



Title	シッフ塩基を配位子とする第六族遷移元素(クロム、モリブデン、タングステン)錯体の合成および性質
Author(s)	山内, 克素
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/466
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

シッフ塩基を配位子とする第六族遷移元素
(クロム, モリブデン, タングステン) 錯体の
合成および性質

K. YAMANOUCHI

FEBRUARY, 1974.

シッフ塩基と配位子とする第六族遷移元素

(クロム,モリブデン,タンガステン)錯体の合成および性質

1974

山内克素

目 次

序 文	-----	1
第 1 部	クロム錯体 -----	5
第 1 章	二座配位子サリチリデンイ ミンのトリス-キレート-ク ロム(III)錯体の合成と性質	
1・1	序 論 -----	6
1・2	実 験 -----	8
1・3	結果と考察 -----	10
1・4	要 約 -----	18
	参考文献 -----	20
第 2 章	四座配位子ビス(サリチルア ルデヒド)エチレンジイミンお よびビス(アセチルアセトン)エ チレンジイミンを配位子とし て含むクロム(III)錯体の合成と 性質	
2・1	序 論 -----	22

2・2	実 験	-----	26
2・3	結果と考察	-----	36
2・4	要 約	-----	48
	参考文献	-----	49

第 2 部	モリブデン錯体	-----	51
-------	---------	-------	----

第1章 二座配位のシッフ塩基を配
位子として含むオキソモリブ
デン(V)および(VI)錯体の合成と
性質

1・1	序 論	-----	52
1・2	実 験	-----	54
1・3	結果と考察	-----	61
1・4	要 約	-----	70
	参考文献	-----	72

第2章 三座配位のシッフ塩基を配
位子として含むオキソモリブ
デン(VI)錯体の合成と性質

2・1	序 論	-----	74
2・2	実 験	-----	77
2・3	結果と考察	-----	84

2・4	要 約	-----	94
	参考文献	-----	96

第3章 四座配位のシッフ塩基を配 位子として含むジオキソモリ ブデン(VI)錯体の合成と構造

3・1	序 論	-----	98
3・2	実 験	-----	101
3・3	結果と考察	-----	105
3・4	要 約	-----	113
	参考文献	-----	114

第 3 部 タングステン錯体 ----- 116

第1章 タングステン(VI)オキソテト ラクロリドから得られるシ ッフ塩基錯体の合成と性質

1・1	序 論	-----	117
1・2	実 験	-----	120
1・3	結果と考察	-----	130
1・4	要 約	-----	142
	参考文献	-----	143

第2章

タングステン(VI)ジオキソジ クロリドから得られるシッ フ塩基分子付加錯体の合成と 性質

2・1	序 論	-----	145
2・2	実 験	-----	147
2・3	結果と考察	-----	152
2・4	要 約	-----	155
	参考文献	-----	156
	結 語	-----	157
	謝 辞	-----	159

序 文

シッフ塩基の金属錯体については、これまでに
ぼう大な数の報告が発表されているが、その中でも、
特に、サリチルアルデヒドとアミンの縮合によって得
られるサリチリデンイミンの錯体については、系統的
な、かつ、正しい研究が行なわれており、多くの
重要な結論が得られてきた。その中には、配位化学
全般に渡って重要なものが多く、Holm がその総説中
で述べているように、サリチリデンイミンの金属錯体
は、配位化学の発展に中心的な役割を果たしてきたと言
っても過言ではない。実際、これまでに合成されてき
たサリチリデンイミン金属錯体には種々様々の型のも
のが含まれており、その中には、構造化学、生化学、
分析化学など、配位化学以外の領域でも重要なものが
多数にのぼっている。したがって、サリチリデンイ
ミンの金属錯体の合成、構造、性質などについて、徹
底した研究を進めることは、それ自身意義が大きいこ
とはもち論のこと、それと同時に、配位化学全般の発
展および関連領域の進歩に寄与するところも大きいと
考えられる。

これまでに、サリチリデンイミンの3d遷移元
素錯体については、多数の研究が報告されている。
しかし、3d遷移元素の中で、クロム(III)のサリチリ
デンイミン錯体については、まったく研究がなく、こ

のことは、3d遷移元素錯体を概観し、比較しようとする時に、大きな障害となっている。3d元素中で、クロム(III)錯体についての研究がこの様に進んでいない理由は、主として実験的な困難に基づくと思われる。コバルト、ニッケル、銅のサリチリデンイミン錯体の合成に利用される方法では、クロム錯体は得られず、その合成には、特別の工夫を要するからである。したがって、クロム(III)錯体についての研究は、金属錯体の合成法の進歩という意味でも有意義であると思われる。本研究でクロムを取り上げたのは、このような理由からである。

一般に、3d遷移元素錯体に関する研究が豊富であるのに反して、4dおよび5d遷移元素錯体についての研究は、おどろくほど少なく、これらの研究の速やかな進展が要望されている。そこで、本研究では、クロムと同じく第六族に属する4dおよび5d遷移元素、すなわち、モリブデンとタングステンをクロムとともに取り上げ、そのサリチリデンイミン錯体について研究を行なった。また、モリブデンやタングステンでは、3d遷移元素では比較的珍しい、オキソ金属イオンの形で錯体を作ることが多いが、オキソ金属イオンの錯体に関する研究も未だ十分ではなく、この方面の進歩に役立つという意味でも、本研究は意義が深いものと思われる。

上に述べた様に、本研究は、シッフ塩基の第六

族遷移元素(クロム、モリブデン、タングステン)錯体の化学を明らかにすることはもち論、それと同時に、これら金属元素の配位化学の領域でも、重要な基礎的知見を得ることを目的として行なったものである。

さらに、従来のシッフ塩基錯体の研究がそうであった様に、この様な研究の過程において、新しい型の重要な化合物が得られることも期待される。

この論文の第1部では、クロム(III)錯体について述べる。本研究では、新しい方法を用いて、二座配位および四座配位のサリチリデンイミン錯体を系統的に合成することができた。また、電子スペクトルに基づいて、結晶場パラメーター Dq を決定し、分光化学系列中におけるサリチリデンイミンの位置を確定した。

第2部では、二座配位、三座配位および四座配位のサリチリデンイミンのモリブデン錯体について述べる。多数の新しい錯体を合成したが、モリブデニル(MoO_4^{2+})基中では、すべて、2つの酸素イオンがシス位置にあることが見出された。また、通常、平面配位を取ることが知られているビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンが平面から歪んだ形で配位している化合物が新しく得られたことは、特筆すべきであろう。

第3部では、タングステン錯体について記述する。多数のタングステン錯体を合成した。また、

この過程において、出発物質の新しい合成法を見出した。サリチリデンイミンが陰イオンの形で配位している化合物と共に、サリチリデンイミンが分子の形で配位している錯体も得られたことは、大きい意義があると言えよう。

第1部、第2部および第3部の内容の大部分は、*Bull. Chem. Soc. Japan* および *Inorg. Chim. Acta* に掲載済み、印刷中あるいは投稿中である。

第 1 部 クロム錯体

第 1 部 クロム錯体

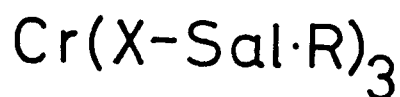
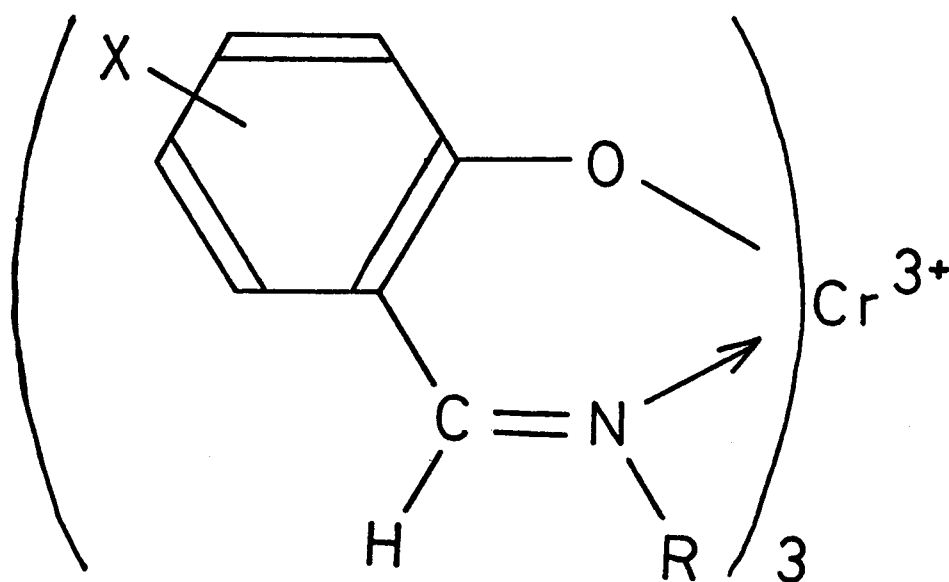
第 1 章. ニ座配位子サリチリデンイミンのトリス-キレート-クロム(III)錯体の合成と性質

1. 1 序 論

シッフ塩基でもっとも代表的な N を配位原子とするニ座配位子サリチリデンイミンの金属錯体については多数の研究が、今までに、報告されている。^{1,2)} しかし、本研究まで、シッフ塩基のクロム(III)錯体は合成が困難と考えられていて、トリス(β -ケトイミナト)クロム(III)錯体以外は、報告がされていなかった。³⁾ クロム(III)錯体の合成においては、コバルト、ニッケル、銅錯体の場合と同様の方法では満足すべき結果が得られないことが多く、従って、通常これとは、異なった特別の方法を考える必要がある。例えば、Weitzらは⁴⁾従来と類似の方法で合成を試み、二、三のクロム(III)錯体について、我々とほとんど同時に発表した⁵⁾が、その方法は、収率も悪く、また、一般合成法として利用することはできない。

本研究では、新しい一般合成法を考案し、一連

のトリス(サリチリデンイミナト)クロム(III)錯体(式. 1-1, $\text{Cr}(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_3$ と略す)を結晶として単離する事に成功した。これらの錯体の性質および構造について、以下に報告する。



(式. 1-1)

1. 2 実 験

合成. トリス(サリチリデンイミノ)クロム(III),
 $\text{Cr}(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_3$.

この一連の錯体は次の一般合成法によって、
合成された。

酢酸クロム(III)・一水和物(0.01モル)をエ
チレングリコール(70 ml)に溶かし、これにサリ
チルアルデヒドまたは2-ヒドロキシナフトアルデヒド
(0.03モル)とアルキル-またはアリル-アミン(0.0
3モル)を、そして炭酸ナトリウム(0.01モル、計
算量の67%)の水溶液を加えた。この混合物を、
約120°の油浴中で加熱すると赤色の溶液となった。
二、三時間の後、この溶液を室温まで冷やすと目的の
錯体の粗沈澱が得られた。この沈澱を吸引口過し、
少量のエタノールで、次にエーテルで洗い、エチレン
グリコールを除き、乾燥させた。エタノールで再結
晶を行なうと褐紫色—橙赤色の結晶として目的の錯体が
収量よく得られた。結晶の色は結晶の大きさにより
異なり、粉末にすると草色—黄土色である。これら
の錯体は非常に安定で、アルコール類、ベンゼン、ク
ロロホルム、エーテルなど通常の有機溶媒には溶ける
が、水には溶けない。

合成されたクロム(III)錯体の元素分析の結果を
表. 1-1 に示す。

表. 1 - 1

Analytical data of chromium(III) complexes of
the $\text{Cr}(\text{X-Sal.R})_3$ type

X	R	found, %			calcd., %		
		C	H	N	C	H	N
H	CH_3	63.09	5.18	9.05	63.42	5.32	9.25
	C_2H_5	65.56	6.27	8.14	65.31	6.09	8.46
	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	66.24	6.84	7.61	66.89	6.74	7.80
	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	66.48	6.73	7.86	66.89	6.74	7.80
	cyclohexyl	69.55	7.46	6.13	71.10	7.34	6.38
	phenyl	72.76	4.59	6.41	73.11	4.72	6.56
5,6-benzo	CH_3	71.14	5.19	6.70	71.51	5.00	6.95
	C_2H_5	72.13	5.46	6.50	72.43	5.61	6.50
	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	72.67	6.10	6.03	73.23	6.15	6.10
	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	72.98	6.06	6.10	73.23	6.15	6.10
	cyclohexyl	75.23	6.91	4.98	75.71	6.73	5.19
	phenyl	77.69	4.20	5.04	77.45	4.59	5.31

測定. 電子スペクトルの測定は島津QR-50分光光度計と島津MPS-50L自記分光光度計によって行なった。赤外スペクトルは日立EPI-S2赤外分光光度計を使用し、ヌジョール・マル法で測定した。核磁気共鳴スペクトルはVarian A-60分光器で、内部標準物質として、テトラメチルシランを使用し、 CDCl_3 中で測定した。磁気モーメントは、Gaug法により、標準物質として $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ を使用し、室温で測定した。X線回折図は $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて、東芝ADQ-103回折計によって得られた。

1・3 結果と考察

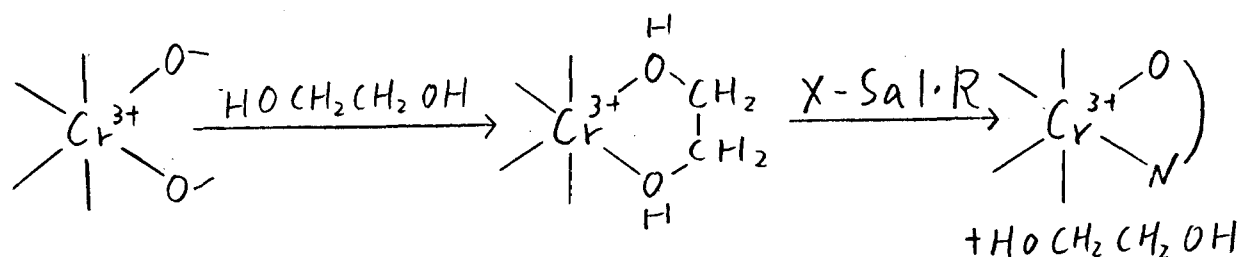
本研究で合成されたクロム(III)錯体の元素分析値は表. 1-1に示されているように、 $\text{Cr}(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_3$ の式によく一致している。

一般に、クロム(III)錯体は置換不活性(*inert*)であることが知られており⁵⁾特に、クロム(III)-酸素間の結合($\text{Cr}-\text{O}$)には非常に解裂しにくいものが多いことが知られている。この為、クロム(III)錯体は通常の方法では合成するのが難しく、置換活性(*labile*)であり、また、非常に酸化を受け易いクロム(II)錯体を経る合成法が利用されることもしばしばある。

エチレングリコールのかわりに、エタノール、*n*-プロパノールなどを溶媒に用いて、これらのトリスキレート錯体の合成を試みたが、満足できる結果は得られなかった。Weil⁴⁾は、エタノールあるいはベンゼンを溶媒として用いて、二、三の錯体が合成できたと報告しているが、反応の収率は悪く、また、この系列の一般的合成法として利用することはできない。

本研究では、溶媒としてエチレングリコールを用いることによって、シッフ塩基のクロム(III)錯体を系統的に合成することができた。この反応においては、溶媒のエチレングリコールが重要な役割をはたしていると考えられる。

エチレングリコールは弱いキレート剤として作用し、その配位能力は、エタノールのような一価アルコールよりは強いことが知られているが、⁶⁾これが重要な役割を果たしていると思われる。即ち、この反応は次の様に考えられる。クロム(III)イオンは、まず、エチレングリコールと弱いキレート錯体を作り、続いて、アルコール類は一般に配位能力が弱いので容易にエチレングリコールとサリチリデンイミンとの置換が起り、トリスキレート錯体が生成していくと考えられる。



また、エチレングリコールを用いるとメタノールやエタノールを用いた時よりも反応温度を高くすることができるとも、クロム(III)錯体の合成に好都合である理由として考えられる。

これらの錯体の室温での磁気モーメントは、 $3.75 - 3.86 \text{ B.M.}$ で、三個の不対電子に相当し、六配位クロム(III)錯体に対する妥当な数値である。⁷⁾

また、赤外スペクトルは、 1620 cm^{-1} 付近に、 $\nu(\text{C}=\text{N})$ による吸収を、 1540 cm^{-1} 付近にサリチリデンイミン錯体特有の吸収を示し、トリス-キレート錯体が生成していることを示している。

電子スペクトルは図. 1-1に示されている様に、これらのクロム(III)錯体では置換基Rが異なってもほぼ同じであり、 18 kK ($\log \epsilon$ $2.1 - 2.3$)付近に配位子場吸収帯が、 $24 - 25 \text{ kK}$ ($\log \epsilon$ 3.9 位)に配位子による吸収帯が見られる。近似的に、これらの錯体が O_h 対称をとっていると考え、 18 kK の配位子場吸収帯は ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ の遷移に帰属され、この極大波数から Dq として次の値が得られる。

$$Dq = 1800 \text{ cm}^{-1}$$

Jørgensen⁸⁾によって次の経験式が提示されている。

$$10Dq = f g (10^3 \text{ cm}^{-1})$$

ただし、 f と g は配位子および金属イオンに特有の値

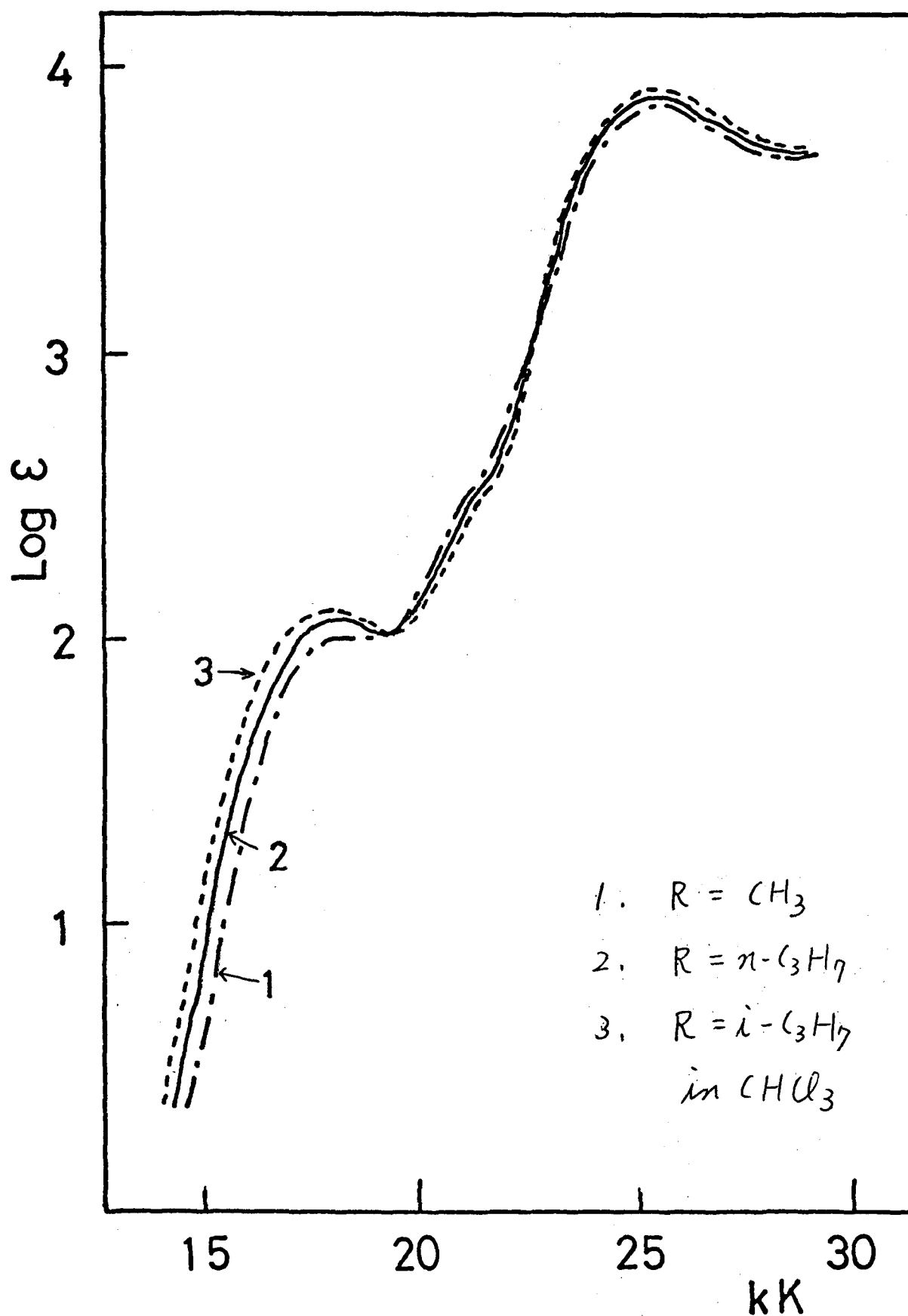


図. 1-1 $\text{Cr}(\text{H-Sal-R})_3$ 型錯体の電子スペクトル

である。クロム(III)イオンに対する g として Jørgensen が与えた数値 (1.74) を用いると、二座配位子サリチリデンイミン陰イオンに対する f として次の値が得られる。

$$f(\text{H-Sal}\cdot\text{R}) = 1.03$$

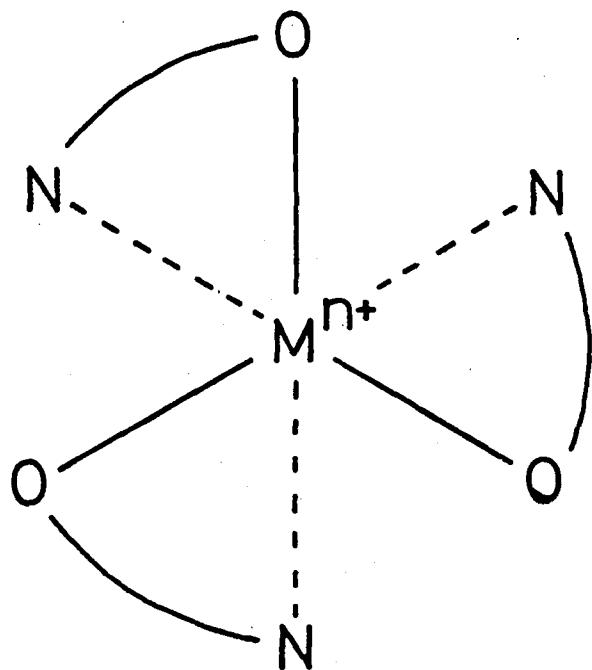
この値から、サリチリデンイミン陰イオンは分光化学系列では、水とアセチルアセトン陰イオンの間で、アンモニアよりは、かなり下に位置することがわかる。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- \sim \text{H-Sal}\cdot\text{R} < \text{aca} < \text{NH}_3 < \text{en} \\ f & 1.00 & 1.03 & 1.03 & 1.20 & 1.25 & 1.28 \end{array}$$

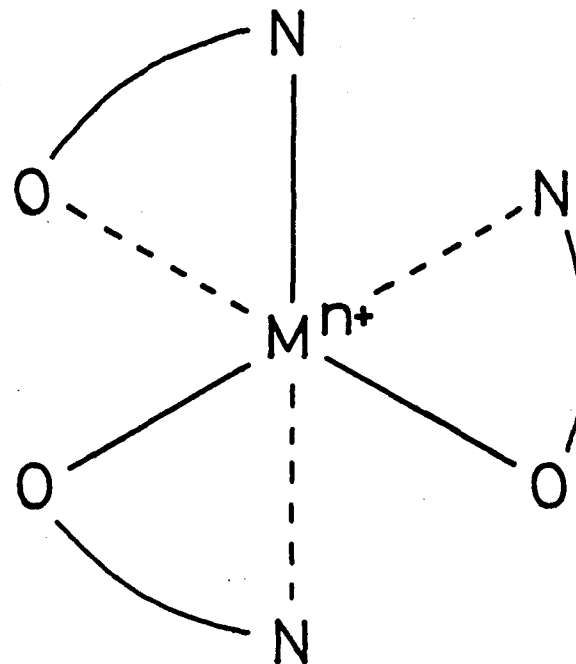
ただし、aca および en は、それぞれ、アセチルアセトン陰イオンおよびエチレンジアミンの略。

これらのクロム(III)錯体のような $[\text{M}^{n+}(\text{O-N})_3]$ 型錯体には、図. 1-2 に示されているように、二つの幾何異性体 fac (シス) 体と mer (トランス) 体が可能であるが、本研究で合成されたクロム(III)錯体については、コバルト(III)錯体^{9,10)}と同様に、それぞれ一種類の結晶しか得られなかった。先に述べたように、これらのクロム(III)錯体は、すべて、互いに類似した電子スペクトル (図. 1-1) を示すので、このクロム(III)錯体は同じ構造をとっていると推定される。

$[\text{M}^{n+}(\text{O-N})_3]$ 型錯体の fac 体では、 C_3 対称軸があり、三つのキレート環が等価であるが、一方、



Fac Form



Mer Form

Tow Geometrically Isomeric Configurations of $[M^{n+}(O-N)_3]$



mer 体では、三つのキレート環とも等価でないことから、核磁気共鳴を用いると、この二つの幾何異性体のどちらの構造であるか決定できることが知られている。しかし、核磁気共鳴スペクトルの測定の結果、これらのクロム(III)錯体が常磁性であるため、シグナルが幅広くなり、構造決定には役立たない事がわかった。

ところで、すべてのコバルト(III)錯体は mer 構造をとっていることが、核磁気共鳴スペクトル¹¹⁾ 双極子モーメント¹²⁾ の測定から知られている。クロム(III)錯体およびそれと対応するコバルト(III)錯体の X 線粉末回折図を測定した。例えば、 $\text{Cr}(\text{H-Sal} \cdot (\text{H}_3)_3)$ と $\text{Cr}(\text{H-Sal} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ の X 線回折図は、対応するコバルト(III)錯体の回折図と完全に一致するので(表. 1-2)、本研究で合成されたトリス(サリチリデンイミナト)-クロム(III)錯体は、コバルト(III)錯体と同じ mer 構造をとっていると思われる。

今までに研究されているサリチリデンイミンのトリス-キレート錯体は、コバルト(III)錯体だけでなく、バナジウム(III)錯体¹³⁾ もすべて mer 構造をとっている。これらのトリス-キレート錯体が、fac 構造をとりにくいのは、配位原子である窒素に置換基があるために、fac 構造をとれば、著しい立体障害が生じるためと考えられる。

mer 構造でも置換基 R の種類によっては、大きい歪みが考えられ、例えば、トリス(N-オブチルサリ

表. | - 2 X-ray powder diffraction data

Cr(H-Sal,C ₂ H ₅) ₃		Co(H-Sal.C ₂ H ₅) ₃	
d	I ^a	d	I ^a
21.3	s	21.5	s
13.4	vs	13.6	vs
9.5	ms	9.5	ms
8.2	m	8.3	m
8.0	m	8.0	m
7.3	w	7.3	w
6.8	m	6.8	m
6.4	w	6.5	w
5.8	m	5.8	m
4.9	w	4.9	w
4.6	m	4.6	m
4.3	m	4.3	m
4.0	m	4.0	m

a. visual estimation

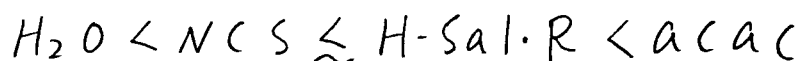
チリデンイミナト)クロム(III)錯体を合成することができなかった。これは、オブチル基がかさばっていて、立体障害が大きくなるためと考えられる。この臭は、他の3d遷移元素錯体^(1,2)の時と同様である。ある程度、立体障害が予期されたトリス(N- α -プロピルサリチリデンイミナト)クロム(III)が単離されたことは注目すべきである。一般に、例えば、対応するユバルト(III)錯体は、トリス(N- α -アルキルサリチリデンイミナト)錯体と同様の方法では得られず、長い間、存在しないのではないかと考えられてきたもので、⁽¹⁴⁾ようやく最近になって、トリス(N- α -アルキルサリチリデンイミナト)錯体の時とは異なった方法によって単離された。⁽¹⁵⁾

1. 4 要 約

今まで、合成が困難だと考えられていたサリチリデンイミンのトリス-キレート-クロム(III)錯体がエタレングリコール法によって、系統的に、しかも、収量よく合成された。

電子スペクトルの解析から、今まで明確でなかったサリチリデンイミンの分光化学系列での位置をきめることができた。

$$Dg = 1800 \text{ cm}^{-1} \quad f = 1.03$$



クロム(III)錯体も、すでに構造の知られている対応するコバルト(III)錯体との比較から、*mer*構造をとっていると推定された。

コバルト(III)錯体などでは、立体障害が考えられるため、合成が困難だとされていた $\text{X-Sal} \cdot \text{i-C}_3\text{H}_7$ のクロム(III)錯体が容易に合成された。

文 献

- 1) S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
- 2) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr. and A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem., 7, 83 (1966).
- 3) J. P. Collman and E. T. Kittleman, Inorg. Chem., 1, 499 (1962).
- 4) M. J. O'Connor and B. O. West, Austral. J. Chem., 21, 369 (1968).
- 5) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions," 2nd. ed., John Wiley and Sons, New York (1967), p. 143.
- 6) A. Grün, Ber., 41, 3470 (1908) ; ibid., 43, 1054 (1910) ; P. Pfeiffer, Z. Anorg. Chem., 87, 244 (1914) ; V. Imhof and R. S. Drago, Inorg. Chem., 4, 427 (1965) ; C. Dragulescu, E. Petrovici, D. Lazar-Juca and M. Birzescu, Proc. XIII. I.C.C.C., Cracow-Zakopane, Poland, 1970, 291.
- 7) B. N. Figgis and J. Lewis, Progr. Inorg. Chem., 6, 37 (1965).
- 8) C. K. Jørgensen, Structure and Bonding, 1, 3 (1966).
- 9) B. O. West, J. Chem. Soc., 1960, 4944.
- 10) H. Nishikawa and S. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1154 (1964).
- 11) A. Chakravorty and R. H. Holm, Inorg. Chem., 3, 1521 (1964).
- 12) M. Ciampolini, F. Maggio and F. P. Cavasino, Inorg. Chem., 3, 1188 (1964).
- 13) F. Röhrscheid, R. E. Ernst and R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6472 (1967).

- 14) L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio and G. Del Re,
J. Amer. Chem. Soc., 82, 815 (1960) ; L. Sacconi, P. Paoletti
and M. Ciampolini, J. Amer. Chem. Soc., 85, 411 (1963).
- 15) S. Yamada, E. Ohno and K. Yamanouchi, Bull. Chem. Soc.
Japan, 41, 535 (1968).

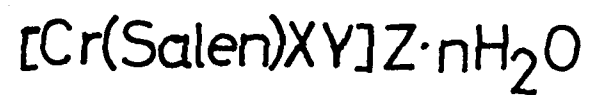
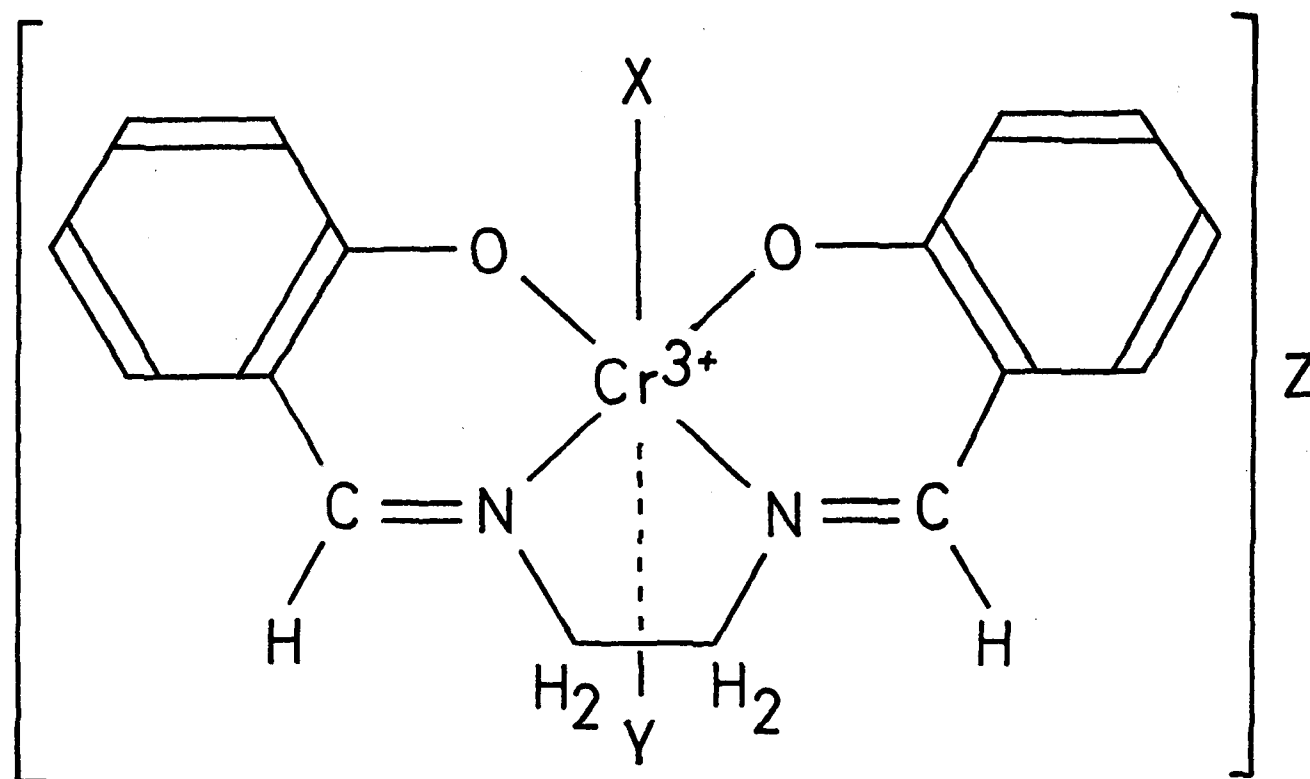
第2章. 四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンおよびビス(アセチルアセトン)エチレンジイミンを配位子として含むクロム(III)錯体の合成と性質

2. 1 序 論

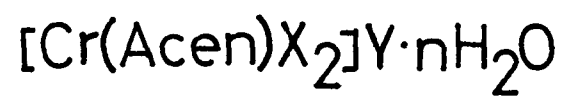
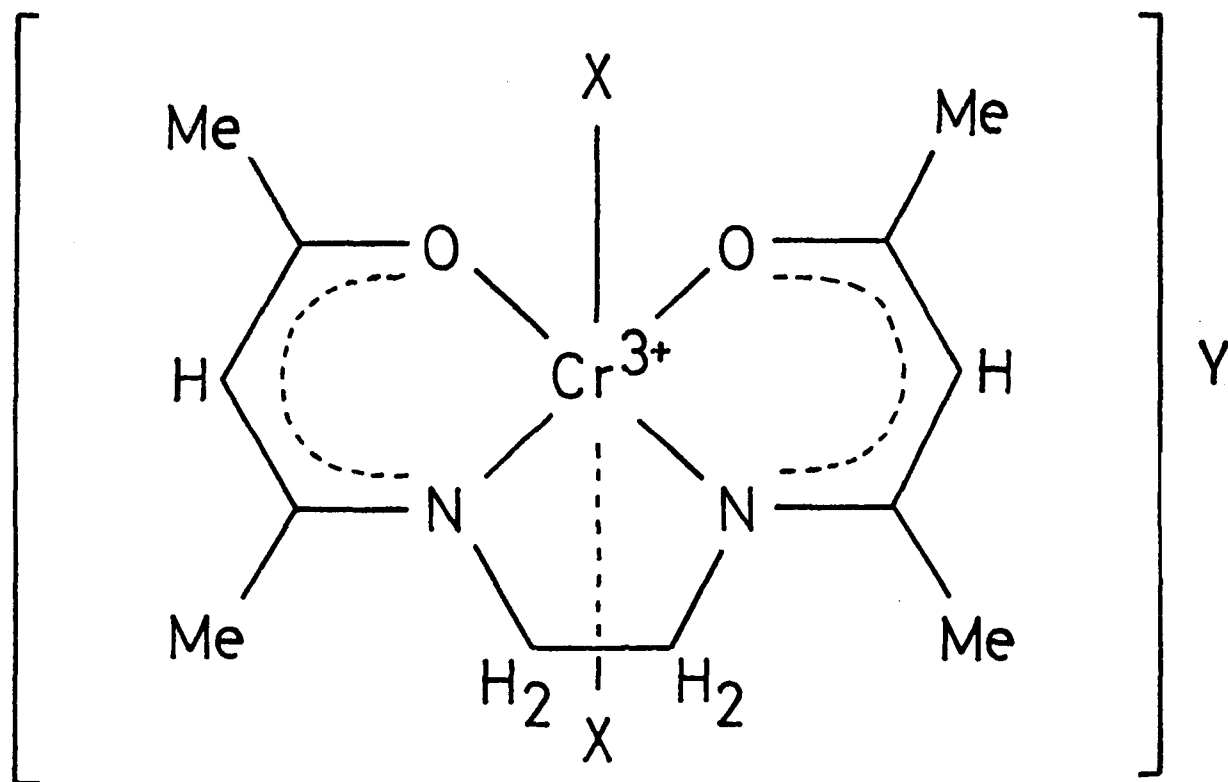
キレート配位子として、よく知られている四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンを配位子として含む二価の遷移金属錯体については、多方面に渡って、よく研究がなされている。^{1,2,3)}しかし、この配位子を含む三価の3d元素錯体は、ほとんど合成されておらず、マンガニ(III)錯体^{4,5,6)}、鉄(III)錯体^{4,5,7)}およびコバルト(III)錯体^{8,9)}について、いくらかの研究がなされているにすぎない。特に、対応するクロム(III)錯体は、合成が困難なこともあり、これまでに、まったく研究がなされていない。

最近、Weitzは¹⁰⁾トリス(サリチルアルデヒダト)クロム(III)とエチレンジアミンとの反応により、クロム(III)ービス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミナト錯体の合成を試みたが、目的の化合物は得られず、そのかわりに、三座配位子N-(2-アミノエチル)サリチリデンイミン陰イオンを配位子とするビス-キレート錯体しか得られなかった。

本研究では、エタレングリコール法（前出、第1節、1・2、P.8）および別の新合成法によって、シッフ塩基ビス（サリチルアルデヒド）エタレンジイミンおよびこれと関係の深いビス（アセチルアセトン）エタレンジイミンを四座配位子として含むクロム(III)錯体（式 2-1, 2-2. それぞれ、 $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{-X}\text{Y}]\text{Z}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Cr}(\text{Acen})\text{X}_2]\text{Z}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ と略す）の合成に成功した。これらのクロム(III)錯体の性質および構造について報告する。



(式. 2 - 1)



(式. 2 - 2)

2. 2 実 験

合成. 四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)-エチレンジイミンおよびビス(アセチルアセトン)エチレンジイミンのそれぞれのジアコ錯体 $[\text{Cr}(\text{Salen})-(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-$) および $[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ を、まず、合成し、他のクロム(III)錯体は、これらジアコ錯体から誘導された。

a. クロム(III)-ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミナト錯体.

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$. エチレングリコール-水-メタノール(1:1:3, 300 ml)の混合溶媒に塩化クロム(III)・六水和物(緑色塩)(0.1モル)を溶かし、これにサリチルアルデヒド(0.2モル)とエチレンジアミン(0.1モル)を加えた。この混合物を約110°の油浴中で30分加熱した後、この溶液に炭酸ナトリウム(0.06モル、計算量の60%)をすこしづつ加えた。この温度に保ち、さらに、3、4時間溶媒を徐々にとばしながら還流を続けた。濃縮して行くと、赤褐色の目的の錯体の粗沈澱が生成した。この溶液を室温まで冷した後、沈澱を口別し、少量のメタノールで洗い、エチレングリコールを除いた。80%メタノールで再結晶をすると、赤褐色の結晶として、目的の錯体が収量よく得られた。

この錯体は、ビス(アセチルアセトン)エチレ

ンジイミンのかわりに、ビス(サリチルアルデヒド)-
エチレンジイミンを用いて、後で述べる(P. 30)
Callmanの方法¹¹⁾を改良した $[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$
の合成法と同じ方法でも合成することができた。

この錯体は、メタノール、エタノールによく溶
け、水およびアセトンにも溶けるが、ベンゼンやエー
テルには溶けない。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NCS}$ この錯体は、
次の二つの異なる合成法1および2で合成された。

合成法1. メタノール(70 ml)に、 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ライネツケ塩)(0.02モル)と
ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン(0.03
モル)を加え、この混合物を3時間還流させた。生
成した赤色の沈澱を口別し、メタノールで再結晶する
と、黄褐色の結晶が得られた。

合成法2. $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル)
の80%メタノール溶液(80 ml)に4オシアニ酸オリ
ウム(0.05モル)の水溶液(30 ml)を加え、この溶液
を15分間、70°で加熱すると、黄土色の結晶が得ら
れた。

この錯体は、塩化物よりはかなり溶解度が小さ
く、メタノールには溶けるが、エタノールおよび水に
はほとんど溶けず、ベンゼンなどには溶けない。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 過剰のアニ
モニアを溶かしたメタノール溶液(30 ml)に $[\text{Cr}$ -

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) を加え、この溶液を 50° 位で 15 分間攪拌し、1 時間ほど室温で放置した後、口過した。口液にベンゼンを溶液がすこしにごるまで加えた。この溶液を一昼夜室温で放置すると、赤橙色の針状結晶が生成した。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{RNH}_2)_2]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$; それぞれ $n = 2, 1, 2$).

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) をアルキルアミン (0.2 - 0.3モル) のメタノール溶液 (20ml) に加え、この溶液を 50° で 15 分間攪拌した。この溶液に、ベンゼンまたはエーテルを溶液がすこしにごるまで加え、室温で一昼夜放置した。黄橙色 - 橙色の針状結晶が得られた。メチルアミンを用いた場合には、同じ操作で、目的のメチル誘導体と思われる橙色の結晶が得られたが、再結晶をくり返しても、合成しなおしても、分析値がすこし計算値と異なった。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{RNH}_2)_2]\text{NCS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$; それぞれ $n = 1, 0, 0$).

出発物質として、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ のかわりに、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NCS}$ を用い、対応する塩化物の場合と同じ操作によって、赤色の結晶として得られた。

これらの錯体は、メタノール、エタノール、水およびクロロホルムに溶けるが、ベンゼンやエーテルには溶けない。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{PY})_2]\text{NCS}$. この錯体は、

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{RNH}_2)_2]\text{NCS}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の場合と同じ操作で、アルキルアミンのかわりに、ピリジンを用いると、暗赤色の結晶として得られた。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})\text{Py}]\text{Cl}$. 室温で、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) をピリジン (30 ml) に溶かし、この溶液に、溶液がにごり始めるまで、エーテルを加え、一昼夜放置すると、赤橙色の結晶が生成した。

$[\text{CrCl}(\text{Salen})\text{Py}]$. $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) のピリジン溶液 (30 ml) を 110° で加熱すると、黄土色の結晶が得られた。

この結晶は、ピリジンおよびメタノールにすこし溶けるが、エタノール、水、ベンゼンおよびエーテルには溶けない。

$\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{Salen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) の 80% メタノール溶液 (80 ml) にシアニ化カリウム (0.05モル) の水溶液 (30 ml) を加え、この溶液を 70° で、1時間加熱した。

これを口過し、口液を減圧濃縮すると、目的の錯体の粗結晶が生成した。メタノールから再結晶すると、橙色の結晶として得られた。

$[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})]$. この錯体は、 $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{Salen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の場合と同じ操作で、シアニ化カリウムかわりに、亜硝酸カリウムを用いると、暗赤色の結晶として得られた。

これらのクロム(III)錯体は、一般に、メタノールおよびエタノールによく溶け、水やアセトンにも溶けるが、ベンゼンやエーテルには溶けない。チオシアン酸塩は、対応する塩化物よりも、かなり溶解度が小さい。再結晶は、普通、メタノールかエタノールから行なった。

合成されたこの系列のクロム(III)錯体の元素分析の結果を、表. 2-1に示す。

b. クロム(III)-ビス(アセチルアセトン)エチレンジイミナト錯体.

$[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$. ビス(アセチルアセトン)エチレンジイミン(0.1モル)とカリウムエチラート(約0.2モル)のエタノール溶液(50 ml)とテトラヒドロフラン(300 ml)を、500 mlのナス型フラスコに入れ、ソックスレー抽出器を、このフラスコに取付けた。ソックスレー抽出器用円筒口紙には、無水塩化クロム(III)(0.1モル)と粉末亜鉛(約1g)を入れた。初め、紫色である抽出液の色がなくなるまで、約4時間このテトラヒドロフラン溶液を還流した後、これを室温まで冷やし、生成した塩化カリウムを口別した。赤褐色の口液を減圧濃縮して、ほとんど完全に溶媒を除いた。残渣をもう一度エタノール(150 ml)に溶かして、口過し、この口液にベンゼン(200 ml)を加え、約50 mlになるまで再び減圧濃縮

をした。この残渣に対する操作を、さらに、3、4回くり返すと、褐色の結晶が分離してきた。この結晶を口別し、80%メタノールで再結晶を行なうと、目的の錯体が黄褐色の結晶として得られた。

$[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cr}(\text{Acen})-(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) をメタノール (500 ml) と 30% アニモニア水溶液 (50 ml) の溶液に溶かし、この溶液を 50° で 15 分間加熱した。この溶液を口過し、口液を一昼夜室温で放置すると、赤橙色の針状結晶が生成した。

$[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{RNH}_2)_2]\text{Cl} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$; それぞれ $n = 2, 1.5, 1, 1$).

$[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) を適当なアルキルアミン (0.2 - 0.3モル) のメタノール溶液 (20 - 30 ml) に加え、この溶液を約 50° で 15 分間攪拌した。得られた溶液に、溶液がすこしにぎり始めるまで、エーテルまたはベンゼンを加えた。室温で一昼夜放置すると、橙色の針状結晶が生成した。

$[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cr}-(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (0.01モル) をアニリン (0.1モル) のアセトン溶液 (50 ml) に加え、 50° で 15 分間攪拌した。この溶液を口過し、室温で一昼夜放置すると、黄褐色の結晶が得られた。

この錯体は、水に溶かすと、分解する。

$K[Cr(CN)_2(ACen)] \cdot 2H_2O$. $[Cr(ACen)(H_2O)_2]Cl$ (0.01モル) のメタノール溶液 (30 ml) にシアニ化カリウム (0.04モル) の水溶液 (20 ml) を加えた。この溶液を 50° で15分間加熱した後、室温で一昼夜放置すると赤橙色の結晶が生成した。

$K[Cr(NCS)_2(ACen)] \cdot H_2O$. $[Cr(ACen)(H_2O)_2]Cl$ (0.01モル) とチオシアニ酸カリウム (0.04モル) をアセトン (50 ml) に加え、この混合物を 50° で1時間加熱した。生成した塩化カリウムをろ別し、口液を濃縮すると、赤色の結晶が生成した。アセトンから再結晶すると、目的の錯体が暗赤色の結晶として得られた。

この錯体は、変化することなく、アセトンおよびアセトニトリルに溶けるが、メタノール、エタノールおよび水に溶かすと、直ちに、分解する。

$K[Cr(ONO)_2(ACen)]$. $[Cr(ACen)(H_2O)_2]Cl$ (0.01モル) と亜硝酸カリウム (0.045モル) をメタノール (50 ml) に加え、この混合物を 50° で1時間ほど攪拌した後、生成した塩化カリウムをろ別した。口液を濃縮すると、黄褐色の結晶が生成した。再結晶は、メタノールまたはエタノールで行なった。

この錯体は、水に溶かすと、直ちに、分解する。

これらのクロム (III) 錯体は、一般に、メタノール、エタノールおよびアセトニトリルによく溶け、テ

トラヒドロフラン、アセトンおよび水にも溶けるが、ベンゼン、エーテルおよび炭化水素類には溶けない。再結晶は、主に、メタノールまたはエタノールで行なった。

合成されたこの系列のクロム(III)錯体の元素分析の結果を、表. 2-2に示す。

測定. 電子スペクトルの測定は、島津MPS-50L自記分光光度計によって、行なった。赤外スペクトルは、日立EPI-S2赤外分光光度計を使用し、ヌジョール・マル法で測定した。磁気モーメントは、Gouy法により、標準物質として、蒸留水と CoHg(SCN)_4 を使用し、室温で測定した。

表. 2-1. Analytical data of chromium(III) complexes of the
[Cr(Salen)XY]Z.nH₂O type

X	Y	Z	n	found, %			calcd., %		
				C	H	N	C	H	N
H ₂ O	H ₂ O	Cl	0	49.04	4.80	7.34	49.30	4.65	7.19
H ₂ O	H ₂ O	NCS	0	50.12	4.27	10.22	49.51	4.40	10.19
NH ₃	NH ₃	Cl	2	46.01	5.75	12.61	45.34	5.71	13.22
CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₂	NCS	1	50.23	5.56	14.87	49.99	5.74	15.34
C ₂ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ NH ₂	Cl	2	50.70	6.37	11.98	50.05	6.72	11.67
C ₂ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ NH ₂	NCS	0	53.11	4.97	14.52	53.27	5.11	14.80
<u>n</u> -C ₃ H ₇ NH ₂	<u>n</u> -C ₃ H ₇ NH ₂	Cl	1	53.57	7.15	11.25	53.92	6.99	11.43
<u>n</u> -C ₃ H ₇ NH ₂	<u>n</u> -C ₃ H ₇ NH ₂	NCS	0	55.68	6.32	14.11	55.85	6.52	14.16
<u>n</u> -C ₄ H ₉ NH ₂	<u>n</u> -C ₄ H ₉ NH ₂	Cl	2	54.02	7.42	10.29	53.77	7.52	10.45
py	py	NCS	0	59.65	4.42	13.19	60.67	4.49	13.11
py	H ₂ O	Cl	0	55.87	4.46	9.55	55.94	4.69	9.32
py	Cl	-	0	58.62	4.26	9.96	58.27	4.42	9.71
H ₂ O	ONO	-	0	49.71	4.56	10.32	50.25	4.20	10.97
CN	CN	K	1	49.77	3.75	12.60	50.57	3.77	13.11

表. 2-2. Analytical data of complexes of the $[\text{Cr}(\text{Acen})\text{X}_2]\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ type

X	Y	n	found, %			calcd., %		
			C	H	N	C	H	N
H_2O	Cl	0	41.68	6.20	8.02	41.30	6.41	8.10
NH_3	Cl	1.5	38.90	7.24	15.24	38.86	7.34	15.11
CH_3NH_2	Cl	2	40.09	7.71	13.89	41.22	7.90	13.74
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Cl	1.5	45.04	8.33	13.09	45.01	8.26	13.12
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Cl	1	48.87	8.60	12.74	48.47	8.59	12.56
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	Cl	1	50.17	8.99	11.99	50.67	8.93	11.82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Cl	2.5	52.95	6.62	10.58	53.28	6.89	10.36
CN	K	2	42.07	5.57	14.45	41.88	5.52	13.96
NO_2	K	0	35.75	4.45	13.91	35.55	4.47	13.82
NCS	K	1	37.35	4.50	12.60	37.57	4.50	12.52

2・3 結果と考察

ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンおよびビス(アセチルアセトン)エチレンジイミンを四座配位子として含む、二系列のクロム(III)錯体の合成経路を、図. 2-1、図. 2-2および図. 2-3に要約する。

溶媒にエチレングリコールを使用し、比較的高温(110°-120°)で合成する方法で、前章で報告したトリス(サリチリデンイミナト)クロム(III)錯体と同よう、ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミナトジアクロム(III)塩化物($[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})$)を合成することができた。

しかし、このエチレングリコール法では、ビス(アセチルアセトン)エチレンジイミナトジアクロム(III)塩化物($[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})$)は生成せず、トリス(アセチルアセトナト)クロム(III)が生成した(図. 2-1)。このことは、トリス(β -ケトイミナト)クロム(III)錯体の合成の場合などでも同様で、 β -ケトイミナト錯体は、サリチリデンイミナト錯体よりも加水分解を受けやすいためである。

したがって、本研究では、無水塩化クロム(III)とテトラヒドロフランを用いる合成法で、 $[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})$ を合成することができた。この方法は、また、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})$ の合成にも応用するこ

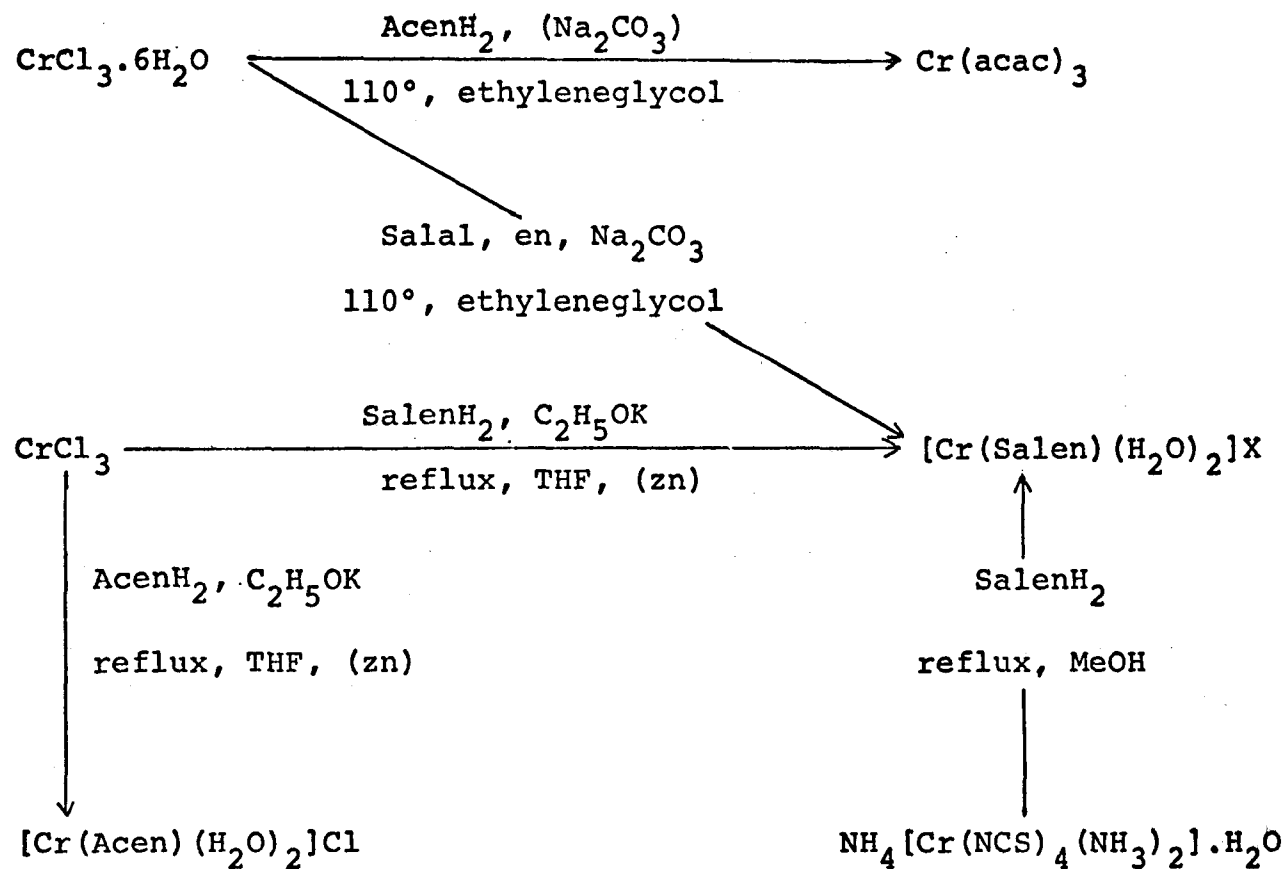


図. 2-1. $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}$ および
 $[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ の合成経路

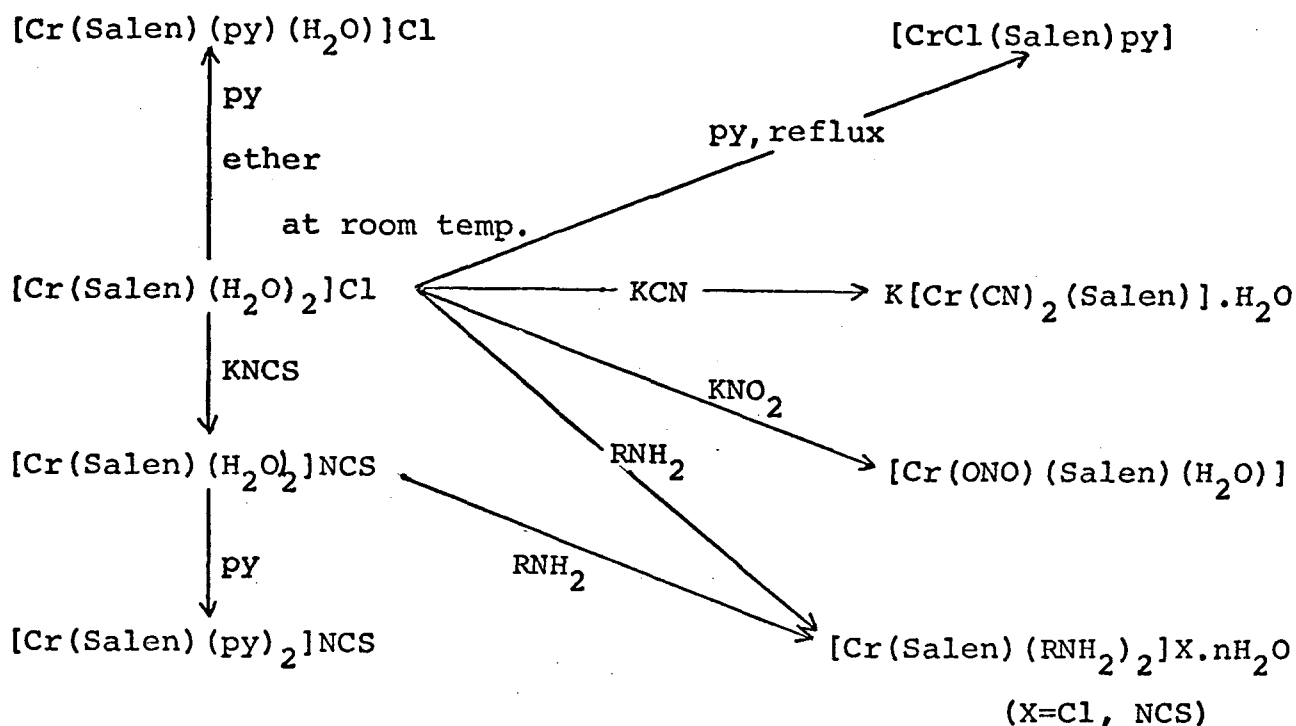


図. 2-2. [Cr(Salen)XY]Z·nH₂O の合成経路

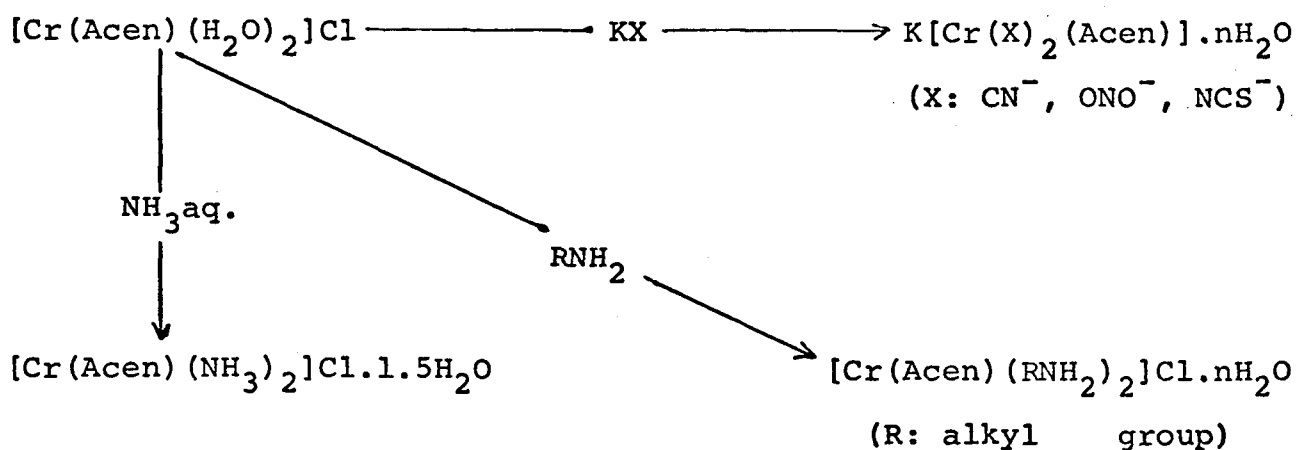


図. 2-3. [Cr(Acen)X₂]Y·nH₂O の合成経路

とができる。したがって、無水塩化クロム(III)とテトラヒドロフランを用いる合成法が、より一般的であると言える。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ とピリジンの反応では、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{Py})_2]\text{Cl}$ は生成せず、低温では、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})\text{Py}]\text{Cl}$ が、高温では、 $[\text{CrCl}(\text{Salen})\text{Py}]$ が生成した。しかし、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NCS}$ を出発物質として用いると、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{Py})_2]\text{NCS}$ を合成することができた。これは、 $[\text{CrCl}(\text{Salen})\text{Py}]$ の溶解度が、非常に小さいためであると考えられる。

また、チオシアニ酸カリウムおよび亜硝酸カリウムと $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ との反応では、それぞれ、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NCS}$ 、 $[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})]$ しか生成しなかったが、対応する $[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ との反応では、 $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Acen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{Acen})]$ が生成したことは興味深い。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ と $[\text{Cr}(\text{Acen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ のメタノール溶液に、硝酸銀水溶液を加えると、すぐに、塩化銀が沈澱してくることから、塩素イオンは配位していないことがわかる。

一般に知られているように、ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンおよびビス(アセチルアセトン)エチレンジイミンは、通常、平面四座配位子として配位することから、本研究で合成されたクロム

(III) 錯体は、六配位八面体構造をとっており、単座配位子は、トランス位を占めていると推定される。実際に、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ の X 線結晶構造解析によれば、四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンは平面構造をとっており、水分子がトランス位を占めている。¹²⁾

$[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})]$ 、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NCS}$ 、 $\text{K}[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{Aclen})]$ 、 $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Aclen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ および関連化合物の赤外スペクトルの主な結果を表. 2-3 に示す。

亜硝酸イオンが金属に結合する際には、窒素原子で結合した“ニトロ錯体”と酸素原子で結合した“ニトリト錯体”が知られている。今までに、確立されている赤外スペクトルの基準から¹³⁾¹⁴⁾今回合成されたクロム(III)錯体 $[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{Aclen})]$ は、共に、ニトリト錯体で、亜硝酸イオンは、酸素原子でクロム(III)イオンに結合していると結論される。しかし、対応するコバルト(III)錯体 $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{Salen})]$ では、亜硝酸イオンは、コバルト(III)イオンに窒素原子で結合しているニトロ錯体であると結論されている。今までの他のクロム(III)錯体の研究でも、亜硝酸イオンは、酸素イオンでクロム(III)イオンに結合しており、窒素原子で結合していると確証された例は、報告されていない。¹⁵⁾

チオシアニ酸イオンが金属イオンに結合する際

表. 2-3. Infrared absorption maxima of thiocyanato-isothiocyanato and nitro-nitrito isomers

nitro-nitrito isomers

	ν_{as}	ν_s	δ	reference
free NO_2^- (in NaNO_2)	1328	1261	828	a
$[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})]$	1395	1035	840	this work
$\text{K}[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{Acen})]$	1450	$\left\{ \begin{array}{l} 1075 \\ 1063 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 847 \\ 835 \end{array} \right.$	this work
$[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	1460	1048	839	b
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	1468	1065	825	b
$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	1428	1310	824	b

thiocyanato-isothiocyanato isomers

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	
free NCS^- (in KNCS)	2053	748	c
$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NCS}$	2055	750	this work
$\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Acen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2085	785	this work
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	2120	823	c
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$	2125	806	d
$[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$	2100	710	d
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$	2109	694	e

ν : cm^{-1}

(表. 2-3. 続き)

(a) R. E. Weston and T. F. Brodasky, J. Chem. Phys., 27, 683 (1957).

(b) K. Nakamoto, J. Fujita, and H. Murata, J. Chem. Soc., 80, 4817 (1958).

(c) J. Lewis, R. S. Nyholm, and P. W. Smith, J. Chem. Soc., 1961, 4590.

(d) D. A. Buckingham, I. I. Creaser, A. M. Sargeson, Inorg. Chem., 9, 635 (1970).

(e) A. Sabatini and I. Bertini, Inorg. Chem., 4, 959 (1965).

にも、イオウ原子で結合した“チオシアナト錯体”と窒素原子で配位した“イソチオシアナト錯体”が知られている。この判別には、赤外スペクトルで、 $690-860\text{ cm}^{-1}$ に現われる $\nu(\text{C-S})$ による吸収帯が役立つ。^{16,17)}チオシアナト錯体では、 $690-730\text{ cm}^{-1}$ に、また、イソチオシアナト錯体では、 $780-860\text{ cm}^{-1}$ にこの吸収帯が見られる。この基準から、 $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Salen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ では、チオシアニ酸イオンは、クロム(III)イオンに窒素原子で結合したイソチオシアナト錯体であると結論される。一方、 $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NCS}$ では、チオシアニ酸イオンは、クロム(III)イオンに結合していないと結論される。

これら二系列の中の代表的なクロム(III)錯体の電子スペクトルを図. 2-4および図. 2-5に、また、クロム(III) - Acen 錯体の吸収極大を表. 2-4に示す。

これらの電子スペクトルは、同系列の錯体では、トランス位の単座配位子に関係なく、互いに、類似している。また、対応するコバルト(III)錯体の電子スペクトルとも^{8,9)}よく似ている。

これらの二系列の錯体に見られる低波数側の吸収帯(クロム(III) - Salen 錯体では、21をK付近に、また、クロム(III) - Acen 錯体では、23をK付近にある、強度が共に、 $\log \epsilon$ 2.5位の吸収帯)は、強度および位置から判断すると、一見、主に、 $d-d$ 遷移による吸収帯のようである。しかし、同系列のクロム(III)錯体では、トランス位の単座配位子が分光化学系列で異なっているにもかかわらず、強度や位置がほとんど変化しないので、この帰属は、適当でないと考えられる。例えば、CN⁻イオンとH₂Oは、分光化学系列で非常に離れているのに、ジシアリ-錯体とジアユ-錯体の吸収極大は、ほとんど等しい。このことから、この吸収帯は、主に、配位子 Salen および Acen に関係のある電子遷移に帰属するのが妥当であると思われる。

クロム(III) - Salen 錯体の 25、30 および 37 を K 付近の吸収帯、また、クロム(III) - Acen 錯

体の 27 および 36 長 K 付近の吸収帯も、 $d-d$ 遷移による吸収帯でなく、やはり、主に、配位子 Salen および Acen が関与している配位子内電子遷移による吸収帯、あるいは、電荷移動吸収帯である。

配位子場吸収帯は、これらの二系列のクロム(III)錯体では、他の強い吸収帯によって、ほとんどおおわれているようである。しかし、分光化学系列で下の方に位置する H_2O がトランス位の配位子であるジアコー錯体などでは、最低波数側の 15-17 長 K に小さなふくらみが見られるが、これが $d-d$ 遷移に帰属される。

他のクロム(III)錯体のスペクトルにない吸収帯が、 $K[Cr(NCS)_2(Acen)] \cdot H_2O$ では、32 長 K に見られる。この吸収帯は、チオシアニ酸イオンの配位によって生じる、電荷移動吸収帯と考えられている、いわゆる、特殊吸収帯に帰属できる。¹⁸⁾ 同様の吸収帯は、クロム(III)-アニミン錯体でも、この領域に見られる。

表. 2-4. Main absorption maxima of chromium(III) complexes of the $[\text{Cr}(\text{Acen})\text{X}_2]\text{Y}$ type in solution^{*1}

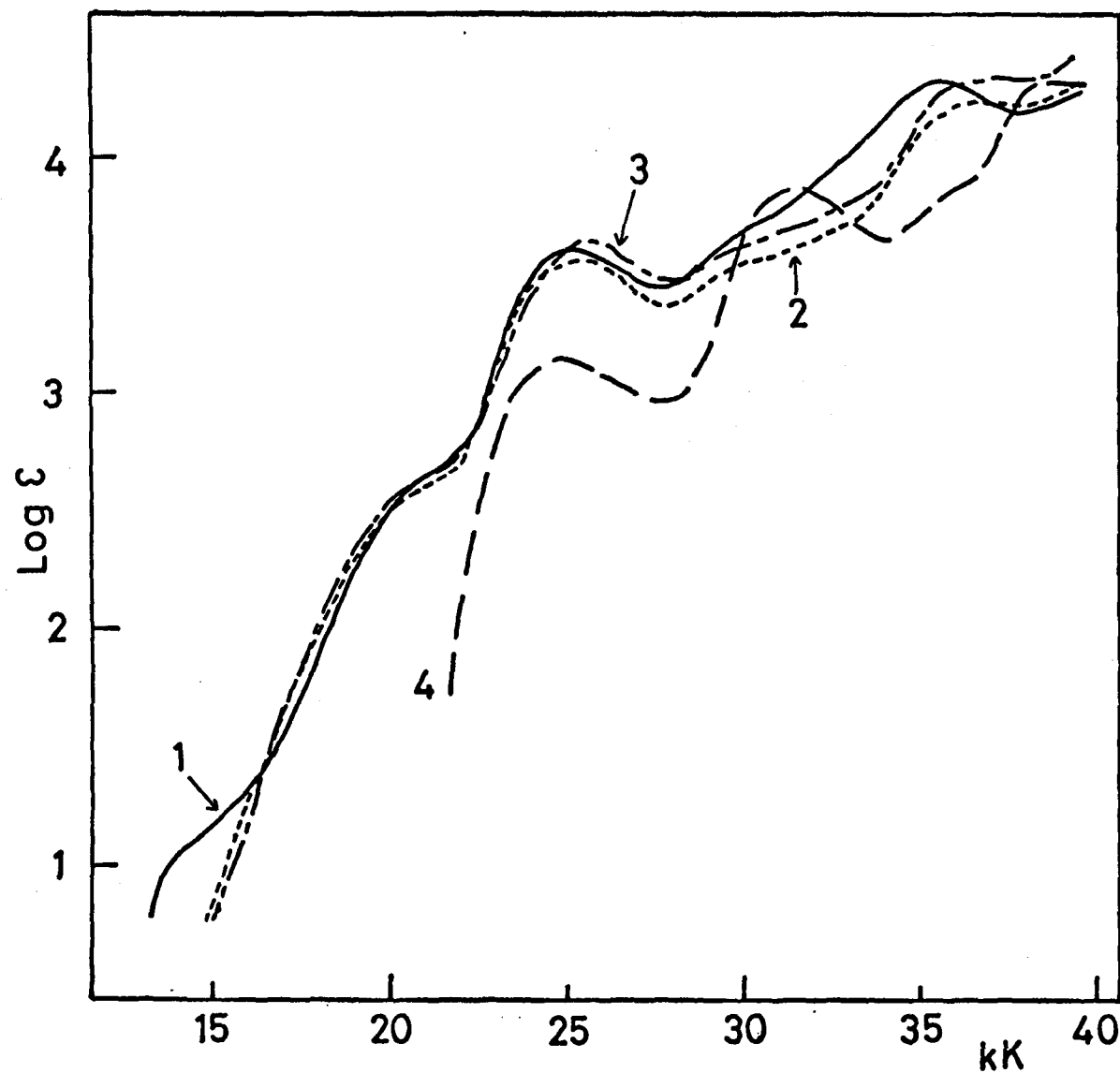
X	(log ξ) ^{*2}
H ₂ O	15.7 (1.05), 23.0 (2.68), 27.7 (3.88), 36.1 (4.08)
NH ₃	22.6 (2.59), 27.7 (3.80), 36.2 (4.06)
CH ₃ NH ₂	22.5 (2.68), 27.5 (3.78), 36.2 (4.08)
<u>n</u> -C ₃ H ₇ NH ₂	22.6 (2.58), 27.5 (3.78), 36.2 (4.05)
C ₆ H ₅ NH ₂	22.8 (2.68), 27.8 (3.84), 35.9 (4.12)
CN	22.0 (2.68), 27.8 (3.84), 36.0 (4.06)
NCS ^{*3}	22.0 (2.78), 27.0 (3.74), 32.0 (3.90), 36.0 (4.14),
NO ₂ ^{*4}	16.3 (1.24), 22.6 (2.60), 27.7 (3.83), 36.2 (4.04)
free ligand	
AcenH ₂	31.0 (4.48), 33.0 (4.45)

*1 Unless otherwise indicated, the values in the table refer to those of the methanolic solutions.

*2 ν : 10^3 cm^{-1}

*3 in acetonitrile

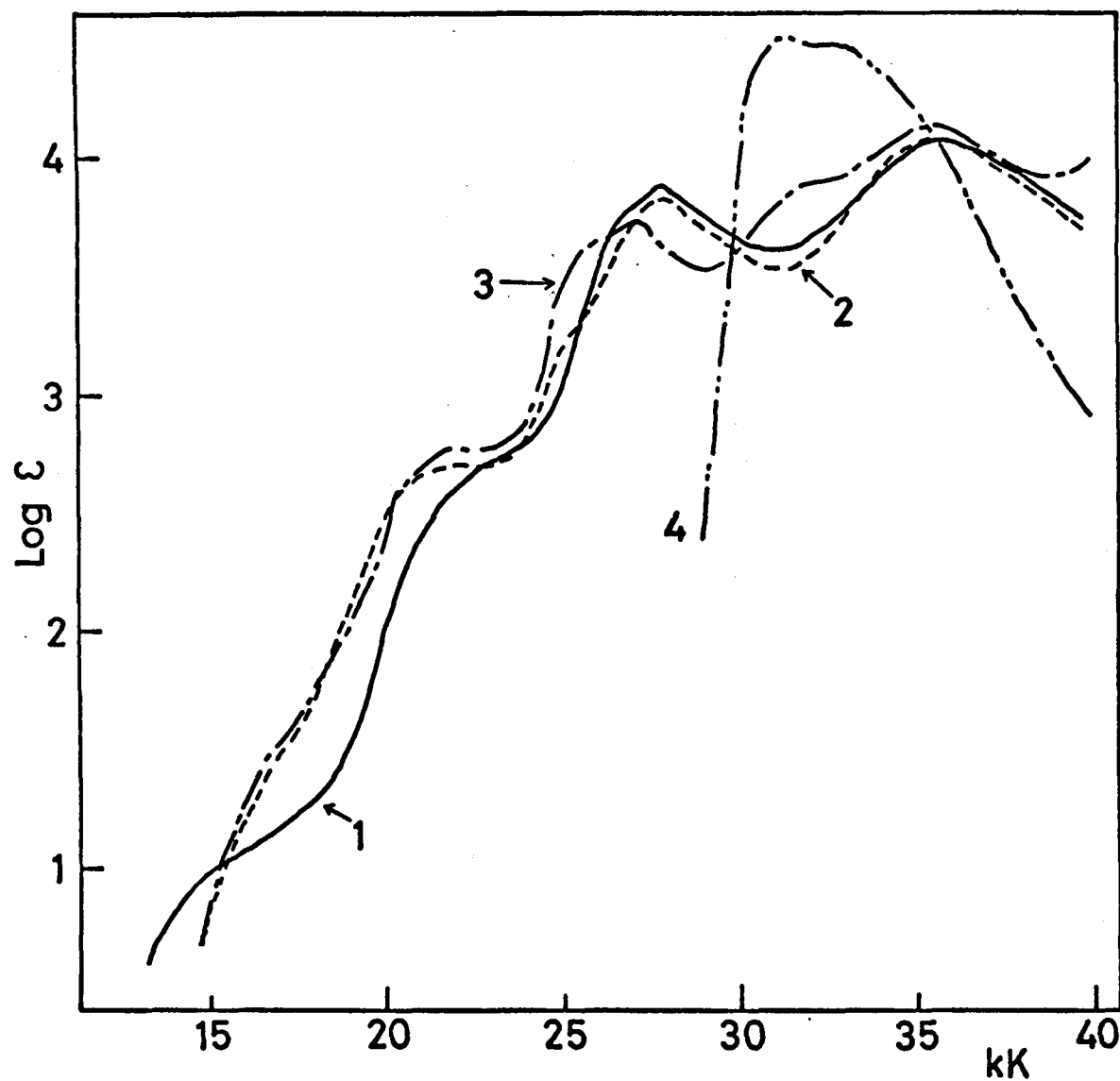
*4 in methanol containing sodium nitrite



1. $X=Y=H_2O$,
 $Z=Cl$, $n=0$
2. $X=Y=p-CH_3NH_2$,
 $Z=Cl$, $n=1$.
3. $X=Y=CN$
 $Z=K$, $n=1$
4. ビス(サリチルアルデヒド)
エチレンジアミン

in MeOH

$[Cr(Salen)XY]Z \cdot nH_2O$ 型錯体の電子スペクトル
図. 2-4



1. $X=H_2O$, $Y=Cl$,
 $n=0$

2. $X=CN$, $Y=K$,
 $n=2$

3. $X=NCS$, $Y=K$,
 $n=1$

4. ビス(アセチルアセトン)
エタレンジイミン

in MeOH

$[Cr(Acen)X_2]Y \cdot nH_2O$ 型錯体の電子スペクトル
図. 2-5

2・4 要 約

シッフ塩基の新しい二系列の錯体, $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{-X}\text{Y}]\text{Z}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Z} = \text{Cl}, \text{NCS}$) および $[\text{Cr}(\text{Acen})\text{X}_2]\text{-Y}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ が, $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Z}$ および $[\text{Cr}(\text{Acen})\text{-(H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ から誘導された。

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Z}$ は, エチレングリコール法 (第1部, 第1章) および $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とする方法によって, 合成できた。

テトラヒドロフラニウムと無水塩化クロムを用いる方法によって, $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ だけでなく, 上に述べた方法では合成することのできなかった $[\text{Cr}(\text{Acen})\text{-(H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ も合成できた。

$[\text{Cr}(\text{ONO})(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})]$ および $[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{Acen})]^-$ では, 亜硝酸イオンは酸素原子で結合していると, また, $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Acen})]^-$ では, チオシアニドイオンは窒素原子で結合していると結論された。

文 献

- 1) S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
- 2) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., and A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem., 7, 83 (1966).
- 3) M. D. Hobday and T. D. Smith, Coord. Chem. Rev., 9, 311 (1972).
- 4) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke and T. Tsumaki, Ann., 503, 84 (1933).
- 5) M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs and A. Richards, J. Chem. Soc. A, 1968, 112.
- 6) A. Van der Bergen, K. S. Murray, M. J. O'Connor and B. O. West, Austral. J. Chem., 22, 39 (1969).
- 7) J. Lewis, F. E. Mabbs and A. Richards, J. Chem. Soc. A, 1967, (1014).
- 8) S. Yamada, H. Nishikawa and E. Yoshida, Proc. Japan Acad., 40, 211 (1964).
- 9) G. Costa, G. Mestroni and L. Stefani, J. Organometal. Chem., 7, 493 (1967).
- 10) M. J. O'Connor and B. O. West, Austral. J. Chem., 21, 369 (1968).
- 11) J. P. Collman and E. T. Kittleman, Inorg. Chem., 1, 499 (1962).
- 12) P. Coggon, A. T. McPhail, F. E. Mabbs, A. Richards and A. S. Thornley, J. Chem. Soc. A, 1970, 3296.
- 13) J. L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., 3, 225 (1968).
- 14) D. M. L. Goodgame and M. A. Hitchman, Inorg. Chem., 4, 72 (1965) ; A. Takeuchi, K. Sato, K. Sone, S. Yamada and K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, 1, 399 (1967).

- 15) W. W. Fee, C. S. Garner and J. N. M. Harrowfield, Inorg. Chem., 6, 87 (1967).
- 16) J. Lewis, R. S. Nyholm and P. W. Smith, J. Chem. Soc., 1961, 4590.
- 17) A. Sabatini and I. Bertini, Inorg. Chem., 4, 959 (1965).
- 18) R. Tsuchida and M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 471 (1938).

第 2 部 モリブデン錯体

第 2 部

モリブデン錯体

第 1 章. 二座配位のシッフ塩基を配位子として含むオキソモリブデン (V) および (VI) 錯体の合成と性質

1. 1 序 論

二座配位のシッフ塩基 *N*-置換-サリチリデンイミン陰イオン (式. 1-1) を配位子とする金属錯体については、数多くの研究が報告されているが、モリブデン錯体については、あまり知られていない。^{1,2)}

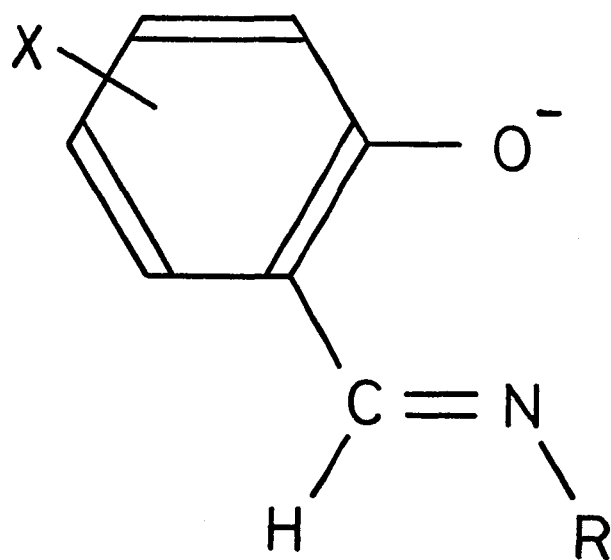
これらのシッフ塩基とモリブデンカルボニルおよびテトラクロロモリブデン (IV) 付加錯体から、それぞれ、トリス (*N*-メチルサリチリデンイミナト) モリブデン (III)³⁾ およびジクロロビス (*N*-アリルサリチリデンイミナト) モリブデン (IV) 錯体⁴⁾ が得られている。

また、少数のジオキソビス (*N*-アリルサリチリデンイミナト) モリブデン (VI) 錯体もモリブデン (VI) ジオキソジクロリドとこれらのシッフ塩基との反応によって合成されている。⁵⁾ しかし、これらのジオキソモリブデン (VI) 錯体の性質および構造に関しては、十分な研究が行なわれておらず、また、合成も系統的に

行なわれていない。例えば、ジオキソ (*N*-アルキルサリチリデンイミナト) モリブデン (VI) は、この合成法では得られていない。

さらに、これらのシッフ塩基のモリブデン (V) 錯体は、今までに、合成されていない。

本研究では、以前に報告されている方法とは、異なった新合成法によって、三つの型の *N*-アルキルおよび *N*-アリルサリチリデンイミンのジオキソモリブデン (VI) 錯体およびオキソモリブデン (V) 錯体を系統的に合成することができた。これらの錯体の性質および構造に関して得られた結果について報告する。



X-Sal·R
(式. 1-1)

1. 2 実 験

合成. ジオキソビス(環置換-サリチルアルデヒド)モリブデン(VI)をまず合成し、これらの錯体と適当なアルキル-またはアリル-アミンを、いろいろな条件の下で反応させて、*N*-置換-環置換-サリチリデンイミンのモリブデン(V)および(VI)錯体を誘導した。

ジオキソビス(環置換-サリチルアルデヒド)-モリブデン(VI), $\text{MoO}_2(\text{X-Sal})_2$. 化合物 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal})_2$ は、すでに、Rosenheim と Berthelm⁽⁶⁾によって合成されている。本実験では、彼等の方法およびジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)の合成の際に用いられた方法⁽⁷⁾を改良し、次の二つの合成法AおよびBで、 $\text{MoO}_2(\text{X-Sal})_2$ を合成した。合成法Bよりも合成法Aを用いた方が、より純粋な錯体を収量よく、しかも、大規模に合成することができた。

合成法A. パラモリブデン酸アンモニウム(12.4 g, 0.01モル)の水溶液(150 ml)に、過剰のアルデヒド(約0.18モル)のメタノール溶液(50 ml)を室温で加えた。はげしく攪拌しながら、この溶液に、濃塩酸(10 ml)を徐々に滴下した。反応は、4時間位で完了し、最初、オイル状であった物質が徐々に固化して行き、最後には、黄色または橙色の結晶が生成した。この結晶を口別し、最初、水で、

次ぎに、水-メタノール(1:1)混合溶液で洗い、減圧下で乾燥させた。 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal})_2$ は、黄色の結晶として、また、 $\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Sal})_2$ は、橙色の結晶として得られた。収量は、共に90%位であった。この合成法で得られた結晶は、再結晶しなくても十分純粋であるが、再結晶の必要な時には、次の様な方法で行なう事ができた。多量のアルデヒドを含んだメタノール溶液(メタノール100 ml に対し、アルデヒド約0.1モル)に、結晶を加熱して溶かし、室温まで冷やした。生成してくる分解物を2、3回口過して除き、得られた口液を室温で2、3日放置すると、結晶が生成した。

分析. $\text{MoO}_2(\text{H-Sal})_2$. 分析値: C, 45.56; H, 2.67. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Mo}$ としての計算値: C, 45.42; H, 2.72. $\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Sal})_2$. 分析値: C, 44.57; H, 3.16. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Mo}$ としての計算値: C, 44.90; H, 3.28.

合成法 B. 三酸化モリブデン(0.03モル)とサリチルアルデヒド(20 ml、約0.16モル)の混合物を20時間200°で加熱した。未反応の三酸化モリブデンを口過して除き、口液を冷蔵庫に入れ、一昼夜放置した。得られた緑黄色の結晶を口別し、メタノールで洗い、減圧下で乾燥させた。収量は、使用した三酸化モリブデンの量に基づくと、10%位であった。

分析. 分析値: C, 44.79; H, 2.52.

$C_{14}H_{10}O_6Mo$ としての計算値: C, 45.42; H, 2.72.
合成法 A および B で生成した $MoO_2(H-Sal)_2$ の赤外スペクトルは、同じであった。

これらの錯体は、室温で通常の有機溶媒にわずかに溶けるが、しばらくすると分解する。また、溶液を加熱すると、溶液は緑色となり、すぐに、分解する。ジメチルホルムアミド中では、これらの錯体は、比較的安定である。固体の状態でも、ゆっくりではあるが、配位子分子を遊離して、分解して行く。

ジオキソビス(N-置換-環置換-サリチリデンイミナト)モリブデン(VI), $MoO_2(X-Sal \cdot R)_2$.

これらの錯体は、次の二つの合成法 A および B のどちらかの方法で合成された。まず、合成法 A を用いて合成を行なったが、この方法で合成できなかった場合に、合成法 B が用いられた。再結晶は、できうるかぎり、主にメタノールから行なった。

合成法 A. メタノール (100 ml) に $MoO_2(X-Sal)_2$ (0.01 モル) を懸濁し、これに適当なアミン (0.02 モル) を加えた。この混合物を 30 分間還流下で加熱した後、室温で一昼夜放置した。生成した結晶を口別し、メタノールで洗い、減圧下で乾燥させた。

合成法 B. メタノール (150 ml) に $MoO_2(X-Sal)_2$ (0.01 モル) を懸濁し、 0° に保ちながら、これ

に適当なアミン(0.02モル)のメタノール溶液(100 ml)を加えた。この混合物を冷蔵庫に入れ、約1週間放置した。分解生成物と少量の未反応の $\text{MoO}_2(\text{X-Sal})_2$ を口過して除き、この口液を再び冷蔵庫に入れ、さらに、数日間、黄色の結晶が分離してくるまで、放置した。生成した結晶を口別し、メタノールで洗い、減圧下で乾燥させた。

これらの錯体は、淡黄色—橙色の結晶で、室温では、空气中で安定である。メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジクロルメタンおよびクロロホルムなどには、わずかに溶けるが、ベンゼン、エーテルおよび四塩化炭素には、溶けない。ジクロルメタンおよびクロロホルム溶液にすると、すぐに分解する。

これらの錯体の元素分析の結果を、表. 1-1に示す。

(N-置換—環置換—サリチリデンイミナト)モリブデン(V)ジオキシド, $\text{MoO}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})$.

イソブチルアルコールまたはn-アミルアルコール(100 ml)を溶媒とし、 $\text{MoO}_2(\text{X-Sal})_2$ (0.01モル)と適当なアミン(0.02モル)の混合物を、 150° で加熱した。加熱して行くと、最初、橙色であった溶液は、青色を経て、最後には、暗赤色になった。1時間ほどしてから、不溶性の分解生成物を口過して除き、この口液を再び 150° で加熱した。約6時間で反応は

表. 1-1 Analytical data of molybdenum(VI) complexes
of the $\text{MoO}_2(\text{X-Sal.R})_2$ type

X.	R	found, %			calcd., %			prep. method
		C	H	N	C	H	N	
H	CH_3	48.54	4.05	7.02	49.11	4.12	7.16	A
	C_2H_5	51.19	4.65	6.67	50.95	4.75	6.60	B
	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	53.49	5.38	6.08	53.10	5.35	6.19	B
	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	54.24	5.86	5.71	55.00	5.87	5.83	B
	CH_2Ph	61.81	4.47	5.10	61.32	4.41	5.11	B
	Ph	60.16	3.87	5.26	60.00	3.87	5.38	A
	$\text{p-CH}_3\text{-Ph}$	61.56	4.26	4.93	61.32	4.41	5.11	A
	p-Cl-Ph	52.90	3.06	4.38	52.99	3.08	4.75	A
	p-Br-Ph	45.80	2.58	3.89	46.04	2.67	4.13	A
3-OCH ₃	CH_2Ph	58.76	4.58	4.52	59.21	4.64	4.60	A
	$\text{m-CH}_3\text{-Ph}$	58.62	4.54	4.58	59.21	4.64	4.60	A
	p-Cl-Ph	51.68	3.32	4.28	51.79	3.42	4.31	A
	p-Br-Ph	45.23	2.84	3.67	45.55	3.00	3.79	A
	p-Ph-Ph	65.35	4.26	3.75	65.57	4.40	3.82	A

完了し、赤色の微結晶が生成した。この微結晶を熱時に口別し、メタノールで洗い、減圧下で乾燥させた。

これらの錯体は、通常の有機溶媒には溶けず、空气中で安定である。さらに、強酸および強塩基に対しても、安定である。

これらの錯体の元素分析の結果を、表. 1-2 に示す。

表. 1-2 Analytical data of molybdenum(V) complexes of the $\text{MoO}_2(\text{X-Sal.R})$ type

X	R	found, %			calcd., %		
		C	H	N	C	H	N
H	C_2H_5	38.53	3.66	5.01	39.14	3.65	5.07
	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	41.32	4.22	4.65	41.39	4.17	4.83
	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	43.01	4.66	4.39	43.43	4.64	4.61
	CH_2Ph	49.43	3.58	3.99	49.72	3.58	4.14
3-OCH ₃	CH ₃	36.32	3.48	4.65	37.00	3.45	4.75

μ -オキソジオキソテトラキス(N-メチルサリチリデンイミナト)ジモリブデン(V), $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_4$. この錯体は、溶媒にn-アミルアルコールを、アミンにメチルアミンを使用して、 $\text{MoO}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})$ の合成の際と同じ操作で、 160° で5時

固加熱することによって、暗緑色の結晶として合成された。収量は、約70%であった。

分析. 分析値: C, 48.98; H, 4.17; N, 7.14. $C_{32}H_{32}O_7N_4Mo$ としての計算値: C, 49.49; H, 4.15; N, 7.22.

暗緑色の結晶は、粉末にすると赤紫色であり、かなり長時間空気中で安定である。通常の溶媒には溶けて、赤紫色の溶液となるが、徐々に、色があせて、分解して行く。水には不溶である。

測定. 溶液および固体での可視および紫外吸収スペクトルの測定は、島津MP S-50 L自記分光光度計によって行なった。赤外スペクトルは、日立EPI-S2および日立EPI-G31赤外分光光度計を使用し、スジョール・マル法で測定した。磁化率は、Gouy法により、室温で、蒸留水と $CoHg(SCN)_4$ を標準物質に用いて測定した。反磁性の補正は、Pascalの定数を用いた。

溶液中での測定は、十分注意を以て行なった。例えば、2, 3回、測定をくり返して行ない、分解が起っていないことを、また、Beerの法則が成立していることを確かめた。

1. 3 結果と考察

本研究で合成された *N*-置換-環置換-サリチリデンイミンのモリブデン(V) およびモリブデン(VI)の錯体は、次の三種の型に分類される。

- (1) $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_2$ (黄色または橙色)
- (2) $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})$ (赤色)
- (3) $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3(\text{X-Sa}\cdot\text{R})_4$ (赤紫色)

本研究で合成されたモリブデン(V) およびモリブデン(VI)錯体は、以前に、*N*-フェニルサリチリデンイミンとモリブデン(VI)ジオキソジクロリドとの反応で合成されている $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph})_2$ ⁵⁾ 以外は、すべて新化合物である。

(1)の型の錯体は、*N*-アリル-環置換-サリチリデンイミンとモリブデン(VI)ジオキソジクロリドとの反応によって合成されたと報告されているが、*N*-アルキル-環置換-サリチリデンイミンの錯体は、この方法では得られなかった。本研究では、*N*-アリル-環置換-サリチリデンイミンの錯体だけではなく、*N*-アルキル-環置換-サリチリデンイミンの錯体も、パラモリブデン酸アンモニウムまたは三酸化モリブデンとサリチルアルデヒド誘導体から得られたジオキソ(環置換-サリチルアルデヒド)モリブデン(VI) ($\text{MoO}_2(\text{X-Sal})_2$ と略す)を出発物質とする合成法によって系統的に合成することができた。

また、5価のモリブデンを含む(2)の型の錯体 $\text{MoO}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})$ および(3)の型の錯体 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_4$ も $\text{MoO}_2(\text{X-Sal})_2$ を出発物質として、比較的高温(150°位)で反応させる方法により合成できたことは、注目すべきである。類似の反応は、アセチルアセトン錯体についても、すでに知られており、^{8,9)} ジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)とアセチルアセトンを200°位で24時間反応させることにより、(3)の型のアセチルアセトンの錯体 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4$ が得られている。しかし、(2)の型のアセチルアセトン錯体 $\text{MoO}_2(\text{acac})$ は、合成が試みられたが、この様な高温での反応を行なっても、また、固相反応を行なっても生成しなかったと報告されている。⁸⁾

(1)の型の錯体 $\text{MoO}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_2$ の赤外スペクトルの主な結果を、表. 1-3に示す。これらの錯体は、 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ による吸収帯を2本890-940 cm^{-1} の領域に示す。 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal})_2$ も、相当する吸収帯を908 cm^{-1} および935 cm^{-1} に示し、また、 $\nu(\text{C}-\text{O})$ による吸収帯を1545 cm^{-1} に、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ による吸収帯を1621 cm^{-1} に示す。先に報告されている基準から、^{10,11,12)} $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ による吸収帯が2本現われるので、モリブデニル基(MoO_2^{2+} 基)の2つの酸素は、互いに、シス配置をとっていると推定される。この推定は、 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_2$ のX線-結晶構造解析の結果、¹³⁾

表. 1-3. Main infrared absorption maxima of molybdenum(VI) complexes of the $\text{MoO}_2(\text{X-Sal.R})_2$ type

X	R	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
H	CH_3	1635	925, 900
	C_2H_5	1637	927, 903
	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1633	922, 900
	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1630	926, 905
	CH_2Ph	1620	931, 908
	Ph	1617	920, 905
	$p\text{-CH}_3\text{-Ph}$	1616	918, 902
	$p\text{-Cl-Ph}$	1612	917, 897
	$p\text{-Br-Ph}$	1613	919, 900
3- OCH_3	CH_2Ph	1625	922, 898
	$m\text{-CH}_3\text{-Ph}$	1613	915, 903
	$p\text{-Cl-Ph}$	1615	922, 905
	$p\text{-Br-Ph}$	1614	920, 900
	$p\text{-Ph-Ph}$	1613	920, 904

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

確証された。この錯体は：六配位八面体構造をとり、 MoO_2^{2+} 基はシス構造で、 $\text{MoO}_2(\text{oxin})_2^{14)}$ (oxin = 8-ヒドロキシキノリン陰イオン)と同様、 MoO_2^{2+} 基の酸素イオンのトランス位を配位子の窒素原子が占めている (図. 1-1)。

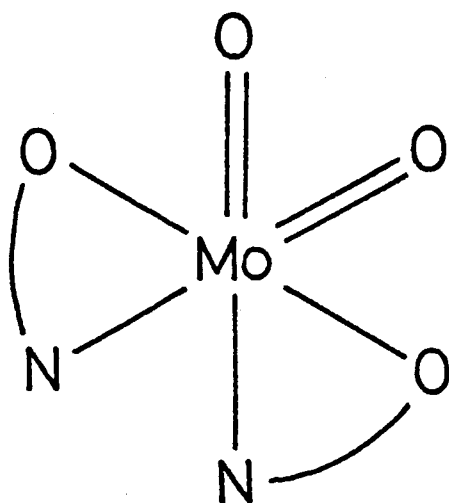


図. 1-1. $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_2$ の構造

代表的な (I) 型の錯体、 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_2$ および $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph})_2$ の電子スペクトルの測定結果を、図. 1-2 に示す。 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_2$ の電子スペクトルは、他の *N*-アルキルサリチリデンイミニの (I) の型の錯体の電子スペクトルとほとんど同じであるので、これらの錯体は、互いに、同じ構造をとって

いると考えられる。これら N -アリルサリチリデンイミンの (1) の型の錯体は、図. 1-2 に示されている様に、26 長 K 付近および 32.5 長 K 付近に、かなり強度の大きい吸収帯が見られる。以前に、報告されているジオキソモリブデン (VI) 錯体の電子スペクトルの研究^(5/6) から考えると、これらの 2 つの吸収帯は、他の配位子内遷移による吸収帯と、いくぶん重なっているかも知れないが、主に、配位子から金属への電荷移動吸収帯であると思われる。 $MoO_2(H-Sal)_2$ の 30.8 長 K ($\log \epsilon$ 4.0) の吸収帯は、配位子サリチルアルデヒド自身の α -ヘキサン中で観測される最低波数側の 29.9 長 K ($\log \epsilon$ 3.58) の吸収帯に、明らかに、相当する。これらの結果から考えて、この領域には、 MoO_2^{2+} 基特有の吸収帯は観測されないと思われる。⁽⁶⁾

図. 1-2 に示されている様に、 $MoO_2(H-Sal-Ph)_2$ および他の N -アリルサリチリデンイミンの (1) の型の錯体にも、23 長 K 付近に、ほんのすこしふくらみが見られる。この吸収帯の強度は、通常の電荷移動吸収帯の強度に比べ、ずっと小さいので、たぶん準禁制の性格を帯びた配位子内遷移による吸収帯であると考えられる。

(2) の型のモリブデン (V) 錯体 $MoO_2(X-Sal-R)$ は、これらの錯体の組成および通常のモリブデン (V) の配位数から考えて、たぶん、複核または多核構造を

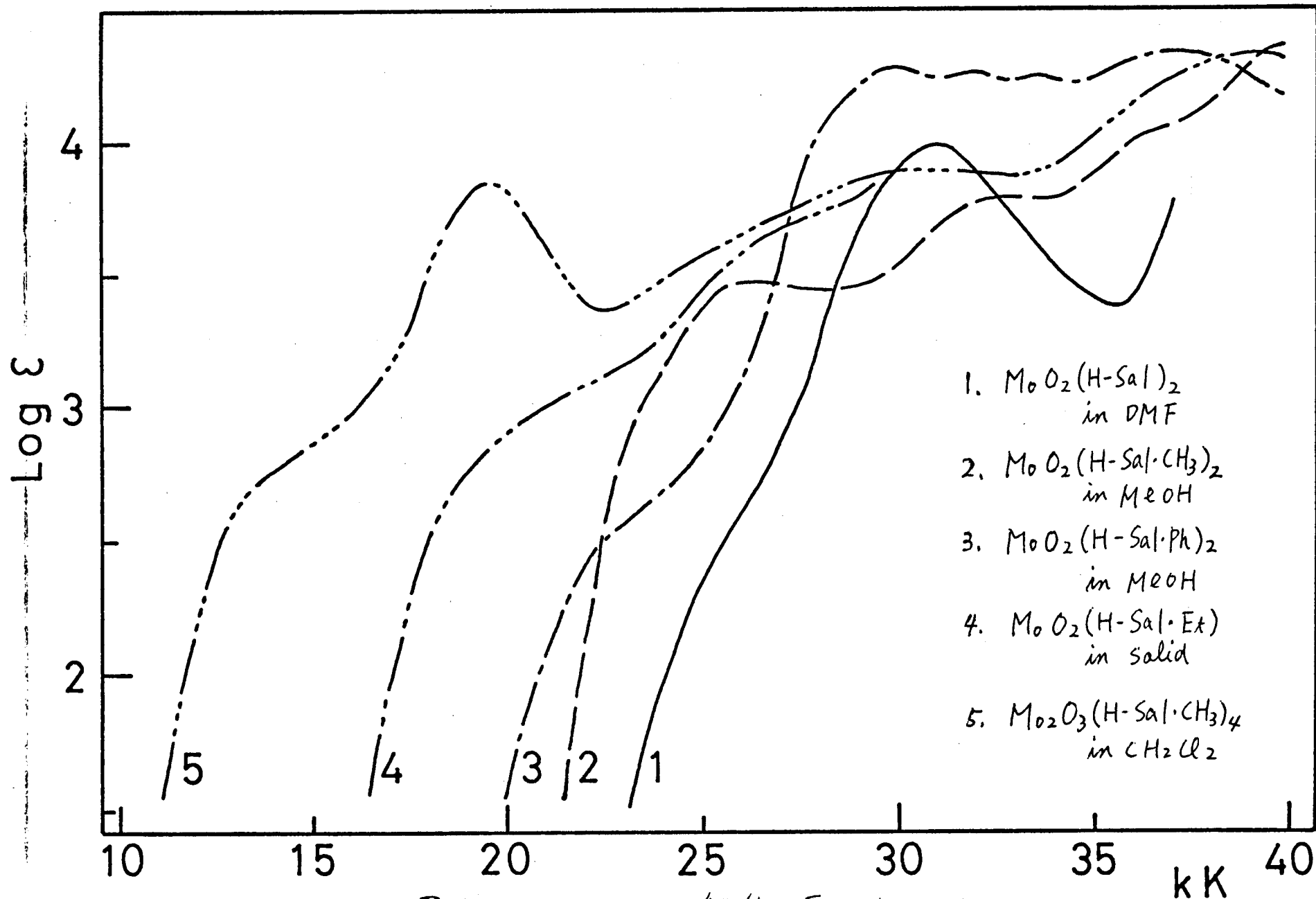


図. 1-2. モリブデン錯体の電子スペクトル

とっていると考えられる。これらの錯体は、たぶん、 $V(Mo=O)$ によると思われる強い吸収帯を 960 cm^{-1} に示すが、 $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ の領域には、吸収帯が見られない。これらの結果は、ヒドロキシル基が含まれていないこれらの錯体の組成とよく一致する。

これらの錯体は、ほとんど反磁性 ($\chi_m' \lesssim 50 \times 10^{-6}$ c.g.s.u.) であることから考えて、これらの錯体では、 Mo^V-O-Mo^V または Mo^V-Mo^V の相互作用があることがわかる。モリブデン(V)イオン(d^1)は、通常、磁気モーメントが 1.7 B.M. 位の常磁性を示すが、いくつかのモリブデン(V)錯体では、 Mo^V-O-Mo^V または Mo^V-Mo^V の相互作用があるため、反磁性か、温度に無関係な常磁性を示すことが知られている。⁽¹⁷⁾

これらの(2)の型の錯体の固体での電子スペクトルは、互いに、よく類似しており、これらの錯体は、同じ構造をとっていると推定される。これらの錯体は、中位の強度の吸収帯を 20 kcal 付近に示す(図. 1-2)。この吸収帯は、(1)の型の錯体 $MoO_2(X-Sal \cdot R)_2$ の最低波数の吸収帯よりも、さらに、低波数側に現われるので、たぶん、主に、 $d-d$ 遷移による吸収帯だと考えられる。しかし、この吸収帯が電荷移動吸収帯であるかも知れない別の可能性もあり、さらに、実験データが集まるまで、断定的な帰属は現時点ではできない。⁽¹⁸⁾

以上に述べた結果から、(2)の型の錯体は、最

初に考えたように、 $\text{Mo}^{\text{V}} - \text{Mo}^{\text{V}}$ または $\text{Mo}^{\text{V}} - \text{O} - \text{Mo}^{\text{V}}$ の結合によって、モリブデン(V)イオン間には、強い相互作用のある複核または多核構造をとっていると考えられる。しかし、これら(2)の型の錯体は、非常に、溶解度が小さいため、分子量の測定は、できなかった。

$X = \text{H}$, $R = \text{CH}_3$ の場合には、(2)の型の錯体の合成法と同じ操作を行なっても、(2)の型の錯体は、生成せず、かわりに、(3)の型の錯体 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_4$ が得られた。この錯体の赤外スペクトルには、やはり、 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ による吸収帯が 910 および 931 cm^{-1} に現われ、 $\nu(\text{C}=\text{N})$ による吸収帯が 1630 cm^{-1} に、また、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ によると思われる吸収帯が 740 cm^{-1} に見られる。

図. 1-2 に示したように、この錯体の電子スペクトルには、 14.5 kK と 19.3 kK に特徴的な吸収帯が見られる。これらの吸収帯は、明らかに、他の $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ 基を含むモリブデン(V)錯体^{19,20)} とくに、対応するアセチルアセトンの錯体 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{aca})_4$ ^{8,21)} の吸収帯とよく似ている。上に述べた $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_4$ の吸収帯は、それぞれ、 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{aca})_4$ の 13.3 kK と 20.6 kK の吸収帯と対応している。これらの吸収帯の帰属は、すでに、報告されているが、^{20,22)} この $13-15\text{ kK}$ の領域にある吸収帯は、たぶん、主に、 $d-d$ 遷移によると思われる。 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_4$ では、 14.5 kK にあるこの $d-d$ 吸収帯は、対応するア

セチルアセトンの錯体の吸収帯よりも、少し高波数側に見られ、予測される配位子場の大きさの順序とも一致している。20 K前後の吸収帯は、その強度が大きいため、単純な配位子場吸収帯ではないと考えられ、 $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ 基に特有の吸収帯で、むしろ、電荷移動吸収帯であろうと考えられる。

錯体 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal} \cdot \text{CH}_3)_4$ は、非常に小さい常磁性 ($\chi_m' = 56 \times 10^{-6} \text{ c.g.s.u.}$) を示す。これは、架橋酸素イオンを通過して、モリブデン(V)イオン間に強いスピニ対形成が起っているためだと考えられる。

$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4$ やその他の関連錯体でも、同様、反磁性または小さな常磁性を示すことが報告されている。

これらの $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ 基をもつ錯体は、二つのモリブデン(V)イオン間を一つの酸素イオンが架橋した複核構造をとっていることが知られているが、^{23,24)}以上に述べた結果から、同様の構造が、この(3)の型の錯体、 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal} \cdot \text{CH}_3)_4$ にも予想される(図. 1-3)。

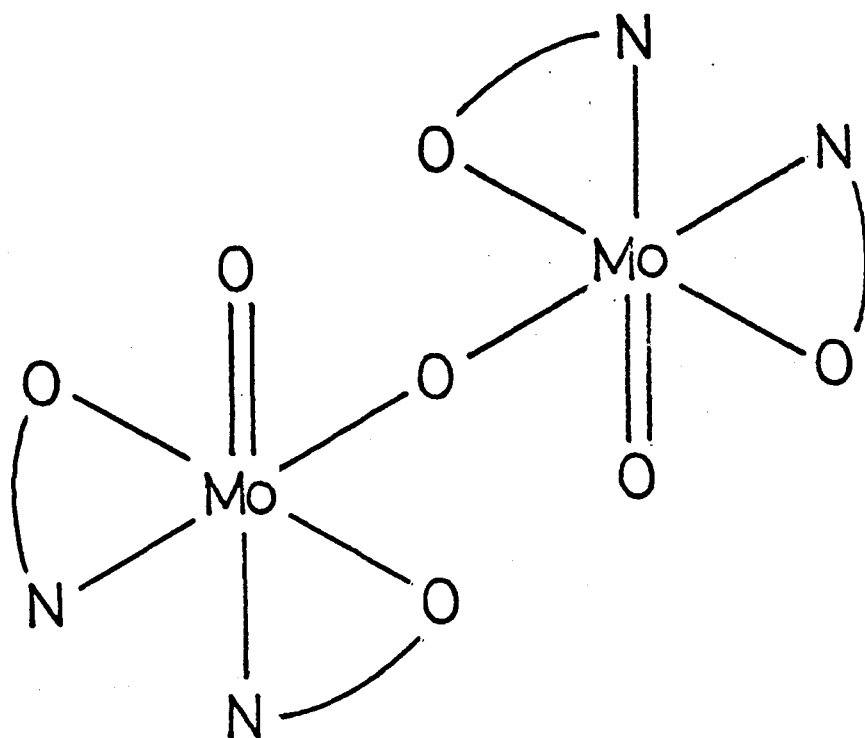


図. 1-3. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_4$ の推定構造

1. 4 要 約

ジオキソビス(サリチルアルデヒド)モリブデン(VI)とアミンを各種の条件の下で反応させることにより、*N*-アリル-および*N*-アルキル-サリチリデンイミン($\text{X-Sal}\cdot\text{R}$)を配位子とする次の3種の型のモリブデン(V)および(VI)錯体を合成することができた。

- (1) $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})_2$. (2) $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{X-Sal}\cdot\text{R})$.
 (3) $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H-Sal}\cdot\text{CH}_3)_4$.

赤外スペクトルおよび電子スペクトルの研究から、(1)の型の錯体中では、モリブデン基中の2つの酸素イオンは、互いに、シスの位置にあると結論された。また、(2)の型の錯体は、 Mo^V-Mo^V または、 Mo^V-O-Mo^V の架橋構造をもったモリブデン(V)錯体であること、および、(3)の型の錯体は、類似のアセラルアセトンの錯体と同様1つの酸素イオンが2つのモリブデン(V)イオン間を架橋した複核錯体であることが結論された。

文 献

- 1) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr. and A. Chakravorty, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 83 (1966).
- 2) S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.*, 1, 415 (1966).
- 3) F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi and F. L'Eplattenier, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 1378.
- 4) A. Van den Bergen, K. S. Murray and B.O. West, *Austral. J. Chem.*, 25, 705 (1972).
- 5) V. V. Zelentsov, I.A. Savich and V. I. Spitsyn, *Nauk Doklady Vysshei Sholy. Khim. Tekhnol.*, 54, (1958),
- 6) A. Rosenheim and A. Bertheim, *Z. Anorg. Chem.*, 34, 427 (1903).
- 7) M.M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3188 (1959).
- 8) H. Gehrke, Jr. and J. Veal, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 623 (1969).
- 9) I. Bernal, *Chem. and Ind.*, 1343 (1966).
- 10) P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev.*, 20, 103 (1966).
- 11) F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 867 (1965).
- 12) C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3552.
- 13) T. Watanabe, private communication.
- 14) L. O. Atovmyan and Yu. A. Sokolova, *Chem. Comm.*, 1969, 649.
- 15) A. Bartecki, *Chem. Zvesti.*, 19, 161 (1965); *Roczniki Chem.*, 39, 1783 (1965); *Chem. Abstr.*, 64, 18932d (1966).
- 16) F. W. Moore and R. E. Rice, *Inorg. Chem.*, 7, 2510 (1968).

- 17) B. N. Figgis and J. Lewis, Progr. Inorg. Chem., 6, 37 (1965).
- 18) A. Kay and P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. A, 1970, 1421.
- 19) F. W. Moore and M. L. Larson, Inorg. Chem., 6, 998 (1967).
- 20) R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. A, 1970, 1702.
- 21) M. L. Larson and F. W. Moore, Inorg. Chem., 2, 881 (1963).
- 22) A. T. Casey, D. J. Mackey, R. L. Martin and A. H. White, Austral. J. Chem., 25, 477, 1972.
- 23) A. B. Blake, F. A. Cotton and J. S. Wood, J. Amer. Chem. Soc., 3024, 86, (1964).
- 24) J. R. Knox and C. K. Prout, Acta Cryst., 25B, 2281, (1969).

第2章. 三座配位のシッフ塩基を配位子として含むオキソモリブデン(VI)錯体の合成と性質

2・1 序 論

前章において二座配位のシッフ塩基のオキソモリブデン(V)及び(VI)錯体について述べた。二座配位子を含むオキソモリブデン(VI)錯体についてはある程度の研究がなされているが、一方三座以上の多座配位子を含むオキソモリブデン(VI)錯体はほんの少数しか知られていない。^{1,2,3)}

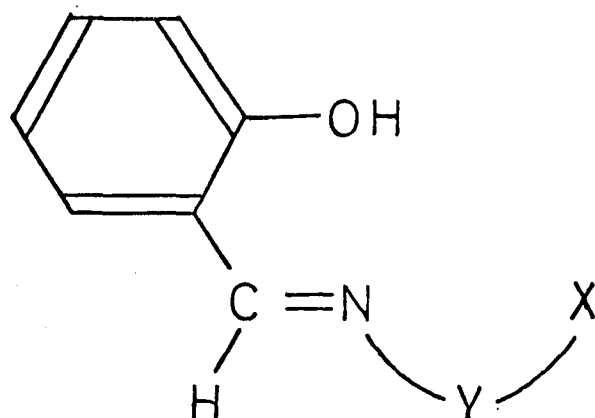
一般に三座配位のシッフ塩基の金属錯体は二座配位のシッフ塩基の金属錯体に比べ、これまで十分な研究が行なわれていない。^{4,5)} 比較的良く研究が行なわれている N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミンや N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミン (式. 2-1) の金属錯体では、これらのシッフ塩基は通常2位のアルコール性又はフェノール性の水酸基の水素イオンを解離し、二価の陰イオンとなって三座配位する事が多いが、水素イオンを解離しない形を取っている場合もある。⁶⁾ 更にこれらのシッフ塩基が水素イオンを解離した三座配位子として配位している銅(II)⁷⁻¹¹⁾ やオキソバナジウム(IV) (VO^{2+})¹²⁻¹⁴⁾ の錯体等では、2位の水酸基が他の金属イオン

に架橋して複核あるいは多核構造を取る事も知られている。

これらのシッフ塩基を含む $\text{MoO}_2(\text{キレート})_2$ 型のジオキソモリブデン(VI)錯体は、Kudryantsev と Savich によって報告されたが、その錯体中では二座配位子として結合している。¹⁵⁾ しかしこれらの錯体の性質及び構造については研究がなされていない。これらをも含む更に広い範囲の配位子を用いて系統的な研究が望まれ、そのような研究はシッフ塩基錯体のみならず、4d元素錯体の化学の解明に貢献するところが大いと考えられる。

本研究では上述のような三座配位のシッフ塩基及びこれに関連のあるシッフ塩基(式. 2-1)の新しいオキソモリブデン(VI)錯体を新合成法で合成し、得られた錯体の性質及び構造について報告する。

Abbreviation



H-SalH.Y-X

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. N-(2-hydroxy-ethyl)salicylideneimine
(Y=-CH ₂ CH ₂ - , X=OH) | H-SalH.Et-OH |
| 2. N-(2-hydroxy-propyl)salicylideneimine
(Y=-CH ₂ CH(CH ₃)- , X=OH) | H-SalH.i-Pr-OH |
| 3. N-(2-hydroxy-2-methyl-propyl)salicylideneimine
(Y=-CH ₂ C(CH ₃) ₂ - , X=OH) | H-SalH.t-Bu-OH |
| 4. N-(2-hydroxy-phenyl)salicylideneimine
(Y=-o-C ₆ H ₄ - , X= OH) | H-SalH.Ph-OH |
| 5. N-(2-carboxy-phenyl)salicylideneimine
(Y=-o-C ₆ H ₄ - , X=COOH) | H-SalH.Ph-COOH |
| 6. N-(2-mercapto-ethyl)salicylideneimine
(Y=-CH ₂ CH ₂ - , X=SH) | H-SalH.Et-SH |
| 7. N-(2-mercapto-phenyl)salicylideneimine
(Y=-o-C ₆ H ₄ - , X=SH) | H-SalH.Ph-SH |
| 8. N-[2-(dialkylamino)ethyl]salicylideneimine
(Y=-CH ₂ CH ₂ - , X=NR ₂ ; R=CH ₃ , C ₂ H ₅) | H-SalH.Et-NR ₂ |

(附. 1-3)

2・2 実験

合成. ジオキソビス(サリチルアルデヒダト)モリブデン(VI) (第2部, 第1章, p. 54). ジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI) (第2部, 第3章, p. 101).

ジオキソビス[N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI), $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-Et-OH})_2$.
この錯体は、先に褐色の結晶として得られているが、本研究では、これとは別の次に述べる合成法によって黄色の結晶として単離された。

ジオキソビス(サリチルアルデヒト)モリブデン(VI) (0.015 モル) を、アセトニトリル (100 ml) に懸濁し、これに 2-ヒドロキシエチルアミン (0.03 モル) を加え、室温で 1 時間攪拌すると黄色の沈澱が生成した。生成した沈澱をアセトニトリルから再結晶すると黄色の結晶として目的の錯体が得られた。

分析. 分析値: C, 46.97 ; H, 4.28 ; N, 6.10. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{Mo}$ としての計算値: C, 47.37; H, 4.42 ; N, 6.14.

この錯体は空气中で安定で、アルコール類、アセトニトリル、クロロホルム等にわずかに溶けるが、ベンゼンやエーテルには溶けない。

ジオキソ[N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI) 及び ジオキソ[N-(2-ヒドロキシ-

フェニル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI)付加
錯体, $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-Et-O})\cdot\text{L}$ 及び $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-Ph-O})\cdot\text{L}$
($\text{L} = \text{MeOH}$, py , DMF). ジオキソビス(サリチルア
ルデヒダト)モリブデン(VI) (0.015モル) をメタノール(150
ml)に懸濁し、これに2-ヒドロキシエチルアミン、又
は2-ヒドロキシフェニルアミン(0.03モル)を加え50°で
15分ほど攪拌すると、透明な溶液となり新たに淡黄色
又は橙色の結晶が生成し始めた。室温で冷やし、
この生成した結晶を別し、メタノールで洗い乾燥さ
せた。メタノールから再結晶すると $\text{MoO}_2(\text{Sal-Et-O})\cdot\text{MeOH}$ が淡黄色の、又 $\text{MoO}_2(\text{Sal-Ph-O})\cdot\text{MeOH}$ が橙
色の結晶として得られた。ジメチルホルムアミドか
ら再結晶するか、又は溶媒としてメタノールの代りに
ジメチルホルムアミドを用いると、それぞれのジメチ
ルホルムアミド付加錯体が淡黄色及び橙色の結晶とし
て得られた。ピリジンから再結晶すると、ピリジン
付加錯体がそれぞれ白色及び朱色の結晶として得られ
た。

アミンとして2-ヒドロキシプロピルアミン、又
は2-ヒドロキシ2-メチルプロピルアミンを用いて同
じ操作をすると、それぞれN-(2-ヒドロキシプロピル)
サリチリデンイミン及びN-(2-ヒドロキシ2-メチルプロ
ピル)サリチリデンイミンの対応する錯体が、メタノー
ル付加錯体は淡黄色の結晶として、またピリジン付加錯
体は白色の結晶として得られた。

ジオキソ[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデン
イミナト] (トリフェニルホスフィン)モリブデン(VI),
 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O}) \cdot \text{PPh}_3$. $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O}) \cdot \text{MeOH}$, (0.01モル)をベンゼン(100 ml)に懸濁し、これにトリフェニルホスフィン(0.02モル)を加え70°で約3時間撹拌した。ベンゼンに不溶の赤褐色の結晶を口別し、この口液を一昼夜室温で放置すると目的の錯体が黄色の結晶として生成した。この結晶を口別し、ベンゼンで洗い乾燥させた。収量は約500 mgであった。これらの錯体の元素分析の結果を表. 1-1 に示す。

ジオキソ[N-(2-カルボキシフェニル)サリチリデンイミナト] (メタノール)モリブデン(VI), $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-COO}) \cdot \text{MeOH}$. 上に述べた $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O}) \cdot \text{MeOH}$ の合成法と同じ操作で、アミンとして2-カルボキシフェニルアミンを用いると橙色の結晶として得られた。再結晶はメタノールから行なった。

分析. 分析値: C, 44.79; H, 3.16; N, 3.61. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NM}_\text{o}$ としての計算値: C, 45.13; H, 3.28; N, 3.51.

[N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI)ジオキシド, $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-Et-O})$. $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-Et-O})\text{MeOH}$ をエタノール、又はn-プロパノールに溶かし室温で2, 3日放置すると黄色の結晶として得られた。又このメタノール付加錯体を130°~150°位で約5時間加熱すると黄色の粉末として得られ

た。

[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI)ジオキシド, $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph}\cdot\text{O})$. $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph}\cdot\text{O})\cdot\text{PPh}_3$ の合成の際に副産物として、また $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph}\cdot\text{O})\cdot\text{MeOH}$ をトルエン中で加熱すると、赤褐色の結晶として得られた。このメタノール付加錯体を $100^\circ\sim 130^\circ$ 位でピリジン付加錯体を $150^\circ\sim 170^\circ$ 位で約5時間加熱すると赤褐色の粉末として得られた。

これらの錯体はメタノール又はピリジンに溶かすと元のそれぞれの付加錯体に変化する。

[N-(2-メルカプトエチル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI)ジオキシド, $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Et}\cdot\text{S})$.

先に述べた $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Et}\cdot\text{O})\cdot\text{MeOH}$ の合成法と同じ操作で、アミンとして2-メルカプト・エチルアミンを用いて、 50° で3時間反応させると赤色の結晶として得られた。

[N-(2-メルカプトフェニル)サリチリデンイミナト]モリブデン(VI)ジオキシド, $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph}\cdot\text{S})$.

ジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI) (0.01モル)を、メタノール (100 ml) に懸濁し、これに N-(2-メルカプトフェニル)サリチリデンイミン (0.02モル) を加え攪拌しながら30分位還流すると、褐色の結晶が得られた。この結晶をろ別し、メタノールで洗い乾燥させた。

これらの錯体は、通常の有機溶媒に溶けない。

ピリジンにあうとすぐに分解する。 固体では安定である。

上に述べたこれらの錯体の元素分析の結果を表 2・2 に示す。

ジオキソヒドロキソ {N-[2-(ジアルキルアミノ)エチル]サリチリデンイミナト}モリブデン(VI), $\text{MoO}_2(\text{O}-\text{H})(\text{H}-\text{Sal}\cdot\text{Et}\cdot\text{NR}_2)$ ($\text{R}=\text{メチル基及ビエチル基}$).

先に述べた $\text{MoO}_2(\text{H}-\text{Sal}\cdot\text{Et}\cdot\text{O})\cdot\text{MeOH}$ の合成法と同じ操作で、アミンとして 2-ジメチル- および 2-ジエチルアミノエチルアミンを用いると、淡黄色の結晶として得られた。

分析. $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}-\text{Sal}\cdot\text{Et}\cdot\text{N}\cdot\text{Me}_2)$. 分析値: C, 39.13 ; H, 5.01 ; N, 8.04 . $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Mo}$ としての計算値: C, 39.29 ; H, 4.80 ; N, 8.33 .

$\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}-\text{Sal}\cdot\text{Et}\cdot\text{N}\cdot\text{Et}_2)$. 分析値: C, 42.62 ; H, 5.38 ; N, 7.68 . $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Mo}$ としての計算値: C, 42.86 ; H, 5.53 ; N, 7.69 .

これらの錯体は固体でも空气中で徐々に分解される。 通常の有機溶媒にはほとんど溶けない。

表. 2-1. Analytical data of molybdenum(VI) complexes of
the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-O})_2\text{L}$ type

Y*	L	found, %			calcd., %		
		C	H	N	C	H	N
Et	MeOH	36.85	3.99	4.32	37.16	4.05	4.34
Et	py	45.50	3.85	7.64	45.42	3.81	7.57
Et	DMF	39.35	4.36	7.68	39.57	4.43	7.69
i-Pr	MeOH	39.23	4.39	4.10	39.18	4.48	4.15
i-Pr	py	46.92	4.18	7.36	46.88	4.20	7.29
t-Bu	MeOH	40.89	4.87	3.98	41.03	4.88	3.99
t-Bu	py	48.22	4.42	7.01	48.25	4.55	7.04
Ph	MeOH	45.04	3.52	3.74	45.30	3.53	3.77
Ph	py	51.39	3.28	6.59	51.69	3.37	6.70
Ph	DMF	46.59	3.73	6.68	46.61	3.91	6.80
Ph	Ph_3P	61.74	4.01	2.30	61.90	4.02	2.33

* Et; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, i-Pr; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, t-Bu; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
Ph; $-\text{o-C}_6\text{H}_4-$.

表. 2-2. Analytical data of molybdenum(VI) complexes
of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-X})$ type

Y*	X	found, %			calcd., %		
		C	H	N	C	H	N
Et	O	37.11	3.10	4.79	37.13	3.12	4.81
Et	S	35.15	2.96	4.33	35.19	2.95	4.56
Ph	O	46.24	2.64	4.12	46.03	2.67	4.13
Ph	S	43.81	2.37	3.85	43.95	2.55	3.94

* Et; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, Ph; $-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$..

測定. 電子スペクトルの測定は、島津MPS-50
L自記分光光度計によつて行なつた。赤外スペクトルは日立EPI-S2赤外分光光度計を使用し、ヌジョール・マル法で測定した。磁化率はGouy法により標準物質として $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ と蒸留水を使用し室温で測定した。反磁性の補正はPascalの定数を用いた。

2・3 結果と考察

本研究で合成されたモリブデン(VI)錯体は次の4種の型に分類される。(1) $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Y-OH})_2$.

(2) $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Y-O})\cdot\text{L}$. ($\text{L}=\text{MeOH}$, Py , DMF 等).

(3) $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Y-X})$. ($\text{X}=\text{O}$ または S).

(4) $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})(\text{H-Sal}\cdot\text{Et-O-NR}_2)$. ($\text{R}=\text{CH}_3$ 及び C_2H_5).

これらの錯体の赤外スペクトルの主な吸収帯を表. 2-3 に示す。また主な錯体の電子スペクトルの測定結果の一部を図. 2-1 に、吸収極大を表. 2-4 に示す。

本研究で合成されたモリブデン(VI)錯体は、(1)型錯体 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Et-OH})_2$ を除いてすべて新化合物である。 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Et-OH})_2$ は、以前に褐色の結晶として得られたと報告されているが、本研究で得られたものは黄色の結晶である。この錯体以外に $\text{MoO}_2(5,6\text{-Benzo-Sal}\cdot\text{Ph-OH})_2$ (褐色) ($5,6\text{-Benzo-Sal}\cdot\text{Ph-OH}$ は $N\text{-(2-ヒドロキシフェニル)-5,6-ベンゾサリチリデンイミン陰イオン}$ の略) も報告されたが、¹⁵⁾ 本研究では対応する錯体 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph-OH})_2$ は生成せず、その代りに(2)型錯体が得られた。

しかし $N\text{-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミン}$ の錯体は(2)及び(3)型錯体だけでなく(1)型錯体も溶媒等の反応条件を変える事によって単離する事が出来た。このような例はあまり知られていない。⁶⁾

(1)型錯体 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Et-OH})_2$ の赤外スペクトルには、 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ による吸収帯が2本 900cm^{-1} 付近に現

表. 2-3. Main infrared absorption maxima of molybdenum(VI) complexes

(I) Complex of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-OH})_2$ type

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Mo=O})$
$\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Et-OH})_2$	3455	1650	910, 880

(II) Complexes of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-X}).\text{L}$ type

Y	X	L	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Mo=O})$
Et	O	MeOH	3200	-	1648	928, 895
		py	-	-	1652	917, 900
		DMF	-	1655	1650	920, 900
i-Pr	O	MeOH	3150	-	1640	926, 898
		py	-	-	1655	920, 905
t-Bu	O	MeOH	3200	-	1630	927, 903
		py	-	-	1644	925, 896
Ph	O	MeOH	3300	-	1623	935, 912
		py	-	-	1618	920, 898
		DMF	-	1657	1620	930, 908
		PPh_3	-	-	1615	928, 905
Ph	COO	MeOH	3150	1645	1610	940, 907

(表. 2-3. 続き)

(III) Complexes of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-X})$ type

Y	X	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
Et	O	1640	937, 910	838
Et	S	1645	926, 910	780
Ph	O	1610	938	817
Ph	S	1645	930	785

(IV) Complexes of the $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H-Sal.Et-NR}_2)$ type

R	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Mo=O})$
CH_3	3350	1640	920, $\begin{cases} 883 \\ 873 \end{cases}$
C_2H_5	3400	1643	910, $\begin{cases} 878 \\ 870 \end{cases}$

ν : cm^{-1}

図. 2-1. モリブデン(VI)錯体の電子スペクトル

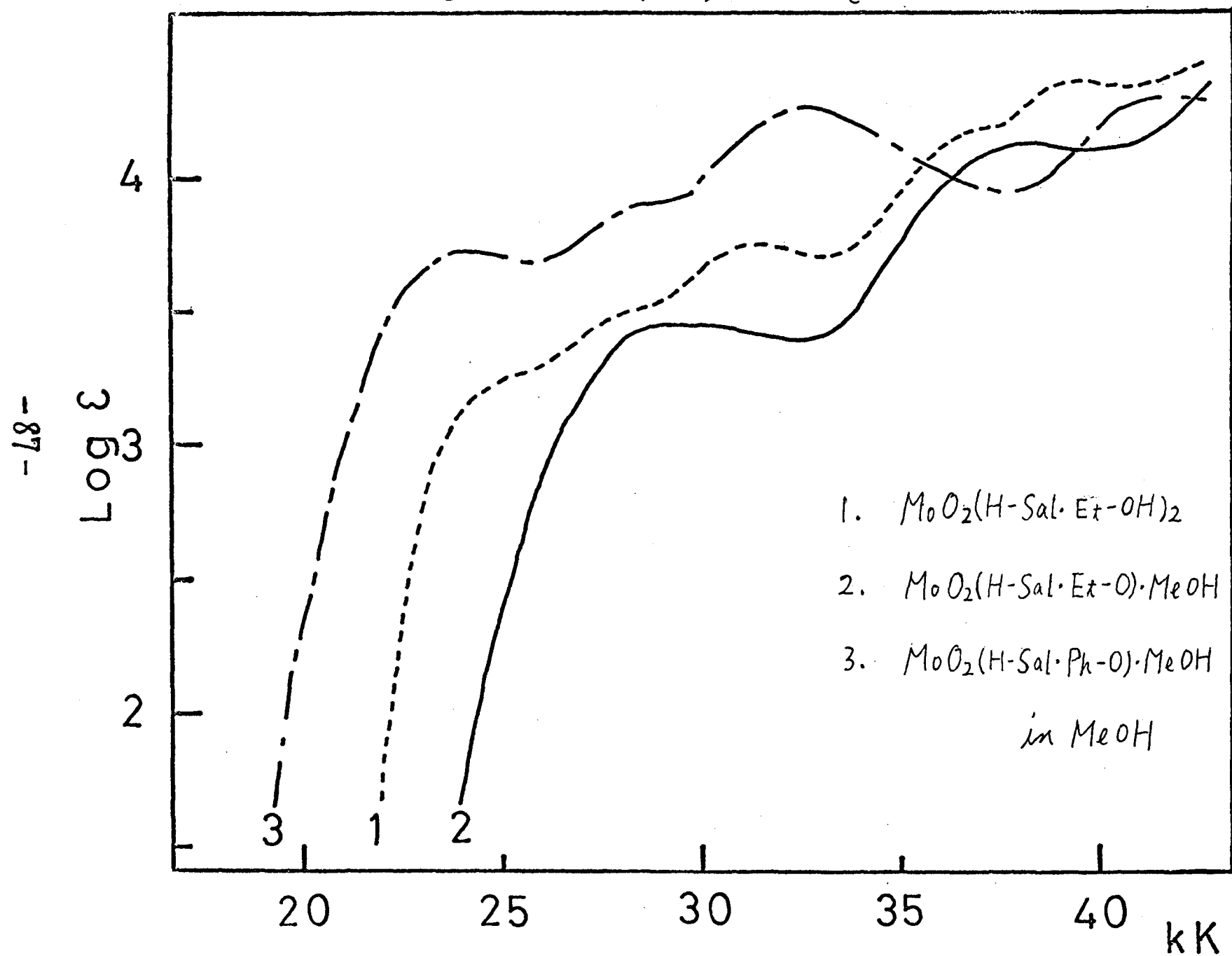


表. 2-4. Main electronic absorption maxima of molybdenum(VI) complexes

(I) A complex of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-OH})_2$ type

Y	$\nu(\log \epsilon)^a$					
Et ^b	29.0 sh (3.45)	31.8 (3.80)	37.0 sh (4.05)	39.4 (4.38)	46.0 (4.67)	
C ^c	25.3 sh (3.20)	28.1 sh (3.40)	31.3 (3.75)	36.4 sh (4.15)	40.6 (4.35)	45.5 (4.44)

(II) Complexes of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-Y-O}).\text{L}$ type

Y	L	$\nu(\log \epsilon)^a$		
Et	MeOH ^c	29.2(3.44)	38.6(4.10)	44.4(4.40)
Et	py ^d	28.8(3.47)	-	-
Et	DMF ^e	29.1(3.42)	-	-
i-Pr	MeOH ^c	29.3(3.45)	38.8(4.12)	44.5(4.43)
t-Bu	MeOH ^c	29.0(3.41)	38.8(4.09)	44.4(4.41)
Ph	MeOH ^c	24.0(3.72)	28.7 sh(3.88)	32.6(4.26)
		42.0 sh(4.28)	45.3(4.44)	
Ph	py ^d	23.5(3.73)	28.5 sh(3.90)	32.2(4.26)
Ph	DMF ^e	24.0(3.75)	28.5 sh(3.89)	33.0(4.27)

(表. 2-4. 続き)

(III) Complexes of the $\text{MoO}_2(\text{H-Sal.Y-X})$ type

Y	X	ν		
Et	O^g	24.0	28.2	
Ph	O^g	19.0	24.7	
Et	S^g	19.2	22.0	24.3
Ph	S^g	18.7	22.5	27.0

(IV) Complexes of the $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H-Sal.Et-NR}_2)$ type

R	$\nu(\log \epsilon)^a$		
Et^b	31.5(3.62)	39.3(4.09)	46.3(4.46)

- a. $\nu: 10^3 \text{cm}^{-1}$
- b. in acetonitrile
- c. in methanol
- d. in pyridine
- e. in dimethylformamide
- g. in solid

われるので、先に報告されている基準から^{16,17)} MoO_2^{2+} 基の2つの酸素イオンは互いにシスの位置を占めていると結論される。又 $\nu(\text{O-H})$ による鋭い吸収帯を 3470 cm^{-1} に、 $\nu(\text{C-O})$ による吸収帯を 1080 cm^{-1} に示すので、この錯体ではアルコール性の水酸基は配位しておらず、従ってシッフ塩基は二座配位子として働いている事がわかる。

この錯体の電子スペクトルは、先に報告したジオキソ(N-アルキルサリチリデンイミナト)モリブデン(VI)の電子スペクトルと吸収極大の位置は少し異なるが類似している。

以上の結果からこの錯体は、ジオキソ(N-アルキルサリチリデンイミナト)モリブデン(VI) (前出第2部第1章)と同じ構造を取っていると推定される。

N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミン類の(2)型錯体は、加熱するか、エチルアルコール又はn-プロピルアルコールから再結晶すると、単座配位子を遊離して(3)型錯体に変化する。この傾向は対応するN-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミンの錯体よりも大きい。

又 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O}) \cdot \text{PPh}_3$ はメタノール付加錯体とトリフェニルホスフィンとの反応で合成出来たが、 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Et-O}) \cdot \text{MeOH}$ について同様の反応を行なってもこの錯体は変化せず、対応するトリフェニルホスフィン付加錯体は生成しなかった。またカルボキシシル基を持つN-(2-カルボキシフェニル)サリチリデンイミンの(2)型錯体

$\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-COO}) \cdot \text{MeOH}$ は容易に合成出来たが、フェニル基の代りにエチレン基の入った $\text{N-(2-カルボキシエチル)サリチリデンイミン}$ の錯体は、同様の反応では合成出来なかった。

(2)の型の錯体の赤外スペクトルにも $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ による吸収帯が $895-940\text{ cm}^{-1}$ の領域に2本見られる事から、やはり MoO_2^{2+} 基はシス構造を取っていると結論される。またメタノール付加錯体は $\nu(\text{O-H})$ による中広い吸収帯を 3200 cm^{-1} 付近に示し、すべての付加錯体は、 $\nu(\text{C-O})$ によると思われる吸収帯を $950-1050\text{ cm}^{-1}$ の領域に1本ないし2本示す。以上の赤外スペクトルの結果及び錯体の組成式からこれらの錯体ではシッフ塩基は二価の陰イオンとなって三座配位子として働いていると結論される。三座配位の $\text{N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミン}$ 陰イオンは平面構造を取る傾向が強い事が知られているので、この配位子のジオキソモリブデン(VI)錯体では MoO_2^{2+} 基の1つの酸素イオンのトランス位に単座配位子が結合していると考えられる。また他の三座配位子を含む錯体も $\text{N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミン}$ 付加錯体に比べ、容易に単座配位子を遊離する事から、やはり同様の構造を取っていると推定される。

$\text{N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミン}$ 類の(2)型錯体の電子スペクトルは、(1)型錯体 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Et-OH})_2$ の電子スペクトルと非常に異なっている。(図.2-1) しかし同じ三座配位のシッフ塩基を含む錯体は、

単座配位子が異なっても吸収極大の位置及び強度はほとんど変化しない。この事からこれらの吸収帯は、三座配位のシッフ塩基が主に関与している配位子内遷移による吸収帯又は電荷移動吸収帯であると考えられる。

(3) 型錯体 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Y-O})$ はそれぞれ相当する(2)型錯体から得られた。これらの錯体はピリジンやメタノール等と反応して元の(2)型付加錯体に戻る。しかしイオウ原子を含む対応する三座配位子の錯体 $\text{MoO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Y-S})$ は(2)型錯体を経ず直接生成し、ピリジンやメタノール等を付加しない。これらの錯体は組成式から考えると、対応する銅(II)及びバナジル(II) (VO^{2+}) 錯体のように三座配位のシッフ塩基が金属イオン間を架橋した複核あるいは多核構造が予想される。

赤外スペクトルには $910-940\text{ cm}^{-1}$ の領域に1本あるいは2本現われる $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ の吸収帯以外に $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ による吸収帯が $780-840\text{ cm}^{-1}$ の領域に見られる。¹⁸⁾ この結果及び錯体の組成、モリブデン(VI)の配位数から考えると、対応する銅(II)及びバナジル(II)錯体の場合とは異なり、モリブデン(VI)錯体では1つの酸素イオンが他のモリブデン(VI)イオンに架橋した複核あるいは多核構造を取っていると推定される。また他の1つの酸素イオンはモリブデン(VI)イオンと $\text{Mo}=\text{O}$ の結合をしていると考えられる。モリブデン(V)錯体ではこの種の $\text{Mo}=\text{O}$ と共に $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 構造を持つ複核又は多核錯体はある程

度知られているが、モリブデン(VI)錯体ではほとんど知られておらず非常に珍しい例であると言える。^{1,2,19)}

三座配位子は対応する(2)型錯体の場合と同様、平面構造を保っていると考えられるので、(3)型錯体の単座配位子の代りに、この配位座を架橋酸素イオンが占めていると考えられる。

(3)型錯体の固体の電子スペクトルは、他の型の錯体の電子スペクトルとは異なり、25 Kより低波数側に新しい吸収帯が1つ2つ見られる。モリブデン(VI)は d^0 であるので、これらの吸収帯は $d-d$ 遷移による吸収ではなく、酸素イオンがモリブデン(VI)イオン間を架橋した構造に関係した吸収帯であると思われる。

しかしこの種の複核又は多核構造を取ったモリブデン(VI)錯体はほとんど知られておらず、この吸収帯の明確な帰属は現時点でははっきりしない。

(4)型錯体 $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H-Sal}\cdot\text{Eオ-NR})_2$ の赤外スペクトルには $\nu(\text{O-H})$ による吸収帯が 3400 cm^{-1} 付近に、 $\nu(\text{M=O})$ による吸収帯が3本 $870-920\text{ cm}^{-1}$ に見られる。しかし 800 cm^{-1} 前後には $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ による吸収帯は見られない。この赤外スペクトルの結果からこの錯体は単核で MoO_2^{2+} 基はシス構造を取っていると結論される。

トリオキソ錯体及びジオキソ錯体では、 MoO_3 基及び MoO_2^{2+} 基の酸素イオンは互いにシスの位置を占めている例しか、今までに知られていない。^{1,2,3)} このジオキソヒドロキソ錯体でも同様に $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ 基の酸素イオ

ンは互いにシスの位置を占めていると推定される。

$\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ 基を持つモリブデン(VI)錯体の例は知られておらず、この(4)型錯体が合成出来た事によって MoO_2^{2+} , $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$, (MoO_3) の一系列の例がすべて見い出された事になる。^{1,19)}

2・4 要 約

N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミン (H-SalH·Ph-OH)、N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミン (H-SalH·Et-OH) 及びこれと関連の深い三座配位のシッフ塩基の四種の型のオキソモリブデン(VI)錯体が得られた。

- (1) $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Et-OH})_2$
- (2) $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Y-O})\text{L}$ (Y=Et, Ph 等 L=MeOH, py 等)
- (3) $\text{MoO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Y-X})$ (Y=Et, Ph, X=O, S)
- (4) $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H-Sal} \cdot \text{Et-NR}_2)$ (R=CH₃, C₂H₅)

N-(2-ヒドロキシエチル)サリチリデンイミンの場合には(1)、(2)及び(3)型の三種が得られた。

赤外スペクトルの研究から、すべての型の錯体では MoO_2^{2+} 基は、シス構造を取っており、(1)型錯体ではシッフ塩基が2位のアルコール性水酸基の水素イオンを解離せず二座配位子として結合している。(2),(3)型錯体では水素イオンを解離して二価陰イオンの三座

配位子として結合していると結論された。

(3)型錯体は $\text{Mo}=\text{O}$ の構造以外に $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ の架橋構造を持った複核又は多核錯体であると推定された。

これはモリブデン(VI)錯体では非常に珍しい例である。

(4)型錯体では $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ 基の酸素は互いにシス位を占めていると推定された。この例によつて MoO_2^{2+} , $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$, MoO_3 の系列がすべて見いだされた事になる。

文 献

- 1) P. C. H. Mitchell, Quart. Rev., 20, 103 (1966). ;
Coord. Chem. Rev., 1, 315 (1966).
- 2) W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev., 5, 459 (1970).
- 3) D. L. Kepert, "The Early Transition Metals", Academic Press., London, 1972.
- 4) S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
- 5) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., and A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem., 783 (1966).
- 6) S. Yamada, H. Nishikawa, Y. Kuge and K. Yamanouchi, Sci. Rep. Osaka Univ., 16, 11 (1967).
- 7) P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl and H. Thielert, J. Prakt. Chem., 149, 217 (1937).
- 8) H. S. Verter and A. E. Frost, J. Amer. Chem. Soc., 82, 85 (1960).
- 9) M. Calvin and C. H. Barkeley, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2267 (1946).
- 10) A. Nakahara, H. Yamamoto and H. Matsumoto, Sci. Rep. Osaka Univ., 12, 11 (1963).
- 11) S. Yamada, Y. Kuge and K. Yamanouchi, Inorg. Chim. Acta, 1, 139 (1967).
- 12) G. A. Barclay., C. M. Harris, B. T. Hoskins and E. Kokot, Proc. Chem. Soc., 1961, 264.
- 13) V. V. Zelentsov, Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.), 7, 670 (1962).
- 14) Y. Kuge and S. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 3972 (1970).
- 15) A. S. Kudryavtsev and I. A. Savich, Zh. Obshch. Khim., 33, 3763 (1963).

- 16) B. Soptrajanov, A. Nicolovski and I. Petrov, Spectrochim. Acta 24A, 1617 (1968).
- 17) F. A. Cotton and R. M. Wing, Inorg. Chem., 4, 867 (1965).
- 18) W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1967, 675.
- 19) L. O. Atovmyan and G. B. Bokii, Zhur. Strukt. Khim., 4, 576.

第3章. 四座配位のシッフ塩基を配位子として含むジオキソモリブデン(VI)錯体の合成と構造

3・1 序 論

二座及び三座配位のサリチリデンイミン類を配位子として含むジオキソモリブデン(VI)錯体については、先に報告した(第2部, 第1章及び第2章)。これらの錯体では、モリブデニル基(MoO_2^{2+} 基)の2つの酸素イオンはシス配置を取っていると結論された。

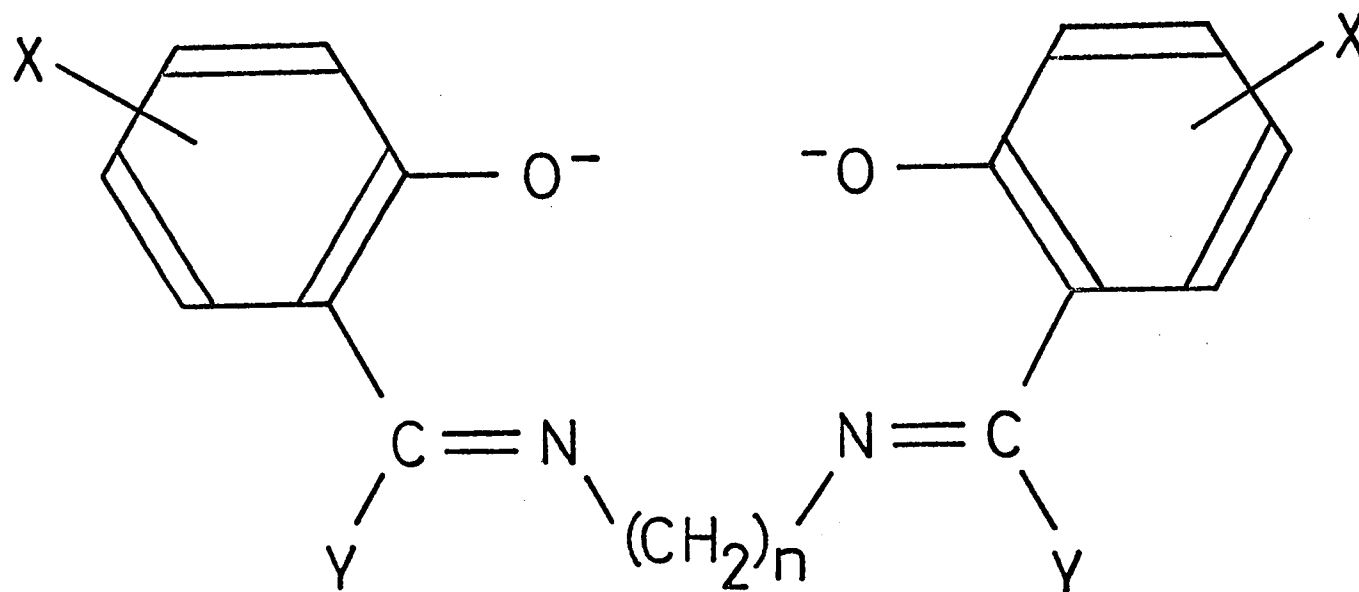
サリチルアルデヒド誘導体とポリメチレンジアミンから得られる四座配位のシッフ塩基(式. 3-1)、特にビス(環置換-サリチルアルデヒド)エチレンジイミン(式. 3-1, $n=2$, $Y=H$; X-Salenと略す)は、一般に金属錯体では平面構造を取る事がよく知られている。^{1,2,3)}しかし、最近明らかにされたように、例えば、 $\text{Co}(\text{acac})(\text{Salen}) \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (acac = アセチルアセトン陰イオン)等少数の錯体では、これらの四座配位子は、二座配位子acac等が存在する立体的な要請により、例外的に非平面構造を取る事もある。^{4,5,6,7)}

X-Salenのジオキソモリブデン(VI)錯体中では、この配位子がどのような構造を取るか調べる事は、非常に興味深い。例えばこの配位子が従来のように平面

構造を取っておれば、モリブデニル基はトランス構造を取る事になり、トランス構造のモリブデニル基を含むオキソモリブデン(VI)錯体の最初の例となる。逆にモリブデニル基が従来のようにシス構造を取っておれば、この四座配位子は非平面構造を取る事になり、単座配位子(この場合は、 O^{2-})と非平面構造 X-Salen を含む金属錯体の最初の例となる。

本研究では、新合成法でこれらの四座配位子のジオキソモリブデン(VI)錯体を合成し、その構造について研究を行なった。以下に得られた結果について述べる。

すでに 5-Br-Salen 及び 4-CH₃-Salen のジオキソモリブデン(VI)錯体は、文献に記載されているが、詳しい合成法及び性質、構造については報告がなされていない。⁷⁾



(式. 3-1)

(略号): $Y = H$; $n = 2$: X-Salen, $n = 3$: X-Saltn, $n = 4$: X-Saltetn
 ただし, $X = H$ の場合は, それぞれ Salen, Saltn, Saltetn

$Y = CH_3$; $X = H$; $n = 2$: hapen

3・2 実験

合成. ジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI), $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$. この錯体はすでに報告されている。⁹⁾ この方法を改良した先に報告したジオキソビス(環置換-サリチルアルデヒド)モリブデン(VI)の合成法で、アルデヒドの代りにアセチルアセトンを用いて合成した。

ジオキソ[ビス(サリチルアルデヒド)ポリメチレンジイミナト]モリブデン(VI)及びジオキソ[ビス(3-メトキシ-サリチルアルデヒド)ポリメチレンジイミナト]モリブデン(VI). これらの錯体は次に述べる一般合成法によって黄色-橙色の結晶として得られた。

ジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(0.01モル)をメタノール(150 ml)に懸濁し、これに適当な四座配位のシッフ塩基(0.011—0.013モル)を加え、この溶液を攪拌しながら30分から1時間ほど還流すると目的の錯体の結晶が生成してきた。更に1時間から2時間ほど還流を続けた後、この生成した結晶をろ過し、2, 3回メタノールで洗い減圧下で乾燥させた。収量が約60%であった、ジオキソ[ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミナト]モリブデン(VI)以外は、80%以上ありほぼ定量的であった。

これらの錯体は水、四塩化炭素、*n*-ヘキサン、エチルエーテル、エタノールに溶けないが、ベンゼン、

クロロホルム、アセトン、メタノールには、わづかに溶けジクロルメタン、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドには比較的よく溶ける。メチレン鎖が長くなるにつれて溶解度は小さくなる。しかしこれらの錯体は、溶液では不安定でしばらくすると分解する。固体では安定である。

表. 3-1 にこれらの錯体の元素分析の結果を示す。

これらの錯体の融点は、昇温速度によって大きく変わる。昇温につれ融ける温度の数十度下から色が濃くなり、時には昇温速度が遅いと融ける事なく黒色の物質に変わる。室温から融点の 20° 位下までは昇温速度を速くし、その後は通常の昇温速度で温度を上げると再現性がある。このようにして得られた融点を表. 3-2 に示す。

ジオキソ[ビス(2-ヒドロキシアセトフェノン)エチレンジイミナト]モリブデン(VI), MoO_2 (open).
この錯体は上に述べた一般合成法に従って、シッフ塩基としてビス(2-ヒドロキシアセトフェノン)エチレンジイミンを用いると得られた。

分析. 分析値: C, 51.18 ; H, 4.35 ; N, 6.69 . $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Mo}$ としての計算値: C, 51.19 ; H, 4.30 ; N, 6.64 .

この錯体の溶解度は、他の対応するモリブデン(VI)錯体よりも小さかった。 200° 位から分解が始

より融ける事なく黒色の物質に変化する。

上に述べた一般合成法では、対応するビス(2-ヒドロキシアセトフェノン)-トリメチレンジイミン及びテトラメチレンジイミンのモリフテン(VI)錯体は合成する事は出来なかった。

$\text{MoO}_2(5\text{-X-Salen})\frac{1}{2}$, $\{X=\text{Cl}$ 又は Br ; 5-X-Salen はビス(5-ハロゲノ-サリチルアルデヒド)エチレンジイミンニ価陰イオンの略 $\}$ 。これらの化合物も上に述べた一般合成法に従って反応させると褐紫色の微結晶として得られた。

分析. $\text{MoO}_2(5\text{-Cl-Salen})\frac{1}{2}$. 分析値: C, 32.58; H, 2.15; N, 4.97. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NClMo}$ としての計算値: C, 32.51; H, 2.05; N, 4.74.

$\text{MoO}_2(5\text{-Br-Salen})\frac{1}{2}$. 分析値: C, 27.83; H, 1.74; N, 4.03. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NBrMo}$ としての計算値: C, 28.25; H, 1.78; N, 4.12.

これらの化合物は、空气中で比較的安定であり通常の溶媒にはとけない。

測定. 電子スペクトルの測定は、島津MP S-50L 自記分光光度計によって行なった。赤外スペクトルは日立EPI-S2 赤外分光光度計を使用し、又ジョール・マル法で測定した。核磁気共鳴スペクトルは Varian A-60 分光器で、内部標準物質とし

て、テトラメチルシランを使用し、 d_6 -ジメチルスルホキシド中で測定した。

溶液中での測定には、これらの錯体が溶けるとかなり速く分解されるので十分注意をして行なった。例えば、測定は出来るだけ速く行ない、2~3回繰返して分解によってスペクトルが変化していない事を、またBeerの法則が成り立っている事も確めた。

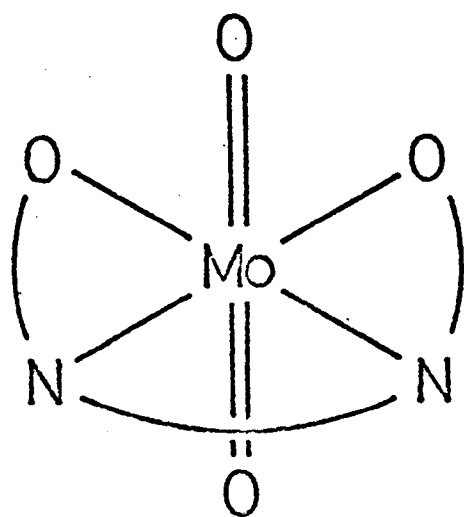
表. 3-1 Analytical data of dioxomolybdenum(VI) complexes with bis(ring-substituted-salicylaldehyde)polymethylenediiminates

compound	found, %			calcd., %		
	C	H	N	C	H	N
$\text{MoO}_2(\text{Salen})$	48.34	3.67	7.02	48.74	3.58	7.11
$\text{MoO}_2(\text{Saltn})$	49.84	3.89	6.71	50.01	3.95	6.86
$\text{MoO}_2(\text{Saltetn})$	51.33	4.38	6.59	51.19	4.30	6.64
$\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Salen})$	47.45	3.91	6.20	47.59	3.99	6.17
$\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Saltn})$	48.52	4.28	5.96	48.73	4.30	5.98
$\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Saltetn})$	49.64	4.49	5.77	49.80	4.60	5.81

3・3 結果と考察

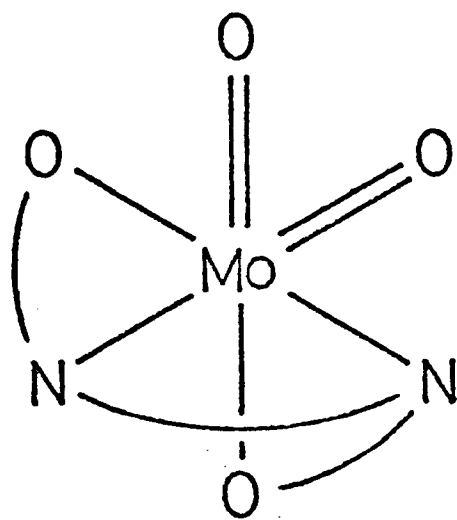
先に述べたジオキソビス(サリチルアルデヒド)モリブデン(VI)とアミンとの反応による合成法では、加水分解が起り、モリブデン酸を生成し、これら四座配位のシッフ塩基(式. 3-1)のジオキソモリブデン(VI)錯体を合成する事が出来なかった。そこで、ジオキソビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)と四座配位子のシッフ塩基を反応させる新合成法を用いてジオキソ[ビス(X-サリチルアルデヒド)ポリメチレンジイミナト]モリブデン(VI) (式. 3-1, $Y=H$; $X=H$, 3-CH₃O)錯体、ジオキソ[ビス(2-ヒドロキシアセトフェノン)エチレンジイミナト]モリブデン(VI), (式. 3-1, $Y=(CH_3)_2$; $X=H$; $n=2$. MoO₂ (rapen)と略す)を合成する事が出来た。しかし、シッフ塩基にビス(5-ハロゲンサリチルアルデヒド)エチレンジイミンを用いて同様の反応をさせると、もっと複雑な組成の化合物、MoO₂ (5-X-Salen)^{1/2} が生成した。本研究では、この錯体については更に詳しく研究しなかったが、多分、先に述べたMoO₂ (H-Sal·R) (第2部: 第1章 p. 65)と同様な性格の化合物であると推定される。これら錯体の生成における違いは現時点では、はっきりしない。

ジオキソ[ビス(X-サリチルアルデヒド)ポリメチレンジイミナト]モリブデン(VI)錯体及びMoO₂ (rapen)には、(図. 3-1)に示したように三つの幾何異性体が可

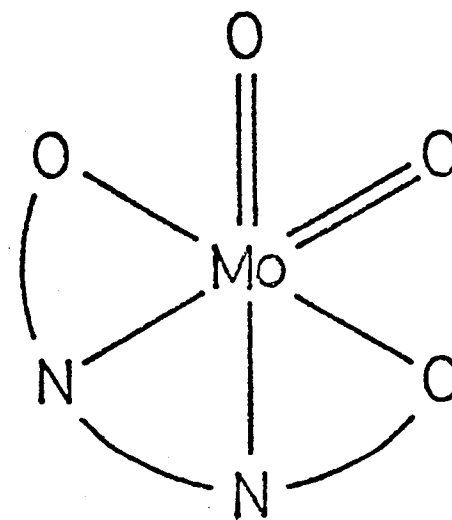


(I)

TRANS



(II)



(III)

CIS

(图. 3-1)

能である。四座配位子が平面構造を取れば、モリブデン基 (MoO_2 基) はトランス構造を取り (図. 3-1, I) 亦 MoO_2 基が従来のようにシス構造を取ってあれば、四座配位子は非平面構造を取る (図. 3-1, II 及び III)。

これらの錯体の赤外スペクトルの主な結果を表. 3-2 に示す。これらの錯体では、 $870-890\text{ cm}^{-1}$ の領域に $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ による吸収帯が 2 本見られる。今までに知られている基準から^{10,11)} これらの錯体では、モリブデン基の二つの酸素イオンはシス配置を取っていると結論される。この為図. 3-1 に示したトランス構造 I は除外され、これらの錯体はシス構造 II、III のどちらかの構造を取っていると推定される。

このような異性体の構造を決めるには、pmr スペクトルを用いると役立つ事が知られている。^{6,7)} トランス体 I 及びシス体 III では C_2 対称軸があり、配位子 Salen 等の半分は互いに等価であるが、一方シス体 II では対称がないので等価でない。

図. 3-2 に $\text{MoO}_2(\text{Salen})$ の pmr スペクトルを示す。また表. 3-3 にこれらのモリブデン(VI)錯体と関連化合物の pmr スペクトルの測定結果を示す。 $\text{MoO}_2(\text{isapun})$, $\text{MoO}_2(\text{X-Salacetn})$ 錯体は溶解度が小さいので測定出来なかった。

図. 3-3 に示したように、Salen が平面構造を取っているトランス- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ では¹²⁾ N-

表. 3 - 2 IR Spectra in Nujol and UV Spectra in Solution
of Dioxomolybdenum(VI) Complexes with the Schiff Bases

Compound	Melting ^a point	IR (cm ⁻¹) ^b		UV (kK) ^c (log ϵ)
		ν (C=N)	ν (Mo=O)	
MoO ₂ (Salen)	253-254	1640	920, 885	24.2 (3.46) 24.2 (3.46) ^d
MoO ₂ (Salt _n)	249-250	1633	910, 870	24.3 (3.44)
MoO ₂ (Salt _{etn})	264-265	1625	907, 885	24.8 (3.38)
MoO ₂ (3-CH ₃ O-Salen)	267-268	1640	903, 875	23.2 (3.2) ^e
MoO ₂ (3-CH ₃ O-Salt _n)	282-284	1630	914, 882	23.3 (3.2) ^e
MoO ₂ (3-CH ₃ O-Salt _{etn})	295-296	1627	918, 890	23.6 (3.1) ^e
MoO ₂ (hapen)		1605	910, 885	25.0 (3.46)

(a) See also the Experimental section of the text.

(b) The assignments are based on the previous papers: P. Teyssie and J.J. Charette, *Spectrochim. Acta*, 19, 1407 (1963); J.E. Kovacic, *ibid.*, 23A, 183 (1967).

(c) Only the maxima in the lowest frequency are listed.
The solvent used is N,N-dimethylformamide, unless otherwise stated.

(d) in dichloromethane

(e) not well defined

メチン及び N-メチレンのプロトンは、それぞれ 1 本のシングレットのシグナルとして観測される。同じ結果は他の X-Salen が平面構造を取っている錯体についても報告されている。^{13,14)}

先に述べたように、Salen 及びその誘導体が非平面構造のシスⅢの配置を取っている錯体でも、同様に N-メチン及び N-メチレンのプロトンは、それぞれ 1 本のシングレットのシグナルとして観測されるはずである。

一方 Salen が非平面構造のシスⅡの配置を取っている $\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})(\text{Salen})$ では、N-メチンのプロトンは 2 本のシングレットのシグナルとして、また N-メチレンのプロトンは 2 本のダブレットのシグナルとして観測されている。^{6,7)}

ところで、すべてのこれらのモリブデン(VI)錯体では、表 3-3 及び 図 3-2 に示されているように、N-メチンのプロトンは 2 本のシングレットのシグナルとして、また $\text{MoO}_2(\text{X-Salen})$ 錯体では、N-メチレンのプロトンは 2 本のやや幅広いシグナルとして観測される。更に $\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Salen})$, $\text{MoO}_2(3\text{-CH}_3\text{O-Salen})$ ではメトキシ基のプロトンが 2 本のシングレットのシグナルとして見られる。

これら pmr スペクトルの結果から、本研究で合成されたこれらのモリブデン(VI)錯体はシスⅡ構造を取っており、これら四座配位子は非平面構造を取っていると結論される。

表. 3-3 Chemical Shifts in Proton Magnetic Resonance Spectra of Metal Complexes with bis(ring-substituted-salicylaldehyde)polymethylenediiminates^a

Compound	N=CH	Ph	N-CH ₂	OCH ₃
SalenH ₂	8.62	6.75-7.57	3.95	
Co(Salen)(NH ₃) ₂ ^{+ b}	8.13	6.33-7.40	3.86	
Co(acac)(Salen) ^c	8.01, 7.80	6.39-7.34	{3.73, {3.94 3.64, {4.06	
MoO ₂ (Salen)	8.91, 8.74	6.62-7.73	4.35, 4.23 ^d	
SaltnH ₂	8.56	6.73-7.52	3.71 ^e	
MoO ₂ (Saltn)	8.75, 8.47	6.40-7.65	3.65 4.43 ^f	
3-CH ₃ O-SalenH ₂	8.55	6.63-7.13	3.93	3.76
MoO ₂ (3-CH ₃ O-Salen)	8.93, 8.76	6.50-7.33	4.30, 4.20 ^d	3.84, 3.66
3-CH ₃ O-SaltnH ₂	8.53	6.63-7.12	3.68 ^e	3.80
MoO ₂ (3-CH ₃ O-Saltn)	8.77, 8.50	6.4-7.5 ^g	g	3.82, 3.50

(a) δ values in p.p.m. recorded in (CD₃)₂SO relative to TMS(δ 0) at 60MHz.

(b) Prepared by the method of previous paper: S. Yamada,

H. Nishikawa and E. Yoshida, Proc. Japan Acad., 40, 211 (1964).

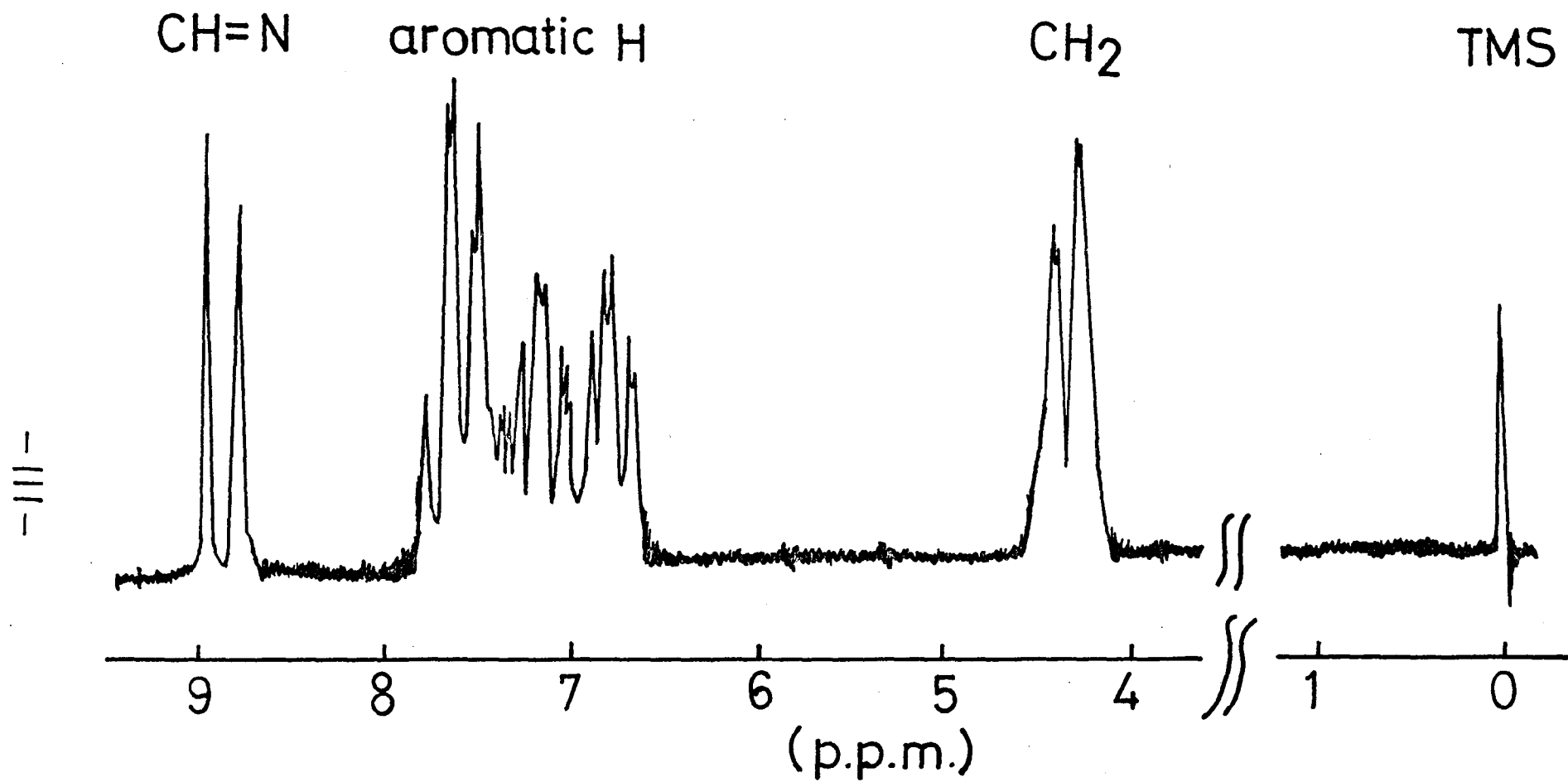
(c) R.J.Cozens and K.S..Murray, Austral. J. Chem., 25, 911 (1971).

(d) Broad

(e) Triplet

(f) Unresolved multiplet

(g) Obscured, because of the low solubility.



P.m.r. spectrum of $\text{MoO}_2(\text{Salen})$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

($\boxtimes$. 3-2)

この種の非平面構造を取った X-Salen と単座配位子(この場合は O^{2-}) が含まれている六配位錯体は、このジオキソモリブデン(VI)錯体が初めての例である。^{6,15)}

Co(acac)(Salen)等の錯体で Salen のような四座配位のシッフ塩基が非平面構造を取るのは、acac のような二座配位子が存在する立体的な要因によるが、ジオキソモリブデン(VI)錯体では単座配位子である酸素イオンがモリブデン(VI)イオンに結合しているので、立体的な要因は考えられない。

一般に d^0 配置を持つ金属イオンのジオキソ錯体は、金属-酸素間の強い π 結合を形成するのに有利なシス構造と好むと考えられており、今までにトランス構造を取ったジオキソ錯体は知られていない。^{10,16,17)} この場合も例外でなく MoO_2^{2+} 基がシス構造を取るため、平面構造を好む X-Salen が非平面構造を取ると考えられる。

また X-Salen が非平面構造を取れるのは $-N-CH_2-CH_2-N$ 鎖が、ある程度柔軟で融通が効くためである。しかしビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)と平面構造しか取れないビス(サリチルアルデヒド)のフェニレンジイミンとの反応では、この配位子錯体は生成しなかった。

電子スペクトルの測定結果の一部を表. 3-2 に示す。23-25 kK の領域にある吸収帯はジオキソビス(N-アルキルサリチルアルジミナト)モリブデン(VI)の 26 kK 付近の吸収帯に相当し、金属から配位子への電荷移動吸収帯と思われる。(第2部 第1章 参照)

3・4 要 約

ビス(サリチルアルデヒド)ポリメチレンジイミンのジオキソモリブデン(VI)錯体が、ビス(アセチルアセトナト)モリブデン(VI)と、四座配位のシッフ塩基とから合成出来た。

赤外スペクトル及 ^{99}Mo NMRスペクトルの研究から、今回の錯体で MoO_2^{2+} はシス構造を取っており、配位子ビス(サリチルアルデヒド)ポリメチレンジイミンは、非平面構造(シスII)を取っている事が結論された。

単座配位子と非平面構造を取った、これらの四座配位子を含む六配位錯体は、今回が初めてである。

文 献

- 1) M. D. Hobday and T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 9, 311 (1972).
- 2) S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.*, 1, 415 (1966).
- 3) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr. and A. Chakravorty, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 83 (1966).
- 4) S. N. Poddar and D. K. Biswas, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 31, 565 (1969).
- 5) M. Calligaris, G. Nardin and L. Randaccio, *Chem. Comm.*, 1970, 1079.
- 6) M. Calligaris, G. Manzini, G. Nardin and L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 543.
- 7) R. J. Cozens and K. S. Murray, *Austral. J. Chem.*, 25, 911 (1972).
- 8) A. S. Kudryavtsev and I. A. Savich, *Zh, Obshch. Khim.*, 33, 3763 (1963).
- 9) M. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3188 (1959) ; H. Gehrke, Jr., and J. Veal, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 623 (1969).
- 10) P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev.*, 20, 103 (1966).
- 11) R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1702.
- 12) S. Yamada, H. Nishikawa and E. Yoshida, *Proc. Japan Acad.*, 40, 211 (1964).
- 13) C. Floriani, M. Puppis, and F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, 12, 209 (1968).
- 14) H. A. O. Hill, K. G. Moralles, G. Pellizer, G. Mestroni and G. Costa, *J. Organometal. Chem.*, 11, 167 (1968).

- 15) A. Van den Bergen, R. J. Cozens and K. S. Murray,
J. Chem. Soc. A, 1970, 3060.
- 16) F. Petillon, M.-T. Youinov and J. E. Guerchais, Bull.
Soc. Chim. France, 1968, 2375.
- 17) W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1967, 675.

第 3 部 タングステン錯体

第 3 部 タングステン錯体

第 1 章. タングステン(VI)オキソテトラクロ リド から得られるシッフ塩基錯体の合 成と性質

1. 1 序 論

一般に 3d 及び 4d 元素錯体に比較すると、5d 遷移元素錯体についての研究は少なく、この方面の研究の進展が望まれている。¹⁾ タングステン(VI)錯体も例外ではなくこれまでほんの少数の報告が発表されているにすぎない。^{2,3)} オキソタングステン(VI)化合物で代表的なものは、タングステン(VI)オキソテトラハライドと種々の配位子との反応で得られた錯体であり、これについてはいくつか報告がなされている。

Prasad と Kurishinaiah⁴⁾ によつてイオン性の錯体 $[W^{VI}O(L)_n]Cl_4$ ($n=2, 4$; L =アミン類、2-カルボキシ-及び 2-ヒドロキシフェニルアミン類、アミド類、ケトン類) 及び置換化合物 $W^{VI}O(L)_n$ ($n=2, 4$; L =有機酸類、フェノール類) が報告されている。

Funk^{5,6)} 及び Fowles と Frost⁷⁾ は、タングステンオキソハロゲン化合物と各種の配位子との反応付加錯体、

$W^VOX_4 \cdot nL$ ($n = 1/2, 1, 2$; $L =$ ジオキサン、エーテル類、ニトリル類、アセトン、ピリジン及 α 錯体 $W^VOCl_3 \cdot nL$ ($n = 1, 2$; $L =$ ピリジン、テトラヒドロフラン、ジエリジル) を合成している。

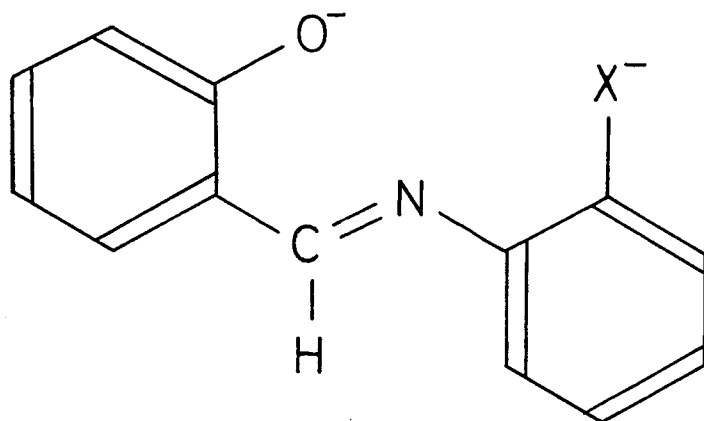
またFinkら⁶⁾は置換化合物 $W^VOCl_n \cdot mL$ ($n = 0 \sim 3$, $m = 1 \sim 4$; $L =$ フェノール類、アルコール類、 β -ジケトン、サリチルアルデヒド、サリチル酸、サリチル酸メチル等) も合成している。

以上の錯体の性質および構造についての研究は、ほとんど行なわれていない。

シッフ塩基を配位子とする金属錯体については数多くの研究がなされているが、^{8,9)}タングステン(VI)錯体でこれまでに知られているものは、 $WOCl_2(5,6\text{-Benzg-Sal} \cdot R)_2$ ($R = Ph, p\text{-NO}_2\text{-Ph}$; $5,6\text{-Benzg-Sal} \cdot R = 5,6\text{-ベンゾサリチリデンイミン陰イオンの略}$) 型錯体だけである。¹⁰⁾

本研究ではタングステン(VI)オキソテトラクロリドといろいろのN-置換-サリチリデンイミン(式.1-1)との反応で生成した置換化合物の性質及 α 構造について報告する。また興味ある反応によって生成した三座配位子 N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミンを配位子とするジオキソタングステン(VI)錯体についても報告する。

	<u>Abbreviation</u>
N-aryl-salicylideneimine	H-Sal.R (R: aryl group)
Bis(salicylaldehyde)ethylenediimine	H-Salen
Bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine	H-Salphen



H-Sal.Ph-X
(X: O, NH)

N-(2-X-phenyl)-salicylideneimine

(式. 1 - 1)

1. 2 実 験

合成. 実験に使用したすべての溶媒は、通常の方法で脱水し精製した。配位子として用いた固体のシッフ塩基は、主にエタノールから再結晶し減圧下で乾燥させた。また液体のシッフ塩基は減圧蒸留した。出発物質として用いたタングステン(VI)オキソテトラクロリドは、非常に湿気に敏感なので反応ごとに合成し、すべての合成操作は乾燥空気中で行なった。

タングステン(VI)オキソテトラクロリド, $WOCl_4$. この化合物は、先に S. Y. Tyce, Jr.¹¹⁾ によって報告されている合成方法を改良して合成した。

あらかじめ 500° 位で 3 時間加熱して乾燥させた三酸化タングステン (7g, 0.03 モル) とヘキサクロロペンタジエン (20g, 約 0.07 モル, b.p. 237) を 50 ml の丸底フラスコに入れ、約 270° で加熱し 2~3 時間反応させた。続いて 300° 位まで温度を上げ、導管の部分を 230° 位に保ち、生成したタングステン(VI)オキソテトラクロリドを昇華させた。2 時間ほどおると昇華は終り、ほぼ定量的に黄赤色の針状結晶が得られた。以後の反応にはこの段階で得られたタングステン(VI)オキソテトラクロリドを用いたが、更に精製する場合には、少量の四塩化炭素で結晶を洗い乾燥させた後、もう一度昇華を行なった。

二硫化炭素、ベンゼン、アセトニトリル、ジク

ロルメタンに溶けて赤色の溶液となる。 エーテル、四塩化炭素にも少し溶けて黄赤色の溶液となる。

オキソトリクロロ(サリチルアルデヒド)タングステン(VI), $WOCl_3$ (H-Sal). この錯体は先に Funk と Mohaupt によって報告されている。⁶⁾

タングステン(VI)オキソテトラクロリド(約 0.02 モル)のベンゼン溶液(50 ml)にサリチルアルデヒド(0.1 モル)のベンゼン溶液(150 ml)を徐々に滴下していくと、すぐに塩化水素を発生し、溶液は赤色から暗赤紫色に変化した。室温で塩化水素が発生しなくなるまで約2日間放置し、口過をし、口液を100 ml 位まで減圧濃縮した。この溶液を再び口過し、この口液に四塩化炭素200 mlを加えて室温で数時間放置した。褐紫色の板状結晶が得られた。

分析. 分析値: C, 19.43 ; H, 1.10. $C_7H_5O_3Cl_3W$ としての計算値: C, 19.67 ; H, 1.18 .

赤外スペクトル. $\nu(C=O)$: 1640, 1623 cm^{-1} ;
 $\nu(W=O)$: 996 cm^{-1} .

褐紫色の結晶は、粉末にすると赤紫色であり、かなり長時間空气中で安定である。ベンゼン、アセトニトリル、アセトン、ジクロルメタン、クロロホルム及び四塩化炭素に溶けて赤紫色の溶液となるが、しばらくすると分解し黄色の沈澱が生成してくる。メタノール、エタノールに合うとすぐに分解し黄色の沈澱に変化する。水には溶けず安定である。

オキソトリクロロ(N-アリル-サリテリデンイミ
ナト)タングステン(VI), $WOCl_3$ (H-Sal·R). これら
の錯体は次に述べる一般合成法によって合成された。

タングステン(VI)オキソテトラクロリド(約
0.02モル)のベンゼン溶液(50 ml)に適当な二座配位
のシッフ塩基N-アリル-サリテリデンイミン(0.03-0.05
モル)のベンゼン溶液(250 ml)を加え、この溶液を攪拌
しながら還流させると、塩化水素が発生し暗赤紫色の
溶液となった。塩化水素が発生しなくなるまで4~
6時間加熱を続けた後、この溶液を熱時に別し、溶液
を一昼夜冷蔵庫に放置した。少量の黄色の分解物と
混ざって黒色の大きな結晶が6-10g生成した。溶
媒としてベンゼンの代りに四塩化炭素又はアセトニト
リルを用いても同じ錯体が生成した。ベンゼン又は
四塩化炭素より再結晶すると金属光沢のある黒色の結
晶が得られた。収量は2-7gであった。

これらの結晶は粉末又は溶液にすると赤紫色で
ある。これらの錯体は、固体では空气中で比較的安
定であり、更に強酸及び強アルカリ溶液に対してもか
なり安定である。アセトン、アセトニトリル、ジク
ロルメタン及びクロロホルムに溶けるが、1時間位で
完全に分解し黄色の沈澱となる。しかしベンゼン、
四塩化炭素の溶液は比較的安定で完全に分解するのに
1日位かかるが、やはり黄色の沈澱が生成する。また
シッフ塩基を過剰に含む溶液に溶かしても黄色の沈澱

に変化する。メタノール、エタノールにはあまり溶けないが、すぐに分解して黄色の沈澱が生成する。水には溶けず安定である。分解生成物の黄色の沈澱は、いすいすの場合にも通常の有機溶媒に溶けず、元素分析値は一定ではない。赤外線スペクトルの測定の結果主にタンクステン酸のようであった。

得られた錯体の元素分析の結果及び赤外スペクトルの測定結果をそれぞれ表. 1-1 及び表. 1-2 に示す。

オキシジクロロ[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミナト]タンクステン(VI), $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-O)$.

上に述べた合成法と同じ操作で、シッフ塩基として三座配位子 N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミン (0.03モル) を用い5時間反応させると暗緑色の溶液から暗緑色の結晶として得られた。得られた結晶は、ジメチルホルムアミドおよびエーテルで洗い減圧下で乾燥させた。

分析. 分析値: C, 32.18; H, 1.89; N, 2.61; Cl, 15.14. $C_{13}H_9O_3NCl_2W$ としての計算値: C, 32.39; H, 1.88; N, 2.91; Cl, 14.71.

赤外スペクトル. $\nu(C=N)$: 1618; $\nu(W=O)$: 955 cm^{-1} .

この錯体も固体では空気中で非常に安定である。

アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム及びベンゼンに溶け緑色の溶液となるが、

徐々に分解する。四塩化炭素、エーテルにはあまり溶けない。水には溶けず安定である。後で述べるようにジメチルホルムアミドにはよく溶けるが、別の錯体に変化して行く。

タングステン(VI)オキソテトラクロリドと四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)-O-フェニレンジイミンとの反応。 上に述べた合成法と同じ操作でシッフ塩基として、ビス(サリチルアルデヒド)-O-フェニレンジイミン(0.02モル)を溶媒としてアセトニトリル(300 ml)を用いて反応させると、暗緑色の溶液から緑色の結晶が生成した。この生成物の精製は少量のジメチルホルムアミドに結晶を室温で溶かし、口過後、直ちに口液に多量の水を加えて再沈澱させる事によって行なった。得られた緑色の微結晶を減圧下で乾燥させた。

分析。 分析値：C, 32.35；H, 2.06；N, 5.74；Cl, 14.48。C₁₃H₁₀O₂N₂Cl₂Wとしての計算値：C, 32.46；H, 2.10；N, 5.82；Cl, 14.74。

赤外スペクトル。 $\nu(\text{N-H})$ ：3250； $\nu(\text{C=N})$ ：1618； $\nu(\text{W=O})$ ：960 cm⁻¹。

この錯体は元素分析及び赤外スペクトルの結果から、オキソジクロロ[N-(2-アミノフェニル)サリチリデンイミナト]タングステン(VI) (WOCl₂(H-Sal·Ph-NH)と略す)である事がわかった。

この錯体も固体では空気中で安定である。オキソジクロロ[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイ

ミナト]タングステン(VI)よりも溶解度は小さく、同様の溶媒に溶けて緑色の溶液となるが、しばらくすると分解する。

タングステン(VI)オキソテトラクロリドと四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンとの反応. 上に述べた合成法と同じ操作で、シッフ塩基としてビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン(0.02モル)を、溶媒としてベンゼン(300 ml)を用いて反応させた。最初反応は起りにくかったが、2時間ほどすると溶液は暗赤色となり塩化水素が発生し始めた。

6時間後この溶液を熱時に口別し、口液を50 ml位まで減圧濃縮し四塩化炭素100 mlを加えると赤紫色の結晶が生成した。

分析. 分析値: C, 23.95; H, 1.57; N, 3.19; Cl, 24.12. $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_6W_2$ としての計算値: C, 21.86; H, 1.61; N, 3.19; Cl, 24.20.

赤外スペクトル. $\nu(C=N)$: 1620; $\nu(W=O)$: 980 cm^{-1} .

この錯体は元素分析及び赤外スペクトルの結果から、ジオキソヘキサクロロ[ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミナト]ジタングステン(VI), $([WOCl_3(H-Salen)]_2)$ と略す) である事がわかった。

この錯体も固体では空气中で安定である。溶解度はオキソトリクロロ(N-アリルサリチリデンイミナト)タングステン(VI)に比べ非常に小さく、同様の溶媒

に溶け赤色の溶液となるがすぐに分解する。

タングステン(VI)オキソテトラクロリドとニ
座配位子 N-アルキルサリチリデンイミンとの反応。

上に述べた合成法と同じ操作で、シッフ塩基としてニ
座配位子 N-アルキルサリチリデンイミン(0.02-0.05モル)
を用いて各種の溶媒中で反応させた。暗赤色の溶液
となるが、長時間反応させても塩化水素は発生せず、
一定の組成を持った安定な化合物を得る事は出来な
かった。

ジオキソ[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイ
ミナト](ジメチルホルムアミド)タングステン(VI)、及び
ジオキソ[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミナ
ト](ピリジン)タングステン(VI)、 $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot D-$
MF 及び $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot Py$ 、

オキソジクロロ
[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリチリデンイミナト]タングス
テン(VI) (0.01モル)をジメチルホルムアミド(100ml)
に室温で溶かし口過した。口液を1時間室温で放
置すると、最初緑色であった溶液は黄色となった。

この溶液にエーテル(200ml)を加えると黄色の針状結
晶のジメチルホルムアミド付加錯体が生成した。

このジメチルホルムアミド付加錯体をピリジン
から再結晶すると黄色結晶のピリジン付加錯体が生成
した。

分析。 $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot DMF$ 。分析値：C,
38.24；H, 3.35；N, 5.43。 $C_{16}H_{16}O_5N_2W$ として

の計算値: C, 38.41; H, 3.22; N, 5.60. $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot Py$. 分析値: C, 42.93; H, 2.78; N, 5.47. $C_{18}H_{14}O_4N_2W$ としての計算値: C, 42.70; H, 2.79; N, 5.54.

赤外スペクトル. $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot DMF$.
 $\nu(C=N): 1615$; $\nu(W=O): 903, 942\text{ cm}^{-1}$. $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot Py$. $\nu(C=N): 1618$; $\nu(W=O): 900, 940\text{ cm}^{-1}$.

これらの錯体は、固体では空気中に長く放置すると徐々に単座配位子を遊離して橙赤色の化合物に変化する。アセトニトリルやアセトンにわずかに溶ける。

[N-(2-ヒドロキシフェニル)サリテリデンイミナト]タンクステン(VI)ジオキシド, $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O)$.
上に述べた付加錯体を空気中に長く放置するか、メタノールに懸濁し加熱すると褐橙色の結晶として得られた。

分析. 分析値: C, 36.44; H, 2.19; N, 3.24. $C_{13}H_9O_4NW$ としての計算値: C, 36.55; H, 2.12; N, 3.28.

赤外スペクトル. $\nu(C=N): 1620$; $\nu(W=O): 943$; $\nu(W-O-W): 760\text{ cm}^{-1}$.

この錯体は、固体では空気中で比較的安定である。通常の有機溶媒にはほとんど溶けない。しかし配位能力の強い溶媒、例えばピリジン、ジメチルホ

表. 1-1. Analytical data of tungsten(VI) complexes
of the $\text{WOCl}_3(\text{H-Sal.R})$ type

R	found, %			calcd., %		
	C	H	N	C	H	N
Ph	30.71	1.95	2.59	31.07	2.01	2.79
o- CH_3 -Ph	32.24	2.28	2.73	32.55	2.34	2.71
m- CH_3 -Ph	32.25	2.22	2.60	32.55	2.34	2.71
p-Ph - Ph	32.74	2.30	2.55	32.55	2.34	2.71
p-Cl-Ph	29.37	1.66	2.41	29.08	1.69	2.61

表. 1-2. Main infrared absorption maxima of tungsten(VI)
complexes of the $\text{WOCl}_3(\text{H-Sal.R})$ type

R	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{W=O})$
Ph	1615	972
o- CH_3 -Ph	1615	975
m- CH_3 -Ph	1610	970
p- CH_3 -Ph	1615	972
p-Cl-Ph	1615	972

ν : cm^{-1}

ルムアミドには溶けて元の付加錯体に戻る。

測定. 電子スペクトルの測定は島津MPS-50L自記分光光度計によって行なった。赤外スペクトルは日立EPI-S2赤外分光光度計を使用し、又ジョール・マル法で測定した。磁化率はGouy法により標準物質として $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ と蒸留水を使用し、室温で測定した。反磁性の補正はPascalの定数を用いた。

溶液中での測定は、これらの錯体が溶けるとかなり速く分解されるので、十分注意して行なった。例えば出来るだけ早く測定を行ない、2~3回繰返して分解が起っていない事を、またBeerの法則が成り立っている事を確かめた。

1・3 結果と考察

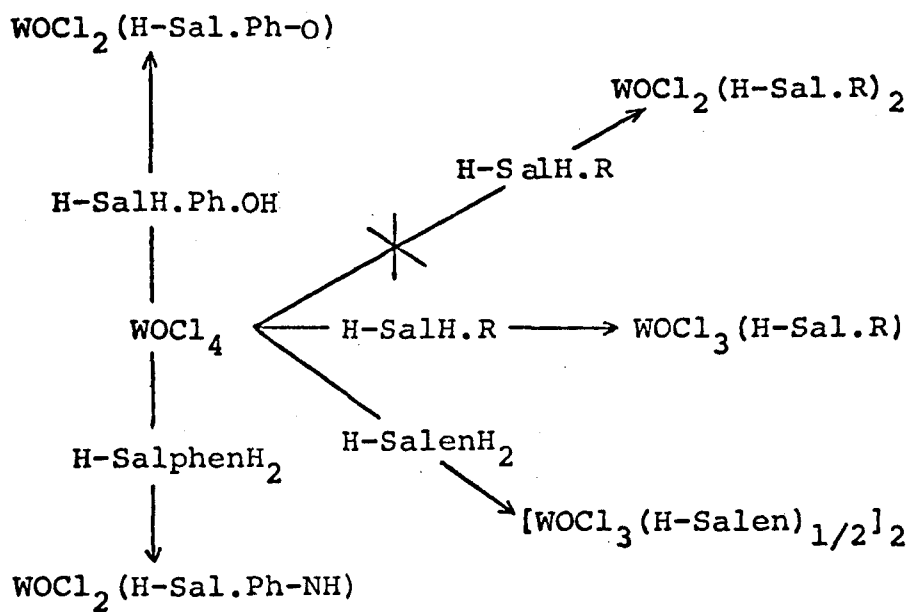
本研究で用いられたシッフ塩基の略号を式. 1-1 に示す。またタングステン(VI)オキソテトラクロリドとシッフ塩基との反応を図. 1-1 に、ジオキソタングステン(VI)錯体の合成経路を図. 1-2 に示す。

本研究で合成されたタングステン(VI)錯体は、オキソトリクロロ(サリチルアルデヒド)タングステン(VI)以外はすべて新化合物である。

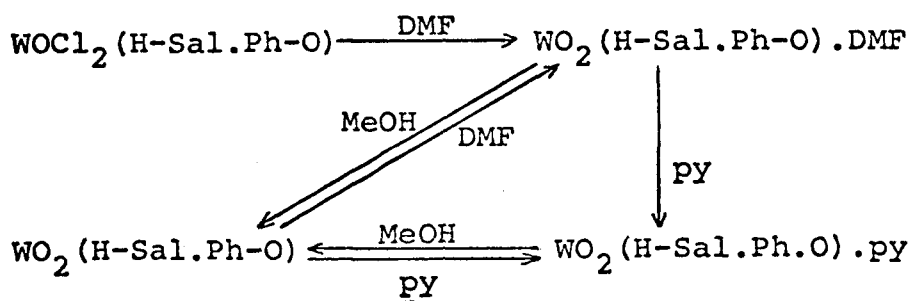
Kudryantsev ら¹⁰⁾によって報告されている橙色のオキソジクロロビス(N-アリル-5,6-ベンゾサリチリデンイミナト)タングステン(VI), $WOCl_2(5,6\text{-Benzo-Sal}\cdot R)_2$ に相当する錯体は、シッフ塩基の量や溶媒の種類、反応温度等を変えても N-アリルサリチリデンイミンとタングステン(VI)オキソテトラクロリドとの反応では生成せず、 $WOCl_3(H\text{-Sal}\cdot R)$ 型錯体しか得られなかった。

N-アルキルサリチリデンイミンとタングステン(VI)オキソテトラクロリドの反応では、溶媒の種類や反応条件を変えて実験を行なったが、N-アリルサリチリデンイミンの場合と異なり、塩化水素は発生せず、一定の組成を持った安定な化合物は得られなかった。

四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン及びビス(サリチルアルデヒド)オーフェレンジイミンとタングステン(VI)オキソテトラクロリドとの反



☒. 1-1



☒. 1-2

応では、予想されたオキソジクロロ[ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミナト]タングステン(VI), $WOCl_2$ (H-Salen) 及びオキソジクロロ[ビス(サリチルアルデヒド)O-フェニレンジイミナト]タングステン(VI), $WOCl_2$ (H-Salphen), は生成しなかった。その代りに前者では四座配位子 H-Salen 1 個当りにタングステン(VI)イオンと 2 個含む複核錯体, $[WOCl_2(H-Salen)_{1/2}]_2$ が得られ、後者の場合には、四座配位子 N, N'-O-フェニルビス(サリチリデンイミン)から生じた三座配位子 N-(2-アミノフェニル)サリチリデンイミン (式. 1-1, $X = NH$) の錯体、 $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-NH)$, が得られた。しかし四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)O-フェニレンジイミンから三座配位子 H-Sal $\cdot$ Ph-NH を生ずる反応がどのような機構によって起きているのかははっきりしない。

$WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-O)$, (式. 1-1, $X = O$) とジメチルホルムアミドとの反応により、2 個の塩素イオンが酸素イオンで置換された錯体 $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot DMF$ (DMF: ジメチルホルムアミドの略) が生成した。モリブデンやタングステンの塩化物がトリフェニルホスフィンオキシドやジメチルスルホキシドのような酸素供与体と反応して、オキソ-またはジオキソ-錯体を生成する事はよく知られている。^{12, ~15)} またジメチルホルムアミドが六塩化タングステン(VI)と反応して、4 個の塩素イオンが酸素イオンで置換された錯体、 $WO_2Cl_2 \cdot 2DMF$ を生成する事も報告されている。¹⁵⁾ 本研究の場合

にもこれと類似の反応が起きてジオキソタングステン(VI)錯体が形成されたと思われる。

本研究で合成されたタングステン(VI)錯体は、次の4つの型に分類出来る。(1) $W^{VI}OCl_3(L)$. $L = H-Sal$; $H-Sal \cdot R$ (R : アリル基); $(H-Salen)^{1/2}$.

(2) $W^{VI}OCl_2(H-Sal \cdot Ph-X)$. (式. 1-1; $X = O, NH$).

(3) $W^{VI}O(H-Sal \cdot Ph-O) \cdot L$. ($L = DMF, P\psi$; それぞれジメチルホルムアミド及びピロリジンの略).

(4) $W^{VI}O_2(H-Sal \cdot Ph-O)$.

これらの錯体はすべて反磁性か又は温度に無関係な非常に小さい常磁性($\chi_m' \lesssim 60 \times 10^{-6}$ c.g.s.u.)を示す。これは六配位のタングステン(VI)及びモリブデン(VI)錯体に対して以前に報告されている値と同様の値である。^{16, 17)}

(1) 及び(2)型錯体の赤外スペクトルは 970 cm^{-1} 前後に $\nu(W=O)$ による吸収帯を示し、^{7, 18)} 固体でのタングステン(VI)オキソクロリドのように、¹⁹⁾ 低波数側に $\nu(W-O-W)$ の吸収帯を示さないので、架橋酸素イオンは存在せず、 $W=O$ の構造が含まれていると結論される。

$[WOCl_3(H-Salen)^{1/2}]_2$ は、通常の有機溶媒に他の錯体ほど溶けない事、後に述べるように他の(1)型錯体 $WOCl_3(H-Sal \cdot R)$ と電子スペクトルが類似している事やタングステン(VI)の配位数及びこの錯体の組成から考え、複核錯体で四座配位子 $Salen$ が2つのタングステン(VI)イオン間を架橋し、各々のタングステン(VI)イ

オンには二座配位子として結合し、タングステン(VI)イオンについては $WOCl_3(H-Sal \cdot R)$ と類似の構造を取っていると推定される。複核錯体 $Co_2(3-CH_3O-Salen)_3$ ($3-CH_3O-Salen$ はビス(3-メトキシサリチルアルデヒド)エチレンジイミン二価陰イオンの略) でも同様の配位様式が報告されており、四座配位子 $3-CH_3O-Salen$ が2つのコバルト(III)イオン間を架橋している事が知られている。²⁰⁾

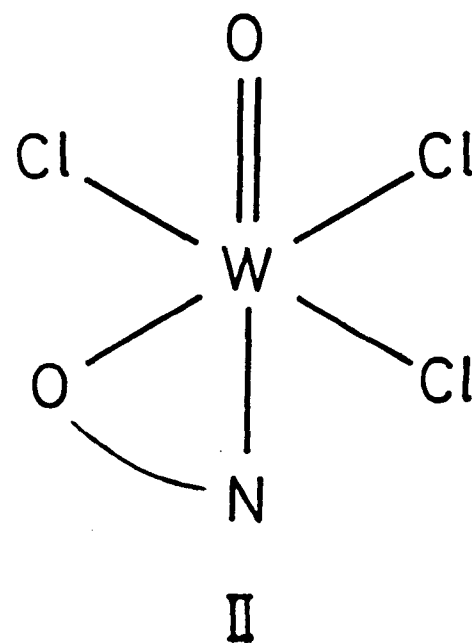
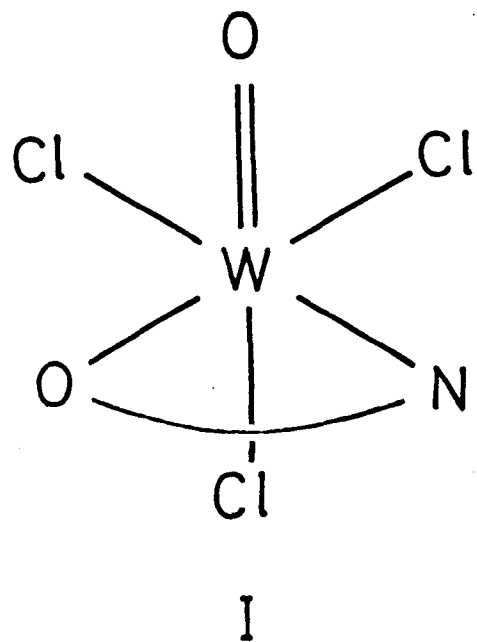
先に述べたように四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)O-フェニレンジイミンとタングステン(VI)オキソテトラクロリドとの反応で生成した三座配位子 $N-(2-アミノフェニル)$ サリチリデンイミンの錯体 $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-NH)$ は、 $\nu(N-H)$ による吸収帯を 3250 cm^{-1} に示しこの配位子が生成している事を支持する。

これらの錯体の電子スペクトルの測定結果の一部を図. 1-5 に、吸収極大を表. 1-3 に示す。

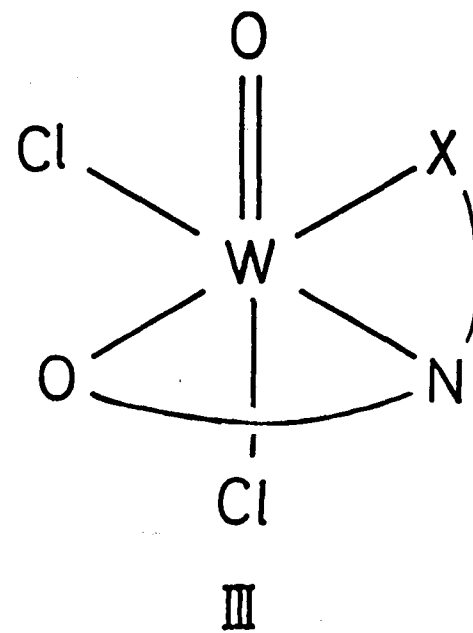
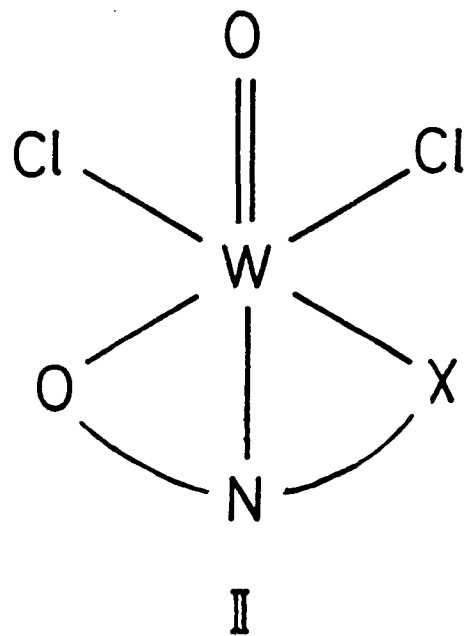
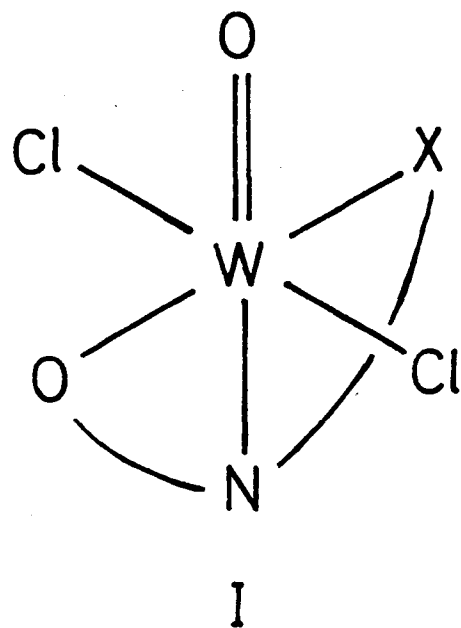
(1)の型の錯体は、 $[WOCl_3(H-Salen)_{1/2}]_2$ も含め、すべて非常に類似した電子スペクトルを示すので、タングステン(VI)イオンに関しては同じ構造を取っていると推定される。

(2)の型の錯体 $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-O)$ と $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-NH)$ は類似した電子スペクトルを示す事から、これらの錯体は同じ構造を取っていると推定される。

(1)及 ω (2)型錯体の可能な構造を図. 1-3 及 ω 図. 1-4 に示す。三座配位子 $H-Sal \cdot Ph-O$ 及 ω $H-Sal \cdot Ph-NH$ は平面構造を好むと考えられるので、(2)型錯体に対し



(图. 1 - 3)



(图. 1-4)

て図. 1-4 のⅡの構造は考えられない。

平面構造しか取れない四座配位子 H-Salphen の錯体は生成せず、 $\text{WOCl}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph-NH})$ が生成したことから $\text{WOCl}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph-NH})$ の構造として図. 1-4 のⅠの構造の方が図. 1-4 のⅢの構造よりも可能性が大きいと考えられる。又同様にメチレン鎖を持つ為、 H-Salphen よりも柔軟であるが、やはり通常は平面構造を好む H-Salen とタングステン(VI)オキソテトラクロリドとの反応で、 H-Salen が、非平面の架橋構造を取った(1)型錯体 $[\text{WOCl}_3(\text{H-Salen})^{1/2}]_2$ が生成した事から、この錯体の一つのタングステン(VI)イオンに関しては、図. 1-3 のⅡの構造が考えられる。また、この錯体と同じ構造を取っていると考えられる(1)及 ω (2)型の他の錯体も、それぞれ図. 1-3 のⅡ及 ω 図. 1-4 のⅠの構造を取っていると推定される。

(3) 及 ω (4)型錯体 $\text{WO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph-O})\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{Py}$) 及 ω $\text{WO}_2(\text{H-Sal}\cdot\text{Ph-O})$ は対応するジオキソモリブデン錯体(第2部, 第3章)と非常に類似した性質を示す。

(3)型のジオキソタングステン(VI)錯体の赤外スペクトルは、対応するジオキソモリブデン(VI)錯体の赤外スペクトルと $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ の領域では $\nu(\text{M}=\text{O})$ による吸収帯を除けば非常によく似ている。これらのジオキソタングステン(VI)錯体は、 $\nu(\text{W}=\text{O})$ による吸収帯を2本 900 cm^{-1} 付近と 940 cm^{-1} 付近に示すので、これらの錯体では、今までに知られているジオキソタングステン(VI)錯体やジオキソモリブデン(VI)錯体

と同様 WO_2^{2+} 基はシス構造を取っていると推定される。^{21,22)}

(4)型錯体 $\text{WO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O})$ も対応するモリブデン錯体と類似の赤外スペクトルを示し、 $\nu(\text{W}=\text{O})$ による吸収帯を 943 cm^{-1} & $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ による吸収帯を 760 cm^{-1} に示す。タングステン(VI)の配位数やこの錯体の組成、& ν の赤外スペクトルの結果から、 WO_2^{2+} 基の内、一つの酸素イオンは一つのタングステン(VI)イオンと結合して $\text{W}=\text{O}$ の構造を取っているが、もう一つの酸素イオンは、他のタングステン(VI)イオンに架橋し、この錯体も対応するモリブデン錯体と同じように、複核構造をとっていると推定される。

さきに述べたように、三座配位子($\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O}$)は、強く平面構造を取る事が知られているので、対応するジオキソモリブデン(VI)錯体と同様、(3)型錯体では単座配位子は、 WO_2^{2+} 基の1つの酸素イオンのトランス位に結合していると推定される。また(4)型錯体では(3)型錯体の単座配位子の代りに、この配位座を架橋酸素イオンが占めていると考えられる。

これらの錯体の電子スペクトル測定結果の一部を図. 1-5 に、また吸収極大を表. 1-3 に示す。

(3)型のジオキソタングステン(VI)錯体は単座配位子が異なっても互いに良く似た電子スペクトルを示す。対応するジオキソモリブデン(VI)錯体の電子スペクトルとの比較から、これらの吸収帯は主にシッフ塩基が関与している電荷移動吸収帯又は配位子内遷移による吸収帯と推定される。

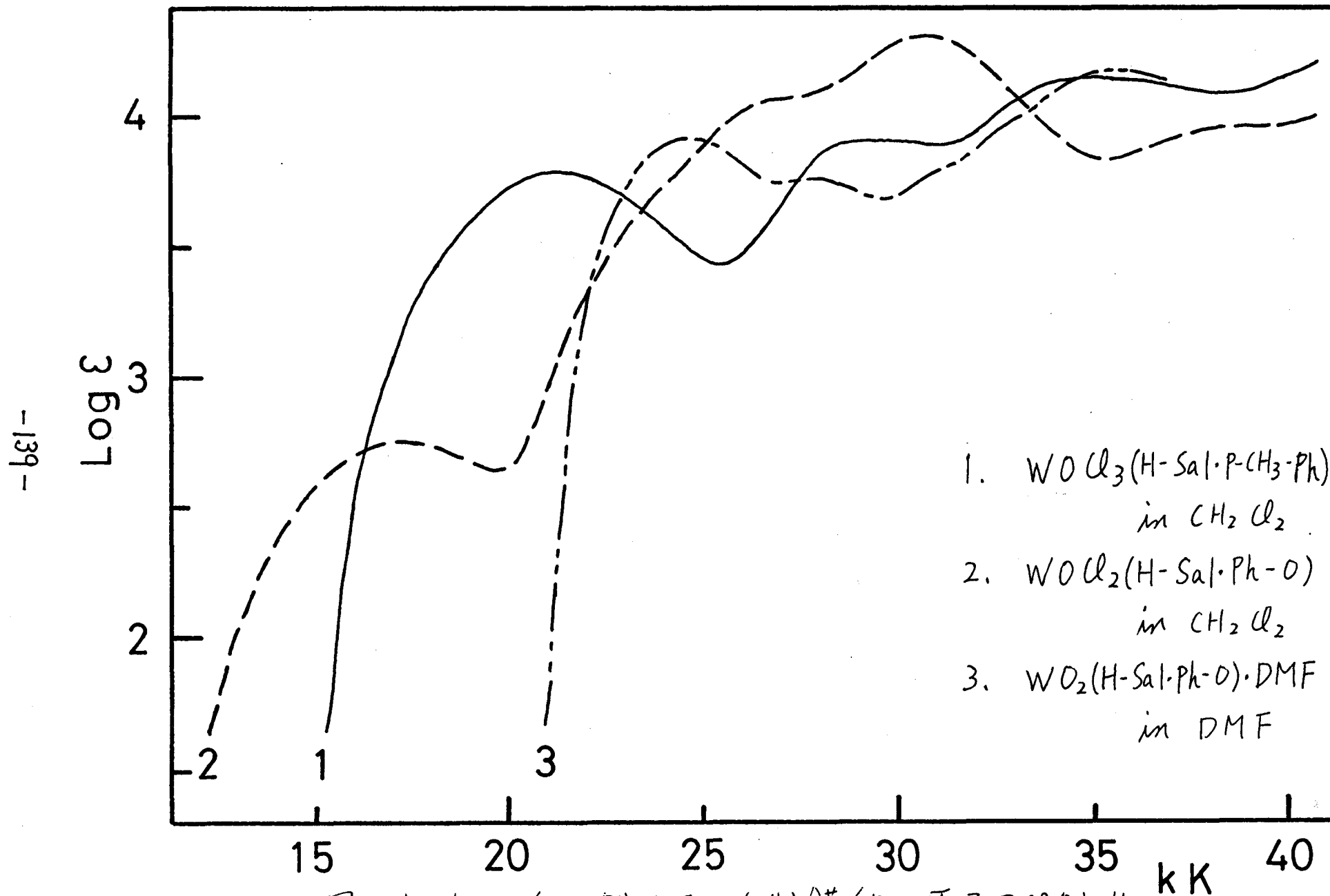


図. 1-5 タングステン(VI)錯体の電子スペクトル

表. 1-3. Main electronic absorption maxima of tungsten(VI)
complexes in solution^a

(I) complexes of the $\text{WOCl}_3(\text{L})$ type

L	$\nu(\log \epsilon)^b$			
H-Sal-Ph	21.2 (3.74)	29.4 (3.85)	35.6 (4.11)	42.9 (4.27)
H-Sal-o- CH_3 -Ph	20.8 (3.77)	28.9 (3.88)	35.3 (4.13)	42.8 (4.30)
H-Sal-m- CH_3 -Ph	21.1 (3.81)	29.0 (3.93)	35.0 (4.18)	42.7 (4.34)
H-Sal-p- CH_3 -Ph	21.2 (3.77)	29.0 (3.88)	35.4 (4.10)	42.9 (4.30)
c	21.2 (3.73)	29.4 (3.85)	35.0 (4.10)	45.0 (4.42)
d	21.3 (3.78)	29.1 (3.92)	35.5 (4.15)	-
H-Sal-p-Cl-Ph	21.1 (3.81)	29.6 sh (3.91)	35.8 (4.19)	42.5 (4.34)
d	21.3 (3.73)	30.2 sh (3.90)	35.6 (4.15)	-
$\frac{1}{2}(\text{H-Salen})$	20.5 (3.78)	28.6 (3.82)	34.8 (4.08)	43.0 (4.32)

(表. 1-3 続き)

(II) complexes of the $\text{WOCl}_2(\text{H-Sal.Ph-X})$ type

X	$\nu(\log \epsilon)$					
O	17.3 (2.75)	23 sh	27.7 sh (4.04)	30.6 (4.26)	38.6 sh (3.93)	43.3 (4.04)
NH ^e	17.2 (2.85)	25.3 sh (3.85)		30.2 (4.31)		

(III) complexes of the $\text{WO}_2(\text{H-Sal.Ph-O}).\text{L}$ type

L	$\nu(\log \epsilon)$			
DMF ^e	24.6 (3.93)	27.4 (3.77)	31 sh (3.75)	35.7 (4.17)
py ^f	24.3 (3.94)	27.4 (3.76)	31 sh (3.78)	32.8 (3.99)

(a) Unless otherwise indicated, the values in the table refer to those of the dichloromethane solution.

(b) $\nu: 10^3 \text{cm}^{-1}$

(c) in acetonitrile

(d) in benzene

(e) in dimethylformamide

(f) in pyridine

1. 4 要 約

ニ座、三座及び四座配位のシッフ塩基から、次の4種のタングステン(VI)錯体が生成した。

- (1) $WOCl_3(L)$ ($L = H-Sal \cdot R, \frac{1}{2}(H-Salen)$)
- (2) $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-X)$ ($X = O, NH$)
- (3) $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O)L$ ($L = DMF, PY$)
- (4) $WO_2(H-Sal \cdot Ph-O)$

(1),(2)型錯体は、タングステン(VI)オキソテトラクロリドとニ座又は三座配位のシッフ塩基との反応で合成された。四座配位子ビス(サリチルアルデヒド)O-フェニレンジイミン及びビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンの場合には、それぞれ(2)及び(1)型錯体 $WOCl_2(H-Sal \cdot Ph-NH)$, 及び $[WOCl_3(H-Salen)\frac{1}{2}]_2$ が生成した。後者は、(H-Salen)が2つのタングステン(VI)イオン間を架橋した複核錯体である。(H-Salen)が2つの金属イオン間を架橋した錯体は非常に珍しい例であると言える。

赤外スペクトルの研究から、(1),(2)型錯体は、 $W=O$ の構造を持った単核六配位錯体であると推定された。また(3),(4)型錯体は、対応するモリブデン(VI)錯体と類似しており、(3)型錯体は WO_2^{2+} 基がシス構造を取った単核六配位錯体であり、(4)型錯体は $W-O-W$ の架橋構造を持った複核又は多核錯体であると推定された。

文 献

- 1) D. L. Kepert, "The Early Transition Metals", Academic Press, London, 1972.
- 2) W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev., 5, 459 (1970).
- 3) R. V. Parish, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 9, 315 (1966).
- 4) S. Prasad and K. S. R. Krishnaiah, J. Indian Chem. Soc., 37, 588 (1960) ; *ibid.*, 38, 352, 400, 757, 760 and 763 (1961).
- 5) H. Funk, W. Weiss and G. Mohaupt, Z. Anorg. Chem., 304, 238 (1960).
- 6) H. Funk and G. Mohaupt, Z. Anorg. Chem., 315, 204 (1962).
- 7) G. W. A. Fowles and J. L. Frost, J. Chem. Soc. A, 1967, 671.
- 8) S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
- 9) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr. and A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem., 7, 83 (1966).
- 10) A. S. Kudryavtsev and I. A. Savich, Zh. Obshch. Khim., 33, 3763 (1963).
- 11) A. B. Bardawil, F. N. Collier, Jr. and S. Y. Tyree, Jr., J. Less-Common Metals, 9, 20 (1965).
- 12) S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr., Inorg. Chem., 1, 122 (1962).
- 13) K. Feenan and G. W. A. Fowles, Inorg. Chem., 4, 310 (1965).
- 14) S. E. Feil, Dissertation abstr., 26, 1338 (1965).
- 15) B. J. Brisdon, Inorg. Chem., 6, 1791 (1967).
- 16) C. M. French and J. H. Garside, J. Chem. Soc., 1962, 2066.

- 17) B. N. Figgis and J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 37 (1965).
- 18) C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3552.
- 19) D. M. Adams and R. G. Churchill, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2310.
- 20) M. Calligaris, G. Nardin and L. Randaccio, *Chem. Comm.*, 1970, 1079.
- 21) B. Soptrajanov, A. Nickolovski and I. Petrov, *Spectry. Lett.*, 1(3), 117 (1968).
- 22) F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 867 (1965).

第2章. タングステン(VI) ジオキソジクロ リドから得られるシッフ塩基分子付加 錯体の合成と性質

2・1 序 論

今までに知られているジオキソタングステン(VI)錯体は、きわめて少なく、タングステンカルボニル誘導体や、タングステン(VI)のハロゲン化物及び VO_2 オキソハロゲン化物類を出発物質として合成された単座又は二座配位子の付加錯体 $\text{WO}_2\text{X}_2 \cdot n\text{L}^{(1,2,3)}$ ($n=1,2$) 及び 8-ヒドロキシキノリン類や、その他2,3の特異な分析試薬から得られる $\text{WO}_2(\text{キレート})_2$ 型の錯体⁴⁾、その他イオン性の錯体 $\text{M}_2[\text{WO}_2\text{X}_4]$ ($\text{M} = \text{一価の陽イオン}$)^{5,6)} 等が報告されているにすぎない。

我々は、タングステン(VI) オキソテトラクロリドから得られるシッフ塩基錯体について研究を行なったが、これについては前章で報告した。その際に、興味ある反応によって、シッフ塩基のジオキソタングステン錯体としては最初の例である三座配位子 $\text{N}-(2\text{-ヒドロキシフェニル})\text{サリテリデンイミン}$ を含む錯体 $\text{WO}_2(\text{H-Sal} \cdot \text{Ph-O}) \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{単座配位子}$) が得られた。

これらの錯体では、シッフ塩基はフェノール性水酸基の水素イオンを失なって、陰イオンの形でタングステン

(VI) に結合している。

これまでに報告されたシッフ塩基の金属錯体中では、シッフ塩基は陰イオンの形で配位しているものが大多数で、シッフ塩基分子そのものを配位子とする金属錯体はきわめて少ない。例えば、 N -アリルサリテリデンイミン分子〔式 2-1. I, $X-SaIH \cdot R$ (R : アリル基) と略す〕と配位子とする金属錯体は、 $CoCl_2 \cdot 2(H-SaIH \cdot R)^{7)}$, $FeCl_3 \cdot 2(H-SaIH \cdot R)^{8)}$ 及び $SnCl_4 \cdot 2(H-SaIH \cdot R)^{9)}$ しか知られていない。これらの錯体では、シッフ塩基分子はケト・アミン型構造 (式 2-1. II) を取って単座又は二座配位子として金属イオンに付加していると推定されている。またビス(サリテルアルデヒド)エチレンジイミン分子のケト・アミン型付加錯体も 2, 3 の例が知られている。^{9, 10)}

本研究で、タングステン(VI) ジオキソジクロリドと N -アリルサリテリデンイミンの反応によって合成された錯体中では、このシッフ塩基が分子の形でタングステン(VI) に結合している事が明らかになった。以下にそのような付加錯体の合成、性質及び構造について報告する。

2. 2 実 験

合成、 実験に使用したすべての溶媒は、通常の方法で脱水し、精製した。配位子として用いたシッフ塩基は、主にエタノールから再結晶し、減圧下で乾燥させた。アセチルアセトンを使用する直前に減圧蒸留した。出発物質六塩化タングステン(VI)は市販品を精製する事なく、そのまゝ反応に用いた。すべての合成操作は、乾燥空气中で行なった。

タングステン(VI) ジオキソジクロリド, WO_2Cl_2 . この化合物は、Furukawa と Modry¹¹⁾によって報告されている合成法によって合成した。

全長 30 cm、直径が 25 mm の部分が 20 cm で、残りの部分は直径 15 mm のパイプックス管に、まず六塩化タングステン(25 g、0.085 モル)と、続いて、あらかじめ 500° 位で加熱し乾燥させた三酸化タングステン(40 g、0.17 モル)を入れた。この管を 10^{-3} mm Hg ほどに減圧し、直径 15 mm の部分を 5 cm ほど残して封じた後、この部分を上にし、先を少し出して、電気炉に入れて、350° 位で 15~20 時間加熱した。この管を室温で冷やした後、開管して、先の部分に生成している黄赤色のタングステン(VI) オキソテトラクロリドと管の底の部分にある未反応の三酸化タングステンを取り除いた。目的のタングステン(VI) ジオキソジクロリドは、ほとんど無色透明の板状結

晶として得られた。収量は34g、52%であった。

この化合物は、固体では空气中で比較的安定である。通常の有機溶媒にはほとんど溶けないが、アルカリ溶液には反応して溶ける。また冷水とは徐々に反応してタングステン酸となる。

ジオキソジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)タングステン(VI)、 $WO_2Cl_2(OPPh_3)_2$ 。

この化合物は、先に報告されているが、^{1,2,3)} Brisdon 及び Feil による合成法を少し改良して合成した。

塩化カルシウム管をつけた冷却器、滴下ロート及び吹き込み管をつけた1ℓの三口フラスコに、六塩化タングステン(25g、0.085モル)を入れ、アセトン(250ml)を徐々に滴下した。六塩化タングステンは熱を持って、塩化水素を発生しながら、最初暗褐赤色の溶液となるが、すぐに暗青色に変わった。この溶液を室温で攪拌しながら、黄緑色の溶液になるまで、この溶液に約5時間酸素を吹き込んだ。これにトリフェニルホスフィンオキシド(56g、0.2モル)のアセトン溶液(350ml)を徐々に滴下すると、すぐに白色の沈殿が生成した。この沈殿をろ別し、アセトンで洗い、乾燥させた。再結晶をジクロロメタン-アセトン溶液、またはクロロホルムから行なうと目的の錯体が白色の結晶として得られた。収量は52g、73%であった。

分析 分析値: C、51.07; H、3.68.

$C_{36}H_{30}O_4P_2Cl_2W$ としての計算値: C, 51.26; H, 3.59.

赤外スペクトル. $\nu(P=O): 1148, 1177\text{ cm}^{-1}$; $\nu(W=O): 914, 960\text{ cm}^{-1}$.

この錯体は、固体でも溶液でも空気中では安定である。ジクロルメタンに良く溶け、クロロホルム、アセトニトリルに溶けるが、四塩化炭素、ベンゼン、アセトン、エーテル及びアルコール類にはほとんど溶けない。

ジオキソジクロロビス(N-アリル サリチリデンイミン)タングステン(VI), $WO_2Cl_2(H-SalH \cdot R)_2$

これらの錯体は、次の二つの合成法 A 及び B のどちらを用いても黄色の微結晶として合成された。

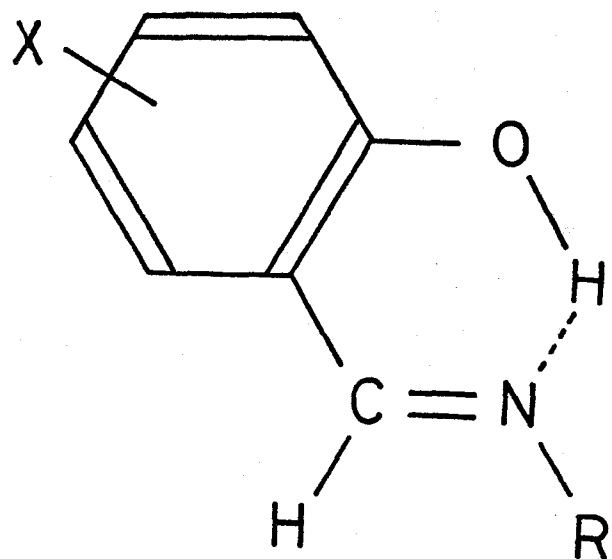
合成法 A. タングステン(VI)ジオキソジクロリド(0.01モル)とアセトニトリル(100ml)に懸濁し、これに適当なシッフ塩基(0.025~0.04モル)を加え還流させた。約20~30時間還流を続けると、反応は完了し、黄色の沈澱が得られた。生成した沈澱をろ別し、アセトニトリル及びエーテルで洗い、乾燥させた。収量はほぼ定量的であった。溶媒としてアセトニトリルの代りにベンゼン、ジクロルメタン等を使用すると、反応は起らなかった。

合成法 B. ジオキソジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)タングステン(VI)(0.01モル)のジクロルメタン溶液(70ml)に、適当なシッフ

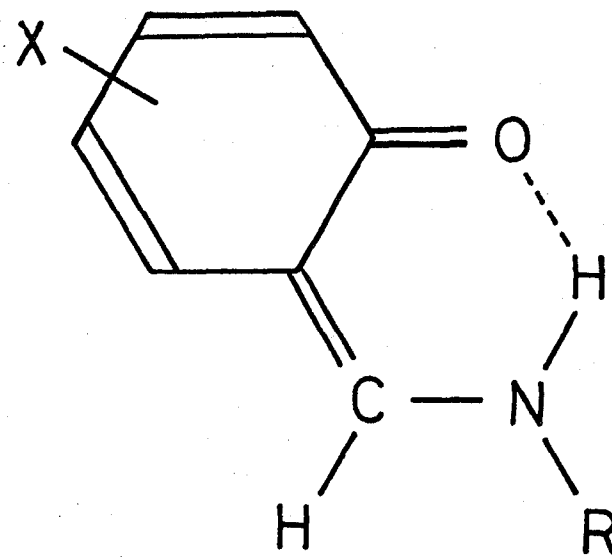
塩基を加え攪拌しながら還流させた。2～3時間すると黄色の沈澱が得られた。この沈澱をロ別し、ジクロルメタンで洗い、乾燥させた。収量は70～80%であった。溶媒としてジクロルメタンの代りに、アセトニトリル、ベンゼン等を使用しても同じ錯体が生成した。

分析. $WO_2Cl_2(H-SaIH \cdot Ph)_2$ 分析値: C, 45.46; H, 3.11; N, 4.08. $C_{26}H_{22}O_4N_2Cl_2$ としての計算値: C, 45.83; H, 3.26; N, 4.11. $WO_2Cl_2(H-SaIH \cdot p-CH_3-Ph)_2$ 分析値: C, 47.25; H, 3.69; N, 3.93. $C_{28}H_{26}O_4N_2Cl_2$ Wとしての計算値: C, 47.41; H, 3.69; N, 3.95. $WO_2Cl_2(H-SaIH \cdot p-Cl-Ph)_2$ 分析値: C, 41.27; H, 2.66; N, 3.74. $C_{26}H_{20}O_4N_2Cl_4W$ としての計算値: C, 41.62; H, 2.69; N, 3.74. これらの錯体は、固体では空气中で比較的安定であるが、100°位に加熱すると徐々に配位子を遊離して分解する。ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドにほんの少し溶けるが、しばらくすると分解する。通常の有機溶媒及び水には溶けない。

測定. 赤外スペクトルの測定は、日立EPI-S2型赤外分光光度計を使用し、ヌジョール・マル法によって行なった。



I



II

(式. 2-1)

2・3 結果と考察

このまでに知られているように、 $MO_2(\text{キレート})_2$ 型のジオキソモリブデン(VI)錯体は、比較的容易にパラモリブデン酸塩やモリブデン酸塩及び三酸化モリブデンを出発物質とし、これらと一価の陰イオンとなる配位子、例えばアセチルアセトンやサリチルアルデヒドを酸性水溶液や適当な溶媒中で反応させる方法によって合成されているが、^(12,13)対応するジオキソタングステン(VI)錯体は、出発物質として対応するタングステン(VI)化合物を用いて同様の操作を行なっても合成する事が出来なかった。

ところで、アセチルアセトンの $WO_2(\text{キレート})_2$ 型錯体はタングステン(VI)ジオキソジクロリドとアセチルアセトンとを反応させる事によって最近合成された。⁽¹⁴⁾

そこで、シッフ塩基の $WO_2(\text{キレート})_2$ 型の錯体を合成する目的で、タングステン(VI)ジオキソジクロリドとシッフ塩基とを反応させたところ、目的の $WO_2(H-Sal \cdot R)_2$ 型の錯体は生成せず、代りに興味あるシッフ塩基分子を配位した $WO_2Cl_2 \cdot 2(H-SalH \cdot R)$ 型の付加錯体が得られた。これらの錯体はアセトニトリル以外の溶媒、例えばベンゼンやジクロルメタン等を用いると生成せず、長時間反応させてもタングステン(VI)ジオキソジクロリドは変化しなかった。しかし出発物質にタングステン(VI)ジオキソジクロリドの

代りに、このトリフェニルホスフィンオキシド付加錯体 $WO_2Cl_2 \cdot 2(OPPh_3)$ を用いると、アセトニトリル以外の先に述べたような溶媒を用いても同じ付加錯体が生成した。このことから、タングステン(VI)ジオキソジクロリドとシッフ塩基との反応の場合には、すでに報告されているアセトニトリル付加錯体 $WO_2Cl_2 \cdot 2CH_3CN$ ³⁾ を経ているものと思われる。色々な溶媒中でこれらの付加錯体に、シッフ塩基を加えたり、反応温度を高くするなど、反応条件を変えて作用させても付加錯体は変化せず、そのうちか、分解してしまい $WO_2(H-Sal \cdot R)_2$ 型の錯体は生成しなかった。

これらの錯体の赤外スペクトルには、シッフ塩基分子 N-アリルサリチリデンイミンを付加している他の錯体、例えば $CoCl_2 \cdot 2(H-SalH \cdot R)$ 、 $FeCl_3 \cdot 2(H-SalH \cdot R)$ 及び $SnCl_4 \cdot 2(H-SalH \cdot p-CH_3-Ph)$ 等と同様に、 1640 cm^{-1} にケト・アミン型付加錯体特有の吸収帯が現われる。通常一価の陰イオンの二座配位子として、これらの配位子が結合している N-アリルサリチリデンイミナ錯体では、この吸収帯に相当する $\nu(C=N)$ の吸収帯が $1610 - 1620\text{ cm}^{-1}$ の領域に見られ、配位子自身ではこの吸収帯は 1620 cm^{-1} 位に観測される。⁵⁾ またこれらの付加錯体では、 3050 cm^{-1} 付近に $O \cdots H \cdots N$ の分子内水素結合によると思われる特徴的な吸収帯が観測される。

配位していない N-アリルサリチリデンイミン分子では、 $O-H \cdots N$ の強い分子内水素結合があるため、こ

の吸収帯に相当する $\nu(\text{O}-\text{H})$ の吸収帯は $2800-2900\text{cm}^{-1}$ の領域に現われる。同様の吸収帯は、ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミン分子の付加錯体 $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{H-SalenH}_2)$ 等でもこの付近に観測されており、配位子のシッフ塩基分子がケト・アミン構造を取る事によって $\nu(\text{N}-\text{H})$ の性格が加わってきた為だと考えられている。^{9,10)} 更に 910cm^{-1} に非常に強い吸収帯が、また 950cm^{-1} にこれよりやや弱い吸収帯が見られるが、 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ の架橋構造を取っている出発物質タングステン(VI)ジオキソクロリドの様には 800cm^{-1} 付近には吸収帯が見られない。これまでに報告されている研究から、^{16,17)} これら二本の吸収帯は $\nu(\text{W}=\text{O})$ による吸収帯と考えられ、これらの錯体ではタングステニル基(WO_2^{2+} 基)は今までに比較的よく研究がなされているジオキソモリブデン錯体のモリブデニル基と同様シス構造を取っていると推定される。

上に述べた赤外スペクトルの結果やこれらの付加錯体の組成及びタングステン(VI)イオンの通常の配位数から考えて、これらの付加錯体では、 WO_2^{2+} 基の二つの酸素イオンはシス配置を取っており、シッフ塩基分子 N-アリルサリチリデンイミンは $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ の分子内水素結合を持ったケト・アミン型構造を取って酸素又は窒素原子で単座配位し、これらの付加錯体は単核の六配位八面体構造を取っていると推定される。

2・4 要 約

N -アリルサリチリデンイミン ($H-Sa|H \cdot R$) と
タングステン (VI) ジオキソジクロリドとの反応で、
シッフ塩基分子の結合した $WO_2Cl_2 \cdot 2(H-Sa|H \cdot R)$
型の錯体が合成できた。

赤外スペクトルの研究から、これらの錯体では、
 WO_2^{2+} 基はシス構造をとっている。また、シッフ塩
基分子はケト・アミン型で、酸素原子または窒素原子
で単座配位をしていると推定された。

この種のシッフ塩基が分子の形で金属イオンに
単座配位しているのは、めずらしい例である。

文 献

- 1) S. E. Feil, Dissertation abstr., 26, 1338 (1965).
- 2) J. Lewis and R. J. Whyman, J. Chem. Soc., 1965, 6027.
- 3) B. J. Brisdon, Inorg. Chem., 6, 1791 (1967).
- 4) A. I. Vogel, "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, Green and Co., London, 1953.
- 5) W. P. Griffith, J. Chem. Soc., 1967, 675.
- 6) P. Petillon, M.-T. Youinov, and J. E. Guerschais, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 2375.
- 7) P. Bamfield, J. Chem. Soc. A, 1967, 804.
- 8) A. Van den Bergen, K. S. Murray, M. J. O'Connor, N. Rehak, and B. O. West, Austral J. Chem., 21, 1505 (1968).
- 9) A. Van den Bergen, R. J. Cozens, and K. S. Murray, J. Chem. Soc. A, 1970, 3060.
- 10) D. J. Machin and J. F. Sullivan, J. Less Common Metals, 19, 413 (1969).
- 11) H. Funk and F. Modry, Z. Chem. 7, 27 (1967).
- 12) A. Rosenheim and A. Bertheim, Z. Anorg. Chem., 34, 427 (1903).
- 13) M. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3188 (1959).
- 14) A. Nikolovski, Croat. Chem. Acta, 40, 143 (1968).
- 15) H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2900 (1961).
- 16) B. Soptrajanov, A. Nikalovski and I. Petrov, Spectrochim. Acta, 24A, 1617 (1968).
- 17) W. P. Griffith and T. D. Wickins, J. Chem. Soc. A, 1968, 400.

第六族遷移元素、クロム、モリブデンおよびタンガステンのシッフ塩基錯体を系統的に合成し、それらの性質、構造について研究を行なった。

クロム(III)のシッフ塩基錯体は、他の3d遷移元素錯体に比べ、合成が困難とされていた。本研究では、二座配位のサリチリデンイミンのトリス-キレート錯体、四座配位のビス(サリチルアルデヒド)-およびビス(アセチルアセトン)-エタレンジイミンを配位子とするクロム(III)錯体を、新しい方法を用いることによって、系統的に合成することに成功した。対応するコバルト錯体との比較から多くの興味ある知見が得られた。また、結晶場パラメーター Dq を決定し、今まで、知られていなかった分光化学系列中におけるサリチリデンイミンの位置を決定した。

モリブデン(VI)のシッフ塩基錯体についても、系統的な研究がほとんどなされていなかったが、本研究では、新しい方法を創案し、多数のサリチリデンイミンの錯体を合成した。例えば、二座配位のサリチリデンイミンのジオキソモリブデン(VI)錯体では、モリブデニル(MoO_2^{2+})基はシス構造をとっていることが結論された。また、モリブデン(VI)化合物以外にモリブデン(V)を含む興味ある錯体も得られた。三座配位のシッフ塩基の研究からも、今まで、あまり知

られていない型の多核錯体およびジオキソヒドロキソ錯体が見出された。さらに、通常、平面四座配位を取ることが知られているビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンを配位子とした場合でも、やはり MoO_2^{2+} 基はシス構造で、この配位子が平面から歪んだ形で配位していると結論されたことも興味深い。

一般に、5d遷移元素錯体についての研究は、ほとんどなされていないが、タングステン(VI)錯体の場合も例外でなく、研究は今まで皆無に等しい状態であった。本研究では、タングステン(VI)オキソテトラクロリドと各種のニッフ塩基との反応から、新しい型のタングステン(VI)錯体を合成することに成功し、それらの反応、性質および構造についても興味ある結果が得られた。また、タングステン(VI)ジオキソジクロリドとN-アリルサリチリデンイミンとの反応から、非常にまれなサリチリデンイミンが分子の形で配位している錯体も得られた。

謝

辞

本研究を行なうに当り、終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜わりました大阪大学教養部、山田祥一郎教授に謹しんで深謝いたします。

とくに、合成実験に關して御教示賜わりました吉川要三郎教授および新垣忠男講師をはじめ教養部化学教室の皆様には厚く御礼申し上げます。

最後に、いろいろの面で御教示と御援助を惜しまれなかつた山田研究室の皆様には深く感謝いたします。