の $J_{\text{R-H}}$ から、酸アミド基の窒素とアミノ基の窒素の配位結合の性質の相違が示唆された。

3.5 電子スペクトル

3.5.1 白金およびパラジウム錯体

白金およびパラジウム錯体の配位子場の遷移($d-d$ 遷移)に基づく吸収は、第一遷移金属錯体に比較して高波数側にあるため、配位子自身の吸収および電荷移動吸収等としばしば互いに重なり合い、明確な帰属が困難な場合が多い。さらに d -軌道のエネルギー準位は配位子の性質、対称性等によっても大きく変化し、対称性のよい簡単な錯体、 $K_2[Pt(CN)_4]$, $K_2[PtCl_4]$ 等についても必ずしも一致した結果が得られていない⁴³。ここで合成した錯体のスペクトルは、たとえば図12に示す通りである。しかしその錯体の対称性が非常に悪いこと、スペクトルの各成分の分離が良くないことから、各遷移の帰属は困難である。

ここで研究した配位子は何れも紫外部の約 $35 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (以下 kK と書く) にピリジン環に基づくと思われる吸収⁴⁴を持つ(図12- L_1)。錯体中でもその位置はほぼ等しい。これよりも低波数側にある吸収は電荷移動遷移あるいは $d-d$ 遷移による吸収である。前者は白金のピリジンおよびその誘導体錯体では約 $30 kK$ 以上に現われると報告されている⁴⁴。約 $30 kK$ 以下にある吸収を表16に示したが、この領域にも非常に強い吸収($\log \epsilon > 3$)が存在し、その強度から純粋な $d-d$ 遷移ではないと考えられる。

配位子自身による吸収以外の吸収の位置は、ハロゲンおよび配位子の種類により移動するが、錯体のスペクトルの全体の形はほぼ一定である。すなわちハロゲンおよび配位子の違いは配位子場の強さを変化させるが、配位結合の性

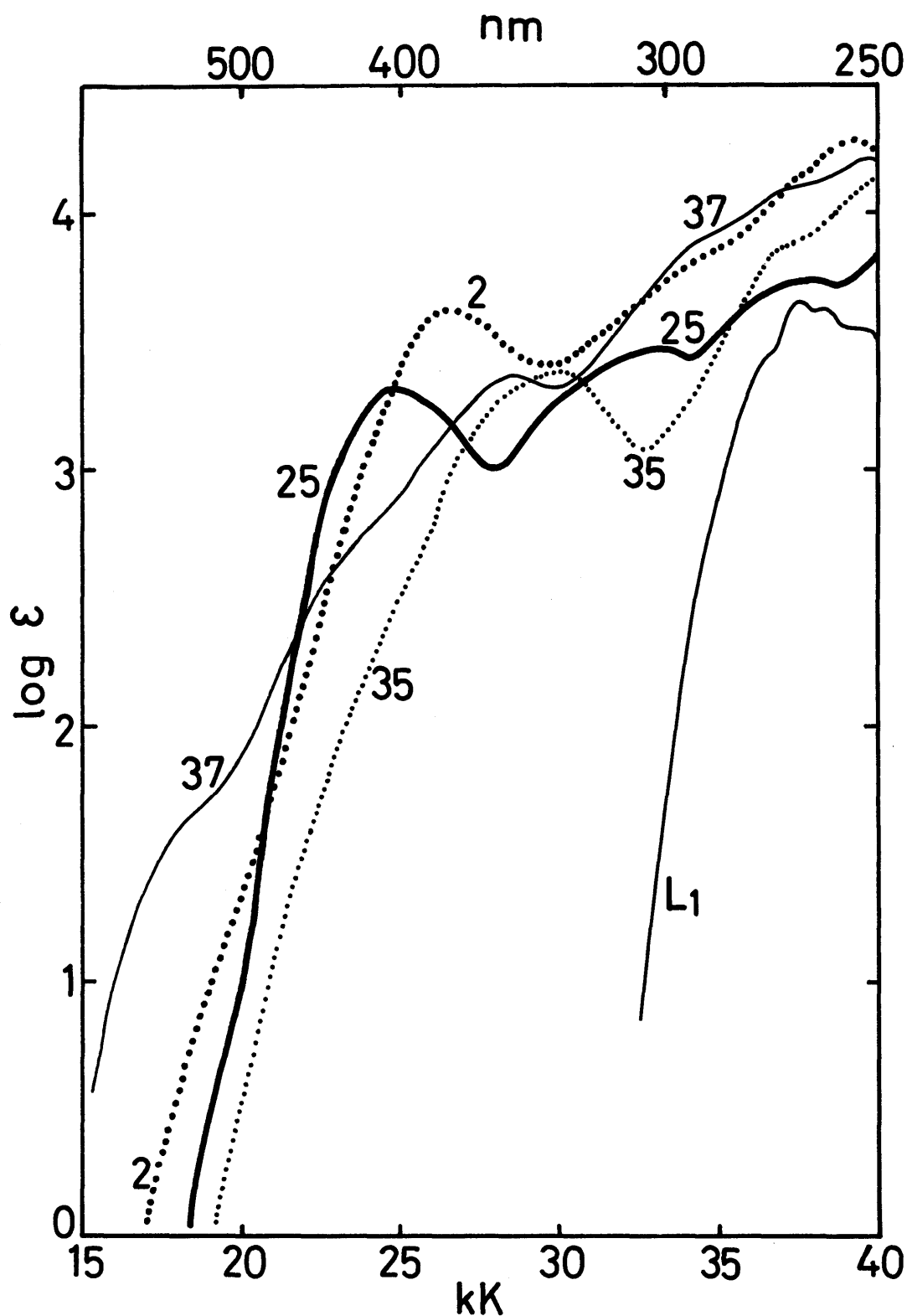


図12 クロロホルム溶液の吸収スペクトル

L_1 : mepiaH , 2: $\text{Pd}(\text{mepia})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

25: $\text{Pt}(\text{dmep})\text{Cl} \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$, 35: $\text{Pd}(\text{dmep})\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,

37: $\text{Pd}(\text{dmep})\text{I}$.

表16. 白金およびパラジウム錯体のクロロホルム溶液の吸収スペクトル

No.	錯体	吸収極大, $\lambda K(\log \epsilon^a)$			
1	Pd(mepiaH)Cl_2	23.9	32.8 ^b		
2	$\text{Pd(mepia)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23.5(3.58)	27.7sh ^c		
25	$\text{Pt(dmep)Cl} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$	19.3sh	24.7(3.25)	26.3sh	29.6sh
26	Pt(dmpp)Cl	25.1(3.15)	30.2sh		
27	$\text{Pt(etep)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.5sh	25.1(3.24)	28.2sh	30.6sh
28	$\text{Pt(etep)Br} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	18.0sh	25.0(3.27)	27.6sh	30.0(3.20)
29	$\text{Pt(etpp)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.4(3.19)	28.1sh		
30	Pt(etpp)Br	25.2(3.20)	27.4(3.15)	30.1sh	
31	Pd(peg)Cl	24.6sh	28.0sh	29.9(3.31)	
32	Pd(peg)Br	23.7sh	28.0sh	29.3(3.34)	
33	Pd(peg)I	18.4sh(1.6)	23.6sh	27.9sh(3.4)	29.5sh
34	$\text{Pd(mep)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.8sh	29.0sh	30.4(3.38)	
35	$\text{Pd(dmep)Cl} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	25.5sh	28.2sh	30.1(3.38)	
36	$\text{Pd(dmep)Br} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	23.7sh	28.2sh	29.3(3.39)	
37	Pd(dmep)I	18.6sh	24.8sh	28.5(3.37)	
38	$\text{Pd(deep)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.0sh	28.7sh	29.8(3.43)	
39	Pd(mpp)Cl	24.2sh	28.3sh	29.7(3.28)	
40	$\text{Pd(dmpp)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	23.3sh	27.7sh	29.3(3.29)	
41	Pd(dmpp)Br	18.6sh	23.5sh	27.6sh	29.0(3.27)
42	$\text{Pd(dmpp)I} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	17.4sh	23.5(2.69)	28.5sh	
43	Pd(dmpp)(NCS)	25.5sh	29.5(3.38)		
44	$\text{Pd(aep)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	24.7sh	28.3sh	30.1(3.48)	
45	$\text{Pd(etep)Cl} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$	23.9sh	28.3sh	29.7(3.53)	
46	Pd(etep)Br	23.3sh	29.1(3.52)		
47	$\text{Pd(etpp)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.0sh	23.7sh	29.5(3.38)	
48	$\text{Pd(etpp)Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.0sh	22.8sh	25.1sh	29.1(3.41)

a: ϵ = モル吸光係数.

b: 拡散反射スペクトル.

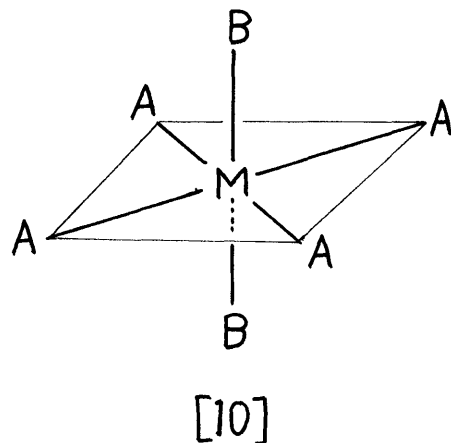
c: sh=shoulder.

質にはあまり影響がないように思われる。このことは表 I に示す以外の配位子，たとえばポリアミン，アミノ酸アミドの誘導体などのような性質の異なる配位子の錯体のスペクトルが，表 16 のスペクトルと顕著に異なることから明らかである⁴²。これらの吸収の位置は一般にハロゲンの交換により $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に低波数側へ， R については $\text{NHCH}_3 > \text{N(CH}_3)_2 > \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \geq \text{SC}_2\text{H}_5$ の順に， n については $2 > 3$ の順に低波数側へシフトする。またモル吸光係数については $n=2$ の方が 3 よりも大きく， R の配位原子が硫黄の時の方が窒素の時よりも大きい。これらは錯体のスペクトルの一般的な傾向と一致する。

3.5.2 ニッケル錯体

八面体のニッケル(II)錯体では，8個の d 電子のうち 6 個は対をなして t_{2g} 軌道に，残りの 2 個は 2 つの e_g 軌道に 1 個ずつ入り不対電子となって存在している。従って錯体は常磁性で基底状態は三重項となる。この場合はスピン許容遷移として ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} (1/1)$ ， ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g} (1/2)$ および ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} (1/3)$ が，またこれ以外にいくつかのスピン禁制遷移が現われると予想される⁴⁵。ニッケル(II)の八面体錯体では ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ の遷移エネルギーは $10Dq$ に等しく，スペクトルが帰属できれば直ちに配位子場の強さを知ることができる。

八面体錯体 [10] において，互いに *trans* にある 2 つの配位子 B が，面内の他の 4 つの配位子 A と



異なると、錯体の対称性は D_{4h} に低下し、 d 軌道はさらに分裂する⁴⁵。これに対応してエネルギー準位が分裂し、八面体の時に比較して多くの $d-d$ 遷移が存在する。この対称性を持つニッケル錯体では、 ${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3B_{1g}$ の遷移エネルギーは面内の配位子 A の生ずる配位子場の強さに等しい。B の配位子場が A に比較して非常に弱い、B が存在しない時には d 軌道の分裂はさらに大きくなり、 $b_{1g}(dx^2-y^2)$ 軌道が $a_{1g}(dz^2)$ 軌道に比べて非常に不安定となるので、 b_{1g} 軌道に電子が入ることは不利となる。8 個の d 電子はすべてが対を作って残りの 4 つの d 軌道に入り、一重項が基底状態となる。白金(II) およびパラジウム(II) 錯体は反磁性であって、この場合に対応し、常磁性錯体とは非常に異なったスペクトルが予想される。ニッケル(II) 錯体の場合に、常磁性から反磁性錯体への遷移が配位子 A, B の性質にどのように依存するかは興味がある。

測定したニッケル錯体のスペクトルを表 17, 18 および図 13, 16, 17 に示した。反磁性錯体のスペクトルは常磁性錯体とは明らかに異なっており、また常磁性錯体の間でもスペクトルの形が相当に違っている。以下個々の場合を考察し、錯体の構造を推定する。

(i) 常磁性ニッケル錯体の拡散反射スペクトル

1:2 錯体 $Ni(mepiaH)_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ および $Ni(mepiaH)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ の拡散反射スペクトル (図 13) は、X 線結晶解析により構造の決定された $[Ni(piaH)_2(H_2O)_2]Cl_2$ (図 14)¹⁰ のスペクトル¹ とほとんど同一であるから、これらの錯体は同じ構造を持つと考えられる。さらに $Ni(dimepia)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ のスペクトル

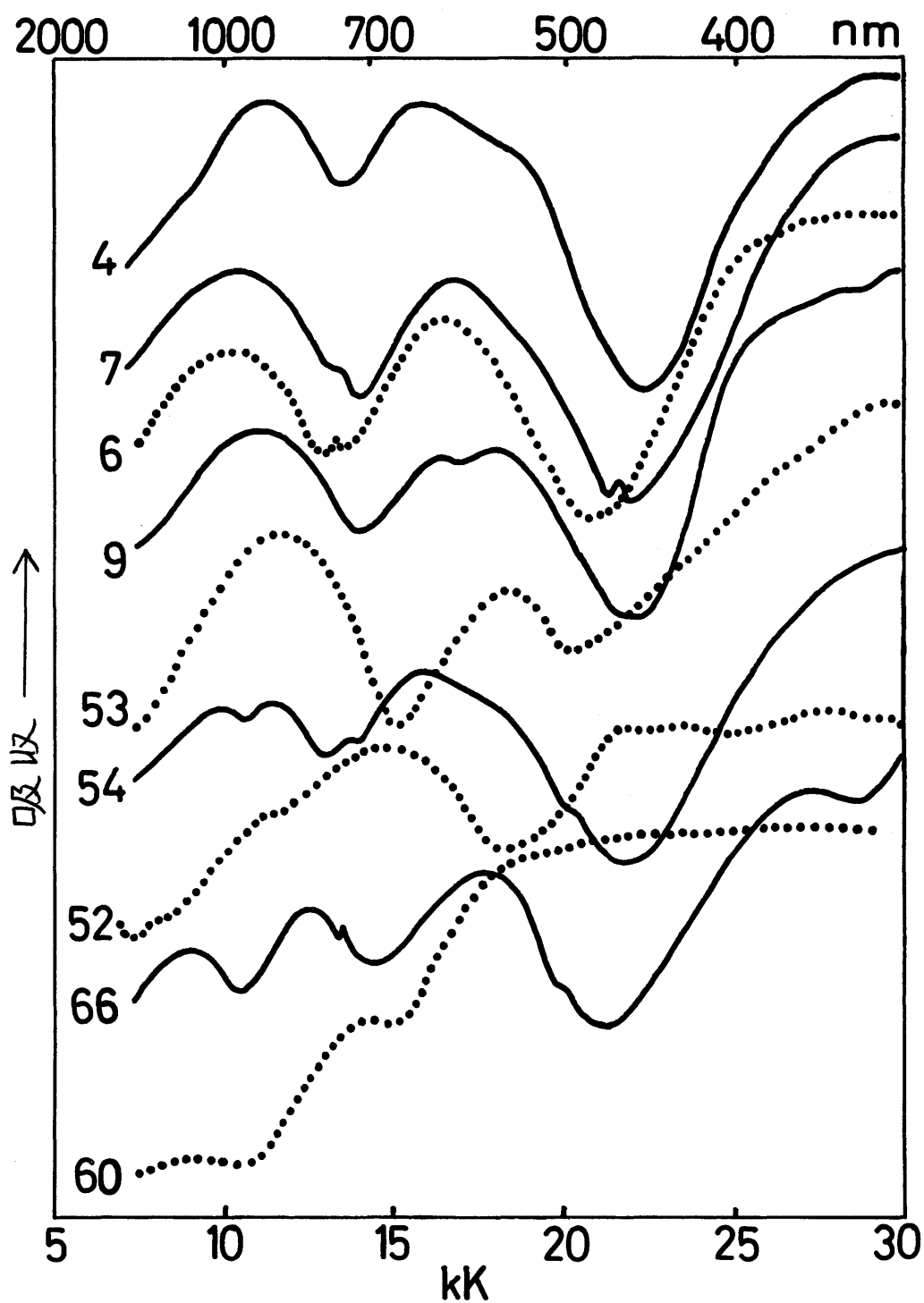


図13 ニッケル錯体の拡散反射スペクトル

- | | |
|--|---|
| 4: $\text{Ni}(\text{mepiaH})_2(\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, | 7: $\text{Ni}(\text{mepiaH})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, |
| 6: $\text{Ni}(\text{mepiaH})_2(\text{NCS})_2$, | 9: $\text{Ni}(\text{dimepia})_2(\text{NCS})_2$, |
| 53: $\text{Ni}(\text{pmp})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, | 54: $\text{Ni}(\text{pmpH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$, |
| 52: $\text{Ni}(\text{pmp})\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{HBr}$, | 60: $\text{Ni}(\text{mep})(\text{NCS}) \cdot \frac{5}{4}\text{H}_2\text{O}$ (反磁性), |
| 66: $\text{Ni}(\text{mpp})(\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. | |

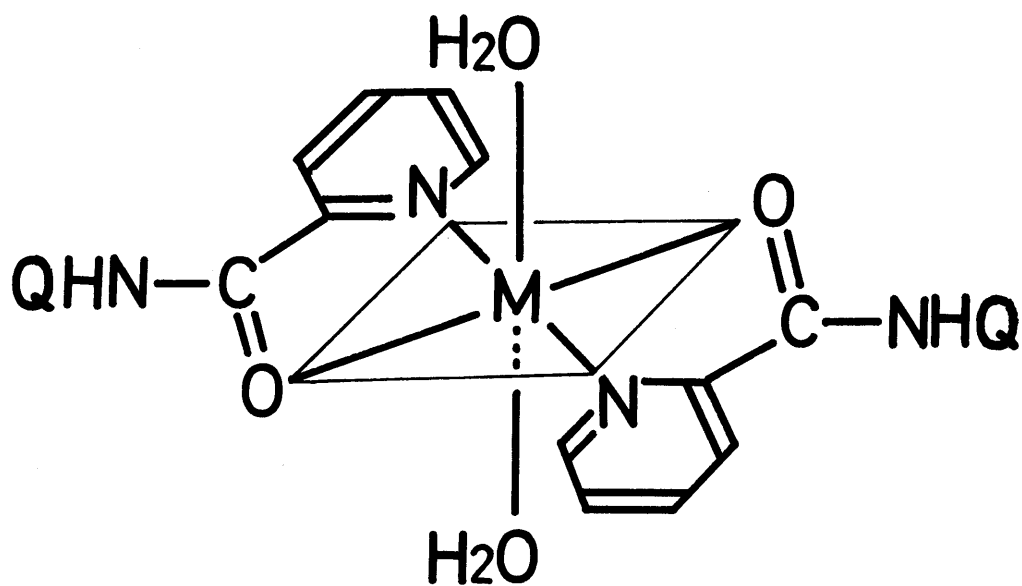


図 14 $[M(LH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ の推定構造
ただし $Q = -(CH_2)_n-R$ である。

もこれらに類似しているから、同様の構造が示唆される。
チオシアナト錯体 $Ni(LH)_2(NCS)_2$ は、 $LH = \text{dimepia}$ と $moepH$ を除けば、互いに似た拡散反射スペクトルの形を示し、その構造は赤外スペクトルの類推から、 $[Ni(LH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ に類似しているものと推定される。すなわち、図14の H_2O が NCS で置き換えられた構造である。 $[Ni(LH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ および $[Ni(LH)_2(NCS)_2]$ 型錯体のスペクトルはいずれも八面体の配位子場に基づいて、 $10 \sim 11.5 \text{ kK}$ の吸収は ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ に、 $15 \sim 18 \text{ kK}$ の吸収は ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ に、また 13 kK 付近にしばしば現われる弱い吸収はスピン禁制遷移に帰属され、 LH , H_2O , NCS の各配位子の場の強さがあまり変わらないことが示される。また配位子 LH の酸アミド基の窒素の置換基の効果はほとんど見られない。

配位子 $moepH$ はチオシアン酸ニッテルと二種類の錯体を与えるが、 $Ni(moepH)_2(NCS)_2 \cdot \frac{5}{8} H_2O$ のスペクトル(表17)は上記の $Ni(LH)_2(NCS)_2$ 型錯体に対応しており、同様の構造を持つことが示される。しかし無水の $Ni(moepH)_2(NCS)_2$ は $15.7 \sim 17.7 \text{ kK}$ の範囲に異常に幅広い吸収を示し、その色およびスペクトルの形はむしろ $[Ni(LH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ に近い。赤外スペクトルから示されるように、この錯体中では $moepH$ はピリジン環の窒素と酸アミド基の酸素とで配位した二座配位子となっており、チオシアン酸イオンは窒素で配位している。従って、考え得る構造は、 $moepH$ あるいはチオシアン酸イオンが互いに Cis に配位したものであるが、これを支持する証拠は得られなかった。

錯体 $Ni(\text{dimepia})_2(NCS)_2$ の拡散反射スペクトル(図13, 表17)では、八面体の ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ の領域の吸収がはっきり

表17 ニッケル錯体の拡散反射スペクトル

No.	錯体	吸収極大 λ_K			
3	Ni(piaH) ₂ (NCS) ₂	10.5	16.8		
4	Ni(mepiaH) ₂ Cl ₂ ·4H ₂ O	11.1	15.9	18.8sh ^a	
5	Ni(mepiaH) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	11.0	15.8	18.6sh	
6	Ni(mepiaH) ₂ (NCS) ₂	10.2	13.2sh	16.4	
7	Ni(mepiaH) ₃ (ClO ₄) ₂ ·1/2H ₂ O	10.1	13.2sh	16.7	21.7w
8	Ni(dimepia) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	11.2	15.8		
9	Ni(dimepia) ₂ (NCS) ₂	11.1	16.3	18.0	
49	Ni(pmp)Cl*	12.1	17.3sh		
50	Ni(pmp)(NCS)·3/2H ₂ O*	14.7	18.5sh		
51	Ni(pmp)(NCO)·H ₂ O*	13.6	18.0sh		
52	Ni(pmp)Br·1/2HBr	11.5sh	14.4	22.0sh	
53	Ni(pmp) ₂ ·6H ₂ O	11.6	18.1		
54	Ni(pmpH) ₂ (NO ₃) ₂ ·2HNO ₃	9.8	11.1	15.7	18.0sh
55	Ni(pepH) ₂ Cl ₂	9.4	13.0sh	16.0	20.0sh
56	Ni(pepH) ₂ Br ₂ ·3H ₂ O	11.1	13.5sh	16.9	
57	Ni(pepH) ₂ (NCS) ₂	9.9	13.2w	16.5	
58	Ni(pepH) ₂ (NO ₃) ₂ ·2HNO ₃	9.9sh	10.8	15.7	18.2sh
59	Ni(enp)(NCS)*	15.1	19.0sh		
60	Ni(mep)(NCS)·5/4H ₂ O*	14.8	18.7sh		
61	Ni(mepH) ₂ Br ₂ ·2HBr	8.5	11.0	14.9	16.7sh
62	Ni(dmep)(NCS)*	14.6	18.3sh		
63	Ni(dmep)(NCO)·3H ₂ O*	13.6	18.0sh	20.0sh	
64	Ni(deep)(NCS)·3/4H ₂ O*	13.9	18.3sh		
65	Ni(tnp)(NCS)·1/4H ₂ O*	14.3sh	18.5sh	21.3	
66	Ni(mpp)(NCS)·2H ₂ O	9.0	12.4	13.4w	17.5 20.2sh
67	Ni(mppH) ₂ Cl ₂ ·2HCl·4H ₂ O	11.1	13.5sh	16.7br	
68	Ni(aepH) ₂ (NCS) ₂	10.5	13.3w	16.8	
69	Ni(etepH) ₂ Cl ₂	9.2	14.9	17.0sh	
70	Ni(etepH) ₂ (NCS) ₂	10.5	13.2w	16.5	
71	Ni(moepH) ₂ (NCS) ₂	10.5	13.5w	15.7-17.7br	19.2sh
72	Ni(moepH) ₂ (NCS) ₂ ·5/6H ₂ O	10.3	13.3w	16.7	

a: sh=shoulder, w=weak, br=broad.

*印は反磁性錯体を示す。

と二本に分裂(16.3, 18.0 kK)しているが, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ の方(11.1 kK)は分裂していない。もし錯体の対称性が低下していて, 例えば D_{4h} になっていれば, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ の分裂が, ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ の分裂よりもかなり大きいはずである⁴⁶。従って ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ に当ると思われる吸収(11.1 kK)が大きく分裂しなければならない。しかしこの仮定は事実と反する。一方赤外スペクトルから, この錯体が $[Ni(NCS)_6]^{4-}$ を含む可能性が示唆されたので, この錯体は $[Ni(dimepia)_3]_2$ ・ $[Ni(NCS)_6]$ のような構造を取っていて, その各錯イオンの ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ の吸収が別々に(16.3, 18.0 kK)現われたと考えられる。また両錯イオンの ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ の吸収は偶然重なっていると思われる。

クロロ錯体 $Ni(pepH)_2Cl_2$ および $Ni(etepH)_2Cl_2$ のスペクトルの形は, $Ni(LH)_2(NCS)_2$ に類似しているが, いずれも低波数側に有り, テオシアニ酸イオンよりも配位子場の弱い塩化物イオンが配位していることが示され, 赤外スペクトルで ν_{N-C} が存在することと一致する。しかし

$Ni(mppH)_2Cl_2 \cdot 2HCl \cdot 4H_2O$ のスペクトルはむしろ $[Ni(LH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ に近く, また ν_{N-C} が存在しないことから, 水が配位した構造(図14)が推定される。

酸を付加した型の3つの錯体 $Ni(pmpH)_2(NO_3)_2 \cdot 2HNO_3$, $Ni(pepH)_2(NO_3)_2 \cdot 2HNO_3$ および $Ni(mepH)_2Br_2 \cdot 2HBr$ の拡散反射スペクトルにおいては, 8.5~11.5 kKの範囲に2つの吸収が存在し, また15 kK付近の吸収の形が非対称となっている(図13-54, 表17)。従ってこれらの錯体の配位子場は八面体からのずれが著しいと推定される。たとえば, $Ni(mepH)_2Br_2 \cdot 2HBr$ においては, すでに述べたように, 2分子の HBr は末端の

メチルアミノ基を四級化しており、この配位子は二座としてしか作用できないから、2個の臭化物イオンが配位しているはずである。上記の事実から類推すると、その構造は図14のH₂Oの代りにBrが配位したものと推定される。すなわちこの錯体の配位子場は、非常に弱い配位子Brが軸方向から配位した、近似的にD_{4h}の対称であると考えられる。この場合は、基底状態³B_{1g}から励起状態へのスピン許容遷移が6個予想される⁴⁵。しかし今までに知られているニッケル錯体では、対称がD_{4h}に低下しても、³T_{1g} ← ³A_{2g}の分裂がはっきり認められない場合が多い⁴⁶。従って8.5 kKの吸収は³E_g ← ³B_{1g}に、11.0 kKは³B_{2g} ← ³B_{1g}に、14.9 kKは(³E_g, ³A_{2g}) ← ³B_{1g}に帰属される。D_{4h}対称の配位子場では³B_{2g} ← ³B_{1g}の遷移エネルギーは近似的には軸方向の配位子場に無関係に、面内の配位子によってのみ決定されるが、上記のpmpH, pepH, mepH錯体の面内の配位原子は全く同じであるから、すなわち図14のようにピリジン環の窒素と酸アミド基の酸素原子各2個であるから、この遷移に基づく吸収の位置はほとんど同じであると予想される。事実その位置はほぼ同じであり(約11 kK)、帰属の正しいことが示される。この場合には、配位子場のパラメーターD_qは、³B_{2g} ← ³B_{1g}のエネルギー(10D_q)の10分の1に等しく、この3つの配位子に対しては約1100 cm⁻¹となる。またこの値は、[Ni(mepiaH)₂(H₂O)₂]²⁺の見かけ上の配位子場の強さにほぼ等しい。

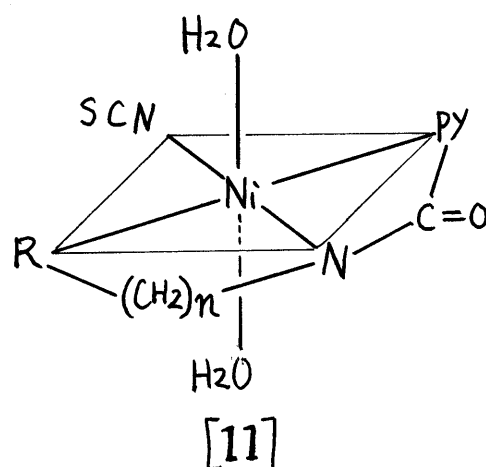
唯一の1:3錯体Ni(mepiaH)₃(ClO₄)₂·½H₂Oの拡散反射スペクトルは八面体のニッケル(II)に特徴的なもので、Ni(piaH)₃(ClO₄)₂のスペクトル³とほとんど同じである。こ

の錯体のスペクトルから、ニッケル(II)に対する $mepiaH$ の配位子場のパラメーター $Dq = 1010 \text{ cm}^{-1}$ が求められ、この値は水 ($Dq = 850$) とアンモニア ($Dq = 1080$) の中間にある。しかしこの錯体が mer 型か fac 型かは決定できない。このように $mepiaH$ の Dq が水よりも大きいにもかかわらず、 $[Ni(mepiaH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ の ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (11.0 kK) の方が $[Ni(mepiaH)_3]^{2+}$ のより (10.1 kK) も高波数側にあり、前者の見かけの配位子場の方が強いことになる。しかし前者の錯体の吸収の形が非対称である (図13-4) ことを考えると、配位子場の対称が正八面体から歪んでいることが示され、この歪みがその原因であると考えられる。

次に水素を解離した配位子が配位した錯体のスペクトルを考察する。 $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ はすでに述べたように、容易に脱水されて赤色の反磁性錯体となるが、このことは、水分子が弱く配位していることを示している。拡散反射スペクトルでは、上記の3錯体、 $Ni(pmpH)_2(NO_3)_2 \cdot 2HNO_3$, $Ni(pepH)_2(NO_3)_2 \cdot 2HNO_3$ および $Ni(mepH)_2Br_2 \cdot 2HBr$ と比較すると、 ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ の領域の分裂がさらに大きくなっており、面内の配位子場 ([10] 式の配位子 A) とそれに垂直方向の配位子場 ([10] 式の配位子 B) との強さの違いが非常に大きいことが示される。このスペクトルは上記3錯体と同様に帰属され、 D_{4h} の配位子場のパラメーター⁴⁶ として、 $D_{qxy} = 1240$, $D_{qz} = 661$, $D_t = 331 \text{ cm}^{-1}$ が得られる。これらの値はこの対称を持つ他のニッケル錯体について報告されている値の範囲内にある。面内の配位子場 (D_{qxy}) は上記3錯体 (1100 cm^{-1}) よりもかなり強く、その原因として酸アミド基の窒素が配位していることが考えられる。この錯体の構造は

式 [11] のように面の上下から水 2 分子が配位していると推定される。ただし, PY は 2-ピリジル基である。

錯体 $\text{Ni}(\text{pmp})\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{HBr}$ の拡散反射スペクトルは図 13-52 に示すように異常な形をしており, 八面体あるいは *tetragonal* の錯体



のとは非常に違っている。これに類似した形のスペクトルは, 五配位のニッケル錯体, $[\text{Ni}(\text{meaz})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ($\text{meaz} = 2\text{-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1,5-benzodiazepine}$)⁴⁷, および $[\text{Ni}(\text{cyhx-dtp})_2(\text{pip})]$ ($\text{cyhx-dtp} = 0,0'\text{-dicyclohexyl-dithiophosphate}$, $\text{pip} = \text{piperidine}$)⁴⁸ 等に報告されている。前者はさらに 5.8 kK に五配位錯体に特徴的な吸収を持っているが⁴⁷, 8 kK 以下の領域は本研究で使用した分光器では測定できなかったが, $\text{Ni}(\text{pmp})\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{HBr}$ はおそらく五配位であると考えられる。また赤外スペクトルでも, 本錯体の Ni-Br (表 13) は五配位錯体に対して報告されている値の範囲内⁴⁹にある (p. 48 参照)。

水素を失なった配位子 2 分子が配位した唯一の錯体, $\text{Ni}(\text{pmp})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の拡散反射スペクトルは八面体に特有のものであって, 図 15 のような構造を持つものと考えられる。この水素を失なった配位子 pmp の配位子場のパラメーター $Dq = 1160 \text{ cm}^{-1}$ はかなり大きい, 2,2'-ジピリジル ($Dq = 1265 \text{ cm}^{-1}$) よりも小さい。この錯体のスペクトルは脱水により変化しないから水を配位していない。さらにエタノールに溶かしてもスペクトルはほとんど変化しない (表 17, 18)。しかし, 一

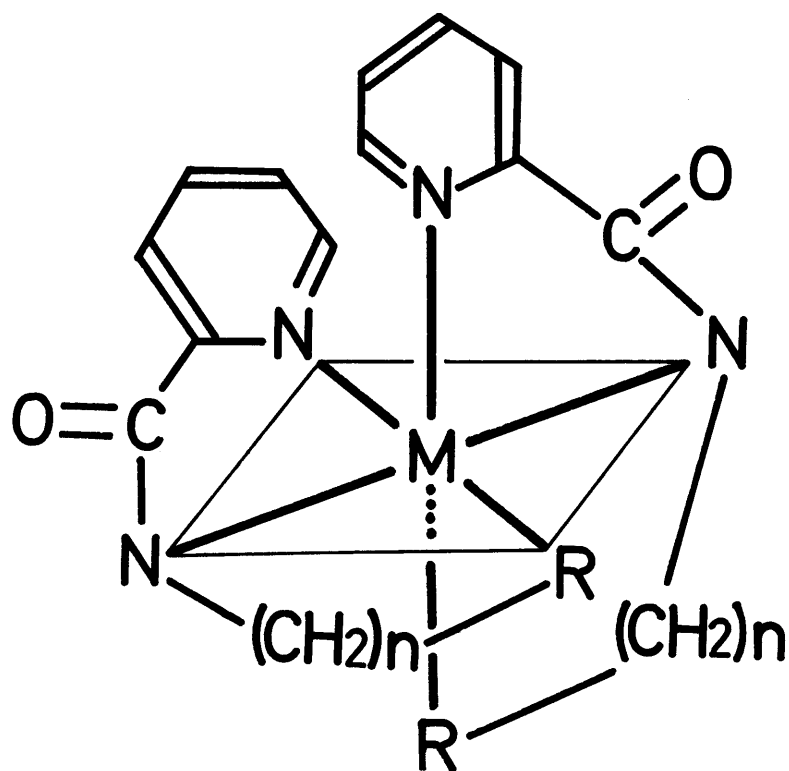


図15 $[ML_2]^{P+}$ の推定構造

表18 ニッケル錯体の吸収スペクトル

No.	錯体	溶媒	吸収極大 $\lambda K (\log \epsilon)$				
5	$\text{Ni(mepiaH)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	9.7(0.75)	13.4sh ^a	16.0(0.75)	22.0sh	24.7sh
7	$\text{Ni(mepiaH)}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	9.9(0.84)	13.4sh	16.3(0.89)	22.5sh	25.5sh
8	$\text{Ni(dimepia)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	8.9(0.47)	14.2sh	15.3(0.49)	25.7(0.89)	
49	Ni(pmp)Cl^*	CHCl_3	13.0sh(0.3)	17.3sh	20.3(2.20)	24.8(3.10)	26.2(3.05)
50	$\text{Ni(pmp)(NCS)} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}^*$	CHCl_3	14.5sh(0.5)	18.7sh	21.7sh	24.8sh	25.6(3.29)
51	$\text{Ni(pmp)(NCO)} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	CHCl_3	13.6(0.28)	18.2sh	21.5sh	25.2(3.25)	
52	$\text{Ni(pmp)Br} \cdot 1/2\text{HBr}$	DMF^b	8.3(0.84)	11.5(1.03)	16.4(1.06)	20.2(1.44)	25.0sh
53	$\text{Ni(pmp)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	11.5(1.69)	18.4(1.19)			
55	$\text{Ni(pepH)}_2\text{Cl}_2$	H_2O	9.8(0.69)	12.2(0.80)	13.5(0.72)	17.1(0.86)	
		DMF	8.8(0.93)	14.8(1.05)	25.0sh		
57	$\text{Ni(pepH)}_2(\text{NCS})_2$	DMF	9.2(1.06)	15.5(1.06)	25.6sh		
59	Ni(enp)(NCS)^*	DMF	15.2(0.56)	19.4sh	21.6sh	25.7(3.21)	
60	$\text{Ni(mep)(NCS)} \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}^*$	CHCl_3	14.7(0.57)	18.7sh	21.7sh	25.8(3.24)	
62	Ni(dmep)(NCS)^*	CHCl_3	14.5(0.60)	18.5sh	21.5(2.49)	25.6(3.22)	
		DMF	14.4(0.58)	18.6sh	21.5(2.49)	25.5(3.15)	
63	$\text{Ni(dmep)(NCO)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$	CHCl_3	13.6(0.33)	17.8sh	21.0(2.44)	25.2(3.16)	
64	$\text{Ni(deep)(NCS)} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}^*$	CHCl_3	14.4(0.57)	18.3sh	21.3(2.49)	25.5(3.23)	
65	$\text{Ni(tnp)(NCS)} \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}^*$	DMF	14.1(0.42)	18.5sh	21.2sh	25.6(3.08)	
66	$\text{Ni(mpp)(NCS)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	12.4(0.65)	13.6(0.67)	18.1sh	21.3sh	25.9(2.88)
		DMSO^c	7.95(0.49)	11.6(0.88)	13.1(0.85)	17.5(1.12)	20.9sh 25.8sh(2.4)

a: sh=shoulder.

b: DMF = *N,N*-ジメチルホルムアミド.

c: DMSO = ジメチルスルホキシド.

*印は反磁性錯体を示す.

般の八面体のニッケル(II)錯体に比較してスペクトル強度が大きいのは、錯体が正八面体から相当に歪んでいるためである。すなわち図15($R=2$ -ピリジル基)のように4つのピリジン環が一つの面内に存在し、その面に垂直方向から酸アミド基の窒素が配位した構造で、正八面体ではないからである。

(ii) 常磁性ニッケル錯体の吸収スペクトル

$Ni(mepiaH)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ の水溶液の吸収スペクトルは、 $Ni(piaH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ のスペクトル¹とほとんど同じであるが、同じ組成の $Ni(dimepia)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ のスペクトルはそれとかなり異なっていて(図16)、むしろ $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ のスペクトルに近い。すなわち、水溶液中では $dimepia$ の錯体はかなり解離してアコ錯体になっていると思われる。このことは酸アミド基の窒素上にメチル基を1つ導入しても配位能力はほとんど変化しないが、2つ導入すると配位能力が低下することを示している。

アルカリ性水溶液中では、 $Ni(mepiaH)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ は黄色を呈するが、この時のスペクトルを図16に示した。すなわち、 pH を高くすると吸収の位置は徐々に高波数側へ移動し、配位子場が強い配位原子に変化することが示される。これは一般に pH 3~7の間では酸アミド基が酸素で配位した錯体が、 pH 9以上では酸アミド基が水素を解離して配位子場の強い窒素で配位した錯体が溶液中に存在することを示している。

1:3錯体 $Ni(mepiaH)_3(ClO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の水溶液の吸収スペクトルは、1:2錯体に比較して少し高波数側へシフトしているが、スペクトルの形はほぼ同じで八面体錯体に特有のもの

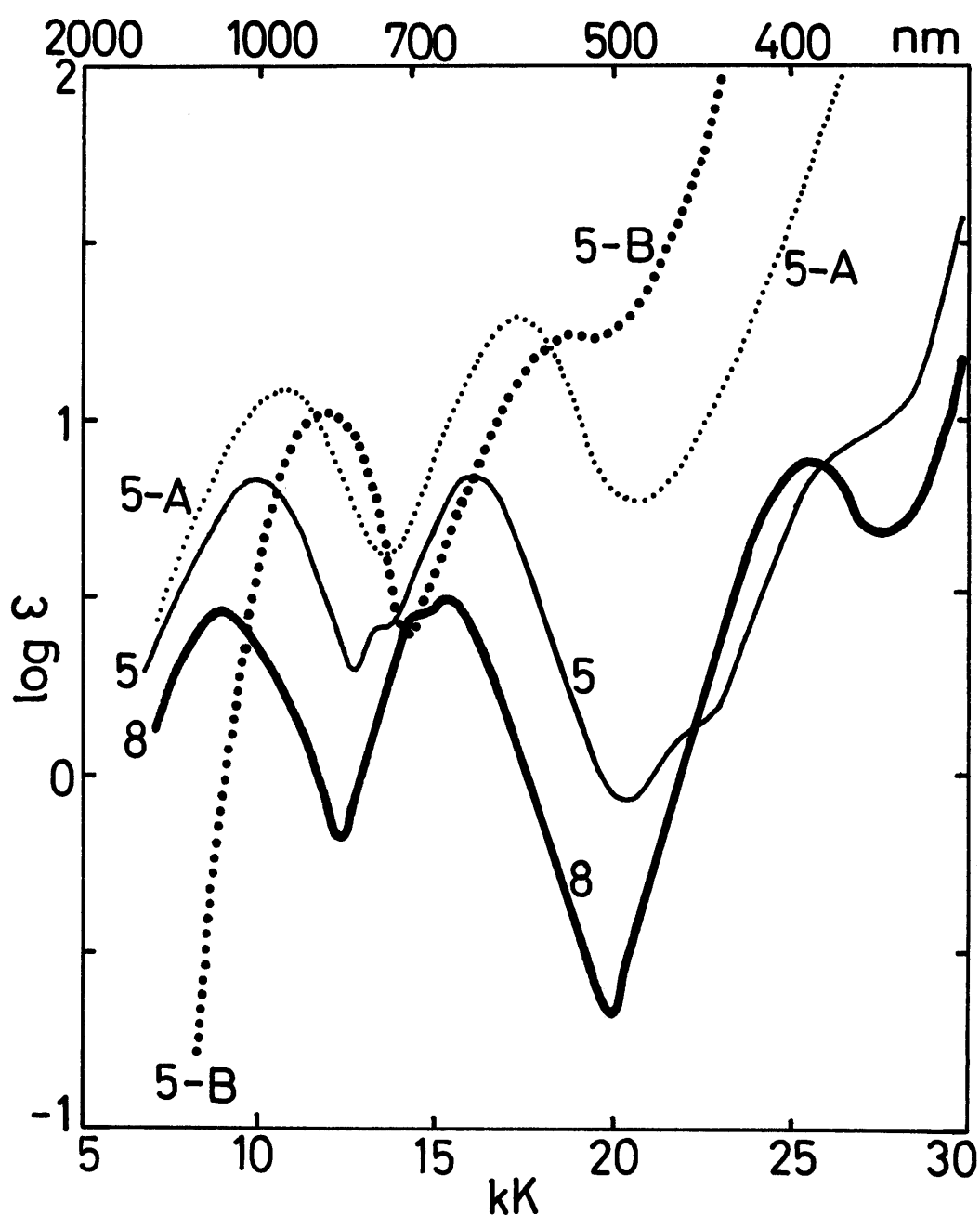


図16 ニッケル錯体の吸収スペクトル

- 5: $\text{Ni}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (水溶液),
 5-A: $\text{Ni}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH=8.8の水溶液),
 5-B: $\text{Ni}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH=13.0の水溶液),
 8: $\text{Ni}(\text{dimepia})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (水溶液)。

である。この高波数側へのシフトは、1:2錯体の2分子の水が配位子場のさらに強い $mepiaH$ で置換されたためである。しかし、拡散反射スペクトルでは1:2錯体の方が高波数側に吸収極大を示し、水溶液中とは逆の関係にある。1:3錯体のスペクトルは固体と水溶液とでほとんど変化しないが、1:2錯体では、水溶液にするとその形が変化すると共に吸収極大が低波数側へシフトする。 $piaH$ の錯体

$Ni(piaH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ も同様の現象を示すから、これは、固体の1:2錯体に存在する正八面体からの歪みが水溶液中では減少することに起因すると考えられる。

tetragonal 錯体 $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ の溶液の色は溶媒によって顕著に異なる。 DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド) に溶かすと赤色となり、そのスペクトルは反磁性ニッケル錯体に似ており(図17)、 DMF 中では平面型錯体になっていると推定される。しかし、 $DMSO$ (ジメチルスルホキシド) に溶かすと黄緑色となり、そのスペクトルは *tetragonal* のニッケル錯体に特有のものである。これを拡散反射スペクトルと比較すると少し変化しており、[II]式の水の代りに $DMSO$ が配位した構造になっていると思われる。従って、この錯体には DMF は配位できないが、 $DMSO$ は配位できることになり、 DMF と $DMSO$ とのわずかな配位能力の差が顕著に現われている⁵⁰。すなわち、この錯体は面の上下の配位子の性質のわずかな差を区別し得ることを示し、六配位 *tetragonal* 型から四配位平面型錯体への遷移の中間に位置していることがわかる。

固体状態で五配位と思われる $Ni(pmp)Br \cdot \frac{1}{2}HBr$ の DMF 溶液のスペクトルは固体とは異なり、むしろ *tetragonal* の

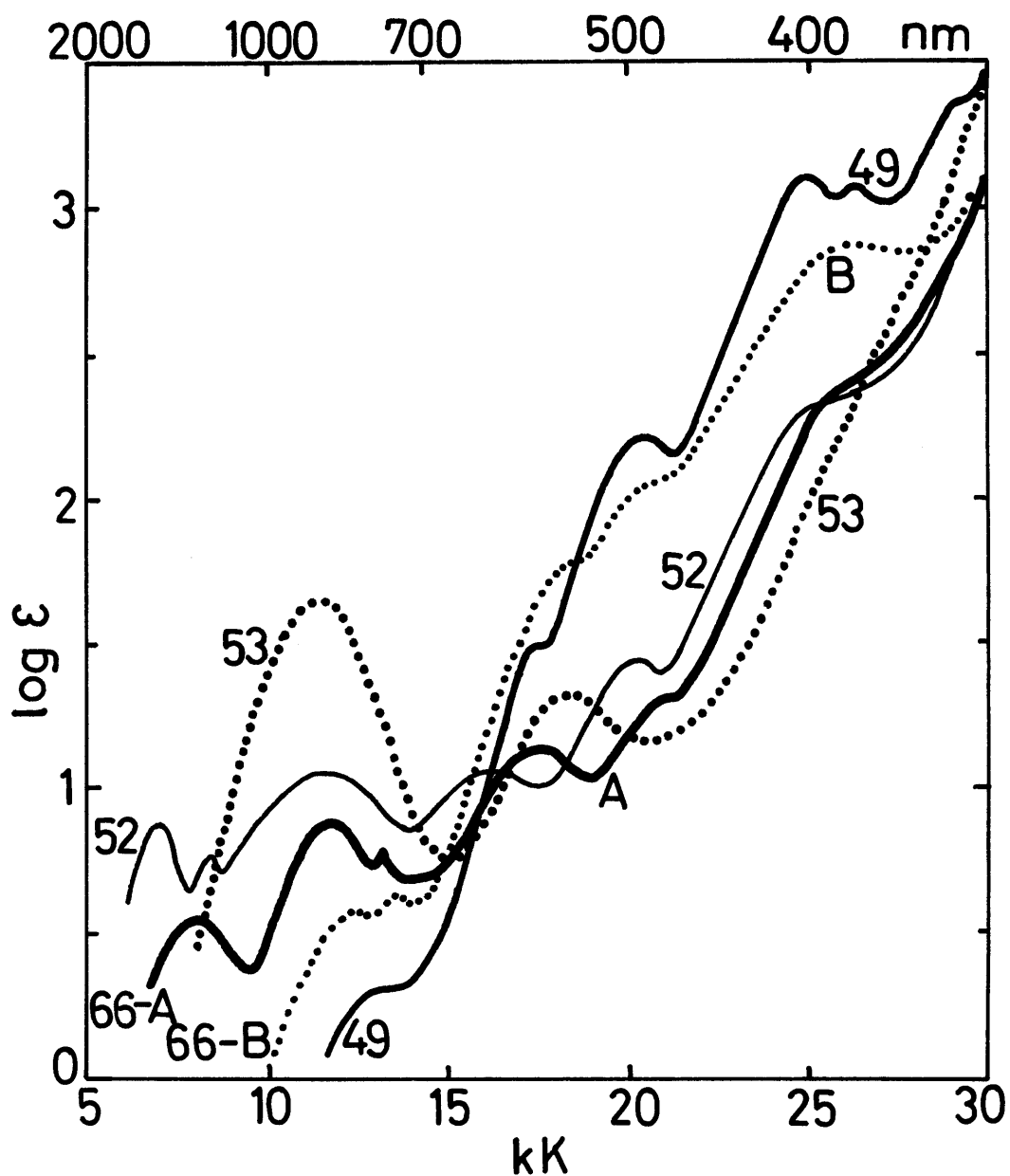


図 17 ニッケル錯体の吸収スペクトル

- 49: $\text{Ni}(\text{pmp})\text{Cl}$ (クロロホルム溶液),
 52: $\text{Ni}(\text{pmp})\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{HBr}$ (DMF 溶液),
 53: $\text{Ni}(\text{pmp})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (エタノール溶液),
 66-A: $\text{Ni}(\text{mpp})(\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DMSO 溶液),
 66-B: $\text{Ni}(\text{mpp})(\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DMF 溶液).

$Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ に似ている(図17)。従って $Ni(pmp)Br \cdot \frac{1}{2}HBr$ は DMF に溶かすと構造が変化し、おそらく式[11]の H_2O の代りに DMF が配位した形になっていると考えられる。これに反して $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ は DMF 中でも平面型錯体となっていて溶媒が配位しない。もし面の上下から配位する配位子(式[10]の配位子 B, p72 参照)に無関係に面内の配位子場 (D_{xy}) が決定されると考えるならば⁴⁶, $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ の DMSO 溶液のスペクトルから $D_{xy} = 1160 \text{ cm}^{-1}$ となり, $Ni(pmp)Br \cdot \frac{1}{2}HBr$ の DMF 溶液のスペクトルから $D_{xy} = 1150 \text{ cm}^{-1}$ となる。すなわち '(mpp)(NCS)' の作る配位子場の方が '(pmp)Br' よりもわずかに強いことになる。このために DMF は前者の場合には配位できないが、後者では配位できるものと考えられる。

(iii) 反磁性ニッケル錯体の吸収スペクトル

反磁性ニッケル錯体 $NiLX \cdot nH_2O$ の拡散反射スペクトル(図13, 表17)は 12~15 K に 1 つの弱い吸収を, 17~19 K にもう 1 つの吸収を肩として示すが, それより高波数側は吸収強度が強く幅広くなっている。それらのクロロホルム溶液の吸収スペクトルは, 19 K 以下では固体のスペクトルとほとんど同じで, 構造変化のないことが示されるが, それより高波数側では吸収極大あるいは肩が明瞭に現われる。錯体のクロロホルムへの溶解度は, 配位子が $dmep > mep > enp$ の順に減少し, $Ni(enp)(NCS)$ では測定が困難である。 $Ni(tmp)(NCS) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ も同様に溶け難いため, これらは DMF 溶液で測定した。一般に DMF はクロロホルムよりもかなり強い配位能力を持っているが⁵⁰, 錯体にはほとんど配位しない

ことが、 $Ni(dmep)(NCS)$ が両溶媒中でほとんど同一のスペクトルを示すことからわかる。さらに *tetragonal* 錯体 $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ が DMF 中で平面型錯体に変化することからも明らかである。

すでに報告されている平面反磁性ニッケル(II) 錯体のスペクトル⁵¹を参考にして、ここで測定したスペクトルを帰属した。すなわち、13~15 cm^{-1} の弱い吸収 ($\log \epsilon < 0.6$) (表 18) はその強度と位置からスピン禁制の遷移に、16~22 cm^{-1} のそれより強い吸収はスピン許容の遷移に、さらに高波数側にある吸収は電荷移動遷移あるいは配位子自身の吸収にそれぞれ帰属される。

スピン禁制およびスピン許容の遷移と考えられる 13~22 cm^{-1} の吸収極大あるいは肩の位置は配位子によってシフトする。R については $NH_2 > NHCH_3 > N(CH_3)_2 > N(C_2H_5)_2$ の順に、 $-(CH_2)_n-$ の n については 2 > 3 の順に低波数側にシフトする。また X については $NCS > NCO > Cl$ の順に低波数側にシフトする。さらに R=2-ピリジル基の pmp 錯体は dmep 錯体とほぼ同位置にある。この傾向は、パラジウム錯体の場合と一致する。これらの吸収帯のシフトの様子を知るために、スピン禁制に帰属した吸収の位置を横軸に取り、これに対してスピン許容遷移に帰属した 2 個の吸収の位置を縦軸に目盛ると図 18 のようになる。すなわちスピン禁制遷移のエネルギーの増加と共にスピン許容遷移のエネルギーが増加する。同様の関係は類似の三座の酸アミド $((CH_3)_2N-CH_2CONHCH_2-C_5H_4N)$ を配位したニッケル錯体 $NiLX \cdot mH_2O$ にも見出している⁴²。

すでに述べたように DMSO 中では、 $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ が

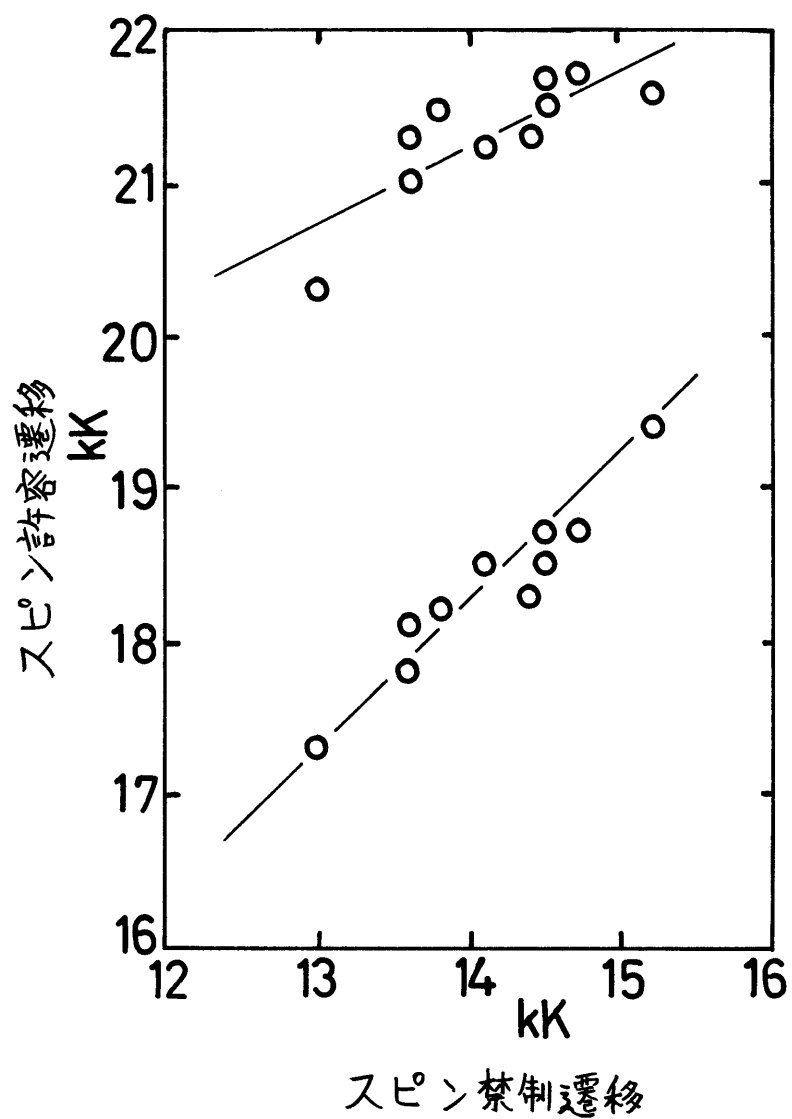


図18 反磁性ニッケル錯体のスピン禁制遷移とスピン許容遷移との間の関係

溶媒を配位して *tetragonal* となっているのに対し、 R のメチル基が1つ少ない配位子の錯体 $Ni(tnp)(NCS) \cdot \frac{1}{4}H_2O$ は、DMSO に溶かしても、DMF 溶液とほとんど同じスペクトルを与える。すなわち $(tnp)(NCS)$ の作る配位子場は $(mpp)(NCS)$ の配位子場よりも強いため、DMSO が前者の配位子の配位した錯体の軸方向から配位できないことを示す。これは、メチル基の位体障害により軸方向からの配位が妨げられる場合とは逆である⁵¹。

3.5.3 銅錯体

銅(II) は9個の d 電子を持ち、正八面体錯体では $d-d$ 遷移として ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ に基づく吸収が1つ現われ、その遷移エネルギーは配位子場の強さ $10Dq$ に等しい。しかし一般に銅錯体は正八面体から歪んでいることが多く^{52,53}、通常はスペクトル幅が広がっている。従って銅錯体のスペクトルを完全に帰属し、配位子場の強さ等を詳しく考察するのは困難であるので、ここでは定性的な考察をする。

(i) 拡散反射スペクトル

1:1 の銅錯体 $Cu(LH)X_2$ は 13.5 K 以下に $d-d$ 遷移に基づくと思われる吸収を示す(表19, 図19)。さらに近紫外部には、 $X=Cl$ を Br に代えると大きく位置が変化する吸収を示すが、それは金属とハロゲンとの間の電荷移動遷移に基づくものと考えられる⁵⁴。このことはハロゲンが銅に配位していることを示し、赤外スペクトルに ν_{Cu-X} が現われることと一致する。この型の錯体においては、たとえば、 LH が $piatH$, $mepiaH$, $dimepia$ と変わるにつれてクロロ錯体は

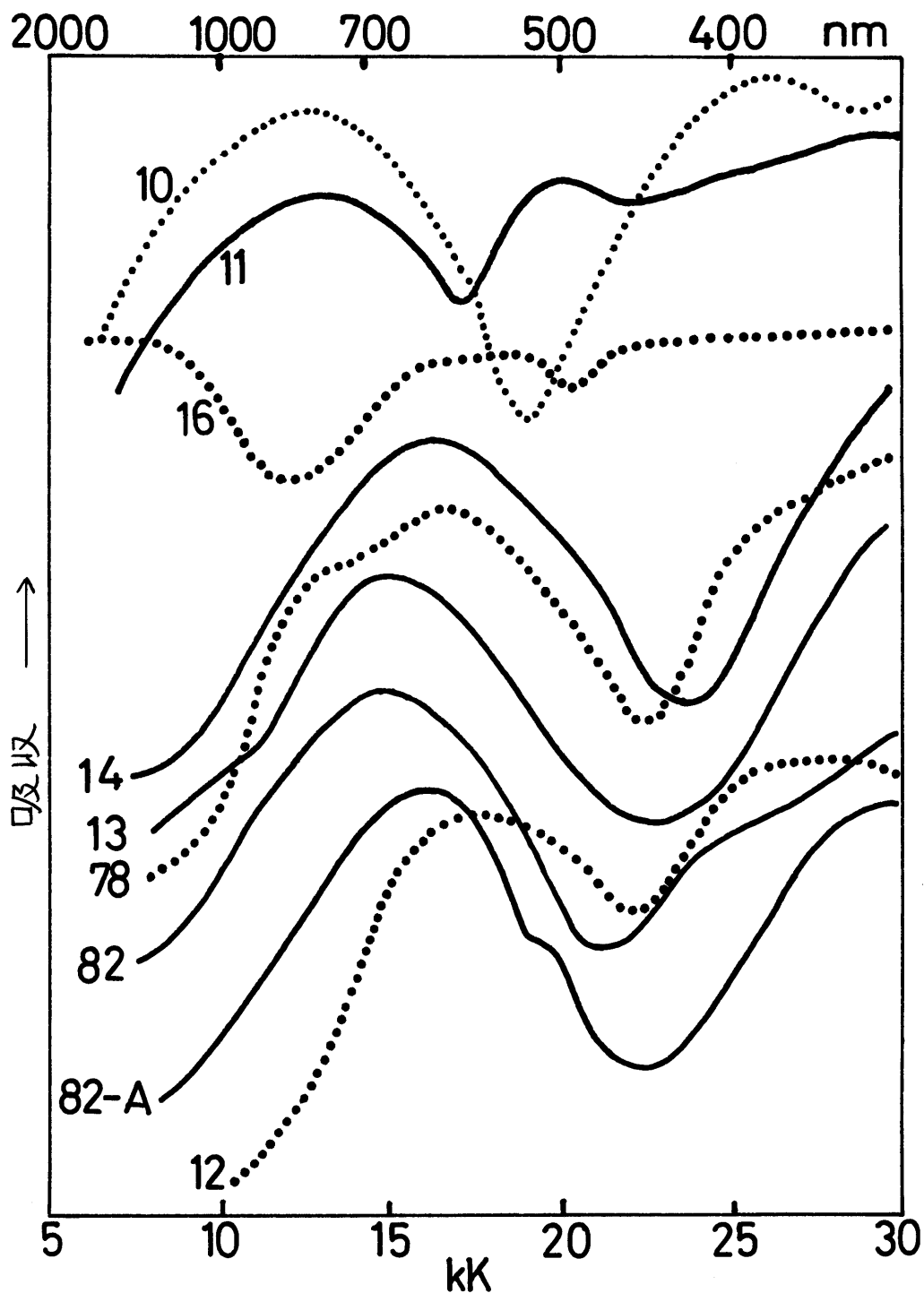


図19 銅錯体の拡散反射スペクトル

- | | |
|---|---|
| 10: $\text{Cu}(\text{mepiaH})\text{Cl}_2$ | 11: $\text{Cu}(\text{mepiaH})\text{Br}_2$ |
| 12: $\text{Cu}(\text{mepia})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 13: $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 14: $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2$ | 16: $\text{Cu}(\text{dimepia})\text{Br}_2$ |
| 78: $\text{Cu}(\text{pep})_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 82: $\text{Cu}(\text{dmep})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 82-A: $\text{Cu}(\text{dmep})\text{Cl}(\text{無水})$ | |

表19 銅錯体の拡散反射スペクトル

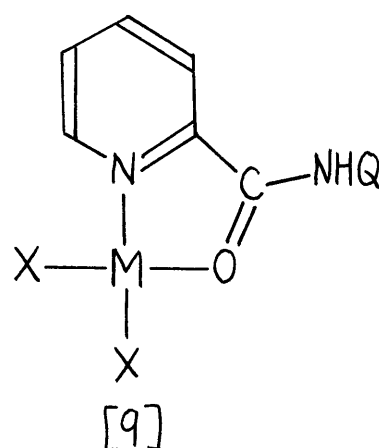
No.	錯体	吸収極大 λ_K			
10	Cu(mepiaH)Cl_2	12.8	26.2		
11	Cu(mepiaH)Br_2	12.9	20.0		
12	$\text{Cu(mepia)(OH)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.5	20.5sh	26.0sh ^a	
13	$\text{Cu(mepiaH)}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.8			
14	$\text{Cu(mepiaH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	16.3			
15	Cu(dimepia)Cl_2	12.8	26.0		
16	Cu(dimepia)Br_2	8.5sh	17.0br ^b	21.7sh	
17	$\text{Cu(dimepia)}_2(\text{ClO}_4)_2$	16.0			
73	Cu(pmp)Cl	15.6			
74	Cu(pmp)Br	15.3			
75	Cu(pmp)ClO_4	16.4	20.5sh		
76	$\text{Cu(pmpH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	14.0sh	17.4	27.0sh	
77	Cu(pep)Cl	15.7	27.7sh		
78	$\text{Cu(pep)}_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.0sh	16.9	25.5sh	
79	$\text{Cu(pepH)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HClO}_4$	15.9			
80	$\text{Cu(enp)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15.3br	17.5sh	23.5sh	27.0sh
80'	Cu(enp)Cl (無水)	16.8	21.0sh		
81	Cu(enp)Br	16.1	18.5sh	26.0sh	
82	$\text{Cu(dmep)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.8	23.5sh	27.0sh	
82'	Cu(dmep)Cl (無水)	16.0	19.6sh		
83	$\text{Cu(dmep)Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.7	23.4sh	27.0sh	
84	Cu(dmep)ClO_4	16.8br			
85	$\text{Cu(dmepH)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HClO}_4$	15.7			
86	Cu(tnp)Cl	16.5sh	18.7	25.5sh	
87	Cu(tnp)Br	17.7	19.5sh	24.5sh	
88	Cu(dmpp)ClO_4	16.4	19.5sh	25.8sh	
89	$\text{Cu(dmppH)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HClO}_4$	15.9			
90	$\text{Cu(etep)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.2	18.5sh	26.0sh	
91	Cu(etepH)Cl_2	13.1	25.0sh		
92	Cu(etepH)Br_2	9.6	12.8sh	21.0sh	
93	$\text{Cu(etepH)}_2\text{Cl}_2$	14.1	28.0sh		
94	Cu(etppH)Cl_2	11.6	26.0		
95	Cu(moepH)Cl_2	13.4	24.7sh		

a: sh=shoulder.

b: br=broad.

淡緑色から暗緑色に，またブロモ錯体は淡褐色から黒色に変化するが， $\text{Cu}(\text{dimepia})\text{Br}_2$ のスペクトルだけは幅が広く，その形（図19-16）も異なっている。すなわちこの錯体の電子状態は，この型の他の錯体と少し異なっているものと考えられる。これらの1:1錯体は[9]

式または[9]式の面の上下の軸方向から他の錯体分子のXが銅に弱く配位した構造を持つものと推定される。

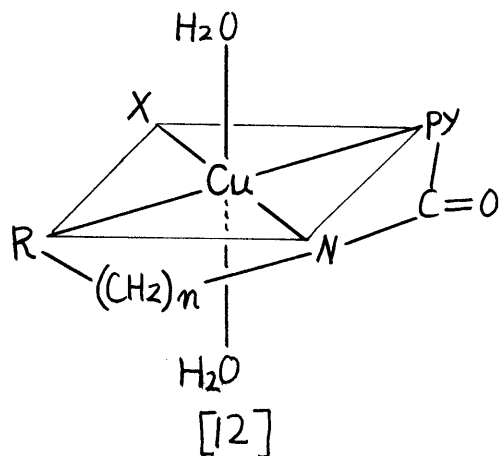


次に，1:2型錯体 $\text{Cu}(\text{LH})_2\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の拡散反射スペクトルを考察する。 $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の拡散反射スペクトルは構造既知の *tetragonal* の $[\text{Cu}(\text{piaH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (図14) のスペクトルにほとんど一致するから，両者の構造が同じことがわかる。 $\text{Cu}(\text{LH})_2\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の吸収は $\text{Cu}(\text{LH})\text{X}_2$ 型錯体よりも高波数側にあり，また前者は近紫外部に顕著な吸収を示さない。すなわち1:2錯体ではXは銅に強く配位していない。このことは赤外スペクトルで $\nu_{\text{Cu-X}}$ が 200 cm^{-1} より高波数に存在しないことと一致する。

無水の $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2$ の吸収極大は， $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ よりも 1500 cm^{-1} 高波数側にあり，前者の *tetragonal* の歪みが後者より大きいことが示される^{52,53}。すなわち後者では軸方向から水が配位しているが（図14），前者では，赤外スペクトルから示されるように過塩素酸イオンは強く配位していないから，その構造は，図14で水が存在しないようなほぼ平面型であると推定される。さらに $\text{Cu}(\text{dimepia})_2(\text{ClO}_4)_2$ および $\text{Cu}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HClO}_4$ 型錯体のスペ

クトルはいずれも $\text{Cu}(\text{mepriaH})_2(\text{O}_4)_2$ に類似しており、同様にほぼ平面構造を取っているものと推定される。

水を解離した配位子が配位した錯体 $\text{CuLX} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の拡散反射スペクトルは可視部に幅広い吸収を、またその高波数側 (15~21 K) に肩を示すことがある。これらの吸収の位位は配位子 L, 陰イオン X および結晶水の数 m によりシフトするから、これらが配位した構造が考えられる。結晶水を含む $\text{CuLX} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 型錯体の吸収極大が 15.3 K 以下にあるのに対し、無水の錯体ではそれよりもかなり高波数側にあり、前者では水が面の上下から配位した構造 (式 [12]) が、後者では水が配位していないほぼ平面構造が考えられる。たとえば $\text{Cu}(\text{enp})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では脱水すると 1.5 K 高波数側へ吸収極大がシフトし、明らかに *tetragonal* の歪みが増大する。



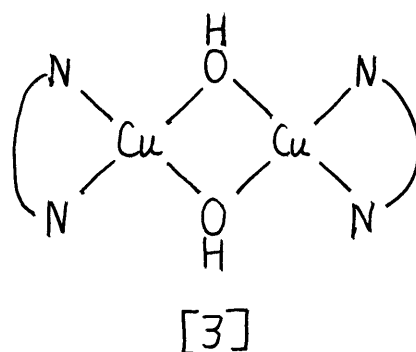
この構造変化は赤外スペクトルの変化とも一致する。また $\text{Cu}(\text{pmp})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{pmp})\text{Br}$, $\text{Cu}(\text{pep})\text{Cl}$ は同じ型の *enp*, *tnp* 等の錯体に比較して、その吸収極大が低波数側にあるが、これは *pmp* あるいは *pep* の配位子場が弱いから、または軸方向からの相互作用が大きく *tetragonal* の歪みが小さいためと考えられる。

上記の型の錯体のうちで、 $\text{Cu}(\text{dmpp})\text{ClO}_4$ においては、赤外スペクトルから過塩素酸イオンが配位していないことが示されたが、その拡散反射スペクトルはこの錯体がほぼ平面構造を持つことを示す。配位子 *dmpp* は三座と考えられる

が、*nmr* スペクトルから示されたように、窒素で配位した酸アミド基の酸素がまた配位能力を持っているので、それが第四の配位座を占めていると考えられる。すなわち酸アミド基を通して架橋している構造が推定される。

2分子の配位子のうち一方が三座で他方が二座で配位していると赤外スペクトルから示された錯体、 $\text{Cu}(\text{pmpH})_2(\text{ClO}_4)_2$ と $\text{Cu}(\text{pep})_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の拡散反射スペクトルは、上述の錯体と異なっており、吸収極大の低波数側に顕著な肩がある(図19-78)。五配位の銅錯体が類似のスペクトルを示すから⁵⁵、この2つの銅錯体も図20に示すような五配位の構造を取るものと推定される。

磁化率が正常値以下の $\text{Cu}(\text{mepia})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は上記の錯体とは非常に異なった形のスペクトル(図19-12)を示し、明らかに特別な構造を持つことが示される。またこの錯体はハロゲンを含まないのに近紫外部に顕著な肩を示すが、これは、しばしば磁化率が正常値以下の錯体に見られる吸収と同じ原因⁵⁶に基づくものと考えられ、式[3]のような2量体構造が推定される。架橋した水酸基の存在は、この無水錯体の赤外スペクトルにおいて、 3400cm^{-1} に ν_{OH} が観測されることから明らかである。



(ii) 吸収スペクトル

固体では、 $\text{Cu}(\text{mepiaH})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{moepH})\text{Cl}_2$ および $\text{Cu}(\text{lepeH})\text{Cl}_2$ の拡散反射スペクトルは互いに類似していて、

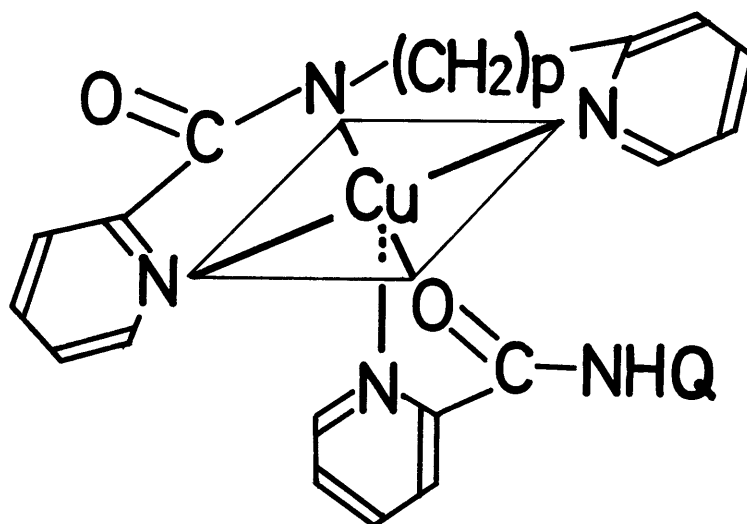


図 20 $\text{Cu}(\text{pmpH})_2(\text{ClO}_4)_2$ および
 $\text{Cu}(\text{pep})_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に対する推定
 構造 ($\text{Q} = -(\text{CH}_2)_p - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $p = 1$
 あるいは 2)。

同じ構造を持ち、また酸アミド基の窒素上の置換基は配位に関与していないことが前節で述べられた。水溶液の吸収スペクトルでは、前二者は互いに似ているが、後者はそれらと異なっており(表20)、置換基の影響が現われており別の構造を持っている。たとえば、 $\text{Cu}(\text{moepH})\text{Cl}_2$ の0.0050Mの水溶液のpHは4であるが、 $\text{Cu}(\text{etepH})\text{Cl}_2$ では2.9で、明らかに後者は水素イオンを放出している。すなわち酸アミド基の窒素上の置換基は、 $\text{moepH}(\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-})$ の場合は、 $\text{mepiaH}(\text{CH}_3\text{-})$ と同様に配位する傾向をほとんど持たないため、酸アミド基上の水素の解離を容易にしないが、 $\text{etepH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-(CH}_2)_2\text{-})$ の場合は配位能力が大きいため水素の解離を容易にし、式[12]のような錯体を生成させる。また0.1N水酸化ナトリウム水溶液中でも、 mepiaH と moepH の錯体はほぼ同じスペクトルを与えるが、 etepH の錯体はそれらと異なっており(表20)、水素を失った配位子が配位した錯体 $\text{Cu}(\text{etep})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の水溶液のスペクトルに同じである。従ってアルカリ性でも moepH の置換基はメチル基のようにほとんど配位する傾向を示さない。すなわち銅(II)イオンに対してはスルフィド結合の硫黄の配位能力は、エーテル結合の酸素よりも十分に大きく、酸アミド基の水素を解離させることができる。

次にメチル基の影響を見ると、 $\text{Cu}(\text{piaH})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}^1$ と $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液の吸収スペクトルはほとんど同じであるが、 $\text{Cu}(\text{dimepia})_2(\text{ClO}_4)_2$ のスペクトルはそれらと非常に異なる(図21)。固体状態では、 piaH 、 mepiaH 、 dimepia は同じようにピリジン環の窒素と酸アミド基の酸素とで配位し、メチル基の効果がほとんど現われないのに

表 20 銅錯体の吸収スペクトル

No	錯体	溶媒	吸収極大 $\lambda_K(\log \epsilon)$
14	$\text{Cu(mepiaH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	H_2O	14.4(1.42)
		$\text{H}_2\text{O}(\text{pH}=10.2)$	16.5(1.75)
17	$\text{Cu(dimepia)}_2(\text{ClO}_4)_2$	H_2O	13.0(1.24)
73	Cu(pmp)Cl	CHCl_3	16.3(2.13) 19.8sh ^a
		H_2O	16.1(2.05)
74	Cu(pmp)Br	CHCl_3	16.1(2.13) 19.4sh
77	Cu(pep)Cl	CHCl_3	16.2(1.98) 18.3sh
		H_2O	16.1(1.89)
80	$\text{Cu(enp)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CHCl_3	16.7(2.11) 20.1sh
		H_2O	16.3(2.00)
82	$\text{Cu(dmep)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CHCl_3	16.4(2.21) 20.0sh
		H_2O	16.0(2.19)
83	$\text{Cu(dmep)Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CHCl_3	16.2(2.21) 19.3sh
86	Cu(tnp)Cl	CHCl_3	17.6(1.87) 18.7sh
		H_2O	16.3(1.80)
90	$\text{Cu(etep)Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	CHCl_3	16.3(2.47) 19.5sh
91	Cu(etepH)Cl_2	H_2O	16.0(1.87)
		$\text{H}_2\text{O}(0.1 \text{ N NaOH})$	16.3(2.18)
95	Cu(moepH)Cl_2	H_2O	13.5(1.31)
		$\text{H}_2\text{O}(0.1 \text{ N NaOH})$	16.8(1.72)
10	Cu(mepiaH)Cl_2	H_2O	13.5(1.31)
		$\text{H}_2\text{O}(0.1 \text{ N NaOH})$	17.0(1.68)

a: sh=shoulder.

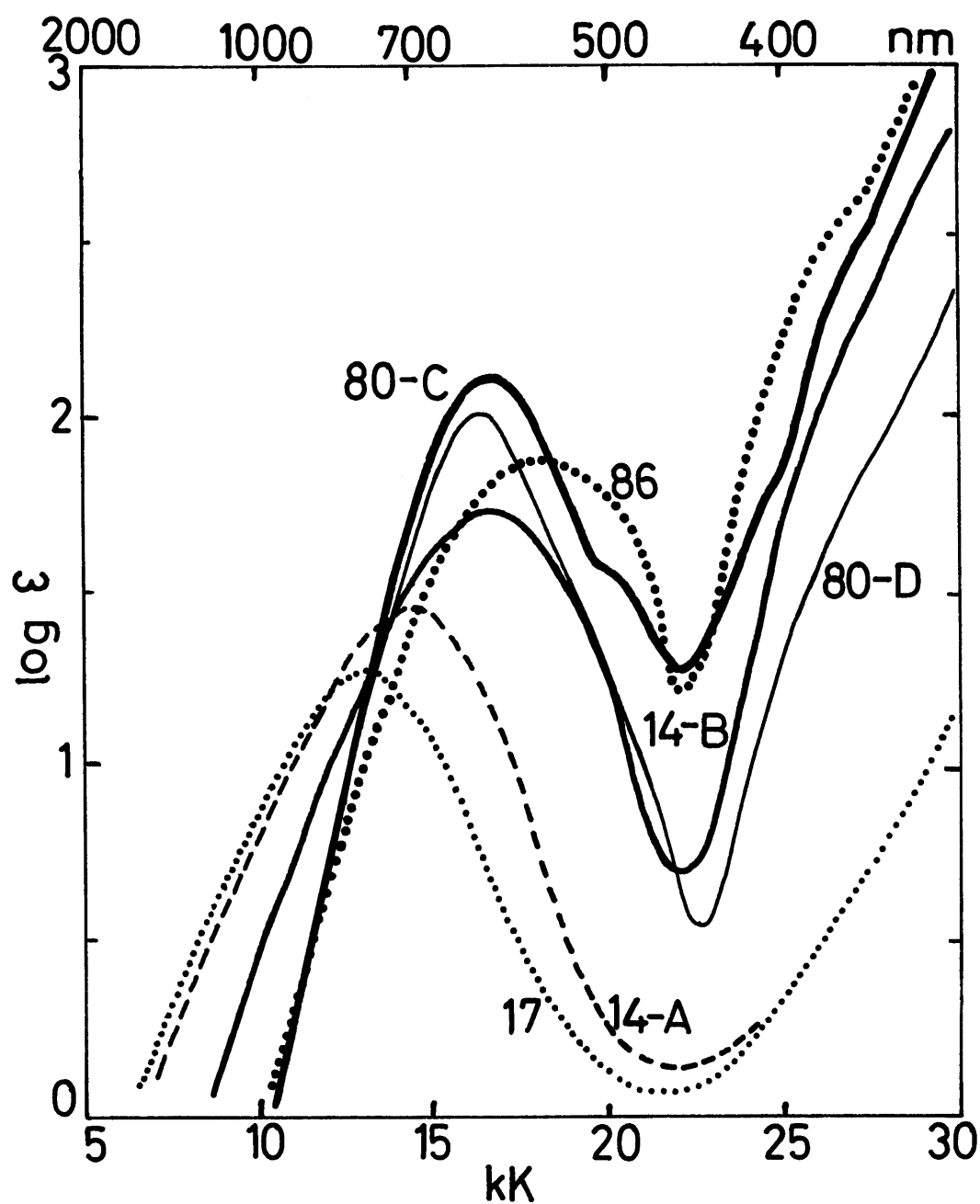


図21 銅錯体の吸収スペクトル

14-A: $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2$ (水溶液)

14-B: $\text{Cu}(\text{mepiaH})_2(\text{ClO}_4)_2$ (pH=10.2の水溶液)

17: $\text{Cu}(\text{dimepia})_2(\text{ClO}_4)_2$ (水溶液)

80-C: $\text{Cu}(\text{enp})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (クロロホルム溶液)

80-D: $\text{Cu}(\text{enp})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (水溶液)

86: $\text{Cu}(\text{tnp})\text{Cl}$ (クロロホルム溶液)

対し、水溶液ではその効果をはっきり見られる。これは、ニッケルに対して観察されたと同じ現象、すなわち、*dimepia*の錯体の吸収スペクトルはアコ錯体の吸収スペクトルにほとんど同じで、水溶液中で *dimepia* が解離し易いことを示す。*mepiaH* の錯体のスペクトルは pH により変化し(図21), それから、 $\text{pH}=2.5\sim 5$ と、 $\text{pH}=8.5\sim 12$ とでそれぞれ別の錯体が生成していることがわかる。すなわち低い pH 領域で生成する錯体は $[\text{Cu}(\text{mepiaH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ と考えられるが、高い pH 領域で生成している錯体は不明であるが、しかし吸収極大が高波数側にあることから、*mepiaH* が水素を解離して酸アミド基の窒素が配位した錯体と考えられる。

水素を失った配位子が三座で配位した 1:1 錯体 $\text{CuL}\cdot\text{X}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ の吸収スペクトルを次に示す。これらの錯体のクロロホルム溶液の吸収スペクトルは、水和物のままでも無水物としてから測定しても同じであるから、この溶液中では水は配位していないが、ハロゲン X の違いにより吸収極大がシフトするから、それが配位していることがわかる。これらの錯体のスペクトルは、 $16\sim 18\text{ kK}$ に吸収極大と、その高波数側に肩を示し、それらの位置は $\text{tnp} > \text{enp} > \text{dmep} \geq \text{pmp} \approx \text{etep} \geq \text{pep}$ の順に低波数側にシフトする。これらの錯体はクロロホルム中でほぼ平面構造(図8, p. 62)を持つと推定されるが、スペクトルの帰属は困難である^{52,53}。*pmp* と *pep* の錯体のクロロホルム溶液の吸収スペクトルは、拡散反射スペクトルに比較して高波数側にあり、固体状態における軸向方からの相互作用が、クロロホルム溶液にすると減少することを示している。しかし無水の *enp* および *dmep* の錯体の固体および溶液のスペクトルの吸収極大は

ほぼ同じ位置にあり、これらの錯体は固体状態でもほぼ平面構造を持っていると思われる。

次に $\text{CuLX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルを水溶液で測定した。水溶液の吸収スペクトルは陰イオン X (Cl , Br , ClO_4) に全く無関係で、陰イオンが水溶液中では配位していないことがわかる。またクロロホルム溶液のスペクトルと比較して低波数側へシフトし、 $15 \sim 20 \text{ kK}$ の肩が消失する。すなわち水溶液中では軸方向から水がかなり強く相互作用している *tetragonal* の構造となっている。もしそうでないならば、ハロゲン分光化学系列でより高位にある水で置き換えればスペクトルは高波数側にシフトするはずである。

上述の $\text{CuLX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型錯体の吸収スペクトルには、次のような関係がある。すなわち、縮合キレート環の員数が 5-6 の錯体のスペクトルの吸収極大の方が、5-5 の錯体よりも高波数側にあるが、モル吸光係数に関しては 5-5 の錯体の方が 5-6 の錯体よりも大きい。これは 5-5 の錯体ではキレート環に歪みが生じることによると考えられ、全く同様の結果が縮合キレート環を含む銅錯体について報告されている⁵⁷。しかし $\text{Cu}(\text{pep})\text{Cl}$ のクロロホルム溶液の吸収極大は、 $\text{Cu}(\text{pmp})\text{Cl}$ よりもわずかに低波数側にある。これは、nmr スペクトルで示されたように、 pepH の錯体においては、 $\delta\text{-H}$ と X とが立体的に混み合っているため (図 8, p. 62), その立体障害で配位子場が弱められたためと考えられる。

3.5.4 コバルト錯体

(i) コバルト (II) 錯体

八面体のコバルト (II) 錯体ではスピン許容遷移が3つ予想されるが, ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$ は2電子遷移のため強度が弱く, 一般には ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ と ${}^4T_{2g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$ のみが主な吸収として観測される。また四面体錯体では同様に3つの遷移が予想されるが, ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ の遷移エネルギーは小さく一般には赤外領域にあるため測定されないことが多い。従って, ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ と ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ とが期待されるが, その強度は, 四面体錯体が対称心を持たないため, 八面体よりもかなり大きい⁴⁵。

青色の錯体 $\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$ と $\text{Co}(\text{pepH})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl}$ のスペクトル (表 21, 22, 図 24, 25) は, その他の錯体と非常に異なった形と大きなモル吸収係数を持ち, 既知の四面体の錯体のスペクトルに類似しているから, この両者は四面体構造を取っていると考えられる。従って約 8 kK の吸収は ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ に, 15~18 kK の吸収は ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ に帰属される。 $\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$ のスペクトルは, 約 20 kK の肩を除けば, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ のスペクトル^{24, 58} にほぼ一致する。さらに赤外スペクトルも $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ の存在することを示唆するから, この錯体は $[\text{Co}(\text{dimepia})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ となっていると考えられる。約 20 kK の肩は八面体の $[\text{Co}(\text{dimepia})_3]^{2+}$ の部分に基づくと思われるが, 全体のスペクトルの形が四面体に近いのは, 四面体の $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ の吸収の強さが, $[\text{Co}(\text{dimepia})_3]^{2+}$ に比較して非常に大きいためである。 $\text{Co}(\text{pepH})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl}$ のスペクトルは, この4オシアナト錯体よりも低波数側にあり, 塩化物イオンが配位し

表21 コバルト(II)錯体の拡散反射スペクトル

No.	錯体	吸収極大 λ_K			
18	$\text{Co}(\text{piaH})_2(\text{NCS})_2$	9.1	16.9sh ^a	19.6	
19	$\text{Co}(\text{mepiaH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.2	22.7		
20	$\text{Co}(\text{mepiaH})_2(\text{NCS})_2$	8.6	16.3sh	19.4	20.3sh
21	$\text{Co}(\text{mepiaH})_2(\text{NCO})_2$	8.5	16.4sh	19.2	20.5sh
22	$\text{Co}(\text{mepiaH})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	9.3	16.9sh	19.1sh	20.5
23	$\text{Co}(\text{dimepia})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.1	22.0sh		
24	$\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$	8.2	16.1	17.3sh	20.0sh
96	$\text{Co}(\text{pepH})\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{HCl}$	8.2sh	15.4	16.1	19.2 20.5
97	$\text{Co}(\text{pepH})_2\text{Cl}_2$	8.8	15.7sh	18.5	20.3sh
98	$\text{Co}(\text{pepH})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 11/2\text{H}_2\text{O}$	9.5	22.0		
99	$\text{Co}(\text{pepH})_2(\text{NCS})_2$	8.7	17.0sh	19.6	21.0sh
100	$\text{Co}(\text{pepH})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.2	18.0sh	22.0	
101	$\text{Co}(\text{etepH})_2(\text{NCS})_2$	8.9	16.7sh	19.5	20.5sh
102	$\text{Co}(\text{moepH})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.5	21.9		
103	$\text{Co}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$	9.6	17.0sh	19.3sh	20.8

a: sh=shoulder.

表22 コバルト(II)およびコバルト(III)錯体の吸収スペクトル

No.	錯 体	溶 媒	吸 収 極 大 $\lambda_K (\log \epsilon^a)$				
Co(II)							
18	Co(piaH) ₂ (NCS) ₂	CH ₃ OH	8.9(0.84)	16.6sh ^b	19.3(1.63)	21.1sh	
19	Co(mepiaH) ₂ Cl ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O	8.8(0.53)	16.7sh	20.0(1.05)	21.6sh	
20	Co(mepiaH) ₂ (NCS) ₂	CH ₃ OH	8.9(0.81)	16.5sh	19.2(1.59)	21.0sh	
22	Co(mepiaH) ₃ (ClO ₄) ₂ ·1/2H ₂ O	H ₂ O	8.9(0.56)	17.0sh	20.0(1.08)	21.6sh	
23	Co(dimepia) ₂ (ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	H ₂ O	8.7(0.15)	12.3sh	15.5sh	19.7(0.72)	21.2sh
24	Co ₂ (dimepia) ₃ (NCS) ₄	CH ₃ CN	8.3(1.91)	8.8(1.90)	16.2(2.75)	17.7sh	20.0sh
96	Co(pepH)Cl ₂ ·1/2HCl	DMF ^c	7.4(1.20)	14.9(2.59)	16.5(2.39)	19.0sh	
97	Co(pepH) ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	8.8(0.65)	10.8sh	15.0sh	19.2(1.40)	20.3sh
98	Co(pepH) ₂ Br ₂ ·2HBr·11/2H ₂ O	CH ₃ OH	7.9(0.45)	8.7(0.52)	19.1(1.27)	20.4sh	
99	Co(pepH) ₂ (NCS) ₂	CH ₃ OH	8.8(0.84)	10.0sh	16.0sh	19.3(1.60)	20.7sh
101	Co(etepH) ₂ (NCS) ₂	CH ₃ OH	8.9(0.81)	16.0sh	19.3(1.59)	21.0sh	
103	Co(moepH) ₂ (NCS) ₂	CH ₃ OH	8.9(0.81)	16.0sh	19.3(1.59)	21.0sh	
Co(III)							
104	Co(pmp) ₂ ClO ₄	H ₂ O	13.2(0.51)	20.4(2.68)	25.5sh	31.3(3.66)	
105	Co(pep) ₂ ClO ₄ ·2/3H ₂ O	H ₂ O	12.3(0.26)	19.5(2.36)	24.9(2.26)	31.5sh	
106	Co(mep) ₂ ClO ₄ ·HClO ₄ ·H ₂ O	H ₂ O	12.3sh(0.3)	19.7sh(2.4)	21.7sh(2.6)		
107	Co(dmep) ₂ ClO ₄ ·HClO ₄ ·3/2H ₂ O	H ₂ O	11.7sh(0.3)	18.2sh(2.0)	21.3(2.35)		

a: ϵ = モル吸収係数

b: sh=shoulder.

c: DMF=N,N-dimethylformamide.

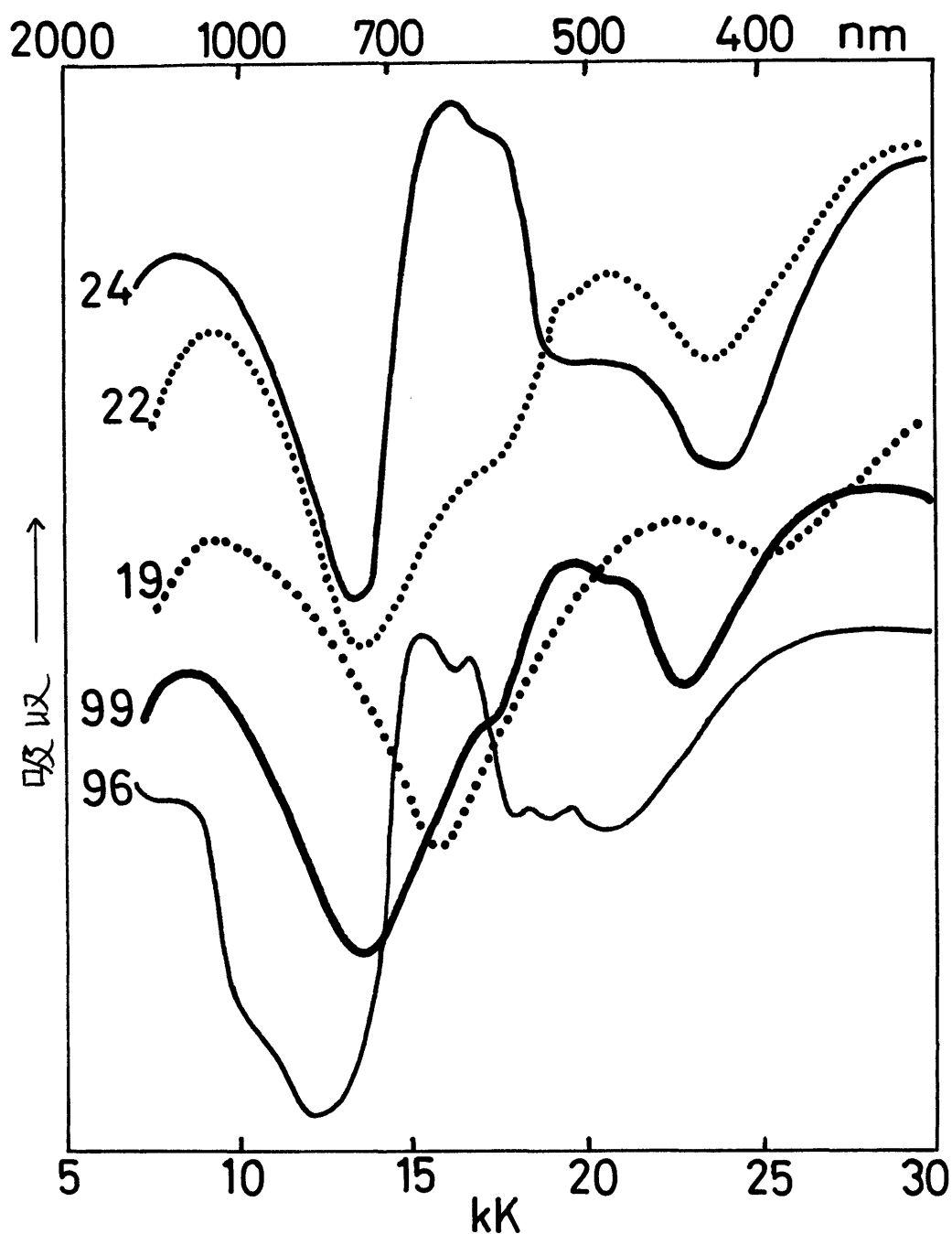


図22 コバルト錯体の拡散反射スペクトル

- | | |
|---|--|
| 19: $\text{Co}(\text{mepiaH})_2(\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ | 22: $\text{Co}(\text{mepiaH})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ |
| 24: $\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$ | 96: $\text{Co}(\text{pepH})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl}$ |
| 99: $\text{Co}(\text{pepH})_2(\text{NCS})_2$ | |

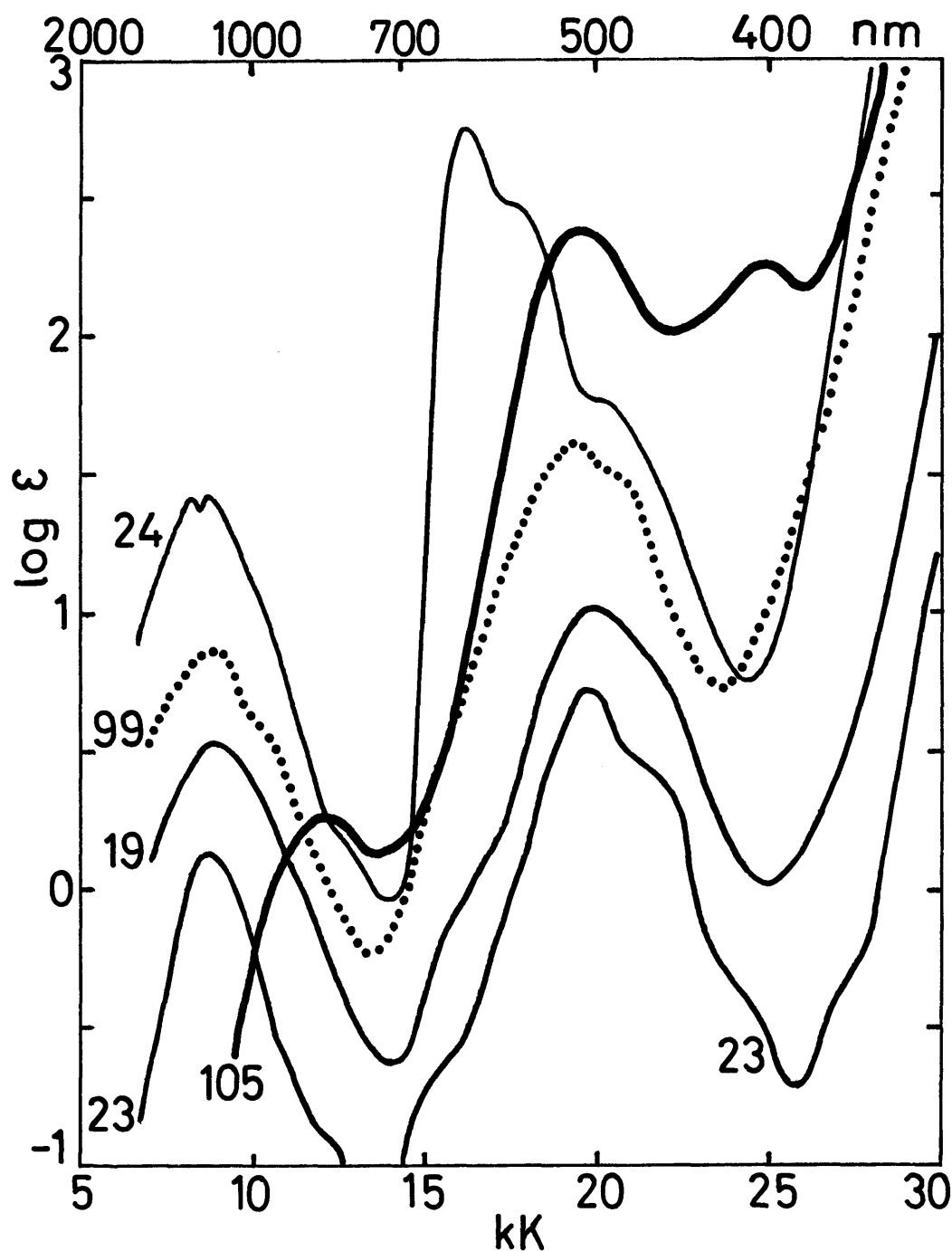


図 23 コバルト錯体の吸収スペクトル

19: $\text{Co}(\text{mepiaH})_2(\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (水溶液)

23: $\text{Co}(\text{dimepia})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (水溶液)

24: $\text{Co}_2(\text{dimepia})_3(\text{NCS})_4$ (アセトニトリル溶液)

99: $\text{Co}(\text{pepH})_2(\text{NCS})_2$ (メタノール溶液)

105: $\text{Co}(\text{pep})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ (水溶液)

ていることを示している。これは、赤外スペクトルで ν_{Co-Cl} が2本四面体錯体の領域に存在することと一致し、この錯体に対しては図24の構造が推定される。

上記の2錯体以外は、そのスペクトルからいずれも八面体型と推定され、 $8\sim 10\text{ kK}$ の吸収は ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_g$ に、 $18\sim 23\text{ kK}$ の吸収は ${}^4T_{2g}(P) \leftarrow {}^4T_g$ に帰属される。これ以外の肩として現われる吸収はスピン禁制遷移あるいは ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_g$ に帰属される。

本知している $Co(LH)_2X_2 \cdot mH_2O$ 型錯体の拡散反射スペクトルの形は比較的単調で、無水の $Co(LH)_2X_2$ 型錯体 ($X = Cl, NCO, NCS$; LH は $meopH$ 以外の配位子) よりも高波数側にある(表21, 図22)。赤外スペクトルから、前者の錯体では陰イオンが配位していないことが示されているので、図14 (p. 75 参照) の構造が推定される。前者の錯体のスペクトルが陰イオンによってあまり変化しないこと、および、錯体の色が脱水すると顕著に変化する事実はこの構造を支持する。後者の無水の錯体では、拡散反射スペクトルが陰イオンにより多少シフトするため、陰イオンが配位した構造、すなわち図14の H_2O の代わりに X が配位した構造が推定され、赤外スペクトルで ν_{Co-X} が存在することと一致する。これらの錯体においてはそのスペクトルが、酸アミト基の置換基 ($R-(CH_2)_n-$) にほとんど無関係で、対応する $mepiaH$ の錯体に類似しており、 R が配位に関与していないことを示している。

固体状態では N -メチル基の数に無関係に、 $Co(mepiaH)_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ と $Co(dimepia)_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ の拡散反射スペクトルが共に、 $Co(piaH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ とほとんど同じで

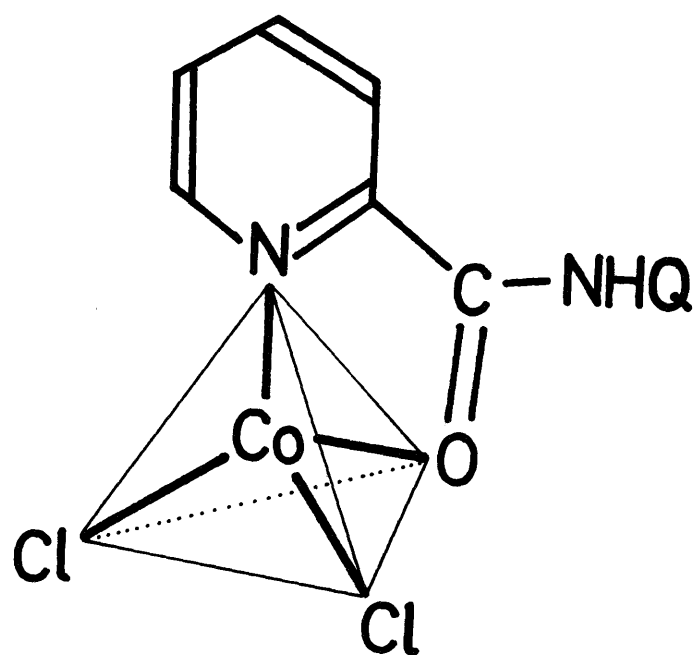


図 24 $\text{Co}(\text{pepH})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{HCl}$ の
推定構造。ただし $\text{Q} = -(\text{CH}_2)_2 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 。

あり, この3つは同じ構造(図14, p. 75)を持っていると考えられる。しかし, 水溶液では, ニッケルおよび銅錯体と同様に, piaH と mepiaH の錯体はほとんど同一のスペクトルを示すが, dimepia の錯体はアコイオンに近いスペクトルを示す。

配位子 moepH の1:2錯体 $\text{Co}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$ は, 同じ型の他の配位子の錯体とは異なった拡散反射スペクトルを示す。そのスペクトルの形はむしろ $[\text{Co}(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ に似ている。赤外スペクトルの項で述べたように moepH は他の配位子の場合と同様に, ピリジン環の窒素と酸アミド基の酸素とで配位し, チオシアン酸イオンはその窒素で配位している。拡散反射スペクトルが $[\text{Co}(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ に類似していることは, $\text{R}=\text{CH}_3\text{-O-}$ の酸素が水の酸素の代りに配位していることを示唆するが, 赤外スペクトルからは否定される。他方メタノール溶液の吸収スペクトルは他の配位子の同じ型の錯体と同様の形を示し, R が全く配位に関与していないことが示される。 moepH の錯体でも陰イオンがチオシアン酸イオンでない時はこのような異常は現われない。固体状態の $\text{Co}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$ の構造は推定できないが, $\text{Ni}(\text{moepH})_2(\text{NCS})_2$ も同様に例外的なスペクトルを示すことから考えて, $\text{R}=\text{CH}_3\text{-O-}$ が固体状態の錯体の構造を支配しているものと推定される。

1:3錯体 $\text{Co}(\text{mepiaH})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の拡散反射スペクトルから, mepiaH のコバルト(II)に対する Dq の値⁵⁹として 1051 cm^{-1} が得られ, また ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ が 20.4 kK に現われると予想される。従って, この遷移に基づく吸収は, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(20.5\text{ kK})$ と重なっているか, あるいは 19.1

kK の肩に対応していると考えられる。またこの錯体のスペクトルは, $Co(priH)_3(ClO_4)_2$ と非常によく一致し^{3,60}, メチル基の効果はニッケルの場合と同様にほとんど見られない。

(ii) コバルト(III)錯体

八面体のコバルト(III)錯体の吸収スペクトルには, スピン許容の2つの遷移, ${}^1T_g \leftarrow {}^1A_g(\nu_1)$ と ${}^1T_g \leftarrow {}^1A_g(\nu_2)$ とが可視から近紫外部に現われ, それよりも弱いスピン禁制の吸収がさらに低波数側に現われる。ここでは4種の錯体について研究したが, すでに述べたように, 三座の酸アミドは同一平面内にしか配位できないから, これらの錯体は図17(p. 82)の構造を持つと考えられる。たとえば, $Co(pep)_2ClO_4 \cdot \frac{2}{3}H_2O$ は, 同一面内に4つのピリジン環の窒素が, その面に垂直の軸方向から2つの酸アミド基の窒素が配位した構造(図17, $R=2$ -ピリジル)を持ち, キレート環を無視すれば D_{4h} の対称を持つ。この対称の配位子場に基づけば⁴⁴, $Co(pep)_2ClO_4 \cdot \frac{2}{3}H_2O$ の $19.5kK$ の吸収は ${}^1E_g \leftarrow {}^1A_g$ に, $24.9kK$ の吸収は ${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$ に帰属される。八面体の場合の ${}^1T_g \leftarrow {}^1A_g$ 成分に基づく吸収はさらに強度の大きい電荷移動遷移に覆われていると考えられる。また $12.3kK$ の弱い吸収はスピン禁制遷移に基づくものと考えられる。 pmp の錯体のスペクトルは同様に帰属できるが, mep と $dmep$ の錯体(図17, $R=CH_3NH-$, $(CH_3)_2N-$)ではさらに対称性が低下しているので, 吸収スペクトルがさらに分裂し, その各成分が重なり合って見かけ上分離の悪い形となっているものと思われる。

pep と pmp の錯体のスペクトルは類似しているが, pmp

の錯体のスペクトルの吸収極大の位置は *pep* 錯体よりも高波数側にあり, *pmp* の配位子場の方が, *pep* よりも強いことがわかる。この両配位子の配位原子は全く同一であるから, キレート環の員数の差が配位子場の強さを決定している。すなわち *pmp* は 5-5 縮合キレート環を作るのに対して *pep* は 5-6 縮合キレート環を作る。このことはコバルト (III) 錯体にみられる一般的な傾向, すなわち 5 員環のキレートの方が 6 員環のキレートよりも安定であることと一致している。

3.5.5 まとめ

錯体の *d-d* 遷移に基づく吸収からその構造が推定され, 磁気モーメント, 赤外および核磁気共鳴スペクトルの結果と一致した。酸アミト基の配位子場の強さは, それが酸素で配位した場合は水と同じ程度と見られるが, 窒素で配位した場合は非常に強く, それによって, ニッケル (II) の反磁性平面錯体の生成が促進される。白金, パラジウムあるいはコバルト (III) 錯体のように *d-d* 遷移に基づく吸収のエネルギーが大きい場合は, それと配位子自身の持つ吸収あるいは配位子と金属との間の電荷移動遷移による吸収とが重なり, 十分に解析することはできなかった。

3.6 酸アミドの錯体とシッフ塩基の錯体との比較

サリチルアルデヒドと第一級アミンとから得られる二座のシッフ塩基 ($2\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-R}$) のコバルト (II), ニッケル (II), 銅 (II) の 1:2 型錯体はくわしく研究されており, その構造は R によって大きく変化し, 四面体, 平面, 架橋した八面体等となることが知られている⁵¹. サリチルアルデヒドのシッフ塩基が N の置換基 R によって錯体の構造を決定するのと対照的に, ピコリン酸アミドおよびその誘導体が中性で配位した 1:2 型錯体は, 酸アミド基の窒素上の置換基にはほとんど関係なく同じ性質を持っている。このことは置換基から離れた位置にある酸アミド基の酸素が配位していることを示すものである。

ピコリン酸アミドおよびそのメチル, ジメチル誘導体, piaH , mepiaH および dimepia がアルカリ性で生成する錯体に対しては, N-メチル基の影響がはっきり現われ, シッフ塩基と同様に配位原子が窒素であることがわかる。上記のサリチルアルデヒドのシッフ塩基の場合は, R が相当地に大きな基でも 1:2 型錯体が生成するのに対し, ピコリン酸アミドの場合は, メチル基を窒素に一つ導入するだけで 1:2 型錯体の生成が大きく妨げられ, 二つ導入すると錯体は生成しない。これは, シッフ塩基ではフェノール性水酸基が酸解離し易く, また生成する六員環のキレートがかなり柔軟で立体障害を減少するように変形できるのに対し, ピコリン酸アミドの酸アミド基が水素を解離し難いこと, またその平面性が非常に強く, 生成した五員環のキレートが非常に rigid で, N-メチル基の立体障害を減少するよ

うに変形し難いことによると考えられる。

次にサリチルアルデヒドと *N*-置換ジアミンとから得られる三座のシッフ塩基 ($2\text{-HO-C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-(CH}_2\text{)}_n\text{-NR}'\text{R}^2$) のコバルト, ニッケル, 銅の 1:2 錯体もくわしく研究されており, その構造は n , R' , R^2 に依存し, 四, 五, および六配位錯体が生成する^{51, 61}. 特に $\text{R}'=\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$, $n=2$ の配位子が 2 分子配位したニッケル錯体⁶², および $\text{R}'=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $n=2$ の銅錯体⁶³ では 1 分子の配位子はフェノール性酸素, アゾメチンの窒素および末端の $\text{-NR}'\text{R}^2$ の窒素で配位し三座となっているが, 他の配位子では $\text{-NR}'\text{R}^2$ は配位せず, 二座となっていて, 錯体は五配位である。ここで合成したピコリン酸アミド誘導体も, 同様に二座として作用する場合と, 三座として作用する場合があるが, シッフ塩基と異なり, 酸アミド基の配位原子は, 二座の場合はすべて酸素で, 三座の場合はすべて水素を解離した窒素である。またこの酸アミドが二座で配位している時は, 置換基の効果はほとんど現れない。

またピリジン-2-アルデヒドのシッフ塩基

$\text{R-(CH}_2\text{)}_n\text{-N=CH-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ($\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$) および $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-CH}_2\text{-N=CH-C}_5\text{H}_4\text{N}$ は, ハロゲン化ニッケルおよびコバルト等に三座配位子として作用し, 高スピン型五配位錯体 $[\text{MLX}_2]$ を容易に生成することが知られている⁶⁴⁻⁶⁹。同じ骨格を持つピコリン酸アミド誘導体 (表 1, p. 5) は, コバルト (II) に対しては, 酸アミド基が酸素で配位し, 二座配位子として作用するのみであるから, 上記の三座のシッフ塩基と直接比較できない。また, ニッケル (II) と銅 (II) に対しては, 二座および三座配位子として作用するの

で、後者の場合はシッフ塩基と比較することができる。しかし銅錯体については、シッフ塩基と酸アミドとの差があまり顕著でないから、以下ニッケル錯体について考察する。

上記のピリジン-2-アルデヒドのシッフ塩基が五配位のニッケル錯体を生成するのに対し、ピコリン酸アミド誘導体は容易に反磁性平面型のニッケル錯体 $[NiLX]$ を生成する。この両者の相違は、シッフ塩基のアゾメチン基 ($-CH=N-$) が、酸アミドでは、水素を解離した酸アミド基 ($-CO-N^{\ominus}-$) で置換されているのみであり、また両官能基の配位原子はいずれも同じく sp^2 の電子状態にある窒素である。しかしそれらのニッケル錯体の性質は非常に異なっている。その原因の一つは、水素を解離した酸アミド基の塩基性⁷⁰が、アゾメチン基の窒素の塩基性⁷¹に比較して非常に大きいこと、すなわち酸アミド基の水素を解離した窒素の配位能力がアゾメチン基の窒素よりも大きいことによると考えられる。また酸アミド基の窒素の配位子場が、この研究で示されたように、非常に強いことによる。さらにシッフ塩基の場合は、配位子が中性で、中心金属イオンの電荷が中和されるためには、一価の陰イオンが2個配位する必要があるのに対し、水素を解離した酸アミドの場合はすでに一価の陰イオンとなっているために、さらに陰イオンを1個配位するのみで中性の錯体を生成し得ることもその原因の一つと考えられる。

文献

- 1) 関崎正夫, 山崎一雄, 日化, 87, 1053(1966).
- 2) M. Sekizaki, M. Tanase, K. Yamasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 399(1969).
- 3) E. Uhlig, V. Neugebauer, Z. Anorg. Allg. Chem., 351, 286(1967).
- 4) W. K. Musker, M. S. Hussain, Inorg. Chem., 8, 528(1969).
- 5) E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, Quart. Rev., 22, 456(1969).
- 6) M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, Chem. Rev., 64, 99(1964).
- 7) J. R. Ferraro, W. R. Walker, Inorg. Chem., 4, 1382(1965).
- 8) M. Sekizaki, K. Yamasaki, Spectrochim. Acta, 25A, 475(1969)
- 9) M. Mikami, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 25A, 365(1969).
- 10) A. Masuko, T. Nomura, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 511(1967).
- 11) D. H. Brown, D. R. MacSween, M. Mercer, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc.(A), 1971, 1574.
- 12) M. B. Robin, F. A. Bovey, H. Basch, "The Chemistry of Amides", ed. by J. Zabicky, Interscience, London (1971) p. 1.
- 13) T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 29, 611(1958).
- 14) J. Jakes, B. Schneider, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 33, 654(1968).
- 15) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London(1966) p. 203.
- 16) G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana, C. C. Patel, H. S. Randhawa, A. Goel, C. N. R. Rao, Spectrochim. Acta, 28A, 2311(1972).
- 17) R. J. H. Clark, C. S. Williams, Inorg. Chem., 4, 350 (1965).
- 18) T. G. Appleton, J. R. Hall, Inorg. Chem., 9, 1800(1970).

- 19) D. E. Fenton, R. S. Nyholm, Mary R. Truter, J. Chem. Soc.(A), 1971, 1577.
- 20) N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, A. N. Specca, J. T. Cronin, L. L. Pythewski, Inorg. Chem., 11, 2330(1972).
- 21) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd. ed. Wiley-Interscience, New York(1970) p. 175.
- 22) N. F. Curtis, Y. M. Curtis, Inorg. Chem., 4, 805(1965).
- 23) J. L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., 3, 225(1958).
- 24) D. Forster, D. M. L. Goodgame, Inorg. Chem., 4, 715, 823(1965).
- 25) A. B. P. Lever, E. Mantovani, Inorg. Chem., 10, 817 (1971).
- 26) C. W. Schläpfer, Y. Saito, K. Nakamoto, Inorg. Chim. Acta, 284(1972).
- 27) Guy W. Inman, Jr., W. E. Hatfield, Inorg. Chem., 11, 3085(1972).
- 28) A. Sabatini, L. Sacconi, J. Amer. Chem. Soc., 86, 17 (1964).
- 29) M. Choca, J. R. Ferraro, K. Nakamoto, J. C. S. Dalton, 1972, 2297.
- 30) G. W. Watt, D. S. Klett, Spectrochim. Acta, 20, 1053 (1964).
- 31) R. J. Goodfellow, P. L. Goggins, D. A. Duddel, J. Chem. Soc.(A), 1968, 504.
- 32) D. M. Adams, "Metal-Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold Ltd., London(1967) p. 26.
- 33) R. H. Holm, E. H. Abbott, "Coordination Chemistry", vol. 1, ed. by A. E. Martell, ACS Monograph 168, Van Nostrand Reinhold Ltd., New York(1971) p. 264.
- 34) T. G. Appleton, J. R. Hall, Inorg. Chem., 9, 1807(1970).
- 35) L. M. Jackman, S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon, Oxford(1969) p. 61.
- 36) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd. ed., Cornell University Press, Ithaca, New York(1960) p. 221.
- 37) 中川直哉, "NMRスペクトルの解釈", 共立出版(1966) p. 97.
- 38) 日本化学会編, "実験化学講座" 続12, 丸善(1967) p. 265.

- 39) A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 264(1958).
- 40) W. DeW. Horrocks, Jr., J. P. Sipe, III, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6800(1971).
- 41) L. R. Isbrandt, Max T. Rogers, Chem. Comm., 1971, 1378.
- 42) 野々山松雄, 佐藤恭子, 日本化学会第28年会講演.
- 43) D. R. Daries, G. A. Webb, Coord. Chem. Rev., 6, 95(1971).
- 44) M. Textor, W. Ludwig, Helv. Chim. Acta, 55, 184(1972).
- 45) A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam(1968).
- 46) A. B. P. Lever, Coord. Chem. Rev., 3, 119(1968).
- 47) P. W. W. Hunter, G. A. Webb, J. C. S. Dalton, 1973, 26.
- 48) J. R. Angus, J. R. Wasson, J. Coord. Chem., 1, 309 (1971).
- 49) D. Bryson, R. H. Nuttall, Spectrochim. Acta, 26A, 2275 (1971).
- 50) V. Gutmann, Angew. Chem., 82, 858(1970).
- 51) L. Sacconi, "Transition Metal Chemistry", ed. by R. L. Carlin, vol. 4, Merce! Dekker, New York(1968) p. 199.
- 52) B. J. Hathaway, A. A. G. Tomlison, Coord. Chem. Rev., 5, 1(1970).
- 53) B. J. Hathaway, D. E. Billing, Coord. Chem. Rev., 5, 143 (1970).
- 54) J. E. Spessard, Spectrochim. Acta, 26A, 297(1970).
- 55) E. D. McKenzie, J. Chem. Soc.(A), 1970, 3095.
- 56) L. Dubicki, Aust. J. Chem., 25, 1141(1972).
- 57) Y. Nakao, N. Nonagase, A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 452, 573(1969).
- 58) 野々山松雄, 友本由夫, 山崎一雄, 日化, 1972, 562.
- 59) A. B. P. Lever, J. Chem. Educ., 45, 711(1968).
- 60) H. A. Goodwin, F. E. Smith, Aust. J. Chem., 25, 37(1972).
- 61) W. E. Hatfield, R. Whyman, "Transition Metal Chemistry", ed. by R. L. Carlin, vol. 5, Merce! Dekker, New York (1969) p. 47.

- 62) L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli, Inorg. Chem., 4, 943(1965).
- 63) P. C. Chieh, G. J. Palenik, Inorg. Chem., 11, 816(1972).
- 64) P. Bamfield, R. Price, R. G. J. Miller, J. Chem. Soc.(A), 1969, 1447.
- 65) G. Zakrzewski, L. Sacconi, Inorg. Chem., 7, 1034(1968).
- 66) H. A. Goodwin, F. Lions, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6415 (1959).
- 67) F. Lions, K. V. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2733 (1957).
- 68) J. F. Geldard, F. Lions, Inorg. Chem., 2, 270(1963).
- 69) P. Krumholz, Inorg. Chem., 4, 757(1965).
- 70) R. B. Homer, C. D. Johnson, "The Chemistry of Amides", ed. by J. Zabicky, Interscience, London(1970) p. 187.
- 71) J. W. Smith, "The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond", ed. by S. Patai, Interscience, London (1970) p. 235.

第4章 結 論

本研究で調べた個々の配位子の酸アミド基が錯体中でどのような配位様式を取っているかを表23に、また錯体の推定構造を表24と図25にまとめた。表23には比較のために、置換基を持たない *piaH* の結果の一部¹をも引用した。

まず第一に、ピコリン酸アミド (*piaH*) の酸アミド基の窒素にメチル基を順次導入した時の効果を考察する。*piaH*, *mepiaH*, *dimepia* は共に、コバルト (II) およびニッケル (II) と 1:2 型錯体 $M(LH)_2X_2 \cdot nH_2O$ (図 25-V) を生成し、その固体の性質は窒素上のメチル基の数にほとんど無関係で、互いに類似している。このことは赤外スペクトルの、これらの錯体では酸アミド基が酸素で配位しているという結論と矛盾しない。さらにまた、 $Ni(piaH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ においては酸アミド基が酸素で配位しているという X 線結晶解析の結果²とも一致する。しかし、水溶液においては、吸収スペクトルが示すように、*dimepia* の錯体は *piaH* および *mepiaH* の錯体に比べて、かなり解離している。また *piaH* と *mepiaH* とは共にニッケルおよびコバルトと 1:3 型錯体 $M(LH)_3(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ (図 25-VI) を生成するが、*dimepia* の 1:3 型錯体は生成しない。すなわち、酸アミド基の窒素にメチル基が 1 つ導入されても、それが酸素で配位している限りはその影響はほとんど現われないが、メチル基が 2 つ導入されるとその効果が顕著になる。これらの錯体で、ピリジン環の窒素と酸アミド基の酸素とがキレート環を生成するためには、両者が同一面上に存在することが必要となるが、*dimepia* の錯体では、図 26-B に示すように、ピリジン環の

表23 酸アミド基の配位様式

配位子	金属イオン					
	Pt(II)	Pd(II)	Ni(II)	Cu(II)	Co(II)	Co(III)
piaH		N	N,O	N,O	O	
L ₁ mepiaH	#1	N,O	O	N,O	O	
L ₂ dimepia			O	O	O	
L ₃ pmpH		#	N,O*	N,O*	#	N
L ₄ pepH	#	N	O	N,O	O	N
L ₅ enpH			N	N		
L ₆ mepH		N	N,O*	#	#	N
L ₇ dmepH	N	N	N	N,O*	#	N
L ₈ deepH		N	N			
L ₉ tnpH			N	N		
L ₁₀ mppH		N	N,O*	#	#	
L ₁₁ dmppH	N	N	#2	N	#	
L ₁₂ aepH		N	O	#		
L ₁₃ thpH		#				
L ₁₄ etepH	N	N	O	N,O	O	
L ₁₅ etppH	N	N		O		
L ₁₆ moepH		#	O	O	O	

N: 酸アミド基が水素を解離して窒素で配位することを示す。

O: 酸アミド基が酸素で配位することを示す。

#: 合成を試みたが純粋な錯体が単離できなかった。

#1: *nmr* および赤外スペクトルから $[\text{Pt}(\text{mepia})_2]$ (N 配位) の生成が確認された。

#2: 赤外および電子スペクトルから $\text{Ni}(\text{dmppH})_2(\text{NCS})_2$ (O 配位) の生成が確認されたが、分析値が不十分である。

O*: R が酸によって四級化されて配位能力を失っている時に、酸アミド基が酸素で配位した錯体を与える場合を示す。

表 24 錯体の推定構造

錯体	推定構造 ^{*1}
$MLX \cdot mH_2O$ 型白金錯体	IX
$MLX \cdot mH_2O$ 型パラジウム錯体	IX
$Pd(mepiaH)Cl_2$	I
$Pd(mepia)_2 \cdot 2H_2O$	XI
$M(LH)_2X_2 \cdot mH_2O$ 型ニッケル錯体	V
$MLX \cdot mH_2O$ 型ニッケル錯体	IX
$Ni(moepH)_2(NCS)_2$	八面体 ^{*2}
$Ni(pmp)_2 \cdot 6H_2O$	VII
$Ni(pmp)Br \cdot \frac{1}{2}HBr$	五配位 ^{*2}
$Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$	VIII
$Ni(mepiaH)_3(ClO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	VI
$M(LH)X_2$ 型銅錯体	IあるいはII
$M(LH)_2X_2 \cdot mH_2O$ 型銅錯体	V
$M(LH)_2(ClO_4)_2$ 型銅錯体	IV
$MLX \cdot mH_2O$ 型銅錯体	IXあるいはVIII
$Cu(pmpH)_2(ClO_4)_2$	XII
$Cu(peg)_2 \cdot HClO_4 \cdot 2H_2O$	XII
$Cu(mepia)(OH) \cdot 2H_2O$	X
$M(LH)_2X_2 \cdot mH_2O$ 型コバルト錯体	V
$ML_2ClO_4 \cdot mH_2O$ 型コバルト錯体	VII
$Co(pegH)Cl_2 \cdot \frac{1}{2}HCl$	III
$Co(mepiaH)_3(ClO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	VI
$Co(moepH)_2(NCS)_2$	八面体 ^{*2}

*1: 図 25 の番号に対応する。 *2: くわしい構造不明。

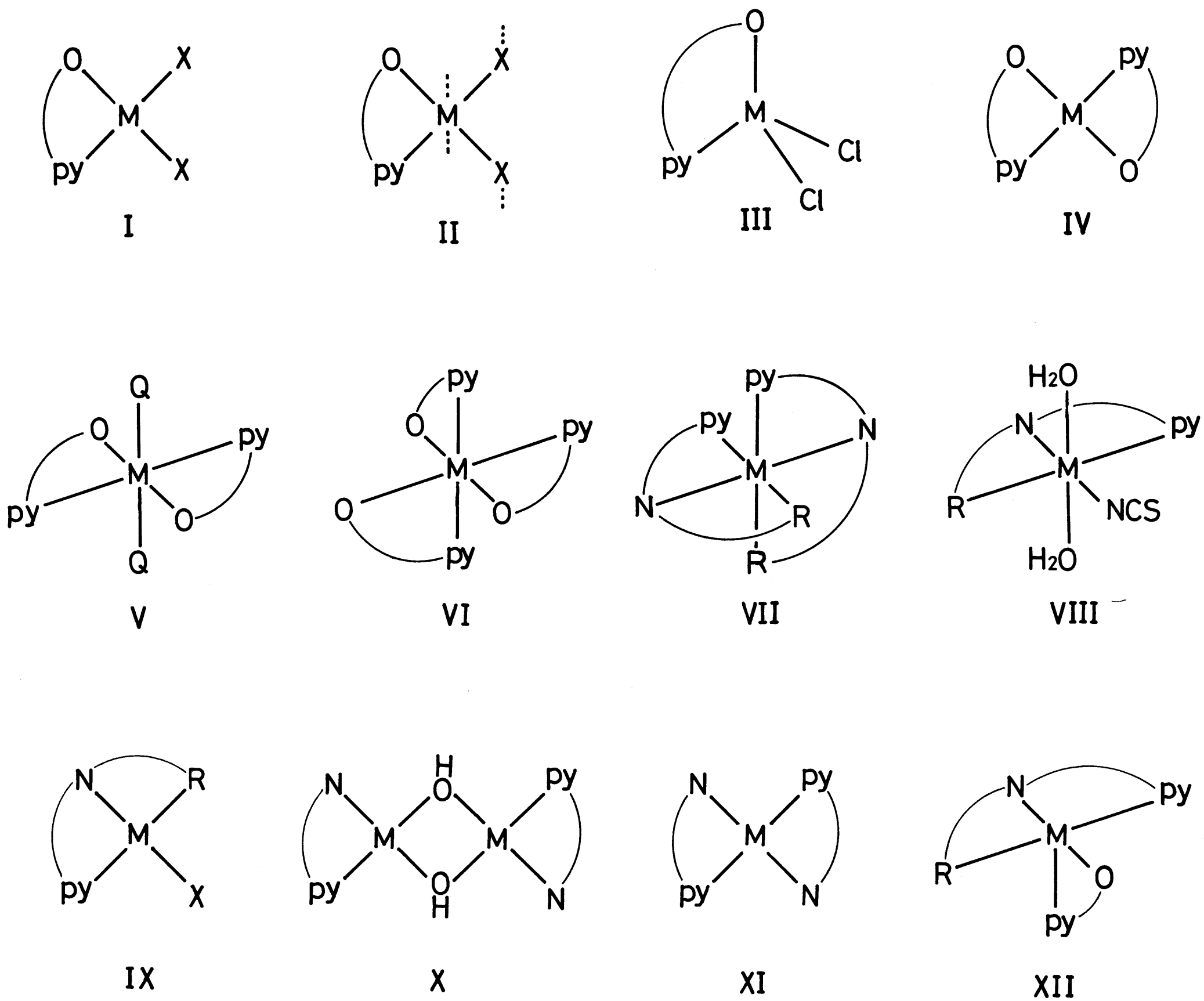


図25 錯体の推定構造。pyはピリジン環を，Nは酸アミド基の窒素を，Oは酸アミド基の酸素を示す。式VにおけるQはH₂O，NCS，NCO，Clを意味し，またすべての式においてキレート環を—で示した。錯体の電荷は省略した。II式の点線は他の分子との弱い結合を示す。

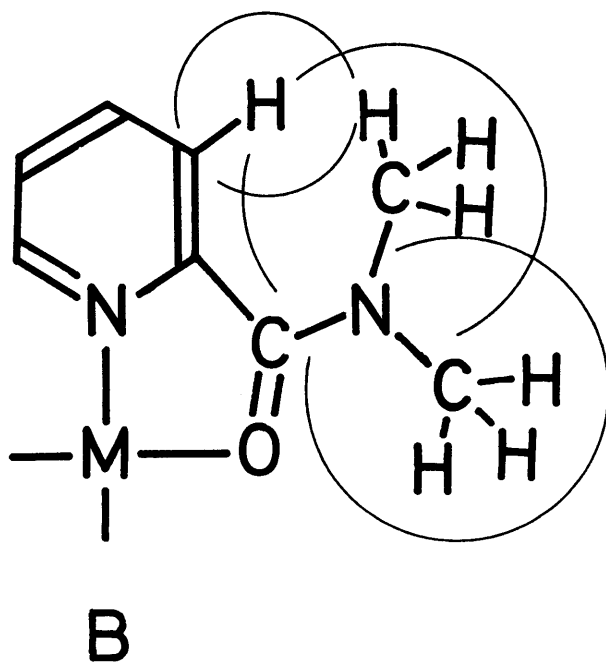
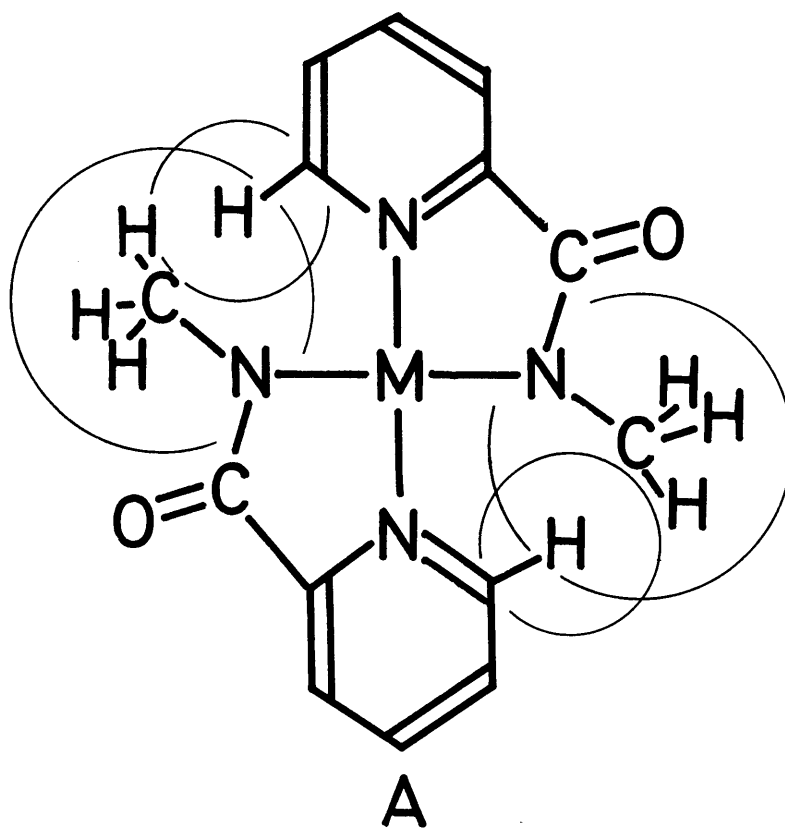


図26 A: $M(mepia)_2$ の立体障害。
 B: dimepia 錯体の分子内の立体障害。
 ただし円は van der Waals 半径を示す。

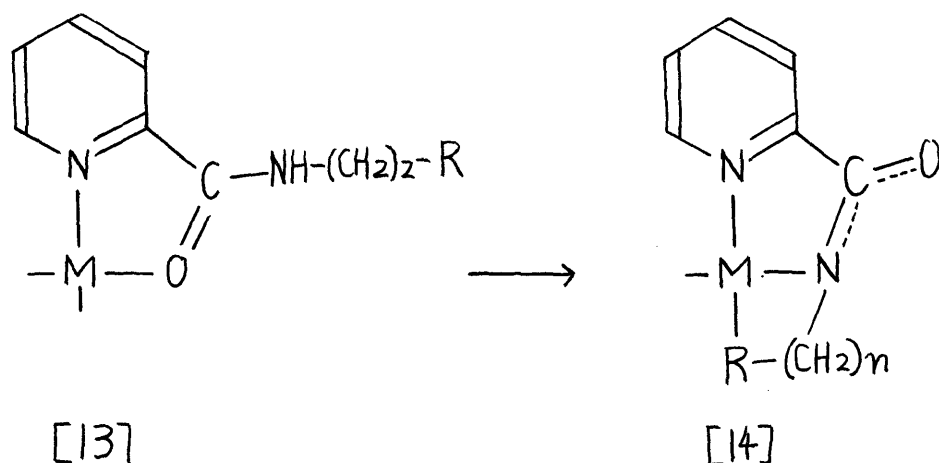
3-Hと2つのメチル基の中の1つとがかなり大きな立体障害を生じる。しかし $mepiaH$ ではこの障害となるメチル基が1個しかないため、立体障害はない。 $dimepia$ 錯体が $piaH$ および $mepiaH$ の錯体と異なる点は、主にこのメチル基の立体障害に基づくものと考えられる。

次に、中性の水溶液では $piaH$ と $mepiaH$ とは非常に類似した挙動をするのに対し、アルカリ性では $piaH$ と $mepiaH$ の挙動はかなり異なっている。 $piaH$ がパラジウム、ニッケルおよび銅といずれも $M(pia)_2 \cdot nH_2O$ 型錯体(図25-XI)^{1,3} を生じるのに対し、 $mepiaH$ はパラジウムとは同じ型の錯体 $Pd(mepia)_2 \cdot 2H_2O$ を生じるが、銅とは別の型の錯体 $Cu(mepia)(OH) \cdot 2H_2O$ (図25-X)を生じる。またニッケルについては錯体が単離できない。これらの水素を失った $mepia$ の錯体では、酸アミド基が水素を解離して窒素で配位していると結論されたが、メチル基の有無により、 $piaH$ と $mepiaH$ の配位子としての挙動が大きく異なることは、上の結論を支持するものと考えられる。2分子の $mepiaH$ が水素を解離した酸アミド基の窒素で配位すると、錯体 $[M(mepia)_2]$ では図26-Aから明らかのように、1つの配位子の *N*-メチル基が他の配位子のピリジン環の6-Hと非常に大きな立体障害を生じる。この立体障害のために、ニッケルは安定な錯体を生成しないが、ニッケルよりも一般に安定な錯体を生成するパラジウムは⁴、その障害にもかかわらず、錯体 $Pd(mepia)_2 \cdot 2H_2O$ を生じる。銅(II)は、この立体障害を避けるために、水酸基で架橋した二量体錯体 $[Cu(mepia)(OH)]_2 \cdot 4H_2O$ (図25-X)を生じる。また $dimepia$ は酸アミド基上に水素が存在しないため、このような現象は

起らず，常に酸素で配位した錯体のみを生ずる。

配位原子団 R を置換基として持つ配位子 (表1, $L_3 \sim L_{16}$) は, R ならびにそれと酸アミド基の窒素との間のメチレン基の数 n によって生成する錯体を異にする。表23に示すように, 酸アミド基が水素を解離して窒素で配位した錯体の生成は, R が $CH_3O < C_6H_5NH \leq C_2H_5S < C_5H_4N \simeq (C_2H_5)_2N < (CH_3)_2N < CH_3NH < NH_2$ の順に, n が3 < 2 の順に促進される。すなわち R の配位能力が大きくなるに従って, また生成するキレート環が六員環よりも五員環の方が酸アミド基が水素を解離して窒素で配位した錯体が生成し易くなる。さらに金属については, $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) < Pd(II) \leq Pt(II) \simeq Co(III)$ の順にこの傾向が大きくなる。すなわち, 酸アミド基が水素を解離して窒素で配位した錯体の生成が容易になる順序は, 一般の錯体に見出されている安定度の増大する順序, Irving-Williams の系列にほぼ一致している。これは下記のように考えられる。

末端の配位原子団 R が金属に配位する傾向が強いと, 酸素で配位した構造 [13] が不安定となり, 構造 [14] に変化する。すなわち, 酸アミド基は強い平面性を持っている



ために、酸素で配位した場合(式[13])にはRは同一の中心金属に配位できず、Rが配位するためには必然的に式[14]のように水素を解離した酸アミド基の窒素で配位せざるを得ないことになる。この配位様式の変化に対して、ニッケル(II)の場合には共存する陰イオンの影響があり、シアン酸イオンおよびチオシアン酸イオンは式[14]のように酸アミド基が水素を解離して窒素で配位した錯体の生成を容易にする。このように酸アミドでは、Rが配位するかどうかによってその配位原子が変化するが、同じく三座のシッフ塩基では、末端の配位原子団の配位の如何にかかわらず、常にアゾメチン基の窒素が配位する⁵。

上述のように、Rの配位能力が弱い時は、酸アミド基は酸素で配位するが(式[13])、生成した錯体の性質は対応する mepiaH の錯体に類似し、 $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-$ の種類にほとんど無関係であり、その置換基はメチル基とほとんど同じ影響しか及ぼさない。このように酸アミド基が酸素で配位した錯体の $d-d$ 吸収帯から、表1の配位子すべての配位子場の強さが水よりも大きく、アンモニアよりも小さいことが示された。これは配位原子がピリジン環の窒素と酸アミド基の酸素であることと矛盾しない。

酸アミド基が水素を解離して窒素で配位すると、容易に反磁性のニッケル錯体が生成することからも示されるように、その配位子場は、酸素で配位した場合に比較して非常に強くなることがわかる。この原因の一つとして、水素を解離した酸アミド基の窒素(sp^2 の電子状態)の非常に強い塩基性が考えられる。これはまた、白金およびパラジウム錯体 $\text{MLX} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の赤外スペクトルで、水素を解離した

酸アミド基の窒素の *trans* 効果がかかなり大きいことと一致していると思われる。

このように酸アミド基が水素を解離して窒素で配位している場合に、末端の配位原子団 R によって配位子場の強さが増えることは、たとえば、*tnpH* と *mppH* のニッケル錯体を比較すれば容易にわかる。 R が NH_2 の *tnpH* は反磁性平面型の $Ni(tnp)(NCS) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ を、 R が CH_3NH の *mppH* は常磁性 *tetragonal* の $Ni(mpp)(NCS) \cdot 2H_2O$ を作るが、 R が $(CH_3)_2N$ の *dmppH* は同じ型の錯体を生成しない。この場合、 R の配位原子上のメチル基は、立体障害により軸方向からの配位を妨げ平面型錯体の生成を容易にするのではなくて⁵、逆に配位子場を弱くしてこの型の錯体の生成を妨げる効果を持つ。

白金、パラジウム、ニッケルの平面型錯体 $MLX \cdot mH_2O$ の電子スペクトルはいずれも、 R については $NH_2 > CH_3NH > (CH_3)_2N > (C_2H_5)_2N > C_2H_5S$ の順に、 X については $NCS > NCO > Cl > Br > I$ の順に低波数側に移動し、その順序はいわゆる分光化学系列に一致する。またキレート環の大きさとの関係については、五員環の錯体の吸収極大の方が六員環の場合よりも高波数側にある。ニッケル錯体 $NiLX \cdot mH_2O$ のスペクトルにおいては、スピン禁制遷移が高波数側にシフトするとスピン許容遷移も高波数側へシフトする(図18, p.90)。このシフトの様子はこれらのニッケル錯体では互いに類似しており、錯体の電子状態が類似しているものと思われる⁶。

錯体の *nmr* スペクトルから推定される構造は、赤外および電子スペクトルから推定されるものと全く一致する。白

金およびパラジウム錯体 $MLX \cdot mH_2O$ の nmr スペクトルにおいて、ピリジン環の $\delta-H$ の低磁場へのシフトが、ハロゲン X 、末端の配位原子団 R およびメチレン基の数 n に依存していることが見出された(表15, p 60)。この $\delta-H$ のシフトは X の *van der Waals* 半径の増大と共に増大し、モデルから考えると $\delta-H$ とハロゲンとの *van der Waals* 半径が相当大きく重なり合い、それらの間にかなりの立体的な混み合いが存在する。空間的に混み合った有機化合物では、しばしばこの種の低磁場シフトが観測されているが^{7,8,9}、これらの白金およびパラジウム錯体の $\delta-H$ の低磁場シフトの一部は、同じ原因によって引き起こされるものと考えられる。逆に、この低磁場シフトが空間的な混み合いを示すものであるとすれば、錯体 $MLX \cdot mH_2O$ が平面構造を取っていることを支持するものと考えられる。

シフト試薬 $Eu(dpm)_3$ の使用によって、水素を解離して窒素で配位した酸アミド基の酸素は、配位していない酸アミド基の酸素とほぼ同程度の配位能力を持つことが見出された。またこの試薬によって起きる各水素のシフトの大きさは、図8 (p 62) の構造から予想されるものに一致する。

以上の結果をまとめると次のようになる。

(i) 酸アミド基の配位様式は赤外スペクトルから決定することができ、それは他の方法から推定される結果と一致する。

(ii) 酸アミド基が酸素で配位すると、酸アミド基上の置換基の効果はほとんど現われないが、水素を解離して窒素で配位するとその効果は顕著である。

(iii) 酸アミド基の配位様式は，その上の置換基の種類，中心金属および合成条件等により変化する。置換基内に配位能力の大きな原子が存在し，しかも生成するキレートが安定であるほど，酸アミド基は水素を解離して窒素で配位し易い。

(iv) 酸アミド基の酸素の配位子場はあまり大きくないが，水素を解離した窒素のは大きく，また酸アミド基の持つ強い平面性のため，平面型錯体が生成し易い。平面型錯体において，立体障害が存在することはピリジン環の6-Hの化学シフトに反映される。

(v) 水素を解離して窒素で金属に配位している酸アミド基の酸素は，まだかなりの配位能力を有する。

(vi) 水素を解離した酸アミド基の窒素の配位原子としての性質は，アゾメチン基の窒素およびアミンの窒素とはかなり異なる。

文 献

- 1) 関崎正夫, 山崎一雄, 日化, 87, 1053(1966).
- 2) A. Masuko, T. Nomura, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 511(1967).
- 3) Y. Nawata, H. Iwasaki, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 515(1967).
- 4) M. Mikami, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 25A, 365(1969).
- 5) L. Sacconi, "Transition Metal Chemistry", ed by R. L. Carlin, vol. 4, Merce! Dekker, New York(1968) p. 199.
- 6) H. B. Gray, C. J. Ballhausen, J. Amer. Chem. Soc., 85, 260(1963).
- 7) 中川直哉, "NMRスペクトルの解釈", 共立出版(1966) p. 97.
- 8) L. M. Jackman, S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon, Oxford(1969) p. 61.
- 9) 日本化学会編, "実験化学講座" 続12, 丸善(1967) p. 265.