報告番号	※甲 第 ~~1052~~ 1053 号

主論文の要旨

題名　ピコリン酸アミドN－誘導体を配位した遷移金属錯体

氏名　野々山　松雄

主論文の要旨

報告番号 ※甲第~~1052~~ 1053 号 氏名 野々山松雄

酸アミド($R^1CONR^2R^3$)の配位子としての挙動を詳しく調べるために，ピコリン酸アミド，$NH_2CO-C_5H_4N$ (piaHと略記)，そのN−メチル誘導体，$CH_3NHCO-C_5H_4N$ (mepiaH)，N,N−ジメチル誘導体，$(CH_3)_2NCO-C_5H_4N$ (dimepia)および，配位原子を有する置換基を持った3座の新しいピコリン酸アミドN−誘導体，$R-(CH_2)_n-NHCO-C_5H_4N$ (Rは配位原子団，$n=1\sim3$) 14種類を配位子として，白金(II)，パラジウム(II)，ニッケル(II)，銅(II)，コバルト(II)およびコバルト(III)錯体を107種類合成した。これらの錯体の諸性質を，磁化率，赤外スペクトル，配位子場の遷移に基づくスペクトルおよび核磁気共鳴スペクトル等を測定して研究した。

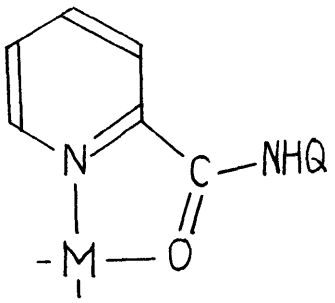
これらのピコリン酸アミドおよびそのN−誘導体(LHと略記)の錯体は，配位子がそのまま(LH)で配位したものと，1個の水素を失なって一価の陰イオン(L)として配位したものとに大別される。赤外スペクトルを解析すると，LHの形の配位子を含む錯体中ではその酸

アミド基は酸素で配位しているが，Lの形で配位した錯体中では酸アミド基は水素を解離して窒素で金属に配位していることがわかる。

酸アミド基の窒素に置換基が導入されるとその効果が酸アミド基の配位的な挙動に顕著に現われる。置換基がメチル基の場合，LHの形で配位した錯体においては，N−メチル基が2個存在するdimepiaにおいてその効果が現われるが，しかし，Lの形で配位した錯体では1つのN−メチル基が存在すると非常に大きな影響が現われる。すなわち，mepiaHはパラジウム(II)のみと，N−メチル基の存在しないpiaHが作ると同じ型の錯体を生成するが，ニッケル(II)とは錯体を生成することができない。また銅(II)とは別の型の錯体を生じる。LHの形の配位子を含む錯体では酸アミド基が酸素で配位しているために，N−メチル基の効果が比較的小さいが，水素を失なった配位子Lは酸アミド基の窒素で配位するためにその影響が顕著であり，それは主にN−メチル基の立体障害に基づくものである。

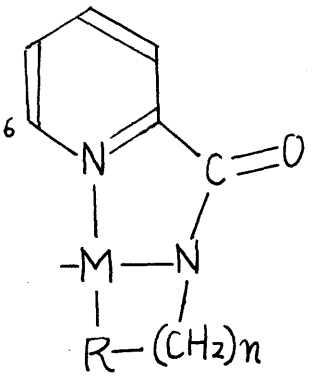
三座配位子，$R-(CH_2)_n-NHCO-C_5H_4N$の錯体では

酸アミド基の配位様式が R, n 等によって決定される。n が一定の時は，R の配位能力が大きいほど酸アミド基が水素を解離して窒素で配位し易く，また n については，五員環のキレートが生成する時に最も窒素で配位し易い。



Q= R−(CH2)n−

(A) 酸素配位



(B) 窒素配位

さらに酸アミド基の配位様式は中心金属にも大きく影響され，水素を解離して窒素で配位した錯体の生成のし易さの順は，Irving−Williams の系列にほぼ一致する。

これらの三座配位子はその構造上の制約から，R が配位した錯体では酸アミド基は水素を失なって窒素で配位しているが，このようなニッケル錯体 NiLX·mH2O（X は一価の陰イオン）はほとんど反磁性平面型である。類似の

骨格構造を持つ三座のシッフ塩基はこのような反磁性平面型錯体を生成しない。このことは，赤外スペクトルに見られる酸アミド基の窒素のかなり大きいトランス効果とともに，水素を解離した酸アミド基の窒素の配位子場がかなり大きいことを示し，その配位原子としての性質がアミノ基およびアゾメチン基の窒素と異なることがわかる。しかし，酸アミド基が酸素で配位すると置換基 $R-(CH_2)_n-$ の効果は N－メチル基とほぼ同じであり，この場合の酸アミド基の配位子場は弱く，水と同程度である

平面型錯体 $MLX\cdot mH_2O$ ($M=Pd, Pt$) では，ピリジン環の 6 位の水素 (6-H) の化学シフトが X に大きく依存しており，6-H と X との間に立体障害が存在する。これは酸アミド基の持つ強い平面性のために錯体の構造がかなり固定されることによる。また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持っている。