配位子の型と金属・配位子結合の性格

山 田 祥 一 郎*

The Types of Ligands and the Nature of the Metal-Ligand Bonds.

Shoichiro YAMADA*

I. はじめに

配位子が金属イオンと結合して錯体を形成すると、もとの配位子および金属イオンの性質とは大なり小なり異なった性質を持つようになる。また、形成された錯体の構造や、その中の結合は金属イオンと配位子の両者によって決定される。金属イオンに関していえば、イオン半径、イオン化電圧、電気陰性度、 d^n 配置 (CFSE) が基本的な量である。あるいは、その金属イオンの硬さ、または、軟らかさを有用な量として考えることもできよう。いいかえれば、金属イオンがどのていどA種元素的であるか、B種元素的であるかによって、生成する化合物の性格は相違する。一方、配位子の電子状態、電気陰性度もこの場合に重要である。金属・配位子結合がどのていどの σ 結合や π 結合を含むかによって、金属・錯体の構造が大きい影響を受けることもしばしばある。同一の金属イオンの場合でも、配位子が異なると、生成する錯体の構造が著しく相違することもある。配位子が同一でも、金属イオンが異なれば、生成する錯体の構造がまったく異なることがある。

配位子、あるいは金属イオンの相違によって、錯体の構造にこのような差違が起こるが、この点について少し考えてみよう。この因子を大別して、(1) 金属・配位子結合の性格と (2) 立体条件をあげることができる。(1) の因子に関係するものは、金属イオンと配位子の性格、すなわち電気陰性度、 σ 結合性や π 結合性の強さ、結合全体の強さである。たとえば、配位原子の種類によって、金属・配位子結合はある程度明瞭に移り変っていく。配位原子がOやFのときには、一般に共有結合性の小さい結合を作るが、軟らかい、P, As, S などでは共有

結合性が強く、 π 結合性がいちじるしくなることが多い。

配位原子が同一でも、そのまわりに結合しているグループによって、結合能力、ひいては、錯体の構造に関して大きい相違が現われることがある。リガンドの種類をかえていくと、その金属イオンの性格が大きく変化する例もしばしば見られる。また、 CH_3OH や $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ が d 元素イオンに配位する力は弱く、実際に、そのような傾向を示すことは少ないが*、 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (エタノールアミン) では、OH が金属イオンに結合する傾向はずっと大きい。この相違は OH 基に結合している部分による電子的効果にも一部は基づくであろうが、その大きい原因はエタノールアミンが二座配位子として作用することができるという点、すなわち、一種のキレート効果にあると考えるべきである。このことについて詳しくことは後に個々の例について述べる予定である。

第二番目の因子として上に述べた立体条件が大きい役割を演ずる場合もしばしば見られる。たとえば、 $\text{Ni}(\text{H-SAL}\cdot\text{R})_2$ 型 (R =アルキル) 錯体 (式(1)) は配位原子 ($\text{O})_2(\text{N})_2$ の電子状態から考え

れば4配位平面構造 (あるいは、これが会合した6配位ニッケル (II) 多核錯体) が安定であるが、 $\text{R}=t$ -ブチル基のとき

には、かさばった t -ブチル基による立体障害のために平面構造を取ることができず、四面体構造を取ることが知られている。 $\text{R}=iso$ -プロピル基のときには、立体障害は存在するが、 $\text{R}=t$ -ブチル基の場合ほどいちじるしくないので、ベンゼン環上の置換基Xの種類によってニッケル (II) 錯体の構造は微妙に変化する^{1,2)}。

単座配位子であるか、多座配位子であるかによって

* 大阪大学教養部化学教室 ()

* Institute of Chemistry, College of General Education, Osaka University ()

* 結合は弱い $[\text{Ni}(\text{MeOH})_6](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{EtOH})_6](\text{ClO}_4)_2$ のような化合物は知られている。V. Imhof, R.S. D'rago, *Inorg. Chem.* 4 427 (1965) 参照。

も、立体条件は異なり、この差違のために、同一の配位原子についてさえも、錯体の構造に相違が現われることがある。多座配位子の中には、たとえば、X-SAL₂en, terpy など (式 (2)~(6)) のように、立体条件から平面状配位を要求するものもあれば、また、 α, β, γ -トリアミノプロパンなど (式 (7)~(9)) のように、平面構造以外の錯体構造の方が有利であるようなものもある。

上に述べた点を頭に置きながら、個々の金属イオンと配位子の組合せによって生成する錯体について以下に考察するわけであるが、金属イオンや配位子のすべてにわたって詳しく述べることは、限られた紙面では到底不可能であろう。本稿では、一例としてニッケル(II)化合物を選んで、それについて詳しく説明し、その他の金属イオンについては、ニッケル(II)化合物と比較しつつごく簡単に説明するにとどめた。

簡略記号

py=ピリジン

OAc=CH₃COO⁻

tu=チオ尿素

en=エチレンジアミン

cyclam=1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン

acac=アセチルアセトン陰イオン

gly=グリシン陰イオン

β -alan= β -アラニン陰イオン

hist=ヒスチジン陰イオン

DAS=ジアルシン; *o, o'*-phenylene-bis (dimethylarsine)

Me=メチル

Et=エチル

DTP=ジエチルジチオリン酸イオン

DMG=ジメチルグリオキシムイオン

sucim=こはく酸イミドイオン

MNT=マレオニトリルジチオールイオン

tetrameen=N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン

trea=トリエタノールアミン

Me₂en=N, N-ジメチルエチレンジアミン

Meen=N-メチルエチレンジアミン

Eten=N-エチルエチレンジアミン

Pren=N-*n*-プロピルエチレンジアミン

II. ニッケル(II) 化合物

Ni²⁺ は 3d⁸ 配置を取っており、その錯体には高スピン型と低スピン型とがある。前者は常磁性で2個の対電子に対応する磁気モーメントを示すが、後者は対電子を持たず、したがって、反磁性である。

ニッケル(II) 錯体の構造には、いろいろの型が知られており、配位子の種類により構造が微妙に変化する。一般に、中心金属イオンのまわりの構造を考える際に、根本的なことはその配位数である。ニッケル(II) に対してこれまで知られている配位数をあげると表1のようになる。

表1 ニッケル(II) 錯体の配位数と形

配位数	形	磁性
4	平面四角形 四面体	反磁性 常磁性
5	四角錐 三角両錐	反磁性および常磁性 " "
6	八面体	常磁性*

* 反磁性のものが例外的に二、三知られている。

ニッケル(II) 錯体の構造が表1の中のどれであるかを実験的に決定する方法としていろいろのものが利用される。X線結晶構造解析法によって、構造決定が行われたものも多数にのぼるが、これはのぞくとしても、ニッケル(II) 錯体にかぎらず、一般に金属錯体の構造の推定には、できるだけ多くの物理化学的方法を併用し、また、できるだけ多くの知見を集めて、考察を行なうのが普通である。その中で、ニッケル(II) 錯体の構造推定に特に有効な方法は、電子スペクトルと磁気モーメントの測定である。たとえば、ニッケル(II) 錯体の場合

には、その配位数や立体構造によって電子スペクトルはいちじるしく相違し、これに基づいて錯体の構造を決定できることが多い。

1. 八面体型錯体 ニッケル(II) 錯体に最もよく現われる構造は八面体である。「八面体状ニッケル(II) 錯体は緑色で常磁性である」といわれていたこともあるが、最近では、緑色でない八面体型ニッケル(II) 錯体も多数知られている。

八面体構造が確定したものの中、代表的なものをいくつかあげると、つぎのようなものがある。

$[\text{Ni}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OAc})_2]$, $[\text{Ni}(\text{tu})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{gly})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\beta\text{-alan})_2]$, $[\text{Ni}(\text{hist})_2]$ など。

八面体構造のニッケル(II) 錯体の電子スペクトルは平面構造や四面体構造とは異なった特有のもので、電子スペクトルから錯体の構造を推定することができる。代表的な錯イオン $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の電子スペクトルを例として、考えてみよう。この錯イオンのスペクトルにおいて、 $8.5\text{ kK}(\nu_1)$, $13.5\text{ kK}(\nu_2)$, $25.3\text{ kK}(\nu_3)$ に $\epsilon 2\sim 6$ の3個の配位子場吸収帯が認められるが、これらは、それぞれ、つぎのように帰属されている。

$$\nu_1: {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$$

$$\nu_2: {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow \quad "$$

$$\nu_3: {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow \quad "$$

この3個の吸収極大の振動数から、配位子場の強さを表わすパラメーター Dq , および電子間反発を表わす Racah パラメーター B を次の式によって求めることができる。

$$10 Dq = \nu_1$$

$$B = (\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1)/15$$

八面体型ニッケル(II) 錯体は一般に常磁性で、磁気モーメントは 3 B.M. 前後である。この型の錯体で反磁性を示すごく少数の例の一つは $[\text{Ni}(\text{DAS})_3](\text{ClO}_4)_2$ である³⁾。Ni(DAS)₂I₂ も 6 配位で反磁性の例であるという考え方もあるが、2 個の DAS 分子(式 10) と Ni²⁺ の作る平面に垂直な方向にある I⁻ は Ni²⁺ から 3.21 Å

離れていることが X 線結晶構造解析により明らかにされており、Ni-I 結合は存在するにしてもきわめて弱いと考えなければならない⁴⁾。また、

$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}_6](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3\}_6](\text{ClO}_4)_2$ も 6 配位ニッケル(II) 錯体で反磁性を示すものの例である⁵⁾。この異常を説明するために、これらが三角逆プリズム構造(D_{3d})を持つと仮定されている。しかし、この型の化合物は今までのとこ

ろ、ごく少数の例に限られており、なお、検討する必要があると思われる。

2. 4 配位平面型錯体 ニッケル(II) 錯体の構造としてよく現われるもう一つのもは平面型構造である、「黄ないし赤色で反磁性のニッケル(II) 錯体はすべて平面構造を持つ」といわれていたが、現在ではこれの例外がかなり多数知られている。

平面構造が確定されているニッケル(II) 錯体の例をつぎにあげておこう。

$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{DTP})_2]$ (式(11)), $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H-SAL-NOH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H-SAL-CH}_3)_2]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{sucim})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{MNT})_2]$ (式(12)), $[\text{Ni}(\text{H-SAL-en})]$ など。

平面構造のニッケル(II) 錯体の電子スペクトルは八面体構造や四面体構造とはまったく異なった独特の形を持っており、したがって電子スペクトルから錯体が平面構造を持っているかどうかを決定することができる。

単独の金属イオンでは縮重している 5 個の d 軌道は、平面錯体では D_{4h} 対称の配位子場によって分裂しているが、その分裂のようすは、たとえば 図 1 のようになる。図 1 において、 d_{z^2} 軌道の相対的位置は配位子場の

図 1 d 軌道の分裂

(A) 正八面体 (B) 正方形 (C) 正方形 (D) 正方形

強さによって異なり、 d_{xy} や d_{xz} , d_{yz} よりも上にくることも、それらよりも低くなることもある。平面型ニッケル(II) 錯体では、8 個の d 電子は $d_{x^2-y^2}$ 以外の 4

個の軌道に入り、基底状態は $(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2, {}^1A_{1g}$ となり、したがって、錯体は反磁性である。

それでは、どのようなリガンドのときにニッケル(II)は反磁性、4配位平面型錯体を形成しやすく、また、どのようなリガンドでは常磁性、6配位八面体型錯体を作るのであろうか。反磁性、平面四角形錯体では、図1中、 $d_{x^2-y^2}$ とそのすぐ下の d 軌道との距離があるていど以上の大きさを持っていなければならない。そのときにはじめて、 $d_{x^2-y^2}$ をカラのままにしておくことができ、したがって、反磁性錯体が生成するからである。

実際に、強い配位子場を作るような配位子では反磁性、平面型ニッケル(II)錯体が得られ、また、あまり強くない配位子場を作るような配位子では、常磁性、八面体型ニッケル(II)錯体が得られる。また、強い π 結合を作りやすい配位子も反磁性、平面型錯体を形成する傾向が大きい。

反磁性、4配位平面型ニッケル(II)錯体の4回対称軸 (C_4) の方向から1個あるいは2個のリガンドが接近すると、どのような平面錯体はリガンドをさらに結合して5配位、あるいは6配位のニッケル(II)錯体を形成するであろうか。これは、反応の中間体の構造や性質について考察するとき、あるいは、錯体の触媒作用について考えるとき、有用であろうと思われる。一般的な考え方をいえば、平面内の配位子場が強いほど、過剰の配位子を結合しようとするニッケル(II)錯体の能力は低下し、錯体は4配位平面構造を保とうとする。また、これは結合するリガンドの結合能力とも深い関係があることはもちろんである。

たとえば、反磁性の $Ni(H-SAL \cdot CH_3)_2$ はピリジン分子を結合して常磁性の $Ni(H-SAL \cdot CH_3)_2(py)_2$ を形成する。これに反して、 $Ni(H-SAL_{2en})$ はピリジン溶液中でもピリジン分子を結合しない^{6,7)}。これは後者では、リガンドと Ni^{2+} との結合が前者におけるよりもかなり強いことを示している。このリガンドは平面四角形状に結合する4座配位子として作用するに適した立体条件を持っておりこれが結合の強さの一因であろう。また、 $Ni(H-SAL_{2tn})$ はピリジン溶液中ではピリジン分子を結合することが明らかにされており、この点で $Ni(H-SAL_{2en})$ と異なっている^{6,7)}。四座配位子として働らくための立体条件が、 $H-SAL_{2tn}$ (式(2))では $H-SAL_{2en}$ よりもずっと不利であろうことは容易に理解され、これが上に述べた差違の原因であろうと思われる。 CH_2 の鎖が2個から3個へと1個ふえるために、このような大きな差違が生ずることは興味深い。

これに関連して興味あると思われる化合物に $Ni(PE-$

$X)Y_2$ (式(13))がある。 $Y=I^-, ClO_4^-$ のときには、錯体は反磁性であり、 Y は Ni^{2+} に配位していない。これは I^- と ClO_4^- の配位能力が非常に小さいことから考えると、理解するのは困難ではない。これに反して、 $Y=Br^-, Cl^-, N_3^-, NCS^-$ では、ニッケル(II)錯体は常磁性であり、また、電子スペクトルからも Br^-, Cl^-, N_3^-, NCS^- が Ni^{2+} に配位して、 Ni^{2+} は6配位錯体を作っていることが結論される⁸⁾。 Br^- と I^- の中間に配位力のところに、配位するか否かの移り変りの境界があることが見られるが、これは Dq の大きさを示す分光化学系列ともよく一致している。

(13)

PEX

いま、リガンドを分光化学系列に沿って変化させていくとき、どのようなニッケル(II)錯体が形成されるか、しらべてみよう。代表的なリガンドについて知られている結果を表2に示す。この表から、リガンドに対応す

表2 代表的なニッケル(II)錯体

Dq	配位子	錯体	配位数	形
大	Cl^-	$[NiCl_4]^{2-}$	4	四面体
	H_2O	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	6	八面体
	acac	$Ni(acac)_2$	6	八面体
	$X-SAL \cdot R^{*1}$	$Ni(X-SAL \cdot R)_2$	4*2	平面四角形
	NH_3	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	6	八面体
	en	$[Ni(en)_3]^{2+}$	6	八面体
	DAS	$[Ni(DAS)_2]^{2+}$	4	平面四角形
		$[Ni(DAS)_3]^{2+}$	6	八面体
	CN^-	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	4	平面四角形

*1 R=アルキル基, アリール基

*2 配位数6(八面体)も見られることがある。このときは、平面錯体の会合が起こっている。

る Dq が大きいほど、4配位平面錯体が生成しやすいことが、少なくとも定性的には認められる。リガンドが acac のときには、組成が $Ni(acac)_2$ の緑色錯体得られる。これは組成だけでは構造が推定し難い錯体の例であるが、X線結晶構造解析によると、この結晶は実は三量体分子 $Ni_3(acac)_6$ よりなり、この中では Ni^{2+} は6個のO原子によって取り囲まれている。

$X-SAL \cdot R$ は、 Dq 値から見れば acac の付近に位置し、したがって、あまり強いリガンドではないが、それにもかかわらず、反磁性、4配位平面型ニッケル(II)錯体、 $Ni(X-SAL \cdot R)_2$ を形成する。これはニッケル・リガンド結合がかなりいちじるしい π 結合性をおびてい

るためであろう。このように強い π 結合を作るリガンドは、これ以外にもいろいろのものが知られているが、 $\text{Ni}(\text{CT})\text{Y}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CTH})\text{Y}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{UR})\text{Y}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CRH})\text{Y}_2$ (式(14)~(17))はその例である⁸⁾。これらはすべて4座配位子が平面四角形状に中心ニッケル(II)と結合しているが、Xが何であるかによって、これがZ方向にニッケル(II)と結合したり、しなかったりする。CT, CTH, UR, CR の結合能力にはわずかではあるが差があり、したがって、同じYについても、生成するニッケル(II)錯体の構造に差が生ずることになる。代表的な結果を表3に示す⁸⁾。その他、Schiff塩基をリガンドとする場合について、詳細な検討が行なわれているが、これについてはここでは述べないことにする^{6,7)}。

表3 $\text{Ni}(\text{PEX})\text{Y}_2$ と $\text{Ni}(\text{CTH})\text{Y}_2$ における Ni^{2+} の配位数

Y	PEX	CTH	CRH
ClO_4^-	4	4	4
I^-	"	"	*
Cl^-	6	6	6
NCS^-	"	"	"

* 一重項状態と三重項状態の平衡

式(14)~(17)で示される金属錯体は大環式錯化合物(macrocyclic coordination compound)といわれるもので、非常に多くの例が近年、報告されてきている。詳細については総説を参考していただきたい⁸⁾。

エチレンジアミンは分光化学系列中、比較的上位にあり、 Dq も大きい、それにもかかわらず、平面状 $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Y}_2$ 型錯体を作る傾向はあまり大きくない。これは、4配位平面型ニッケル(II)錯体を作るためには、金属・リガンド結合の π 結合性も重要であることを示してい

る。 $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Y}_2$ 型錯体について、 Ni^{2+} イオンに関する結合状態をしらべた結果は、Xが通常の陰イオンのときにはすべて6配位ニッケル(II)錯体が結晶として得られる。ただし、 $\text{Y}=[\text{CuI}_2]^-$ 、 $[\text{Br-Ag-I}]^-$ および類似の銀(I)錯イオンのときには、反磁性、4配位平面錯体 $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ が構成単位となる⁹⁾。この場合には、基底状態が一重項になるか、三重項になるかはごく小さいエネルギー差によって決まり、たとえば、格子エネルギーのわずかな差が最終的なニッケル(II)錯体の構造を決めることになるものと考えられる。

また、この型の錯体の中、 $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2$ はずっと以前から赤色の常磁性ニッケル(II)錯体として、異常なものとなされてきたが、最近の研究によって、 NO_2^- がNでニッケル(II)イオンに配位している6配位錯体 $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$ であることが結論された¹⁰⁾。2個の en をほかのアミンあるいはジアミン、たとえば、 Me_2en で置きかえると、 NO_2^- がOで配位した型のニトリト錯体、 $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{en})_2(\text{ONO})_2]$ の方が安定となることも興味深い¹¹⁾。さらに、立体障害のいちじるしい tetrameen をリガンドとして用いると、陰イオンは Ni^{2+} に配位せず反磁性黄色の $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2]^{2+}$ が生成する¹²⁾。また、スチルベンジアミンやフェニレンジアミンがリガンドのときには、 $\text{Ni}(\text{diamine})_2\text{X}_2$ 型の錯体として、反磁性、黄色および常磁性、青色の両型が得られることが多い^{13,14)}。たとえば、 $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- などでは反磁性、黄色のものが得られ、 $\text{X}=\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ などのときには、両方の型が得られる。反磁性の錯体では陰イオンは Ni^{2+} に配位しておらず、また、常磁性の錯体では、その陰イオンは Ni^{2+} に配位して6配位錯体を形成していることが明らかとなった。

ジアミンをリガンドとする $[\text{NiL}_2](\text{ClO}_4)_2$ の電子スペクトルから求めた Dq を比較すると、分光化学系列としてつぎのようなものが得られた¹⁵⁾。

$\text{en} > \text{N-Meen} > \text{N-Eten} > \text{N-Pren} > \text{N, N'-Me}_2\text{en} > \text{N-Me-N'-Eten} > \text{N, N'-Me}_2\text{en}$

表4 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)_2\text{X}_2$

X	R=C ₂ H ₅		R=CH ₃	
	配位数	色	配位数	色
ClO_4^-	4	だいたい	4	だいたい
NO_3^-	"	"	6	青
Cl^-	6	みどり	"	"
Br^-	4	だいたい	"	みどり
I^-	"	赤	4	赤
CCl_3COO^-	6	青	6	青
ONO^-	"	"	"	"

この結果では、配位子の立体的因子の方がアルキル基による誘起効果よりも錯体の構造に対して大きい効果を及ぼしていることがわかる。

NiL_2X_2 型の錯体について得られた代表的な結果を表 4 に示す。

平面型ニッケル (II) 錯体がさらに Z 軸方向の第 5 および第 6 番目の配位座にリガンドを取ろうとする傾向は、xy 面内における配位子・金属結合の強さや型と密接に関係していることをさきに述べた。これと関連して興味深いものに Schiff 塩基のニッケル (II) 錯体がある。 $\text{Ni}(\text{X-SAL-R})_2$ 型錯体は溶液中で会合して 6 配位錯体 図 2 を形成しようとする傾向が大なり小なり見られる^{2,10)}。この会合の傾向は X や R の性格によって異なり、また、溶媒の種類や温度によってもかなり変化する。ベンゼン環上の置換基 X によって錯体会合の傾向がかなりいちじるしく相違することは注目に値するが、R によっても大きい差が現われ、たとえば、R=アリール基のときには R=アルキル基のときよりも錯体会合の傾向がずっと大きい。

図 2 平面型 $[\text{Ni}(\text{X-SAL-R})_2]$ 分子の会合

室温付近についていえば、ベンゼンあるいはクロロホルム溶液では、つぎのような平衡が存在していると考えられている。

ただし、 100°C を越えるような高温になると、これ以外の平衡、すなわち、反磁性平面錯体-常磁性四面体錯体間の平衡¹⁷⁾が重要になってくることが多い。この点の詳細についてはこれ以上ふれないことにする。また、この現象、すなわち、溶液常磁性 (solution paramagnetism) がずっと以前に発見されて以来、どのようにして詳細な平衡の内容が明確にされてきたか、その過程について考えておくことは、非常に興味深く、また、有益であると思われるが、これについても詳しいことはここでは述べないことにする^{6,10)}。

$\text{Ni}(\text{X-SAL-R})_2$ 型錯体を結晶として単離すると、反磁性、平面型錯体、あるいは、常磁性、多核錯体の形が得られる。このどちらが結晶として単離されるかは、X と R によって異なるが、一組の X と R については、上の 2 種の錯体の中、どちらか一方しか単離されないのが普通である。唯一の例外といわれていたものは、 $\text{Ni}(\text{H-SAL-CH}_3)_2$ である。

通常、再結晶法によって得られる結晶は反磁性、平面型であるが、この結晶を 180°C 以上に加熱すると、常磁性の固体が得られ、これは多核錯体で Ni^{2+} は 6 配位を取っていることが推定された^{18,19)}。

2 種の錯体が両方とも結晶として得られた最初のもは $\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{O-SAL-}p\text{-Cl-Ph})_2$ および $\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{O-SAL-}p\text{-Br-Ph})_2$ である²⁰⁾。このときには、赤色および緑色の 2 種の結晶が単離された。どちらも常磁性で平面構造ではないことがわかるが、電子スペクトルを検討した結果、赤色結晶は 5 配位ニッケル (II) 錯体、また、緑色結晶は 6 配位多核錯体よりなることが結論された。

また、ごく最近には $\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{O-SAL-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ の場合四面体型錯体よりなる赤カッ色結晶と平面型錯体よりなる緑色の結晶の 2 種が安定な形ではじめて単離された²¹⁾。これは四面体構造と平面構造のエネルギー差がきわめて小さいときには両者を単離できる場合があるということを示す例である。

3. 四面体型錯体 ニッケル (II) の場合、結晶場安定化エネルギー (CFSE) から判断して、四面体型錯体は不安定と考えられ、実際に明確に四面体構造であることが決定されたものは長い間知られていなかった。おもに理論的な根拠から、四面体型ニッケル (II) 錯体の実在し得ないのではないかということがほとんど定説のようになっていたとさえいえる。しかし、約 10 年前にはじめて四面体型ニッケル (II) 錯体が合成されて以来、相次いで四面体型錯体が合成され、現在では、四面体型ニッケル (II) 錯体は特に珍しいものとは考えられていない。

四面体構造がはじめて確定されたニッケル (II) 錯体は、つぎのような型のものである。

四面体型ニッケル (II) 錯体はすべて常磁性である。磁気モーメントは 3B.M. 程度で、八面体型ニッケル (II) 錯体よりも幾分大きい、それほどいちじるしい差はない。電子スペクトルは四面体型錯体と八面体型錯体で大きい相違が見られ、先にも述べたように、電子スペクトルに基づいて、錯体が四面体構造を持つか否かを決定することができる。四面体型錯体では Dq が八面体型錯体の約 $4/9$ で、したがって、 $d-d$ 吸収帯はずっと低エネルギー側 (長波長) に現われる。それゆえ、すべての吸収帯を決定するには近赤外領域まで測定を行なう必要がある。

四面体型錯体、 $[\text{NiL}_4]$ を作るリガンド L は分光化学系列中、下位にあるものである。たとえば、 H_2O や F^-

では八面体状の $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$ が形成されるが、これよりもずっと下位にある Cl^- , Br^- , I^- では $[\text{NiL}_4]^{2-}$ 型の四面体構造錯体が形成される。ハロゲンに関しては、四面体型ニッケル(II)錯体の生成しやすさの順序は $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ であることが知られている。いろいろの配位子原子について、四面体型ニッケル(II)錯体が報告されている。たとえば、 $(2\text{O}, 2\text{X})$ 型リガンド ($\text{X}=\text{ハロゲン}$) を持つものとして、 $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{X}_2]$, $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{X}_2]$ が報告されており^{24,25)}、また、 $(2\text{P}, 2\text{X})$ および $(2\text{As}, 2\text{X})$ のリガンド原子に対応するものとして $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2\text{X}_2]$ および $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{AsPh}_2)_2\text{X}_2]$ が最近になって合成された²⁶⁾。

ホスフィンをリガンドとする $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ 錯体については比較的多数の報告があり、錯体の構造が L と X の相違によって微妙に変化する場合もあるので、つぎに簡単に述べておくことにする。 $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ 型錯体の構造は $\text{L}=\text{PR}_3$ ($\text{R}=\text{アルキル基}$) のときには、一般に平面であるが^{27,28,29)}、これに反して、 $\text{L}=\text{PPh}_3$ のときには四面体となる^{23,30)}。 $\text{L}=\text{PR}_2\text{Ph}$ のときにも、 $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ 型錯体は平面構造を持つが、 $\text{L}=\text{PRPh}_2$ のときには両者の中間で、R と X によって構造の変化が見られる^{27,29,31)}。結果の一部を表 5 に示す。これからわかるように、ある X

表 5 $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{R})_2\text{X}_2]$ 型錯体の構造

X \ R	CH_3	C_2H_5	$n\text{-C}_8\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
Cl^-	P	P	P	—
Br^-	T	P, T	P, T	T
I^-	"	T	T	"

T: 四面体; P: 平面

と R の組合せについては、平面型、四面体型の両方の構造のものが得られる。この型の化合物に関する結果をしらべると、四面体構造錯体を形成する傾向として、つぎの順序が得られる。

さきに述べた通り、この順序はリガンドに対する Dq が減少していく順序と一致しており、Dq が小さいものほど、四面体型ニッケル(II)錯体を作りやすいことが見られる。

L として $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}_2$ を用いると、n の数によって生成するニッケル(II)錯体の構造は異なる。n=0 または 1 のとき、単離された NiL_2X_2 型錯体は R の如何にかかわらず反磁性、平面構造を持っている^{32,33)}。この場合、リガンド L は単座配位子として作用していると考えられている。n=2 のときには、 NiLX_2 型 ($\text{R}=\text{Me}$,

Et, Ph) および NiL_2X_2 型の 2 種の錯体を得られた^{32,33,34)}。両者ともに反磁性で、 Ni^{2+} に関しては平面構造を持っていると推定される。また、n=3 のときには、反磁性、平面構造の $[\text{NiLX}_2]$ ($\text{R}=\text{Ph}$, シクロヘキシル基) が得られる³⁵⁾。n がさらに大きくなって 4, 5 になると、反磁性、平面構造の $[\text{NiLX}_2]$ ($\text{R}=\text{シクロヘキシル基}$) が得られたが³⁵⁾、これに反して、 $[\text{NiLX}_2]$ ($\text{R}=\text{Ph}$) は四面体構造を持っている³²⁾。上に述べたことから分るように、 $[\text{NiLX}_2]$ ($\text{R}=\text{Ph}$) は n が 2, 3 から 4, 5 になると、平面構造から四面体構造に移る。

シッフ塩基のニッケル(II)錯体には、配位化学的に重要なものが多いが、その一つの例は四面体型ニッケル(II)錯体である。 $\text{Ni}(\text{X-SAL}\cdot\text{R})_2$ の R が *t*-ブチル基のとき、*t*-ブチル基が非常にかさばっているために立体障害となり、ニッケル(II)錯体は平面構造を取ることができず、四面体構造を取るようになる^{1,2)}。R が *i*-プロピル基のときには、立体障害は $\text{R}=\text{t}$ -ブチル基のときほどいぢるしくはないが、 $\text{R}=\text{n}$ -アルキル基のときに比べるとずっと大きい。実際に、 $\text{Ni}(\text{H-SAL}\cdot\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ は四面体構造を取ることが明らかにされている^{1,2)}。サリチルアルデヒドに置換基 X を入れると、 $\text{Ni}(\text{X-SAL}\cdot\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ は X の種類によって、平面構造を取ったり、四面体構造を取ったりする。すなわち、 $\text{X}=\text{H}$, 3,4-benzo のときには、ニッケル(II)錯体は四面体構造を取るが、 $\text{X}=\text{5-CH}_3$, 5-Cl, 5-NO₂, 5,6-benzo では錯体は平面構造を取る。このような差違が見られる原因は立体条件のみによるものではなく、置換基 X の相違に基づく電子状態の違いによるものと考えなければならない。

$\text{Ni}(\text{X-SAL}\cdot\text{n-alkyl})_2$ 型錯体では立体障害はないといわれてよく、したがって、平面型錯体を作るのが普通である。ただ、溶液中では室温付近において会合体 (Ni^{2+} は 6 配位) と平面型錯体が平衡をなしていることを上に述べた。しかし、これらも 100°C を越える高温では会合体は存在せず、四面体型錯体と平面型錯体とが平衡をなしていることが結論されている。

もっと低い (100°C 以下の) 温度で上と同様の平衡が見られる化合物として、ビス(アミノトロボンイミナト)ニッケル(II)がある。この化合物も溶液中で四面体型錯体および平面型錯体の平衡混合物として存在していることが NMR スペクトルの研究から結論された³⁶⁾。

4. 5 配位錯体 ニッケル(II)の配位数として 4 と 6 が普通に見られ、配位数 5 は従来まれであった。実際に、数年以前には、ごく少数の 5 配位ニッケル(II)錯体が知られているにすぎなかった。しかし、4, 5 年以前から 5 配位錯体に多くの研究者の興味が集中し、現在

までかなり多数の例が報告されている。

5配位のニッケル(II)錯体には反磁性のものと常磁性のものが知られている。これらの錯体は特有の電子スペクトルを示し、5配位構造を証明するのに電子スペクトルが利用されることが多い³⁹⁾。

5配位構造として、四角錐(square-pyramid)と三角両錐(trigonal bipyramid)が考えられる(図3)。厳密な意味でこのような構造を持つことが結論されている錯体も知られているが、多くはこの2種の構造の中間の型が実際に現われる。四角錐と三角両錐を仔細に比較すると、実はかなり近い関係にあることは容易にわかるであろう。

図3 5配位錯体の構造

反磁性(低スピン型)の5配位ニッケル(II)錯体が形成されるのは、配位原子がC, P, As, Sのように低い電気陰性度のものに多い。このような配位子のときには、 π 結合性が非常に強い金属・配位子結合が生ずるのが特徴である。また、常磁性(高スピン型)の5配位ニッケル(II)錯体が形成されるのは、配位原子がN, Oハロゲン元素のように高い電気陰性度のものに多く、金属・配位子結合の共有結合性は比較的小さい。

i. 高スピン型5配位錯体 この型の5配位錯体は多座配位子を含むのが普通で、単座配位子だけを含む例はこれまでに1つ知られているだけである。この化合物は $[\text{Ni}(\text{OAsPh}_2\text{Me})_4(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ で³⁷⁾、錯体は四角錐構造を持っていることがX線構造解析の結果、明らかになった³⁸⁾。この錯体中では1個の ClO_4^- が Ni^{2+} 四角錐の頂点の位置で Ni^{2+} と結合していることは注目すべきであろう。 ClO_4^- は陰イオン中で最も配位能力が小さいものの一つで、何年か以前には、金属イオンに配位することはまずないであろうと考えられていたものである。

多座配位子を含む高スピン型5配位錯体は、リガンドの立体条件のために配位数5が有利となることしばしば見られる。一例をあげると、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ (式(18))をリガンドとする錯体 $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]\text{X}$ である³⁹⁾。ただし、X=ハロゲン、 NCS^- などである。この5配位錯体の構造は、立体条件から予期されるように、三角両錐型(図4)である。これとあるていど類似しているリガンドを含む5配位錯体として $\text{Ni}(\text{Me}_3\text{dien})\text{X}_2$ (式(19))⁴⁰⁾、 $\text{Ni}(\text{Me}_3\text{daeo})\text{X}_2$ (式(20))などを

図4 $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$ の構造

あげることができる。

(18)

Me_6tren

(19)

Me_3dien

(20)

Me_3daeo

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{trea})$ はリガンドとして $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ と類似しているが、そのニッケル(II)錯体の構造は相違している。合成された化合物は $[\text{Ni}(\text{trea})_2]\text{X}_2$ で、この錯体は6配位ニッケル(II)錯体であることが明らかとなった。すなわち、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ はこの場合四座配位子ではなく、三座配位子として作用している⁴²⁾。

Schiff塩基 $\text{X-SAL}\cdot\text{en-N}(\text{Et})_2$ (式(21))をリガンドとする錯体 $\text{Ni}[\text{X-SAL}\cdot\text{en-N}(\text{Et})_2]_2$ も5配位構造を持つことが知られている⁴³⁾。この錯体は四角錐構造を持ち、この中では、2個のリガンドの一方は三座配位子として、また、他方は二座配位子として作用している。

(21)

ii. 低スピン型5配位錯体 約10年前にNyholmらは、低スピン型5配位錯体 $[\text{Ni}(\text{DAS})_2\text{X}]^+$ が溶液中および固体において安定に存在することを報告した⁴⁴⁾。ただし、X= Cl^- , Br^- , NCS^- である。この錯体中では、DASと Ni^{2+} の結合はXと Ni^{2+} の結合よりもずっと強く、4個のAs原子がおそらく平面正形状に Ni^{2+} と結合して、錯体は四角錐構造を持つものと考えられる。リガンドとしてのPやSの性格はAsと似ていることが知られているが、DASと類似の型のリガンドを含む5配位錯体 $[\text{Ni}(\text{AP})_2\text{X}]^+$ 、 $[\text{Ni}(\text{SP})_2\text{X}]^+$ (式(22))、

(23) も最近、報告されている⁴⁵⁾。

(22)

SP

(23)

AP

P, As, S, Se などを配位子原子として含む多座配位子は、立体条件が適当ならば、しばしば低スピン型 5 配位ニッケル (II) 錯体を形成する。たとえば、5 配位構造の $[\text{Ni}(\text{L})\text{X}]\text{Y}$ 型錯体が多数、報告されている。ただし、 $\text{X}=\text{ハロゲン}$, NO_3^- , ClO_4^- , NCS^- であり、 $\text{Y}=\text{ClO}_4^-$, Br^- , BPh_4^- である。配位子 L は $\text{QP}^{46)}$, $\text{QAS}^{46, 47)}$ (式 (24)) などである。これらの錯体中では、リガンドは 4 座配位子として作用しており、その立体条件は 5 配位錯体を作るに適している。

Me_6tren と類似の構造を持つ P, As, S 系配位子についての結果は興味深いものがある。式 (25) に示した型のリガンドを含む $[\text{Ni}(\text{L})\text{X}]^+$ 型錯体は 5 配位構造を持つ点では同じであるが、配位子の組合せにより、高ス

(24)

$\text{Y}=\text{P}:\text{QP}$
 $\text{Y}=\text{As}:\text{QAS}$

(25)

ピン型になる場合と低スピン型になる場合がある⁴⁸⁾。たとえば、 $\text{X}=\text{Y}=\text{PPh}_2$ のときには錯体は低スピン型であるが、 $\text{X}=\text{Y}=\text{SMe}$ のときには高スピン型となる。

単座配位子のみを含む低スピン型 5 配位錯体の例は少ないが、いくつかの化合物が報告されている。 $[\text{Ni}(\text{PHPh}_2)_3\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{PHPh}_2)_3\text{Br}_2]$ は反磁性、5 配位錯体である^{49, 50)}。もう一つの型として、 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ がある。平面正方形型の $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 水溶液中に過剰の CN^- を加えると、溶液中には $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ が生成していることは少し以前に知られていたが、1966 年に Basolo らは結晶として $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を単離した⁵¹⁾。X 線結晶構造解析によると、単位胞中に 2 種の構造、すなわち、正方錐型および三角両錐型の $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ が共存していることが明らかとなった。この結果は、正方錐構造と三角両錐構造の安定度にあまり大きい差がないことを示している。

5. 2 以外の酸化状態のニッケル化合物

ニッケルの酸化状態としては 2 以外に 0, +1, +3, +4 が知られている。0, +1 が見られるのは C, P, As, S 系の配位子を持つリガンドの場合で、金属・リガンド結合は π 結

合性が非常に強いことが多い。このような化合物には理論的にも、応用の面でも重要なものが多いけれども、これについて説明するには、ぼう大な紙面を必要とするので、ここでは述べないことにする。

+3, +4 の酸化状態はニッケルではまれであり、これが見られるのは非常に特殊なリガンド (たとえば, DAS など) のときだけである。たとえば, $[\text{Ni}(\text{DAS})_2\text{X}_2]\text{X}$ ($\text{X}=\text{ハロゲン}$) は容易に得られ、いずれも空気中で安定である。+2 と +3 の間の酸化ポテンシャルはニッケルの場合かなり大きい。この点で、ニッケルはコバルトとは相違しており、酸素分子を吸収する錯体がコバルトや鉄についてよく知られている原因の一部はこの点にあるものと思われる。

S 系のリガンドが作る錯体に関して、近年多数の研究が報告されており、興味ある化合物も多い。詳細についてはここでは述べないが、代表的な化合物をあげるとたとえば式 (26) で表わされる化合物がその一例である。

(26)

 $[\text{M}(\text{EDT})_2]$

リガンドのものと形はエチレン-1, 2-ジチオールで、 $\text{M}(\text{EDT})_2$, $\text{M}(\text{EDT})_3$ 型化合物がその代表的なものである^{52, 53)}。この種のリガンドでは、 π 結合性がいちじるしいのが一つの特徴であるが、もう一つの特徴はこのリガンドが中性、1 価陰イオン、2 価陰イオンのどの形でても配位することが可能であるという点である。このために、中心金属の酸化状態が不明確になりがちである。このような化合物では、単純な結晶場理論が不適当なことが多く、分子軌道法的な考え方に基づいて理解すべきであろう。また、この型の錯体で特に注目すべきものの一つは $\text{M}(\text{EDT})_3$ である。ただし、 $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ 。この化合物では中心金属の配位数は 6 であるが、八面体型ではなく、三角錐構造 (図 5) を持っている^{54, 55, 56)}。

図 5 $[\text{M}(\text{EDT})_3]$ の構造

配位原子が 6 個とも S のときには、6 配位三角錐構造がしばしば現われることは興味深い。その他、この種のリガンドの錯体に関しては、風変りな化合物や反応も多数知られている。

III. パラジウム (II) と白金 (II) の化合物

Pd^{2+} と Pt^{2+} はそれぞれ、 $4d^8$ および $5d^8$ 配置を取っており、その意味で Ni^{2+} に似ている。実際に、この3種の金属イオンはすべて反磁性の平面錯体を作る。

一般に、 $4d$ 元素および $5d$ 元素の Dq は $3d$ 元素よりもかなり大きく、生成する化合物はすべて低スピン型であることが知られている。 Pd^{2+} や Pt^{2+} の錯体もすべて低スピン型で、ニッケル (II) とは異なって、高スピン型 6 配位錯体を作らない。 Pd^{2+} や Pt^{2+} が 4 配位平面型錯体を作る傾向が非常に強く、配位数 5 の化合物は知られてはいるけれども、その数は Ni^{2+} よりもはるかに少ない。

また、四面体型錯体も Pd^{2+} や Pt^{2+} では確定されているものはほとんどないといってもよく、平面型錯体の高い安定性を反映している。

したがって、パラジウム (II) や白金 (II) 錯体は大部分のリガンドと 4 配位平面型錯体を作ると考えてさしつかえない。しかし、配位数 5 の化合物も例外的ではあるが知られている。その二、三をつぎにあげておこう。

これらはすべて P, As, S などを含む配位子との錯体であることは注目すべきであろう。

$\text{M}^{\text{II}}(\text{X-SAL}\cdot t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 型錯体 (式 1) においては、かさばった t -ブチル基による立体障害がいちじるしいために、 $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}, \text{Cu}$ のときにはこの錯体の構造は平面からずれて四面体状になることをさきに述べた。しかし $\text{M}^{\text{II}}=\text{Pd}, \text{Pt}$ のときには、この錯体は反磁性であり、したがって、平面構造ではないにしても、平面からのひずみは小さいと考えられる^{62, 63}。この原因は、一つにはイオン半径の差ということもあるが、 $\text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ が非常に平面構造を取る傾向が強いことによるものであろう。

IV. コバルト (II) 化合物

前節でニッケル (II) 化合物について詳しく述べたが、つぎにコバルト (II) 化合物についてニッケル (II) の場合と比較しながら、ごく簡単に説明することにしよう。

Co^{2+} は $3d^7$ 配置を取っており、その錯体には高スピン型と低スピン型とがある。いずれも常磁性で、前者は 3 個、後者は 1 個の不対電子を持っているが、磁気モーメントには大きい差があるので、磁性から両者を判別す

るのは容易である。

コバルト (II) 錯体の構造にいろいろの型があり、配位子の種類により微妙な構造変化が見られることはニッケル (II) のときと同ようである。コバルト (II) に対してこれまでに知られている配位数をあげると表 6 のようになる。

表 6 代表的なコバルト (II) 錯体

配 位 子	錯 体	配位数	形
Cl^-	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	4	四面体
H_2O	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	6	八面体
acac^-	$\text{Co}(\text{acac})_2$	"	"
$\text{X-SAL}\cdot\text{R}^{*1}$	$\text{Co}(\text{X-SAL}\cdot\text{R})_2$	4	四面体 ^{*2}
NH_3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	6	八面体
en	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	"	"
DAS	$[\text{Co}(\text{DAS})_3]^{2+}$	"	"
CN^-	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	"	"

*1 R=アルキル基, アリール基

*2 R= CH_3 のとき、構造は四面体とは異なる。

あるコバルト (II) 錯体がどんな構造を持っているかを実験的に決定することは、多くの場合、あまり困難ではない。利用される方法の中で特に有効なものは磁気モーメントと電子スペクトルで、とりわけ、電子スペクトル測定は構造決定の有効な手段となっている⁶⁴。

コバルト (II) 錯体とニッケル (II) 錯体の相違は、その CFSE の比較から分るように、コバルト (II) 錯体では四面体構造が非常に安定であるという点である。たとえば、 $\text{Ni}(\text{X-SAL}\cdot n\text{-alkyl})_2$ は 4 配位平面型錯体 (あるいは、それが会合して生じた会合多核錯体) よりなっていることを先に述べたが、 $\text{Co}(\text{X-SAL}\cdot n\text{-alkyl})_2$ は四面体型錯体よりなっている。ただし、 $\text{Co}(\text{H-SAL}\cdot\text{CH}_3)_2$ は例外的な構造を持ち、固体では 5 配位のコバルト (II) を含む複核錯体として存在している。また、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ は固体では四核錯体 $\text{Co}_4(\text{acac})_8$ よりなっており、その中では Co^{2+} は 6 配位構造を持っている。

コバルト (II) がニッケル (II) と相違しているもう一つの点は、平面型コバルト (II) 錯体がニッケル (II) と比べて非常に少数であることである。知られている平面型コバルト (II) 錯体はいずれも低スピン型である。この中の代表的なものの一つに、ビス (サリチルアルデヒド) エチレンジイミナト・コバルト (II) がある (式 (2), $\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{X}=\text{H}$)。一般に Co^{2+} は非常に酸化されやすく、リガンドの配位能力が大きくなるほど、酸化されやすくなる。たとえば、リガンドが H_2O のときは $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が安定であるが、 H_2O を NH_3 や en で置きかえると非常に酸化されやすくなる。 $\text{Co}(\text{X-SAL}_2\text{en})$ も酸化される傾向があり、2 個のリガンド L を結合

したコバルト(Ⅲ)錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{X-SAL}_2\text{en})\text{L}_2]$ が単離されている。 $\text{Co}(\text{X-SAL}_2\text{en})$ の酸化されやすさはXによってかなり大きく相違すること興味深い。また、 $\text{Co}(\text{X-SAL}_2\text{en})$ 固体は酸素分子と結合する性質を持っていることはよく知られており、酸素分子を結合する能力はXによって異なっている。

コバルト(I)化合物で N_2 を結合したものが最近報告された。これは $(\text{PPh}_3)_3\text{CoI}(\text{N}_2)\text{H}$ で^{65,66,67)}、この中では Co-N-N はほぼ一直線をなしている⁶⁸⁾。これと関連して、最近発見された N_2 を結合した遷移金属錯体について触れておこう。この型の代表的な化合物として次のようなものが知られている。

これらの化合物は、チッ素固定反応と関連して大きい意義を持っている。

O_2 を吸収する性質を持った $\text{Co}(\text{X-SAL}_2\text{en})$ とあるけど類似している化合物にジメチルグリオキシムのコバルト錯体がある。このコバルト(Ⅱ)化合物は非常に酸化されやすく、容易にコバルト(Ⅲ)化合物になる。Schrauzer は $[\text{RCo}^{\text{III}}(\text{DMG})_2\text{L}]$ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2(\text{CN})\text{py}]$ や $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2\text{pyL}]$ 型錯体(R=アルキル基)を合成し、その反応について興味ある報告を発表している。この錯体が Vitamin B_{12} と類似していることも注目すべきである⁷⁴⁻⁷⁶⁾。

5 配位コバルト(Ⅱ)錯体についても最近になって急速に研究が行なわれ、かなり多数の例が報告されている。少数の例外はあるけれども、ニッケル(Ⅱ)のときと同じような形の5配位コバルト(Ⅱ)錯体が形成されることが多い。これに高スピン型と低スピン型の2種が見られることもニッケル(Ⅱ)の場合と同ようである。

V. おわりに

配位子の型によって、金属・配位子結合や金属錯体の立体化学がどのように変化するかについて、特にニッケル(Ⅱ)化合物を実例にしてこれまで説明を行なった。中心金属による差違はあるけれども、ほかの金属についても基本的な考え方はニッケル(Ⅱ)の場合とほぼ同じである。ただ、紙数の関係で、多くの金属イオンについての考察を残念ながら省略せざるをえなかった。

金属錯体の反応性や触媒作用などについて、最近では多くの研究が行なわれ、ほかの領域とも密接な関係のある重要な結果が得られている。このような題目について考える際にも、本稿で取り扱った内容は、基礎的なことが

らとして、有用であり、かつ必要であろうと思われる。

本稿が金属錯体および関連領域の将来の発展に、何らかの形で役立つならば、著者の大きい幸である。

(昭和44年6月23日受理)

文 献

- 1) S. Yamada, H. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 755 (1963)
- 2) L. Sacconi, "Essays in Coordination Chemistry" (W. Schneider et al. 編) Birkhäuser Verlag, Basel (1964) p. 148
- 3) B. Bosnich, R. Bramley, R.S. Nyholm, M.L. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3926 (1966)
- 4) C.M. Harris, R.S. Nyholm, D.J. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1960** 4379
- 5) T.J. Hutteman, B.M. Foxman, C.R. Sperati, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.* **4** 950 (1965)
- 6) S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.* **1** 415 (1966)
- 7) S. Yamada, E. Ohno, Y. Kuge, A. Takeuchi, K. Yamanouchi, K. Iwasaki, *Coord. Chem. Rev.* **3** 247 (1968)
- 8) D.H. Busch, *Fasciculus Extraordinarius Alfred Werner 1866~1919* (Helv. Chim. Acta, ed.), Verlag Helv. Chimica Acta, Basel, 1967 p. 174
- 9) A.B.P. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1963** 2552
- 10) A. Takeuchi, K. Sato, K. Sone, S. Yamada, K. Yamasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1** 399 (1967)
- 11) D.M.L. Goodgame, M.A. Hitchman, *Inorg. Chem.* **4** 1901 (1965)
- 12) F. Basolo, Y.T. Chen, R.K. Murmann, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 956 (1954)
- 13) I. Lifschitz, J.G. Bos, K.M. Dijkema, *Z. Anorg. allg. Chem.* **242** 97 (1939); I. Lifschitz, J.G. Bos, *Rec. Trav. Chim.* **59** 407 (1940)
- 14) F. Hein, H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** 172 (1956)
- 15) S.F. Pavkovic, D.W. Meek, *Inorg. Chem.* **4** 20 (1965)
- 16) R.H. Holm, G.W. Everett, Jr., A. Chakravorty, "Progress in Inorganic Chemistry" (F.A. Cotton 編), Vol. 7, Interscience Publishers, New York (1966), p. 83
- 17) L. Sacconi, P. Paoletti, M. Ciampolini, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 411 (1963)
- 18) L. Sacconi, P. Paoletti, R. Cini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8** 429 (1958); *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3583 (1958)
- 19) C.M. Harris, S.L. Lenzer, R.L. Martin, *Austral. J. Chem.* **11** 331 (1958)
- 20) S. Yamada, K. Iwasaki, A. Takeuchi, *Inorg. Chem. Acta.* **2** 395 (1968)
- 21) 武内, 山田, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** (1969), No. 9

- 22) N.S. Gill, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959** 3997
- 23) L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958** 719; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8** 137 (1958); M.C. Browning, R.F.B. Davies, D.J. Morgan, L.E. Sutton, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1961** 4816
- 24) K. Issleib, B. Mitscherling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **304** 73 (1960); F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5771 (1960)
- 25) D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4161 (1961); D.M.L. Goodgame, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5774 (1960)
- 26) L. Sacconi, 未発表
- 27) C.R.C. Coussmaker, M. Hely-Hutchinson, J.R. Mellor, L.E. Sutton, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1961** 2705
- 28) K.A. Issleib, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277** 258 (1954); G. Giacometti, A. Turco, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15** 242 (1960); M.A.A. Beg, H.C. Clark, *Can. J. Chem.* **39** 595 (1961)
- 29) J. Chatt, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1960** 1718
- 30) K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27** 501 (1954)
- 31) R.G. Hayter, F.S. Humiec, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2004 (1962); *Inorg. Chem.* **4** 1701 (1965)
- 32) G.R. Van Hecke, W.D. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* **5** 1968 (1966)
- 33) K. Issleib, G. Schwager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **310** 43 (1961); **311** 83 (1961); G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1965** 3238
- 34) J. Chatt, F.A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960** 1378
- 35) K. Issleib, G. Hohlfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312** 169 (1961)
- 36) D.R. Eaton, W.D. Phillips, D.J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 397 (1963); D.R. Eaton, A.D. Josey, W.D. Phillips, R.E. Benson, *J. Chem. Phys.* **37** 347 (1962); *Mol. Phys.* **5** 497 (1962) など
- 37) J. Lewis, R.S. Nyholm, G.A. Rodley, *Nature* **207** 72 (1965)
- 38) P. Pauling, G.B. Robertson, G.A. Rodley, *Nature* **207** 73 (1965)
- 39) M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **5** 41 (1966)
- 40) M. Ciampolini, G.P. Speroni, *Inorg. Chem.* **5** 45 (1966)
- 41) M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **6** 445 (1967)
- 42) Y. Kuge, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** (1969) 印刷中
- 43) L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli, *Inorg. Chem.* **4** 943 (1965)
- 44) C.M. Harris, R.S. Nyholm, D.J. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1960** 4379
- 45) M.O. Workman, G. Dyer, D.W. Meek, *Inorg. Chem.* **6** 1543 (1967)
- 46) G. Dyer, J.C. Hartley, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1965** 1293
- 47) G. Dyer, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1965** 2771
- 48) L. Sacconi, 未発表
- 49) R.G. Hayter, *Inorg. Chem.* **2** 932 (1963)
- 50) J.A. Bertrand, D.L. Plymale, *Inorg. Chem.* **5** 881 (1966)
- 51) K.N. Raymond, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **5** 949 (1966)
- 52) G.N. Schrauzer, V.P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3221 (1962)
- 53) D. Sartain, M.R. Truter, *J. Chem. Soc. A* **1967** 1264
- 54) R. Eisenberg, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3776 (1965)
- 55) A.E. Smith, G.N. Schrauzer, V.P. Mayweg, W. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5798 (1965)
- 56) R. Eisenberg, E.I. Stiefel, R.C. Rosenberg, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2874 (1966)
- 57) C.M. Harris, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1956** 4375
- 58) A.D. Westland, *J. Chem. Soc.* **1965** 3060
- 59) C.A. Savage, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1962** 1548
- 60) J.A. Brewster, C.A. Savage, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1961** 3699
- 61) J.G. Hartley, L.M. Venanzi, D.C. Goodall, *J. Chem. Soc.* **1963** 3930
- 62) S. Yamada, H. Nishikawa, K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 483 (1963)
- 63) S. Yamada, K. Yamanouchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** (1969) 印刷中
- 64) S. Yamada, *Coordin. Chem. Rev.* **2** 83 (1967)
- 65) A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S. Pu, S. Ikeda, *Chem. Commun.* **1967** 79
- 66) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 700 (1967)
- 67) A. Sacco, M. Rossi, *Chem. Commun.* **1967** 316
- 68) J.H. Enemark, B.R. Davis, J.A. McGinney, J.A. Ibers, *Chem. Commun.* **1968** 96
- 69) A.D. Allen, C.V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965** 621
- 70) A.D. Allen, F. Bottomley, R.O. Harris, V.P. Reisalu, C.V. Senoff, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5595 (1967)
- 71) J.P. Collman, J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3459 (1966); J.P. Collman, M. Kubota, J.-Y. Sun, F. Vastine, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 169 (1967)
- 72) A.D. Allen, J.R. Stevens, *Chem. Commun.* **1967** 1147
- 73) H.A. Schleidegger, J.N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 3263 (1968)
- 74) G.N. Schrauzer, J. Kohnle, *Chem. Ber.* **97** 3056 (1964)
- 75) O. Müller, G. Müller, *Biochem. Z.* **336** 299 (1962)
- 76) G.N. Schrauzer, R.J. Windgassen, *Chem. Ber.* **99** 602 (1966); *ibid.* **88** 3738 (1966); *J. Am. Chem. Soc.* **89** 143 (1967); *ibid.* **89** 3607 (1967); *Nature* **214** 492 (1967)