

Title	基本的なオキシムを配位子とする3d遷移金属錯体の合 成と構造
Author(s)	田中, 秀明
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24546
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

基本的なオキシムを配位子とする 3d 遷移金属錯体の合成と構造

昭和61年2月

田中秀明

基本的なオキシムを配位子とする 3d 遷移金属錯体の合成と構造

昭和61年2月

田中秀明

目次

			ヽ゜ -ジ゛
第	1 章	序文	1
	1 – 1	文献	6
第	2 章	単座のアルデヒドオキシムを配位子とするニッケル(11),	7
		コバルト(11)および銅(11)錯体	
	2-1	序論	8
	2-2	実験	9
	2-3	結果と考察	21
	2-4	要約	49
	2 - 5	文献	50
第	3 章	単座のアルデヒドオキシムを配位子とする鉄(11)錯体	52
		と単座のケトンオキシムを配位子とする鉄(II)錯体	×
	3 – 1	序論	53
	3-2	実験	55
	3-3	結果と考察	62
	3 - 4	要約	79
	3 – 5	文献	80
第	4 章	3-(N-アルキルアミノエチル)イミノー2-ブタノン	81
		オキシムを配位子とするニッケル(11)錯体	
	4 – 1	序論	82
	4-2	実験	83
	4-3	結果と考察	92
	4 - 4	要約	104
	4 - 5	文献	105
第	5 章	3- (N-アルキルアミノエチル) イミノー2-ブタノン	106
		オキシムを配位子とするコバルト(111)錯体	
	5 – 1	序論	107
	5 - 2	実験	108
	5-3	結果と考察	114
	5 - 4	要約	121
	5-5	文献	122
		• •	

i

.

第6章	3-(N-アルキルアミノエチル)イミノー2-ブタノン	123
	オキシムを配位子とする鉄(III)錯体	
6 - 1	序論	124
6 - 2	実験	125
6-3	結果と考察	129
6 - 4	要約	137
6-5	文献	138
	総括	139
	谷田	141

第1章

序文

•

• .

オキシム錯体の重要な発見は、1905年 ロシアの化学者 Chugaev によって ニッケル(II)塩とジメチルグリオキシムの反応により生成するビス(ジメチルグリ オキシマト)ニッケル(II)を発見したことにはじまる、この Chugaev の発見以 来、vic-ジオキシム錯体が数多く合成され、オキシムをはじめとして他の配位子の金 属錯体の研究も大いに発展した。その内容も多様で現在に到るまでいろいろな方面で 応用されてきた。特に、ジオキシム錯体は系統的に詳細な研究が行われており、多く の重要な結果が得られた。中でもジメチルグリオキシムはニッケル(II)イオンに対 して安定な錯体を生成することからニッケル(II)イオンに対する定性分析や定量分 析の試薬として使われたりしている。その際に生成するビス(ジメチルグリオキシマ ト)ニッケル(II)やその関連錯体の構造と性質は多く研究者たちの興味を集めた^{*,} ^{*,,,*,*}。ビス(ジメチルグリオキシマト)ニッケル(II)以外のジメチルグリオキシ ムを配位子とする錯体として Fe(dmg)₂B₂やCo(dmg)₂B₂といったよ うな錯体も知られている。 最近では、これらの錯体は生化学的に重要な物質と関連 して注目されている^{*,*}。

オキシム基(C=N-OH)は、わずかに塩基性を示す窒素原子と酸性を示す水酸基からなる両性分子である。錯体における配位子としてのオキシムは、窒素原子と酸素原子を有しており、金属イオンに両原子の配位が可能である。オキシムの配位様式としては、図1(I)~(VI)に示すような配位様式が可能である⁶¹。





(I)



(II)

- 2 -





(IV)



(VI)

(ただし、金属の電荷は示していない。)

以上のような(1)~ (IV)の配位様式が一般に知られている。この中の(1)と (III)は最も普通の配位様式である。(1)の様式は窒素原子で配位しており、オキ シム基のプロトンを失って配位する場合とプロトンを失わないで配位する場合がある。 (III)の様式では、一方のオキシム基のプロトンが失われており、他方のオキシ ム基のプロトンが失われていない。2つのオキシム基は図1(III)のように水素結 合を作っている。言い換えると、2つのオキシム基は1つの金属イオンに対して共役 塩基として働いている。本研究で得られた錯体の大部分は(1)の配位様式をとって いる。(II)の様式はオキシムのN-Oで架橋した多核錯体を形成する場合で、いく つかの例が知られている⁷⁷。第4章で得られたN-Oで架橋した平面型の複核錯体は この配位様式をとっている。(V)の様式ではオキシムは、オキシマトアニオンとなっ ており、オキシマトアニオンは酸素原子を通して金属イオンに配位している。この タイプの錯体の例は非常に少なく、限られた数しか報告されていない。

(VI)の様式は、第3章で合成された鉄(III) 錯体の配位様式である。普通、オキ シムが酸素原子で配位する場合は、オキシムはオキシム基のプロトンを失った状態で 金属イオンに配位する。第3章で合成された鉄(III) 錯体はオキシム基のプロトン を失わない状態でオキシム基の酸素原子で金属イオンに配位しており、今までにない 配位様式である。

オキシムには単座オキシムと多座オキシムがある。前者にはアルデヒドオキシムと ケトンオキシムがあり、後者にはジオキシム、カルボニルオキシム、イミンオキシム、 アゾオキシムなどがある。これまでにオキシムの3d 遷移金属錯体について数多く の研究が行われてきたが、その大部分が多座配位子(多座オキシム)に関するもので ある。 しかし、単座配位オキシムの金属錯体を研究することも錯塩化学の基礎に必 要不可欠であり、これによって、オキシムの配位様式および配位能力について基本的 かつ重要な知見が得られるものと思われる。本研究は従来、研究例の少ない単座オキ シムと多座配位子のイミンオキシムを配位子とする3d 遷移金属錯体の構造と性質を 調べることを目的としている。3d 遷移金属錯体として鉄(11),鉄(111),コバ ルト(11),コパルト(111),ニッケル(11)および銅(11)錯体を取り上げた。

第2章では、構造の簡単なアルデヒドオキシムとケトンオキシムのニッケル(II), コバルト(II),銅(II)を系統的に合成した。特に、アルデヒドオキシムのジハ ロゲノニッケル(II)錯体の電子スペクトルからアルデヒドオキシムの配位子場の強 さを推定した。また、第3章ではでは、アルデヒドオキシムとケトンオキシムを配位 子とする鉄(II)錯体および鉄(III)錯体を合成し、それらの錯体の構造と結合に ついて考察するとともに、オキシムの基本的性質を調べた。なお第2章および第3章 ではアルデヒドオキシムは、アセトアルデヒドオキシム,ベンズアルデヒドオキシム を用いた。またケトンオキシムはアセトンオキシム,2-ブタノンオキシム,3-ベ ンタノンオキシムを用いた。 第4章では、基本的なイミンオキシムとしてジアセ チルモノオキシムと N-アルキル置換エチレンジアミンから生成するシッフ塩基を 配位子として取り上げ、そのニッケル(II)錯体を系統的に合成し、その錯体の構造 と結合について考察した。 3-(N-アルキルアミノエチル)-2-ブタノンオキ シムを配位子とする多数の六配位ニッケル(II)錯体を単離し、その電子スペクトル から配位子の配位子場の強さを推定し、この型のオキシムが分光化学系列中でどの位 置を占めるのかを決定した。 また、六配位常磁性錯体の他に反磁性の複核ニッケル

(II) 錯体が単離された。この複核錯体中ではニッケル(II) イオンは平面四配位とっ ている。この結果はイミンオキシムの配位子場の強さを示している。

金属イオンが変化すると、当然、錯体の構造は影響を受けるはずである。 そこで、 第5章では、同じ 3-(N-アルキルアミノエチル)-2-プタノンオキシムを配 位子とするコバルト(III) 錯体の研究を行った。 コバルト(III) イオン(3 d°) は低スピン型六配位錯体を作りやすいことが知られている。 合成されたコバルト (III) 錯体はすべて低スピン型六配位錯体である。

第6章では、鉄(III)錯体について研究した。コバルト(III)イオンに反して、鉄 (III)イオン(3d°)は高スピン型錯体を作りやすいことが知られている。これま

- 4 -

でに知られている低スピン型鉄(111) 錯体、CN⁻,ビビリジンなど 特別の強い配 位子の場合に限られている。今回、合成された鉄(111) 錯体はすべて低スピン型で ある。オキシム配位の作る強い配位子場を反映しているが、また、これらは数少ない 低スピン型鉄(111) 錯体の新らしい例として意義が大きい。

参考文献

1) L.Tschugaeff, Chem.Ber., <u>38</u>, 2520 (1905).

2)(a) L.E.Godycki and R.E.Rundle , Acta Crystallogr.,<u>6</u>,487 (1953).

(b) D.E.Wiliams , G.Wohlauer and R.E.Rundle , J. Am. Chem. Soc., 81, 755(1959)

(C)L.E.Edelman, J. Am. Chem. Soc., <u>72</u>, 337 (1950).

(d)M.Simek, Collect. Czech. Chem. Commun., 27, 337 (1962).

(e)A.S.Foust and R.H.Soderberg , J. Am. Chem. Soc., 89 ,5507 (1967).

(f)H.J.Keller and K. Seibold , J. Am. Chem. Soc., <u>93</u> ,1309 (1971).

(g)G.N.Schrauzer, Chem. Ber., <u>95</u>, 1438 (1962).

(h)D.R.Boston and N.J.Rose , J. Am. Chem. Soc.,<u>90</u>,6859 (1968).

(i)G.N.Schrauzer, Chem. Ber., <u>95</u>, 1438 (1962).

3)W.C.Hamilton ,Acta Crystallogr., <u>14</u> ,95 (1971).

4)(a)D.Hall, Acta Crystallogr.,<u>18</u>,955 (1965).

(b)T.K.Bierlein and E.C.Lingfelter, Acta Crystallogr., 4, 450 (1951).

(c)M.Calleri ,G.Ferraris and D.Viterbo , Acta Crystallogr., 20 ,73 (1966).

(d)L.L.Merrit and E. Lanterman , Acta Crystallogr., <u>5</u>,811 (1952).

(e)K.Folting ,W.N.Lipscomb and B.Jerslev, Acta Crystallogr.,<u>17</u>,1263 (1964)

(f)B. Jerslev, Nature (London), <u>180</u>, 1410 (1957).

(g)I.N.Levine, J. Chem. Phys., <u>38</u>,2326 (1963).

(h)F.Bachachi and L.Zambonelli ,Acta Crystallogr.,Sect.B ,<u>28</u> ,2489 (1972).

5)(a)K.Bouman ,A.P.Gaughan and Z.Dori , J. Am. Chem. Soc., <u>94</u> ,727 (1972).

(b)G.N.Schrauzer, Acc. Chem. Res., <u>1</u>,97 (1968).

6) A.Chakravorty, Coord. Chem. Rev., <u>13</u>, 1 (1974).

7)(a)J.A.Bertrand ,J.H.Smith and P.G.Eller , Inorg. Chem., <u>13</u>, 7 (1974).

(b)G.A.Nicholson, C.R.Lazaus, and B.J.McCormick, Inorg. Chem., <u>19</u>, 192 (1980).

(c)G.A.Nicholson , J.L.Petersen , and B.J.McCormick , Inorg. Chem., <u>19</u>, 195 (1980).

- 6 -

第2章

単座のアルデヒドオキシムを配位子 とするニッケル(11),コバルト (11)および銅(11)錯体 2 - 1

これまでにオキシムを配位子とする金属錯体について多くの研究が報告され、中で もジメチルグリオキシムを代表とするジオキシム金属錯体の研究が系統的に行われて きた''。これらの金属錯体の中には、ジオキシムの安定なキレート効果を利用して分 析試薬に用いられるものもある''。これらのジオキシム金属錯体の多くは、オキシム 基のプロトンが離れた状態で、しかもオキシムの窒素で金属イオンに配位しているも のが多い^{2'}。

これに対して、モノオキシムを配位子とする金属錯体の研究 **の例は少なく、物 理化学的手段に基づく詳細な研究もあまり行われていない**。モノオキシム金属錯体 の研究は、多座配位子のオキシム錯体を研究する基礎という上でも重要である。この 意味でも、簡単なオキシム金属錯体の合成,性質および構造に関してオキシム錯体の 基本的性質を明らかにすることは、大いに望まれるところである。そこで本章では、 アセトアルデヒドオキシムおよびベンズアルデヒドオキシム(図1)を配位子とする コバルト(11),ニッケル(11)および銅(11)錯体を合成し、それらのオキシム金 属錯体の性質と構造について検討した。特に、金属イオンのd電子配置,金属一配位 子間結合の性格および配位子の立体条件によって錯体がどのような影響を受けるかを 検討した。

- 8 -

実験の部

錯体の合成

アセトアルデヒドオキシム および ベンズアルデヒドオキシムは、市販特級試薬 をそのまま使用した。本章で用いたアセトアルデヒドオキシム および ベンズアルデ ヒドオキシム以下のように略記する。

図1



C₆H₅C=N-OH H bzox

acox

<A> <u>ニッケル (11) 錯体</u>

エタノール 20~50m1 中に溶かしたNiCl₂・6H₂O(10mmol) にアセトアルデヒドオキシム(40mmol)を加え、60℃の湯浴中で4時間反 応させた。反応液は緑色から青色に変化した。これを約10mlまで濃縮し、空気中 で冷却した。生成した青色の針状結晶を吸引ろ過した後、クロロホルムから再結晶し た。この錯体はエタノール、メタノール、クロロホルム、アセトン、ニトロベンゼン 等の有機溶媒に溶ける。 収率 60%

(2) $\underline{\forall T \Box t \cdot \overline{r} h \overline{\exists t} A (\overline{r} t h \overline{r} h \overline{r} \overline{r} h \overline{d} h \overline{$

ジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)ニッケル(II)と同じ方法

- 9 -

で合成した。 収率 60%

(3) $\underbrace{\forall 3 - \vec{k} \cdot \vec{r} \cdot \vec{$

クロロホルム50m1にNiI₂・6H₂O(10mmo1)を加え、15分間攪 拌した。これにアセトアルデヒドオキシム(40mmo1)を加え、40℃の湯浴中 で2時間反応させた。クロロホルム中のNiI₂・6H₂Oは、アセトアルデヒドオキ シムと反応するにしたがって溶解し、反応液は茶褐色を呈した。 これを約10m1 まで濃縮し、空気中で冷却した。析出した結晶をろ過し、クロロホルムから再結晶し た。オリーブグリーンのプリズム状結晶が得られた。この錯体はエタノール、メタノ ール、クロロホルム、アセトン、ニトロベンゼン等の有機溶媒に溶ける。 収率 約55%

(4) <u>ジニトラト・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (11</u>) <u>一水和物 [Ni (NO₃)₂ (a c o x)] ・H₂O</u>

クロロホルム50m1にNi(NO₃)₂・6H₂O(10mmo1)を加え、こ れにアセトアルデヒドオキシム(40mmo1)を加えた。 Ni(NO₃)₂・ 6H₂Oは、配位子 アセトアルデヒドオキシムと反応するにしたがって溶解し、緑青 色を呈した。60℃で2時間反応させた後、これをろ過しろ液を乾固近くまで濃縮し た。析出した結晶を吸引ろ過し、クロロホルムから再結晶した。吸湿性の青色微細結 晶が得られた。この錯体は、エタノール、メタノール、クロロホルム、アセトン等の 有機溶媒に溶ける。 収率 50%

クロロホルム50m1にNi(CH₃COO)₂・4H₂O(10mmo1)とア セトアルデヒドオキシム(40mmo1)を加えた。 Ni(CH₃COO)₂・ 4H₂Oは配位子 アセトアルデヒドオキシムと反応するにしたがって溶解し、ローヤ ルブルーを呈した。60℃の湯浴中で約10m1まで濃縮し、空気中で放冷した。析

- 10 -

出した結晶をろ過し、メタノールから再結晶した。水色の微細結晶が得られた。この 錯体はエタノール、メタノール、アセトン等の有機溶媒に溶ける。 収率 50~ 60%

(6) $\underline{Z}\mu \underline{Z}p \underline{V} \underline{V}p \underline{V}p$

クロロホルム50m1にNiSO₄・6H₂O(10mmo1)とアセトアルデヒ ドオキシム(40mmo1)を加えた。クロロホルム中のNiSO₄・6H₂O は配 位子 アセトアルデヒドオキシムと反応するにしたがって溶解し、溶液は青緑色を呈 した。80℃で3~4時間反応させた後、析出した結晶を吸引ろ過し、メタノールか ら再結晶した。水色の微細結晶が得られた。この錯体はエタノール,メタノール,水 には溶けるが、クロロホルム,アセトン等の有機溶媒には溶けない。 収率 50%

無水Ni(NCS)₂(10mmol)をエタノール50mlに溶かし、一部不 溶解分をろ過した。ろ液にアセトアルデヒドオキシム(10mmol)を加え、60 ℃で4時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ過し、エタノールから再結晶した。水 色の微細結晶が得られた。この錯体はエタノール、メタノールには溶けるが、他の有 機溶媒には溶けない。 収率 60%

(8) $\frac{y_{1}y_{5}y_{7}y_{7}+\cdots+y_{5}+y_{7}}{(11)}$ [N i (NCS) (a c o x)]

無水Ni(NCS)₂(10mmol)をエタノール50mlに溶かし、一部不 溶解分をろ過した。ろ液にアセトアルデヒドオキシム(40mmol)を加えた。こ れを70~80℃で約10mlまで濃縮し、空気中で放冷した。析出した青色の柱状 結晶を吸引ろ過した後、メタノールで数回洗浄し、乾燥した。この錯体はエタノール, メタノール,クロロホルム,アセトン等の有機溶媒に溶ける。この錯体はアルコー ル等の有機溶媒で再結晶するとジイソシアナト・ビス(アセトアルデヒドオキシム)

- 11 -

ニッケル(11)に変化した。 収率 40%

(9) $\underline{\forall p \Box \Box \cdot \overline{p} + \overline{p} + \overline{z} (\overline{\forall z \nabla x} \overline{p} \overline{\mu} \overline{r} + \overline{v} \overline{z} \overline{v} \overline{\mu} \overline{\mu} (11)}$ [N i C 1₂ (b z o x) 4]

エタノール50m1にNiCl₂・6H₂O(10mmol)とベンズアルデヒド (オキシム40mmol)を加え、60℃で4時間反応させた。これを約10mlま で濃縮し、空気中で放冷した。析出した結晶を吸引ろ過し、クロロホルムから再結晶 した。青色の針状結晶が得られた。この錯体はエタノール、メタノール、クロロホル ム、アセトン、ニトロベンゼン等の有機溶媒に溶ける。 収率 40~50%

この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)ニッケル(II)と同じである。。 収率 40~50%

(11) <u>ジョード・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)ニッケル(II)・</u> <u>一水和物 [Nil₂(bzox)]・H₂O</u>

クロロホルム50m1にNiI₂・6H₂O(10mmo1)とベンズアルデヒド オキシム(40mmo1)を加え、40℃で2時間反応させた。NiI₂・6H₂Oは 配位子 ベンズアルデヒドオキシムと反応するにしたがってクロロホルムに溶解し茶 褐色を呈した。 これを約10m1まで濃縮し、空気中で放冷した。析出した結晶を 吸引ろ過し、クロロホルムから再結晶した。この錯体はエタノール、メタノール、ク ロロホルム、アセトン、ニトロベンゼン等の有機溶媒に溶ける。

収率 約45%

(12) $\underline{\mathcal{Y}}_{1} \underline{\mathcal{Y}}_{2} \underline{\mathcal{Y}}_{2}$

無水Ni(NCS)2(10mmol)をエタノール50mlに60℃で溶かし、

一部不溶解分をろ過した。このろ液にアセトアルデヒドオキシム(40mmol) を加え、60℃で4時間反応させた。反応にともない溶液は、緑色から青緑色に変化 した。析出した結晶を吸引ろ過し、メタノールで数回洗浄した後、乾燥した。この錯 体は水色の微細結晶で、エタノール、メタノール等のアルコールには溶けるが、その 他の有機溶媒には溶けない。 収率 63%

得られたニッケル(11)錯体の元素分析結果を表1に示す。

	-
-1	

Analytical data of nickel(11) complexes with acetaldehyde oxime and benzaldehyde oxime

		Calcd	•		Found		
complex	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	mp (°C)
[NiCl2(acox)]	5.51	26.26	15.31	5.60	26.09	15.33	184
[NiBr ₂ (acox) ₁]	4.43	21.13	12.32	4.65	20.72	12.37	170-180
[Nil2(acox).]·H20	3.91	16.95	9.89	3.82	16.95	9.94	153-154
[Ni(NO3)2(acox)1]•H20	5.07	21.99	19.23	4.95	21.77	19.14	86-87
[Ni(CH ₃ COO) ₂ (acox) ₄]	6.34	34.90	13.57	6.25	34.62	13.32	107.5-108
[NiSO ₄ (H ₂ 0)(acox) ₃]2H ₂ 0	5.48	18.67	10.89	5.16	18.43	10.74	
[Ni(NCS)₂(acox)₁]	4.90	29.21	20.44	4.97	29.14	20.57	175
Ni(NCS)2(acox)2	3.44	24.59	19.12	3.60	24.90	19.58	150
[NiCl₂(bzox)₁]	4.60	54.30	9.43	4.68	54.76	9.13	175-178
[NiBr₂(bzox).]	4.01	47.83	7.97	4.16	47.83	7.95	194-195
[Nil₂(bzox)₁]•H₂O	3.71	41.26	6.87	3.65	41.26	6.78	139-141
Ni(NCS)2(bzox)2	3.38	46.07	13.43	3.53	45.90	13.42	200-205

 <u>コバルト(II) 錯体</u>

エタノール50m1にCoC12・6H2O(10mmo1)とアセトアルデヒド オキシム(40mmo1)を加え、60℃で約3時間反応させた。反応液を5~10 m1まで濃縮し、空気中で放冷した。析出した結晶を吸引ろ過し、クロロホルムから 再結晶した。錯体は赤紫色のプリズム状結晶で、エタノール、メタノール、クロロホ ルム、アセトン、エーテル、ニトロベンゼン等の有機溶媒に溶ける。 収率 83%

この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)コバル ト(II)と同じである。 収率 60%

(3) <u>スルファト・アクア・トリス(アセトアルデヒドオキシム)コバルト(||)</u> 二水和物 <u>[CoSO₄(H₂O)(acox)₃]・3H₂O</u>

この錯体の合成法はスルファト・アクア・トリス(アセトアルデヒドオキシム) ニッケル(II)と同じである。 収率 18~20%

メタノール50m1にCo(NCS) 2・4 H2O(10mmo1)を溶かし、こ れを約10m1まで濃縮した。これにクロロホルム 50m1とアセトアルデヒドオ キシム(40mmo1)を加え、60℃で2時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ 過し、クロロホルムで数回洗浄した後、乾燥した。この錯体は紫色の微細結晶で、エ タノール、メタノール、アセトンによく溶けるが、その他の有機溶媒には溶けない。

収率 50%

- 14 -

(5) $\underline{\forall p \Box \Box \cdot \overline{p} + \overline{p} + \overline{z} (\overline{\forall z \nabla x} - \overline{y} + \overline{z} +$

この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)コバル ト(11)と同じである。 収率 40~50%

この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)コバル ト(II)と同じである。 収率 40~50%

(7) $\underline{\forall 1} \underline{\forall 1} \underline{\forall$

メタノール 50m1に溶かしたCo(NCS) 2・4H2O(10mmol)にベ ンズアルデヒドオキシム(40mmol)を加え、60℃で4時間反応させた。析出 した結晶を吸引ろ過し、アセトン 30m1から再結晶した。この錯体は、赤褐色の 微細結晶で、エタノール、メタノール、アセトンに溶けるが、クロロホルム、エーテ ル等の有機溶媒には溶けない。 収率 30~40%

得られたコバルト(11)錯体の元素分析結果を 表2 に示す。

- 15 -

表2

		Calcd	•		Found		
complex	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	mp (°C)
[CoCl2(acox)4]	5.51	26.24	15.30	5.72	25.87	15.23	134-135
[CoBr₂(acox)₁]	4.43	21.12	12.31	4.59	21.04	12.40	129-130
[CoSO+(H2O)(acox)3]2H2O Co(NCS)2(acox)2	5.48 3.44	18.66 24.57	10.88 19.11	5.13 3.63	19.01 24.30	11.06 19.19	150-151
[CoCl ₂ (bzox) ₄]	4.59	54.73	9.12	4.66	54.62	9.22	155-156
[CoBr₂(bzox)₁]	4.01	47.81	7.97	4.01	47.81	8.02	1 03- 105
Co(NCS)2(bzox)2	3.38	46.04	13.42	3.54	45.62	13.24	148-149

Analytical data of cobalt(11) complexes with acetaldehyde oxime and benzaldehyde oxime

<C> <u>銅(11) 錯体</u>

(1) $\underline{\forall p \Box \Box \cdot \forall z (P \forall P P P P \forall F \forall F \forall A) \mathfrak{g}(||)}$ <u>CuCl₂ (acox)₂</u>

エタノール 50m1にCuCl2・4H2O(10mmol)とアセトアルデヒド オキシム(40mmol)を加え、室温で3時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ 過し、エーテルで数回洗浄した後、乾燥した。吸湿性の青色の針状結晶が得られた。 この錯体は、エタノール、メタノールには溶けるが、クロロホルム、アセトン、エー テル、ニトロベンゼン等の有機溶媒には溶けにくい。また、この錯体は、乾燥デシケ ーター内で2~3か月放置すると緑色の錯体に変化した。 収率 60%

(2) <u>ジブロモ・ビス (アセトアルデヒドオキシム) 銅 (11</u>) <u>CuBr₂ (acox)₂</u>

この錯体の合成法はジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム) 銅(11) と同じである。吸湿性の黄緑色の針状結晶が得られた。 収率 66%

(3) <u>ジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム) 銅(II)</u> <u>[CuCl₂(acox)]</u>

エタノール 50m1にCuCl2・4H2O(10mmol)とアセトアルデヒド オキシム(80mmol)を加え、室温で1時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ 過し、エーテルで数回洗浄した後、乾燥した。吸湿性のローヤルブルーの微細結晶が 得られた。この錯体は非常に不安定で、空気中に放置すると徐々に変色する。また、 この錯体は再結晶するとジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)に変 化する。この錯体は単離後、すぐに粗結晶のまま測定した。 この錯体は乾燥デシケ ーター内でも徐々に変化を受けて ジブロモ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅 (II)に変化した。 収率 60%

この錯体は次のようにしても合成できる。

ジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(11)の合成の際、析出した結

- 17 -

晶をろ過したろ液にアセトアルデヒドオキシム 50mmolを加え、室温で15分 間攪拌した。析出した結晶を吸引ろ過し、エーテルで数回洗浄した後、乾燥した。こ の方法では、結晶性のよいローヤルブルーのプリズム状結晶が得られた。 収率不明

(4) <u>ジブロモ・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) 銅(II)</u> <u>[CuBr₂ (acox).]</u>

この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)銅(11) と同じである。。 収率 60%

(5) <u>スルファト・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)一水和物</u> <u>[CuSO₄ (a cox)₂]・H₂O</u>

クロロホルム 50m1にCuSO+5H20(10mmo1)とアセトアルデヒ ドオキシム(60mmo1)を加え、室温で6時間反応させた。CuSO+5H20 は、配位子アセトアルデヒドオキシムと反応するにしたがってクロロホルムに溶解し、 ローヤルブルーを呈した。析出した結晶を吸引ろ過し、クロロホルムから再結晶し た。錯体はローヤルブルーの微細結晶で、エタノール、メタノール、クロロホルム、 アセトン等の有機溶媒に溶ける。 収率 50%

(6) <u>ジクロロ・ビス (ベンズアルデヒドオキシム) 銅(II)</u> <u>CuCl₂ (bzox)₂</u>

この錯体の合成法はジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)と同 じである。この錯体は吸湿性のある黄緑色の針状結晶で、エタノール、メタノールに 溶けるが、クロロホルム、アセトン、エーテル、ニトロベンゼン等の有機溶媒には溶 けない。 収率 50%

(7) <u>ジブロモ・ビス(ベンズアルデヒドオキシム)銅(II)</u> <u>CuBr₂(bzox)₂</u>

この錯体の合成法はジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(11)と同

- 18 -

じである。この錯体は吸湿性のある茶褐色の針状結晶で、エタノール、メタノールに は溶けるが、クロロホルム、アセトン、エーテル、ニトロベンゼン等の有機溶媒には 溶けない。 収率 60%

得られた銅(11) 錯体の元素分析結果を 表3 に示す。

表3

Analytical data of copper(11) complexes with acetaldehyde oxime and benzaldehyde oxime

			Calcd	•		Found		
complex		H (%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	mp (°C)
[CuCl ₂ (acox) ₄]		5.44	25.92	15.11	5.48	25.71	15.04	114-115
[CuBr ₂ (acox) ₄]		4.39	21.03	12.19	4.44	20.62	12.18	80 dec.
CuCl₂(acox)₂	blue	4.00	19.02	11.09	4.14	19.18	10.98	. 104
"	green	4.00	19.02	11.09	3.95	18.39	10.32	
CuBr₂(acox)₂		2.95	14.07	8.20	3.06	13.69	8.03	98-99
[CuSO.(acox).]	•H20	5.36	23.21	13.54	5.13	23.62	13.82	95-96
CuCl₂(bzox)₂		3.75	44.63	7.44	3.88	44.32	7.43	104-105
CuBr₂(bzox)₂		3.03	36.11	6.02	3.03	36.11	6.06	109-110

電子スペクトルの測定は、島津MPS-50L型自記分光光度計と323型自記 分光光度計によっておこなった。

固体試料の赤外スペクトルは日立 EPI型赤外分光光度計および日立215型 赤外分光光度計を使用し、Nujol mull 法で測定した。 室温 における磁気モーメントは、CoHg(NCS)、を標準物質として Gouy法により測 定した。

X線粉末回折図は、CoKα線を線源に用い、東芝ADQ-103型回折計によっ て得られた。

電気伝導度は東亜電波工業CG201PL電気伝導度セルと東亜電波工業CM-1DB型を用いた。

融点は三田村理研工業 MEL-TEMP-MRKで測定した。

<A> <u>ニッケル (11)</u>

(1) $\underbrace{\forall n \Box f J \cdot \overline{f} + \overline{f$

単離されたジハロゲノ・ニッケル(II) 錯体は、元素分析結果から [N i X₂ (o x i m e) .] 型の組成式をもつている。これらのニッケル(II) 錯体の室温に おける磁気モーメントを表4に示す。 [N i X₂ (o x i m e) .] の磁気モーメント は3.0~3.2 BMである。したがって、 [N i X₂ (o x i m e) .] は高スビ ン型六配位ニッケル (II) 錯体であると推定される。

ligand	complex	μ (BM)*
acox	[NiCl₂(acox)₄]	3.2
	[NiBr₂(acox)₁]	· 3.2
	[Nil2(acox)]•H20	3.1
	[Ni(NO3)2(acox).].H20	3.1
	[Ni(CH ₃ COO) ₂ (acox) ₄]	3.1
	[NiSO.(H2O)(acox)3].2H2O	3.2
	[Ni(NCS)₂(acox)₁]	3.0
	Ni(NCS)2(acox)2	3.2
bzox	[NiCl₂(bzox)₁]	3.2
	[NiBr₂(bzox)₁]	3.1
	[Nil₂(bzox)₁]•H₂O	3.1
	Ni(NCS)2(acox)2	3.2

表4

Magnetic moments of nickel(11) complexes

* at room temperature .

室温におけるニトロベンゼン中の電気伝導度*'を表5 に示す。 [NiX₂ (oxime)₄]の電気伝導度は 0.6~6.1 (Ω⁻¹•cm²•mol⁻¹)であり、 これらの錯体は非電解質であると考えられる。ニトロベンゼン中で錯体中のハロゲ ン化物イオンXの解離は見られず、ハロゲン化物イオンXは、ニッケル(11)イオン に対して結合していると推定される。

表5

Molar conductivity of [MX₂(aldehyde oxime).] in nitrobenzene at room temperature (X=Cl,Br,l; aldehyde oxime = acox, bzox)

complex	Λ _* (Ω ⁻¹ •cm ⁻¹ •mol ⁻¹)
[NiCl₂(acox).]	0.31
[NiBr₂(acox)₄]	0.33
[Nil2(acox)4]•H20	3.55
[NiCl₂(bzox)₄]	0.29
[NiBr₂(bzox)₄]	0.47
[Nil2(bzox)]•H20	6.14
[CoCl ₂ (acox) ₄]	0.83
[CoBr₂(acox)₄]	1.39
[CoCl₂(bzox)₄]	0.74
[CoBr₂(bzox)₄]	7.53
[CuCl2(acox)2] (blue	2) 0.58
[CuBr ₂ (acox) ₂]	3.82
[CuCl ₂ (bzox) ₂]	0.41
[CuBr ₂ (bzox) ₂]	1.02

at room temperature .

図2および表6は、[N i X₂ (o x i m e) $_{1}$] 錯体の電子スペクトルと主要 なデーターを示してある。 図2は [N i X₂ (a c o x) $_{1}$] の電子スペクトルがハ ロゲン化物イオンXによってどのように変化するか を示している。 表6からわかる ように、 [N i X₂ (a c o x) $_{1}$] と [N i X₂ (b z o x) $_{1}$]のスペクトルは、 ハロゲン化物イオンXが同じ場合にはよく似ている。

図2



Electronic absorption spectra of trans-dihalogenotetrakis(acetaldehyde oxime)nickel(II),trans-[NiX₂(acox)₂] in chloroform: 1,X=Cl; 2,X=Br; 3,X=I

			acox	<u> </u>			
		Cl	Br	1	Cl	Br	I
ν	(³E, ← ³B,,)	8.7	8.2	7.3	8.5	8.2	7.5
ν	(°B₂, ←°B1,)	10.6	10.6	10.4	10.4	10.5	10.4
ν	(³ A₂, ⁴ ← ³ B ₁ ,)	14.2	13.5	12.2	13.6	13.5	13.4
ν	(°E,° ←°B ₁ ,)	16.3	16.2	15 .7	16.2	15.9	16.1
	Dq×₩	1.06	1.06	1.04	1.04	1.05	1.05
	Dq₌	0.62	0.57	0.42	0.62	0.59	0.46
	Dt	0.22	0.27	0.35	0.24	0.26	0.33
	Ds	0.40	0.51	0.66	0.48	0.46	0.52
	dσ	-0.12	-1.36	-1.76	-1.26	-1.17	-1.40
	dπ	-0.05	-0.09	-0.12	-0.12	-0.03	0.05

Split components of d-d bands and crystal field parameters of trans-[NiX₂(oxime)₄]

単位は 10° cm⁻¹ である。

図3



trans-[NiX₂L₄]錯体

			·
complex	ν (OH)	ν (C=N)	ν (N-0)
[NiCl2(acox)]	3210	1662	953 , 940
[NiBr₂(acox).]	3215	1660	953 , 939
[Nil2(acox)1]•H20	3150	1660	950 , 938
[Ni(NO3)2(acox)1]+H20	broad(3210)	1680	960 , 940
[Ni(CH ₃ COO) ₂ (acox) ₄]	broad(3050)	1670	960sh, 938
[NiSO₄(H₂O)(acox)₃]•2H₂O	3250	1670	950 , 935
[Ni(NCS)₂(acox)₄]	3310	1680	960 , 938
Ni(NCS)2(acox)2	3450	1670	— , 940
[NiCl₂(bzox)₁]	3180	1650	967 , 940
[NiBr₂(bzox)₁]	3235	1650	962 , 938
[Nil2(bzox)4]•H20	3203	1638	955 , 936
Ni(NCS)2(bzox)2	3415	1642	— , 940
[CoCl2(acox)]	3215	1660	950 , 935
[CoBr₂(acox).]	3210	1662	950 , 935
[CoSO₄(H₂O)(acox)₃]+2H₂O	3150	1670	— , 945
Co(NCS)2(acox)2	3450	1660	— , 940
[CoCl₂(bzox)₄]	3200	1640	950 , 938
[CoBr₂(bzox)₄]	3200	1640	957 , 938
Co(NCS)2(bzox)2	3425	1640	— , 940
[CuCi₂(acox)₄]	3150	1680	962 , 950
[CuBr₂(acox)₁]	3150	1678	960sh, 955
CuCl ₂ (acox) ₂ (blue)	3200	1680	970 , 950
(green)	3150	1680	965 , 945
CuBr2(acox)2	3220	1678	965 , 950
[CuSO.(acox).].H₂O	broad	1642	960 , 945
CuCl ₂ (bzox) ₂	3200	1658	— , 938
CuBr ₂ (bzox) ₂	3230	1660	, 938
acox	broad(3100)	1650	970sh , 940
bzox	broad(3250)	1624	970 , 942

infrared bands of nickel(11), cobalt(11) and copper(11)
with aldehyde oxime and benzaldehyde oxime (cm⁻¹)

[N i X₂ (a c o x) .] の電子スペクトル (図2) は、可視部から近紫外部にかけ て3つのd - d吸収帯を示し、高スピン型六配位ニッケル (II) 錯体と推定される。 [N i X₂ (a c o x) .] の電子スペクトルをよく見ると、1つ1つの吸収帯はそ れぞれ2つの成分に分裂している。この電子スペクトルの分裂の具合から [N i X₂ (a c o x) .] は対称性が0_n対称からD₄,対称に低下した trans-六配位ニッケル (II) 錯体と推定される (図3)。金属イオンに配位する配位原子に注目すると、分 光化学系列は C>N>O>F>S>C1>Br>I となることが知られている⁵, D₄,対称のtrans- [MX₂L₄] 錯体ではハロゲン化物イオン Xと配位子 Lが分光 化学系列中で離れているほど一般に分裂が大きい⁵, したがって、 [N i I₂ (a c o x) .] ·H₂O の成分吸収帯の分裂は、 [N i C 1₂ (a c o x) .] や [N i B r₂ (a c o x) .] の成分吸収帯の分裂よりも大きいことが予想できる。実 際に、 [N i I₂ (a c o x) .] ·H₂Oの吸収帯の分裂は、予想どおり他の錯体の吸 収帯の分裂よりも大きくなっている。

[N i C l 2 (a c o x) 4] は、StoneらのX線構造解析によってその構造が明 らかにされている⁶¹²¹</sup>。それによると [N i C l 2 (a c o x) 4] はtrans-六配位 構造をとっており、配位子 アセトアルデヒドオキシムは窒素原子で配位している。

表7 に[NiX₂(oxime)₄] の赤外スペクトルの主な吸収帯を示す。 オキシム基のOH伸縮振動 (ν (0-H)) は 3400~3200 cm⁻¹ に強い吸収と して現れるが、水素結合をともなう場合にはその吸収は幅広い吸収帯となって現れる ことが多い。 $[N i X_2 (o x i m e)_1]$ では配位オキシムはハロゲン化物イオン と弱い水素結合を作っているおり、そのため吸収はシャープではない。 [N i X₂ (oxime) ↓]の C=N伸縮振動 (v(C=N)) **は、フリーの acox および b z o x では それぞれ1650 cm⁻⁺ および1624 cm⁻⁺ に現れるのに対して、 [N i X₂(a c o x),] および [N i X₂(b z o x),] では、前者は1660 cm⁻*に、後者は1638~1650 cm⁻* に現れる。これらはフリーの配位子と 比較して、いずれも高波数領域に移動している。また N-O伸縮振動(v(N-0)) ^{*} は フリーのacoxおよびbzoxでは 約 970cm-*と940cm-*に現れる のに対して、 [N i X₂ (acox),] や [N i X₂ (bzox),] では 、N-O 伸縮振動は約960~940 cm⁻⁺ に現れる。 フリーの配位子のC=N基とN-O 基に基つく吸収帯と配位状態のC=N基とN-O基の吸収帯には違いが認められる。

trans- [N i X₂L₄] 型錯体では対称性がO₅からD₄に低下するのでT₂、 準位はB₂,とE₃準位に、T₁,準位はA₂,と E₅準位に、さらにその上のT₂,準位 はA₂,°と E₅°準位に分裂する 。 したがって図4のようなエネルギー準位になり、 ³E₅⁺←³B₁, ³B₂,←³B₁, ³A₂,^{*}←³B₁, ³E₅°←³B₁, ³A₂,^{*}←³B₁, ³A₂,^{*}↔³B₁, ³A₂,^{*}↔³B₁, ³A₂,^{*}↔³B₂, ³C₂,^{*}↔³B₁, ³A₂,^{*}↔³B₁, ³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³A₂,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³B₁,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,^{*}↔³,



in diagram of energy loyals in d^e event

電子スペクトルの測定結果から配位子場パラメーターを求めることができる^{*}'。 これらを表6に示す。 trans- [N i X₂L₄] 型錯体では配位子場パラメーターの Dq_{*},はx y 面内の配位子場の強さを表わしている。 [N i C l₂ (a c o x),] と 同じD₄,対称をもつ他のN i X₂ (N),型錯体を表8に示す。 表8のE t - e n はN-エチレンジアミン, p y はピリジンを表している。 表6と表8からDq_{*},値 の順序は次のようになることがわかる。

b z o x < a c o x < p y < E t - e n

すなわち、acox と bzoxは分光化学系列でpyに近い。

parameters	[NiCl₂(py),]	[NiBr₂(py)₁]	[NiCl₂(Et-en)₂]	
Daxy	1.17	1.15	1.24	
Daz	0.69	0.60	0.31	
Dx	0.28	0.31	0.53	
D.	0.48	0.64	0.60	
dσ	-1.24	-1.54	-1.91	
dπ	-0.01	-0.16	0.43	

表表 8 [N i X₂(N).] 型錯体に関連したニッケル(II) 錯体^{**}

単位は 10[°] cm⁻¹ である。

(2) <u>ジニトラト・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (I</u>I)・ <u>一水和物 [Ni (NO₃)₂ (a c o x)₄]・H₂O</u>

[N i (NO₃)₂ (a c o x),]・H₂Oの室温における磁気モーメント(表4) は、3.2BMで高スピン型六配位錯体に妥当な値を示している。

電子スペクトルは 表9からわかるように可視部から近紫外部にかけて9.3× 10° cm⁻¹, 16.6×10° cm⁻¹, 26.9×10° cm⁻¹に3つのスピン許容 遷移が観測され、高スピン型六配位ニッケル (11) 錯体 と推定される。固体状態と 溶液状態の電子スペクトルおよび吸収極大はよく一致しており、固体中の錯体の構造 は溶液状態でも維持されている。また、分光化学系列で配位原子の窒素原子と酸素 原子は近接しており、 [N i X² (ox i me) 4] で見られたような吸収帯の大きい 分裂は認められない。そのスペクトルは約10×10° cm⁻¹ 付近の吸収帯は幅広 く、17×10° cm⁻¹には肩が認められる。 一般に、NO³⁻は金属イオンに酸 素で配位し、単座配位子,二座配位子および架橋二座配位子と多様な配位形式が可能 である¹²⁰。このNO³⁻の配位様式の推定には赤外吸収帯*v*³ が利用される。 NO³⁻ の*v*³ はフリーの状態では約1400 cm⁻¹付近に幅広い吸収帯として現れるのに 対して、金属イオンに単座配位するとこの吸収帯はさらに2つに分裂する。

- 28 -

[Ni (NO₃)₂ (a c o x),]・H₂O では、NO₃⁻ の ν, は 1290 c m⁻⁺ と 1495 c m⁻⁺ に現れ、NO₃⁻はニッケル(II)イオンに対し て単座配位していると推定される。

表9

Maxima of main d-d absorption bands of nickel(11) complexes with aldehyde oxime and benzaldehyde oxime

complex	medium	ν 1(logε)	ν₂(logε)	v₃(logɛ)
[Ni(CH₃COO)₂(acox)₁]	nujol	9.9	16.7	27.1
	CHC1₃	9.8 (0.62)	16.6 (0.76)	26.3 (1.20)
[Ni(NO3)2(acox).].H20	nujol	9.3	17.0	26.9
	CHC1₃	9.3 (0.59)	16.6 (0.85)	26.9 (1.17)
[NiSO4(H2O)(acox)3]2H2O	nujol	8.3 , 10.7	16.7	26.7
[Ni(NCS)₂(acox)₄]	nujol	9.9	16.9	26.9
	CHC1₃	10.1 (1.08)	16.6 (1.15)	26.7 (1.74)
Ni(NCS) ₂ (acox) ₂	nujol	8.6 ,11.2 sh	16.6	27.1
Ni(NCS)2(bzox)2	nujol	8.5 ,10.9 sh	16.2	27.1

 $\nu_1 {}^{3}T_{29} \leftarrow {}^{3}A_{29}$; $\nu_2 {}^{3}T_{19} \leftarrow {}^{3}A_{29}$; $\nu_3 {}^{3}T_{29} \leftarrow {}^{3}A_{29}$ or components thereof. sh : shoulder,

単位は 10° cm⁻¹ である。

以上の議論から [N i (NO₃) $_{2}$ (a c o x) $_{1}$ ·H $_{2}$ O は アセトアルデヒ ドオキシム 4分子 と NO₃⁻2個がニッケル (II) イオンに配位した高スピン型六 配位ニッケル (II) 錯体と考えられる。 また、 [N i (NO₃) $_{2}$ (a c o x) $_{1}$ ・ H $_{2}$ Oは cis- 構造か、trans-構造をとることが可能であるが、どちらの構造をとる かは現段階では結論することはできない。また配位子はニッケル (II) イオンに窒素 原子で配位しており、オキシム基のプロトンは失われていない。

[N i (CH₃COO)₂ (a c o x)₄]の室温における磁気モーメント(表10) は3.2BMで、高スピン型六配位ニッケル(II)錯体に対して予期される値を示し ている。オキシムは分子の形で配位し、ブロトンは失われていない。

電子スペクトルは 表9 からわかるように可視部から近紫外部にかけて9.8× 10³ cm⁻¹, 16.6×10³ cm⁻¹, 26.3×10³ cm⁻¹ に3つのスピン許容 遷移が観測され、高スピン型六配位ニッケル(II) 錯体 と推定される 。固体状態と 溶液状態の電子スペクトルはともによく一致しており、錯体は溶液状態でも固体状態 の構造が保持されている。 [N i (CH₃COO)₂ (a c o x)₄] は分光化学系 列で配位原子の窒素原子と酸素原子は近接しており、 [N i X₂ (o x i m e)₄] で 見られたような吸収帯の大きい分裂は認められない。

CH₃COO⁻は1つの金属イオンに配位する場合には単座配位子になることが多い が、図5に示すようにCH₃COO⁻は、二座配位子または架橋二座配位子になること もできる¹²¹。

図5



ー般に、CH₃COO⁻の配位様式の推定に赤外スペクトルを利用することがで きる⁺²⁺。 フリーのCH₃COO⁻の非対称CO伸縮振動(ν ...)と対称CO伸縮 振動(ν ..)は、それぞれ 1578 cm⁻⁺ と1414 cm⁻⁺ に現れることが知られ ている⁺²⁺。 CH₃COO⁻が単座配位子として働く場合には、非対称CO伸縮振動 (ν ...)はフリーイオンに比べて高波数側に、対称CO伸縮振動(ν ...)は低波数側 に移動するが、CH₃COO⁻ が二座配位子 または 架橋配位子として働く場合には、 非対称CO伸縮振動(ν ...)および 対称CO伸縮振動(ν ...)はともにフリーイオ ンに比べて高波数側に移動する。 [N i (CH₃COO)₂ (a c o x).]の CH₃COO⁻の 非対称CO伸縮振動(ν ...) および 対称CO伸縮振動(ν ...)は、 それぞれ 1580 cm⁻⁺ および 1380 cm⁻⁺に現れ、CH₃COO⁻は単座配位 子として働いていると推定される。

以上の議論から、 [Ni(CH₃COO)₂(acox).] は、アセトアル デヒドオキシム4分子 と 酢酸イオン2個が ニッケル(II)イオン に配位した 高

- 30 -

スビン型六配位錯体 であると結論することができる。 [Ni(CH₃COO)₂ (a c o x),] は、 [Ni(NO₃)₂(a c o x),]·H₂O と同様に cis-構 造をとるか trans -構造をとるかは、現段階では結論することはできない。 また、配位子はニッケル(II)イオン に窒素原子で配位しており、オキシム基のプ ロトンは失われていない。

(4) $\underline{Z}\mu \underline{J}_{r} \underline{V}_{r} \underline{V}_{r$

得られた錯体は、N i SO. (a c o x) ₃・3 H₂Oなる組成をもち、その室温に おける磁気モーメント(表 4)は3.2BM で、高スピン型六配位ニッケル(1) 錯体に妥当な値である。

この錯体は表 9 からわかるように可視部から近紫外部にかけてに3つのスピン 許容遷移(ν, 8.3×10°cm⁻¹, 10×10°cm⁻¹, ν。16.7×10° cm⁻¹, ν。26.7×10°cm⁻¹)を示し、高スピン型六配位ニッケル(II)錯 体と推定される。溶液状態の電子スペクトルは固体状態それとは異なっており、溶液 状態では構造の変化を受けている。

一般に、SO¹ の配位様式の推定もNO¹ 、CH³COO⁻ と同様に赤外スペ クトルが利用される¹, 図6 に示すようにSO¹ は普通 単座配位子(図6-b) として働くが、まれに二座配位子(図6-c)または架橋配位子(図6-d)として働 くことがある。

図612



フリーのSO²の高い対称性は単座配位ではC³、(図6-b)に低下し、二座配位で はC²、(図6-c)に低下する。その結果、単座配位子では 縮重振動(ν_3 , ν_4) はそれぞれ2個に分裂し、二座配位子 や架橋配位子では、縮重振動はそれぞれ3個 に分裂する¹²、 一般に、二座配位と架橋配位のSO²は前者は後者より ν_3 が高波

- 31 -
数側に現れることが多い。N i SO、(a c o x) ₃・3H₂O の SO² の₂ が 993 c m⁻⁺ に、₂ が 1040 c m⁻⁺1085 c m⁻⁺, 1200 c m⁻⁺ に現れ、 SO² はニッケル(II) イオン に対して二座配位していると推定される。 N i SO、(a c o x) ₃・3H₂Oは高スピン型六配位錯体であるが、

(2)赤外スペクトルからSO.^{**}がニッケル(II)イオンに対して二座配位し ているということ

を考えると、H₂O 1分子はニッケル(II)イオンに対して配位していると考えなければならない。

以上から、NiSO・(acox) $_{3}$ ・3H₂Oはアセトアルデヒドオキシム3分子、 二座配位子としてのSO・²⁻ 1個、H₂O1分子がニッケル(II)イオンに配位し た高スピン型六配位錯体である。したがって、NiSO・(acox) $_{3}$ ・3H₂Oは、 [NiSO・(H₂O) (acox) $_{3}$]・2H₂Oと書き表わすことができる。

[Ni(NCS)₂(acox).] の室温における磁気モーメントは、3.2 BM で、これは高スピン型六配位錯体に妥当な値である(表4)。

これらの錯体の赤外スペクトルには、NOHによる吸収帯が3310cm⁻⁻に現 れるのでオキシムのプロトンは失われていないことがわかる。

[N i (NCS) 2 (a c o x) .] の電子スペクトルを表9に示す。 [N i (NCS) 2 (a c o x) .] の固体状態と溶液状態の電子スペクトルは、よく 一 致しており、錯体は溶液状態でも固体状態の構造が保持されている。そのスペク トルは、可視部から近紫外部にかけて3つのスピン許容遷移 (ν. 10. 1×10³ cm⁻¹ 、 ν2 16. 6×10³ cm⁻¹、 ν3 26.7 × 10³ cm⁻¹) が観測さ れ、錯体は高スピン型六配位ニッケル (II) 錯体 と推定される。

[N i (NCS) 2 (a c o x) .] に似た錯体として trans- [N i (NCS) 2 (NH3) .] *** や trans- [N i (NCS) 2 (p y) .] がある。

[N i (NCS) $_{2}$ (NH $_{3}$) $_{3}$ の d - d吸収帯は ν_{1} 10 $.8 \times 10^{3}$ cm⁻⁺ 、 ν_{2} 17 $.4 \times 10^{3}$ cm⁻⁺ $.\nu_{3}$ 28 $.0 \times 10^{3}$ cm⁻⁺ に現れ、[N i

⁽¹⁾ ニッケル(II) イオンに対してアセトアルデヒドオキシム3分子が配位し ていること

(NCS)₂(py)₄]の d-d吸収帯は ν_1 10 . 1×10³ cm⁻¹ , ν_2 16. 7×10³ cm⁻¹ , ν_3 26. 7×10³ cm⁻¹ に現れる(表10)。

[N i (NCS) $_{2}$ (a c o x) $_{1}$] の電子スペクトルは [N i (NCS) $_{2}$ (NH₃) $_{3}$] のそれとよく似ているが、 [N i (NCS) $_{2}$ (a c o x) $_{3}$] の吸収 極大値は [N i (NCS) $_{2}$ (NH₃) $_{4}$] や [N i (NCS) $_{2}$ (p y) $_{3}$] のそれよ りも低波数側に現れる。 また [N i (NCS) $_{2}$ (NH₃) $_{3}$ [N i (NCS) $_{2}$ (p y) $_{3}$] や [N i (NCS) $_{2}$ (a c o x) $_{4}$] では、 [N i X₂ (o x i me) $_{3}$] で現れた d - d 吸収帯の分裂は見られない。 これは分光化学列で、NCS⁻ が a c o x , NH₃やp yに近い位置にあるためと考えられる。 したがって、NCS⁻ はニッケル (II) イオンに対して窒素原子で配位していると推定される。

表10

Electronic spectra of [Ni(NCS)₂(NH₃)₄] and [Ni(NCS)₂(py)₄] ¹³

complex	d-d bands
[Ni(NCS)₂(NH₃)₊]	10.8 , 17.4 , 28.0
[Ni(NCS)₂(py)₁]	10.1 , 16.7 , 26.7

単位は 10° cm⁻¹ である。

NCS⁻は配位可能な原子が2つ(窒素原子とイオウ原子)あり、単座配位子としても架橋二座配位子としても働き、配位様式は多様である。NCS⁻は両座配位子で、 窒素原子で配位するイソシアナト錯体 とイオウ原子 で配位するチオシアナト錯体 が知られている。NCS⁻の配位原子の決定は、NO₃⁻, CH₃COO⁻,SO²⁻等と 同じように赤外スペクトルから行われる¹²'。 これらの金属錯体の赤外スペクトル は広汎に研究されており¹³'、これら2つの型の配位は次の基準に従って区別するこ とができる¹⁴''¹⁵'。 一般に、 ν (C-N)は 2100 cm⁻¹ 付近に現れ、M-NCS 型は 2100 cm⁻¹より低い領域に幅広い吸収帯として現れる。 これに対して、 M-SCN型は2100 cm⁻¹より高い領域に吸収帯を示す。 また、 ν (C-S) で は M-NCS型は860~780 cm⁻¹に、M-SCN型は700 cm⁻¹付近に吸 収帯が現れる。 δ (NCS)では M-NCS型は 490~450 cm⁻¹に、M-SCN

- 33 -

型は440~400 cm⁻¹ に吸収帯が現れる。

以上の赤外スペクトルの基準にしたがって [Ni (NCS) $_{2}$ (acox).] を検討すると、錯体の ν (C-N) $\geq \nu$ (C-S)は、2150 cm⁻⁺ \geq 780 cm⁻⁺に現れ、 また、 δ (NCS)は 495 cm⁻⁺, 475 cm⁻⁺ に現れていることからNCS⁻⁻ は窒素原子で配位していると推定される¹²'。 これは電子スペクトルの結果とも一 致する。NCS⁻⁻ がイオウ原子で配位している場合には配位原子の窒素原子とイオウ 原子では分光化学系列に差があるので、NCS⁻⁻ がイオウ原子で配位する場合には可 視部から近紫外部に現れる3つのスピン許容遷移に分裂が期待できる。しかしながら 単離された錯体の電子スペクトルは、期待される領域で吸収帯に分裂が現れない。し たがって、電子スペクトルと赤外スペクトルから推定してNCS⁻⁻は、窒素原子で配 位していると推定される。 また [Ni (NCS) $_{2}$ (acox).] は [Ni X $_{2}$ (oxime).], [Ni (NCS) $_{2}$ (py).] や [Ni (NCS) $_{2}$ (NH $_{3}$).] が trans- 六配位構造をとることから [Ni (NCS) $_{2}$ (acox).] も 同じ trans- 六配位構造をとる可能性が高いと考えられる。

以上の議論から [Ni(NCS) 2(acox).]は、アセトアルデヒドオキシ ム4分子とNCS⁻ 2個がニッケル(II)イオンに窒素原子で配位した高スピン型六 配位錯体である。 また、配位子はニッケル(II)イオンに窒素原子で配位しており、 オキシム基のプロトンは失われていない。

(6) $\underline{\forall 1}\underline{\forall 5}\underline{\forall 7}\underline{\forall 7}\underline{\forall 5}\underline{\forall 7}\underline{\forall 7}$

$\frac{\mathcal{Y} - \mathcal{Y} - \mathcal{Y}$

N i (NCS) 2 (a c o x) 2 およびN i (NCS) 2 (b z o x) 2 の室温に おける磁気モーメント (表4) は、3.2BMで、高スピン型六配位ニッケル (II) 錯体に妥当な値である。

N i (NCS) 2 (a c o x) 2 およびN i (NCS) 2 (b z o x) 2の電子ス ペクトル (表9) は、 [N i (NCS) 2 (a c o x) .] の電子スペクトルとよく 似ており、同じ高スピン型六配位ニッケル (II) 錯体であると推定される。 そのス ペクトルは可視部から近紫外部にかけて高スピン型六配位ニッケル (II) 錯体に特有 の3つのスピン許容遷移が観測され、その吸収帯は N i (NCS) $_{2}$ (a c o x) $_{2}$ で ν_{1} 8.6×10³ cm⁻¹, 11.2×10³ cm⁻¹ sh , ν_{2} 16.6× 10³ cm⁻¹ , ν_{3} 27.1×10³ cm⁻¹ に現れ、N i (NCS) $_{2}$ (b z o x) $_{2}$ では、 ν_{1} 8.5×10³ cm⁻¹ , 10.9×10³ cm⁻¹ sh , ν_{2} 16.2× 10³ cm⁻¹ ν_{3} 27.1×10³ cm⁻¹ に現れる。N i (NCS) $_{2}$ (a c o x) $_{2}$ および N i (NCS) $_{2}$ (b z o x) $_{2}$ は、オキシム2分子 と チオシアン酸イオン 2個がニッケル (II) イオンに配位した六配位錯体と考えられる。組成式から推定す ると、これらの錯体中では、NCS⁻は架橋二座配位子として働いていると考なけれ ばならない。

NCS⁻の赤外スペクトルではN i (NCS)₂ (a c o x)₂の ν (C-N)と ν (C-S)は それぞれ2115 cm⁻¹と780 cm⁻¹に、 δ (NCS) は475 cm⁻¹, 459 cm⁻¹ に現れ、N i (NCS)₂ (b z o x)₂の ν (C-N)と ν (C-S)は、それぞれ2130 cm⁻¹と785 cm⁻¹に、 δ (NCS) は478 cm⁻¹, 468 cm⁻¹に現れている 。 したがって、NCS⁻は予想通り架橋二座配位¹⁶¹しており、電子スペクトルの結果と 一致している。

Ni (NCS) 2 (a c o x) 2 と Ni (NCS) 2 (b z o x) 2 に似た錯体 にNi (NCS) 2 (NH3) 2 とNi (NCS) 2 (p y) 2¹" がある。これらの錯 体は2分子の配位子と2個の NCS⁻ が ニッケル (II) イオンに配位し、六配位 構造をとっており、NCS⁻ は 架橋二座配位子として働いている。

N i (NCS) $_{2}$ (a c o x) $_{2}$ とN i (NCS) $_{2}$ (b z o x) $_{2}$ はN i (NCS) $_{2}$ (NH $_{3}$) $_{2}$ とN i (NCS) $_{2}$ (p y) $_{2}$ と類似の構造をとっていると考えられる。

したがって、Ni(NCS)2(acox)2とNi(NCS)2(bzox)2は オキシム2分子と NCS⁻ 2個がニッケル(II)イオン に配位した高スピン型多核 六配位ニッケル(II) 錯体である。また、NCS⁻ は架橋二座配位子として働いてい ると推定される¹⁶¹。

- 35 -

 <u>コバルト (II) 錯体</u>

(1) $\frac{\forall \Lambda \Box \forall J \cdot \neg F \cdot \neg \forall A}{(O \times I M e)}$ (0 × I M e = a c o x, b z o x, X = C 1, B r)

単離されたジハロゲノコバルト(II) 錯体 [CoX2(oxime)] は、 ジ ハロゲノニッケル(II) 錯体と同じ組成をもっている。 [CoX2(oxime)] の室温における磁気モーメント(表11) は4,9~5,2BM で、高スピン型 六配位錯体に妥当な値である。

これらの錯体はNOHに基づく赤外吸収帯を 3200 cm⁻¹ 付近示し、オ キシムはプロトンを失わない分子の形で配位していることがわかる。

表	1	1

Magnetic moments of cobalt(11) complexes with aldehyde oxime

1 i gand	complex	μ (BM) *
acox	[CoCl₂(acox).]	4.9
	[CoBr2(acox)]	4.9
	[CoSO4(H20)(acox)3]2H20	5.2
	Co(NCS)2(acox)2	4.9
bzox	[CoCl2(bzox)]	5.1
	[CoBr₂(bzox)₁]	5.0
	Co(NCS)2(bzox)2	4.9

* at room temperature.

室温におけるニトロベンゼン中の電気伝導度*'を表5 に示す。 [CoX₂(oxime).]の電気伝導度は0.7~7.5(Ω⁻¹*cm²*mol⁻¹) で、これらのコバルト(II)錯体は非電解質と推定される。 すなわち、 ニトロベンゼン中の [CoX₂(oxime),] のハロゲン化物イオンXは解離して おらず、2つのハロゲン化物イオンXはコバルト(II) イオンに結合している。電子 スペクトルは 表12 からわかるように 可視部から近紫外部にかけて3つの スピン 許容遷移(ν_1 8.3 ×10³ cm⁻¹, ν_2 15.4 ×10³ cm⁻¹ sh, ν_3 18.1 ×10³ cm⁻¹, 19.3 ×10³ cm⁻¹)が観測され、高スピン 型六配位コバルト(II) 錯体 と推定される 。 固体状態と溶液状態の電子スペクト ルはよく一致しており、錯体は溶液状態でも固体状態の構造が維持されている。 しかしながら、 [CoBr₂(oxime),] (oxime=acox, bzox) は クロロホルム, メタノール, エタノール中では分解を受ける。 このため、 [Co Br₂(oxime),] の正確な溶液スペクトルは測定できなかった。

 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 領域の [CoX₂ (oxime).] の赤外スペクトル は、同じ組成の [NiX₂ (oxime).] のスペクトルとよく似ている。 表7 に示したように [CoX₂ (oxime).] の ν (C=N)^{*} は、 [CoX₂ (acox).] で1650 cm⁻¹に、 [CoX₂ (bzox).] で 1624 cm⁻¹ に現れ、フリーの状態より 10~38 cm⁻¹だけ高波数側に移動している。また、 ν (N-0)^{*} は [CoX₂ (acox).] では 935~938 cm⁻¹ と 950 cm⁻¹ に現れ、 [CoX₂ (bzox).] では 938~940 cm⁻¹, 950 cm⁻¹ に現れ、 [CoX₂ (bzox).] では 938~940 cm⁻¹, 950 cm⁻¹ に現れ、 フリーの状態より 2~20 cm⁻¹ だけ低波数側に移動している。 ジハロゲノニッケル (II) 錯体と同様にフリーの配位子のC=N基とN-O基に基 づく吸収帯と配位状態のC=N基とN-O基に基づく吸収帯には違いがみられる。こ のことからこれらの配位子の結合について明確な結論を導くことはできなかった。

以上の議論から、 [CoX₂(oxime).] は [NiX₂(oxime).]と 類似した高スピン型 trans-六配位コバルト(II) 錯体と結論される。

表12

complex	medium	ν. (logε)	V 2 (1	ogɛ)	ı	/₃(logɛ)
[CoCl2(acox)]	nujol	8.4	15.3 sh	18.4	,	19.5
	CHC1₃	8.3(0.33)	15.4 sh	18.1(0	.91)	,19.3(0.96)
[CoBr2(acox)]	nujol	8.4	15.1 sh	17.8	,	18.9
[CoCl₂(bzox).]	nujol	8.3	15.2 sh	18.3	,	19.1
	CHCl₃	8.3(0.52)	15.2 sh	18.1(1	.37)	,19.0(1.38)
[CoBr₂(bzox)₁]	nujol	8.2	15.1 sh	17.8	,	18.9
[CoSO1(H2O)(acox)3]2H2() nujol	8.8	16.3 sh	19.5	,	20.9 sh
Co(NCS)2(acox)2	nujol	9.6	15.8 sh	18.9		
Co(NCS)2(bzox)2	nujol	8.8	15.5 sh	19.1		

Maxima of d-d bands absorption bands of cobalt(11) complexes with acctaldchyde oxime and benzaldchyde oxime

 v_1 ; $T_{20} \leftarrow T_{10}$, v_2 ; $A_{20} \leftarrow T_{10}$, v_3 ; $T_{10}(P) \leftarrow T_{10}$ or components thereof. sh ; shoulder

単位は 10[°] cm⁻¹ である。

単離された錯体の組成式はCoSO₄(acox)₃·3H₂Oである。これはスル ファト・ニッケル(II) 錯体 (NiSO₄(acox)₃·3H₂O)と同じ組成で ある。CoSO₄(acox)₃·3H₂Oの室温における磁気モーメント(表11) は 5.2BM で、高スピン型六配位コバルト(II) 錯体に妥当な値である。 この錯体 の電子スペクトルは 表12からわかるように可視部から近紫外部にかけて3つのス ピン許容遷移(ν_1 8.8×10³ cm⁻¹, ν_2 16.3×10³ cm⁻¹ sh , ν_3 19.5×10³ cm⁻¹, 20.9×10³ cm⁻¹sh) が観測され、高スピン型六配 位コバルト(II) 錯体 と推定される。溶液状態の電子スペクトルは、固体状態のス ペクトルとは異なっている。

- 38 -

CoSO. (acox) ₃·3H₂Oの赤外スペクトル¹², で、SO.²⁻の_ν, が 940cm⁻¹ に現れ、_ν₃ が 1030cm⁻¹, 1080cm⁻¹, 1190cm⁻¹に 現れることから、SO.²⁻はコバルト(II) イオンに対して二座配位していると推定 される。これは [NiSO.(H₂O) (acox)₃] 2H₂Oの 赤外スペクトルの 結果とも一致し、同じ構造をとる可能性が高いと考えられる。

CoSO, (acox) ₃·3H₂OのX線粉末回折図(図7)は[NiSO, (H₂O) (acox)₃]2H₂OのX線粉末回折図とよく似ており、CoSO, (acox)₃ ·3H₂Oは[NiSO, (H₂O) (acox)₃]2H₂Oと同じ六配位構造と推定さ れる。

以上から、 $CoSO.(acox)_{3} \cdot 3H_{2}O$ はアセトアルデヒドオキシム3分子、 二座配位子としての $SO.^{2-}$ 1個、 $H_{2}O1$ 分子がコバルト(II)イオンに配位した 高スビン型六配位錯体で、 $CoSO.(acox)_{3} \cdot 3H_{2}O$ は[$CoSO.(H_{2}O)$ (acox)_{3}]2H_{2}O と書き表わすことができる。







- 39 -

 $Co(NCS)_{2}(oxime)_{2}(oxime=acox, bzox)$

単離されたジチオシアナト錯体はジチオシアナト・ニッケル(II)錯体と同じ組 成をもつている。 組成からわかるように、オキシムは中性分子の形で金属イオンに 配位していると考えられる。

Co(NCS) 2 (acox) 2およびCo(NCS) 2 (bzox) 2の室温にお ける磁気モーメント(表11)は4.9BMで、高スピン型六配位コバルト(II)錯 体に妥当な値である。

溶液状態(エタノール中)の電子スペクトルは固体状態それとは異なっている。 固体状態の Co(NCS)₂(acox)₂ および Co(NCS)₂(bzox)₂ の 電子スペクトルは表12 からわかるように可視部から近紫外部にかけて3つの スピン許容遷移(ν_1 約9.0×10³ cm⁻¹, ν_2 約15.5×10³ cm⁻¹ sh, ν_3 約19.0×10³ cm⁻¹)が観測され、高スピン型六配位コバルト(II) 錯 体 と予想される。

NCS⁻に基づく赤外吸収帯⁺⁺、⁺¹⁵、を検討すると、Co(NCS)₂(acox)₂ の ν (C-N)と ν (C-S)は、それぞれ 2100 cm⁻⁺ と 785 cm⁻⁺に、 δ (NCS) は 474 cm⁻⁺, 459 cm⁻⁺ に現れ、 Co(NCS)₂(bzox)₂の ν (C-N)と ν (C-S)は、それぞれ 2110 cm⁻⁺と 780 cm⁻⁺に、 δ (NCS) は460 cm⁻⁺, 452 cm⁻⁺に現れる。このことから、NCS⁻⁻ は架橋二座配位子として働いており ⁺⁶、Ni(NCS)₂(oxime)₂の赤外スペクトルの結果とも似ている。

以上の議論から Co(NCS)2(oxime)2は オキシム 2分子と 二座 配位子のNCS⁻2個 がコバルト(II)イオン に配位した 高スピン型多核六配位 錯体と結論される。

<C> <u>銅(11) 錯体</u>

(1) <u>ジハロゲノ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム) 銅(II)</u> <u>[CuX₂(acox),] (X=CI, Br)</u>

単離された錯体は CuX2(acox),なる組成をもっている。 組成から わかるように、オキシムは中性分子の形で金属イオンに配位していると考えられる。 ,[CuX2(acox),]の室温における磁気モーメント(表13)は、1.8~ 1.9BMである。

ligand	complex	μ (BM)
acox	[CuCl2(acox)]	1.9
	[CuBr ₂ (acox) ₄]	1.9
	CuCl2(acox)2	1.9
	CuBr ₂ (acox) ₂	1.8
	[CuSO.(acox).].H₂O	1.9
0Z0X	CuCl ₂ (bzox) ₂	2.0
	CuBr ₂ (bzox) ₂	1.9

表13

Magnetic moments of copper(11) complexes

at room temperature .

[CuCl₂(acox),]の X線粉末回折図 を 図8 に示す。 [CuCl₂(acox),]のX線粉末回折図はtrans-[NiCl₂(acox),] と似た X線粉末回折図 を示している。 したがって、[CuCl₂(acox),] は、[NiCl₂(acox),]と同じ trans-六配位構造 をとり、acoxは窒 素原子で銅(II) イオンに配位していると推定される。

- 41 -



図8



[CuCl₂(acox),] の電子スペクトルを 表14に示す。そのd-d吸 収帯は銅(II) 錯体特有の幅広い吸収帯として現れ、吸収極大値は16.5×10³ cm⁻¹である。 [CuBr₂(acox),] の電子スペクトルは、 [CuCl₂ (acox),] のスペクトルとよく似ており、その d-d吸収帯 の吸収極大値は 16.6×10³ cm⁻¹ である。

[CuCl₂ (acox) 4] のv(C=N)^{*}および v(N-0)^{*}) は、それぞれ 1680 cm⁻⁺, 962 cm⁻⁺ と 950 cm⁻⁺ に、[CuBr₂ (acox).]

のν(C=N) およびν(N-0)はそれぞれ 1678 cm⁻¹, 960 cm⁻¹ と 955 cm⁻¹ に現れる。ν(C=N) はフリーの状態に比べて 約30 cm⁻¹ だけ高 波数側に、ν(N-0)は 約2~22 cm⁻¹だけ低波数側に移動している。ν(M-Cl)¹ およびν(M-Br)¹ はそれぞれ 285 cm⁻¹, 238 cm⁻¹ に、ν(M-N)¹ は 約270 cm⁻¹に 現れている(表15)。

以上から、【CuX₂(acox).]は、【NiX₂(acox).]と同じ trans-六配位錯体と考えられ、acoxは窒素原子で配位していると結論される。

表14

Absorption maxima of copper(11) complexes with aldehyde oxime

bsorption maxima
16.5
16.6
14.8
14.7
16.5
14.3
14.2
14.5
14.6
15.3 , 18.7
13.9 sh. , 17.1

*; Data from reference 18. 単位は 10³ cm⁻¹である。

- 43 -

表15

Infrared bands of copper(11) complexes with acetaldehyde oxime and benzaldehyde oxime (cm⁻¹)

complex	ν (M-X)	ν (M-L)
[CuCl₂(acox)₁]	285	272
[CuBr ₂ (acox) ₄]	238	271
CuCl₂(acox)₂ (blue)	296 , 235	272
// (green)	298 , 235	272
CuBr ₂ (acox) ₂	243 , 208	259
CuCl ₂ (bzox) ₂	295 , 224	267
CuBr ₂ (bzox) ₂	235 , 210	261
CuCl2(Py)2"	294 , 235	268
CuBr2(Py)2°	255 , 202	269

*; Multinuclear structure . Data from reference 12.

このタイプの単離された銅(11) 錯体は CuX2(oxime)2 なる組成をもっている。 組成からわかるように、オキシムは中性分子の形で金属イオンに配位していると考えられる。

a c o x および b z o x を配位子とするニッケル(11) 錯体とコバルト(11) 錯体では 配位子 a c o x, b z o x が窒素原子で金属イオンに配位していることからC u X 2 (a c o x) 2 と C u X 2 (b z o x) 2 も窒素原子で銅(11) イオンに配位している可能性が高いと考えられる。

表 15に CuX₂ (a cox) $_{2}$ およびCuX₂ (b zox) $_{2}$ の赤外スペクト ルを示す。CuX₂ (a cox) $_{2}$ とCuX₂ (b zox) $_{2}$ の ν (OH)[®], は 3200 ~3150 cm⁻¹ に現れ、これは [CuX₂ (a cox) $_{1}$] および [CuX₂ (b zox) $_{4}$]の ν (OH)とほとんど変わらない。

- 44 -

前に、 trans- [N i X₂ (o x i m e).] の電子スペクトルの測定結果から配位子 の a c o x と b z o x は 分光化学系列で p y に近いことが判明したが、この p y と p y 誘導体を配位子とする銅(11) 錯体が、Billing と Underhill によって 報告されている¹⁰, 彼らは p y と p y 誘導体 の C u X₂L₂型錯体 の電子スペ クトルとその錯体の立体構造の関係を研究し、次のような結果を得た。

図9



binuclear structure

multinuclear structure

彼らが単離したpyとpy誘導体のCuX₂L₂型錯体には次の2つのタイプがある。 1つは図9-bに示されているような多核構造の錯体で、銅(II)イオンはハロゲン 化物イオンXで架橋しいる。 銅(II)イオンは六配位的環境をとり、軸方向に 伸びた偽八面体構造をとっている。この錯体の電子スペクトルではd-d吸収帯は銅 (II)錯体特有の幅広い吸収帯となっており、その吸収極大値は14~15×10° cm⁻¹に現れるが、軸方向の具合でかなり変化が見られる¹°°。 もう1つは図9-a に示されている複核構造の錯体で、銅(II)イオンは多核構造の錯体と同じようにハ ロゲン化物イオンXで架橋しているが、1つの銅(II)イオンに対して四角錐型五配 位的環境をとっている。 複核構造の銅(II) 錯体 のd - d 吸収帯の吸収極大値 は16~19×10[°] c m⁻¹ にあり、13.5×10[°] c m⁻¹ には肩が見られる。 一般に複核構造の銅(II) 錯体と多核構造の銅(II) 錯体の吸収極大値は、単核構造 の八面体型錯体の吸収極大値より高波数側に現れる点に特徴がある。

四角錐型の複核構造の銅(II) 錯体と多核構造の銅(II) 錯体の大きな違いは、前 者のd-d 吸収帯の吸収極大値が後者の吸収極大値より高波数側に現れることであ る。acox と bzox は py と同程度の配位子場を作るので、CuX₂L₂型 のCuX₂(oxime)₂は、同じCuX₂L₂型のpy錯体と比較することによって、 有力な情報が得られると考えられる 。 表14から CuX₂(oxime)₂の d-d 吸収帯の吸収極大値は、14.2~14.8×10³ cm⁻¹ で、これはCu X₂(py)₂ の吸収極大値(約14.5×10³ cm⁻¹)¹⁹に近い値を示している。 したがって、CuX₂(oxime)₂ は 多核構造 のCuX₂(py)₂に類似

した構造をとると考えられる。

表15に CuX₂ (oxime) 2 および [CuX₂ (oxime)] の赤外スペ クトルを示す。 CuX2(oxime)2のv(M-X)およびv(M-N)は多核構造の CuX2(py)2のそれに一致する^{19),21}, CuCl2(acox)2は青色 型と緑色型の2種類の錯体が得られた。 元素分析結果(表1)からわかるように青 色型は緑色型の組成に一致する。 図10 は 3500~200 cm⁻¹の領域の赤 外スペクトルである。 青色型の赤外スペクトルは緑色型のスペクトルにほぼ一致す 緑色型 CuCl₂(acox)₂の電子スペクトルは 青色型CuCl₂ る。 **(acox)₂の電子スペクトルと似ているが、青色型は緑色型のd-d吸収帯の吸** 収極大値より少し低波数側に現れている。 青色型と緑色型のd-d吸収帯の吸収極 大値の差は、四角錐構造における歪みの違いが原因していると考えられる。 以上の 議論から、CuX₂(oxime)₂は ハロゲン化物イオンX 2つ と オキシム 2 分子が銅(11)イオンに配位した多核錯体であると結論される。 ハロゲン化物イオ ンは上下の2つの銅(11)イオンに架橋し、1つの銅(11)イオンについて偽八面体 構造をとっている。また、配位子は中性分子の形で窒素原子で銅(凵)イオンに配位 している。

図10



図11



(3) スルファト・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) 銅 (11) 一水和物

$[CuSO_{4}(acox)] \cdot H_{2}O$

CuSO.(acox).·H₂Oの室温における磁気モーメント(表13)は1.9 BMである。

 SO_*^{-1} の赤外吸収帯 ν_3 は 1035 cm⁻¹, 1195 cm⁻¹ に現れ、 ν_3 は 2つの吸収帯に分裂する。 これは配位により対称低下した SO_*^{-1} の ν_3 が 2つ の吸収帯に分裂したためと考えられ、 SO_*^{-1} は銅(II)イオンに対して単座配位し ていると推定される(図6-b)⁺²。 したがって、この錯体は四角錐型五配位銅 (II) 錯体 [CuSO_(acox)]·H₂Oである可能性が大きい。

[CuSO.(acox).]・H₂Oの電子スペクトルを表14に示す。表14から この錯体のd-d吸収帯の吸収極大値は16.5×10³ cm⁻¹ であり、上述の推 定と矛盾しない²¹。 しかしながら、[CuSO.(acox).]・H₂Oは H₂O 1分子が 銅(II) イオンに配位した六配位 構造の可能性も否定できない。

- 48 -

本章で簡単な構造のアルデヒドオキシムacox, bzoxを配位子とするニッ ケル(II)錯体,コバルト(II)錯体および銅(II)錯体を合成した。得られた錯体 は次のような型の錯体に分類できる。

A. <u>ニッケル(II) 錯体</u>

(a) $N i X_2 L_4 (X = C I^-, Br^-, I^-, CH_3 C O O^-, NO_3^-, NCS^-)$

(b) NiX_2L_2 (NCS⁻)

(c) $[N i SO_4 H_2 O L_3] 2 H_2 O$

B. <u>コバルト(II) 錯体</u>

(a) $C \circ X_2 L_4 (X = C I^-, Br^-)$

(b) CoX_2L_2 (NCS⁻)

(c) $[C \circ S \circ \circ H_2 \circ L_3] 2 H_2 \circ$

C. <u>鉬(||) 錯体</u>

(a)
$$Cu X_2 L_4$$
 (X=C1⁻, Br⁻)

(b) $Cu X_2 L_2$ (X=C1⁻, Br⁻)

(c) $[CuSO_{4}L_{4}]$ H₂O

単離されたニッケル(II) 錯体,コバルト(II) 錯体はすべて高スピン型六配位 錯体である。また、銅(II) 錯体 はtrans-六配位錯体,ハロゲン化物イオンXが銅 (II) イオンに架橋した多核錯体そして五配位錯体が単離できた。

配位子に使用された a c o x および b z o x は すべて窒素原子で金属イオン に配位しており、オキシム基のプロトンは失っていない。

acox と bzoxの配位子場の強さは、ほぼpy に近いことが明らかになり、 acox と bzox は分光化学系列で

 $H_2 O < b z o x < a c o x < p y$

に位置する。

赤外スペクトルから配位子と金属イオンとの結合に関する明確な知見は得られなかっ たが、配位子の赤外スペクトルの一般的傾向として、C=N伸縮振動ではフリーの 状態に比較して配位状態では高波数側に移動が見られた。また、N-O伸縮振動では、 逆にフリーの状態に比較して配位状態では低波数側に移動が見られた。

配位子のOH伸縮振動は分子内水素結合を作るものが多く、その吸収帯はシャープで はない。

- 49 -

2 - 5

参考文献

- 1) L. Tschugaeff, Z. Anorg. Chem., <u>46</u>, 144 (1905).
- 2) A. Chakravorty , Coord. Chem. Rev., <u>13</u>, 1 (1974).
- 3) W. Hieber and F. Leutert, Ber., <u>60</u>, 2296 (1927).
- 4) W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- 5) R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Jpn.,<u>13</u>, 388 (1938).
- 6) M. E. Stone and K.E. Johonson, Can. J. Chem., <u>51</u>, 1260 (1973).
- 7) M.E.Stone, B.E. Robertson, and E. Stanley, J. Chem. Soc. A, <u>1971</u>, 3632.
- (a) L.J. Bellamy ,"The Infrared spectra of Complexes Molecules", Chapman and Hall (1980).

L.J. Bellamy,"The Infrared spectra of Complexes Molecules", Chapman and Hall (1980).

- (b) G. Socrates ,"Infrared Characteristic Group Frequencies " John -Wiley & Sons , New York (1980).
- (c) Hadzi and Premru, Spectrochimica Acta., 23A, 35 (1967).
- 9) A. B. P. Lever, Coord. Chem. Rev., 3, 119 (1968).
- 10) (a) D. A. Rowley and R. Drago, Inorg. Chem., 7, 795 (1968).
 (b) D. A. Rowley and R. Drago, inbid., 6, 1092 (1967).
- (a) D. A. Rowley, R. S. Drago, Inorg. Chem., <u>10</u>, 1195 (1971).
 (b) J. Basset, R. Grzeskowich, and B. L. O'Leary, J. Inorg. Nucl. Chem., <u>32</u>, 3851 (1970).
- K. Nakamoto ,"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley-Interscience , New York (1970).
- 13) (a) C. R. Hare and C. J. Ballhaussen, J. Chem. Phys., <u>40</u>, 792 (1964).
 (b) O.Piovesana and C.Furlani, J.Inorg.Nucl.Chem., <u>30</u>, 1249 (1968).
- 14) P. C. H. Mitchell and R. J. Williams, J. Chem. Soc., <u>1960</u>, 1912.
- 15) A. Sabatini and I. Bertini, Inorg. Chem., 4, 950 (1965).
- 16) S.M.Nelson and T.M.Shephered , J. Inorg. Nucl. Chem., <u>27</u>, 2123 (1965).
 R. A. Bailey , S. L. Kozak , T. W. Michelsen , and W. N. Mills , Coord. Chem. Rev., <u>6</u>, 407 (1971).
- 17) (a) M.A. Porai-Koshits and G.N. Tishchenko ,Kristallografiya 4, 239

- 50 -

 D. E. Billing and A. E. Underhill, J. Inorg. Nucl. Chem., <u>30</u>, 2147 (1968).

9

- 19) R. J. H. Clark and G. S. Williams, Inorg. Chem., 4, 350 (1965).
- 20) (a) P. T. T. Wong and D. G. Brewer, Can. J. Chem., <u>46</u>, 139 (1968).
 (b) M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson and H. A. Gebbie, Spectrochimica Acta., <u>21</u>, 105 (1964).
- 21) B. J. Hathaway and A. A. G. Tomlinson, Coord. Chem. Rev., 5, 1(1970).

第3章

単座のアルデヒドオキシムを配位子とする 鉄(11) 錯体と単座のケトンオキシムを 配位子とする鉄(111) 錯体

3 - 1

第2章では簡単な構造のアルデヒドオキシムのニッケル(II),コバルト(II) および銅(II) 錯体を合成し、これらの錯体の諸性質および構造について研究''を行っ た。 その結果、錯体は (1) MX2L4型錯体 (2) MX2L2型錯体 (3) MSO4L3+3H2O型錯体 (4) MSO4L4+H2O型錯体 の4つの型に分 けられ、(1) と(3) の錯体の構造は八面体型穴配位構造をとり、(4) の錯体は 五配位構造をとっている。 また、(2) の錯体は架橋穴配位構造をとっている。こ れらの4つの型の錯体の配位子は、すべて窒素原子を通して金属イオンに配位してお り、オキシムの0H基のプロトンは失われていない。また、アセトアルデヒドオキシ ムとベンズアルデヒドオキシムは分光化学系列でビリジンに近いことが明らかとなっ た。

第2章ではアセトアルデヒドオキシムとベンズアルデヒドオキシムを配位子とす るニッケル(II) 錯体,コバルト(II) 錯体および銅(II) 錯体を合成したが、当初、 アルデヒドオキシム錯体の合成の延長として配位子を構造の簡単なケトンオキシム にかえてニッケル(II) 錯体,コバルト(II) 錯体,鉄(II) 錯体,鉄(III) 錯体 および 銅(II) 錯体の合成を試みた。 しかしながら、ニッケル(II) 錯体とコバ ルト(II) 錯体については、結晶性の錯体が単離できたが、再現性に難点があり、 一定組成の化合物を得ることはできなかった。 これに対して、ケトンオキシムの鉄 (III) 錯体は、同じケトンオキシムのニッケル(II) 錯体やコバルト(II) 錯体と は異なって、高スピン型四面体型の錯体が好収率で得られることが明らかになつた。 そこで第3章ではケトンオキシムの鉄(III) 錯体と第2章で用いたアセトアルデヒ ドオキシムとベンズアルデヒドオキシムを配位子とする鉄(II) 錯体合成し、これら の錯体の構造と性質を検討した。

本章で使用したアルデヒドオキシム(アセトアルデヒドオキシム,ベンズアルデ ヒドオキシム)とケトンオキシム(アセトンオキシム,2-ブタノンオキシム,3-ペ ンタノンオキシム)を以下のように略記(図1)する。

- 53 -

CH₃C=N-OH

acox

C₆H₅C=N-OH H bzox

 $\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array} C = N-OH \\ C_{2}H_{5} \\ C = N-OH \\ C = N$ butox petox atox

- 31

実験の部

アセトアルデヒドオキシム、アセトンオキシム、2-ブタノンオキシム、塩酸ヒ ドロキシルアミン、水酸化ナトリウム、ジエチルケトンは市販特級試薬をそのまま使 用した。ベンズアルデヒドオキシムおよび3-ベンタノンオキシムは以下の方法で合 成した。

メタノール100m1に塩酸ヒドロキシルアミン(1mo1)を溶かし、これに 水酸化ナトリウム(1mo1)を加えた。室温で2時間反応後、反応液をろ過し、反 応で生成した塩化ナトリウムを除去した。ろ液に3-ペンタノンを加えた。これにモ レキュラーシープス(16A1/4)を加え、70~80℃で24時間反応させた。 反応液は反応にともない黄色を呈した。反応中に生成した少量の塩化ナトリウムをろ 過した後、ろ液を2回減圧蒸留した。3-ペンタノンオキシムは上記の方法とScholl の方法^{**}で得た。

(2) <u>ジクロロ・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) 鉄 (11)</u> <u>[FeCl₂ (a c o x)]</u>

ジクロロ・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) 鉄 (II) は以下の3つ の方法で合成した。

<合成i>

iso-プロパノール50m1にFeCl2・4H2O(15mmo1にアセト アルデヒドオキシム(80mmo1)を加え、室温で1時間反応させた。これ を室温で20m1まで滅圧濃縮した。析出した白色結晶をろ過し、iso-プロパ ノールで再結晶した。再結晶の際、錯体の分解防止のために少量(約1g)の アセトアルデヒドオキシムを加えた。錯体は淡青色の柱状結晶で、メタノール、 クロロホルム、ニトロベンゼン等の有機溶媒に溶ける。 収率 40% <合成ii>

微細粉末化した FeCl₂・4H₂O(15mmol)をクロロホルム 100mlに懸濁させ、これにアセトアルデヒドオキシム(40 mmol) を加えた。室温で1時間反応させた後、室温で減圧濃縮した。析出 した白色 結晶をろ過し、アセトアルデヒドオキシム(約1g)を含む iso-プロパノ ール から再結晶した。 収率 40%

<合成iii>

iso-プロパノール 50m1 に FeCl₃(20mmol) にアセトア ルデヒドオキシム(60mmol) を加え、室温で1時間反応させた。 室 温で減圧濃縮した後、析出した白色結晶をろ過し、アセトアルデヒドオキシム (約1g)を含むiso-プロパノール から再結晶した。 収率 40%

(3) <u>ジブロモ・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) 鉄 (11</u>) <u>[FeBr₂ (acox),]</u>

ジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)鉄(11)([FeC12 (acox)・)と同じ方法で合成した。淡緑色の柱状結晶が得られた。 収率 30~40%

(4) <u>ジクロロ・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)鉄(II)</u> <u>[FeCl₂(bzox)]</u>

以下の2つの方法で合成した。

<方法i>

無水iso-ブロパノール150m1に FeCl₂・4H₂O(25m mol) を溶かし、これにベンズアルデヒドオキシム(80mmol)を加え、室温で 30分間反応させた。赤褐色の反応液をろ過し、ろ液を室温で減圧濃縮した。析 出した結晶をろ過し、クロロホルムで数回洗浄し乾燥した。 収率 30%

- 56 -

<方法ii>

無水iso-プロパノール 150m1に無水 FeC1。(20mmo1)を 溶かし、これにベンズアルデヒドオキシム(80mmo1)を加え、室温で 30分間反応させた。赤褐色の反応液をろ過し、ろ液を室温で減圧濃縮した。 析出した結晶をろ過し、クロロホルムから再結晶した。収率 25~30%

(5) <u>ジクロロ・ビス(ベンズアルデヒドオキシム)ビス(メタノール)鉄(II)</u> <u>[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]</u>

無水メタノール150m1にFeCl2・4H20(25mmol)を溶かし、こ れにモレキュラーシーブス(16A1/4,10g)とNa2SO4(約20g)を加 え、24時間放置した。 これをろ過し、ろ液にベンズアルデヒドオキシム(80m mol)を加えた。室温で1時間反応させた後、室温で結晶が析出するまで減圧濃縮 した。褐色の溶液から黄色の結晶が析出した。これをろ過し、無水メタノールで数回 洗浄後、乾燥した。 収率 40~50%

(6) <u>ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(II)塩化物</u> <u>「FeCl2(atox)2]C1</u>

以下の3つの方法で合成した。

<方法i> (室温法)

クロロホルム100m1に無水FeC1。(20mmo1)を懸濁させ、こ れにアセトンオキシム(40mmo1)を加え、室温で1時間反応させた これをろ過し、クロロホルム200m1から再結晶した。

収率 約62%

<方法ii> (加熱法)

クロロホルム100m1に無水FeC1。(20mmo1)を加え、60℃ で10分間攪拌した。この懸濁液にアセトンオキシム(40mmo1)を加え 60℃で1時間反応させた。この反応は反応開始後、約5分で黄色の結晶が析 出しはじめ、約30分後には反応液は濃黄色を呈した。これをろ過し、クロロ ホルムから再結晶した。黄色の柱状結晶が得られた。 収率 約60% <方法iii>

クロロホルム100mlに微細粉末化した FeCl₂・4H₂O (15m mol)を懸濁させ、これにアセトンオキシム(40mmol)を加えた。こ れを60℃で1時間反応させた後、析出した黄色の結晶をろ過し、クロロホルム から再結晶した。黄色の柱状結晶が得らた。 収率 約60%

(7) <u>ジブロモ・ビス (アセトンオキシム) 鉄 (II) 臭化物</u> <u>「FeBrs(atox)] Br</u>

以下の3つの方法で合成した。

<方法i> (室温法)

ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(111)塩化物の<方法i>(室温 法)と同じ方法で合成した。赤褐色の 柱状結晶が得られた。 収率 約50%

<方法ii> (加熱法)

ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(111)塩化物の<方法ii>(加熱 法)と同じ方法で合成した。赤褐色の 柱状結晶が得られた。収率 約50% <方法iii>

ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(111)塩化物の <方法iii>と 同じ方法で合成した。赤褐色の 柱状結晶が得られた。 収率 約50%

(8) <u>ジクロロ・ビス (2-ブタノンオキシム) 鉄 (111) 塩化物</u> 「FeCl₂ (butox)₂]CL

ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(111)塩化物と同じ方法で合成した。黄色の柱状結晶が得られた。 収率 約60%

(9) <u>ジブロモ・ビス (2-ブタノンオキシム) 鉄 (111) 臭化物</u> <u>[FeBr₂ (butox)₂] Br</u>

ジブロモ・ビス(アセトンオキシム)鉄(III)臭化物と同じ方法で合成した。赤褐色の 柱状結晶が得られた。 収率 約52%

(10) <u>ジクロロ・ビス (3-ペンタノンオキシム)鉄 (11) 塩化物</u> <u>[FeCl₂ (petox)₂] Cl</u>

ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(III)塩化物と同じ方法で合成した。黄色の柱状結晶が得られた。 収率 約60%

(11) <u>ジブロモ・ビス (3-ペンタノンオキシム) 鉄 (111) 臭化物</u> [FeBr₂ (petox)₂] Br

ジブロモ・ビス(アセトンオキシム)鉄(111)臭化物と同じ方法で合成した。赤褐色の 柱状結晶が得られた。 収率 約50%

得られた鉄(11)錯体、鉄(111)錯体の元素分析結果を表1に示す。

complex		Calcd		Found				μ
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	mp(°C)	(BM)*
[FeCl2(acox).]	5.55	26.47	15.43	5.57	26.02	15.06	105-106	5.5
[FeBr ₂ (acox) ₄]	4.46	21.26	12.40	4.42	20.68	11.95	95	5.5
[FeCl₂(bzox)₄]	4.62	55.01	9.16	4.57	54.67	8.98	92-93	5.5
[FeCl2(bzox)2(CH3OH)	2]5.12	44.36	6.47	5.11	44.10	6.52	102-103	5.5
[FeCl2(atox)2]Cl	4.58	23.37	9.08	4.56	23.11	9.15	117-118	6.0
[FeBr2(atox)2]Br	3.19	16.31	6.34	3.12	16.24	6.06	130-131	5.9
[FeCl₂(butox)2]Cl	5.39	28.56	8.33	5.38	28.56	8.33	117-118	6.0
[FeBr₂(butox)₂]Br	3.86	20.45	5.96	3.81	20.40	6.01	124	6.0
[FeCl2(petox)2]Cl	6.21	32.15	7.50	6.25	31.74	7.48	121-122	6.0
[FeBr₂(petox)₂]Br	4.46	24.12	5.63	4.46	23.82	5.52	122-123	5.9

Analytical data of $[FeX_2(aldehyde oxime)_]$ and $[FeX_2(ketone oxime)_2]X$

表 1

* at room temperature.

- 60 -

電子スペクトルの測定は、島津MPS-5000型自記分光光度計と日立323 型自記分光光度計によって行った。

赤外スペクトルは日立EPI型赤外分光光度計および日立215型赤外分光光度 計を使用し、Nujol mull法で測定した。

室温における磁気モーメントはCoHg(NCS)、を標準物質としてGouy 法により測定した。

X線粉末回折図は、C o K α線を線源に用い、東芝A D Q - 1 0 3 型回折計によっ て決定した。

電気伝導度は東亜電波工業 CG-201-PL電気伝導度セル と 東亜電波工 業CM-1DB型を用いた。

融点は三田村理研工業 MEL-TEMP-MRKで測定した。

結果と考察

<A> アルデヒドオキシムを配位子とする鉄(11)錯体

アルデヒドオキシムを配位子とする次の2つの型の鉄(11)錯体が合成された。

(i) [FeX₂ (aldehyde oxime) 4]

(X=C1, Br, aldehyde oxime=acox, bzox)

(ii) $[FeCl_2(bzox)_2 \cdot (CH_3OH)_2]$

(i) $[FeX_2(aldehvde oxime)_4]$ (X=C1, Br)

[F e X₂(a c o x),] と [F e X₂(b z o x),] の室温における磁気 モーメントは、表1に示されるように約5.5 BM で、高スピン型六配位錯体に妥 当な値である。

室温における [F e X₂ (a c o x) 4] と [F e X₂ (b z o x) 4] のニト ロベンゼン中の電気伝導度**は非常に小さく非電解質である(表2)。したがって、 これらの鉄(II) 錯体は2つのハロゲン化物イオンと4分子のアルデヒドオキシムが 鉄(II) イオンに配位した六配位錯体と考えられる。

complex $\Lambda_{\mu}(\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$ [FeCl_2(acox).]2.35[FeBr_2(acox).]2.35[FeCl_2(bzox).]2.18[FeCl_2(bzox)_2(CH_3OH)_2]2.37

表2

Conductivities of [FeX2(aldehyde oxime)] in nitrobenzene *

* at room temperature .

3-3

次にいくつかの鉄(II) 錯体の可視部領域の反射スペクトルを図2に示す。 図2 中の1, 2, 3, 4は、それぞれ [FeCl₂(acox),], [FeBr₂ (acox),], [FeCl₂(bzox),] および [FeCl₂(bzox), (CH₃OH),] のスペクトルを示している。 [FeX₂(acox),] と [Fe X₂(bzox),] のスペクトルは、明瞭に2つの成分に分裂しており、8~11 ×10°cm⁻⁺ 領域にはd-d吸収帯が認められる。 これらは高スピン型六配位鉄 (II) 錯体(3d⁺) のスペクトルを示している。また、吸収帯の分裂幅は 5~2× 10°cm⁻⁺ で、プロモ鉄(II) 錯体はクロロ鉄(II) 錯体より大きい。 [Fe Cl₂(acox),], [FeBr₂(acox),] [FeCl₂(bzox),] の 反射スペクトルはD_{4h}対称の [FeCl₂(py),] と [FeBr₂(py),] の 反射スペクトル⁵⁺とよく似ており、2つの成分に分裂している。



図2

Electronic absorption spectra by reflectance of iron(II) complexes 1.[FeCl₂(acox)₄] 2.[FeBr₂(acox)₄] 3.[FeCl₂(bzox)₄] 4.[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]

Oh対称の高スビン型六配位鉄(II)錯体は、通常の可視領域に1つのd-d吸 収帯が予想される(図3-b)。 さらに、対称性が Oh 対称 から D4h対称 に低 下するとT1,準位 とE2,準位は、それぞれ2つのエネルギー準位に分裂し、 *B2, $\leftarrow {}^{\circ}E_{*}(\nu_{1})$, ${}^{\circ}A_{1,*} \leftarrow {}^{\circ}E_{*}(\nu_{2})$, ${}^{\circ}B_{1,*} \leftarrow {}^{\circ}E_{*}(\nu_{3})$ の3つの 遷移 が予想される(図3-c)。 しかしながら、3つの遷移のうち ⁵B₂。 ← ³E。の 遷移は、遷移エネルギーが小さいため通常は観測されない。 したがって、これらの 鉄(11) 錯体が近似的に D4h対称 をとっていると仮定すると 6.5 ~ 8.5× 10° cm⁻⁺ と約10.0×10° cm⁻⁺の配位子場吸収帯は、それぞれ ⁵A₁, ← ^{*}E。(ν₂)遷移 と ^{*}B₂, ← ^{*}E₃(ν₃)遷移 に帰属できる。





Schematic diagram of energy levels in d^e systems

(a) 自由イオン (b) O_h 対称 (c) D_{4h}対称

trans- [F e X₂L .] 型錯体の遷移エネルギーは 次のように表わすことができる^{**} ^{**}。

$$\nu_{2} = E \quad (^{5}A_{1}, \leftarrow {^{5}E},) \tag{1}$$

$$\nu_{3} = E (^{5}B_{13} \leftarrow ^{5}E_{3})$$
(2)

$$\Delta v = v_{3} - v_{2} = -8/3 \, \mathrm{d} \, \sigma \tag{3}$$

$$d\sigma = \sigma_z - \sigma_{xy} \tag{4}$$

z軸方向の配位子の σの反結合性 (σ₄)と xy 軸方向の配位子のσの反結合性 (σ₄、)の差をdσとすれば、分裂の度合は (3)式のように $\Delta v = = -8/3$ dσ として表わすことができる。 反射スペクトルから求めたdσを表3に示す。

complex	⁵Aı,⊶⁵E,	⁵₿ュ₃←⁵Ĕ₅	d σ
[FeCl₂(acox)₁]	8570	10630	-773
[FeBr₂(acox)₄]	6770	11100	-1624
[FeCl2(bzox).]	7630	10270	-990
[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]	7500	10600	-1163
[FeCl2(py).]*	8550	10300	-656
[FeBr₂(py)₄]⁴	7750	10650	-1088

表3

Maxima of main d-d bands of dihalogeno iron(11) complexes

ν: cm⁻¹

* Taken from references (5) in the this chapter .

次に、4000~700 cm⁻⁺ 領域の [FeX₂(aldehyde oxime).]の主な赤外吸収帯 (OH伸縮振動 , C=N伸縮振動 , NO伸 縮振動)^{**}を表4に示す。FeX₂(acox).のC=N伸縮振動 (ν (C=N)) は、1670~1665 cm⁻⁺ に現れ、またFeCl₂(bzox).のC=N伸縮 振動 (ν (C=N))は、1650 cm⁻⁺ に現れる。 これは配位子のフリーの状態 に比べて、いずれも [FeX₂(acox).] では、少しだけ高波数側に移動し ている。また、 [FeCl₂(bzox).] のC=N伸縮振動も、配位子のフリーの 状態に比べて、 40~30 cm⁻⁺ だけ低波数側に移動が見られる。 [FeX₂ (acox).] と [FeCl₂(bzox).]のNO伸縮振動 (ν (N-0))は、 前者では 970 cm⁻⁺ (\vec{n})と940 cm⁻⁺に現れ、後者では 970 cm⁻⁺ と 945 cm⁻⁺ に現れる。 これは配位子のフリーの状態に比べて、いずれも 30~ 18 cm⁻⁺ だけ低波数側に移動している。したがって、アルデヒドオキシムは窒素 原子で鉄(II) イオンに配位していると考えられる。

表	4
---	---

Infrared spectra of $[FeX_2(aldehyde oxime)_1]$ and $[FeX_2(aldehyde oxime)_2(CH_3OH)_2]$

complex	ν (OH)	ν (C=N)	ν(N-0)
[FeCl₂(acox)₁]	3350	1665	940 sh , 922
[FeBr ₂ (acox) ₁]	3250	1660	940 sh , 920
[FeCl2(bzox)]	3240	1650	958 , 938
[FeCl2(bzox)2(CH30H)₂] 3360,3220	1640	950 , 930
acox	3100	1650	970 sh , 940
bzox	3250	1624	970 ., 942

 ν : cm⁻¹ , sh : shoulder

Far-infrared spectra of [FeX2(acox).]



Far-infrared spectra of $[FeX_2(bzox)_1]$ and $[FeX_2(bzox)_2(CH_0OH)_2]$


図4-aおよび図4-bは [FeX₂(acox),], [FeCl₂(bzox),] および [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]の 600~200 cm⁻⁺領域の 赤外スペクトルである。図4-a中の1、2はそれぞれ [FeCl₂(acox),] と [FeBr₂(acox),]の赤外スペクトルを示している。また、図5-b 中 の 1、2は、それぞれ [FeCl₂(bzox),]、 [FeCl₂(bzox)₂ (CH₃OH)₂]の赤外スペクトルを示している。 窒素原子で配位した高スピン 型六配位鉄(11) 錯体の Fe(11) -N結合に基ずく伸縮振動は、通常約370~ 320 cm⁻⁺の領域に現れることが知られている³。

[FeX₂ (acox) ·] (図4-a)のFe (II) -N結合 に基づく伸縮振動は 約358 cm⁻⁺ と 約340 cm⁻⁺ に現れ、また [FeCl₂(bzox) ·] のFe (II) -N結合 に基づく伸縮振動は 約336 cm⁻⁺ に観測できる 。 さらに、 [FeCl₂(acox) ·] と [FeCl₂(bzox) ·] は、Fe (II) -N結合の他に、 Fe (II) -Cl結合 に基づく伸縮振動が、 約290~270 cm⁻⁺ に観測できる。

以上の議論から [F e X₂ (a c o x) 4] と [F e C 1₂ (b z o x) 4] は、 アルデヒドオキシム4分子、ハロゲン化物イオン2個が、鉄(II)イオン に配位し た trans-六配位錯体と結論される。 また、アルデヒドオキシムは中性分子の形で 窒素原子で鉄(II)イオンに配位している。

(ii) $[FeCl_2(bzox)_2(CH_3OH)_2]$

[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]の室温における磁気モーメントは、 約5.3BMで、高スピン型六配位鉄(II)錯体に妥当な値である。

室温における [F e C l 2 (b z o x) 2 (C H 3 O H) 2] のニトロベンゼン中の 電気伝導度 '' は非常に小さく非電解質である (表2)。

したがって、 [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂] は、ベンズアルデヒド オキシム 2分子,塩化物イオン 2個,メタノール 2分子が 鉄(II) イオンに配位 した [FeX₂N₂O₂] タイプの高スピン型六配位錯体と推定される。 ベンズアル デヒドオキシムの窒素原子とメタノールの酸素原子は 、互いに分光化学系列で近接 しており、 [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂] は 近似的に [FeX₂N₄] タイプの錯体とみなすことができる。

[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]の反射スペクトル(図2,表3)は、

[FeCl₂(bzox),] とよく似たスペクトルを示しており、2つの成分に分 かれたd-d吸収帯が見られる。

[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]を近似的に [FeX₂N₄] タイプの錯体 と見なせば、 [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]はd-d吸収帯の分裂から 推測して2つの塩化物イオンが鉄(II)イオンの上下に配位した偽trans-六配位錯体 (図5-a, 図5-b)が予想される。

図5





trans - trans 型 (a) trans - cis 型 (b)

[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]を [FeCl₂(bzox)₄]と同 じようにD_{4h}対称に近似すれば、7.5×10°cm⁻¹と10.6×10°cm⁻¹ の吸収帯は、それぞれ ⁵A₁, \leftarrow ⁵E₃ 遷移 と ⁵B₁, \leftarrow ⁵E₃ 遷移 に帰属できる。 [FeCl₂(bzox)₄] と [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]の dσ は、それぞれ -990 cm⁻¹と -1163 cm⁻¹で、σ反結合性 は [Fe Cl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]の方が、 [FeCl₂(bzox)₄] より大 きくなっている。

4000~700cm⁻"領域の[FeCl2(bzox)2(CH3OH)2]の主

な赤外スペクトル(OH伸縮振動 , C=N伸縮振動 , NO伸縮振動) * を表4に 示す。 [FeCl2(bzox)2(CH3OH)2]のC=N伸縮振動(V(C=N)) は、1640cm-* に現れ、これは配位子のフリーの状態と比べて、16 cm-* だけ高波数側に移動している。 また、NO伸縮振動 (v(N-0))は 950 cm⁻⁺ と 930 cm⁻⁺ に現れ、これは配位子のフリーの状態と比べて、20~12 cm⁻⁺ だけ低波数側に移動している。 組成式が示すように [FeCl₂(bzox)₂ **(CH₃OH)₂] は ベンズアルデヒドオキシム とメタノールを配位子としている** ため、2種類のOH伸縮振動(v(0H))が予想できる。事実、OH伸縮振動(v(0H)) が 3350 cm⁻⁺ と 3230 cm⁻⁺ に現れている。ベンズアルデヒドオキシム とメタノールの2つの0H伸縮振動は同じ領域に現れるために ベンズアルデヒドオ キシムとメタノールの OH伸縮振動の区別はつけがたい。 さらに、この錯体は **1010 cm⁻¹ にメタノールのC-O伸縮振動(v(C-0))^{**}が観測できる。** 図5-bの 赤外スペクトルでは、 $[FeC1_2(bzox)_1]$ とは異なった吸収 帯 (Fe(11)-0結合)が約363cm⁻¹に観測できる。 これはメタノールの鉄 (11) イオンへの配位が原因していると考えられる。 さらに、この錯体は、他に Fe(II)-CI結合に基づく伸縮振動が、約291cm-1 に現れている。したがっ て、[FeCl2(bzox)2(CH3OH)2] は元素分析、磁気モーメント、 電気伝導度、反射スペクトル、赤外スペクトルから推定して、2分子の ベンズアル デヒドオキシム , 2分子のメタノール ,2個 のハロゲン化物イオン が 鉄(11) イ オンに配位した 偽trans-六配位錯体 と結論される。また、ベンズアルデヒドオキシ ムは中性分子の形で窒素原子で鉄(11)イオンに配位している。 [FeCl2 (bzox)』(CH₃OH)₂]が(図5-a)構造をとるか、(図5-b)構造を とるか については明確な結論は出せないが、ベンズアルデヒドオキシム分子,メタ ノール分子 および ベンズアルデヒ分ドオキシム子とメタノール分子同士の 立体反 発や電子反発を考慮すると trans - trans 型<図5-a>構造をとる可能性が高 いと考えられる。

ケトンオキシムの鉄(III) 錯体を合成する前に、ケトンオキシムとして構造の 簡単なアセトンオキシム、2-ブタノンオキシム、3-ペンタノンオキシムのニッケル (II) 錯体,コバルト(II) 錯体の合成を試みた。その結果、ケトンオキシムのコバ ルト(II) 錯体やニッケル(II) 錯体は、アセトアルデヒドオキシム、ベンツアルデ ヒドオキシムのコバルト(II) 錯体やニッケル(II) 錯体に比べて、ケトンオキシム 錯体の単離は困難を極め、純粋なコバルト(II) 錯体やニッケル(II) 錯体を単離す ることはできなかった。これらの単離の難しさはケトンオキシムの金属イオンに対す る結合力がアルデヒドオキシムの結合力よりも弱いためと考えられる¹²。

同じケトンオキシムを使って 鉄(111) 錯体 を合成したところ非常に容易にし かも好収率で得られたので、これらの合成された 鉄(111) 錯体 の構造と性質につ いて考察した。 ケトンオキシムの鉄(111) 錯体は、元素分析結果から FeX。 (ketone oxime)。の組成式をもっている。

FeX。(ketone oxime) 2の室温における磁気モーメント(表1)は、 6.0~5.9 BM で、高スピン型鉄(III) 錯体に妥当な値である。 また、 これらの錯体の磁気モーメントの値は、ほとんどスピンオンリーに近い値である。

図6および表5~6はFeX。(ketone oxime) 2 の電子スペクトル図 と電子スペクトルの主な吸収極大値を示している。

FeCl₃(ketone oxime)₂の溶液状態のスペクトルは、固体状態のスペクトルとは異なっているが、FeBr₃(ketone oxime)₂では溶液 状態のスペクトルは固体状態のスペクトルとよく一致し、溶液中でも固体状態の構造 が維持されている。

FeBr。(ketone oxime) 2は、アセトンやニトロベンゼンに溶け、しかもこれらの溶媒中で安定である。FeCl。(ketone oxime) 2は、アセトン中では時間とともに徐々に分解を受ける。

- 71 -



Electronic absorption spectra of [FeBr₂L₂]Br in acetone : 1,L=atox 2,L=butox 3,L=petox

表5

Main d-d bands (ν) of [FeCl₂(ketone oxime)₂]Cl **

[FeCl2(atox)2]Cl	[FeCl₂(butox)2]Cl	[FeCl2(petox)2]Cl	[Et.N][FeCl.]**
14.3	14.6	14.4	14.6
16.2	16.1	16.1	16.2
			16.5
18.8	18.9	18.8	18.8

単位は 10[°] cm⁻¹ である。

*a: By reflectance . *b: Taken from reference (12) in this chapter.

[FeBr₂(atox)2]Br v(logɛ)	[FeBr₂(butox)₂]Br ν(logε)	[FeBr₂(petox)₂]Br ν(logε)	[Et₄N][FeBr₄]* ν(logε)
11.7(0.95)	11.7(1.03)	11.9(0.90)	11.7(1.13)
12.8(1.28)	12.9(1.40)	12.8(1.25)	12.7(1.42)
13.3(1.18)	13.3(1.35)	13.0(1.05)	13.2(1.45)
14.1(1.03)	14.0(1.43)	14.0(1.29)	14.1(1.51)
14.4(1.26)	14.4(1.37)	14.4(1.20)	14.5(1.58)
······································	<u> </u>		16.0(1.58)
16.3(1.62)	16.3(1.80)	16.5(1.62)	.16.5(1.77)

 $\mathbf{E} \mathbf{G}$ Main d-d bands (ν) of [FeBr₂(ketone oxime)₂]Br in acetone

単位は 10³ cm⁻¹ である。

* Taken from reference (12) in this chapter .

表7

Conductivities of [FeX2(ketone oxime)2]X in nitrobenzene and acetone

complex	Λ^* a ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	Λ* _H b (Ω ⁻¹ •cm ² •mol ⁻¹)
[FeCl2(atox)2]Cl	26.5	100.0
[FeBr₂(atox)₂]Br	26.4	134.5
[FeCl₂(butox)₂]C	29.5	126.5
[FeBr₂(butox)₂]B	r 23.0	108.5
[FeCl2(petox)2]C	23.1	111.5
[FeBr₂(petox)₂]B	r 22.5	130.5

*a in nitrobenzene

*b in acetone

at room temperature .

室温におけるFeX。(ketone oxime) 2 のニトロベンゼン中の電気 伝導度*'を表7に示す。FeC1。(ketone oxime) 2 はアセトン中で分 解を受けるので、測定は錯体が分解を受ける前に手際よく測った。

ニトロベンゼン と アセトン中のF e X₃ (ketone oxime)₂ の電気伝導 度から錯体中のハロゲンイオンは1:1に解離している。 したがって、これらの鉄 (III) 錯体は錯イオン [F e X₂ (ketone oxime)₂] + とハロゲン化物 イオンX⁻ から成り立っており、F e X₃ (ketone oxime)₂は、 [F e X₂ (ketone oxime)₂] Xと書き表わすことができる。 以後、F e X₃ (ketone oxime)₂ を [F e X₂ (ketone oxime)₂] Xと 書き表わす。

表5に示すように a tox, butox および petox の3つの配位子の可視 領域における [FeCl₂(ketone oxime)₂] Cl の 固体のスペクト ルは、正四面体構造 の [Et.N] [FeCl₄] ⁴² の固体のスペクトルと非常によ く似ており、同じ四面体構造をとっていると推定される。 同様に、a tox, butox および petox の 3つの配位子の可視部における [FeBr₂ (ketone oxime)₂] Brのアセトン中の溶液スペクトルは、正四面体構 造の [Et.N] [FeBr₄] ⁴² の溶液スペクトルと非常によく似ており、同じ構 造をとっていると推定される。 図6のスペクトルからわかるように 正四面体型鉄 (III) 錯体に特有な鋭い配位子場吸収帯が観測され、配位子場スペクトル全体の広 がりも他の金属錯体に比べて狭くなっている。 これは⁴E(G) \leftarrow ⁶A₄, ⁴A₄ (G) \leftarrow ⁶A₄ および ⁴E(D) \leftarrow ⁶A₄ に基づく遷移が、結晶場の強さに依存しな いエネルギー値をもっているためである。 [FeX₂(ketone oxime)₂] X のd-d吸収帯の吸光度は高スピン型の八面体型 Fe(III) 錯体よりも著し く大きい。

次に [F e X₂(k e t o n e o x i m e)₂] Xの主な赤外スペクトルを表8 に示す。ケトンオキシムの鉄(III) 錯体は鉄(III) イオンに配位した配位子の赤外 吸収帯に移動が見られる。

- 74 -

complex	ע (OH)	ν(C=N)	ν(N-0)
[FeCl2(atox)2]Cl	3180	1660	1263
[FeBr2(atox)2]Br	3160	1658	1262
 [FeCl₂(butox)₂]Cl	3150	1658	1262
[FeBr₂(butox)₂]Br	3150	1650	1260
 [FeCl2(petox)2]Cl	3270	1640	1262
[FeBr₂(petox)₂]Br	3150	1640	1262
atox	3600~3200	1675	1270
butox	3600~3200	1665	1270
petox	3600~3200	1660	1275

 $\overline{\mathbf{x}} \mathbf{8}$ Main infrared bands of [FeX₂(ketone oxime)₂]X

 $\nu: \mathrm{cm}^{-1}$

[FeX₂(ketone oxime)₂] X のNO伸縮振動(ν (N-0))^{*} および C=N伸縮振動(ν (C=N))^{*} は、それぞれ 1263~1260cm⁻⁺ と 1665~1640cm⁻⁺ に現れ、フリーの状態に比べてNO伸縮振動(ν (N-0)) は、12~10cm⁻⁺ だけ低波数側に、またC=N伸縮振動(ν (C=N))は、35 ~5cm⁻⁺ だけ低波数側に移動が見られる。

600~200cm⁻⁺ 領域の赤外スペクトルを図7に示す。

- 75 -

► Far-infrared spectra of [FeX2(ketone oxime)2]X



図7



(c)

[FeX₂(aldehyde oxime),] 錯体ではNO伸縮振動(ν (N-0)) ^{*} は低波数側に移動し、C=N伸縮振動(ν (C=N)) ^{*}は高波数側に移動しているのに 対して、[FeX₂(ketone oxime)₂] X では、NO伸縮振動とC=N 伸縮振動は低波数側に移動している。 したがって、[FeX₂(ketone oxime)₂] X と [FeX₂(aldehyde oxime),] では、配位 子の金属イオン対する配位様式が異なっていると推定される。

図7-a~ 図7-cは同じ種類の配位子についてまとめた [FeX₂ (ketone oxime)₂] X の600~200 cm⁻¹ 領域の赤外スペクトルである。図か らわかるように 約420 cm⁻¹ と 約330 cm⁻¹ には3種類の配位子に共通な 吸収帯が見られ、これはFe (111) - L結合に基づく伸縮振動と考えられる。 さら に、400~250 cm⁻¹の領域では [FeX₂ (ketone oxime)₂] X の クロロ錯体 と プロモ錯体 のスペクトルには大きな違いが見られる。 383 ~387 cm⁻¹ と 285~290 cm⁻¹ の吸収帯は、それぞれ Fe (111) -C1結合 と Fe (111) - Br結合に基づく伸縮振動と予想される。 正四面体型

- 77 -

鉄 (111) 錯体として [Et.N] [FeC1.] と [Et.N] [FeBr.] が知ら れているが、これらの錯体の Fe (111) - C1結合 と Fe (111) - Br結合 に 基づく伸縮振動は、それぞれ 約377 cm⁻¹ と 約285 cm⁻¹ に現れる。 [FeX₂ (ketone oxime)₂] X の Fe (111) - C1結合 と Fe (111) - Br結合に関する上記の予想は支持される。

[FeX₂ (ketone oxime)₂] X においては、

(1)鉄(III)イオンに対して酸素原子で配位する方が窒素原子で配位するより も配位子の立体障害が少ないこと

(2)鉄(III) イオンは 窒素原子よりも酸素原子の方に親和性が高いこと**

などを考えると、ケトオキシムは酸素原子で鉄(III)イオンに配位している可 能性が高いと考えられる。

以上の議論から、[FeX₂(ketone oxime)₂] X は ケトンオ キシム2分子,ハロゲン化物イオン2個が鉄(III)イオンに配位した高スピン型の 偽四面体型鉄(III) 錯体と結論される。また、ケトンオキシムは鉄(III)イオンに 対して中性分子の形で酸素原子で配位している可能性が高い。 3-4 要約

本章では、acox, bzoxを配位子とする鉄(II) 錯体 と atox, butox および petox を配位子とする鉄(III) 錯体 を合成した。単離さ れた鉄(II) 錯体 と 鉄(III) 錯体の組成式は次のようになる。

<A>アルデヒドオキシムの鉄(II)錯体 { [FeX2(acox).],[FeC12(bzox).] (X=C1,Br) [FeC12(bzox)2(CH30H)2]

ケトンオキシムの鉄(III)錯体 { [FeX2(ketone oxime)2]X (X=Cl,Br)

アルデヒドオキシムを配位子とする場合は、鉄(II) 錯体が生成しやすく、単離され た錯体は高スピン型で trans-六配位構造(図9-a)をとっている。また、アルデ ヒドオキシムは窒素を配位原子として鉄(II) イオンに配位しており、オキシム基の プロトンは失われていない。

[FeX₂(ketone oxime)₂]X は、 錯イオン [FeX₂ (ketone oxime)₂] ⁺と 陰イオンX⁻ から成り立っており、鉄(III) 錯体は高スピン型で四面体構造をとっている。

[FeX₂(ketone oxime)₂] +は、ケトンオキシム 2分子, ハロゲン 化物イオン 2つが鉄(III) イオンに配位しており、オキシム基のプロトンは失われ ていない。

ケトンオキシムのように配位能力が弱く、立体障害の大きい配位子とする鉄(III) 錯体では、六配位構造よりも四面体構造をとりやすいことがわかる。

- 79 -

参考文献

- 1) H.Tanaka, H.Kuma, and S.Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>50</u>, 3259 (1977).
- 2) W.Hieber and F. Leutert, Ber., <u>60</u>, 2296 (1927).
- 3) R.Scholl, Ber., <u>21</u>,509 (1888).
- 4) W.J.Geary, Coord. Chem. Rev., 2, 81 (1971).
- 5) D.M.Goodgame , M.Goodgame , M.A.Hitchman and M.J.Meeks, Inorg.Chem., 5,635 (1966).
- 6) A.B.P.Lever, Coord. Chem. Rev., <u>3</u>, 119 (1968).
- 7)(a)D.S.McClure , "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds" McMillan , New York (1961).
 - (b)R.A.D.Wentworth and T.S. Piper, Inorg. Chem., 4,700 (1965).
- 8)(a)G.Socrates ,"Infrared Characteristic Group Frequencies ", John Wiley & Sons (1980).
 - (b)L.J.Bellamy,"The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, London (1975).
- 9)(a) J.R.Ferraro ,"Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press (1971).
 - (b) K.Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York (1976).
- 10) H.H.Zeiss and M. Tsutsui, J. Am. Chem. Soc., <u>75</u>, 897 (1953).
- 11) H.Tanaka and S.Yamada, unpublished data.
- 12)(a)B.J.Hathaway and D.G.Holah, J. Chem. Soc., 1964, 2408.

(b)N.S.Gill, J. Chem. Soc., <u>1961</u>, 3512.

(c)H.L.Friedman, J. Am. Chem. Soc., <u>74</u>, 5 (1952).

13) F.A.Cotton and G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Chapter29, p864 (1966).

- 80 -

第4章

3-(N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシムを 配位子とするニッケル (II) 錯体

序論

第2章で基本的なアルデヒドオキシムを配位子とするニッケル(11),コバル ト(11)および銅(11)錯体について、また第3章で基本的なアルデヒドオキシムと ケトンオキシムを配位子とする鉄(11),鉄(111)錯体を合成し、これらの錯体の 構造について考察した。その結果、アセトアルデヒドオキシムの錯体は MX₂L,型, MX₂L₂(多核構造)型,MSO₄L₃3H₂O型および MSO₄・L₃・H₂O(五 配位構造)型の4つに分類されることが明らかになった^{4,9}アルデヒドオキシムを配 位子とする錯体は、いずれも配位子の窒素原子を通して金属イオンに配位しており、 配位子の配位子場の強さは、分光化学系列でビリジンよりもやや弱いことがわかった。

また、ケトンオキシムを配位子とした場合には、鉄(III) 錯体², が生成した。ケトンオキシムの鉄(III) 錯体では配位子の立体条件および相互の電子反発から酸素原子で鉄(III) イオンに配位しており、またアルデヒドオキシムの鉄(II) 錯体はアルデヒドオキシムのニッケル(II) 錯体と同じ trans- [MX₂L₄]型で、配位子はオキシムの窒素原子で金属イオンに配位している。これらの錯体では、オキシムは分子の形で配位しており、オキシム基のプロトンは失われていない。

第4章ではジアセチルモノオキシムとN-置換エチレンジアミンの縮合によって得 られる3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム(Hdox -enR)(図1)を配位子として取り上げ、そのニッケル(II)錯体を合成し、そ の構造について研究を行った。これによって基本的なイミンオキシムの配位様式,配 位子の性格,錯体の結合についても重要な知見が得られるものと期待される。特に、 八面体型ニッケル(II)錯体の °T₂。(F)← ³A₂。(F)遷移の遷移エネルギーは 10Dqに相当し、この 10Dq値を電子スペクトル図から直接、容易に求めること ができる。このようにして求めた10Dq値を他の配位子のそれと比較することに よっ てイミンオキシムの分光化学系列の位置を求めることができる。

また、Hdox-enRの ニッケル(II)イオンに対する配位様式、HdoxenRの第2 窒素原子(β窒素原子)の置換基にともなう窒素原子の配位能力およ び置換基Rの立体障害が錯体に及ぼす影響について明らかにすることも興味深い。

本章で取り上げた3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシ ム3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム,3-(N-フェ ニルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムをそれぞれ Hdox-enMe, Hdox-enEt,Hdox-enPhと略記する(図1)。



- 83 -

実験の部

錯体の合成

ジアセチルモノオキシム,N-メチルエチレンジアミン,N-エチルエチレンジ アミン,N-フェニルエチレンジアミン,2,2-ジメトキシプロパンは市販特級品 をそのまま用いた。

(1) <u>3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム</u>

<u>Hdox-enMe</u>

無水エタノール(50m1)にジアセテルモノオキシム(25mmo1)とN-メチルエチレンジアミン(25mmo1)を加え、70℃で3時間反応させた。この 溶液を室温まで冷却し、減圧下で10m1まで濃縮した。これにn-ヘキサン(20 m1)を加え、2~3日冷蔵庫に放置した。析出した白色結晶をろ過し、n-ヘキサ ンノ四塩化炭素から再結晶した。

元素分析:C₇H₁₃N₃O

実験値 H, 9.56%; C, 53.19%; N, 26.23% 理論値 H, 9.62%, C, 53.47%, N, 26.73% 融点:67℃ 収率:25%

(2) 3 - (N - x + h - y + h - z + h - y + h - z + h - y + h - z + h -

Hdox-enEtは、Hdox-enMeと同じ方法で合成した。 元素分析:C₈H₁₇N₃O

実験値 H, 10.04%, C, 56.06%, N, 24.25% 理論値 H, 10.01%, C, 56.11%, N, 24.54% 融点:88℃ 収率:60~70% (3) ビス {3-(N-メチルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシム ニッケル(II)・臭化物・水(1/3) [Ni(Hdox-enMe)]] Br₂・ 3H₂0

無水エタノール(30m1)にジアセテルモノオキシム(25mmo1)とN-メチルエチレンジアミン(25mmo1)を加え、70℃で3時間反応した。この溶 液を減圧下で3~5m1まで濃縮した。これとは別に無水NiBr₂(10mmo1) を無水エタノール(50m1)に加熱しながら溶かし、これを30m1まで濃縮し た。 さらにiso-ブロパノール10m1,2,2-ジメトキシプロパン3m1を加え 80℃で3時間還流させた後、これを5m1まで濃縮した。これを前もって調製した 配位子溶液に加えた。反応液は茶色を呈した。反応の際、少量の赤色針状結晶(ビス {ジメチルグリオキシマト}ニッケル(II))を生じたが、これをろ過しろ液を減 圧下で10m1まで濃縮し室温で放置した。析出した茶褐色の沈殿をろ過し、エタノ ールで再結晶した。茶褐色の微細結晶が得られた。 収率 40%

(4) ビス $\{3 - (N - x + \pi P \le j \le r + y) + 1 \le j \le 2 - \pi y - j \le 2 - \pi y - \pi y - 2 - \pi y -$

[Ni (Hdox-enMe)₂] Br₂・3H₂Oと同じ方法で配位子を調製した。 また、これとは別にNi I₂・6H₂O (10mmol) に無水エタノール10ml と2,2-ジメトキシプロパン1mlを加え、室温で1時間反応させた。これに前もっ て調製した配位子を加えた。反応の際、反応液は茶色を呈し、少量の赤色針状結晶 を生じた。これをろ過した後、ろ液を滅圧下で約10mlまで濃縮し、室温で放置し た。析出した茶褐色の沈殿をろ過し、エタノールで再結晶した。茶褐色の微細結晶が 得られた。 収率 40%

(5)ビス {3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}ニッ ケル(11)・硝酸塩・水(5/2) 「Ni(Hdox-enMe)」](NO3)2 5/2H20

[Ni (Hdox-enMe)₂] Br₂・3H₂Oと同じ方法で配位子を調製した。また、これとは別にNi (NO₃)₂・6H₂O (10mmol) にiso-プロパノー

ル100m1と2,2-ジメトキシプロパン2m1を加えた。これを70℃で2時間 搅拌した後、減圧下で約10m1まで濃縮した。析出したNi(NO₃)₂の結晶を配 位子に加えた。室温で4時間反応後、これをろ過しろ液を10~15m1まで濃縮し た。ろ液から析出した茶褐色の沈殿をろ過し、エタノールから再結晶した。茶褐色の 微細結晶が得られた。 収率 40%

(6) ビス {3-(N-メチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシム} ニッケル (11)・過塩素酸塩・エタノール (1/4) 「Ni (Hdox-enMe) 2] (C104) 2・1/4C2H3OH

無水エタノール50m1にジアセテルモノオキシム(25mmo1)とN-メチ ルエチレンジアミン(25mmo1)を加え、70℃で3時間反応した。 これを 20m1まで濃縮した。次に、Ni(C10,)2・6H20(10mmo1)に無水エ タノール10m1と2,2-ジメトキシプロパン2m1を加え、室温で1時間反応さ せた後、前もって調製した配位子に加え、1時間反応させた。茶色の反応液から析出 した赤色針状結晶をろ過し、エタノールから再結晶した。 茶色の微細結晶が得られ た。 収率 40%

(7) ビス {3- (N-エチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシム} __ニッケル (11)・臭化物・水 (1/3) 「Ni (Hdox-enEt)」 __]Br2・3H20

無水エタノール150m1に無水NiBr₂(10mmol)を加え、加熱し ながら溶かした。これをろ過しろ液を30m1まで濃縮した。これにiso-プロパノー ル10m1と2,2-ジメトキシプロパン2m1を加え、80℃で3時間反応させた。 これを5m1まで濃縮し、3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノン オキシム(Hdox-enEt)(25mmol)を加えた。これを冷却しながらガ ラス棒でよく搔き混ぜ反応させた。約10分攪拌した後、室温で放置し析出した結晶 をろ過した。これをiso-プロパノールまたはクロロホルムから再結晶した。茶褐色の 針状結晶が得られた。 収率 60%

- 86 -

(8) <u>ビス {3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}</u> ニッケル (1)・ヨウ化物・エタノール (1/1) <u>[Ni(Hdox-enEt)</u>] $I_2 \cdot C_2 H_5 O H$

iso-プロパノール50m1にNi I₂・4H₂O(10mmo1)を溶かし、2,2 ージメトキシプロパン5m1を加えた。これを80℃で3時間反応させた後、溶液を 5m1まで濃縮した。これに3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノン オキシム(Hdox-enEt)(25mmo1)を加え、冷却しながらガラス棒で よく搔き混ぜた。約10分攪拌した後、室温で放置し析出した結晶をろ過し、エタノ ールから再結晶した。茶褐色の針状結晶が得られた。 収率 50%

(9) ビス {3-(N-エチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシム} ニッケル (11)・過塩素酸塩・エタノール (1/1) [Ni(Hdox-enEt)] (C104) 2・C2H30H

iso-プロパノール 50m1 に Ni (C104) 2·6H20 (10mmo1) と2,2-ジメトキシプロパン5mlを加えた。これを80℃で3時間反応させた後、 溶液を5mlまで濃縮した。これに3-(N-エチルアミノエチル) イミノ-2-プタノンオキシム(Hdox-enEt) (25mmol)を加え、冷却しながらガ ラス棒でよく搔き混ぜた。約10分攪拌した後、室温で放置し析出した結晶をろ過し、 エタノールから再結晶した。茶褐色の針状結晶が得られた。 収率 60%

この化合物はメタノールで再結晶すると、メタノール1分子が付加した[Ni (Hdox-enMe)₂](ClO₄)₂・CH₃OHが得られた。この錯体は茶褐色 の針状結晶で形状、色および収率は上記に同じである。

(10) ビス {3-(N-フェニルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシ ム} ニッケル (II)・塩化物・水 (1/1)
[Ni(Hdox-enPh)] Cl2・H20

無水エタノール30m1にジアセチルモノオキシム(10mmo1)とN-フェ ニルエチレンジアミン(10mmo1)を加え、80℃で3時間反応させた。これに 無水NiCl2(5mmo1)を加え、60~70℃で6時間反応させた。これをろ 過しろ液を冷却した。析出した結晶をろ過しクロロホルムから再結晶した。茶色の柱 状結晶が得られた。 収率 **70**%

[Ni(Hdox−enPh)₂]Cl₂・H₂Oと同じ方法で合成した。茶色の柱 状結晶が得られた。 収率 70%

[Ni(Hdox-enPh)₂] Cl₂・H₂Oと同じ方法で合成した。茶色の柱 状結晶が得られた。 収率 70%

無水エタノール30m1にジアセチルモノオキシム(10mmo1)とN-フェ ニルエチレンジアミン(10mmo1)を加え、80℃で3時間反応させた。 次に Ni(NO₃)₂・6H₂O(5mmo1)に無水エタノール30m1と2,2-ジメト キシプロパン1m1を加え、室温で1時間反応させた。これに前もって調製した配位 子を加え、60℃で2時間反応させた。これを冷却し、析出した結晶をろ過した。こ れをさらにエタノールから再結晶した。茶色の微細結晶が得られた。収率 70%

(14) ビス {3-(N-フェニルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシ ム} ニッケル (II)・過塩素酸塩・水 (1/1) 「N i (Hdox-enPh)。] (C10.)。・H20

- 88 -

[Ni(Hdox-enPh)₂] (NO₃)₂と同じ方法で合成した。茶色の微 細結晶が得られた。 収率 70%

(15) <u> \dot{y} - μ -{3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキ</u> <u> \dot{y} マト}ニッケル(II)・ヨウ化物 [Ni₂(dox-enEt)₂] I₂</u>

[Ni(Hdox-enEt)₂] I₂・C₂H₅OH 2gをエタノール100m1 に加え、70℃で約30分間撹拌した。これをろ過しろ液を約50m1まで濃縮した。 析出したオレンジ色の針状結晶をろ過し減圧乾燥した。

収率 20~30%

(16)
$$\vec{y}$$
- μ -{3-(N-エチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキ
 \rightarrow マト} ニッケル (II) ・過塩素酸塩
[Nia(dox-enEt)a] (C10a) a

[Ni(Hdox-enEt)₂](C104)₂・C₂H₅OH約2gをクロロホ ルム300m1に加え、約80℃で30分間加熱した。この際、加えた結晶の一部は 溶けたが、大部分は不溶解分として残った。これをろ過しろ液を冷却した。析出した オレンジ色の針状結晶をろ過し減圧乾燥した。

収率 20~30%

得られたニッケル(11)錯体の元素分析結果を表1に示す。

complex	с Н(%)	alcd. C(%)	N(%)	H(%)	Found C(%)	N(%)	mp(°C)	
[Ni(Hdox-enMe) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O	6.18	28.63	14.32	6.16	28.76	14.32		
[Ni(Hdox-enMe) ₂]I ₂ .H ₂ 0	5.00	26.07	13.03	4.95	26.13	13.14	149∿153	
[Ni(Hdox-enMe) ₂](C10 ₄) ₂ . ⁵ 2H ₂ 0	5.44	29.84	14.35	5.43	29.97	14.60	193~212	
[Ni(Hdox-enEt) ₂]Br ₂ ·3H ₂ 0	6.53	31.14	13.67	6.50	31.47	13.76	178∿180	
[Ni(Hdox-enEt) ₂]I ₂ ·C ₂ H ₅ OH	5.75	30.83	11.99	5.75	30.71	11.83	188∿190	
[Ni(Hdox-enEt) ₂](Cl0 ₄) ₂ ·C ₂ H ₅ OH	6.24	33.46	13.01	6.62	33.60	13.07	144∿146	
$[Ni(Hdox-enEt)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$	6.68	35.58	20.63	6.61	35.38	20.58	170∿172	
[Ni(Hdox-enPh) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	6.19	49.15	14.33	6.09	49.08	14.20	210~211	
[Ni(Hdox-enPh) ₂]I ₂ ·2H ₂ 0	4.87	36.62	10.68	4.81	36.68	10.62	216~218	
[Ni(Hdox-enPh) ₂](NO ₃) ₂	5.52	46.40	18.04	5.50	46.37	17.83	219~220	
[Ni ₂ (dox-enEt) ₂]I ₂	4.53	27.00	11.81	4.58	27.11	11.76	240~220	•
[Ni ₂ (dox-enEt) ₂](C10 ₄) ₂	4.91	29.26	12.80	5.00	29.59	13.04	>297	

Analytical data of nickel(11) complexes with Hdox-enR

- 90 -

得られたニッケル(11)錯体の電子スペクトルは、島津MPS-5,000型自 記分光光度計と日立-323型自記分光光度計で測定した。

赤外スペクトルはNujol mull法で日立EPI-S2型分光光度計と日 立215型赤外分光光度計で測定した。

室温における磁気モーメントは標準物質としてCoHg(NCS)、を用い、 Gouy法によって測定した。

X線結晶解析は、CuKα線を線源とし、理学AFC-5 4軸自動回折計を用いて行った。

融点は三田村理研工業 MEL-TEMP-MRKで測定した。

結果と考察

3- (N-エチルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシム (Hdox - enR) を配位子とする 次の2種類のニッケル (II) 錯体が得られた。

(A) [N i (H d o x - e n R) 2] X 2

 [N i 2 (d o x - e n E t) 2] X 2

<A> <u>[Ni (Hdox−enR) 2] X2錯体</u>

 $(R=Me, Et, Ph, X=C1, Br, I, C10, N0_3)$

これらの錯体は元素分析から N i (H d o x - e n R) $_{2}X_{2}$ なる組成をもってい る。 また、これらの錯体は組成から判断して、配位子は中性分子の形 つまりオキ シム基のプロトンが はずれない状態で ニッケル (II) イオンに配位していると推定 される。 N i (H d o x - e n R) $_{2}X_{2}$ の磁気モーメントは 表2 に示されるよう に 3.2~3.4BM で、高スピン型六配位ニッケル (II) 錯体に妥当な値である。

 -
 -

Magnetic moments of [Ni(Hdox-enR)₂]X₂ and [Ni₂(dox-enEt)₂]X₂

complex	μ (BM)*
[Ni(Hdox-enMe)2]Br2+3H20	3.2
[Ni(Hdox-enMe)₂]l₂•H₂O	3.2
$[Ni(Hdox-enMe)_2](Cl0_1)_2 \cdot 1/4H_20$	3.2
[Ni(Hdox-enEt)2]Br2•3H20	3.2
[Ni(Hdox-enEt)2]12•C2H5OH	3.2
[Ni(Hdox-enEt)₂](Cl0₄)₂•C₂H₅OH	3.2
[Ni(Hdox-enEt)2](NO3)2+H2O	3.2
[Ni(Hdox-enPh)2]Cl2+H20	3.2
[Ni(Hdox-enPh)₂]l₂•2H₂O	3.1
[Ni(Hdox-enPh)₂](NO₃)₂	3.4
[Ni2(dox-enEt)2]12	dia.
[Ni2(dox-enEt)2](C104)2	dia.

*: at room temperature.

図2に得られたニッケル(II) 錯体の溶液中(エタノール中)の電子スペクトルを 示す。 Nujol中 固体のスペクトル と 溶液中のスペクトルは主な点でよく一致して おり、溶液中でも固体状態の構造が維持されている。 可視部から近紫外部にかけ て高スピン型六配位ニッケル(II) 錯体に特徴的な3つのd-d吸収帯のうち2つの

d-d吸収帯が約12×10°cm⁻⁺と約20×10°cm⁻⁺に観測され、これ らのd-d吸収帯は、それぞれ³T₂, \leftarrow ³A₂, 遷移 と³T₁, \leftarrow ³A₂, 遷移に帰属できる。 図2からわかるように、電子スペクトルは陰イオンXが異なるにもかかわらずス ペクトルのd-d吸収帯 (ν_1) にほとんど変化は見られない。 これはニッケル (II) イオンのまわりの配位環境が同じであることを示しており、陰イオンはニッケ ル (II) イオンに配位していないと推定される。 ニッケル (II) 錯体は高スピン型 六配位構造をとっていることから、配位子はニッケル (II) イオンに対して三座配位 していると推定される。 Ni (Hdox-enR)₂X₂の電子スペクトルで³T₂, \leftarrow ³A₂, 遷移 (ν_1) に基づく配位子場遷移エネルギーの吸収極大値は、配位子のβ窒 素原子の置換基Rに関係なくほぼ等しい値をとっている。

これらのニッケル(II)錯体が、近似的に Oh対称 をとっていると仮定すると 約12×10°cm⁻¹ の配位子場吸収帯は °T₂。←³A₂。遷移(ν₁)に帰属でき、 この配位子場遷移エネルギーは10Dqに相当する³'。 したがって、Dq値は図2の 電子スペクトルの吸収極大値から

 $Dq = 1250 \text{ cm}^{-1}$

と見積もることができる。

図2



- 93 -



- 94 -

Hdox-enMeと Hdox-enEtの配位子場遷移エネルギーは ほぼ等しいが、

Hdox-enPhの配位子場遷移エネルギーは前者の2つより小さくなっている。 表3はN。型とN.02型の高スピン型六配位ニッケル(11)錯体の³T2。 ← ³A2,遷 移 エネルギーから求めたDq 値である。 enとbpyはそれぞれエチレンジアミン とビビリジンを表わしている。また、Sal-enNHMe, Sal-enNHPh は、サルチルアルデヒド と N-メチルエチレンジアミン および N-フェニルエチ レンジアミン からできる シッフ塩基 を表わしている。

complex	Dq(cm⁻¹)			
[Salen-NHC&H=]Ni	42)	1050		
Ni(NH3)6 ²⁺³	4 b)	1075		
Ni(en); ² *	4 в)	1120		
[Salen-NHCH₃]Ni	4 = >	1150		
[Ni(Hdox-enR)₂]X		1250		
Ni(bpy)₃²⁺	46)	1265		

表3

R = Me, Et, Ph

表3からHdox-enRは分光化学系列でかなり高い位置にあり、エチレンジアミンとビビリジンの間にあると推定され、Hdox-enR,Hdox-enPhの分光化学系列の順序は次の位置にある。

Salen-NHC₆H₅ < NH₃ < en < Salen-NHCH₃ < Hdox-enPh < Hdox-enR < bpy (R = Me, Et)

[Ni (Hdox-enR)₂] X₂のDq値がN₄O₂型の [Sal-enNHR] Ni のそれよりもかなり高く、N₆型のエチレンジアミンとビビリジンの間に位置するこ とから配位子は N₆型錯体と考えられる。また、配位子は窒素原子で配位している と考えられる。 したがって、 [Ni (Hdox-enR)₂] X₂は高スピン型の六 配位構造をとっており、電子スペクトルの結果から3-(N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシムは、ニッケル (II) イオンに対して3座配位子とし て働いていると結論される。また、配位子はニッケル (II) イオンに中性分子の形で 窒素原子で配位している。

- 95 -

complex	³ T ₂₉ ← ³ A ₂₀ (log ε)
[Ni(Hdox-enMe)₂]Br₂•3H₂O	12.5 (1.58)
[Ni(Hdox-enMe)2]12•H20	12.8 (1.64)
[Ni(Hdox-enMe)2](C10.)2.1/4H20	12.5 (1.55)
[Ni(Hdox-enEt)2]Br2•3H20	12.5 (1.58)
[Ni(Hdox-enEt)₂]I₂•C₂H₅OH	12.5 (1.62)
[Ni(Hdox-enEt)₂](Cl0↓)₂•C₂H₅OH	12.5 (1.58)
[Ni(Hdox-enEt)2](NO3)2+H2O	12.7 (1.60)
[Ni(Hdox-enPh)2]Cl2+H20	11.9 (1.74)
[Ni(Hdox-enPh)2]12+2H20	11.8 (1.78)
[Ni(Hdox-enPh)2](NO3)2	12.2 (1.78)

Electronic spectra of [Ni(Hdox-enR)₂]X₂ in ethanol

単位は 10[°] cm⁻¹ である。

 $600~225 \text{ cm}^{-1}$ 領域における [N i (H d o x - e n R) 2] X2 (R= E t, P h) の赤外スペクトルを図3に示す。通常、金属-配位子結合に基づく赤外 吸収帯はこの領域に現れる⁵'。図3からわかるように、これらのニッケル (II) 錯体 は、この領域で陰イオンXが異なっても赤外スペクトルの主要な吸収帯に変化は認め られない。これはニッケル (II) イオンのまわりの配位環境が同じであることを示し ており、陰イオンX はニッケル (II) イオンに配位していないと考えられる。また、 約350 c m⁻¹ と 約330 c m⁻¹ には、N i (II) – N結合に基づく伸縮振動 が観測できる。

- 96 -





配位子 がフリーの状態では C=N伸縮振動 (ν (C=N)) *'が 約1610 cm⁻⁺ に現れるが、配位した状態では 少し低波数側に移動する。また、 [N i (Hdox - e n R) ₂] X₂ の N – O伸縮振動 (ν (N-0)) *' は 約1150 cm⁻⁺に現れ る。これはフリーの状態の Hdox-enR のN – O伸縮振動 (ν (N-0)) に比べて、 わずかではあるが高波数側に移動している。 第6位の窒素 (β 窒素,脂肪族 第2アミン) の NH伸縮振動 (ν (NH)) *''' は、 配位した状態では 3200~ 3100 cm⁻⁺ に現れ、 フリーの状態に比べて 50~20 cm⁻⁺ だけ高波数側 に移動している。フリーの状態のオキシムのOH伸縮振動 (ν (OH)) は、約3300 cm⁻⁺ に現れるが、配位した状態では100~50 cm⁻⁺程度高波数側に移動して いる。

以上に議論したように、 [Ni (Hdox-enR)₂] X₂は、高スピン型六 配位錯体であると推定される。 その構造は図4に示すような mer型(a) あるい は fac型構造(b, c) が考えられる。 mer型構造をとるか あるいは fac型構造を とるか については、今後さらに検討する余地はあるが、Salen-NHR を配位 子とする ニッケル (II) 錯体 ([Salen-NHR)₂] Ni)が、mer型構造を とりやすいことから考えると、 [Ni (Hdox-enR)₂] X₂についても、単離 されたものはmer型構造をとっている可能性が高いと考えられる。 また、3座配 位子である Hdox-enRは、中性分子の形でニッケル (II) イオンに窒素原子で 配位していると結論される。

図4





1:2型錯体 [Ni (Hdox-enR)₂] X₂の他に1:1型錯体Ni (dox -enEt) Xが得られた。

N i (dox-enEt) Xの磁性(表2)はいずれも反磁性で、N i (dox - enEt) Xは平面型四配位錯体と推定される。

配位子のフリーの状態で現れたν(0H)は、錯体では消失している。したがって、 オキシムのOH基のプロトンは失われ、陰イオンの形でニッケル(II)イオンに配 位していると推定される。

N i (dox-enEt) Xの電子スペクトルにおいては、可視部から近紫外部 にわたって、強い電荷移動吸収帯が現れるため明確なd-d吸収帯の極大値は観測で きないが、低波数側の膨らみの位置から推定して、その吸収極大は約20×10° cm⁻¹よりも高い波数にあると推定される。この結果は平面型四配位ニッケル(II) 錯体の考えと一致する。

Ni (dox-enEt) X に似た錯体として [Ni² (dox-enEt²)²] (C10,)² が報告されている⁹、 [Ni² (dox-enEt²)²] (C10,)² は、配位子の β 窒素の置換基が R=R´=Etの錯体である。この ニッケル (11) 錯体については、X線結晶解析を行った。 その結果によれば、錯体はN-Oで架橋 した平面型複核構造をとっている (図5)⁹、 [Ni² (dox-enEt²)²] (C10,)² の結晶構造については、次の<C>の節で述べる。

本章で得られた Ni(dox-enEt)X は [Ni₂(dox-enEt₂)₂] (C1O4)₂と類似した構造をとる可能性が高いと考えられる。 したがって、Ni (dox-enEt)Xは [Ni₂(dox-enEt)₂] X₂ と表わすことができ る。

 $600~200 \text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外スペクトルを図6に示す。 (1)と(2)は [Ni₂(dox-enEt)₂] I₂と [Ni₂(dox-enEt)₂] (C10₄)₂ のスペクトルを示している。この領域の赤外スペクトルの主な吸収帯はよく一致して おり、ニッケル(II)イオンの周りの配位環境が同じであることを示している。 し たがって、陰イオンXはニッケル(II)イオンに配位していないと推定される。さら に、Ni(II)-N結合に基づく伸縮振動とNi(II)-O結合に基づく伸縮振動が、 それぞれ約340 cm⁻¹と約430 cm⁻¹に観測される⁵°'。

常磁性の単核六配位のニッケル(11)錯体の他に、反磁性の平面型ニッケル(11)

錯体が単離されたことは興味深い結果であり、またイミンオキシムが強い配位子 場を作ることを示している。





 $ENi_2(dox-enEt_2)_2 \exists X_2$ R=Et, R'=Et, X=ClO₄ $ENi_2(dox-enEt)_2 \exists X_2$ R=H, R'=Et, X=I, ClO₄

図6



<C>Ni₂(dox-enEt₂)₂](C10₄)₂錯体の分子構造

CuK α を線源として独立な反射2532個の強度を測定し(2 θ =120°)、 その内2074個の反射を用いて(F。>361F。1)解析を行った。重原子法で 行い、ブロック近似最小二乗法で精密化した。 最終的なR因子は水素原子を除いて 7.88%であった。 解析結果を図7に示す。図に示しているように、この錯体は 複核構造をもっている。もう少し詳しく検討するために、ニッケル(II)原子のまわ りの配位状況を図7に示す。

図7

Molecular structure of $[Ni_2(dox-enEt_2)_2](ClO_4)_2$



(a)



(ь)

Crystal data of [Ni2(dox-enEt2)2](C104)2

Ni₂(C₁₀H₂₀ClN₃O₅)₂ : M.W.=712.954 monoclinic, space group P2₁/C a=7.483(5), b=21.764(2), c=9.697(1) (Å) β =111.57(1) (°) V=1468.6(2) (Å³) D₀ = 1.613, D_m ==1.6 (g/cm³) Z = 2 size 0.21 × 0.51 × 0.13 (mm) λ (CuK α) = 1.54178 (Å), R=0.078

表7

Bond length and bond angle of $[Ni_2(dox-enEt_2)_2](ClO_4)_2$

<u>bond length</u>	(Å)				
Ni(1)-0(1)	1.830(7)	Ni(1)-N(1)	1.878(7)	Ni(1)-N(2)	1.833(7)
Ni(1)-N(3)	1.963(7)	N(1)-0(2)	1.339(9)	N(1)-N(2)	2.440(10)
N(3)-0(1)	2.645(10)	0(1)-N(1)	2.895(9)	Ni(1)-Ni(2)	3.652(3)
bond angle	<u>(°)</u>				
0(2)-Ni(2)-N(4)	103.1(3)	0(2)-Ni(2)-	N(5) 1	69.4(3)
0(2)-Ni(2)-N(6)	88.3(3)	N(4)-Ni(2)-	N(5)	82.2(3)
N(4)-Ni(2)-N(6)	168.7(3)	N(5)-Ni(2)-	N(6)	87.0(3)
Ni(2)-0(2)-N(1)	127.7(5)	0(2)-N(1)-N	i(1) 1	02.7(3)

-102 -

この錯体はNi(1) - Ni(2)の間に対称中心をもっており、2個の分子は 対称中心で結ばれている。したがって、左側の分子と右側の分子は全く同じ構造をもっ ている。 オキシムの酸素原子は隣のニッケル原子と結合し複核錯体を形成してい る。 ニッケル原子と各配位原子の結合距離を比較してみるとNi-O(1)が最も 短く(1.830Å), Ni-N(3)が最も長くなっている(1.963 Å)。 結合角は N(1) - Ni-O(1)が最も大きく(103.1°). N(1) -Ni-N(2)が最も小さくなっている(82.2°)。 また、Ni(1), N(1), N(2), N(3), O(1)原子の平均平面からのずれをみると -0.0729~0.0618 Å である。これらのことから、この錯体はやや歪ん ではいるが、四配位平面型複核構造をもっていることがわかる。
ジアセチルモノオキシムとN-置換エチレンジアミンの縮合によって得られる 3- (N-アルキルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシム (Hdox-en R) を配位子とする ニッケル (II) 錯体を合成した。次のような2つの型の錯体が 得られた。

(A) [N i (H d o x - e n R) 2] X 2

R=Me, Et, Ph X=C1, Br, I, NO₃, C1O₄

(B) $[Ni_2 (dox-enEt)_2] X_2$ X = I, C10.

(A)の[Ni(Hdox-enR)₂] X₂ は高スピン型六配位錯体で、配位子である3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムは、オキシム基のプロトンを失わないで ニッケル(II)イオンに対して三座配位していると結論される。配位子 3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムは分光化学系列でかなり高い位置にあり、エチレジアミンとビビリジンの間に位置している。

(B)の[Ni2(dox-enEt)2] X2は2つのニッケル(II)イオンにN-Oで架橋した低スピン型の平面型複核錯体である。また、配位子である3-(N-エ チルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムは、オキシム基のプロトンを失っ て、陰イオンの形で配位している。

- 1) H.Tanaka, H.Kuma, and S.Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>50</u>, 3259 (1977).
- 2) H.Tanaka and S.Yamada ,Synth. React.Inorg. Met.-Org. Chem., <u>13</u>,915(1983).
- 3) A.B.P.Lever, Coord. Chem. Rev., <u>3</u>,119 (1968).
- 4)(a)L.Sacconi ,P.Nannelli and U.Campigli ,Inorg. Chem., <u>4</u> ,818 (1965).
 (b)A.D.Liehr and C.J.Ballhausen ,Ann. Phys.(N.Y.) ,<u>6</u> ,134 (1959).
 (c)S.M.Nelson and J.Rodgers ,J. Chem. Soc., (A), <u>1968</u> , 272 .
- 5)(a)K.Nakamoto ,"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons , New York ,Part II (1976).
 - (b)J.R.Ferraro ," Low Frequency Vibration of Inorganic and Coordination Compounds ",Plenum Press (1971).
- 6)(a)G.Socrates ,"Infrared Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Sons (1980).
 - (b)L.J.Bellamy "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, London (1975).

L.J.Bellamy, inbid., <u>2</u> (1975).

- 7)(a)L.Sacconi ,I.Bertini and R.Morassi , Inorg. Chem., <u>6</u> ,1548 (1967). (b)L.Sacconi ,Coord. Chem. Rev.,<u>1</u> ,192 (1966) .
 - (c)S.Yamada, Coord. Chem. Rev., 1,415 (1966).
- 8)(a)万,隈,山田,第34回錯塩化学討論会,長岡(1984),P444.

(b) S.Baral and A. Chakravorty, Proc. Indian Acad. Sci., <u>86</u>, 45 (1977).
9) 隈,田中,南波,山田,未発表.

第5章

3-(N-アルキルアミノエチル)イ ミノ-2-ブタノンオキシムを配位子 とするコバルト(III)錯体

序論

第4章では、3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム (Hdox-enR)を配位子とするニッケル(II)錯体について述べた。2種類の ニッケル(II)錯体が得られた。一つはオキシムが分子の形でニッケル(II)イオン に配位した高スピン型の六配位八面体型錯体 [Ni(Hdox-enR)₂]X₂であ り、もう一つはオキシムがプロトンを失った 陰イオンの形でニッケル(II)イオン に架橋配位した平面型複核錯体 [Ni₂(dox-enEt)₂]X₂であことがわかっ た。中心金属イオンの効果を比較するために、本章では、金属をニッケル(II)か らコバルト(III)にかえ、第4章と同じ配位子を使って、3-(N-アルキルアミノ エチル)イミノ-2-ブタノンオキシム錯体を合成した。 得られたコバルト錯体が、 ニッケル(II)錯体と同じ構造をとるかどうか、また配位子のオキシムの配位様式が どのようになっているのか、そしてまた、en末端窒素(β窒素)の置換基を変える ことによって、コバルト(III)イオンに対するβ窒素原子の配位能力は、どのよう になるのか、また錯体の構造にどのような影響を及ぼすのか を検討した。

なお、本章で得られたコバルト(111)錯体についての結果は、第6章の鉄(111) 錯体の構造について考察する上で重要な意味を持っている。

図1



- 107 -

5 - 2

実験の部

錯体の合成

ジアセチルモノオキシム、N-メチルエチレンジアミン,N-エチルエチレンジア ミン,N-フェニルエチレンジアミン,2,2-ジメトキシプロパンは市販特級品をそ のまま用いた。

(1) $\frac{3-(N-x+\mu rz)x+\mu}{Hdox-enMe}$

無水エタノール(50m1)に , ジアセチルモノオキシム(25mmo1)と N-メチルエチレンジアミン(25mmo1)を加え、70℃で3時間反応した。こ の溶液を室温まで冷却し、滅圧下で10m1まで濃縮した。 これにn-ヘキサン (20m1)を加え、2~3日冷蔵庫に放置した。析出した白色結晶をろ過し、n-ヘキサン/四塩化炭素から再結晶した。

元素分析: C₇H₁₅N₃O

実験値 H, 9.56%;C, 53.19%;N, 26, 23% 理論値 H, 9, 62%;C, 53, 47%;N, 26.73% 融点:67℃ 収率:25%

(2) 3 - (N - x - f h r - z - f h r - z - r - 2 - r -

Hdox-enEtは、Hdox-enMeと同じ方法で合成した。
元素分析: C₀H₁₂N₃O
実験値 H, 10.04%; C, 56.06%, N, 24, 25%
理論値 H, 10.01%; C, 56.11%; N, 24.54%

融点:88℃ 収率:60~70%

- 108 -

無水エタノール 50m1にジアセチルモノオキシム(25mmol)とN-メ チルエチレンジアミン(25mmol)を加え、80℃で2~3時間還流させた。こ の配位子溶液を20m1まで濃縮した。無水エタノール 10~30m1(iso-プロ パノールの場合は30m1)に無水CoC1。(10mmol)を溶かし、これを先 ほどの配位子溶液に加えた。これを室温で1時間反応させた。茶色の反応液から赤褐 色の沈殿が析出した。これをろ過しエタノールから再結晶した。赤褐色の針状結晶で あった。 収率 30%

[Co(dox-enMe)₂] C1と同じ方法で合成した。 収率 30%

無水エタノール 50m1にジアセチルモノオキシム(25mmo1)とN-メ チルエチレンジアミン(25mmo1)を加え、80℃で2~3時間還流した。この 配位子溶液を20m1まで濃縮した。次に、iso-プロパノール 30m1に溶かした CoI₂・4H₂O(10mmo1)を配位子溶液に加え、室温で1時間反応させた。 茶色の反応液から赤褐色の沈殿が析出した。これをろ過しエタノールから赤褐色の針 状結晶が得られた。 収率 30%

(6) <u>ビス {3- (N-メチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシマト</u>} コバルト (111) 過塩素酸塩 <u>[Co(dox-enMe)] C10</u>4

[Co(dox-enMe) 2] Iと同じ方法で合成した。 収率 30 %

-109 -

(7) <u>ビス {3- (N-メチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシマト</u>} コ<u>バルト (III) 硝酸塩 [Co (do x - e n Me) $_{2}$] NO₃</u>

[Co(dox-enMe)₂] Iと同じ方法で合成した。 収率 30%

(8) $\underline{CZ} \{3-(N-\underline{T}\underline{F}\underline{V}\underline{P}\underline{S}\underline{J}\underline{T}\underline{F}\underline{V})$ <u>コバルト (111) 塩化物 [Co (do x - en E t) 2] C1</u>

[Co(dox-enMe)₂] C1と同じ方法で合成した。 収率 60%

[Co(dox-enMe)₂] Cl と同じ方法で合成した。 収率 60%

[Co(dox-enMe)₂] I と同じ方法で合成した。 収率 60%

(11) ビス (3 - (N - x - f h) r - x - f h) イミノー 2 - f r - 2 - f

[Co(dox-enMe)₂] I と同じ方法で合成した。 収率 60%

(12) ビス (3 - (N - x + h) - x + h) - (12) - 2 - 7 + y - 2 - 7 +

[Co(dox-enMe)₂] I と同じ方法で合成した。 収率 60%

- 110 -

<合成 i >

無水エタノール 50mlにジアセチルモノオキシム(10mmol)とN-フェニルエチレンジアミン(10mmol)を加え、70℃で3時間還流した。 次に、無水エタノール 30mlに溶かした。CoCl₂(5mmol)を配位 子溶液に加え、70℃で1時間反応させた。析出した沈殿をろ過し、エタノール から再結晶した。針状結晶が得られた。 収率 30%

<合成 i i >

無水エタノール 50m1にジアセチルモノオキシム(20mmo1)とN-フェニルエチレンジアミン(20mmo1)を加え、70℃で3時間還流した。 この溶液を20m1まで濃縮した。析出した結晶をろ過し、クロロホルムから再 結晶した。三ッロフラスコに無水エタール100m1とCoC12(5mmo1) を加え、これに窒素ガスを1時間流した。これに再結晶した Hdox-en Ph (10mmo1)を加え、40℃で窒素を流しながら撹拌した。 析出し た結晶をろ過し無水エタノールで再結晶した。赤褐色の針状結晶が得られた。 収率 30%

(14) <u>ビス {3-(N-フェニルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシ</u> マト} コバルト (III) 臭化物 <u>[Co(dox-enPh)]</u> Br

[Co(dox-enPh)₂] Clと同じ方法で合成した。 収率 60%

(15) ビス $\{3 - (N - 7 + 2 -$

無水エタノール(50m1)にジアセチルモノオキシム(15mmo1)とN-フェニルエチレンジアミン(15mmo1)を加え、70℃で3時間反応させた。次 に、無水エタノール(30m1)溶かしたCoI2・4H2O(5mmo1)に2,2 ージメトキシプロパン(1m1)を加え、室温で2時間攪拌した。これを配位子溶液

- 111 -

に加え、50~60℃で1時間反応させた。これを室温まで下げ、析出した赤褐色の 結晶をろ過した。これをエタノールから再結晶した。 収率 40%

(16) $\underline{\forall Z \{3-(N-J_{T} \subseteq U \neq V)\}}$ マト} コバルト(III) 硝酸塩 <u>[Co(dox-enPh)]</u>

[Co(dox-enPh)2] Iと同じ方法で合成した。収率 40%

[Co(dox-enPh)₂] X(x=I, NO₃)の合成では、コバルト(II) 塩に 2,2-ジメトキシプロパンを加え、コバルト(II)塩に含まれる配位水を除 去した。コバルト(II)塩の前処理なしでは、収率が著しく悪かった。

得られた元素分析結果を表1に示す。

表1

Analytical data of [Co(dox-enR)₂]X

	Calcd.			Found			
complex	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	mp (°C)
[Co(dox-enMe)₂]C1	6.94	41.34	20.66	7.04	41.03	20.54	>215
[Co(dox-enMe)₂]Br	6.25	37.26	18.62	6.46	37.23	18.68	>247
[Co(dox-enMe)₂]I	5.66	33.75	16.87	5.66	33.56	16.66	239 - 240
[Co(dox-enMe)₂]C10₄	5.99	35.64	17.54	6.07	35.88	17.54	>215
[Co(dox-enMe)₂]NO₃	6.51	38.80	22.63	6.59	39.13	22.73	223-224
[Co(dox-enEt)₂]Cl	7.42	44.19	19.33	7.41	43.83	18.89	>215
[Co(dox-enEt)₂]Br	6.73	40.09	17.53	6.73	40.23	17.57	>257
[Co(dox-enEt)₂]	6.13	36.51	15.97	6.10	36.61	16.02	>257
[Co(dox-enEt)2]C104	6.65	38,45	16.81	6.50	38.85	16.57	230-232
[Co(dox-enEt)₂]NO₃	6.99	41.65	21.25	6.95	41.33	21.04	265-266
[Co(dox-enPh)₂]CI	6.07	54.29	15.83	6.10	54.24	15.92	223-224
[Co(dox-enPh)₂]Br	5.61	50.10	14.61	5.62	50.03	14.40	240-241
[Co(dox-enPh)₂]I	5.18	46.31	13.50	5.12	46.06	13.30	264-265

- 112 -

[Co(dox-enR)₂] X (R=Me, Et, Ph)の電子スペクトルは 島津MPS-5000型自記分光光度計 と 日立323型自記分光光度計 を用い て測定した。

赤外スペクトルは Nujol mull法で 日立EPI型赤外スペクトル と 日立215型赤外分光度計 を用いて測定した。

磁気モーメントは標準物質とし CoHg (SCN) ・を用い、Gouy法により測定した。

核磁気共鳴スペクトルは、Varian EM-390分光器により測定した。 融点は三田村理研工業 MEL-TEMP-MRKで測定した。 得られたコバルト(III) 錯体の組成式は、元素分析結果から[Co(doxenR)₂] Xである。 これらのコバルト(III) 錯体は、すべて反磁性である。 したがって、これらのコバルト錯体は、八面体構造の低スピン型の 六配位コバルト (III) 錯体であると結論することができる。コバルト(III)(3d⁵)が低スピン 型錯体を形成しやすいことはよく知られている。 また元素分析結果から判断して、 配位子はプロトンを失った状態で、陰イオンの形でコバルト(III)イオンに配位し ていると推定される。

図2は 600~200 cm⁻⁺ 領域の赤外スペクトルである。一般に、この領域 で、金属とドナー原子の伸縮振動が観測できることが知られている²⁺。 600~ 200 cm⁻⁺の領域では、図2に示すように陰イオンXが異なってもスペクトルにほ とんど変化は見られない。つまり、これはコバルト(III)イオンのまわりの配位環 境が同じであり、陰イオンXがコバルト(III)イオンに配位していないことを示唆 している。言い換えると、このコバルト(III)錯体は低スピン型の六配位錯体であ るので、配位子(dox-enR)は、コバルト(III)イオンに対して三座配位子 として働いている と推定される。

図2



[Co (dox-enEt) 2] Cl. 2. [Co (dox-enEt) 2] Br
 [Co (dox-enEt) 2] I, 4. [Co (dox-enEt) 2] NO3
 [Co (dox-enEt) 2] ClO.

- 114 -

図2



[Co (dox-enPh) 2] Cl, 2. [Co (dox-enPh) 2] Br
 [Co (dox-enPh) 2] I, 4. [Co (dox-enPh) 2] NO.

図3



Electronic spectra of $[Co(dox-enEt)_2]X$ in dichloromethane 1. X= Cl⁻, 2. X= Br⁻, 3. X= l⁻

得られたコバルト (111) 錯体のジクロロメタン中の電子スペクトルを図3に示 す。可視部から紫外部にかけて、Nujol中の電子スペクトルは溶液中のスペクトルと 主な点で似ている。これらのコバルト (111) 錯体は、溶液中で Lambert-Beer則が近 似的に保持されている。例えば、ジクロロメタンのような非プロトン性溶媒中では ほとんど構造の変化は見られない。吸収スペクトルは、配位子の置換基Rが異なって も似ている。 可視部から紫外部にかけて強度の大きい電荷移動吸収帯が現れるため、 明確なd-d吸収極大は決定することはできないが、約18×10°cm⁻⁺の影ら みは、⁺T₊。←⁺A₊。遷移に基づくd-d吸収帯の存在を示唆している。その吸収極大 は吸収曲線の形から推測して 約20×10°cm⁻⁺よりも高い波数にあると推定さ れる。これらのコバルト (111) 錯体の最初のd-d吸収帯の吸収極大値は、Co⁺⁺⁺⁺ (N)。型の低スピン錯体に期待される振動数の領域にある。 例えば、最初のd-d 吸収帯の吸収極大値は、Co(N)₂(O)→型の[Co⁺⁺⁺⁺(Y-sal-CH₂CH₂ OH) (Y-sal-CH₂CH₂O]型のコバルト (111) 錯体の吸収極大値(14× 10[°] c m⁻⁺)^{*}、よりも ずっと高い振動数の領域に現れる。Y-s a l-Rの表示は、 N-置換サリチリデンイミネートを表わし、またYはベンゼン環の置換基を示して いる。

以上の議論から、本章で得られたコバルト(111) 錯体は、結晶では八面体構造を もつ、低スピン型の六配位錯体から成り立っている。また、陰イオン配位子 dox - en Rは、三座配位子として3個の窒素原子でコバルト(111) イオンに配位してい ると結論できる。これらのコバルト(111) 錯体に対して可能性ある構造を図4に示 す。

Ň	
N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-	<u></u> Ň
N	
1	V-V

(a)



Structure of [M(dox-enR)₂]X in solid





- 117 -

[Co(dox-enR)₂] Xに関連したコバルト(III) 錯体 [Co(dox-en NH₂)₂] C1O₄ が、Saarinen等によって報告されている⁵'。 このコバルト (III) 錯体は、対スピン型の六配位構造をとっており、X線研究から図4(a) 構造をとっている。 Hdox-enNH₂は、図1の配位子でR=Hを示している。 また、類似のシッフ塩基の六配位錯体の固体における構造は、これまでに確定された ものは mer型(図4-a) である。

したがって、本章で得られたコバルト(III) 錯体の固体における構造は、[Co (dox-enNH₂)₂] C10.と同じ構造をとる可能性が高いと考えられる。

溶液中においては構造変化あるいは解離が起こる可能性を否定することはできない。しかし、あまり稀薄でない溶液では、Lambert-Beerの法則が近似的に成立することから、このような変化はあまり起こらないと思われ、溶液の電子スペクトルの測定にはほとんど支障はなかった。しかし、濃度が非常に小さくなると Lambert-Beerの法則は成立せず、溶液中で変化が起こることを示している。 実際に、NMR 測定においては、その影響の現れるものもあり、この場合には溶液中で2種類の生成物が存在したり、また錯体の解離などが起こる可能性が考えられる。今回合成した錯体の中には適当な溶媒に対する溶解度が十分でないために、はっきりと結論することができない場合もあるが、比較的、明瞭なシグナルが測定することができた[Co(dox-enEt)]]Brの NMR を図5に示す。

- 118 -



- 119 -

[Co(dox-enEt)] X(X=Br, I)の場合、配位子Hdox-en Et と [Co(dox-enEt)] XのN-末端のエチル基のメチレンのプロ トンシグナル(<u>CH</u>2-CH2)を見ると、それぞれの プロトンシグナルが、いずれも multiplet になっている。 これは N-末端のエチル基のメチレンプロトン および 2個のメチル基のプロトンが非等価になっているためと考えられる。

第2章~第4章のオキシム錯体の赤外スペクトルの測定から、C=N伸縮振動 (ν (C=N))²'が約1600 cm⁻¹, N-O伸縮振動 (ν (N-O))²'が約1300 cm⁻¹に現れる。フリーの状態の配位子のC=N伸縮振動 (ν (C=N)) は約1610 cm⁻¹に現れるが、配位子がコバルト (III) イオンに配位した場合には、僅かなが らC=N伸縮振動 (ν (C=N)) に移動が見られる。3-(N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-プロパノンオキシムのコバルト (III) 錯体のC=N伸縮振動 (ν (C=N)) は1本の弱い吸収帯として約1610 cm⁻¹に現れている。またコバルト (III) 錯体のN-O伸縮振動 (ν (N-O)) は 1290~1280 cm⁻¹ に現れるが、これ はフリーの配位子 (約1250 cm⁻¹) に比べて40~30 cm⁻¹ だけ高振動 数側に移動している。 本章で得られたコバルト (III) 錯体ではNH伸縮振動 (ν (NH)) は、3200~3050 cm⁻¹ (フリーの状態の配位子では3300~ 3200 cm⁻¹) に現れるが⁵⁰、フリーの配位子で現れた OH伸縮振動 は、消失し ており、コバルト (III) 錯体は配位子 Hdox-enR のオキシム基のプロトンが 失われた状態で、コバルト (III) イオンに配位していることを示している。

dox-enMe, dox-enEt, dox-enPhの第2アミノ基(β窒素) は、いずれも窒素の置換基(Me,Et,Ph)に関係なくコバルト(III)イオン に配位している。また、配位子はコバルト(III)イオンに対して、三座配位子とし て働いていると考えられる。

5-4 要約

ニッケル(II) 錯体と比較するために、コバルト(III) 錯体について検討した。 3-(N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシム(R=Me, Et, Ph)を配位子とするコバルト(III) 錯体を合成した。Co(dox-enR) $_{2}X$ 型(X=C1, Br, I, C1O₄, NO₃)の赤褐色の針状結晶が得られた。コバル ト(III) 錯体は、低スピン型の六配位構造(O_n 対称)をとっており、配位子はプロトンを失った状態で 陰イオンとして、コバルト(III) イオンに配位している。

また、3種類の配位子(R=Me, Et, Ph)の第二アミノ基の窒素原子(β窒 素原子)は、コバルト(III)イオンに配位しており、三座配位子として働いている と考えられる。

5-5 参考文献

- 1) (a) S.Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
 - (b) S.Yamada, Coord. Chem. Rev., 2, 83 (1967).
- 2) (a) G. Socrates , "Infrared Characteristic Group Frequencies "John Wieley & Sons (1980).
 - (b) L. J. Bellamy , "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall (1975).
- See, for example, A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam (1984).
- 4) S.Yamada, Y.Kuge, and K.Yamanouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 406 (1970).
- 5) H. Saarinen , M. Nasakkala , J. Korvenranta , and E. Nasakkala , Finn. Chem. Lett., <u>1980</u>, 75 ; Chem. Abstrr. ,<u>93</u>, 159459y (1980).

第6章

3- (N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシムを 配位子とする鉄 (III) 錯体 6 - 1

序論

第4章および第5章では3-(N-アルキルアミノエチル)イミノー2-ブ タノンオキシム(Hdox-enR)を配位子とするニッケル(II) 錯体とコバルト (III) 錯体を合成した。その結果、ニッケル(II) 錯体は [Ni(Hdox-en R)₂] X₂型 と [Ni₂(dox-enR)₂] X₂型 の2種類の錯体が得られ、コ バルト(III) 錯体では [Co(dox-enR)₂] X 型の錯体が得られた。

[Ni (Hdox-enR) $_{2}$] X₂型は Hdox-enR 2分子がニッケル (II) イオンに配位した高スピン型の六配位錯体である。 また、配位子HdoxenRはオキシム基のプロトンを保った状態で、三座配位子としてニッケル (II) イ オンに配位していると結論された。 [Ni₂ (dox-enR) $_{2}$] X₂は配位子 Hdox-enRはオキシム基のプロトンを失った状態 (dox-enR) で、2つ のニッケル (II) イオンに配位した平面型複核錯体であった。 [Co (dox-en R) $_{2}$] Xは 低スピン型の八面体型六配位錯体で、2個のdox-enRがコバルト (III) イオンに配位していると結論された。すなわち、配位子Hdox-enRは オキシム基のプロトンを失った状態 (dox-enR) で、三座配位子としてコバル ト (III) イオンに配位している。

本章では、金属を鉄にかえて第4章、第5章と同じ配位子を使って、3-(N-ア ルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム(Hdox-enR)錯体を合 成した。金属を鉄にかえることによって錯体がどのような構造をとるのか、また配位 子がどのような配位様式をとるのか、enの末端窒素(β窒素)の置換基によって配 位子場がどのような影響を受けるのか を検討した。

この他に、鉄錯体の場合、スピン状態がどのようになるか、という点でも興味深 いと思われる。

第4章、第5章と同じように、本章で取り上げた配位子3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムをHdox-enRと略記する。

-124 -

錯体の合成

6 - 2

ジアセチルモノオキシム,Nーエチルエチレンジアミン,Nーフェニルエチレ ンジアミン,2,2-ジメトキシプロパン,無水Na₂SO₄,KIは、市販特級品を そのまま用いた。

3-(N-エチルアミノエチル)イミノー2-ブタノンオキシム,3-(N-フェニルアミノエチル)イミノー2-ブタノンオキシムは、第5章の配位子の合成法 に従った。

(1) ビス {3-(N-エチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシマト}
 鉄(111) 塩化物 [Fe(dox-enEt) 2] C1

以下の2つの方法で合成した。

<合成i>

FeCl₂・4H₂O (10mmol)をエタノール50mlに溶かし、 これに無水Na₂SO₄ 5gを加えた。これを室温で24時間放置した後、こ れをろ過した。次に、無水エタノール30mlにジアセチルモノオキシムノオ キシム (20mmol)とNーエチルエチレンアミン (20mmol)を加 え、60℃で3時間還流しながら反応させた。これを室温まで冷却し、前もっ て用意したFeCl₂溶液 に加えた。反応液は赤紫色から赤褐色に変化した。 室温で1時間反応後、析出した暗緑色 (一見、黒色に見える)の針状結晶をろ 過した。これをエタノールまたはnープロパノールで数回、洗浄し乾燥した。

収率 15~20 %

<合成ii>

無水エタノール(またはn ープチルアルコール)30mlにジアセチル モノオキシム (20mmol) と Nーエチルエチレンジアミン (20m mol)を加えた。これを60℃で3時間反応させた後、室温まで冷却し、こ れに無水エタノール(またはn – ブタノール)10ml~20mlに溶かした FeCl2(10mmol)溶液を少しずつ 加えた。室温で1時間反応させた 後、赤紫色の溶液から析出した暗緑色の針状結晶をろ過した。これをエタノー

- 125 -

ル(またはn-ブタノール)で数回洗浄し乾燥した。 収率 20%

(2) ビス {3-(N-エチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシマト}
 鉄(III) 臭化物 [Fe(dox-enEt)] Br

[Fe(dox-enEt)₂] Clの<合成i>および<合成ii>の方法で 合成した。黒色の針状結晶が得られた。 粉末では緑色である。収率 30~40%

この錯体は次のような方法でも合成できた。無水FeBr2(10mmol) に無水エタノール30mlとジアセチルモノオキシム(25mmol)を加え、室温 で1時間反応させた。赤紫色の溶液から析出した緑色の微細結晶をろ過し、n-ブタ ノールで数回洗浄し乾燥した。 収率 30%

(3) ビス {3-(N-エチルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシマト}
 鉄(III) ヨウ化物 [Fe(dox-enEt)₂] I

無水エタノール50m1にジアセチルモノオキシム(10mmo1)とN-エチ ルエチレンジアミン(10mmo1)を加え、90℃で3時間還流させた後、減圧濃 縮し、さらに無水エタノール30m1を加えた。これに無水エタノール 15m1に 溶かしたFeC12(2.5mmo1)溶液を少しずつ加えた。約40℃で30分間 反応させた後、メタノール20m1に溶かしたKI(10mmo1)を加えた。反応 液はKI溶液を加えると、赤紫色から茶褐色に変化した。これを40℃で1時間反応 させた後、析出したKC1をろ過した。このろ液を濃縮乾固させ、クロロホルム 5 0m1を加えた。析出したKC1をさらに口過した。ろ液を20m1まで減圧濃縮し 一夜冷蔵庫に放置した。析出した暗緑色の針状結晶を(一見、黒色。粉末では緑色) ろ過し、クロロホルムから再結晶した。 収率 20%

(4) ビス {3-(N-フェニルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシマ
 <u>ト}鉄(III)塩化物</u> [Fe(dox-enPh)₂]C1

無水エタノール(またはn-ブタノール)30m1にFeC1。(5mmo1)を 溶かし、これに、2,2-ジメトキシプロパン 1m1を加えた。この溶液を室温で 溶かし、これに、2,2-ジメトキシブロパン 1mlを加えた。この溶液を室温で 2時間攪拌した。 次に、これとは別に、無水エタノール(またはn-ブタノール) 30mlに ジアセチルモノオキシム(20mmol)とN-フェニルエチレンジア ミン(20mmol)を加え、70℃で5時間還流しながら反応させた。これを室温 まで冷却し、これにさらに無水エタノール(またはn-ブタノール)30mlを加え た。この配位子の溶液にFeCl₃溶液を少しずつ滴下した。この際、溶液は茶褐色 から赤紫色に変化し、褐緑色の沈殿を生じた。これを乾燥管つきのグラスフィルター でろ過し、アセトンまたはベンゼンから再結晶した。褐緑色の微細結晶が得られた。 収率 10%

(5) ビス {3- (N-フェニルアミノエチル) イミノー2-ブタノンオキシマ
 <u>ト} 鉄 (III) 臭化物 [Fe (dox-enPh)]</u> Br

[Co(dox-enPh)₂] Clと同じ方法で合成した。褐緑色の微 細結晶が得られた。 収率 20%

得られた鉄(111)錯体の元素分析結果を表1に示す。

表 1

complex	Calcd			Found			•	μ
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	mp.(°C)	(BM)
[Fe(dox-enEt)₂]CI	7.47	44.51	19.46	7.47	44.41	19.41	177-178	2.1
[Fe(dox-enEt)₂]Br	6.77	40.35	17.65	6.81	40.36	17.46	173-174	2.0
[Fe(dox-enEt)₂]	6.16	36.73	16.06	6.03	36.48	15.81	168-171	2.0
[Fe(dox-enPh)₂]CI	6.11	54.61	15.92	6.13	54.47	15.71	159-160	2.0
[Fe(dox-enPh)₂]Br	5.64	50.37	14.68	5.58	50.10	14.46	169-171	2.0

Analytical data of [Fe(dox-enR)₂]X

* at room temperature .

[Fe(dox-enEt)₂] Xと[Fe(dox-enPh)₂] X(X= C1, Br, I)の電子スペクトルは、島津MPS-5,000型自記分光光度計と 日立-323型自記分光光度計で測定した。

赤外スペクトルは Nujol mull法で日立EPI-S2型分光光度計と日立215 型赤外分光光度計で測定した。

室温の磁化率は、標準物質としてCoHg(SCN)→を用い、Gouy 法によ測定 した。磁化率の温度変化は、77~300 Kの範囲で、Faraday法によりした。室温 の磁化率は、メトラーセミマイクロ天秤を使用し、磁化率の温度変化は、Cahn RH型電子天秤を使用した。

X線粉末回折図は、CoKα(Feフィルター使用)を線源に用い、東芝DX-103型X線回折計を用いた。

融点は三田村理研工業 MEL-TEMP-MRKを用いて測定した。

- 128 -

表1に示したように、本章で得られた鉄(III) 錯体は、Fe(dox-en Me)₂X , Fe(dox-enEt)₂X および Fe(dox-enPh)₂X (X=C1, Br, I) 組成をもっており、これは第5章で得られたコバルト(III) 錯体と同じ組成である。 元素分析から決定された組成から、オキシムはプロトン を失った陰イオンの形で鉄(III) イオンに配位していると推定される。

4000~700 cm⁻¹の領域の鉄(III) 錯体の赤外スペクトルはそれぞれ [Co(dox-enEt)₂] Xおよび [Co(dox-enPh)₂] Xの赤外スペ クトルと非常によく似ており、鉄(III) 錯体はコバルト(III) 錯体と同じ構造をと る可能性が高いと考えられる。 鉄(III) 錯体では、3600~3000 cm⁻¹の 領域で配位子のフリーの状態で現れた0H基の伸縮振動(v(0H))² は消失している。 したがって、 鉄(III) 錯体ではオキシム基のプロトンは失われていると推定され る。

図1は得られた 鉄 (III) 錯体 と $[Co(dox-enR)_2] X (R=Et, X=Br, I) のX線粉末回折図である。 図1に示すように 鉄 (III) 錯体 の$ $プロム錯体とヨード錯体の X線粉末回折図は、 <math>[Co(dox-enR)_2] X$ の 回折図のピークとよく対 応しており、合成された 鉄 (III) 錯体 は $[Co(dox - enR)_2] X$ と同様の六配位八面体型構造 (第5章 図4) をとっていると推 定される。 したがって、dox-enRはコバルト (III) 錯体中と同じように、 3個の窒素原子で鉄 (III) イオンに配位している。

得られた鉄(III) 錯体 の室温における磁気モーメント(表1)は、2.0~ 2.1 BM で、低スピン型 鉄(III) 錯体に妥当な値である。

600~200 cm⁻¹ 領域の赤外スペクトルを図2に示す。図2からわかる ように 鉄(III) 錯体は、陰イオンXが異なっても主要な点でスペクトルに変化は 見られない。これは陰イオンXが鉄(III) イオンの周りの配位環境が同じであるこ とを示している。言い換えると、陰イオンXが鉄(III) イオンに配位していないと 推定される。

以上の議論から、Fe(dox-enR)₂X 型錯体では、ハロゲン化物イ オンXは鉄(III)イオンに配位しておらず、配位子は鉄(III)イオンに三座配位 子として働いている。 しかも配位子は-1価の陰イオンとなっていることから、 鉄(III)錯体は [Fe(dox-enR)₂]X と書き表わすことができる。

- 129 -

Powder X-ray diffraction diagrams





図 1

Far-infrared spectra of [Fe(dox-enR)2]X



1: [Fe (dox-eEtn) 1] Cl, 2: [Fe (dox-enEt) 1] Br 3: [Fe (dox-en) 1] I



1: [Fe (dor-enPh)] Cl, 2: [Fe (dor-enPh)] Br

- 131 -

図3



Electronic spectra of [Fe(dox-enEt)2]X in dichloromethane

1. X= Cl , 2. X= Br , 3. X= I

可視領域から近紫外領域かけての [Fe (dox-enEt)₂] X (X=C1, Br, I) の電子スペクトルを図3に示す。この領域における Nujol中の電子ス ペクトルは、溶液のスペクトルと主な点で一致している。 これらの鉄 (III) 錯体 の非プロトン性溶媒中では、Lambert-Beer則が近似的に成立している。 最初の d-d吸収帯は約11×10³ cm⁻⁺ に観測され、吸収強度もlogε=2.7で、 通常この領域で現れる高スピン型の八面体型鉄 (III) 錯体のd-d吸収帯に比べて 吸収強度が高くなっている。これは明らかに高スピン型八面体型鉄 (III) 錯体とは 異なっている³⁺。 約20×10³ cm⁻⁺ より高い振動数領域では、金属一配位子 間の電荷移動吸収帯と配位子分子内の $\pi - \pi^{-}$ 遷移に基づく吸収帯が現れるため明確 なd-d吸収帯はわからない。 得られた鉄 (III) 錯体の電子スペクトルの主な吸収 帯を表2に示す。図3 および 表2 からわかるように、これらの鉄 (III) 錯体の吸 収帯は陰イオンX に関係なくほぼ同じ位置に観測される。また、最初のd-d吸収 帯の極大位置を比較すると、分光化学系列中では dox-enEtはdox-en Phよりも上位にあることがわかる。

- 132 -

complex	Cl ν (logε)	Br ν (logε)	Ι ν (logε)
[Fe(dox-enEt)₂]X	11.76 (2.74)	11.79 (2.71)	11.36 (2.74)
	12.65 (2.64)	12.50 (2.66)	12.50 (2.62)
	16.00 (2.26)	16.13 (2.20)	15.63 (2.04)
	21.74 (3.18)	21.24 (3.10)	21.74 (3.22)
[Fe(dox-enPh)₂]X	11.43 (2.76)	11.36 (2.68)	······································
	12.50 (2.55)	12.50 (2.68)	
		14.92 (2.54)	
	16.13 (2.62)	16.10 (2.60)	
	21.74 (3.38)	21.74 (3.30)	

表 2 Electronic absorption spectra of [Fe(dox-enR)₂]X in dichloromethane

単位は 10³ cm⁻¹ である。

低スピン型鉄(III) 錯体の明確な電子スペクトルについて報告された例は少な く、この意味からも、今回の電子スペクトルの測定結果は大きい意義をもつと思われ る。

前述したように、室温における [Fe (dox-enR)₂] X の磁性(表1) が2.0~2.1BM であることから、単離された [Fe (dox-enR)₂] X は低スピン型の六配位鉄 (III) 錯体と予想される。 ビン型六配位錯体 を作りやすく、低スピン型の六配位鉄 (III) 錯体 の例は少ない が、 [Fe (en)₃] Cl₃⁴, K₃ [Fe (CN)₆]⁵, [Fe (das)₃] (C10₄)₃⁶, [Fe (bpy)₃] (C10)₃⁶, 等が報告されている。

最近では、配位子場強度がスピン交叉付近にあるときの鉄(III) 錯体が注 目されている。 例えば、 [Fe(3-0CH₃Salmeen)₂] PF。および [Fe(5-0CH₃Salmeen)₂] PF。 は、それぞれ 低スピン型六配位鉄 (III) 錯体と高スピン型六配位鉄(III) 錯体である⁷)。 また、Fe(Saen)₂ Cl·H₂Oは低スピン型六配位鉄(III) 錯体であるが、この錯体は溶液の状態や錯 体中の結晶水を失った状態では高スピン型の六配位八面体型構造をとっている⁶)。 したがって、3-0CH₃SalmeenとSaenの配位子は、基底項が交叉(クロ スオーバー) するあたりの配位子場強度を有していると考えられる 。

- 133 -

3-OCH₃Salmeen と Saen は、サリチルアルデヒド誘導体 [H(Xsalal)] と それぞれ N-メチルエチレンジアミン および エチレンジアミン の縮合によって得られる三座配位子である。3-(N-アルキルアミノエチル) イミ ノ-2-ブタノンオキシムを配位子とする 鉄(III) 錯体と上述のサリチリデンイミン 鉄(III) 錯体は、ともにエチレンジアミン誘導体のシッフ塩基ということで共通点 があり、3-(N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシムを配位子とす る鉄(III) 錯体 と サリチリデンイミン 鉄(III) 錯体を比較することは興味深い と思われる。配位子 3-(N-アルキルアミノエチル) イミノ-2-ブタノンオキシム (Hdox-enR) の鉄(III) 錯体において、スピン交叉が起こるかどうかを検討 するために、これを配位子とする 鉄(III) 錯体の 300~77K における磁化率 の温度変化(図4,図5)を測定した。図4と図5において、縦軸に磁化率 の逆数 $(1/\chi_{*})$ 、横軸に絶対温度(T K)をとっている。

図4

Temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of [Fe(dox-enEt)₂]Cl



-134 -

≥ 5 Temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of [Fe(dox-enEt)₂]Br



図 4,5 に示すように [Fe (dox-enEt)₂] Clおよび [Fe (dox -enEt)₂] Br はいずれもグラフは直線にのり、Curie-Weiss 則に従っている。

ただし、Curie-Weiss 定数 θ は、 [Fe (dox-enEt)] Cl で-21 Kで、 [Fe (dox-enEt)] Brで -12K である。磁化率の温度変化か ら判断すると、300~77Kの温度範囲では、この錯体に関してスピン交叉は起こっ ていないと結論される。

上記の結果から dox-enEt は 3-OCH₃Salmeen や Saen よりも配位子場が強いことがわかる。 このことは、第4章 (ニッケル錯体) におい て結論した分光化学系列

NH₃<en<Hdox-enPh<Hdox-enEt<bpy の結果と一致している。

- 135 -

以上の議論から次のように結論することができる。 [Fe (dox-enR)₂] X は 第5章の [Co (dox-enR)₂] X と同じ mer型 六配位構造 (第5章 図 4-a)の低スピン型の八面体型鉄 (III) 錯体である。3- (N-アルキルアミノ エチル) イミノー2-ブタノンオキシム (Hdox-enR) はオキシム基のプロト ンは失った状態で、陰イオンとして鉄 (III) イオンに配位している。また、3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムの第二アミノ基の窒素原 子 (β窒素原子) は鉄 (III) イオンに配位しており、三座配位子として働いている。

6-4 要約

3-(N-アルキルアミノエチル)イミノー2-ブタノンオキシム(HdoxenR,R=Et,Ph)を配位子とする鉄(III)錯体を合成した。 鉄(III)錯体は第5章で得られた [Co(dox-enR)₂] Xと同じ組成をもっており、鉄

(111) 錯体は [Fe (dox-enR)₂] X として表わすことができる。 その構造は [Co (dox-enR)₂] X と 同様の低スピン型の mer型六配位構 造 (図4-a) をとっている。Hdox-enRはオキシム基のプロトンは失った状 態で陰イオンとして、鉄 (111) イオンに配位している。 第二アミノ基の窒素原子 (β窒素原子) は鉄 (111) イオンに配位しており、三座配位子として働いていると

結論される。

今回合成した鉄(111) 錯体が低スビン型であることは、三座配位子 dox-enR の作る配位子場が比較的大きいことを示しており、ニッケル(11) 錯体の議論から得 られた順序は

NH₃<en<Hdox−enR<dox−enR<bpy を支持している。 参考文献

- 1) H.Tanaka, H.Kuma, and S.Yamada, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., <u>15</u>, 699 (1985).
- 2)(a)G.Socrates,"Infrared Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Sons (1980).
 - (b)L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" Chapman and Hall ,London (1975).
- A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968).
- 4) A.Renovitch and W.A.Baker Jr., J. Amer. Chem. Soc., <u>90</u>, 3585 (1968).
- 5) C.S.Naiman, J. Chem. Phys., <u>35</u>, 323 (1961).
- 6) R.D.Feltham and W. Silverthon, Inorg. Chem., 9,1207 (1970).
- 7)(a) P.Greig, E.Sinn, R. H.Petty, C.L.Merril, and L.J. Wilson, Inorg. Chem., <u>20</u>, 1213 (1981).
 - (b) R.H.Petty, E.V.Dose, M.F.Tweedle, and L.J. Wilson, Inorg. Chem., <u>17</u>, 1064 (1978).
- 8) A.P.Summerton, Inorg. Chim. Acta ,27, 123 (1978).

総 括

オキシムを配位子とする遷移金属錯体について、これまで多くの研究が報告され ているが、その基礎となる錯体の構造と結合に関する研究は十分とはいえない。この 観点から、本論文では先ず単座のアルデヒドオキシム と ケトンオキシムの3d金属 錯体を合成し、その構造と結合について検討した。次いで、基本的なイミンオキシム を配位子として取上げ、その錯体について研究を行った。この研究で得られた主要な 結果を以下に要約する。

(1) アセトアルデヒドオキシム (acox)と ベンズアルデヒドオキシム (bzox)を配位子とするニッケル(II),コバルト(II)および 銅(II) 錯体 を多数合成し、その構造と結合について検討した。 数種の型の錯体が単離されたが、 すべての錯体中で acox と bzox は、単座配位子として窒素原子で配位し ている。 ニッケル(II) 錯体の d-d吸収帯の解析によって、分光化学系列中に おける acox と bzox の位置を決定することができた。

 $NH_3 > py > a c o x > b z o x > H_2O$

(2) 単座の アルデヒドオキシム と ケトンオキシムを配位子とする鉄錯体を 合成した。 [Fe''X2(oxime).](X=C1, Br)および [Fe''' X2(oxime)2] X(X=C1, Br)型錯体が単離された。 前者は trans -ジハロゲノ鉄(11) 錯体で、アルデヒドオキシムは単座配位子として窒素原子で鉄 (11) イオンに配位している。後者は四面体型錯体で、ケトンオキシムは単座配位子 として鉄(111) イオンに酸素原子で配位している。 この結果は金属イオンによっ て、得られる錯体の型や構造が異なる例である。

(3) 基本的なケトイミンの一つとして $3 - (N - 7\mu + \mu 7 \le J \pm 7\mu)$ イ ミノー2-ブタノンオキシム (Hdox-enR) を取上げ、そのニッケル (II) 錯 体を多数合成し、その構造と結合について検討した。2種の型の錯体が単離された。 [Ni (Hdox-enR) 2] X2 (X=C1⁻, Br⁻, I⁻, C10⁻, N0⁻)) は常磁性、高スピン型八面体錯体で、オキシム分子 (dox-enR) は三座配位 子として3個の窒素原子でニッケル (II) イオンに配位している。 この他に、組成 Ni (dox-EnR) X (X=I⁻, C10⁻) の反磁性錯体が単離された。 この型の錯体は、類似の Ni (dox-enEt2) C10⁻ と同様の複核錯体と

- 139 -
$[Ni_2(dox-enEt)_2]^{2*}$ から成ると推定された。 この複核錯体中では ニッケル(II)は四配位平面構造をもち、また dox-enEtdN-Oによって2個の ニッケル(II)イオンを架橋している。 $[Ni_2(dox-enEt_2)]$ (C10,)₂についてはX線解析を行い、構造を確定した。

(4) イミンオキシムのコバルト(111) 錯体を多数合成し、その構造と結合に ついて検討した。反磁性の[Co¹¹¹(dox-enR)] X型錯体が単離された。 これらは低スピン型六配位錯体である。 オキシムはプロトンを失った陰イオン (dox-enR)の形で 三座配位 として3個の窒素原子でコバルト(111)イオ ンに配位している。

(5) コバルト(III) イオン(3 d^{*}) は低スピン型六配位錯体を作りやすいが、 これに反して、鉄(III) 錯体(3 d^{*}) は高スピン型六配位錯体を作りやすいこと で知られている。 イミンオキシムの鉄(III) 錯体を合成し、その構造と結合につ いて検討した。 [Fe¹¹¹(dox-enR)] X] 型錯体が多数単離された。 鉄(III) 錯体はコバルト(III) 錯体と同じ構造をもっている。また、オキシムは プロトンを失った陰イオン(dox-enR)の形で、三座配位子として鉄(III) イオンに配位している。これらは数少ない低スピン型錯体である。

この研究で得られた結果は、オキシム錯体の構造と結合に関する基本的な知見を 与えるものであり、その意味でも貴重と考えられる。また、もっと複雑なオキシムの 金属錯体について考察する場合は、もちろん、オキシムの錯体が関与する諸問題を取 り扱う場合にも、これらの結果は有用であろうと考えられる。

- 140 -

本研究をまとめるにあたり終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学 教養部、山田祥一郎教授に衷心より感謝の意を表します。

また、終始御教示と御援助を賜りました大阪大学教養部 隈弘夫助手、井畑敏一助 教授、新垣忠男講師、 X線粉末回折装置 を心良く御貸し頂いた 大阪大学教養部 小橋正喜助教授、磁化率の測定にあたり御指導賜りました大阪大学教養部 木下達彦 教授、森和亮博士にそれぞれ厚く御礼申し上げます。 いろいろな面で御援助を惜し まれなかった山田研究室の小森田精子講師、武内章助手に深く感謝申し上げます。

最後に、終始温かく励まし、御世話になりました大阪大学教養部各研究室の皆様に 厚く御礼申し上げます。

