

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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

	ページ
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 (II), コバルト (II) および銅 (II) 錯体	7
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 (II) 錯体 と単座のケトンオキシムを配位子とする鉄 (III) 錯体	52
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-2-ブタノン オキシムを配位子とするニッケル (II) 錯体	81
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-2-ブタノン オキシムを配位子とするコバルト (III) 錯体	106
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

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	123
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
	謝辞	141

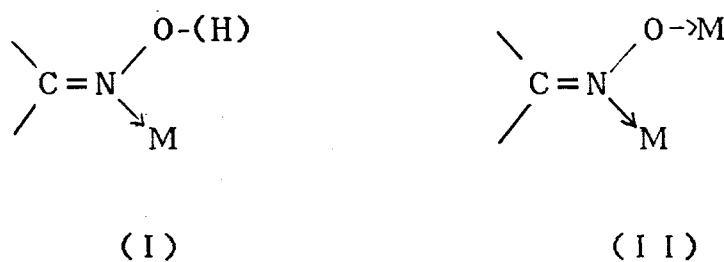
第 1 章

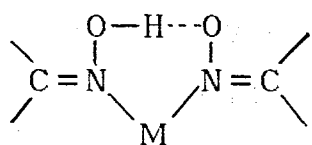
序文

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¹⁾。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²⁾³⁾。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 $Fe(dmg)_2B_2$ や $Co(dmg)_2B_2$ 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⁴⁾。

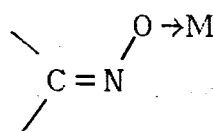
オキシム基($C=N-OH$)は、わずかに塩基性を示す窒素原子と酸性を示す水酸基からなる両性分子である。錯体における配位子としてのオキシムは、窒素原子と酸素原子を有しており、金属イオンに両原子の配位が可能である。オキシムの配位様式としては、図1(I)～(VI)に示すような配位様式が可能である⁵⁾。

図 1

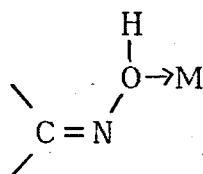




(III)



(IV)



(VI)

(ただし、金属の電荷は示していない。)

以上のような (I) ~ (IV) の配位様式が一般に知られている。この中の (I) と (III) は最も普通の配位様式である。(I) 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 (I) 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⁷⁾。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な不可欠であり、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(II)、鉄(III)、コバルト(II)、コバルト(III)、ニッケル(II)および銅(II)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ンニッケル(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、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-ペ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-ブ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(3d⁶)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(3d⁵)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

では知られている低スピン型鉄(III)錯体、 CN^- 、ピピリジンなど 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(III)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(III)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., 38 , 2520 (1905) .
- 2)(a) L.E.Godycki and R.E.Rundle , Acta Crystallogr.,6 ,487 (1953).
(b) D.E.Williams ,G.Wohlauer and R.E.Rundle ,J. Am. Chem. Soc.,81,755(1959)
(c)L.E.Edelman , J. Am. Chem. Soc.,72 ,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., 93 ,1309 (1971).
(g)G.N.Schrauzer ,Chem. Ber., 95 , 1438 (1962).
(h)D.R.Boston and N.J.Rose , J. Am. Chem. Soc.,90 ,6859 (1968).
(i)G.N.Schrauzer , Chem. Ber., 95 ,1438 (1962).
- 3)W.C.Hamilton ,Acta Crystallogr., 14 ,95 (1971).
- 4)(a)D.Hall , Acta Crystallogr.,18 ,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.Meritt and E. Lanterman , Acta Crystallogr.,5 ,811 (1952).
(e)K.Folting ,W.N.Lipscomb and B.Jerslev, Acta Crystallogr.,17,1263 (1964)
(f)B.Jerslev ,Nature (London) ,180 , 1410 (1957).
(g)I.N.Levine , J. Chem. Phys. , 38 ,2326 (1963).
(h)F.Bachachi and L.Zambonelli ,Acta Crystallogr.,Sect.B ,28 ,2489 (1972).
- 5)(a)K.Bouman ,A.P.Gaughan and Z.Dori , J. Am. Chem. Soc.,94 ,727 (1972).
(b)G.N.Schrauzer ,Acc. Chem. Res., 1 ,97 (1968).
- 6) A.Chakravorty , Coord. Chem. Rev.,13 , 1 (1974).
- 7)(a)J.A.Bertrand ,J.H.Smith and P.G.Eller , Inorg. Chem., 13 ,7 (1974).
(b)G.A.Nicholson , C.R.Lazaus , and B.J.McCormick , Inorg. Chem.,19 ,192 (1980).
(c)G.A.Nicholson ,J.L.Petersen , and B.J.McCormick , Inorg. Chem.,19 ,195 (1980).

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(II)，コバルト
(II) および銅(II) 錯体

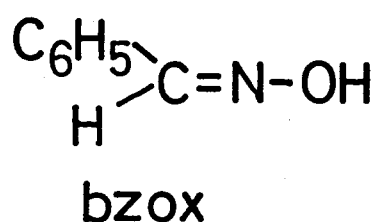
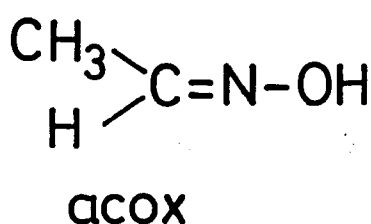
これまでにオキシムを配位子とする金属錯体について多くの研究が報告され、中でもジメチルグリオキシムを代表とするジオキシム金属錯体の研究が系統的に行われてきた¹⁾。これらの金属錯体の中には、ジオキシムの安定なキレート効果を利用して分析試薬に用いられるものもある¹⁾。これらのジオキシム金属錯体の多くは、オキシム基のプロトンが離れた状態で、しかもオキシムの窒素で金属イオンに配位しているものが多い²⁾。

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³⁾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³⁾。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(II)、ニッケル(II)および銅(II)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-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。

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



<A> ニッケル(II) 錯体

(1) 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)
[NiCl₂(acox)₄]

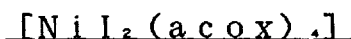
エタノール 20~50ml 中に溶かしたNiCl₂・6H₂O (10mmol) にアセトアルデヒドオキシム (40mmol) を加え、60℃の湯浴中で4時間反応させた。反応液は緑色から青色に変化した。これを約10mlまで濃縮し、空气中で冷却した。生成した青色の針状結晶を吸引ろ過した後、クロロホルムから再結晶した。この錯体はエタノール、メタノール、クロロホルム、アセトン、ニトロベンゼン等の有機溶媒に溶ける。 収率 60%

(2) ジブロモ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)ニッケル(II)
[NiBr₂(acox)₄]

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

で合成した。 収率 60%

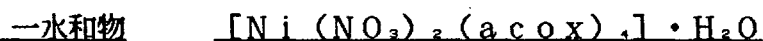
(3) ジヨード・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (II)



クロロホルム50mlにNiI₂・6H₂O (10mmol)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(40mmol)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10mlまで濃縮し、空气中で冷却した。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パ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) ジニトрат・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (II)



クロロホルム50mlにNi(NO₃)₂・6H₂O (10mmol)を加え、これにアセトアルデヒドオキシム(40mmol)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%

(5) ジアセタト・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (II)



クロロホルム50mlにNi(CH₃COO)₂・4H₂O (10mmol)とアセトアルデヒドオキシム(40mmol)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10mlまで濃縮し、空气中で放冷した。析

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) 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)
・二水和物 $[NiSO_4 \cdot (H_2O)_3 (acox)_3] \cdot 2H_2O$

クロロホルム50mlにNiSO₄・6H₂O (10mmol)とアセトアルデヒドオキシム (40mmol)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%

(7) ジイソシアナト・ビス (アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (II)
 $Ni(NCS)_2(acox)_2$

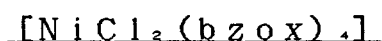
無水Ni(NCS)₂ (10mmol)をエタノール50mlに溶かし、一部不溶解分をろ過した。ろ液にアセトアルデヒドオキシム (10mmol)を加え、60℃で4時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ過し、エタノールから再結晶した。水色の微細結晶が得られた。この錯体はエタノール、メタノールには溶けるが、他の有機溶媒には溶けない。 収率 60%

(8) ジイソチオシアナト・テトラキス (アセトアルデヒドオキシム) ニッケル (II)
 $[Ni(NCS)_4(acox)_4]$

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、空气中で放冷した。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)

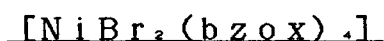
ニッケル(II)に変化した。 収率 40%

(9) 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)



エタノール50ml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、空气中で放冷した。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%

(10) ジブロモ・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)ニッケル(II)



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) ジヨード・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)ニッケル(II)・



クロロホルム50mlにNiI₂・6H₂O(10mmol)とベンズアルデヒドオキシム(40mmol)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10mlまで濃縮し、空气中で放冷した。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) ジイソチオシアナト・ビス(ベンズアルデヒドオキシム)ニッケル(II)



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 (40 mmol) 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(II)錯体の元素分析結果を表1に示す。

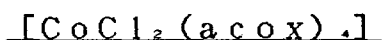
表 1

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

complex	Calcd.			Found			mp (°C)
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	
[NiCl ₂ (acox) ₄]	5.51	26.26	15.31	5.60	26.09	15.33	184
[NiBr ₂ (acox) ₄]	4.43	21.13	12.32	4.65	20.72	12.37	170-180
[NiI ₂ (acox) ₄]·H ₂ O	3.91	16.95	9.89	3.82	16.95	9.94	153-154
[Ni(NO ₃) ₂ (acox) ₄]·H ₂ O	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 O)(acox) ₃]·2H ₂ O	5.48	18.67	10.89	5.16	18.43	10.74	—
[Ni(NCS) ₂ (acox) ₄]	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
[NiCl ₂ (bzox) ₄]	4.60	54.30	9.43	4.68	54.76	9.13	175-178
[NiBr ₂ (bzox) ₄]	4.01	47.83	7.97	4.16	47.83	7.95	194-195
[NiI ₂ (bzox) ₄]·H ₂ O	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

 コバルト(II) 錯体

(1) 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)



エタノール50mlに $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (10mmol)とアセトアルデヒドオキシム(40mmol)を加え、60℃で約3時間反応させた。反応液を5~10ml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。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%

(2) ジブロモ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)コバルト(II)



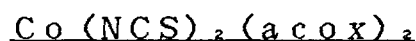
この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)コバルト(II)と同じである。 収率 60%

(3) 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(II)



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%

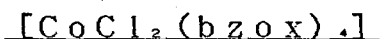
(4) ジイソチオシアナト・ビス(アセトアルデヒドオキシム)コバルト(II)



メタノール50mlに $Co(NCS)_2 \cdot 4H_2O$ (10mmol)を溶かし、これを約10mlまで濃縮した。これにクロロホルム 50mlとアセトアルデヒドオキシム(40mmol)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。

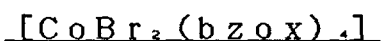
収率 50%

(5) ジクロロ・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)コバルト(II)



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%

(6) ジブロモ・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)コバルト(II)



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) ジイソチオシアナト・ビス(ベンズアルデヒドオキシム)コバルト(II)



メタノール 50ml に溶かした $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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 30ml 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(II)錯体の元素分析結果を 表2 に示す。

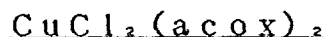
表 2

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

complex	Calcd.			Found			mp (°C)
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	
[CoCl ₂ (acox) ₄]	5.51	26.24	15.30	5.72	25.87	15.23	134-135
[CoBr ₂ (acox) ₄]	4.43	21.12	12.31	4.59	21.04	12.40	129-130
[CoSO ₄ (H ₂ O)(acox) ₃]·2H ₂ O	5.48	18.66	10.88	5.13	19.01	11.06	—
Co(NCS) ₂ (acox) ₂	3.44	24.57	19.11	3.63	24.30	19.19	150-151
[CoCl ₂ (bzoX) ₄]	4.59	54.73	9.12	4.66	54.62	9.22	155-156
[CoBr ₂ (bzoX) ₄]	4.01	47.81	7.97	4.01	47.81	8.02	103-105
Co(NCS) ₂ (bzoX) ₂	3.38	46.04	13.42	3.54	45.62	13.24	148-149

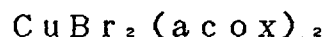
<C> 銅(II)錯体

(1) ジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)



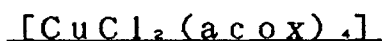
エタノール 50ml に $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10mmol) とアセトアルデヒドオキシム (40mmol) を加え、室温で3時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ過し、エーテルで数回洗浄した後、乾燥した。吸湿性の青色の針状結晶が得られた。この錯体は、エタノール、メタノールには溶けるが、クロロホルム、アセトン、エーテル、ニトロベンゼン等の有機溶媒には溶けにくい。また、この錯体は、乾燥デシケータ内で2~3か月放置すると緑色の錯体に変化した。 収率 60%

(2) ジブロモ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)



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。吸湿性の黄緑色の針状結晶が得られた。 収率 66%

(3) ジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)



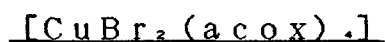
エタノール 50ml に $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10mmol) とアセトアルデヒドオキシム (80mmol) を加え、室温で1時間反応させた。析出した結晶を吸引ろ過し、エーテルで数回洗浄した後、乾燥した。吸湿性のローヤルブルーの微細結晶が得られた。この錯体は非常に不安定で、空気中に放置すると徐々に変色する。また、この錯体は再結晶するとジクロロ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)に変化する。この錯体は単離後、すぐに粗結晶のまま測定した。この錯体は乾燥デシケータ内でも徐々に変化を受けてジブロモ・ビス(アセトアルデヒドオキシム)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(II)の合成の際、析出した結

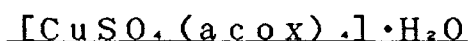
晶をろ過したろ液にアセトアルデヒドオキシム 50mmol を加え、室温で15分間攪拌した。析出した結晶を吸引ろ過し、エーテルで数回洗浄した後、乾燥した。この方法では、結晶性のよいローヤルブルーのプリズム状結晶が得られた。収率不明

(4) ジブロモ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)



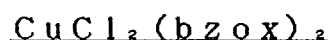
この錯体の合成法はジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)と同じである。 収率 60%

(5) 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



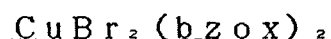
クロロホルム 50ml に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10mmol) とアセトアルデヒドオキシム (60mmol) を加え、室温で6時間反応させた。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は、配位子アセトアルデヒドオキシムと反応するにしたがってクロロホルムに溶解し、ローヤルブルーを呈した。析出した結晶を吸引ろ過し、クロロホルムから再結晶した。錯体はローヤルブルーの微細結晶で、エタノール、メタノール、クロロホルム、アセトン等の有機溶媒に溶ける。 収率 50%

(6) ジクロロ・ビス(ベンズアルデヒドオキシム)銅(II)



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) ジブロモ・ビス(ベンズアルデヒドオキシム)銅(II)



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

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(II)錯体の元素分析結果を表3に示す。

表3

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

complex	Calcd.			Found			mp (°C)
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	
[CuCl ₂ (acox).]	5.44	25.92	15.11	5.48	25.71	15.04	114-115
[CuBr ₂ (acox).]	4.39	21.03	12.19	4.44	20.62	12.18	80 dec.
CuCl ₂ (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	—
CuBr ₂ (acox) ₂	2.95	14.07	8.20	3.06	13.69	8.03	98-99
[CuSO ₄ (acox).]·H ₂ O	5.36	23.21	13.54	5.13	23.62	13.82	95-96
CuCl ₂ (bzoX) ₂	3.75	44.63	7.44	3.88	44.32	7.43	104-105
CuBr ₂ (bzoX) ₂	3.03	36.11	6.02	3.03	36.11	6.06	109-110

測 定

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)₂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、CoK α 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> ニッケル(II)(1) ジハロゲノ・テトラキス(アルデヒドオキシム)ニッケル(II)
 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_4]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{oxime}=\text{acox}, \text{bzox}$)

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 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_4]$ 型の組成式をもっている。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。 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_4]$ の磁気モーメントは3.0~3.2 BMである。したがって、 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_4]$ は高スピン型六配位ニッケル(II)錯体であると推定される。

表4

Magnetic moments of nickel(II) complexes

ligand	complex	μ_{eff} (BM)*
acox	$[\text{NiCl}_2(\text{acox})_4]$	3.2
	$[\text{NiBr}_2(\text{acox})_4]$	3.2
	$[\text{NiI}_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.1
	$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.1
	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{acox})_4]$	3.1
	$[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{acox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.2
	$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$	3.0
	$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$	3.2
bzox	$[\text{NiCl}_2(\text{bzox})_4]$	3.2
	$[\text{NiBr}_2(\text{bzox})_4]$	3.1
	$[\text{NiI}_2(\text{bzox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.1
	$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$	3.2

* 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(II)イオンに対して結合していると推定される。

表5

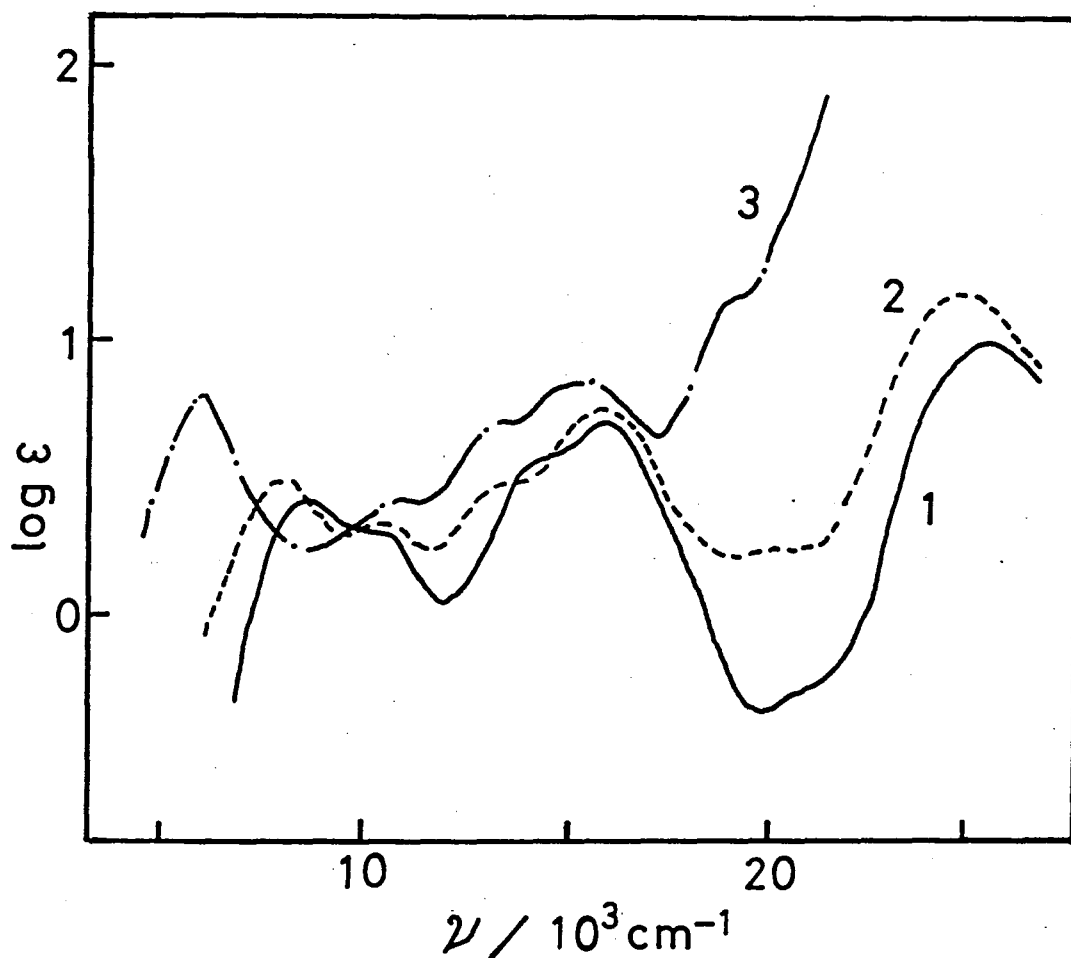
Molar conductivity of [MX₂(aldehyde oxime)₄] in nitrobenzene at room temperature (X=Cl, Br, I; aldehyde oxime = acox, bzox)

complex	$\Lambda_m (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
[NiCl ₂ (acox) ₄]	0.31
[NiBr ₂ (acox) ₄]	0.33
[NiI ₂ (acox) ₄]·H ₂ O	3.55
[NiCl ₂ (bzox) ₄]	0.29
[NiBr ₂ (bzox) ₄]	0.47
[NiI ₂ (bzox) ₄]·H ₂ O	6.14
[CoCl ₂ (acox) ₄]	0.83
[CoBr ₂ (acox) ₄]	1.39
[CoCl ₂ (bzox) ₄]	0.74
[CoBr ₂ (bzox) ₄]	7.53
[CuCl ₂ (acox) ₂] (blue)	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、 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_4]$ 錯体の電子スペクトルと主要なデータを示してある。図2は $[\text{NiX}_2(\text{acox})_4]$ 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、 $[\text{NiX}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{NiX}_2(\text{bzoX})_4]$ 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), $[\text{NiX}_2(\text{acox})_4]$ in chloroform: 1, X=Cl; 2, X=Br; 3, X=I

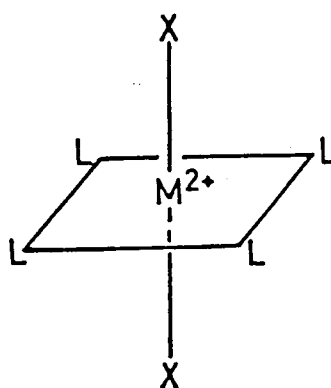
表 6

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

	a c o x			b z o x		
	Cl	Br	I	Cl	Br	I
$\nu (^3E_g \leftarrow ^3B_{1g})$	8.7	8.2	7.3	8.5	8.2	7.5
$\nu (^3B_{2g} \leftarrow ^3B_{1g})$	10.6	10.6	10.4	10.4	10.5	10.4
$\nu (^3A_{2g} \leftarrow ^3B_{1g})$	14.2	13.5	12.2	13.6	13.5	13.4
$\nu (^3E_g \leftarrow ^3B_{1g})$	16.3	16.2	15.7	16.2	15.9	16.1
Dq_{xy}	1.06	1.06	1.04	1.04	1.05	1.05
Dq_z	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
$d\sigma$	-0.12	-1.36	-1.76	-1.26	-1.17	-1.40
$d\pi$	-0.05	-0.09	-0.12	-0.12	-0.03	0.05

単位は 10^3 cm^{-1} である。

図 3



trans-[NiX₂L₄]錯体

表 7

Infrared bands of nickel(II), cobalt(II) and copper(II)
with aldehyde oxime and benzaldehyde oxime (cm^{-1})

complex	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$
$[\text{NiCl}_2(\text{acox})_4]$	3210	1662	953 , 940
$[\text{NiBr}_2(\text{acox})_4]$	3215	1660	953 , 939
$[\text{NiI}_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3150	1660	950 , 938
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	broad(3210)	1680	960 , 940
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{acox})_4]$	broad(3050)	1670	960sh, 938
$[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{acox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3250	1670	950 , 935
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$	3310	1680	960 , 938
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$	3450	1670	— , 940
$[\text{NiCl}_2(\text{bzox})_4]$	3180	1650	967 , 940
$[\text{NiBr}_2(\text{bzox})_4]$	3235	1650	962 , 938
$[\text{NiI}_2(\text{bzox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3203	1638	955 , 936
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzox})_2$	3415	1642	— , 940
$[\text{CoCl}_2(\text{acox})_4]$	3215	1660	950 , 935
$[\text{CoBr}_2(\text{acox})_4]$	3210	1662	950 , 935
$[\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{acox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3150	1670	— , 945
$\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$	3450	1660	— , 940
$[\text{CoCl}_2(\text{bzox})_4]$	3200	1640	950 , 938
$[\text{CoBr}_2(\text{bzox})_4]$	3200	1640	957 , 938
$\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bzox})_2$	3425	1640	— , 940
$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$	3150	1680	962 , 950
$[\text{CuBr}_2(\text{acox})_4]$	3150	1678	960sh, 955
$\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$ (blue)	3200	1680	970 , 950
(green)	3150	1680	965 , 945
$\text{CuBr}_2(\text{acox})_2$	3220	1678	965 , 950
$[\text{CuSO}_4(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	broad	1642	960 , 945
$\text{CuCl}_2(\text{bzox})_2$	3200	1658	— , 938
$\text{CuBr}_2(\text{bzox})_2$	3230	1660	— , 938
acox	broad(3100)	1650	970sh , 940
bzox	broad(3250)	1624	970 , 942

$[\text{NiX}_2(\text{acox})_2]$ 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。
 $[\text{NiX}_2(\text{acox})_2]$ 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 $[\text{NiX}_2(\text{acox})_2]$ は対称性が O_h 対称から D_{4h} 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 $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F} > \text{S} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ となることが知られている⁵⁾。
 D_{4h} 対称の trans- $[\text{MX}_2\text{L}_4]$ 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、 $[\text{NiI}_2(\text{acox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の成分吸収帯の分裂は、 $[\text{NiCl}_2(\text{acox})_2]$ や $[\text{NiBr}_2(\text{acox})_2]$ 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、 $[\text{NiI}_2(\text{acox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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。

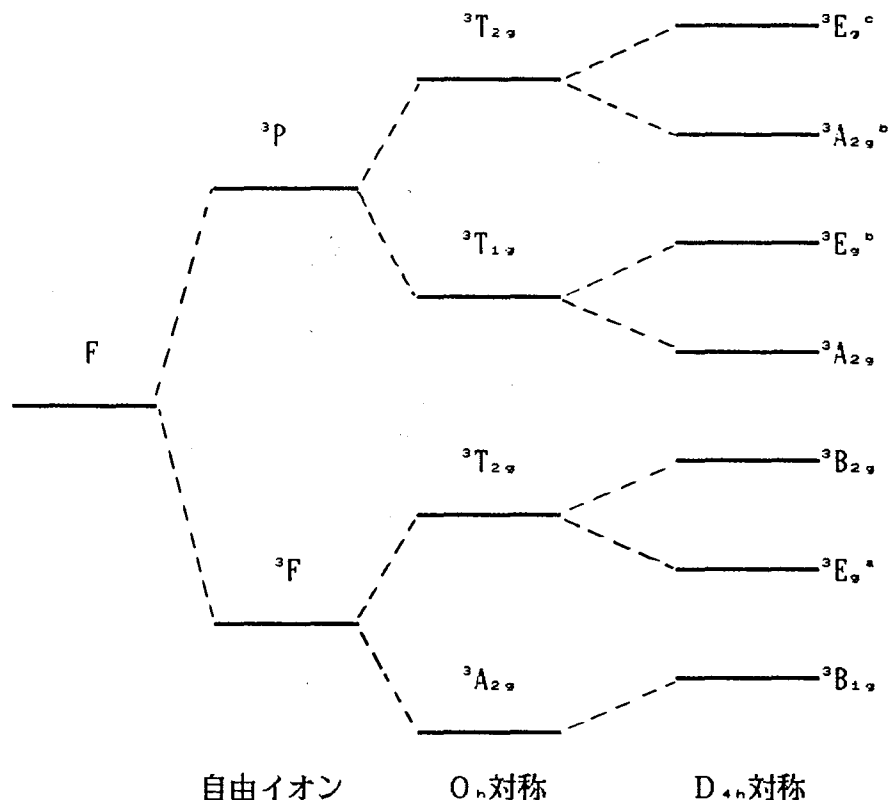
$[\text{NiCl}_2(\text{acox})_2]$ は、StoneらのX線構造解析によってその構造が明らかにされている^{6),7)}。それによると $[\text{NiCl}_2(\text{acox})_2]$ は trans-六配位構造をとっており、配位子 アセトアルデヒドオキシムは窒素原子で配位している。

表7に $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ 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 ($\nu(\text{O-H})$) は $3400 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 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。 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ 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。 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ の $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$)⁸⁾ は、フリーの acox および bzox ではそれぞれ 1650 cm^{-1} および 1624 cm^{-1} に現れるのに対して、 $[\text{NiX}_2(\text{acox})_2]$ および $[\text{NiX}_2(\text{bzox})_2]$ では、前者は 1660 cm^{-1} に、後者は $1638 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 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 $\text{N}-\text{O}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$)⁸⁾ はフリーの acox および bzox では約 970 cm^{-1} と 940 cm^{-1} に現れるのに対して、 $[\text{NiX}_2(\text{acox})_2]$ や $[\text{NiX}_2(\text{bzox})_2]$ では、 $\text{N}-\text{O}$ 伸縮振動は約 $960 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ に現れる。フリーの配位子の $\text{C}=\text{N}$ 基と $\text{N}-\text{O}$ 基に基づく吸収帯と配位状態の $\text{C}=\text{N}$ 基と $\text{N}-\text{O}$ 基の吸収帯には違いが認められる。

trans- [NiX₂L₄] 型錯体では対称性がO_hからD_{4h}に低下するのでT_{2g}準位はB_{2g}とE_g準位に、T_{1g}準位はA_{2g}とE_g準位に、さらにその上のT_{2g}準位はA_{2g}°とE_g°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、³E_g°←³B_{1g}°、³B_{2g}←³B_{1g}、³A_{2g}°←³B_{1g}、³E_g°←³B_{1g}、³A_{2g}°←³B_{1g}、³E_g°←³B_{1g}の6つのスピンスピン許容遷移に起因する吸収帯が予測できる。

図4

Schematic diagram of energy levels in d⁸ systems



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³⁾。これらを表6に示す。trans- [NiX₂L₄] 型錯体では配位子場パラメーターのDq_{xy}はxy面内の配位子場の強さを表わしている。[NiCl₂(acox)₂]と同じD_{4h}対称をもつ他のNiX₂(N)₄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_{xy}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、a c o x と b z o x は分光化学系列で p y に近い。

表 8

[NiX₂(N)₄] 型錯体に関連したニッケル(II) 錯体¹¹⁾

parameters	[NiCl ₂ (py) ₄]	[NiBr ₂ (py) ₄]	[NiCl ₂ (Et-en) ₂]
D _{xy}	1.17	1.15	1.24
D _{xz}	0.69	0.60	0.31
D _y	0.28	0.31	0.53
D _z	0.48	0.64	0.60
dσ	-1.24	-1.54	-1.91
dπ	-0.01	-0.16	0.43

単位は 10³ cm⁻¹ である。

(2) 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(II)・一水和物 [Ni(NO₂)₂(acox)₄]·H₂O

[Ni(NO₂)₂(acox)₄]·H₂Oの室温における磁気モーメント(表4)は、3.2 BM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9.3×10³ cm⁻¹, 16.6×10³ cm⁻¹, 26.9×10³ 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、[NiX₂(oxime)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10×10³ cm⁻¹付近の吸収帯は幅広く、17×10³ cm⁻¹には肩が認められる。一般に、NO₂⁻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¹²⁾。このNO₂⁻の配位様式の推定には赤外吸収帯ν₃が利用される。NO₂⁻のν₃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。

$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ では、 NO_3^- の ν_2 は 1290 cm^{-1} と 1495 cm^{-1} に現れ、 NO_3^- 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(II) complexes with aldehyde oxime and benzaldehyde oxime

complex	medium	$\nu_1(\log \epsilon)$	$\nu_2(\log \epsilon)$	$\nu_3(\log \epsilon)$
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{acox})_4]$	nujol	9.9	16.7	27.1
	CHCl_3	9.8 (0.62)	16.6 (0.76)	26.3 (1.20)
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	nujol	9.3	17.0	26.9
	CHCl_3	9.3 (0.59)	16.6 (0.85)	26.9 (1.17)
$[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{acox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	nujol	8.3 , 10.7	16.7	26.7
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$	nujol	9.9	16.9	26.9
	CHCl_3	10.1 (1.08)	16.6 (1.15)	26.7 (1.74)
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$	nujol	8.6 , 11.2 sh	16.6	27.1
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzox})_2$	nujol	8.5 , 10.9 sh	16.2	27.1

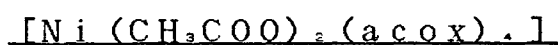
ν_1 3T_2 , $\leftarrow {}^3A_2$; ν_2 3T_1 , $\leftarrow {}^3A_2$; ν_3 3T_2 , $\leftarrow {}^3A_2$, or components thereof.

sh : shoulder ,

単位は 10^3 cm^{-1} である。

以上の議論から $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は アセトアルデヒドオキシム 4分子 と NO_3^- 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、 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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。

(3) ジアセタト・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)ニッケル(II)

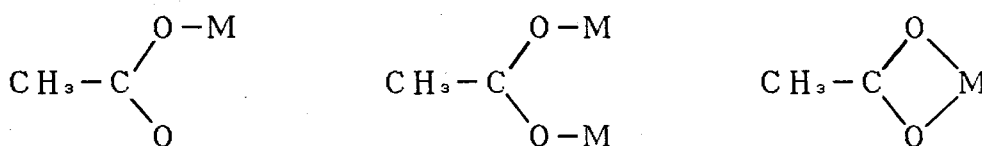


[Ni(CH₃COO)₂(acox).]の室温における磁気モーメント(表10)は3.2BMで、高スピン型六配位ニッケル(II)錯体に対して予期される値を示している。オキシムは分子の形で配位し、プロトンは失われていない。

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9.8×10³cm⁻¹, 16.6×10³cm⁻¹, 26.3×10³cm⁻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。[Ni(CH₃COO)₂(acox).]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、[NiX₂(oxime).]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¹²⁾。

図5



一般に、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¹²⁾。フリーのCH₃COO⁻の非対称CO伸縮振動(ν_{as})と対称CO伸縮振動(ν_s)は、それぞれ1578cm⁻¹と1414cm⁻¹に現れることが知られている¹²⁾。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_{as})はフリーイオンに比べて高波数側に、対称CO伸縮振動(ν_s)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_{as})および対称CO伸縮振動(ν_s)はともにフリーイオンに比べて高波数側に移動する。[Ni(CH₃COO)₂(acox).]のCH₃COO⁻の非対称CO伸縮振動(ν_{as})および対称CO伸縮振動(ν_s)は、それぞれ1580cm⁻¹および1380cm⁻¹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

スピル型六配位錯体であると結論することができる。 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{acox})_2]$ は、 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{acox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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。

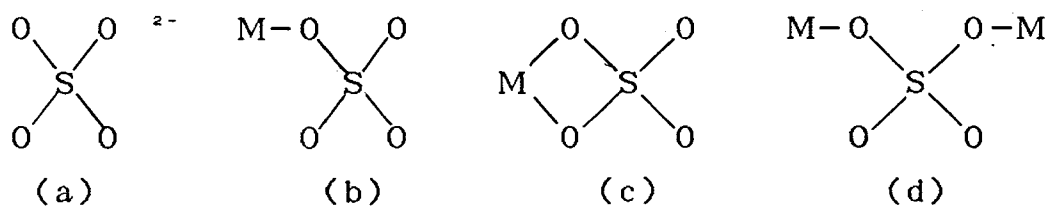
(4) スルファト・アクア・トリス(アセトアルデヒドオキシム)ニッケル(II)
・三水和物 $[\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{acox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

得られた錯体は、 $\text{NiSO}_4(\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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3.2 BMで、高スピル型六配位ニッケル(II)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つのスピル許容遷移 (ν_1 $8.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 $16.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_3 $26.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)を示し、高スピル型六配位ニッケル(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、 SO_4^{2-} の配位様式の推定も NO_3^- 、 CH_3COO^- と同様に赤外スペクトルが利用される¹²⁾。図6に示すように SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} の高い対称性は単座配位では C_{3v} (図6-b) に低下し、二座配位では C_{2v} (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 SO_4^{2-} は前者は後者より ν_3 が高波

数側に現れることが多い。 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の SO_4^{2-} の ν_1 が 993 cm^{-1} に、 ν_2 が 1040 cm^{-1} 、 1085 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} に現れ、 SO_4^{2-} 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。

$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は高スピン型六配位錯体であるが、

- (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
- (2) 赤外スペクトルから SO_4^{2-} 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、 H_2O 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、 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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_4^{2-} 1個、 H_2O 1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、 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は、 $[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{acox})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と書き表わすことができる。

(5) イソシアナト・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)ニッケル(II)
 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$ 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 3310 cm^{-1} 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。

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$ の電子スペクトルを表9に示す。

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$ 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_1 $10.1 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 、 ν_2 $16.6 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 、 ν_3 $26.7 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$) 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。

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_4]$ に似た錯体として $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]$ や $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$ がある。

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]$ の d-d吸収帯は ν_1 $10.8 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 、 ν_2 $17.4 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 、 ν_3 $28.0 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ に現れ、 $[\text{Ni}$

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]$ の d-d 吸収帯は ν_1 $10.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 $16.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_3 $26.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れる (表10)。

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ の電子スペクトルは $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$ のそれとよく似ているが、 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ の吸収極大値は $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$ や $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]$ のそれよりも低波数側に現れる。また $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]$ や $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ では、 $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ 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 acox , NH_3 や py 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 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$ and $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]$ ¹³⁾

complex	d-d bands
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$	10.8 , 17.4 , 28.0
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]$	10.1 , 16.7 , 26.7

単位は 10^3 cm^{-1} である。

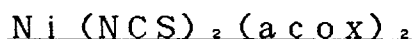
NCS^- は配位可能な原子が2つ (窒素原子とイオウ原子) あり、単座配位子としても架橋二座配位子としても働き、配位様式は多様である。 NCS^- は両座配位子で、窒素原子で配位するイソシアナト錯体 とイオウ原子 で配位するチオシアナト錯体が知られている。 NCS^- の配位原子の決定は、 NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} 等と同じように赤外スペクトルから行われる¹²⁾。これらの金属錯体の赤外スペクトルは広汎に研究されており¹³⁾、これら2つの型の配位は次の基準に従って区別することができる^{14), 15)}。一般に、 $\nu(\text{C-N})$ は 2100 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、 $\nu(\text{C-S})$ では M-NCS 型は $860 \sim 780 \text{ cm}^{-1}$ に、 M-SCN 型は 700 cm^{-1} 付近に吸収帯が現れる。 $\delta(\text{NCS})$ では M-NCS 型は $490 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ に、 M-SCN

型は $440\sim 400\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯が現れる。

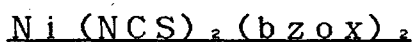
以上の赤外スペクトルの基準にしたがって $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ を検討すると、錯体の $\nu(\text{C-N})$ と $\nu(\text{C-S})$ は、 2150 cm^{-1} と 780 cm^{-1} に現れ、また、 $\delta(\text{NCS})$ は 495 cm^{-1} , 475 cm^{-1} に現れていることから NCS^- は窒素原子で配位していると推定される¹²⁾。これは電子スペクトルの結果とも一致する。 NCS^- がイオウ原子で配位している場合には配位原子の窒素原子とイオウ原子では分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 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ は $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]$ や $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$ が trans- 六配位構造をとることから $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ 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 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ 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) ジイソチオシアナト・ビス(アセトアルデヒドオキシム)ニッケル(II)



ジイソチオシアナト・ビス(ベンツアルデヒドオキシム)ニッケル(II)



$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ および $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzox})_2$ の室温における磁気モーメント(表4)は、 3.2 BM で、高スピン型六配位ニッケル(II)錯体に妥当な値である。

$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ および $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzox})_2$ の電子スペクトル(表9)は、 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2]$ 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 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ で ν_1 $8.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $11.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sh, ν_2 $16.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_3 $27.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れ、 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzoX})_2$ では、 ν_1 $8.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $10.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sh, ν_2 $16.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_3 $27.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れる。 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ および $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzoX})_2$ 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ぬ。

NCS^- の赤外スペクトルでは $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ の $\nu(\text{C-N})$ と $\nu(\text{C-S})$ はそれぞれ 2115 cm^{-1} と 780 cm^{-1} に、 $\delta(\text{NCS})$ は 475 cm^{-1} , 459 cm^{-1} に現れ、 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzoX})_2$ の $\nu(\text{C-N})$ と $\nu(\text{C-S})$ は、それぞれ 2130 cm^{-1} と 785 cm^{-1} に、 $\delta(\text{NCS})$ 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¹⁶⁾しており、電子スペクトルの結果と一致している。

$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ と $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzoX})_2$ に似た錯体には $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ と $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$ ¹⁷⁾ 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。

$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ と $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzoX})_2$ は $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ と $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$ と類似の構造をとっていると考えられる。

したがって、 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{acox})_2$ と $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bzoX})_2$ 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¹⁶⁾。

 コバルト (II) 錯体

(1) ジハロゲノ・テトラキス (アルデヒドオキシム) コバルト (II)
[CoX₂(oxime)₄] (oxime=acox, bzox, X=Cl, Br)

単離されたジハロゲノコバルト (II) 錯体 [CoX₂(oxime)₄] 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)₄] の室温における磁気モーメント (表 1 1) は 4. 9~5. 2 BM 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(II) complexes
with aldehyde oxime

ligand	complex	μ_{eff} (BM) *
acox	[CoCl ₂ (acox) ₄]	4.9
	[CoBr ₂ (acox) ₄]	4.9
	[CoSO ₄ (H ₂ O)(acox) ₃] ₂ H ₂ O	5.2
	Co(NCS) ₂ (acox) ₂	4.9
bzox	[CoCl ₂ (bzox) ₄]	5.1
	[CoBr ₂ (bzox) ₄]	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²⁹を 表 5 に示す。
[CoX₂(oxime)₄] 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 $[\text{CoX}_2(\text{oxime})_2]$ 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 ($\nu_1: 8.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2: 15.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sh, $\nu_3: 18.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $19.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) 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、 $[\text{CoBr}_2(\text{oxime})_2]$ (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、 $[\text{CoBr}_2(\text{oxime})_2]$ の正確な溶液スペクトルは測定できなかった。

4000~650 cm^{-1} 領域の $[\text{CoX}_2(\text{oxime})_2]$ の赤外スペクトルは、同じ組成の $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ のスペクトルとよく似ている。

表7に示したように $[\text{CoX}_2(\text{oxime})_2]$ の $\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{aq}}$ は、 $[\text{CoX}_2(\text{acox})_2]$ で1650 cm^{-1} に、 $[\text{CoX}_2(\text{bzoX})_2]$ 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、 $\nu(\text{N}-\text{O})^{\text{aq}}$ は $[\text{CoX}_2(\text{acox})_2]$ では935~938 cm^{-1} と950 cm^{-1} に現れ、 $[\text{CoX}_2(\text{bzoX})_2]$ 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、 $[\text{CoX}_2(\text{oxime})_2]$ は $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ 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 1 2

Maxima of d-d bands absorption bands of cobalt(II) complexes
with acetaldehyde oxime and benzaldehyde oxime

complex	medium	ν_1 (log ϵ)	ν_2 (log ϵ)	ν_3 (log ϵ)
[CoCl ₂ (acox) ₄]	nujol	8.4	15.3 sh 18.4	, 19.5
	CHCl ₃	8.3(0.33)	15.4 sh 18.1(0.91)	, 19.3(0.96)
[CoBr ₂ (acox) ₄]	nujol	8.4	15.1 sh 17.8	, 18.9
[CoCl ₂ (bzox) ₄]	nujol	8.3	15.2 sh 18.3	, 19.1
	CHCl ₃	8.3(0.52)	15.2 sh 18.1(1.37)	, 19.0(1.38)
[CoBr ₂ (bzox) ₄]	nujol	8.2	15.1 sh 17.8	, 18.9
[CoSO ₄ (H ₂ O)(acox) ₃] ₂ H ₂ O	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	——

ν_1 ; ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$, ν_2 ; ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$, ν_3 ; ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$ or components thereof.
sh ; shoulder

単位は 10^3 cm^{-1} である。

(2) 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 (II)
二水和物 [CoSO₄·H₂O (acox)₃]₂H₂O

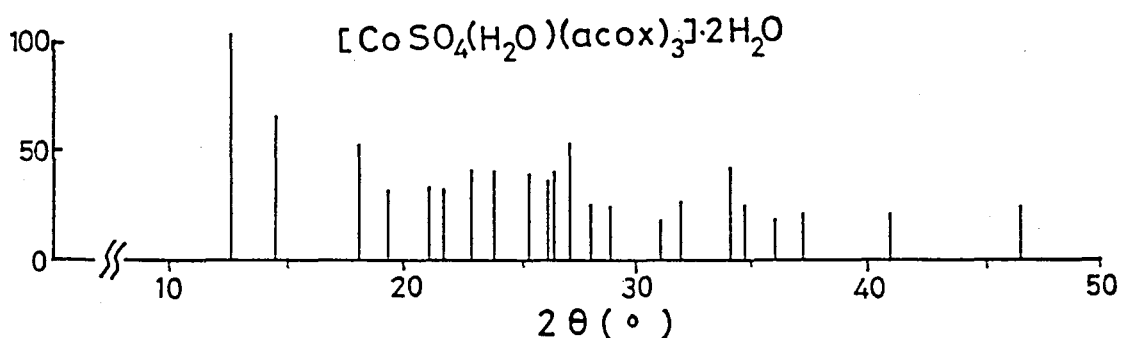
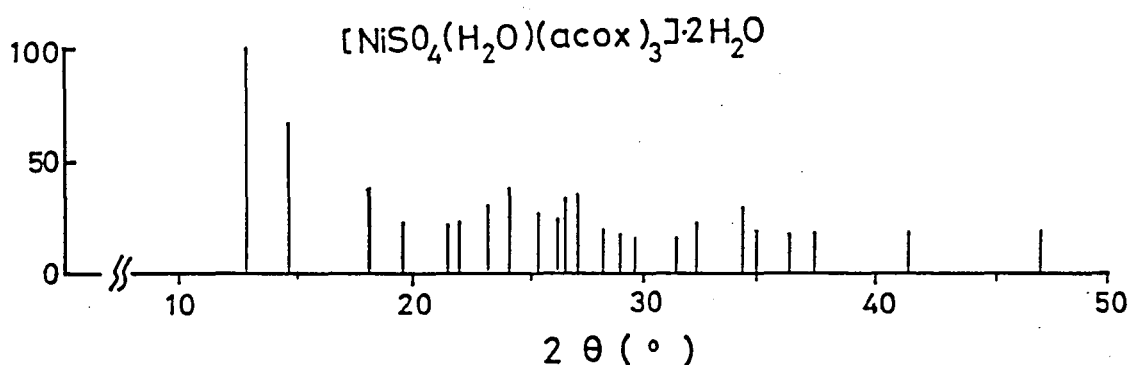
単離された錯体の組成式は $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ である。これはスルファト・ニッケル (II) 錯体 ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) と同じ組成である。 $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{acox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の室温における磁気モーメント (表 1 1) は 5. 2 BM で、高スピン型六配位コバルト (II) 錯体に妥当な値である。この錯体の電子スペクトルは 表 1 2 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 $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 16. 3 $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sh , ν_3 19. 5 $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 20. 9 $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sh) 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。

CoSO₄(acox)₃·3H₂Oの赤外スペクトル¹²⁾で、SO₄²⁻のν₁が940cm⁻¹に現れ、ν₃が1030cm⁻¹、1080cm⁻¹、1190cm⁻¹に現れることから、SO₄²⁻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[NiSO₄(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。

CoSO₄(acox)₃·3H₂OのX線粉末回折図(図7)は[NiSO₄(H₂O)(acox)₃]·2H₂OのX線粉末回折図とよく似ており、CoSO₄(acox)₃·3H₂Oは[NiSO₄(H₂O)(acox)₃]·2H₂Oと同じ六配位構造と推定される。

以上から、CoSO₄(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SO₄²⁻1個、H₂O1分子がコバルト(II)イオンに配位した高スピン型六配位錯体で、CoSO₄(acox)₃·3H₂Oは[CoSO₄(H₂O)(acox)₃]·2H₂Oと書き表わすことができる。

図7



(3) ジチオシアナト・ビス(アルデヒドオキシム)コバルト(II)
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。

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 $9.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 : 約 $15.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sh, ν_3 : 約 $19.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)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^{14, 15}を検討すると、Co(NCS)₂(acox)₂の $\nu(\text{C-N})$ と $\nu(\text{C-S})$ は、それぞれ 2100 cm^{-1} と 785 cm^{-1} に、 $\delta(\text{NCS})$ は 474 cm^{-1} , 459 cm^{-1} に現れ、Co(NCS)₂(bzoX)₂の $\nu(\text{C-N})$ と $\nu(\text{C-S})$ は、それぞれ 2110 cm^{-1} と 780 cm^{-1} に、 $\delta(\text{NCS})$ は 460 cm^{-1} , 452 cm^{-1} 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¹⁶、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> 銅(II)錯体

(1) ジハロゲノ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)銅(II)



単離された錯体は $\text{CuX}_2(\text{acox})_4$ 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。 $[\text{CuX}_2(\text{acox})_4]$ の室温における磁気モーメント(表13)は、1.8~1.9BMである。

表 1 3

Magnetic moments of copper(II) complexes

ligand	complex	μ_{eff} (BM)
acox	$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$	1.9
	$[\text{CuBr}_2(\text{acox})_4]$	1.9
	$\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$	1.9
	$\text{CuBr}_2(\text{acox})_2$	1.8
	$[\text{CuSO}_4(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.9
bzoX	$\text{CuCl}_2(\text{bzoX})_2$	2.0
	$\text{CuBr}_2(\text{bzoX})_2$	1.9

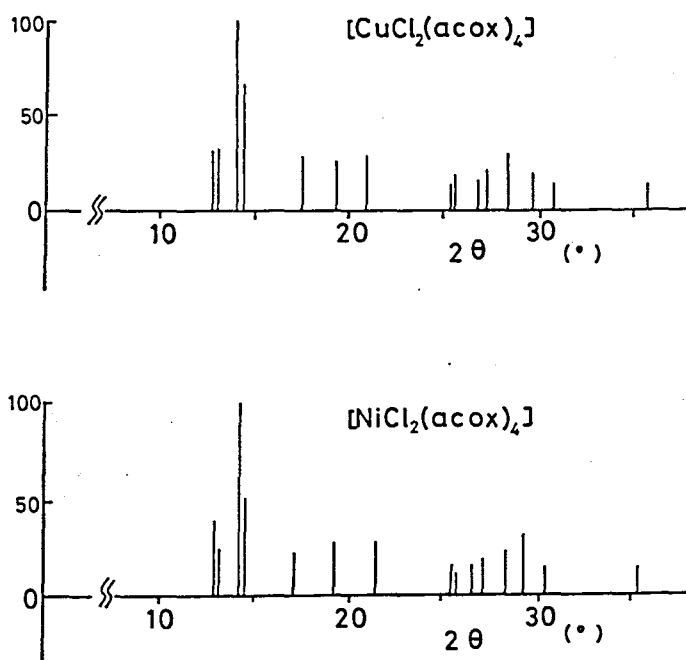
at room temperature .

$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$ の X線粉末回折図 を 図8 に示す。

$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$ の X線粉末回折図は trans- $[\text{NiCl}_2(\text{acox})_4]$ と似た X線粉末回折図 を示している。したがって、 $[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$ は、 $[\text{NiCl}_2(\text{acox})_4]$ 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。

図 8

Powder X-ray diffraction patterns of $[\text{CuX}_2(\text{acox})_4]$



$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$ 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 $16.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。 $[\text{CuBr}_2(\text{acox})_4]$ の電子スペクトルは、 $[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$ 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 $16.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。

$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$ の $\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{as}}$ および $\nu(\text{N}-\text{O})^{\text{as}}$ は、それぞれ 1680 cm^{-1} 、 962 cm^{-1} と 950 cm^{-1} に、 $[\text{CuBr}_2(\text{acox})_4]$ の $\nu(\text{C}=\text{N})$ および $\nu(\text{N}-\text{O})$ はそれぞれ 1678 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} と 955 cm^{-1} に現れる。 $\nu(\text{C}=\text{N})$ はフリーの状態に比べて約 30 cm^{-1} だけ高波数側に、 $\nu(\text{N}-\text{O})$ は約 $2 \sim 22 \text{ cm}^{-1}$ だけ低波数側に移動している。 $\nu(\text{M}-\text{Cl})^{12)}$ および $\nu(\text{M}-\text{Br})^{12)}$ はそれぞれ 285 cm^{-1} 、 238 cm^{-1} に、 $\nu(\text{M}-\text{N})^{12)}$ は約 270 cm^{-1} に現れている(表15)。

以上から、 $[\text{CuX}_2(\text{acox})_4]$ は、 $[\text{NiX}_2(\text{acox})_4]$ 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 1 4

Absorption maxima of copper(II) complexes
with aldehyde oxime

complex	absorption maxima
$[\text{CuCl}_2(\text{acox})_4]$	16.5
$[\text{CuBr}_2(\text{acox})_4]$	16.6
$\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$	14.8
$\text{CuBr}_2(\text{acox})_2$	14.7
$[\text{CuSO}_4(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	16.5
$\text{CuCl}_2(\text{bzox})_2$	14.3
$\text{CuBr}_2(\text{bzox})_2$	14.2
$\text{CuCl}_2(\text{Py})_2^*$	14.5
$\text{CuBr}_2(\text{Py})_2^*$	14.6
$\text{CuCl}_2(2\text{-Br-Py})_2^*$	15.3 , 18.7
$\text{CuCl}_2(2\text{-Me-Py})_2^*$	13.9 sh. , 17.1

* ; Data from reference 18.

単位は 10^3 cm^{-1} である。

表 1 5

Infrared bands of copper(II) complexes with
acetaldehyde oxime and benzaldehyde oxime (cm^{-1})

complex	ν (M-X)	ν (M-L)
[CuCl ₂ (acox) ₂]	285	272
[CuBr ₂ (acox) ₂]	238	271
CuCl ₂ (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
CuCl ₂ (Py) ₂ *	294 , 235	268
CuBr ₂ (Py) ₂ *	255 , 202	269

* ; Multinuclear structure . Data from reference 12.

(2) ジハロゲノ・ビス(アルデヒドオキシム)銅(II)



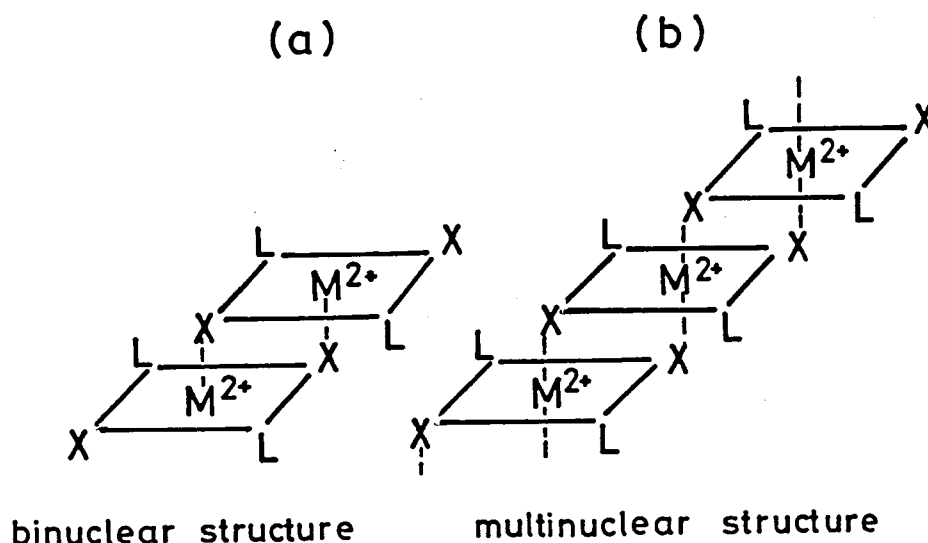
このタイプの単離された銅(II)錯体は $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ なる組成をもっている。組成からわかるように、オキシムは中性分子の形で金属イオンに配位していると考えられる。

acoxおよびbzoXを配位子とするニッケル(II)錯体とコバルト(II)錯体では配位子acox, bzoXが窒素原子で金属イオンに配位していることから $\text{CuX}_2(\text{acox})_2$ と $\text{CuX}_2(\text{bzoX})_2$ も窒素原子で銅(II)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 $\text{CuX}_2(\text{acox})_2$ および $\text{CuX}_2(\text{bzoX})_2$ の赤外スペクトルを示す。 $\text{CuX}_2(\text{acox})_2$ と $\text{CuX}_2(\text{bzoX})_2$ の $\nu(\text{OH})^{\text{OH}}$ は $3200 \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ に現れ、これは $[\text{CuX}_2(\text{acox})_2]$ および $[\text{CuX}_2(\text{bzoX})_2]$ の $\nu(\text{OH})$ とほとんど変わらない。

前に、trans- $[\text{NiX}_2(\text{oxime})_2]$ の電子スペクトルの測定結果から配位子の a_{cox} と b_{zox} 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(II) 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 CuX_2L_2 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



彼らが単離した p_y と p_y 誘導体の CuX_2L_2 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 で架橋している。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 $14 \sim 15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れるが、軸方向の具合でかなり変化が見られる¹⁰⁾。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 $16\sim 19\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ にあり、 $13.5\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 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、 CuX_2L_2 型の $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ は、同じ CuX_2L_2 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 $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ のd-d吸収帯の吸収極大値は、 $14.2\sim 14.8\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ で、これは $\text{CuX}_2(\text{py})_2$ の吸収極大値(約 $14.5\times 10^3\text{ cm}^{-1}$)¹⁹⁾に近い値を示している。

したがって、 $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ は多核構造の $\text{CuX}_2(\text{py})_2$ に類似した構造をとると考えられる。

表15に $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ および $[\text{CuX}_2(\text{oxime})_2]$ の赤外スペクトルを示す。 $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ の $\nu(\text{M-X})$ および $\nu(\text{M-N})$ は多核構造の $\text{CuX}_2(\text{py})_2$ のそれに一致する^{19), 20), 21)}。 $\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$ 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 $3500\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 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る。緑色型 $\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$ の電子スペクトルは青色型 $\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$ 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、 $\text{CuX}_2(\text{oxime})_2$ はハロゲン化物イオンX 2つとオキシム2分子が銅(II)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(II)イオンに架橋し、1つの銅(II)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(II)イオンに配位している。

图 10

Infrared spectra of $\text{CuCl}_2(\text{acox})_2$

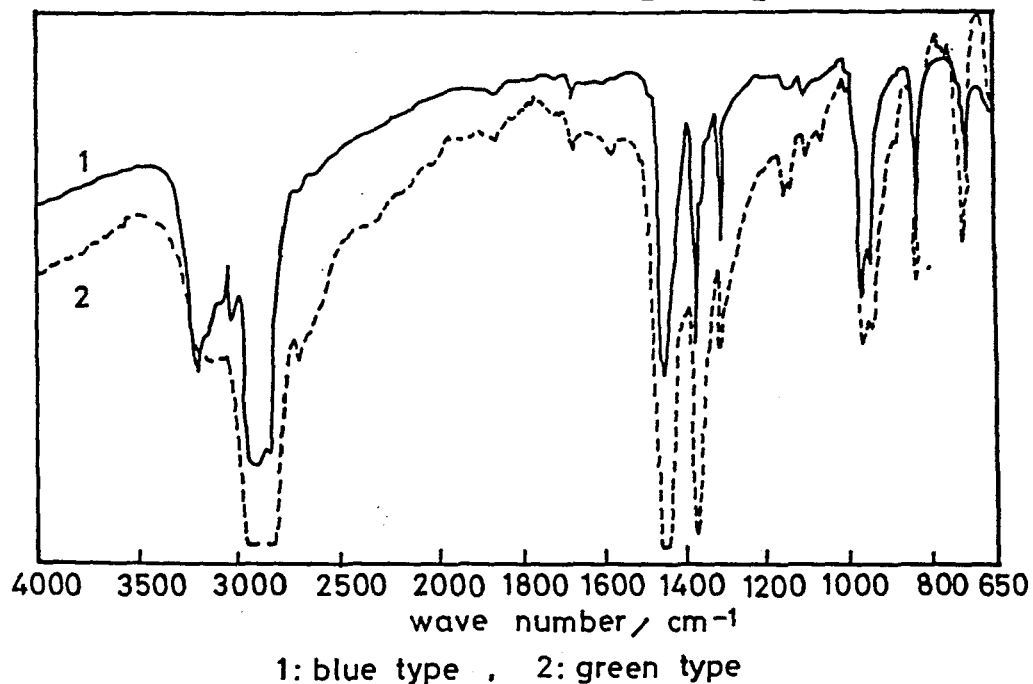
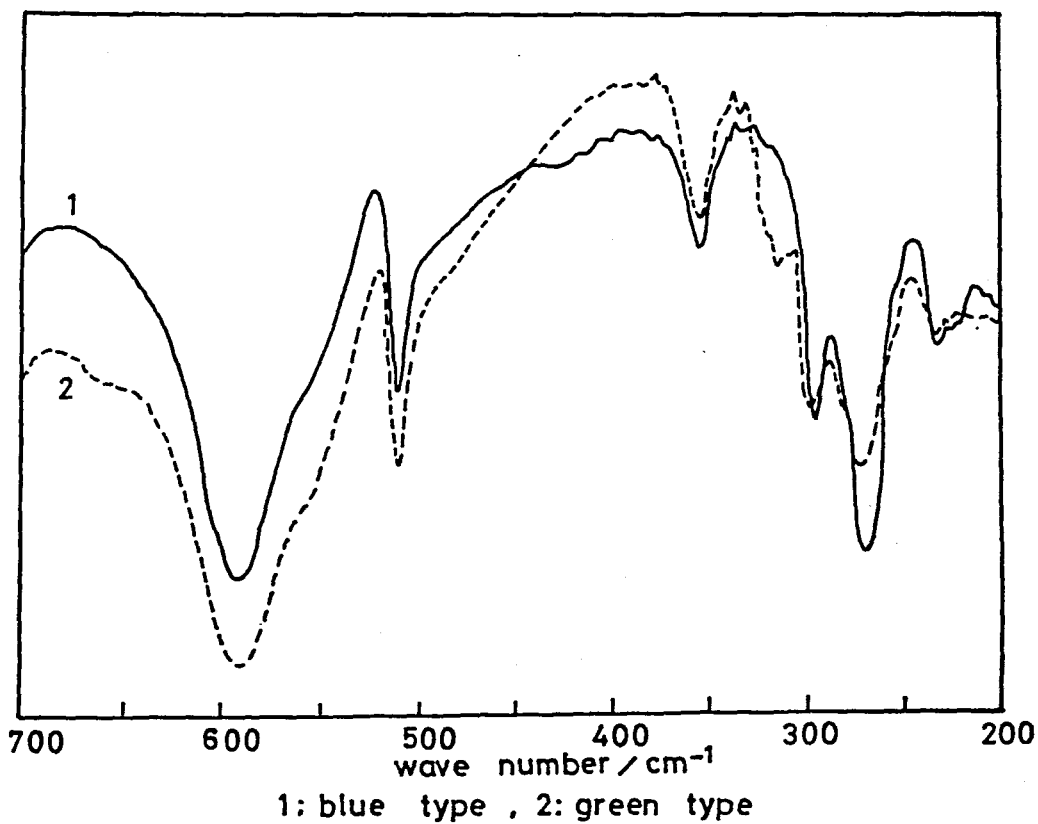


图 11



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



$\text{CuSO}_4(\text{acox})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の室温における磁気モーメント(表13)は1.9 BMである。

SO_4^{2-} 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_4^{2-} の ν_3 が2つの吸収帯に分裂したためと考えられ、 SO_4^{2-} 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)²²⁾。したがって、この錯体は四角錐型五配位銅(II)錯体 $[\text{CuSO}_4(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ である可能性が大きい。

$[\text{CuSO}_4(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 $16.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、上述の推定と矛盾しない²¹⁾。しかしながら、 $[\text{CuSO}_4(\text{acox})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は H_2O 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。

2-4 要約

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. ニッケル(II) 錯体

- (a) NiX_2L_4 ($X=Cl^-$, Br^- , I^- , CH_3COO^- , NO_3^- , NCS^-)
- (b) NiX_2L_2 (NCS^-)
- (c) $[NiSO_4 \cdot H_2O \cdot L_2] \cdot 2H_2O$

B. コバルト(II) 錯体

- (a) CoX_2L_4 ($X=Cl^-$, Br^-)
- (b) CoX_2L_2 (NCS^-)
- (c) $[CoSO_4 \cdot H_2O \cdot L_2] \cdot 2H_2O$

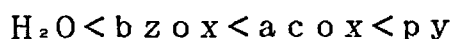
C. 銅(II) 錯体

- (a) CuX_2L_4 ($X=Cl^-$, Br^-)
- (b) CuX_2L_2 ($X=Cl^-$, Br^-)
- (c) $[CuSO_4 \cdot L_2] \cdot H_2O$

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 $acox$ および $bzox$ 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



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。

- 1) L. Tschugaeff , Z. Anorg. Chem., 46, 144 (1905).
- 2) A. Chakravorty ,Coord. Chem. Rev., 13, 1 (1974).
- 3) W. Hieber and F. Leutert , Ber., 60, 2296 (1927).
- 4) W. J. Geary , Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- 5) R. Tsuchida , Bull. Chem. Soc. Jpn.,13, 388 (1938).
- 6) M. E. Stone and K.E. Johnson , Can. J. Chem.,51, 1260 (1973).
- 7) M.E.Stone , B.E. Robertson ,and E. Stanley ,J. Chem. Soc. A,1971,3632.
- 8) (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).
- 11) (a) D. A. Rowley , R. S. Drago , Inorg. Chem.,10, 1195 (1971).
(b) J. Basset , R. Grzeskowich , and B. L. O’Leary , J. Inorg. Nucl.
Chem.,32, 3851 (1970).
- 12) K. Nakamoto ,”Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”
Wiley-Interscience , New York (1970).
- 13) (a) C. R. Hare and C. J. Ballhausen , J. Chem. Phys.,40, 792 (1964).
(b) O.Piovesana and C.Furlani,J.Inorg.Nucl.Chem.,30, 1249 (1968).
- 14) P. C. H. Mitchell and R. J. Williams , J. Chem. Soc., 1960, 1912.
- 15) A. Sabatini and I. Bertini , Inorg. Chem., 4, 950 (1965).
- 16) S.M.Nelson and T.M.Shepherd , J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2123 (1965).
R. A. Bailey , S. L. Kozak ,T. W. Michelsen , and W. N. Mills , Coord.
Chem. Rev.,6, 407 (1971).
- 17) (a) M.A. Porai-Koshits and G.N. Tishchenko ,Kristallografiya 4, 239

- 18) D. E. Billing and A. E. Underhill , J. Inorg. Nucl. Chem.,30, 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.,46, 139 (1968).
(b) M. Goldstein , E. F. Mooney , A. Anderson and H. A. Gebbie , Spec-
trochimica Acta ., 21, 105 (1964).
- 21) B. J. Hathaway and A. A. G. Tomlinson , Coord. Chem. Rev.,5, 1(1970).

第3章

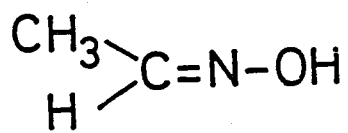
単座のアルデヒドオキシムを配位子とする
鉄(II)錯体と単座のケトンオキシムを
配位子とする鉄(III)錯体

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¹⁾を行った。その結果、錯体は (1) MX_2L_4 型錯体 (2) MX_2L_2 型錯体 (3) $\text{MSO}_4\text{L}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 型錯体 (4) $\text{MSO}_4\text{L}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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六配位構造をとり、(4)の錯体は五配位構造をとっている。また、(2)の錯体は架橋六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OH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ピリジンに近いことが明らかとなった。

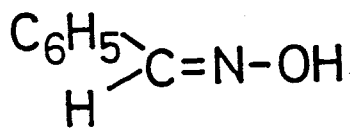
第2章ではアセトアルデヒドオキシムとベンズアルデヒドオキシムを配位子とするニッケル(II) 錯体, コバルト(II) 錯体および銅(II) 錯体を合成したが、当初、アルデヒドオキシム錯体の合成の延長として配位子を構造の簡単なケトンオキシムにかえてニッケル(II) 錯体, コバルト(II) 錯体, 鉄(II) 錯体, 鉄(III) 錯体および銅(II) 錯体の合成を試みた。しかしながら、ニッケル(II) 錯体とコバルト(II) 錯体については、結晶性の錯体が単離できたが、再現性に難点があり、一定組成の化合物を得ることはできなかった。これに対して、ケトンオキシムの鉄(III) 錯体は、同じケトンオキシムのニッケル(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った。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。

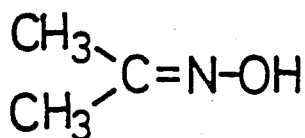
图 1



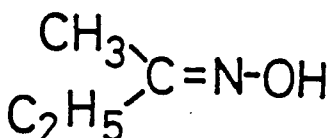
acox



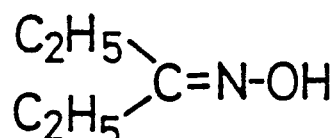
bzox



atox



butox



petox

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-ペンタノンオキシムは以下の方法で合成した。

(1) 3-ペンタノンオキシム (petox)

メタノール100mlに塩酸ヒドロキシルアミン(1mol)を溶かし、これに水酸化ナトリウム(1mol)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ブス(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³⁾で得た。

(2) ジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)鉄(II)



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50mlに $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15mmol)に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。これを室温で20mlまで減圧濃縮した。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%

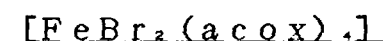
<合成ii>

微細粉末化した $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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 50ml に FeCl_3 (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%

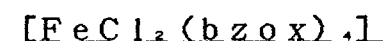
(3) ジブロモ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)鉄(II)



ジクロロ・テトラキス(アセトアルデヒドオキシム)鉄(II) ($[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$) 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) ジクロロ・テトラキス(ベンズアルデヒドオキシム)鉄(II)



以下の2つの方法で合成した。

<方法i>

無水 iso-プロパノール 150ml に $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (25mmol) 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%

<方法ii>

無水iso-プロパノール 150mlに無水FeCl₃ (20mmol)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、クロロホルムから再結晶した。収率 25~30%

(5) 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)
[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]

無水メタノール150mlにFeCl₂·4H₂O (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 (80mmol)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) ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(II)塩化物
[FeCl₂(atox)₂]Cl

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100mlに無水FeCl₃ (20mmol)を懸濁させ、これにアセトンオキシム (40mmol)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200mlから再結晶した。

収率 約62%

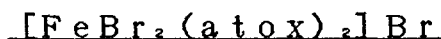
<方法ii> (加熱法)

クロロホルム100mlに無水FeCl₃ (20mmol)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 (40mmol)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 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15mmol) 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れた。 収率 約60%

(7) ジブロモ・ビス(アセトンオキシム)鉄(II)臭化物



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(III)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%

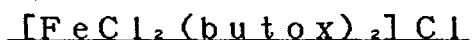
<方法ii> (加熱法)

ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(III)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>

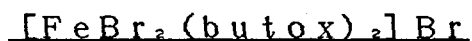
ジクロロ・ビス(アセトンオキシム)鉄(III)塩化物の <方法iii>と同じ方法で合成した。赤褐色の柱状結晶が得られた。 収率 約50%

(8) ジクロロ・ビス(2-ブタノンオキシム)鉄(III)塩化物



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%

(9) ジブロモ・ビス(2-ブタノンオキシム)鉄(III)臭化物



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) ジクロロ・ビス(3-ペンタノンオキシム)鉄(III)塩化物



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) ジブロモ・ビス(3-ペンタノンオキシム)鉄(III)臭化物



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50%

得られた鉄(II)錯体、鉄(III)錯体の元素分析結果を表1に示す。

表 1

Analytical data of $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_2]$ and $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$

complex	Calcd.			Found			mp(°C)	μ_{eff} (BM)*
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)		
$[\text{FeCl}_2(\text{acox})_2]$	5.55	26.47	15.43	5.57	26.02	15.06	105-106	5.5
$[\text{FeBr}_2(\text{acox})_2]$	4.46	21.26	12.40	4.42	20.68	11.95	95	5.5
$[\text{FeCl}_2(\text{bzoX})_2]$	4.62	55.01	9.16	4.57	54.67	8.98	92-93	5.5
$[\text{FeCl}_2(\text{bzoX})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	5.12	44.36	6.47	5.11	44.10	6.52	102-103	5.5
$[\text{FeCl}_2(\text{atox})_2]\text{Cl}$	4.58	23.37	9.08	4.56	23.11	9.15	117-118	6.0
$[\text{FeBr}_2(\text{atox})_2]\text{Br}$	3.19	16.31	6.34	3.12	16.24	6.06	130-131	5.9
$[\text{FeCl}_2(\text{butox})_2]\text{Cl}$	5.39	28.56	8.33	5.38	28.56	8.33	117-118	6.0
$[\text{FeBr}_2(\text{butox})_2]\text{Br}$	3.86	20.45	5.96	3.81	20.40	6.01	124	6.0
$[\text{FeCl}_2(\text{petox})_2]\text{Cl}$	6.21	32.15	7.50	6.25	31.74	7.48	121-122	6.0
$[\text{FeBr}_2(\text{petox})_2]\text{Br}$	4.46	24.12	5.63	4.46	23.82	5.52	122-123	5.9

* at room temperature.

測 定

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)₂を標準物質としてGouy法により測定した。

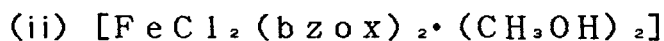
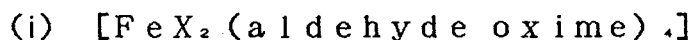
X線粉末回折図は、CoK α 線を線源に用い、東芝ADQ-103型回折計によって決定した。

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。

<A> アルデヒドオキシムを配位子とする鉄(II)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(II)錯体が合成された。

(i) $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_4]$ (X=Cl, Br)

$[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeX}_2(\text{bzoX})_4]$ 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 $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeX}_2(\text{bzoX})_4]$ 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。

表2

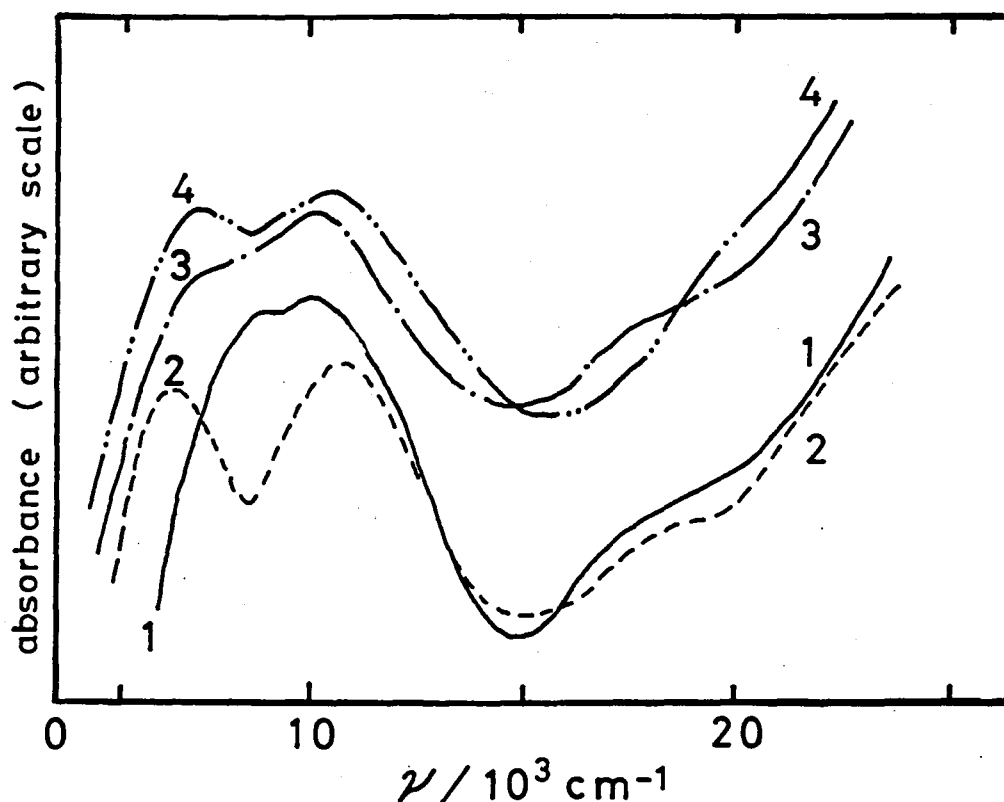
Conductivities of $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_4]$ in nitrobenzene *

complex	$\Lambda_m (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$	2.35
$[\text{FeBr}_2(\text{acox})_4]$	2.35
$[\text{FeCl}_2(\text{bzoX})_4]$	2.18
$[\text{FeCl}_2(\text{bzoX})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	2.37

* at room temperature .

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 $[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$, $[\text{FeBr}_2(\text{acox})_4]$, $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ および $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ のスペクトルを示している。 $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeX}_2(\text{bzox})_4]$ のスペクトルは、明瞭に2つの成分に分裂しており、 $8 \sim 11 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 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 ($3d^6$) のスペクトルを示している。また、吸収帯の分裂幅は $5 \sim 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ で、ブromo鉄(II)錯体はクロロ鉄(II)錯体より大きい。 $[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$, $[\text{FeBr}_2(\text{acox})_4]$ $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ の反射スペクトルは D_{4h} 対称の $[\text{FeCl}_2(\text{py})_4]$ と $[\text{FeBr}_2(\text{py})_4]$ の反射スペクトル³⁾とよく似ており、2つの成分に分裂している。

図 2



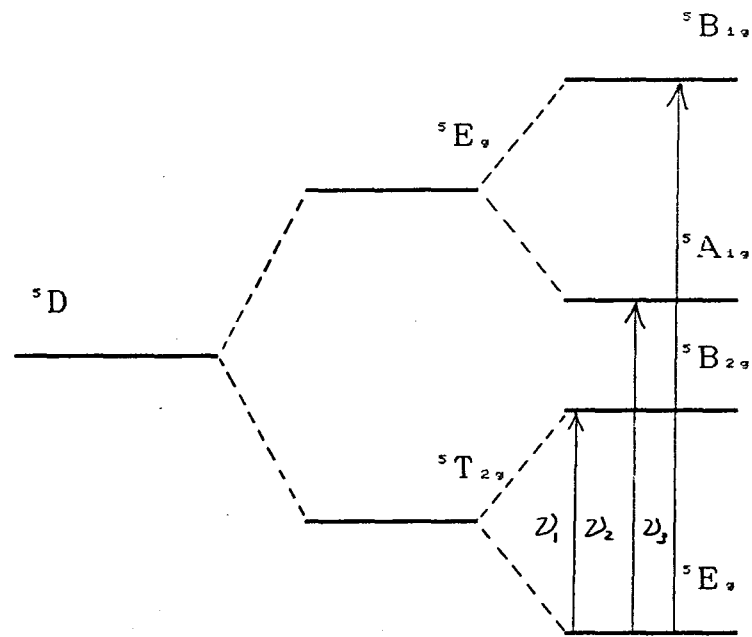
Electronic absorption spectra by reflectance of iron(II) complexes

1. $[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$ 2. $[\text{FeBr}_2(\text{acox})_4]$ 3. $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$
 4. $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

O_h 対称の高スピン型六配位 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 O_h 対称 から D_{4h} 対称 に低下すると T_{2g} 準位 と E_g 準位は、それぞれ2つのエネルギー準位に分裂し、 ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5E_g (\nu_1)$, ${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5E_g (\nu_2)$, ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5E_g (\nu_3)$ 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 ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5E_g$ 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(II) 錯体が近似的に D_{4h} 対称 をとっていると仮定すると $6.5 \sim 8.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と 約 $10.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の配位子場吸収帯は、それぞれ ${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5E_g (\nu_2)$ 遷移 と ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5E_g (\nu_3)$ 遷移 に帰属できる。

図3

Schematic diagram of energy levels in d^6 systems



(a) 自由イオン (b) O_h 対称 (c) D_{4h} 対称

trans- [FeX₂L₂] 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⁷⁾。

$$\nu_2 = E(^5A_{1g} \leftarrow ^5E_g) \quad (1)$$

$$\nu_3 = E(^5B_{1g} \leftarrow ^5E_g) \quad (2)$$

$$\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2 = -8/3 d\sigma \quad (3)$$

$$d\sigma = \sigma_z - \sigma_{xy} \quad (4)$$

z軸方向の配位子のσの反結合性(σ_z)とxy軸方向の配位子のσの反結合性(σ_{xy})の差をdσとすれば、分裂の度合は(3)式のようにΔν = -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。

表3

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

complex	⁵ A _{1g} ← ⁵ E _g	⁵ B _{1g} ← ⁵ E _g	dσ
[FeCl ₂ (acox) ₂]	8570	10630	-773
[FeBr ₂ (acox) ₂]	6770	11100	-1624
[FeCl ₂ (bzox) ₂]	7630	10270	-990
[FeCl ₂ (bzox) ₂ (CH ₃ OH) ₂]	7500	10600	-1163
[FeCl ₂ (py) ₂]*	8550	10300	-656
[FeBr ₂ (py) ₂]*	7750	10650	-1088

ν: cm⁻¹

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

次に、4000~700 cm^{-1} 領域の $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_4]$ 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。 $\text{FeX}_2(\text{acox})_4$ のC=N伸縮振動 ($\nu(\text{C=N})$) は、1670~1665 cm^{-1} に現れ、また $\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4$ のC=N伸縮振動 ($\nu(\text{C=N})$) は、1650 cm^{-1} 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 $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ では、少しだけ高波数側に移動している。また、 $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ 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^{-1} だけ低波数側に移動が見られる。 $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ のNO伸縮振動 ($\nu(\text{N-O})$) は、前者では 970 cm^{-1} (肩) と 940 cm^{-1} に現れ、後者では 970 cm^{-1} と 945 cm^{-1} 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^{-1} 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

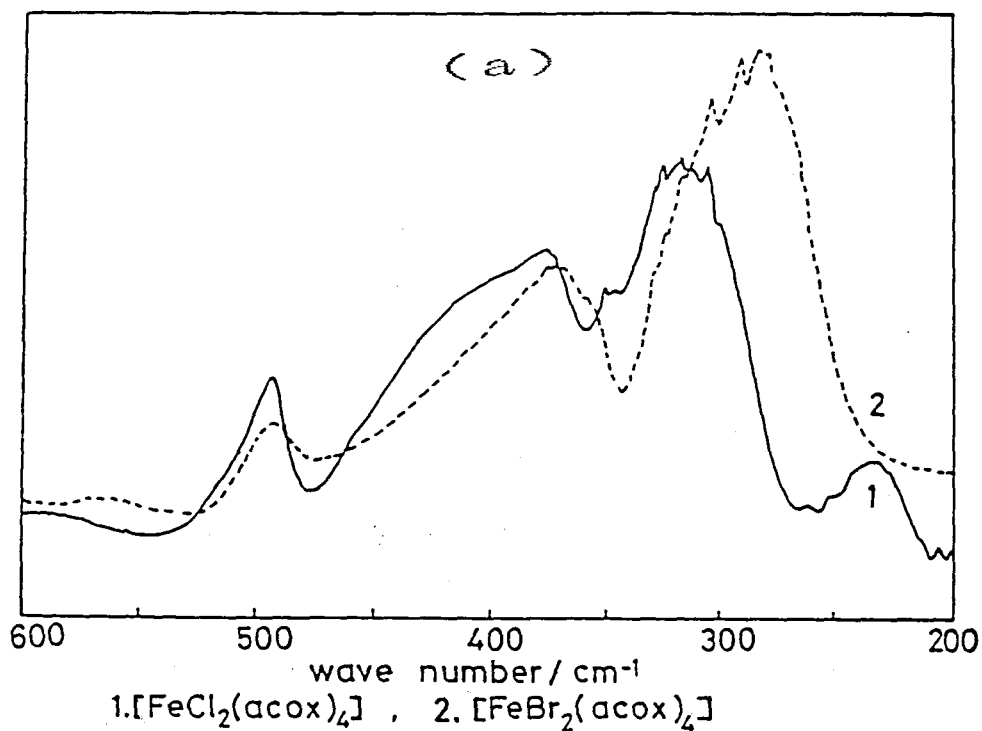
Infrared spectra of $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_4]$
and $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

complex	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$
$[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$	3350	1665	940 sh , 922
$[\text{FeBr}_2(\text{acox})_4]$	3250	1660	940 sh , 920
$[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$	3240	1650	958 , 938
$[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	3360, 3220	1640	950 , 930
acox	3100	1650	970 sh , 940
bzox	3250	1624	970 , 942

ν : cm^{-1} , sh : shoulder

图 4

Far-infrared spectra of $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$



Far-infrared spectra of $[\text{FeX}_2(\text{bzoX})_4]$ and $[\text{FeX}_2(\text{bzoX})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

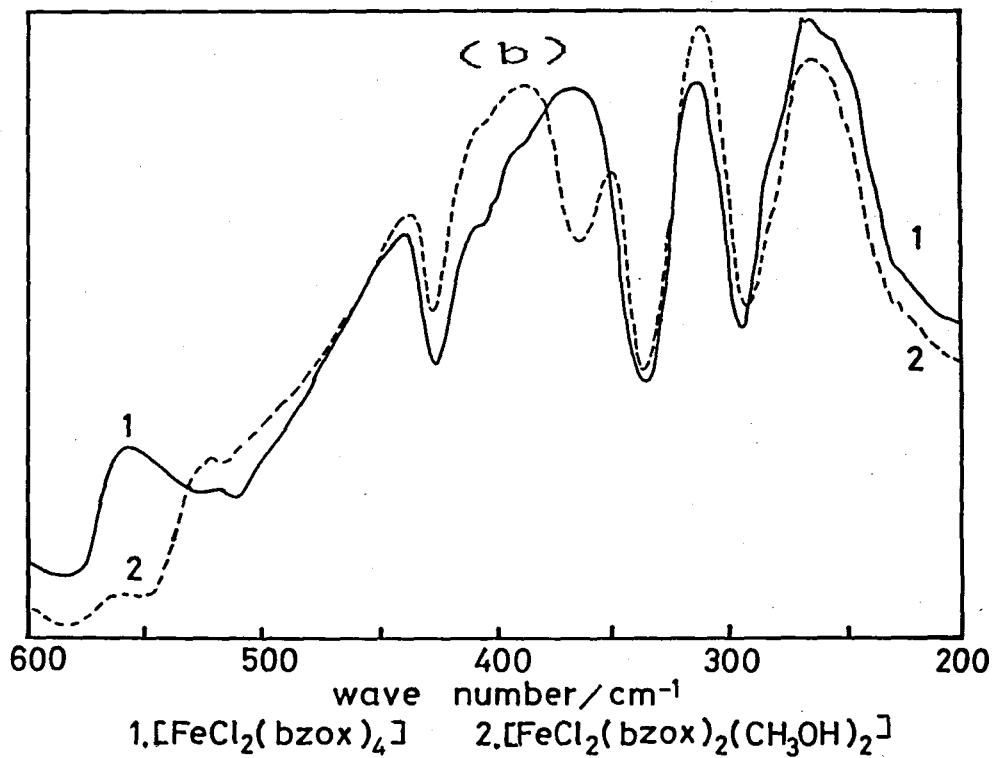


図4-aおよび図4-bは $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ 、 $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ および $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ の $600\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外スペクトルである。図4-a中の1, 2はそれぞれ $[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeBr}_2(\text{acox})_4]$ の赤外スペクトルを示している。また、図5-b中の1, 2は、それぞれ $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ 、 $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ 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(II)錯体の $\text{Fe(II)}-\text{N}$ 結合に基づく伸縮振動は、通常約 $370\sim 320\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れることが知られている⁹⁾。

$[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ (図4-a) の $\text{Fe(II)}-\text{N}$ 結合に基づく伸縮振動は約 358 cm^{-1} と約 340 cm^{-1} に現れ、また $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ の $\text{Fe(II)}-\text{N}$ 結合に基づく伸縮振動は約 336 cm^{-1} に観測できる。さらに、 $[\text{FeCl}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ は、 $\text{Fe(II)}-\text{N}$ 結合の他に、 $\text{Fe(II)}-\text{Cl}$ 結合に基づく伸縮振動が、約 $290\sim 270\text{ cm}^{-1}$ に観測できる。

以上の議論から $[\text{FeX}_2(\text{acox})_4]$ と $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_4]$ 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。

(i) $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

$[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ の室温における磁気モーメントは、約 5.3 BM 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 $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ のニトロベンゼン中の電気伝導度¹⁰⁾は非常に小さく非電解質である(表2)。

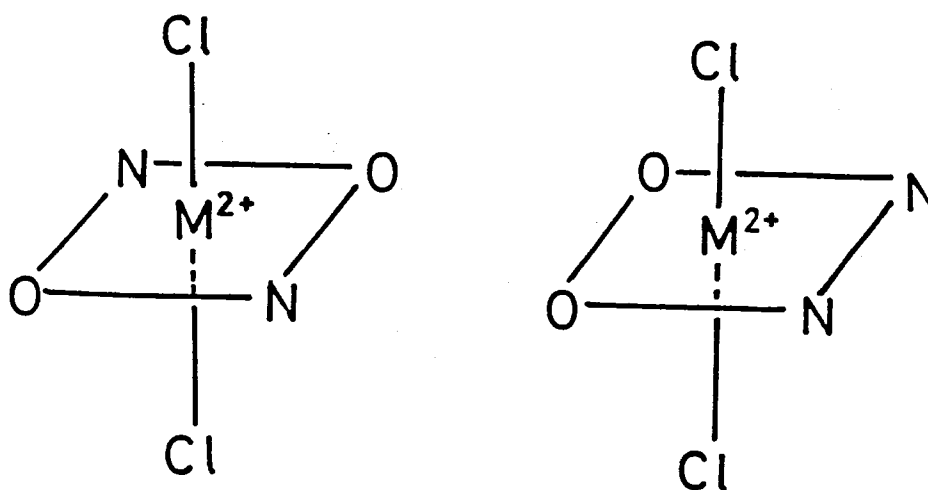
したがって、 $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ は、ベンズアルデヒドオキシム2分子、塩化物イオン2個、メタノール2分子が鉄(II)イオンに配位した $[\text{FeX}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ タイプの高スピン型六配位錯体と推定される。ベンズアルデヒドオキシムの窒素原子とメタノールの酸素原子は、互いに分光化学系列で近接しており、 $[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ は近似的に $[\text{FeX}_2\text{N}_4]$ タイプの錯体とみなすことができる。

$[\text{FeCl}_2(\text{bzox})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ の反射スペクトル(図2, 表3)は、

[FeCl₂(bzox)₂] 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 [FeX₂N₂] 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)₂] と同じようにD_{4h}対称に近似すれば、7.5×10³cm⁻¹と10.6×10³cm⁻¹の吸収帯は、それぞれ⁵A_{1g}←⁵E_g遷移と⁵B_{1g}←⁵E_g遷移に帰属できる。

[FeCl₂(bzox)₂] と [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂] のdσは、それぞれ-990cm⁻¹と-1163cm⁻¹で、σ反結合性は[FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂]の方が、[FeCl₂(bzox)₂]より大きくなっている。

4000~700cm⁻¹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) ⁹⁾ を表4に示す。 [FeCl₂(bzox)₂(CH₃OH)₂] のC=N伸縮振動 (ν (C=N)) は、1640 cm⁻¹ に現れ、これは配位子のフリーの状態と比べて、16 cm⁻¹ だけ高波数側に移動している。また、NO伸縮振動 (ν (N-O)) は 950 cm⁻¹ と 930 cm⁻¹ に現れ、これは配位子のフリーの状態と比べて、20~12 cm⁻¹ 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 (ν (OH)) が予想できる。事実、OH伸縮振動 (ν (OH)) が 3350 cm⁻¹ と 3230 cm⁻¹ 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OH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げがたい。さらに、この錯体は 1010 cm⁻¹ にメタノールのC-O伸縮振動 (ν (C-O)) ¹⁰⁾ が観測できる。図5-bの赤外スペクトルでは、[FeCl₂(bzox)₂] とは異なった吸収帯 (Fe(II)-O結合) が約363 cm⁻¹ に観測できる。これはメタノールの鉄(II)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)-Cl結合に基づく伸縮振動が、約291 cm⁻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(II)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(II)イオンに配位している。 [FeCl₂(bzox)₂(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 ベンズアルデヒドオキシム分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

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(III)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(III)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(III)錯体は、元素分析結果から $FeX_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ の組成式をもっている。

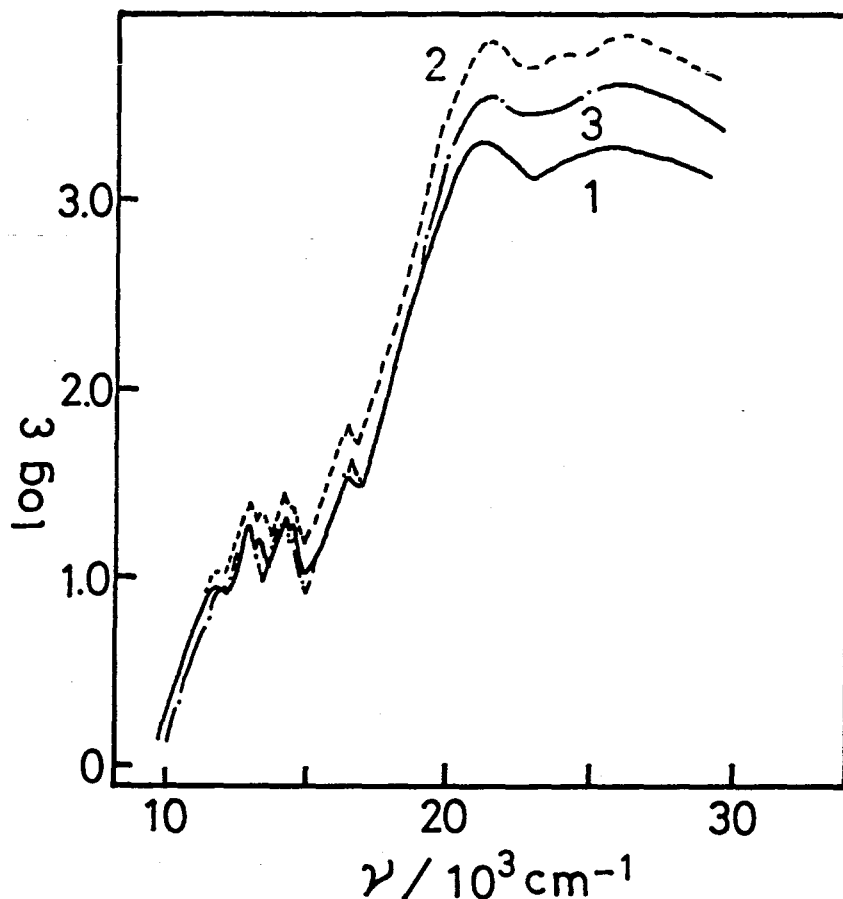
$FeX_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ の室温における磁気モーメント(表1)は、6.0~5.9 BM で、高スピン型鉄(III)錯体に妥当な値である。また、これらの錯体の磁気モーメントの値は、ほとんどスピンオンリーに近い値である。

図6および表5~6は $FeX_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ 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。

$FeCl_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ 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、 $FeBr_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ 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。

$FeBr_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ 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。 $FeCl_3 \cdot (ketone\ oxime)_2$ は、アセトン中では時間とともに徐々に分解を受ける。

図 6



Electronic absorption spectra of $[\text{FeBr}_2\text{L}_2]\text{Br}$ in acetone : 1, L=atox 2, L=butox 3, L=petox

表 5

Main d-d bands (ν) of $[\text{FeCl}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{Cl}$ **

$[\text{FeCl}_2(\text{atox})_2]\text{Cl}$	$[\text{FeCl}_2(\text{butox})_2]\text{Cl}$	$[\text{FeCl}_2(\text{petox})_2]\text{Cl}$	$[\text{Et}_3\text{N}][\text{FeCl}_4]^{\text{a,b}}$
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 10^3 cm^{-1} である。

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

表 6

Main d-d bands (ν) of $[\text{FeBr}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{Br}$ in acetone

$[\text{FeBr}_2(\text{atox})_2]\text{Br}$	$[\text{FeBr}_2(\text{butox})_2]\text{Br}$	$[\text{FeBr}_2(\text{petox})_2]\text{Br}$	$[\text{Et}_3\text{N}][\text{FeBr}_4]^*$
$\nu(\log \epsilon)$	$\nu(\log \epsilon)$	$\nu(\log \epsilon)$	$\nu(\log \epsilon)$
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)
—	—	—	16.0(1.58)
16.3(1.62)	16.3(1.80)	16.5(1.62)	16.5(1.77)

単位は 10^3 cm^{-1} である。

* Taken from reference (12) in this chapter .

表 7

Conductivities of $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ in nitrobenzene and acetone

complex	$\Lambda^{\circ}_{\text{a}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Lambda^{\circ}_{\text{b}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$[\text{FeCl}_2(\text{atox})_2]\text{Cl}$	26.5	100.0
$[\text{FeBr}_2(\text{atox})_2]\text{Br}$	26.4	134.5
$[\text{FeCl}_2(\text{butox})_2]\text{Cl}$	29.5	126.5
$[\text{FeBr}_2(\text{butox})_2]\text{Br}$	23.0	108.5
$[\text{FeCl}_2(\text{petox})_2]\text{Cl}$	23.1	111.5
$[\text{FeBr}_2(\text{petox})_2]\text{Br}$	22.5	130.5

*a in nitrobenzene *b in acetone

at room temperature .

室温における $\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2$ のニトロベンゼン中の電気伝導度¹¹⁾を表7に示す。 $\text{FeCl}_2(\text{ketone oxime})_2$ 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 $\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2$ 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 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]^+$ とハロゲン化物イオン X^- から成り立っており、 $\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2$ は、 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ と書き表わすことができる。以後、 $\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2$ を $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ と書き表わす。

表5に示すように *atox*, *butox* および *petox* の3つの配位子の可視領域における $[\text{FeCl}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{Cl}$ の固体のスペクトルは、正四面体構造の $[\text{Et}_3\text{N}][\text{FeCl}_4]^{12)}$ 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、*atox*, *butox* および *petox* の3つの配位子の可視部における $[\text{FeBr}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{Br}$ のアセトン中の溶液スペクトルは、正四面体構造の $[\text{Et}_3\text{N}][\text{FeBr}_4]^{12)}$ 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 ${}^4\text{E}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_1$, ${}^4\text{A}_1(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_1$ および ${}^4\text{E}(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_1$ 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。 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ の $d-d$ 吸収帯の吸光度は高スピン型の八面体型 $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体よりも著しく大きい。

次に $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ 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。

表 8

Main infrared bands of $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$

complex	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$
$[\text{FeCl}_2(\text{atox})_2]\text{Cl}$	3180	1660	1263
$[\text{FeBr}_2(\text{atox})_2]\text{Br}$	3160	1658	1262
$[\text{FeCl}_2(\text{butox})_2]\text{Cl}$	3150	1658	1262
$[\text{FeBr}_2(\text{butox})_2]\text{Br}$	3150	1650	1260
$[\text{FeCl}_2(\text{petox})_2]\text{Cl}$	3270	1640	1262
$[\text{FeBr}_2(\text{petox})_2]\text{Br}$	3150	1640	1262
atox	3600~3200	1675	1270
butox	3600~3200	1665	1270
petox	3600~3200	1660	1275

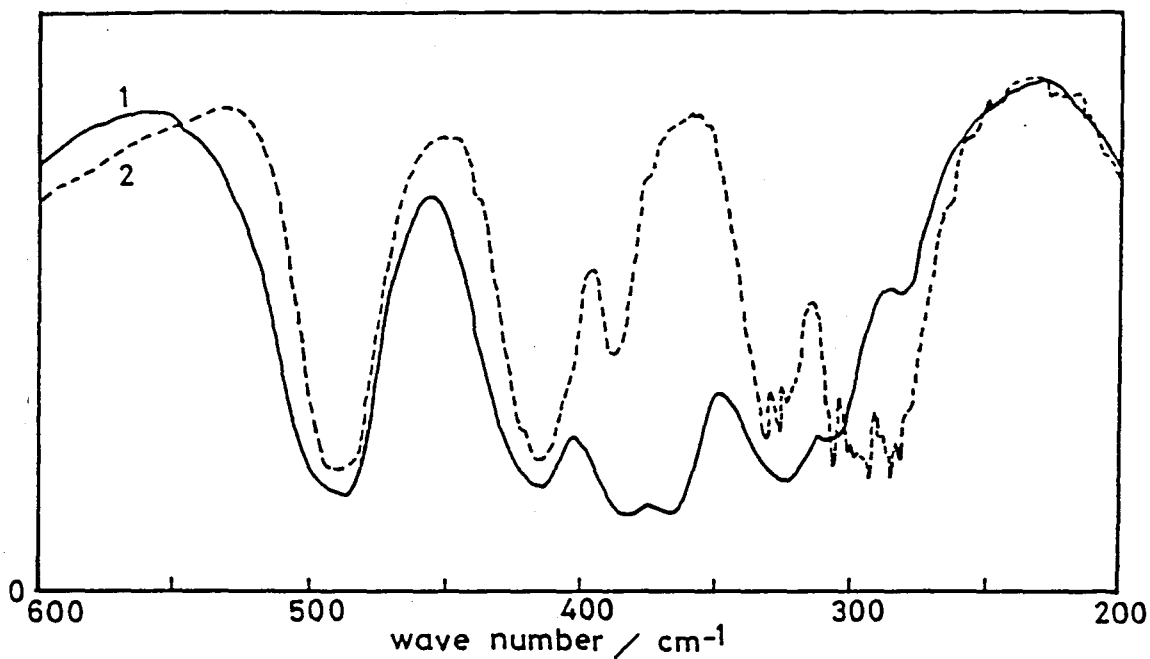
 $\nu: \text{cm}^{-1}$

$[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ のNO伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$)⁹⁾ および C=N伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$)⁹⁾ は、それぞれ $1263\sim1260\text{cm}^{-1}$ と $1665\sim1640\text{cm}^{-1}$ に現れ、フリーの状態に比べてNO伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$) は、 $12\sim10\text{cm}^{-1}$ だけ低波数側に、またC=N伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) は、 $35\sim5\text{cm}^{-1}$ だけ低波数側に移動が見られる。

$600\sim200\text{cm}^{-1}$ 領域の赤外スペクトルを図7に示す。

图 7

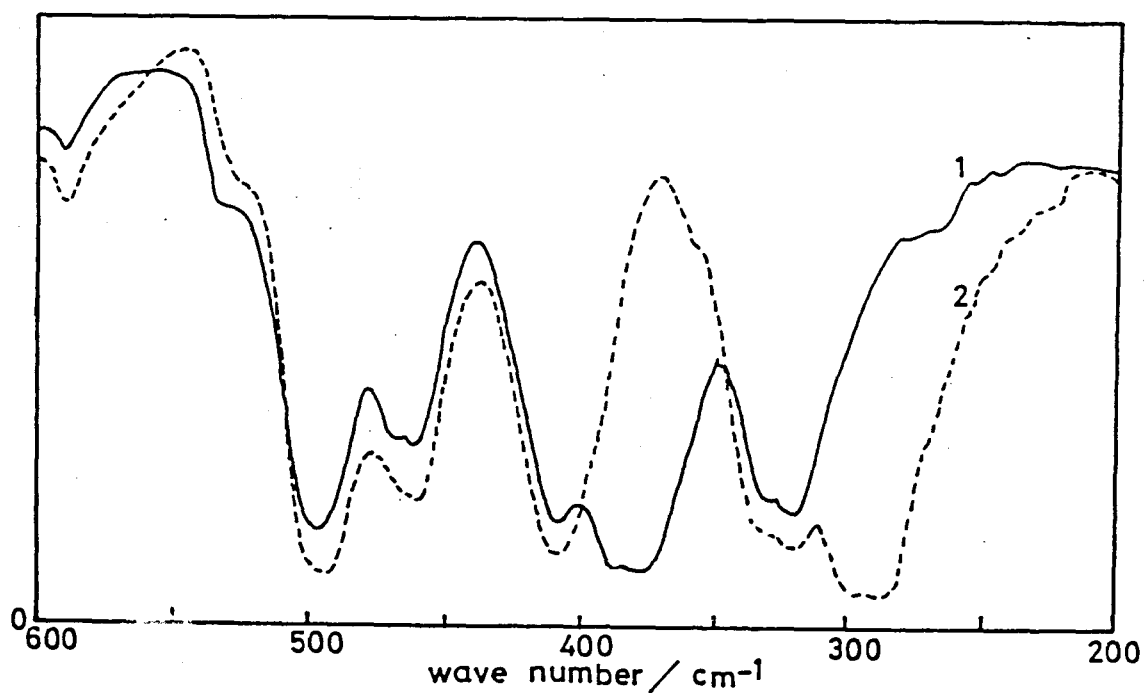
Far-infrared spectra of $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$



1 $[\text{FeCl}_2(\text{atox})_2]\text{Cl}$

2 $[\text{FeBr}_2(\text{atox})_2]\text{Br}$

(a)

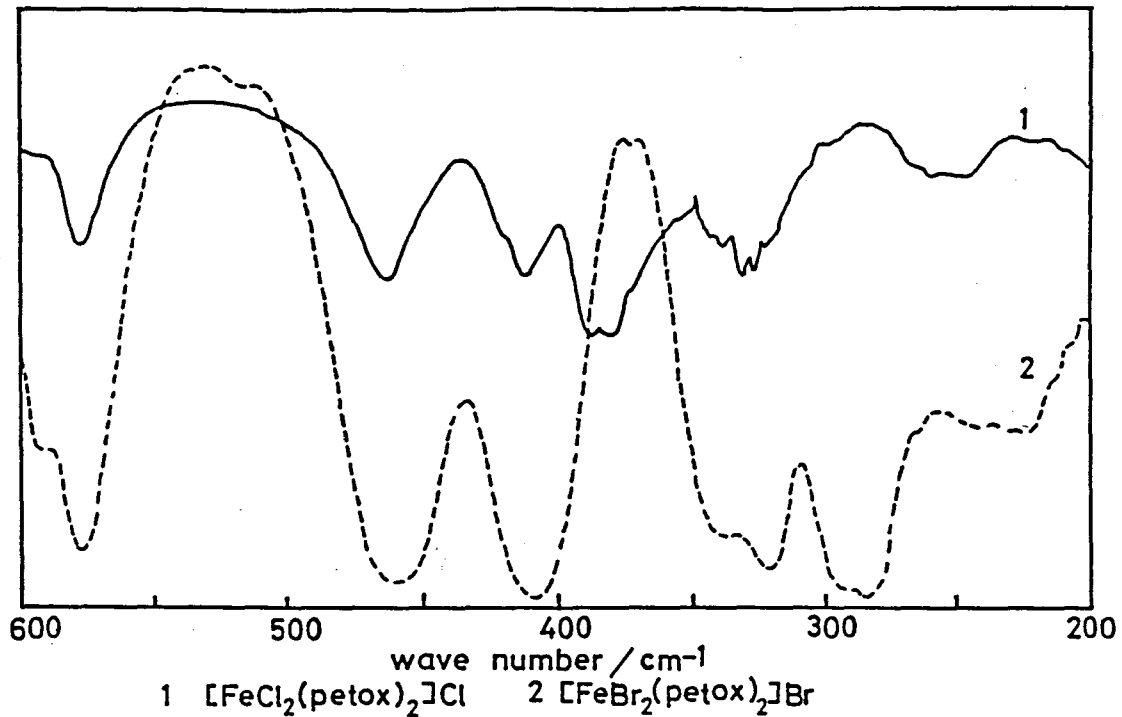


1 $[\text{FeCl}_2(\text{butox})_2]\text{Cl}$

2 $[\text{FeBr}_2(\text{butox})_2]\text{Br}$

(b)

図 7



(c)

$[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_2]$ 錯体では NO 伸縮振動 ($\nu(\text{N-O})$)⁹⁾ は低波数側に移動し、 $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$)⁹⁾ は高波数側に移動しているのに対して、 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ では、 NO 伸縮振動と $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動は低波数側に移動している。したがって、 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ と $[\text{FeX}_2(\text{aldehyde oxime})_2]$ では、配位子の金属イオンに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 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ の $600\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 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 $\text{Fe(III)}-\text{L}$ 結合に基づく伸縮振動と考えられる。さらに、 $400\sim 250\text{ cm}^{-1}$ の領域では $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ 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。 $383\sim 387\text{ cm}^{-1}$ と $285\sim 290\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は、それぞれ $\text{Fe(III)}-\text{Cl}$ 結合と $\text{Fe(III)}-\text{Br}$ 結合に基づく伸縮振動と予想される。 正四面体型

鉄(III)錯体として $[\text{Et}_3\text{N}][\text{FeCl}_4]$ と $[\text{Et}_3\text{N}][\text{FeBr}_4]$ が知られているが、これらの錯体の Fe(III)-Cl 結合と Fe(III)-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。

$[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ の Fe(III)-Cl 結合と Fe(III)-Br 結合に関する上記の予想は支持される。

$[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ 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

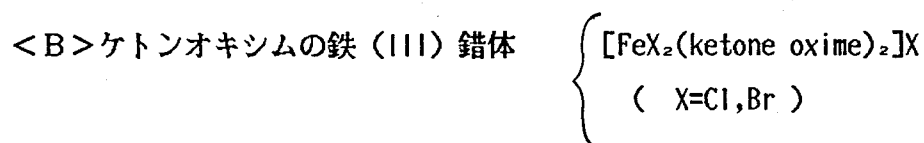
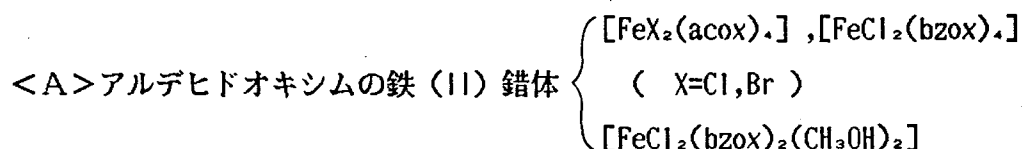
(2) 鉄(III)イオンは窒素原子よりも酸素原子の方に親和性が高いこと¹⁹⁾

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、 $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ 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。



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。

$[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]\text{X}$ は、錯イオン $[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]^+$ 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。

$[\text{FeX}_2(\text{ketone oxime})_2]^+$ 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。

- 1) H.Tanaka ,H.Kuma ,and S.Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50 ,3259 (1977).
- 2) W.Hieber and F. Leutert, Ber., 60 ,2296 (1927).
- 3) R.Scholl , Ber., 21 ,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., 3 ,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., 75 , 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., 1961, 3512.
(c)H.L.Friedman , J. Am. Chem. Soc., 74 ,5 (1952).
- 13) F.A.Cotton and G.Wilkinson , "Advanced Inorganic Chemistry ", John Wiley
& Sons , Chapter29 , p864 (1966).

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

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(II), コバルト(II) および銅(II) 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(II), 鉄(III) 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 MX_2L_2 型, MX_2L_2 (多核構造) 型, $MSO_4 \cdot L_3 \cdot 3H_2O$ 型および $MSO_4 \cdot L_3 \cdot H_2O$ (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¹⁾ 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、分光化学系列でピリジンよりもやや弱いことがわかった。

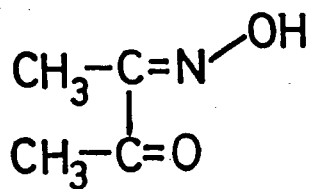
また、ケトンオキシムを配位子とした場合には、鉄(III) 錯体²⁾ が生成した。ケトンオキシムの鉄(III) 錯体では配位子の立体条件および相互の電子反発から酸素原子で鉄(III) イオンに配位しており、またアルデヒドオキシムの鉄(II) 錯体はアルデヒドオキシムのニッケル(II) 錯体と同じ *trans*- $[MX_2L_2]$ 型で、配位子はオキシムの窒素原子で金属イオンに配位している。これらの錯体では、オキシムは分子の形で配位しており、オキシム基のプロトンは失われていない。

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 ($Hd ox-enR$) (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ノ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 ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ 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ノオキシムの分光化学系列の位置を求めることができる。

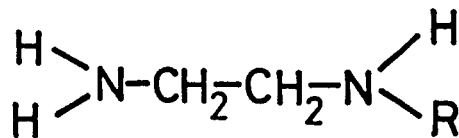
また、 $Hd ox-enR$ のニッケル(II) イオンに対する配位様式、 $Hd ox-enR$ の第2 窒素原子 (β 窒素原子) の置換基にともなう窒素原子の配位能力および置換基Rの立体障害が錯体に及ぼす影響について明らかにすることも興味深い。

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 $Hd ox-enMe$, $Hd ox-enEt$, $Hd ox-enPh$ と略記する(図1)。

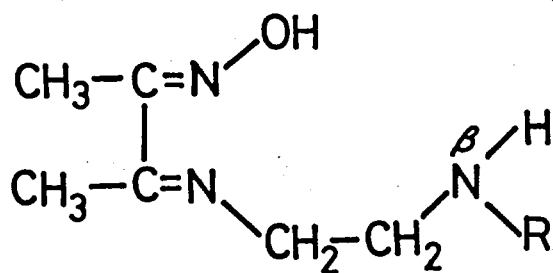
图 1



Hdox



NR-en



Hdox-enR

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) 3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム

無水エタノール (50ml) 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、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10mlまで濃縮した。これにn-ヘキサン (20ml) 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: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$

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-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム

Hdox-enEtは、Hdox-enMeと同じ方法で合成した。

元素分析: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$

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-2-ブタノンオキシム}
ニッケル(II)・臭化物・水(1/3) [Ni(Hd ox-enMe)₂]Br₂·
3H₂O

無水エタノール(30ml)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、70℃で3時間反応した。この溶液を減圧下で3~5mlまで濃縮した。これとは別に無水NiBr₂(10mmol)を無水エタノール(50ml)に加熱しながら溶かし、これを30mlまで濃縮した。さらにiso-プロパノール10ml, 2,2-ジメトキシプロパン3mlを加え80℃で3時間還流させた後、これを5ml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%

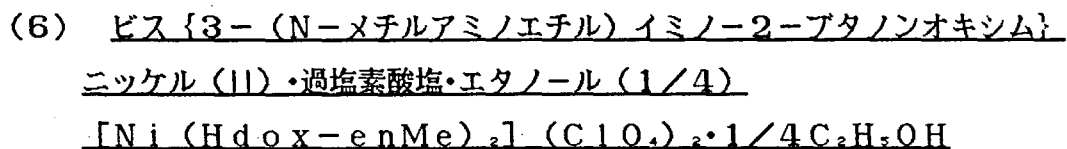
(4) ビス{3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}
ニッケル(II)・ヨウ化物・水(1/1) [Ni(Hd ox-enMe)₂]I₂
H₂O

[Ni(Hd ox-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NiI₂·6H₂O(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、ろ液を減圧下で約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%

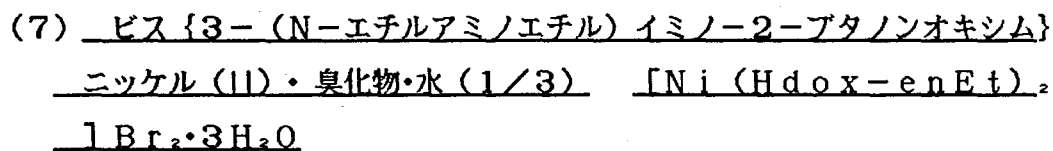
(5) ビス{3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}ニッ
ケル(II)・硝酸塩・水(5/2) [Ni(Hd ox-enMe)₂](NO₃)₂
5/2H₂O

[Ni(Hd ox-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-

ル100mlと2,2-ジメトキシプロパン2mlを加えた。これを70℃で2時間攪拌した後、減圧下で約10ml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10~15ml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%



無水エタノール50ml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、70℃で3時間反応した。これを20mlまで濃縮した。次に、Ni(ClO₄)₂·6H₂O(10mmol)に無水エタノール10mlと2,2-ジメトキシプロパン2ml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て、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%



無水エタノール150ml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30mlまで濃縮した。これにiso-プロパノール10mlと2,2-ジメトキシプロパン2mlを加え、80℃で3時間反応させた。これを5ml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掻き混ぜ反応させた。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%

(8) 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(II)・ヨウ化物・エタノール(1/1) $[\text{Ni}(\text{Hd ox-enEt})_2]$
 $\text{I}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

iso-プロパノール50mlに $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10mmol)を溶かし、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-ブタノンオキシム(Hd ox-enEt)(25mmol)を加え、冷却しながらガラス棒でよく掻き混ぜた。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(II)・過塩素酸塩・エタノール(1/1)
 $[\text{Ni}(\text{Hd ox-enEt})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

iso-プロパノール 50ml に $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10mmol) 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-ブタノンオキシム(Hd ox-enEt)(25mmol)を加え、冷却しながらガラス棒でよく掻き混ぜた。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%

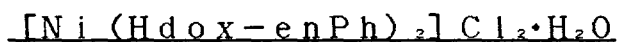
この化合物はメタノールで再結晶すると、メタノール1分子が付加した $[\text{Ni}(\text{Hd ox-enMe})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ が得られた。この錯体は茶褐色の針状結晶で形状、色および収率は上記に同じである。

(10) ビス{3-(N-フェニルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}
ニッケル(II)・塩化物・水(1/1)
 $[\text{Ni}(\text{Hd ox-enPh})_2] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

無水エタノール30ml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、80℃で3時間反応させた。これに無水 NiCl_2 (5mmol)を加え、60~70℃で6時間反応させた。これをろ

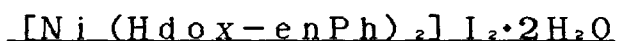
過し、ろ液を冷却した。析出した結晶をろ過し、クロロホルムから再結晶した。茶色の柱状結晶が得られた。 収率 70%

(11) ビス{3-(N-フェニルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}ニッケル(II)・臭化物・水(1/1)



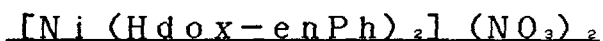
$[Ni(Hdox-enPh)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ と同じ方法で合成した。茶色の柱状結晶が得られた。 収率 70%

(12) ビス{3-(N-フェニルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}ニッケル(II)・臭化物・水(1/2)



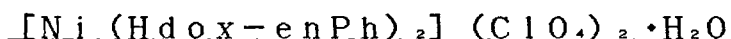
$[Ni(Hdox-enPh)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ と同じ方法で合成した。茶色の柱状結晶が得られた。 収率 70%

(13) ビス{3-(N-フェニルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム}ニッケル(II)・硝酸塩



無水エタノール30ml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、80℃で3時間反応させた。次に $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (5mmol)に無水エタノール30ml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、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-2-ブタノンオキシム}ニッケル(II)・過塩素酸塩・水(1/1)



$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2](\text{NO}_3)_2$ 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) ジ-μ-{3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシマト} ニッケル(II)・ヨウ化物 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2]\text{I}_2$

$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{I}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2gをエタノール100mlに加え、70℃で約30分間攪拌した。これをろ過しろ液を約50ml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) ジ-μ-{3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシマト} ニッケル(II)・過塩素酸塩



$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 約2gをクロロホルム300ml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(II)錯体の元素分析結果を表1に示す。

表 1

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

complex	Calcd.			Found			mp(°C)
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.18	28.63	14.32	6.16	28.76	14.32	—
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.00	26.07	13.03	4.95	26.13	13.14	149~153
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$	5.44	29.84	14.35	5.43	29.97	14.60	193~212
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.53	31.14	13.67	6.50	31.47	13.76	178~180
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{I}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5.75	30.83	11.99	5.75	30.71	11.83	188~190
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6.24	33.46	13.01	6.62	33.60	13.07	144~146
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.68	35.58	20.63	6.61	35.38	20.58	170~172
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.19	49.15	14.33	6.09	49.08	14.20	210~211
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.87	36.62	10.68	4.81	36.68	10.62	216~218
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2](\text{NO}_3)_2$	5.52	46.40	18.04	5.50	46.37	17.83	219~220
$[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2]\text{I}_2$	4.53	27.00	11.81	4.58	27.11	11.76	240~220
$[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2](\text{ClO}_4)_2$	4.91	29.26	12.80	5.00	29.59	13.04	>297

測定

得られたニッケル(II)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。

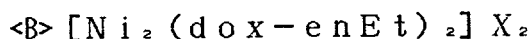
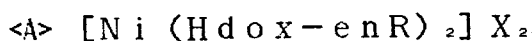
赤外スペクトルはNujol mull法で日立EPI-S2型分光光度計と日立215型赤外分光光度計で測定した。

室温における磁気モーメントは標準物質としてCoHg(NCS)₂を用い、Gouy法によって測定した。

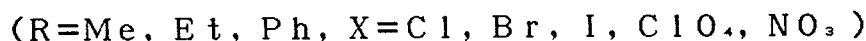
X線結晶解析は、CuK α 線を線源とし、理学AFC-54軸自動回折計を用いて行った。

融点は三田村理研工業 MEL-TEMP-MRKで測定した。

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



<A> [Ni(Hdox-enR)₂]X₂錯体



これらの錯体は元素分析から Ni(Hdox-enR)₂X₂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。Ni(Hdox-enR)₂X₂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。

表2

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

complex	μ_{eff} (BM)*
[Ni(Hdox-enMe) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O	3.2
[Ni(Hdox-enMe) ₂]I ₂ ·H ₂ O	3.2
[Ni(Hdox-enMe) ₂](ClO ₄) ₂ ·1/4H ₂ O	3.2
[Ni(Hdox-enEt) ₂]Br ₂ ·3H ₂ O	3.2
[Ni(Hdox-enEt) ₂]I ₂ ·C ₂ H ₅ OH	3.2
[Ni(Hdox-enEt) ₂](ClO ₄) ₂ ·C ₂ H ₅ OH	3.2
[Ni(Hdox-enEt) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	3.2
[Ni(Hdox-enPh) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	3.2
[Ni(Hdox-enPh) ₂]I ₂ ·2H ₂ O	3.1
[Ni(Hdox-enPh) ₂](NO ₃) ₂	3.4
[Ni ₂ (dox-enEt) ₂]I ₂	dia.
[Ni ₂ (dox-enEt) ₂](ClO ₄) ₂	dia.

*: at room temperature.

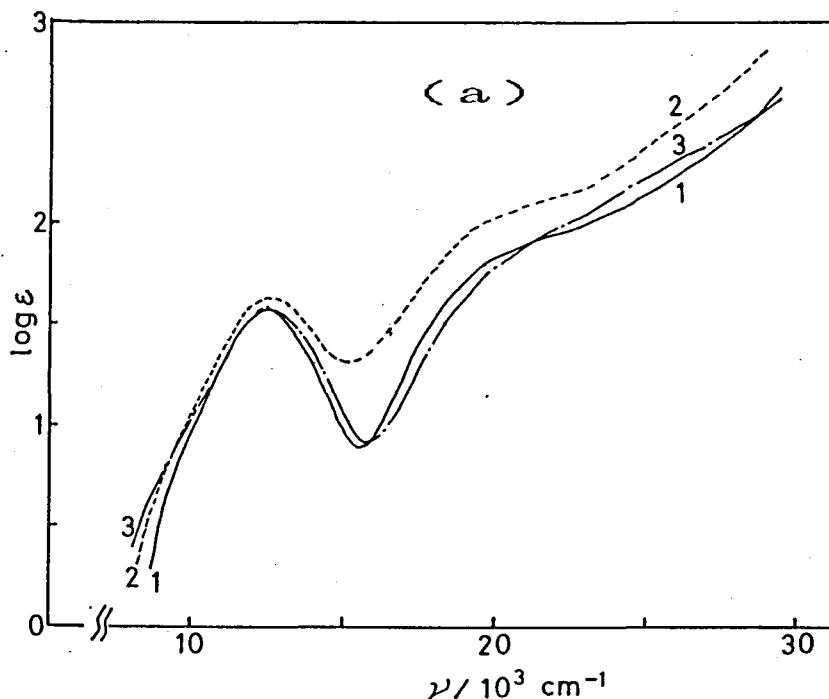
図2に得られたニッケル(II)錯体の溶液中(エタノール中)の電子スペクトルを示す。Nujol中固体のスペクトルと溶液中のスペクトルは主な点でよく一致しており、溶液中でも固体状態の構造が維持されている。可視部から近紫外部にかけて高スピン型六配位ニッケル(II)錯体に特徴的な3つのd-d吸収帯のうち2つのd-d吸収帯が約 $12 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と約 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に観測され、これらのd-d吸収帯は、それぞれ ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ 遷移と ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ 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。 $\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2\text{X}_2$ の電子スペクトルで ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ 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 O_h 対称をとっていると仮定すると約 $12 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の配位子場吸収帯は ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ 遷移(ν_1)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

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

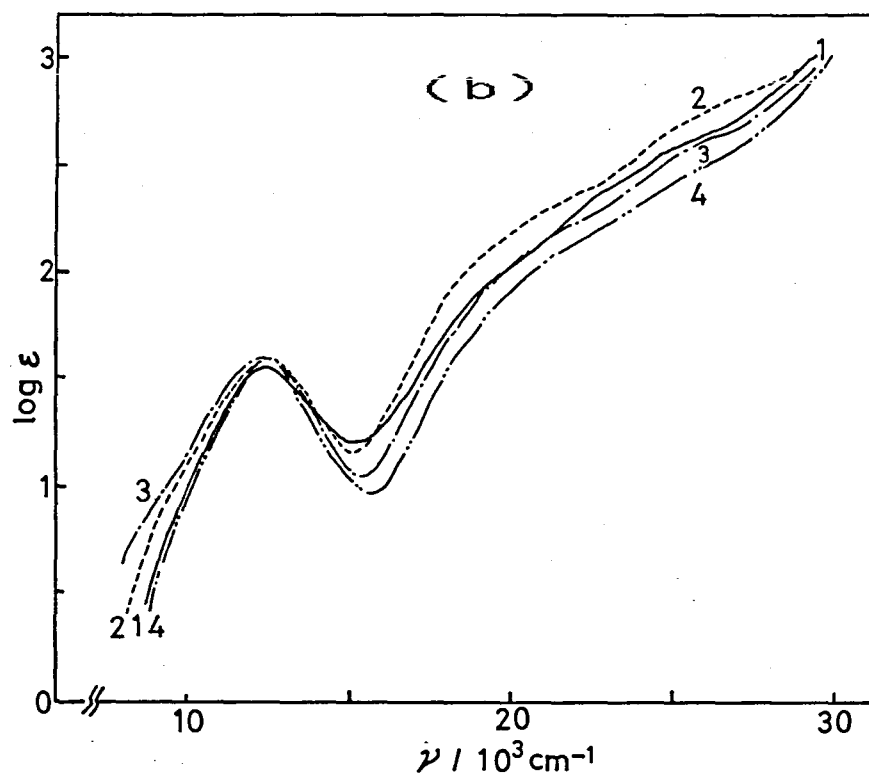
と見積もることができる。

図2

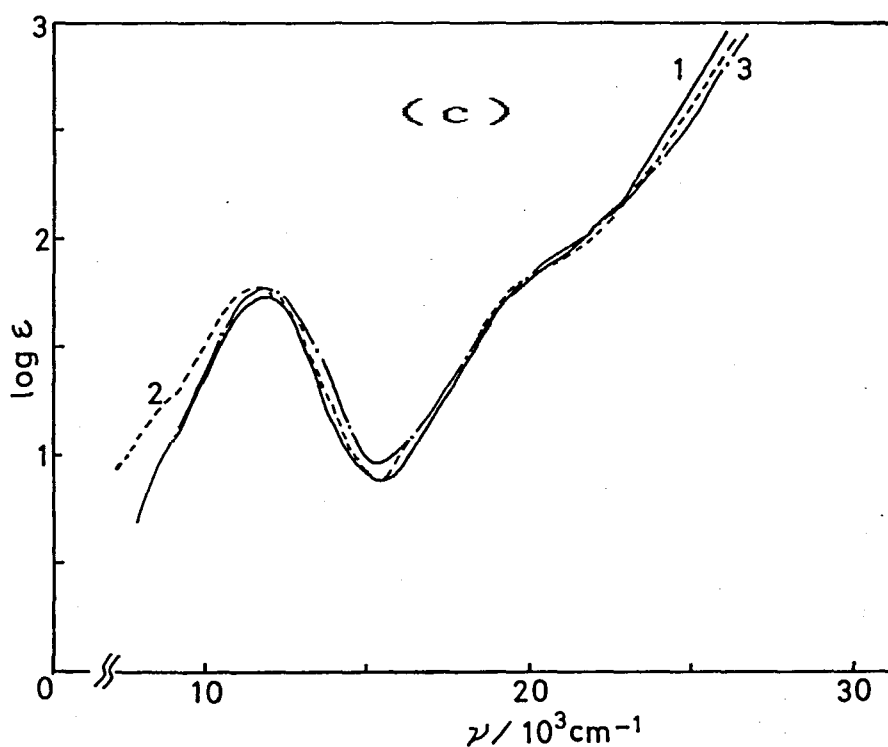


Electronic absorption spectra of $[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2]\text{X}_2$ in ethanol 1. $\text{X}=\text{Br}$, 2. $\text{X}=\text{I}$, 3. $\text{X}=\text{ClO}_4$

图 2



Electronic absorption spectra of $[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{X}_2$ in ethanol 1. $\text{X}=\text{Br}$, 2. $\text{X}=\text{I}$, 3. $\text{X}=\text{ClO}_4$, 4. $\text{X}=\text{NO}_3$



Electronic absorption spectra of $[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2]\text{X}_2$ in ethanol 1. $\text{X}=\text{Cl}$, 2. $\text{X}=\text{I}$, 3. $\text{X}=\text{NO}_3$

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N₆型とN₄O₂型の高スピン型六配位ニッケル(II) 錯体の³T_{2g} ← ³A_{2g}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
 とピピ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。

表 3

complex		Dq(cm ⁻¹)
[Salen-NHC ₆ H ₅]Ni	^{4a}	1050
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	^{4b}	1075
Ni(en) ₃ ²⁺	^{4b}	1120
[Salen-NHCH ₃]Ni	^{4a}	1150
[Ni(Hdox-enR) ₂]X		1250
Ni(bpy) ₃ ²⁺	^{4b}	1265

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
 とピピ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。



(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ピピ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。

表 4

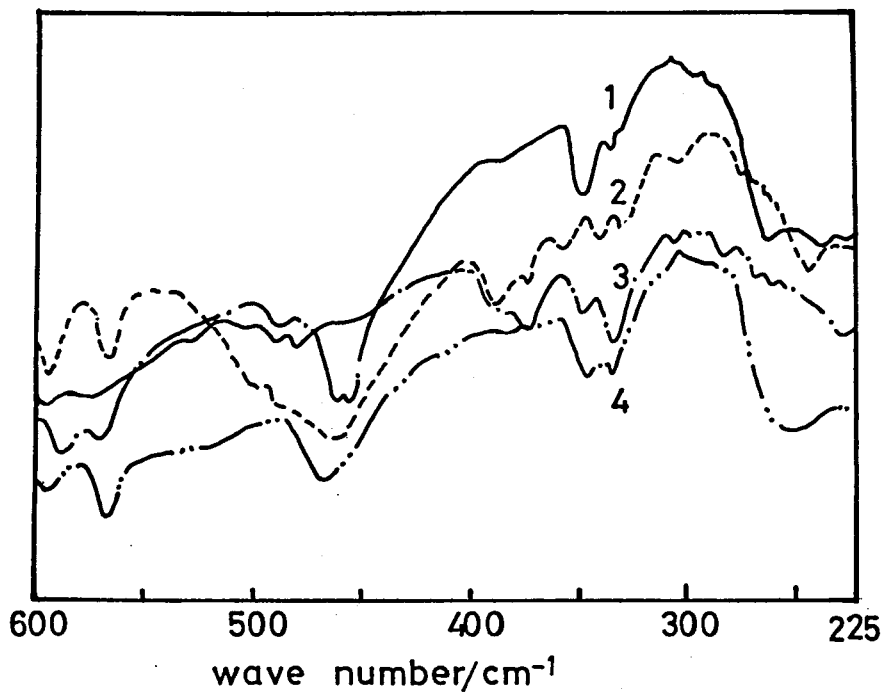
Electronic spectra of $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]\text{X}_2$ in ethanol

complex	${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g} (\log \epsilon)$
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12.5 (1.58)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.8 (1.64)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enMe})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	12.5 (1.55)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12.5 (1.58)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{I}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12.5 (1.62)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12.5 (1.58)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.7 (1.60)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11.9 (1.74)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.8 (1.78)
$[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2](\text{NO}_3)_2$	12.2 (1.78)

単位は 10^3 cm^{-1} である。

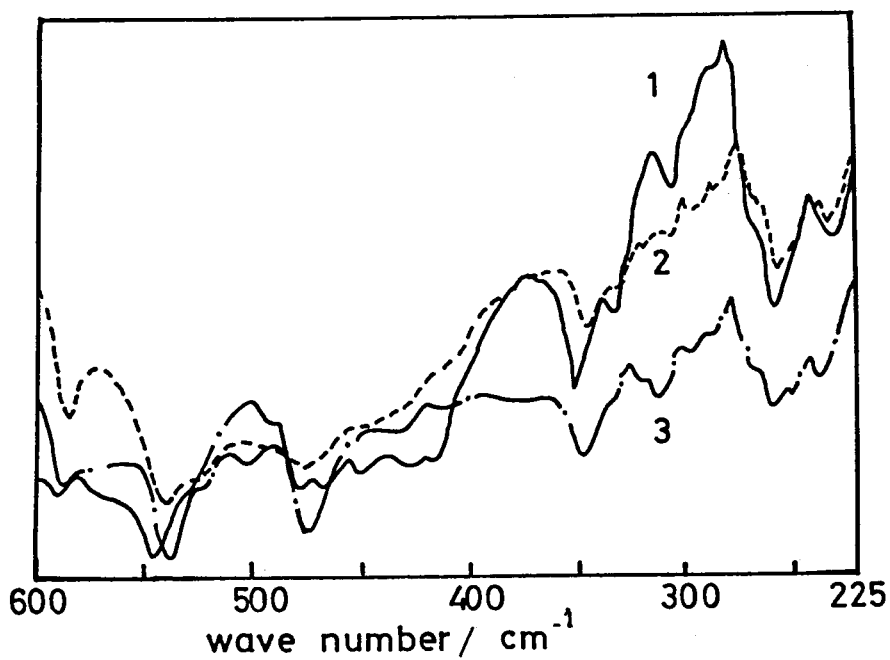
600~225 cm^{-1} 領域における $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]\text{X}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) の赤外スペクトルを図3に示す。通常、金属-配位子結合に基づく赤外吸収帯はこの領域に現れる⁵⁾。図3からわかるように、これらのニッケル(II)錯体は、この領域で陰イオンXが異なっても赤外スペクトルの主要な吸収帯に変化は認められない。これはニッケル(II)イオンのまわりの配位環境が同じであることを示しており、陰イオンXはニッケル(II)イオンに配位していないと考えられる。また、約350 cm^{-1} と約330 cm^{-1} には、Ni(II)-N結合に基づく伸縮振動が観測できる。

图 3



Infrared spectra of $[\text{Ni}(\text{Hdox-enEt})_2]\text{X}_2$
1. $\text{X}=\text{Br}$, 2. $\text{X}=\text{I}$, 3. $\text{X}=\text{ClO}_4$, 4. $\text{X}=\text{NO}_3$

(a)



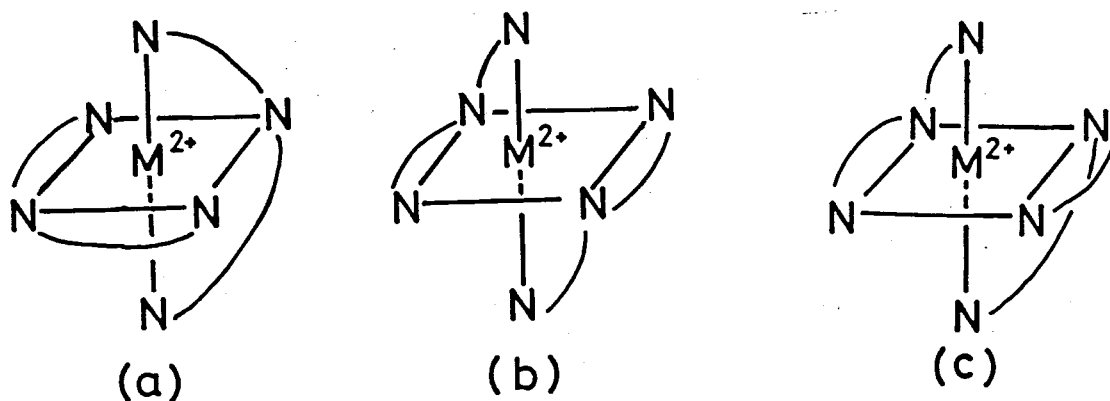
Infrared spectra of $[\text{Ni}(\text{Hdox-enPh})_2]\text{X}_2$
1. $\text{X}=\text{Cl}$, 2. $\text{X}=\text{I}$, 3. $\text{X}=\text{NO}_3$

(b)

配位子がフリーの状態では C=N伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$)⁶⁾ が約 1610 cm^{-1} 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、 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]\text{X}_2$ の N-O伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$)⁶⁾ は約 1150 cm^{-1} に現れる。これはフリーの状態の Hdox-enR の N-O伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$) 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 ($\nu(\text{NH})$)^{6,7)} は、配位した状態では $3200\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ に現れ、フリーの状態に比べて $50\sim 20\text{ cm}^{-1}$ 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 ($\nu(\text{OH})$) は、約 3300 cm^{-1} に現れるが、配位した状態では $100\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 程度高波数側に移動している。

以上に議論したように、 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]\text{X}_2$ 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 ($[\text{Salen-NHR}]_2\text{Ni}$) が、mer型構造をとりやすいことから考えると、 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]\text{X}_2$ 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



 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2] \text{X}_2$ 型錯体 (X=I, ClO₄)

1:2型錯体 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2] \text{X}_2$ の他に1:1型錯体 $\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ が得られた。

$\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ の磁性(表2)はいずれも反磁性で、 $\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ 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見られた $\nu(\text{OH})$ 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。

$\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ 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 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 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。

$\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ に似た錯体として $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2] (\text{ClO}_4)_2$ が報告されている⁹⁾。 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2] (\text{ClO}_4)_2$ は、配位子の β 窒素の置換基が $\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$ の錯体である。このニッケル(II)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⁾。 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2] (\text{ClO}_4)_2$ 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 $\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ は $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2] (\text{ClO}_4)_2$ 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、 $\text{Ni}(\text{dox-enEt}) \text{X}$ は $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2] \text{X}_2$ と表わすことができる。

$600 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外スペクトルを図6に示す。(1)と(2)は $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2] \text{I}_2$ と $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2] (\text{ClO}_4)_2$ 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、 $\text{Ni}(\text{II})-\text{N}$ 結合に基づく伸縮振動と $\text{Ni}(\text{II})-\text{O}$ 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^{5b)}。

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

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。

図 5

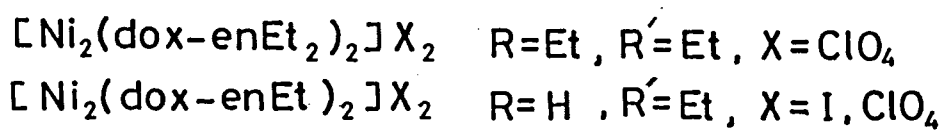
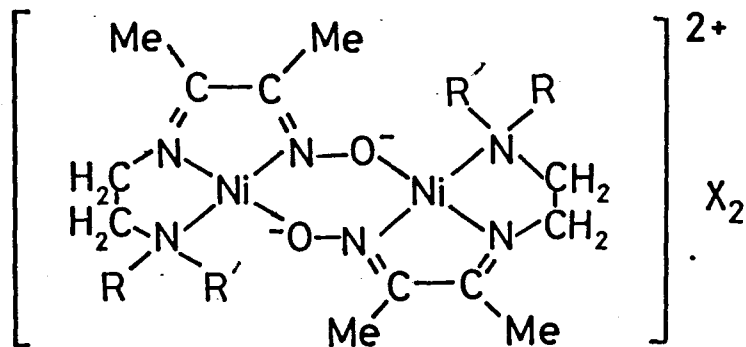
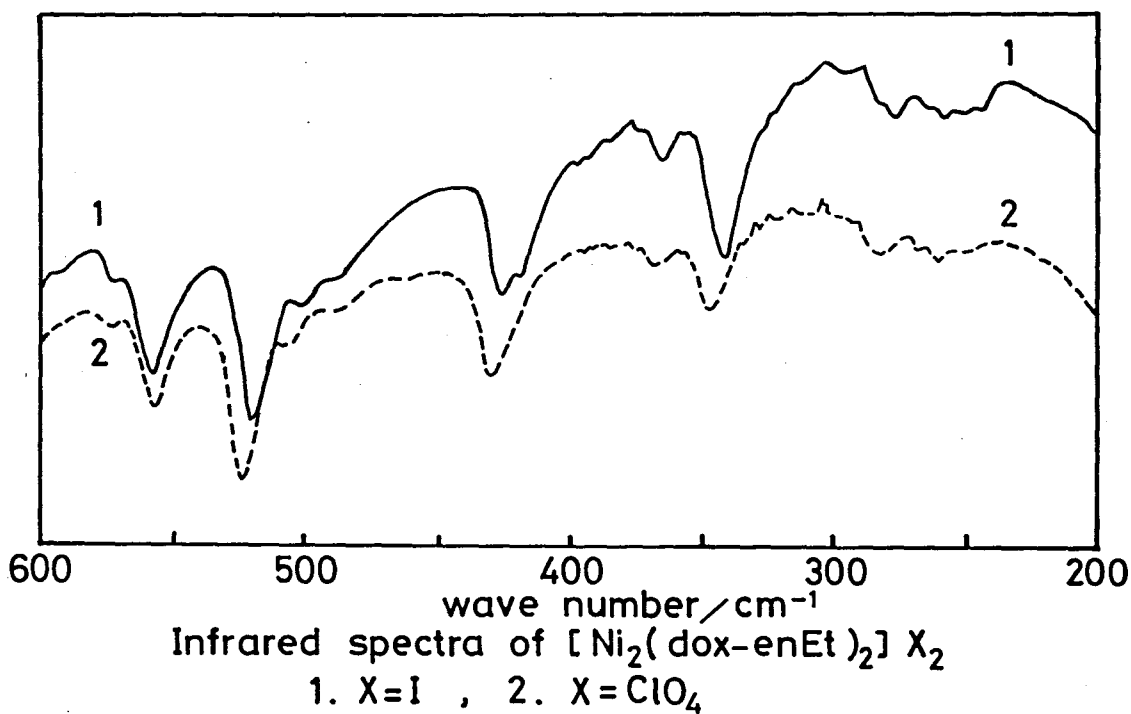


図 6

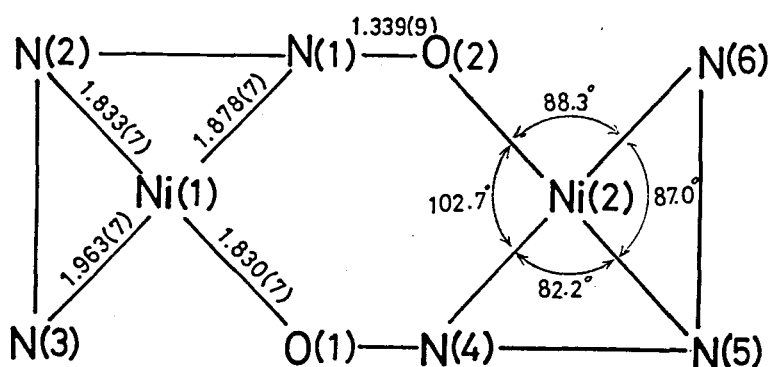


$[Ni_2(dox-enEt_2)_2](ClO_4)_2$ 錯体の分子構造

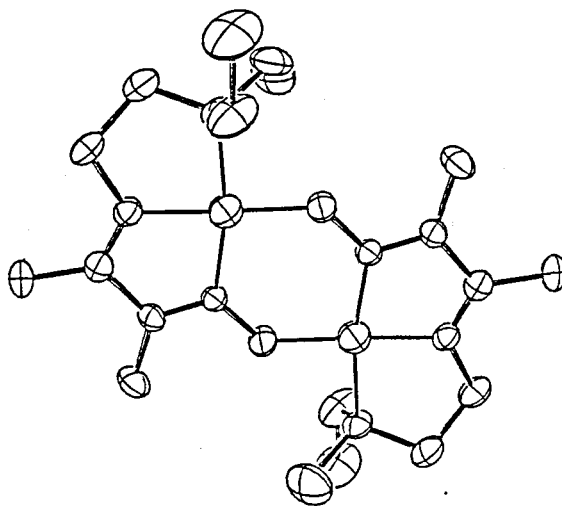
CuK α を線源として独立な反射2532個の強度を測定し($2\theta = 120^\circ$)、その内2074個の反射を用いて($F_o > 361 F_c$)解析を行った。重原子法で行い、ブロック近似最小二乗法で精密化した。最終的なR因子は水素原子を除いて7.88%であった。解析結果を図7に示す。図に示しているように、この錯体は複核構造をもっている。もう少し詳しく検討するために、ニッケル(II)原子のまわりの配位状況を図7に示す。

図 7

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



(a)



(b)

表 6

Crystal data of $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)](\text{ClO}_4)_2$

$\text{Ni}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}_5)_2$: M.W.=712.954	
monoclinic , space group $P2_1/C$	
$a=7.483(5)$, $b=21.764(2)$, $c=9.697(1)$ (Å)	
$\beta=111.57(1)$ (°)	$V=1468.6(2)$ (Å ³)
$D_o = 1.613$,	$D_m = 1.6$ (g/cm ³)
$Z = 2$	
size 0.21 × 0.51 × 0.13 (mm)	
$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ (Å) , $R=0.078$	

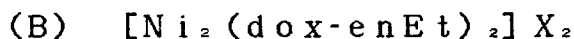
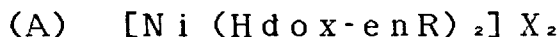
表 7

Bond length and bond angle of $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)](\text{ClO}_4)_2$

<u>bond length</u> (Å)					
Ni(1)-O(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)-O(2)	1.339(9)	N(1)-N(2)	2.440(10)
N(3)-O(1)	2.645(10)	O(1)-N(1)	2.895(9)	Ni(1)-Ni(2)	3.652(3)
<u>bond angle</u> (°)					
O(2)-Ni(2)-N(4)	103.1(3)	O(2)-Ni(2)-N(5)	169.4(3)		
O(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)-O(2)-N(1)	127.7(5)	O(2)-N(1)-Ni(1)	102.7(3)		

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(1.830 Å), 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-2-プタノンオキシム(Hdox-enR)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)の $[Ni(Hdox-enR)_2]X_2$ 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-プタノンオキシムは、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-プ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、エチレンジアミンとピピリジンの間に位置している。

(B)の $[Ni_2(dox-enEt)_2]X_2$ 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-プタノンオキシムは、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.,50 ,3259 (1977).
- 2) H.Tanaka and S.Yamada ,Synth. React.Inorg. Met.-Org. Chem., 13,915(1983).
- 3) A.B.P.Lever , Coord. Chem. Rev., 3 ,119 (1968).
- 4)(a)L.Sacconi ,P.Nannelli and U.Campigli ,Inorg. Chem., 4 ,818 (1965) .
(b)A.D.Liehr and C.J.Ballhausen ,Ann. Phys.(N.Y.) ,6 ,134 (1959).
(c)S.M.Nelson and J.Rodgers ,J. Chem. Soc., (A), 1968 , 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., 2 (1975).
- 7)(a)L.Sacconi ,I.Bertini and R.Morassi , Inorg. Chem., 6 ,1548 (1967).
(b)L.Sacconi ,Coord. Chem. Rev.,1 ,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., 86 , 45 (1977).
- 9) 隈, 田中, 南波, 山田, 未発表.

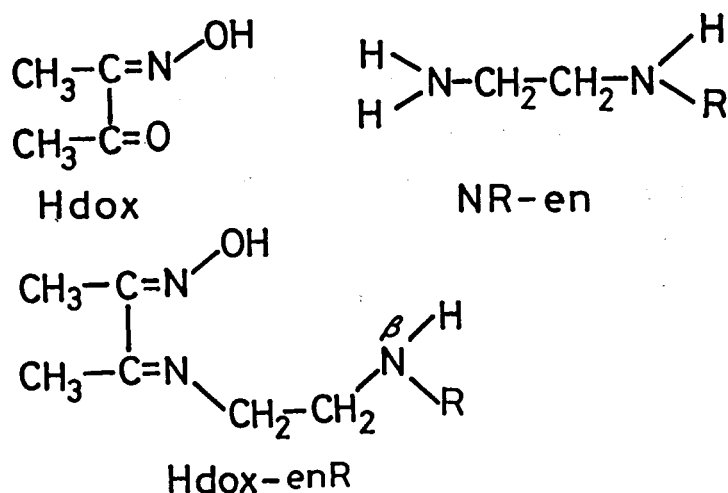
第5章

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

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 (Hd ox-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 $[\text{Ni}(\text{Hd ox-enR})_2] \text{X}_2$ 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 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2] \text{X}_2$ であることがわかった。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(III)錯体についての結果は、第6章の鉄(III)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



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) 3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム

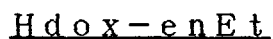
無水エタノール(50ml)に、ジアセチルモノオキシム(25mmol)とN-メチルエチレンジアミン(25mmol)を加え、70℃で3時間反応した。この溶液を室温まで冷却し、減圧下で10mlまで濃縮した。これにn-ヘキサン(20ml)を加え、2~3日冷蔵庫に放置した。析出した白色結晶をろ過し、n-ヘキサン/四塩化炭素から再結晶した。

元素分析: $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$

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-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム

Hdox-enEtは、Hdox-enMeと同じ方法で合成した。

元素分析: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$

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-2-ブタノンオキシマト}
コバルト(III)塩化物 $[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{Cl}$

無水エタノール 50ml 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20mlまで濃縮した。無水エタノール 10~30ml (iso-プロパノールの場合は30ml) に無水 CoCl_2 (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%

(4) 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}
コバルト(III)臭化物 $[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{Br}$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{Cl}$ と同じ方法で合成した。収率 30%

(5) ビス{3-(N-メチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシマト}
コバルト(III)ヨウ化物 $[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{I}$

無水エタノール 50ml 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時間還流した。この配位子溶液を20mlまで濃縮した。次に、iso-プロパノール 30ml に溶かした $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10mmol) 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) 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}
コバルト(III)過塩素酸塩 $[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{ClO}_4$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{I}$ と同じ方法で合成した。収率 30%

(7) 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}
コバルト(III)硝酸塩 $[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{NO}_3$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]$ Iと同じ方法で合成した。 収率 30%

(8) 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}
コバルト(III)塩化物 $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]$ Clと同じ方法で合成した。 収率 60%

(9) ビス{3-(N-エチルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシマト}
コバルト(III)臭化物 $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]$ Clと同じ方法で合成した。 収率 60%

(10) 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}コバルト(III)ヨウ化物 $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{I}$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]$ Iと同じ方法で合成した。 収率 60%

(11) 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}コバルト(III)過塩素酸塩 $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{ClO}_4$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]$ Iと同じ方法で合成した。 収率 60%

(12) 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}コバルト(III)硝酸塩 $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{NO}_3$

$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]$ Iと同じ方法で合成した。 収率 60%

(13) 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
マト}コバルト(III)塩化物 $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Cl}$

<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 ii>

無水エタノール 50ml 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3時間還流した。この溶液を20ml 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。三口フラスコに無水エタノール 100ml と CoCl₂ (5mmol) 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-enPh (10mmol) を加え、40℃で窒素を流しながら攪拌した。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) 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
マト}コバルト(III)臭化物 $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Br}$

$[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Cl}$ と同じ方法で合成した。 収率 60%

(15) 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
マト}コバルト(III)ヨウ化物 $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{I}$

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

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) ビス{3-(N-フェニルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシマト}コバルト(II)硝酸塩 $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{NO}_3$

$[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{I}$ と同じ方法で合成した。収率 40%

$[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{X}$ (x = I, NO_3) 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 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$

complex	Calcd.			Found			mp (°C)
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)	
$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{Cl}$	6.94	41.34	20.66	7.04	41.03	20.54	>215
$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{Br}$	6.25	37.26	18.62	6.46	37.23	18.68	>247
$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{I}$	5.66	33.75	16.87	5.66	33.56	16.66	239-240
$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{ClO}_4$	5.99	35.64	17.54	6.07	35.88	17.54	>215
$[\text{Co}(\text{dox-enMe})_2]\text{NO}_3$	6.51	38.80	22.63	6.59	39.13	22.73	223-224
$[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$	7.42	44.19	19.33	7.41	43.83	18.89	>215
$[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$	6.73	40.09	17.53	6.73	40.23	17.57	>257
$[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{I}$	6.13	36.51	15.97	6.10	36.61	16.02	>257
$[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{ClO}_4$	6.65	38.45	16.81	6.50	38.85	16.57	230-232
$[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{NO}_3$	6.99	41.65	21.25	6.95	41.33	21.04	265-266
$[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Cl}$	6.07	54.29	15.83	6.10	54.24	15.92	223-224
$[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Br}$	5.61	50.10	14.61	5.62	50.03	14.40	240-241
$[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{I}$	5.18	46.31	13.50	5.12	46.06	13.30	264-265

測 定

[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。

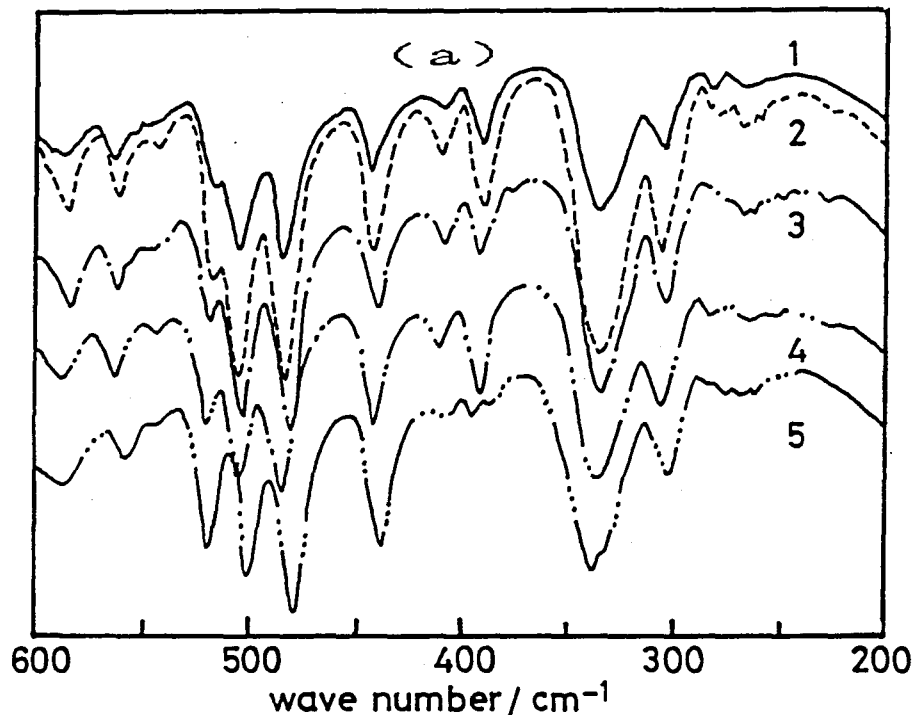
磁気モーメントは標準物質とし CoHg(SCN)₄ を用い、Gouy法により測定した。

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 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]X$ 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) ($3d^6$) 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。

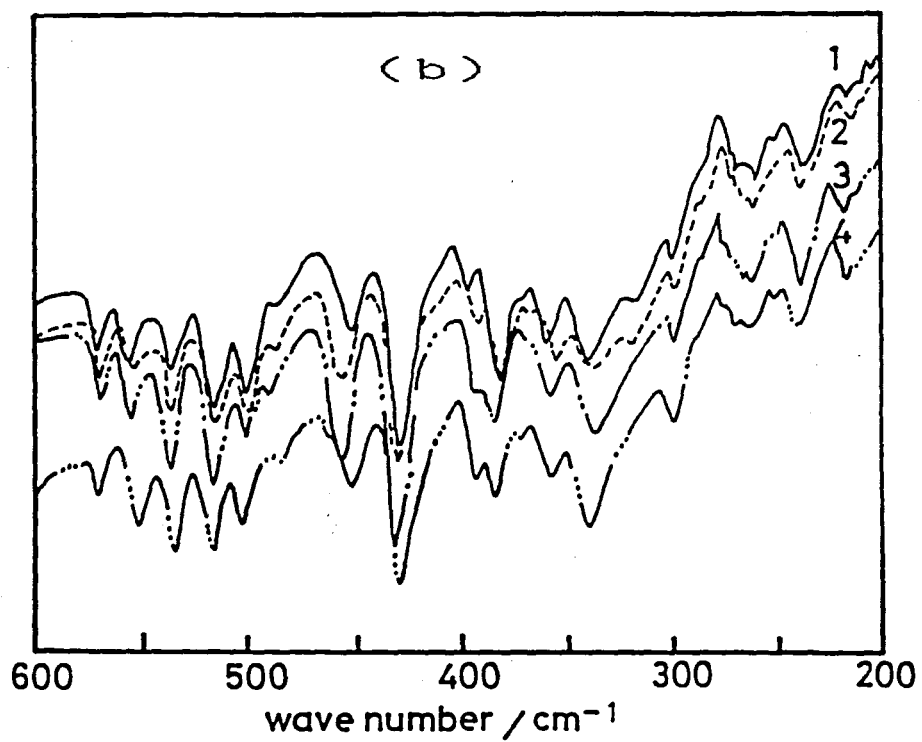
図2は $600\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外スペクトルである。一般に、この領域で、金属とドナー原子の伸縮振動が観測できることが知られている²⁾。 $600\sim 200\text{ cm}^{-1}$ の領域では、図2に示すように陰イオンXが異なってもスペクトルにほとんど変化は見られない。つまり、これはコバルト(III)イオンのまわりの配位環境が同じであり、陰イオンXがコバルト(III)イオンに配位していないことを示唆している。言い換えると、このコバルト(III)錯体は低スピン型の六配位錯体であるので、配位子(dox-enR)は、コバルト(III)イオンに対して三座配位子として働いていると推定される。

図2



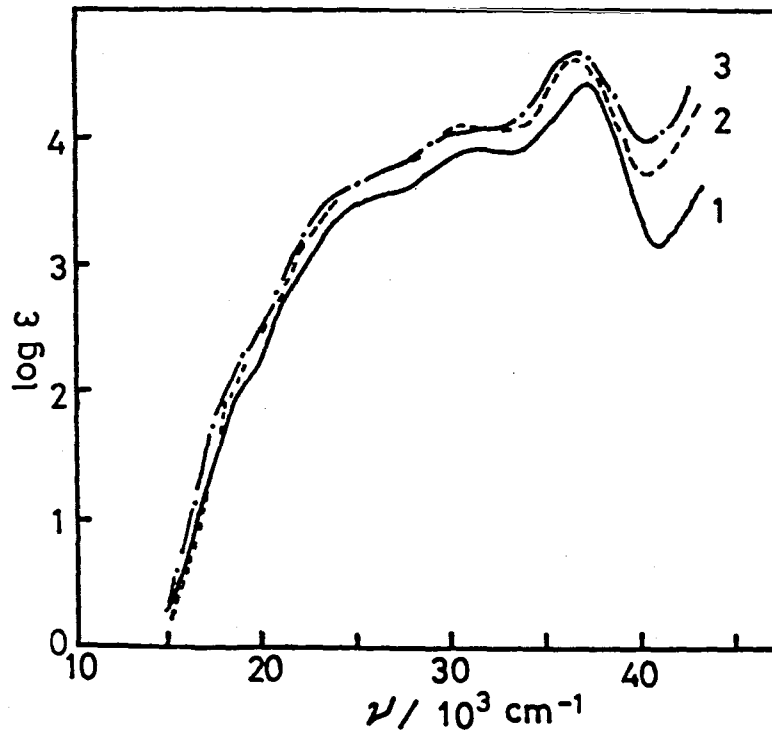
1. $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$, 2. $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$
 3. $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{I}$, 4. $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{NO}_3$
 5. $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{ClO}_4$

图 2



1. $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Cl}$, 2. $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{Br}$
3. $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{I}$, 4. $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{NO}$.

図 3



Electronic spectra of $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{X}$ in dichloromethane

1. $\text{X} = \text{Cl}^-$, 2. $\text{X} = \text{Br}^-$, 3. $\text{X} = \text{I}^-$

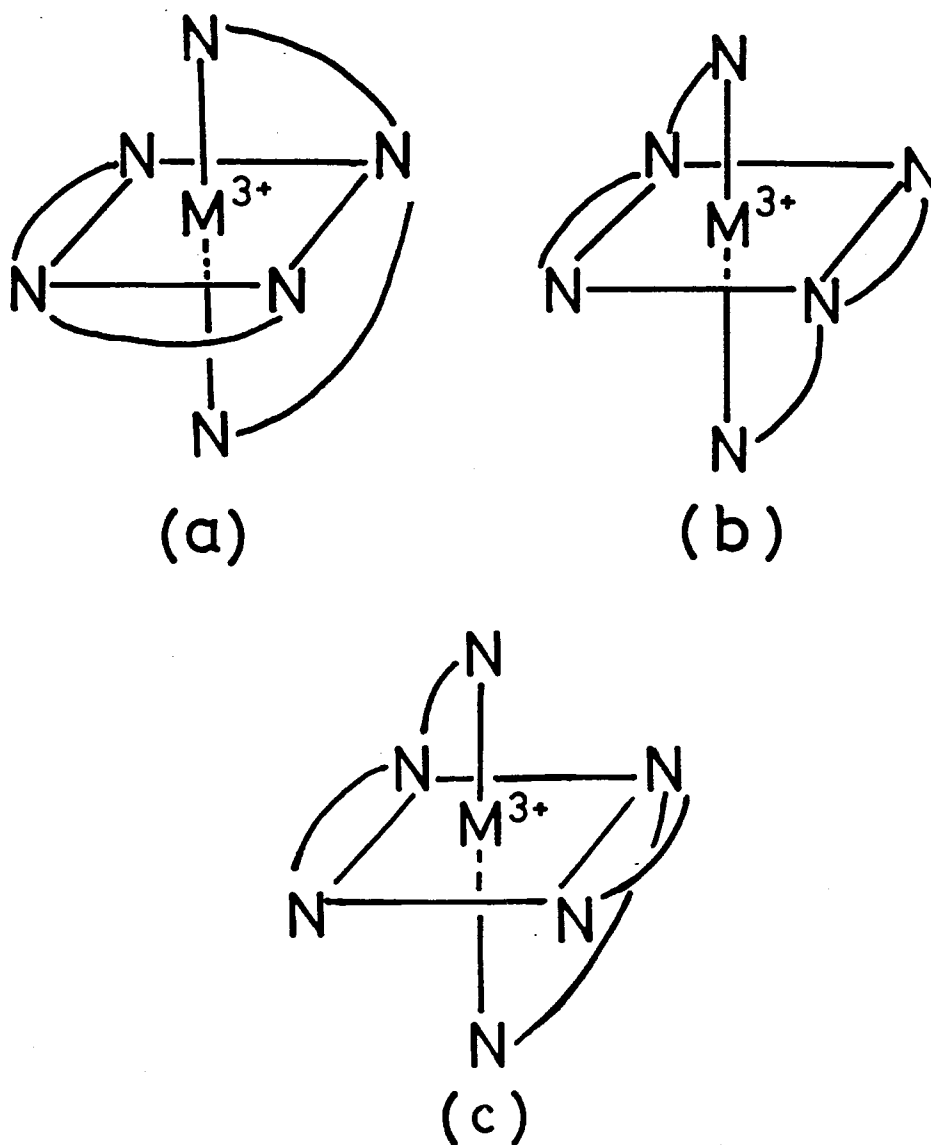
得られたコバルト (III) 錯体のジクロロメタン中の電子スペクトルを図3に示す。可視部から紫外部にかけて、Nujol中の電子スペクトルは溶液中のスペクトルと主な点で似ている。これらのコバルト (III) 錯体は、溶液中で Lambert-Beer則が近似的に保持されている。例えば、ジクロロメタンのような非プロトン性溶媒中ではほとんど構造の変化は見られない。吸収スペクトルは、配位子の置換基Rが異なっても似ている。可視部から紫外部にかけて強度の大きい電荷移動吸収帯が現れるため、明確なd-d吸収極大は決定することはできないが、約 $18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の膨らみは、 ${}^1\text{T}_{1g}$ 、 $\leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 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 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ よりも高い波数にあると推定される。これらのコバルト (III) 錯体の最初のd-d吸収帯の吸収極大値は、 $\text{Co}^{III}(\text{N})_6$ 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、 $\text{Co}(\text{N})_2(\text{O})_4$ 型の $[\text{Co}^{III}(\text{Y-sal-CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{Y-sal-CH}_2\text{CH}_2\text{O})]$ 型のコバルト (III) 錯体の吸収極大値 ($14 \times$

10^3 cm^{-1})³³³よりもずっと高い振動数の領域に現れる。Y-sal-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(III)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-enRは、三座配位子として3個の窒素原子でコバルト(III)イオンに配位していると結論できる。これらのコバルト(III)錯体に対して可能性ある構造を図4に示す。

図 4

Structure of $[M(\text{dox-enR})_2]X$ in solid

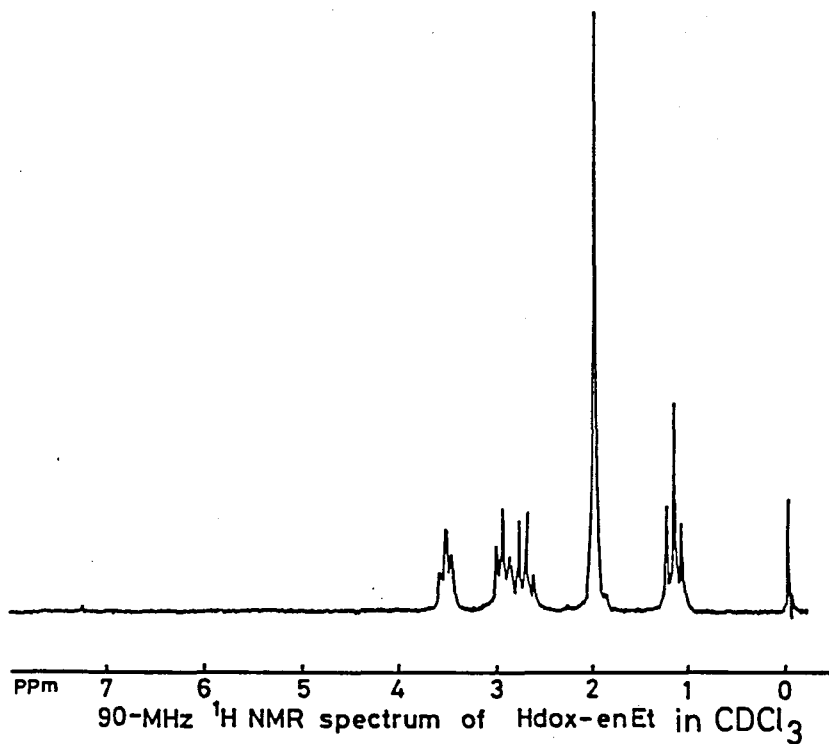


$[\text{Co}(\text{dox-enR})_2] \text{X}$ に関連したコバルト(III)錯体 $[\text{Co}(\text{dox-enNH}_2)_2] \text{ClO}_4$ が、Saarinen等によって報告されている²⁷⁾。このコバルト(III)錯体は、対スピン型の六配位構造をとっており、X線研究から図4(a)構造をとっている。Hdox-enNH₂は、図1の配位子でR=Hを示している。また、類似のシッフ塩基の六配位錯体の固体における構造は、これまでに確定されたものはmer型(図4-a)である。

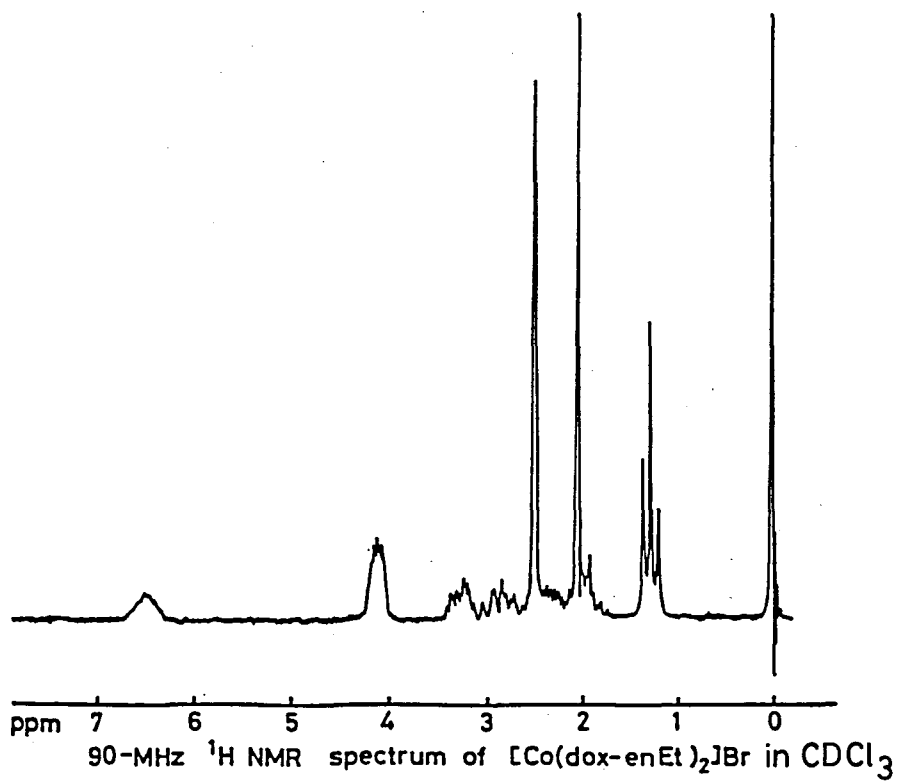
したがって、本章で得られたコバルト(III)錯体の固体における構造は、 $[\text{Co}(\text{dox-enNH}_2)_2] \text{ClO}_4$ と同じ構造をとる可能性が高いと考えられる。

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 $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2] \text{Br}$ のNMRを図5に示す。

5



(a)



(b)

$[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2] \text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) の場合、配位子 Hdox-enEt と $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2] \text{X}$ の N-末端のエチル基のメチレンのプロトンシグナル ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) 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、 $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$)²⁷ が約 1600 cm^{-1} 、 $\text{N}-\text{O}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$)²⁷ が約 1300 cm^{-1} に現れる。フリーの状態の配位子の $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) 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 $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) 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 $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) 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 $\text{N}-\text{O}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{N}-\text{O})$) は $1290\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ に現れるが、これはフリーの配位子 (約 1250 cm^{-1}) に比べて $40\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ 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 ($\nu(\text{NH})$) は、 $3200\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ (フリーの状態の配位子では $3300\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$) に現れるが⁶⁹、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)₂X型(X=Cl, Br, I, ClO₄, 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_h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。

- 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 Wiley & Sons (1980).
(b) L. J. Bellamy , " The Infrared Spectra of Complex Molecules" , Chapman and Hall (1975).
- 3) 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.*, **1980**, 75 ; *Chem. Abstr.* , **93**, 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

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-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 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]X_2$ 型と $[\text{Ni}_2(\text{dox-enR})_2]X_2$ 型の2種類の錯体を得られ、コバルト(III)錯体では $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]X$ 型の錯体を得られた。

$[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]X_2$ 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Hdox-enR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。 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enR})_2]X_2$ 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。 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]X$ 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。

錯体の合成

ジアセチルモノオキシム, 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, 無水 Na_2SO_4 , 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-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(III)塩化物 $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$

以下の2つの方法で合成した。

<合成i>

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10mmol) をエタノール50mlに溶かし、これに無水 Na_2SO_4 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-エチルエチレンジアミン (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 FeCl_2 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-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-ブチルアルコール)30mlにジアセチルモノオキシム (20mmol) とN-エチルエチレンジアミン (20mmol) 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 FeCl_2 (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。これをエタノール

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 $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$

$[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$ 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 FeBr_2 (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 $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{I}$

無水エタノール 50ml にジアセチルモノオキシム (10mmol) とN-エチルエチレンジアミン (10mmol) 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 30ml を加えた。 これに無水エタノール 15ml に溶かした FeCl_2 (2.5mmol) 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 20ml に溶かした KI (10mmol) 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 KCl をろ過した。 このろ液を濃縮乾固させ、クロロホルム 50ml を加えた。 析出した KCl をさらにろ過した。 ろ液を20ml 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-ブタノンオキシマト}
鉄(III) 塩化物 $[\text{Fe}(\text{dox-enPh})_2]\text{Cl}$

無水エタノール (またはn-ブタノール) 30ml に FeCl_2 (5mmol) を溶かし、これに、2,2-ジメトキシプロパン 1ml を加えた。 この溶液を室温で

溶かし、これに、2,2-ジメトキシプロパン 1 ml 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) 30 ml に ジアセチルモノオキシム (20 mmol) と N-フェニルエチレンジアミン (20 mmol) を加え、70°C 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) 30 ml 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ガ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-2-ブタノンオキシムト} 鉄(III) 臭化物 [Fe(dox-enPh)₂]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(III) 錯体の元素分析結果を表 1 に示す。

表 1

Analytical data of [Fe(dox-enR) ₂]X								
complex	Calcd.			Found			mp.(°C)	μ _{eff} ^a (BM)
	H(%)	C(%)	N(%)	H(%)	C(%)	N(%)		
[Fe(dox-enEt) ₂]Cl	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]I	6.16	36.73	16.06	6.03	36.48	15.81	168-171	2.0
[Fe(dox-enPh) ₂]Cl	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

^a at room temperature .

測定

$[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2] \text{X}$ と $[\text{Fe}(\text{dox-enPh})_2] \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)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 $\text{CoHg}(\text{SCN})_2$ 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-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、 $\text{CoK}\alpha$ (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。

表1に示したように、本章で得られた鉄(III)錯体は、 $\text{Fe}(\text{dox-enMe})_2\text{X}$ 、 $\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2\text{X}$ および $\text{Fe}(\text{dox-enPh})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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。

$4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の領域の鉄(III)錯体の赤外スペクトルはそれぞれ $[\text{Co}(\text{dox-enEt})_2]\text{X}$ および $[\text{Co}(\text{dox-enPh})_2]\text{X}$ 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、 $3600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の領域で配位子のフリーの状態で見られたOH基の伸縮振動($\nu(\text{OH})$)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 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ ($\text{R}=\text{Et}, \text{X}=\text{Br}, \text{I}$) のX線粉末回折図である。図1に示すように鉄(III)錯体のブロム錯体とヨード錯体のX線粉末回折図は、 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ 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 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ 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、 $2.0\sim 2.1\text{ BM}$ で、低スピン型鉄(III)錯体に妥当な値である。

$600\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 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、 $\text{Fe}(\text{dox-enR})_2\text{X}$ 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 $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ と書き表わすことができる。

1

Powder X-ray diffraction diagrams

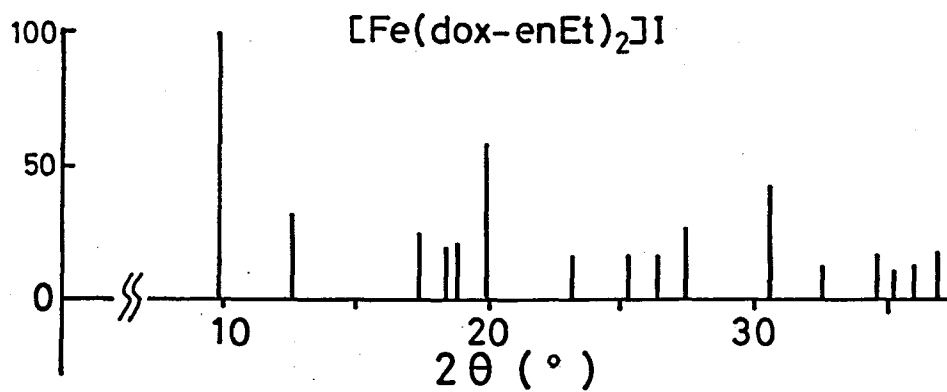
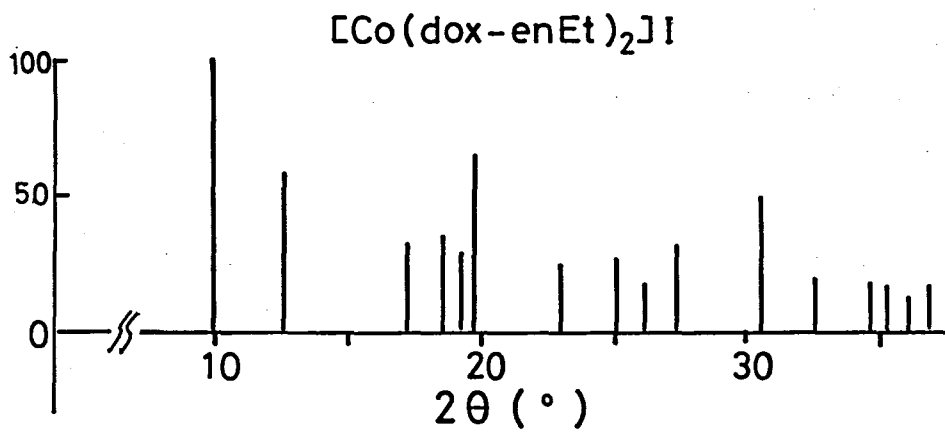
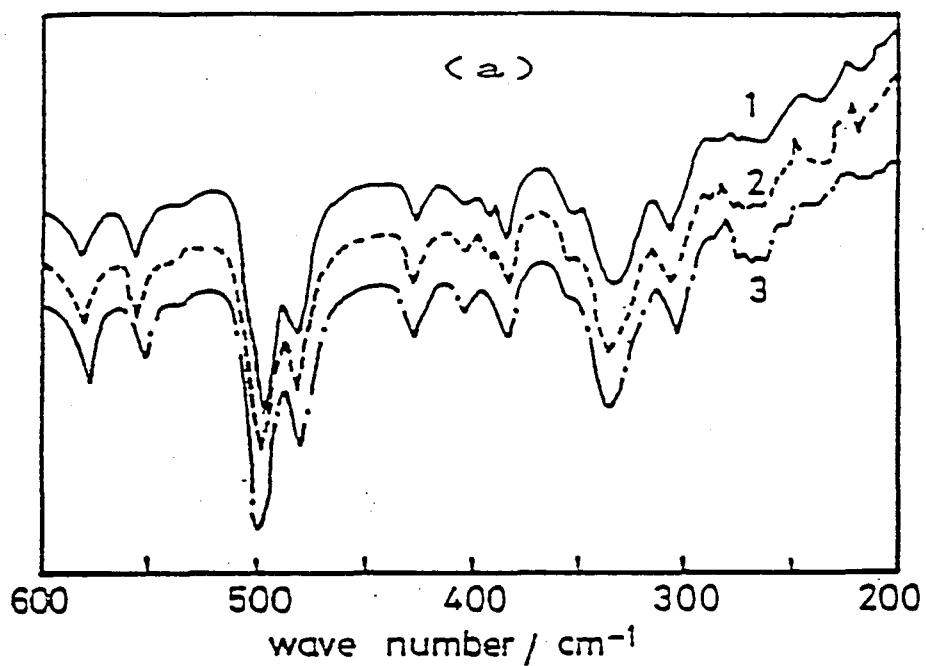
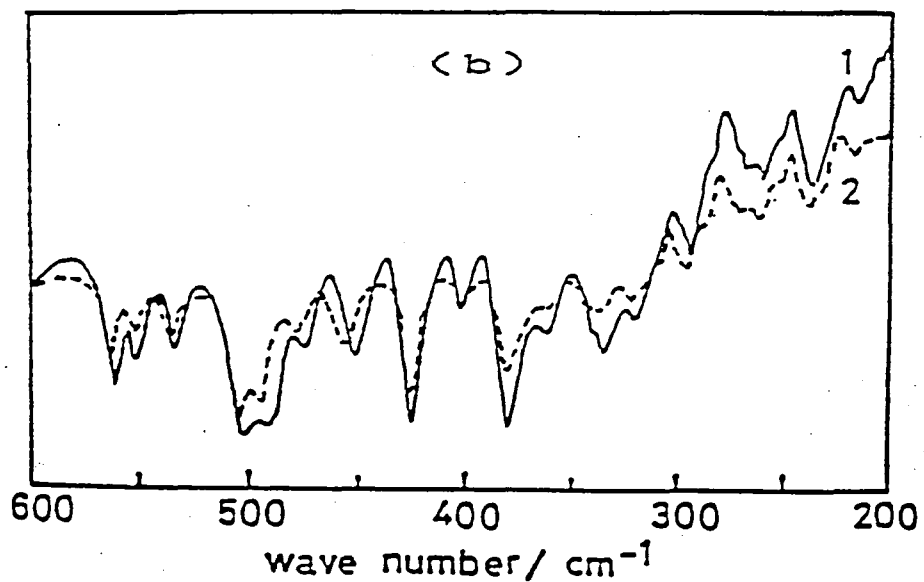


图 2

Far-infrared spectra of $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$

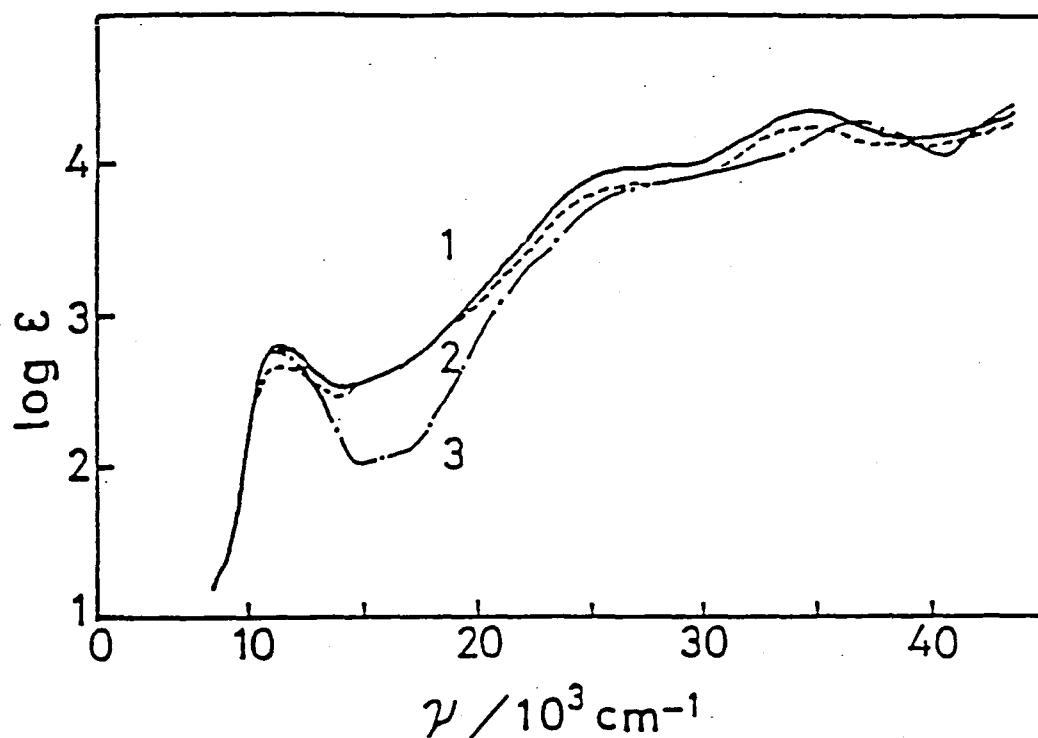


1: $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$, 2: $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$
3: $[\text{Fe}(\text{dox-en})_2]\text{I}$



1: $[\text{Fe}(\text{dox-enPh})_2]\text{Cl}$, 2: $[\text{Fe}(\text{dox-enPh})_2]\text{Br}$

図 3



Electronic spectra of $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{X}$ in dichloromethane

1. $\text{X} = \text{Cl}$, 2. $\text{X} = \text{Br}$, 3. $\text{X} = \text{I}$

可視領域から近紫外領域かけての $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, 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 $11 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に観測され、吸収強度も $\log \epsilon = 2.7$ 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 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ より高い振動数領域では、金属-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-enPh よりも上位にあることがわかる。

表 2

Electronic absorption spectra of $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ in dichloromethane

complex	Cl	Br	I
	ν (log ϵ)	ν (log ϵ)	ν (log ϵ)
$[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{X}$	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)
$[\text{Fe}(\text{dox-enPh})_2]\text{X}$	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)	

単位は 10^3 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 $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ の磁性(表1)が2.0~2.1 BM であることから、単離された $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ は低スピン型の六配位鉄(III)錯体と予想される。鉄(III) ($3d^5$) は高スピ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、 $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{das})_3](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_3$ 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、 $[\text{Fe}(\text{3-OCH}_3\text{Salmeen})_2]\text{PF}_6$ および $[\text{Fe}(\text{5-OCH}_3\text{Salmeen})_2]\text{PF}_6$ 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、 $\text{Fe}(\text{Saen})_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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⁸⁾。したがって、3-OCH₃Salmeen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。

3-OCH₃Salmeen と Saen は、サリチルアルデヒド誘導体 [H(X-salal)] 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/χ_M)、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

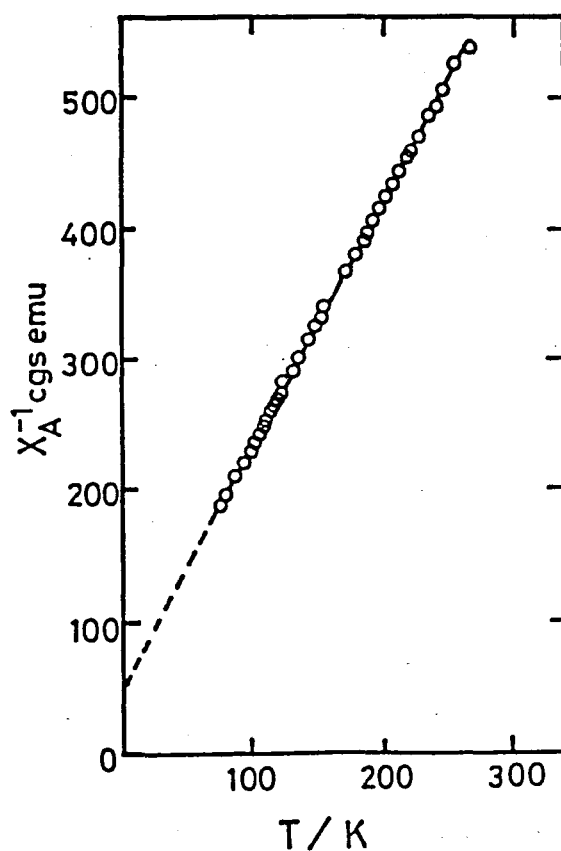


図 5

Temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$

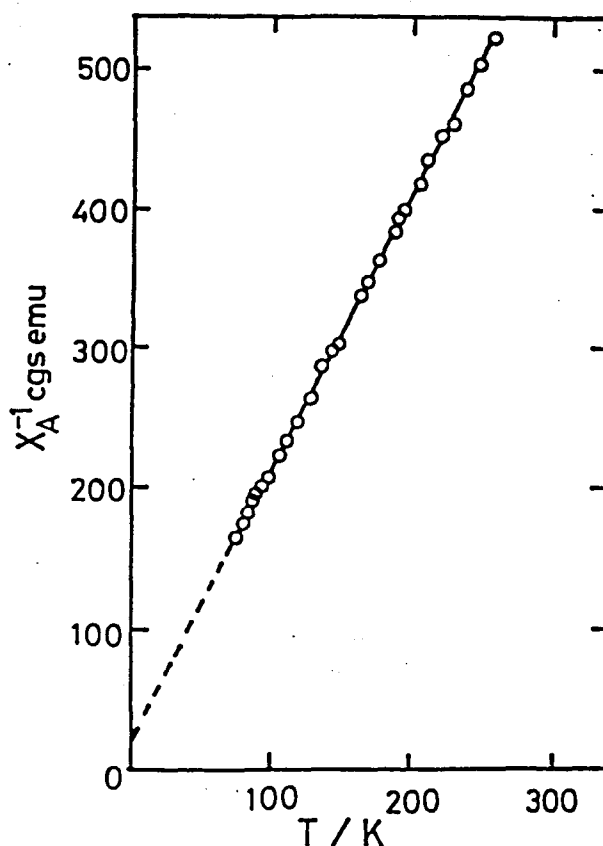
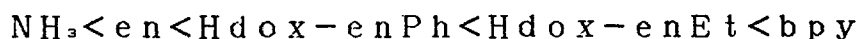


図 4, 5 に示すように $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$ および $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$ はいずれもグラフは直線にのり、Curie-Weiss 則に従っている。

ただし、Curie-Weiss 定数 θ は、 $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Cl}$ で -21K で、 $[\text{Fe}(\text{dox-enEt})_2]\text{Br}$ で -12K である。磁化率の温度変化から判断すると、 $300\sim 77\text{K}$ 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 $3\text{-OCH}_3\text{Salmeen}$ 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



の結果と一致している。

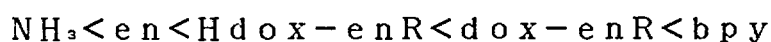
以上の議論から次のように結論することができる。 $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ は第5章の $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ と同じ mer型 六配位構造 (第5章 図 4-a) の低スピン型の八面体型鉄 (III) 錯体である。3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム (Hdox-enR) はオキシム基のプロトンは失った状態で、陰イオンとして鉄 (III) イオンに配位している。また、3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムの第二アミノ基の窒素原子 (β 窒素原子) 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-2-ブタノンオキシム (Hdox-enR, 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 $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ と同じ組成をもっており、鉄(III)錯体は $[\text{Fe}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ として表わすことができる。

その構造は $[\text{Co}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ 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(III)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(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結論される。

今回合成した鉄(III)錯体が低スピン型であることは、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(II)錯体の議論から得られた順序は



を支持している。

- 1) H.Tanaka, H.Kuma, and S.Yamada, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15, 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).
- 3) A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968).
- 4) A.Renovitch and W.A.Baker Jr., J. Amer. Chem. Soc., 90, 3585 (1968).
- 5) C.S.Naiman, J. Chem. Phys., 35, 323 (1961).
- 6) R.D.Feltham and W. Silverthorn, Inorg. Chem., 9, 1207 (1970).
- 7)(a) P.Greig, E.Sinn, R. H.Petty, C.L.Merril, and L.J. Wilson, Inorg. Chem., 20, 1213 (1981).
(b) R.H.Petty, E.V.Dose, M.F.Tweedle, and L.J. Wilson, Inorg. Chem., 17, 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。



(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^{III}X₂(oxime)₂] (X=Cl, Br) および [Fe^{III}X₂(oxime)₂]X (X=Cl, Br) 型錯体が単離された。前者は trans-ジハロゲノ鉄(II) 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(II) 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(III) 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-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=Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻) 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⁻, ClO₄⁻) 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)ClO₄ と同様の複核錯体と

$[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt})_2]^{2+}$ 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-enEt はN-Oによって2個のニッケル(II)イオンを架橋している。 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)](\text{ClO}_4)_2$ 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(III)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 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dox-enR})] \text{X}$ 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(III)イオンに配位している。

(5) コバルト(III)イオン($3d^6$)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($3d^5$)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。 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dox-enR})] \text{X}$ 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。

謝 辞

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。

