粉末結晶法によるシクロヘキサン-1,2-ジオンジオキシム-ニッケル錯体の結晶構造解析

エルスト ホルン
 ○ Ernst Horn, 倉橋正保 (化技研)

1. シクロヘキサン-1,2-ジオンジオキシム (以下 c d d と略す) は Ni イオンと反応して紫色のキレートをつくり沈澱する。一般に沈澱物質の単結晶を得ることは困難であるため、このような物質の構造決定に粉末結晶法が適用できるならば好都合である。そこで当所で開発した多モード高分解能粉末 X 線回折装置を用い*, 標記化合物の構造決定を試みた。

2. 試料は c d d のアルコール溶液と塩化ニッケルの水溶液を混合して得られた沈澱を、濾過・乾燥して作製した。粉末 X 線回折パターンはブラグ・ブレンターノ法及び透過型ギニエ法により測定した。又、同上試料を粉碎、分級した試料についても測定した。結晶は斜方晶系に属し、格子定数は $a=20.57$, $b=10.12$, $c=8.49 \text{ \AA}$ 、空間群は $1ba2$ または $1bam$ である。格子定数が大きい割には回折線の数が少ないこと、 $200, 110, 002$ 等の強度が強いことから Ni 原子が $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ に位置していることが推定された。またプレスした粉末試料を BB 法で測定したデータは顕著な選択配向を示し強度解析には不向きであったが、 $hk0$ 反射が強調されて観察されることを利用して $hk0$ 反射のみを用いてパーキンソン図を計算し xy 平面内に於ける分子の方位を決める参考にした。最終的な強度解析にはギニエ法で集めたデータを用いリートベルト法によりパラメータを精密化した。

3. 得られた結晶構造を図 1 に示す。odd は 2 座配位子として働き、金属:試薬の比が 1:2 の平面正方形型の 5 員環キレートが生成している。odd は平面分子ではないので c 軸に垂直な鏡面を持ち得ないため空間群は $1ba2$ と考えられる。しかしながら Ni 原子を含む 5 員環周辺は平面であるので末端の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ のみが鏡面の両側に分布しているという disorder model を考えると $1bam$ も受け入れられる。いずれにせよ Ni-Ni 結合を作りながら分子が交互に積み重なってカラムを形成している。このパッキング様式はニッケルジメチルグリオキシム錯体 $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ の場合と酷似している。Ni-Ni 距離は $3.24 \text{ \AA}$ である。この試料は結晶性が悪いためギニエ法で測定しても角度分解能は向上しなかったが、BB 法とギニエ法を併用することで相補的データを得ることができ、このことが解析を進めるうえで役立った。

図 1 $[\text{Ni}(\text{ccd})_2]$ 錯体の構造

* M. Kurahashi et al., J. Appl. Cryst., 24, 61 (1991)