

Ⅲ. 溶媒や温度によって色が変化する環状配位子－ニッケル(Ⅱ)錯体

1. サイクラム－ニッケル(Ⅱ)錯体[Ni(cyclam)Cl₂]の合成と溶液内挙動

—操作マニュアルと実験結果—

1-1. 目的

前章で溶媒や温度によって色が変化するニッケル錯体として [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ の合成や構造について述べた。[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ は配位性の溶媒に溶解することで、acac と tmen の配位構造が変化し *cis* 型の [Ni(acac)(tmen)X₂]²⁺ 錯体に変化する。この章では、N4 型環状配位子であるサイクラム (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane: cyclam) (Figure 1) のニッケル(Ⅱ)錯体[Ni(cyclam)Cl₂] (1) (*trans*-dichloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)nickel(Ⅱ)), [NiCl₂(C₁₀H₂₄N₄)] = 329.92) の合成と水溶液中におけるサーモクロミズム (配位平衡)、電気化学等の溶液内挙動について述べる。これらは、横浜市立大学理学部機能科学科で筆者が考案、担当した学生実験の一部である。

1-2. 環状配位子サイクラム－ニッケル(Ⅱ)錯体[Ni(cyclam)Cl₂] (1)の合成

塩化ニッケル(Ⅱ)六水和物 (0.15 g) を約 50℃に温めたエタノール (10 ml) (50 ml ビーカー) に溶かし、サイクラム (0.13 g) を溶かしたエタノール (10 ml) 溶液に加える。10 分間ホットスターラー上 (約 80℃) で温めた後、氷冷すると、薄い青紫色の固体が析出する。これを濾取し、風乾する。反応の各段階での色の変化を観察しなさい。

1-3. [Ni(cyclam)Cl₂] (1)の可視部吸収 (電子) スペクトル

得られたサイクラム－ニッケル錯体の約 0.01 M 水溶液を作り (33.0 mg/10 ml)、可視部吸収 (電子) スペクトルを測定しなさい。得られたスペクトルは固体状態の物と同じかどうか？また、違うならば何故違うのかを考察しなさい。

1-4. [Ni(cyclam)Cl₂] (1)のサイクリックボルタモグラム (CV)

上の 1-3 で使用したサイクラム－ニッケル錯体水溶液を 5 ml とり 25 ml メスフラスコに入れる。これに、KCl (MW: 74.56) 0.19 g を加えて秤線まで純水を加えて一定容とする。この溶液のサイクリックボルタモグラム (CV) (0～+1.0 V, 100 mV/s) を測定し、Ni^Ⅱ/Ni^Ⅲ の酸化還元電位を求める。この実験は 2 人 1 組で行なう。

- 課題： (1) CV の測定から何を明らかにできるかを説明しなさい。
(2) 上記の CV はどうして図のような波形になるかを説明しなさい。

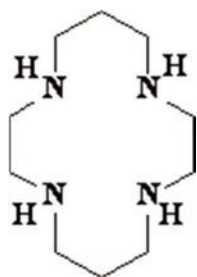


Figure 1 Structural formula of cyclam

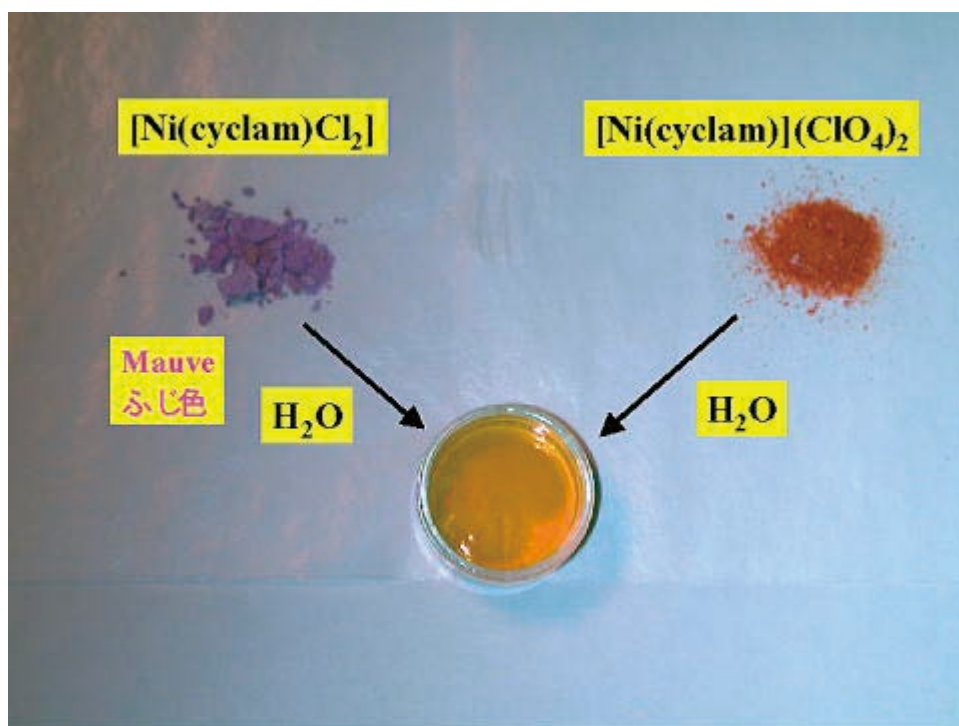
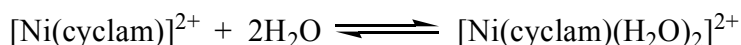


Figure 2 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ in solid state and in an aqueous solution

1-5. 溶液内挙動（配位平衡）

$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ (1)では、環状配位子である cyclam が N4 配位原子で平面 (equatorial) にニッケル(II)イオンを取り囲み、その上下方向 (apical) から 2 個の塩化物イオンが

ニッケル(II)イオンに配位した *trans* 型の配位構造になっている。固体状態ではふじ色(紫色)であるが、水に溶解すると、黄色の水溶液となる (Figure 2)。この色の変化は、2 個の配位していた塩化物イオンが水溶液中では解離して、平面四配位型ニッケル(II)錯体(黄色)が生成するためである。この時に、配位性溶媒である水分子が一部の四配位型ニッケル錯体に配位して以下のような四配位—六配位の配位平衡が成立する。



$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ (I) 水溶液の可視部吸収スペクトルを Figure 3 に示す。450nm 付近に四配位型ニッケル(II)錯体に由来する強い吸収帯が観測され、330nm, 530nm, 600～700nm 付近に六配位型の弱い吸収帯が観測される。この吸収スペクトルは可逆的な温度変化を示した。温度上昇に伴い四配位型の吸収帯の吸収は強くなり六配位型に起因する吸収強度は弱くなり、黄色味が増した。また、温度下降に伴い逆のスペクトル変化を示した。これらの結果は可逆な配位平衡が成立していることを示している (Figure 4)。なお、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ は固体状態では平面四配位型ニッケル(II)錯体(黄色)であり、水溶液にすると、錯体(I)と同様に水分子の配位を伴った四配位—六配位の配位平衡となる (Figure 2)。

2 個の水分子が配位した六配位型サイクラム—ニッケル(II)錯体は、筆者らによって初めて単離、構造決定された [1]。 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (II-3 章参照) では、2 個の水分子が *cis* 型に配位するのに対して、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ では 2 個の配位水分子は *trans* 型をとっていた [1]。

00/11/15 17:44:17

Page 1 of 1

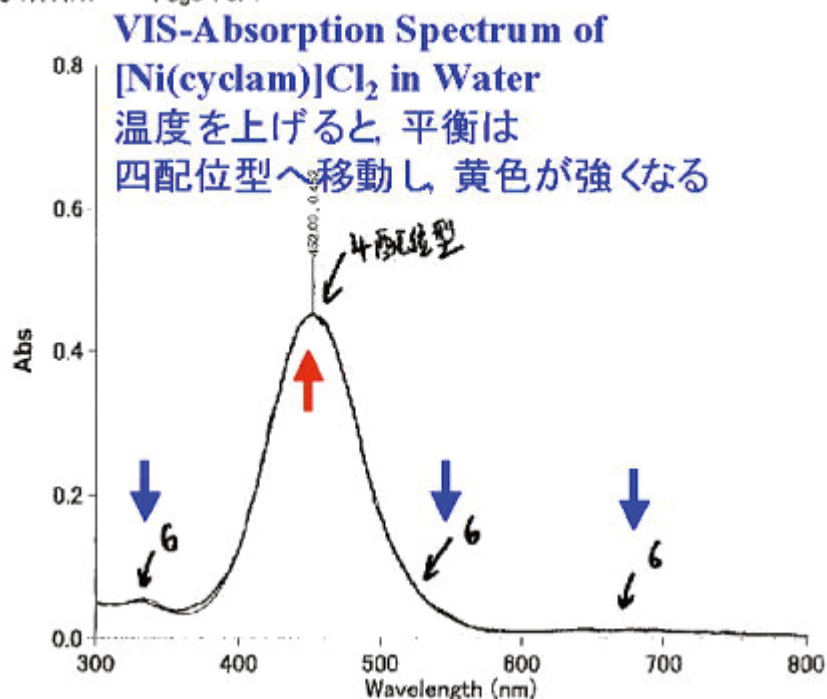


Figure 3 Vis-absorption spectrum of [Ni(cyclam)Cl₂] (1) in water

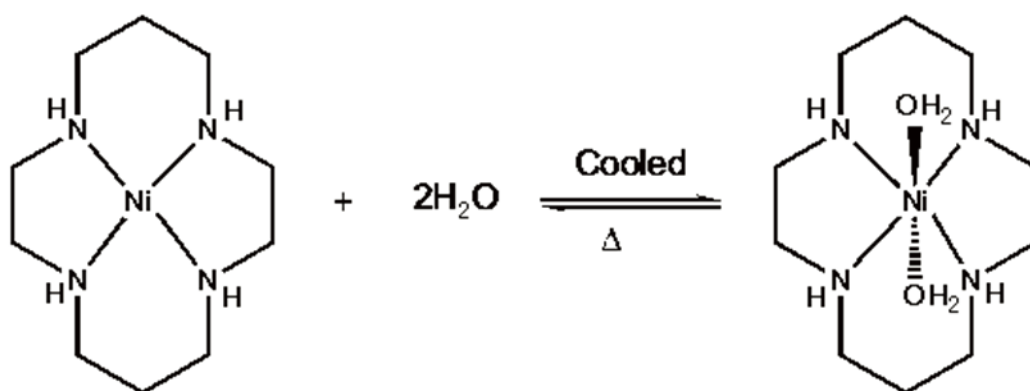


Figure 4 Equilibrium between square-planar and octahedral species

1-6. サイクリックボルタモグラム (CV)

Figure 5 に[Ni(cyclam)Cl₂]水溶液 (2 mmol dm⁻³) のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。測定は、Electrochemical Analyzer ALS/chi (Figure 6) を用いて、三極式 (参

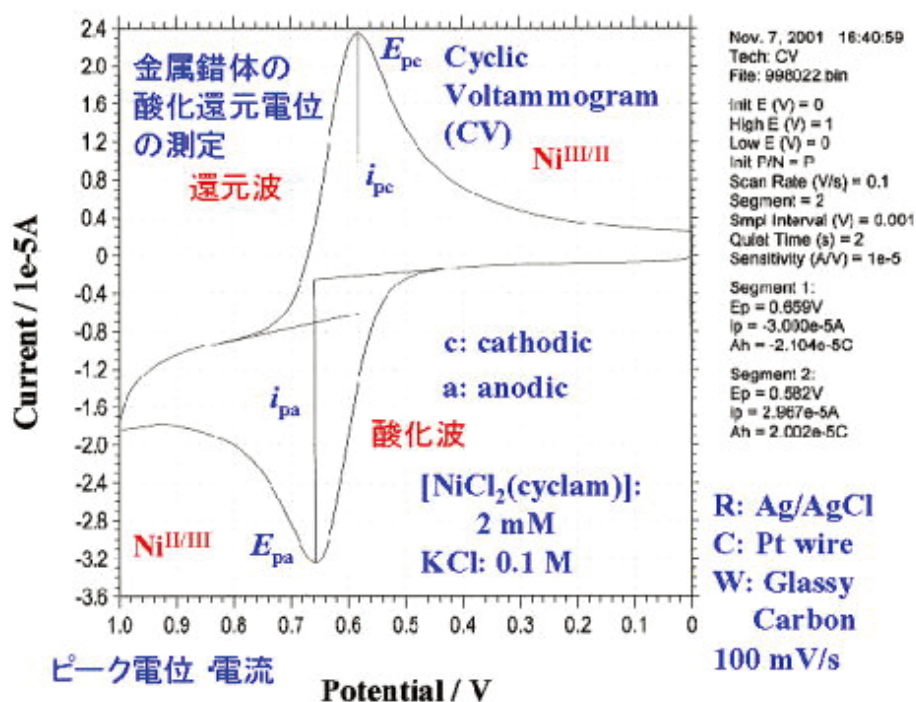


Figure 5 Cyclic voltammogram of [Ni(cyclam)Cl₂] in water

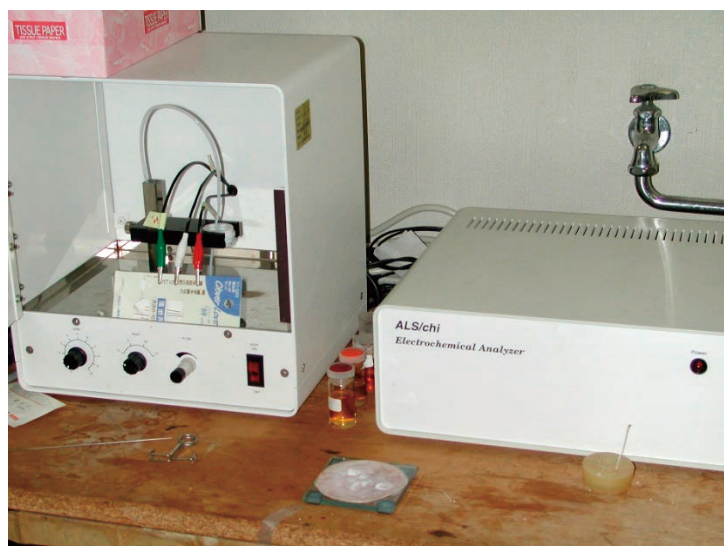


Figure 6 Electrochemical Analyzer ALS/chi for CV measurements

照電極：銀—塩化銀電極、支持電極：グラッシーカーボン、対極：白金)、電解質： 0.1 mol dm^{-3} KCl、測定範囲：0～1.0V、掃引速度：100mV/s で行った。 $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ の酸化還元に由来する可逆性の高い電極反応を示す CV が観測された。 $+0.659 \text{ V}$ に酸化波のピーク (E_{pa})、 $+0.582 \text{ V}$ に還元波のピーク (E_{pc}) が観測され、 $E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}})$ は、 $+0.621$ であった。CV の詳細や実験の課題については、筆者の大学院講義資料を参考されたい [2]。

1-7. 参考文献

[1] Mochizuki, K., and Kondo, T.:

Isolation and Vis-Absorption Spectrum of Trans- $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.*, 34, 6241-6243 (1995).

[2] 望月桂：横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 ナノ物質科学特論 III 講義資料。

2. $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ の DFT 計算と可視部吸収スペクトル

2-1. 目的

環状配位子 cyclam が配位した四配位型ニッケル(II)錯体の陽イオン部 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ の DFT 計算と可視部吸収スペクトルの計算を行い、計算値と実測値との比較を報告する。また、混合配位子-ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ (II-2 章) の場合と比較検討することを目的とした。

2-2. 計算方法

量子計算プログラムとして Gaussian16W [1] を用い、パーソナルコンピュータを用いて計算を行った。初期構造として、ニッケル(II)イオンは平面四配位構造、cyclam は N4 型配位、2 個の六員キレート環は chair 型、2 個の五員環は gousche 型、すなわち、trans-III 型の $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ を Sartin16 [2] で生成して用い、構造最適化および振動計算を行った。DFT 計算の条件として、B3LYP/GENECP (aug-cc-PVTZ (C,N,O), SDD (Ni), cc-PVTZ (H), SDD (ECP))、電荷+2、singlet を用いた。得られた最適化構造には、負の振動は観測されなかった。電子スペクトルの計算は、最適化された構造を用いて同上の条件で TD-DFT (n=25) 計算を行った。

ニッケル(II)錯体の構造と各原子の番号付けを Figure 1 (次頁) に示す。

2-3. 結果

(1) 計算結果を Table 1 に示す。また、振動スペクトル (IR) を Figure 2 (49 頁) に示す。

Table 1 Results of the calculation

Zero-point correction	0.364023
Thermal correction to Energy	0.378295
Thermal correction to Enthalpy	0.379239
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.323991
Sum of electronic and zero-point Energies	-784.897394
Sum of electronic and thermal Energies	-784.883122
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-784.882178
Sum of electronic and thermal Free Energies	-784.937426

b) Hartree/Particle

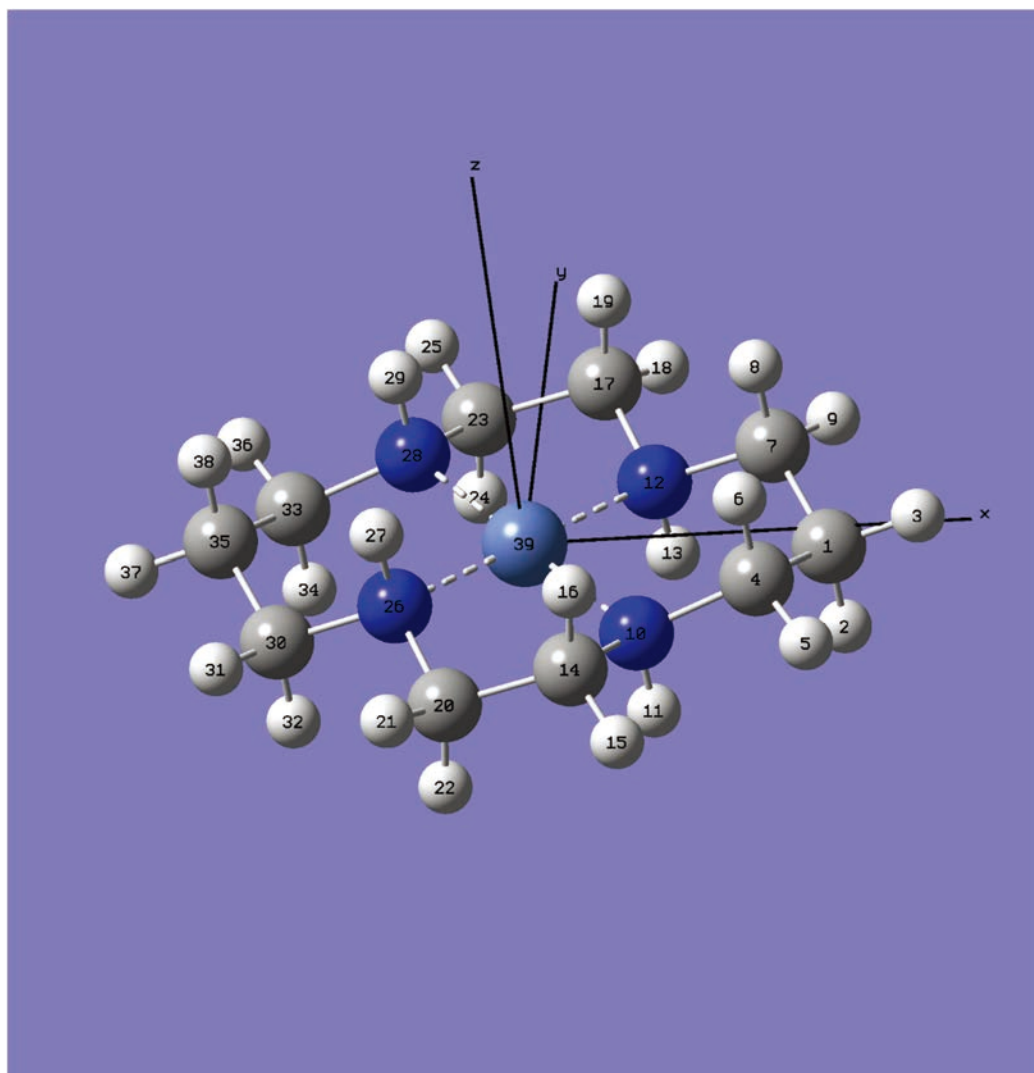


Figure 1 Structure of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and numbering for atoms

(2) Table 2 に、計算によって導かれた安定構造について、代表的な原子間距離と角度の値を挙げた。 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ 錯体には、C1-Ni39-C35 の軸に沿って鏡面があり、Ni39 に反転対称中心がある。計算により最適化された安定構造の錯体は、2 個のイス型六員キレート環と 2 個のゴーシュ型五員キレート環から成る、所謂 trans-III 型構造を取っていた。

Table 2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Ni(cyclam)]²⁺

Ni39-N10	1.97174	Ni39-N12	1.97174	Ni39-N26	1.97169
Ni37-N28	1.97169	N10-Ni39-N12	93.62061	N26-Ni39-N28	93.64638
N10-Ni39-N26	86.36651	N12-Ni39-N28	86.36651	N10-Ni39-N28	179.98687
N12-Ni39-N26	179.98688				

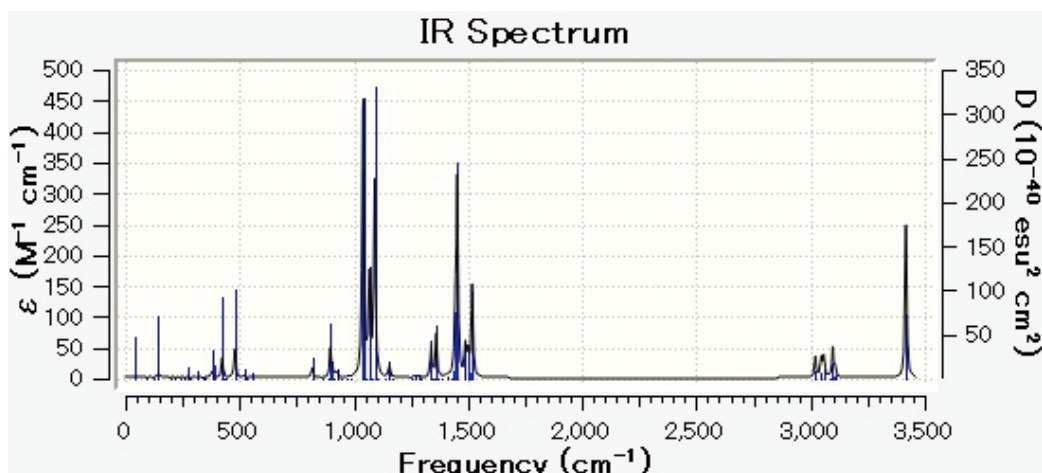


Figure 2 Calculated IR spectrum of [Ni(cyclam)]²⁺

(3) 分子軌道

Figure 3 に計算の結果得られた LUMO, HOMO, および HOMO-4 の軌道を示す。軌道の形からもわかるように LUMO は $d_{x^2-y^2}$ の反結合性軌道が関与している。一方、HOMO は d_{z^2} が関わる反結合性軌道と考えられる。また、HOMO-4 は非結合性の d_{xy} 軌道と考えられる (錯体の x, y, z 軸の取り方については、Ⅱ-2 章 Figure 4 を参照)。

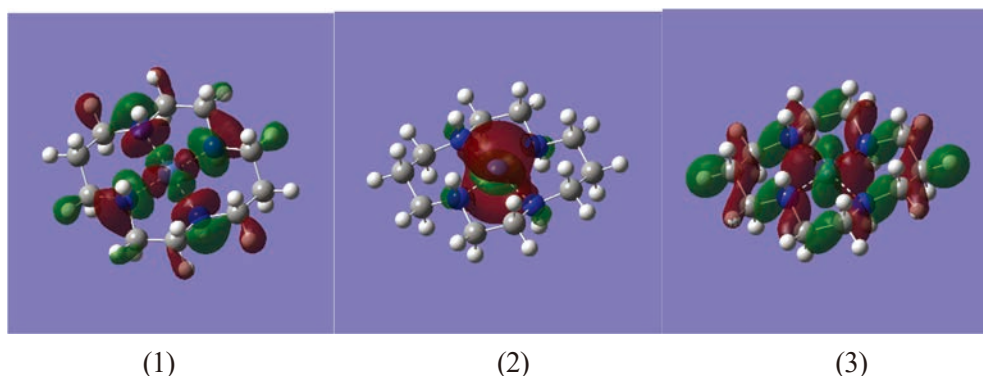


Figure 3 Orbitals: No. 65 LUMO (1), No. 64 HOMO (2), and No. 60 HOMO-4 (3)

(4) 電子遷移とスペクトル

TD-DFT 計算結果の一部(可視部に現れると期待される Excited State 4 まで)を Table 3 に示す。さらに Excited State 1-4 について遷移強度を Multifwn [3]を用いて再計算した結果を Table 4 に示す。これら結果から、一番遷移強度の値が大きい State 4 への遷移について、hole と electron への各 MO の寄与を計算した結果を Table 5 に示した。これらの結果は基本的に、No. 60 MO (HOMO-4)から No. 65 MO (LUMO)への電子遷移が主に起きていることを示している。この state 4 への遷移 (447.65 nm) のみが可視部に観察され、 $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g} (d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}))$ に対応していると考えられる(前章 II-2 の Figutr 4 参照)。実測の可視部吸収スペクトルには、452 nm に極大を持つ吸収バンドが観測され、計算値は実験値を良く再現していた。

$[Ni(acac)(tmen)]^+$ の TD-DFT 計算と同様に、実験結果を良く再現する計算結果が得られた。従って、この計算は、他の四配位型ニッケル(II)錯体についても電子スペクトルの予測に利用できる可能性がある。

Table 3 Excitation energies and oscillator strengths

Excited State	1:	Singlet-A	2.1877 eV	566.72 nm	f=0.0000	<S**2>=0.000
	64 ->	65	0.70700			
	64 <-	65	-0.10232			
Excited State	2:	Singlet-A	2.5000 eV	495.94 nm	f=0.0000	<S**2>=0.000
	63 ->	65	0.70647			
Excited State	3:	Singlet-A	2.5388 eV	488.36 nm	f=0.0000	<S**2>=0.000
	62 ->	65	0.70771			
Excited State	4:	Singlet-A	2.7696 eV	447.65 nm	f=0.0000	<S**2>=0.000
	54 ->	65	0.20750			
	57 ->	65	0.18019			
	60 ->	65	0.64536			

Table 4 Oscillator strengths ^{a)}

State	Strength
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000017

a) Calculated by Multiwfn (ref 3)

Table 5 Contribution of MO to hole and electron distribution for the state 4 ^{a)}

MO	Occupation	Hole	Electron
54	2.00000	0.08611	0.00000
57	2.00000	0.06494	0.00000
60	2.00000	0.83298	0.00000
65	0.00000	0.00000	0.98403
SUM		0.98403	0.98403

b) Calculated by Multiwfn (ref 3)

2-4. 参考文献

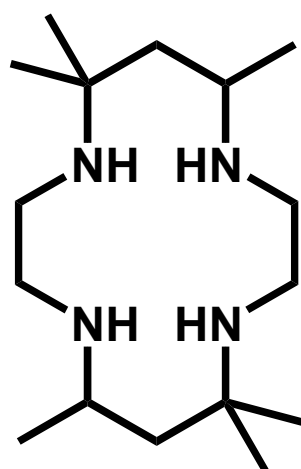
- [1] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [2] Spartan 16 for windows, Wavefunction, Inc. [3] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J.Comp. Chem.* **2012**, 33, 580.

3. 水素結合系による環状配位子—ニッケル(II)錯体のアピカル位配位制御

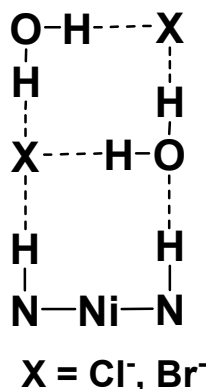
3-1. 目的

環状配位子 cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) に 6 個のメチル基が導入された meso-Me₆[14]ane (7R(S),14S(R)-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) のニッケル(II)錯体塩化物は 2 分子の水を含む付加物 ([Ni(meso-Me₆[14]ane)]Cl₂·2H₂O) として単離されることが知られている (Figure 1) [1]。この錯体は、オレンジ色で中心のニッケル(II)錯体は反磁性四配位型である。また、2 個の塩化物イオンはニッケルに配位しておらず、2 個の水分子と共に、meso-Me₆[14]ane 中の N-H と水素結合系を形成している (Figure 1) [2]。オレンジ色の [Ni(meso-Me₆[14]ane)]Cl₂·2H₂O を加熱すると、容易に水分子が脱離して、塩化物イオンがニッケル(II)イオンに配位した紫色の六配位型錯体に変化することが知られている (Figure 2) [1]。

著者らは、[Ni(meso-Me₆[14]ane)]Cl₂·2H₂O で観測されたような水素結合系を利用した環状配位子ニッケル(II)錯体のアピカル位の配位制御に興味を持ち、学生実験のテーマになっていた[Ni(cyclam)Cl₂]について様々な化合物との付加物生成について調べた。その過程で、フロログルシノール (1,3,5-trihydroxybenzene) と[Ni(cyclam)Cl₂]が興味深い付加体を作ることを見出した。



meso-Me₆[14]ane



Hydrogen bonding network

Figure 1 Structural formula of meso-Me₆[14]ane and hydrogen bonding network observed in [Ni(meso-Me₆[14]ane)]X₂·2H₂O

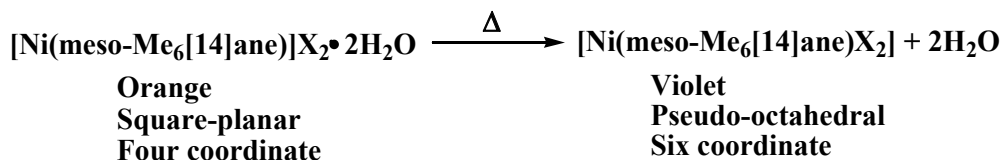
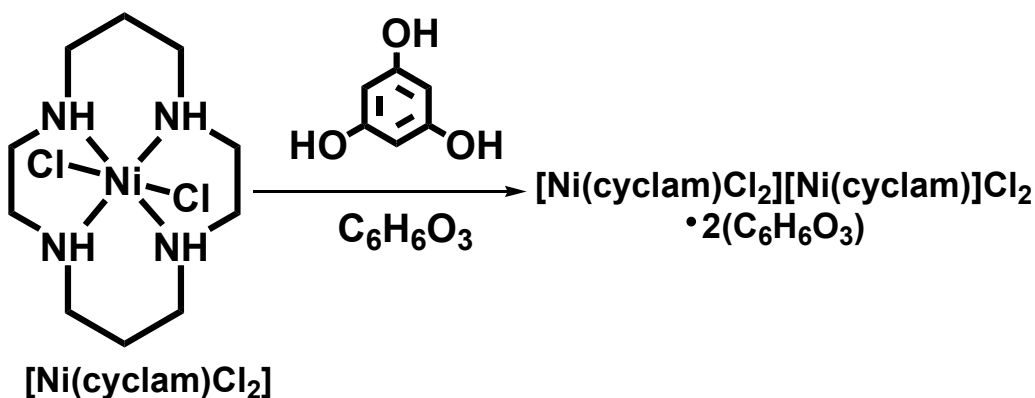


Figure 2 Structural change of $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]\text{ane})\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ upon heating

3-2. フロログルシノールが付加したニッケル錯体

(1) $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)の合成



$\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$ 0.083 g (0.25 mmol) をクロロホルム 5 ml に溶かした。そこに、フロログルシノール 0.035 g (0.28 mmol) をエタノール 3 ml に溶かして加えた。そのまま自然濃縮することで赤紫色の結晶 (Figure 3) を得た。

収量 0.076 g (0.17 mmol)

収率 72 %

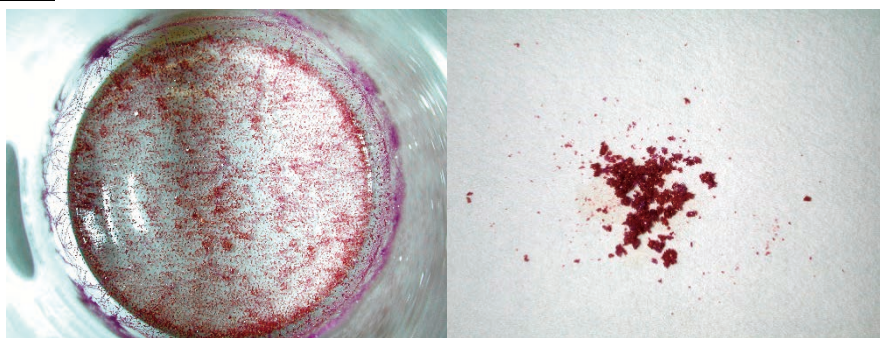
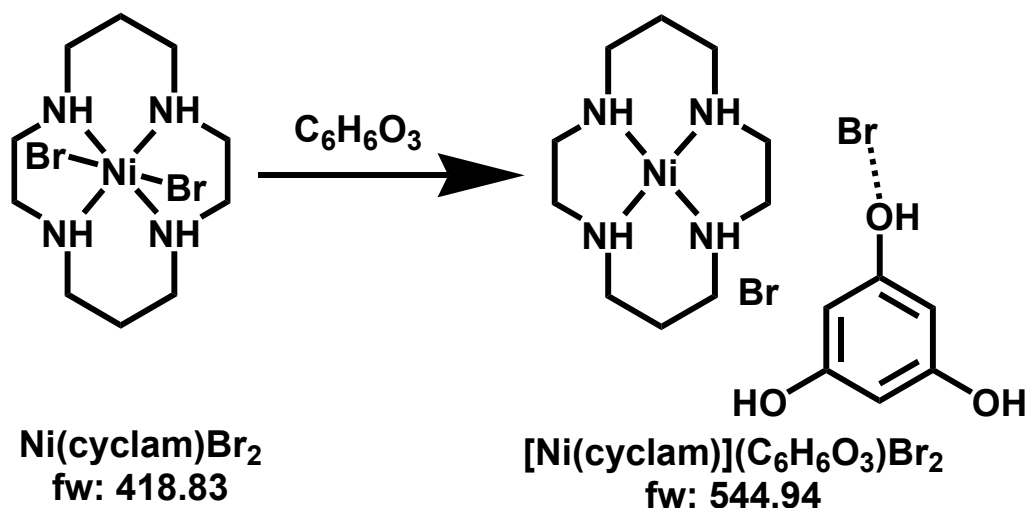


Figure 3 Crystals of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

(2) $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**)の合成



Ni(cyclam)Br₂ 0.077g (0.18 mmol) をクロロホルム 10 ml に溶かした。そこに、フロログリシノール 0.021 g (0.17 mmol) をエタノール 3 ml に溶かして加えた。そのまま自然濃縮することで赤紫色の結晶を得た。

収量 0.026 g (0.04 mmol)

収率 26 %

原料の結晶が多く回収されたため、収率が低い。

3-3. IR スペクトル

Figure 4 に $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ 錯体、Figure 5 にそのフロログリシノール付加体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**1**) の IR スペクトルを示す。また、Figure 6 に $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$ (**2**)、Figure 7 にそのフロログリシノール付加体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**) の IR スペクトルを示す。いずれの場合も付加体になることで、フロログリシノール由来のピークが $1600 \sim 1625 \text{ cm}^{-1}$ に観測された。

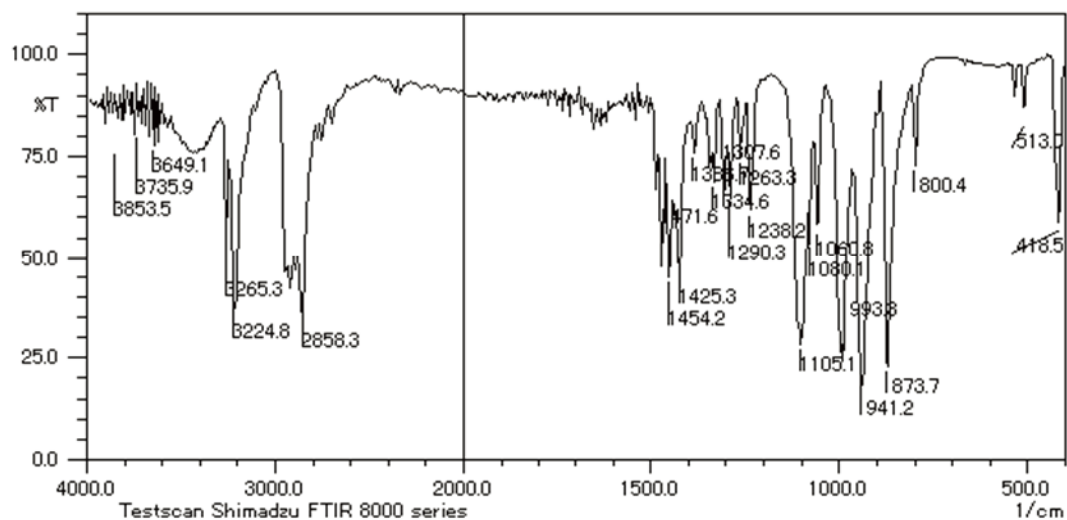


Figure 4 IR spectrum of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$

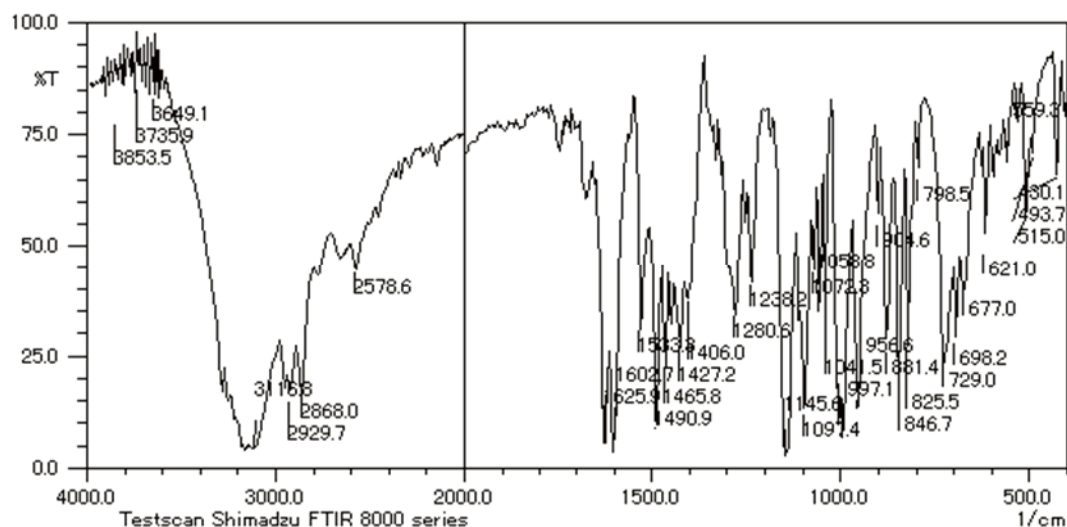


Figure 5 IR spectrum of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

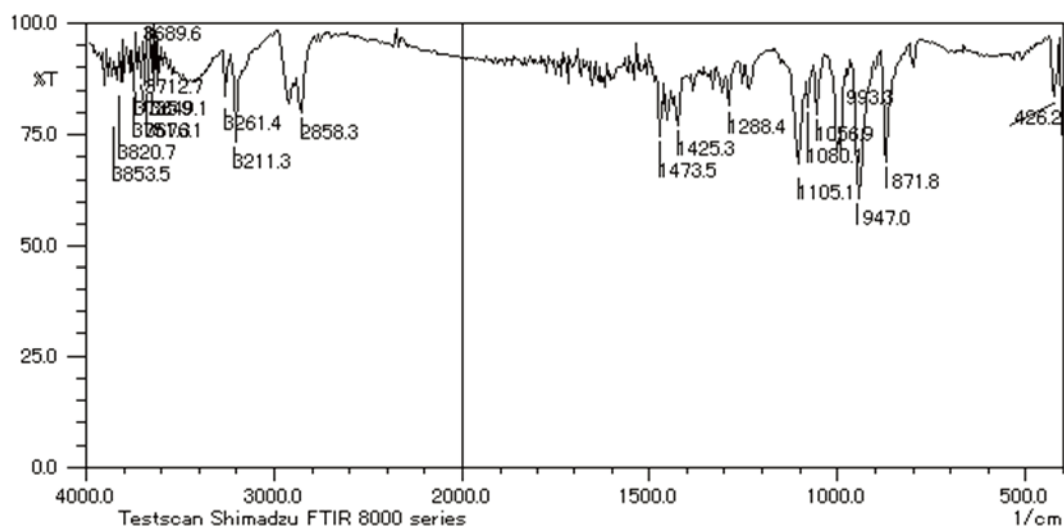


Figure 6 IR spectrum of [Ni(cyclam)Br₂] (2)

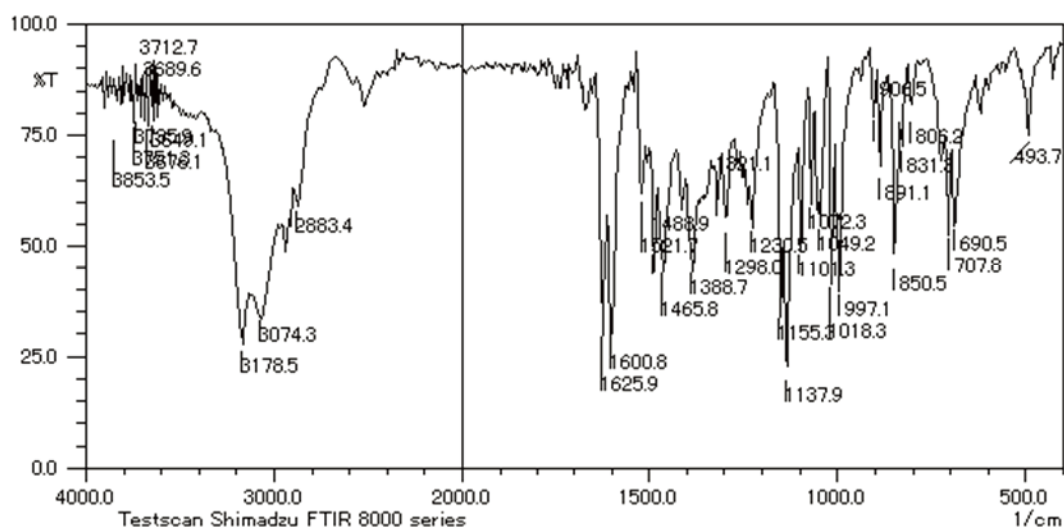


Figure 7 IR spectrum of [Ni(cyclam)]Br₂·(C₆H₆O₃) (3)

3-4. 可視部吸収スペクトル

$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) がフロログルシノール付加体を形成すると、電子スペクトルも大きく変化した。Figure 8 と Figure 10 に、それぞれ $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ と $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$ の拡散反射スペクトル（測定装置：Figure 12）を示す。どちらのスペクトルも六配位八面体型ニッケル(II)錯体に特有な吸収バンドが観測された。一方、フロログルシノール付加体になると、塩化物錯体では、四配位型の特徴であるモル吸光係数が大きい吸収が 485 nm に現れ、同時に、モル吸光係数の小さな六配位型の吸収（340 nm, 650 nm 付近）も観測された（Figure 9）。この結果は、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1) で示されるように、四配位型ニッケル(II)錯体と六配位型ニッケル(II)錯体が混在していることを示している。一方、臭化物のフロログルシノール付加体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3) では、四配位型ニッケル(II)錯体に由来する 474 nm の吸収バンドのみが観測された（Figure 11）。

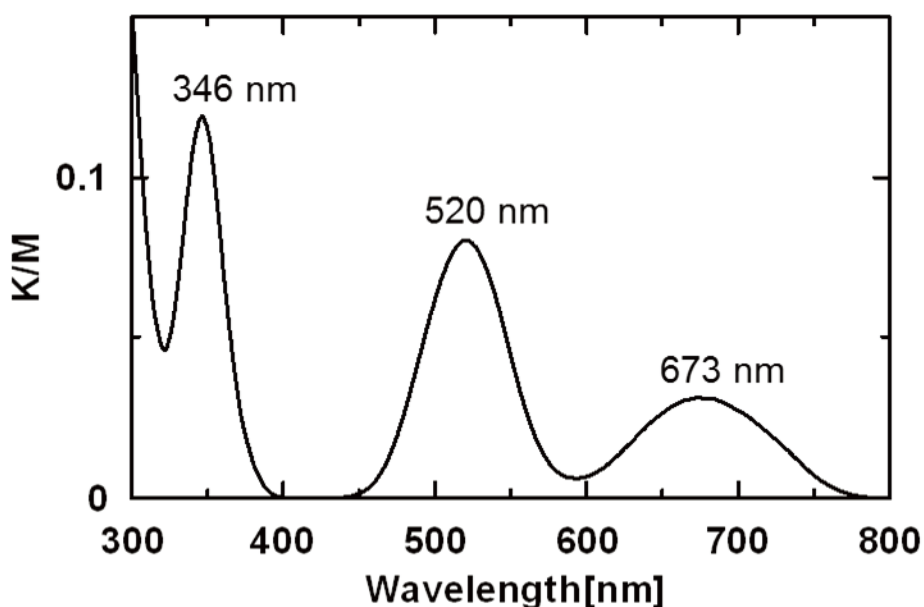


Figure 8 Diffuse reflectance spectrum of powder of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$

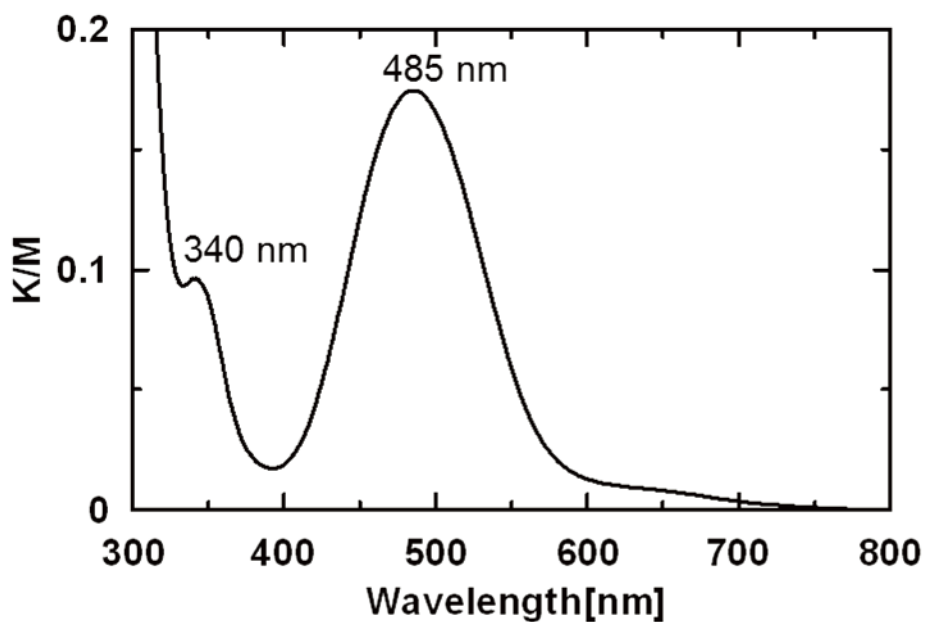


Figure 9 Diffuse reflectance spectrum of powder of $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

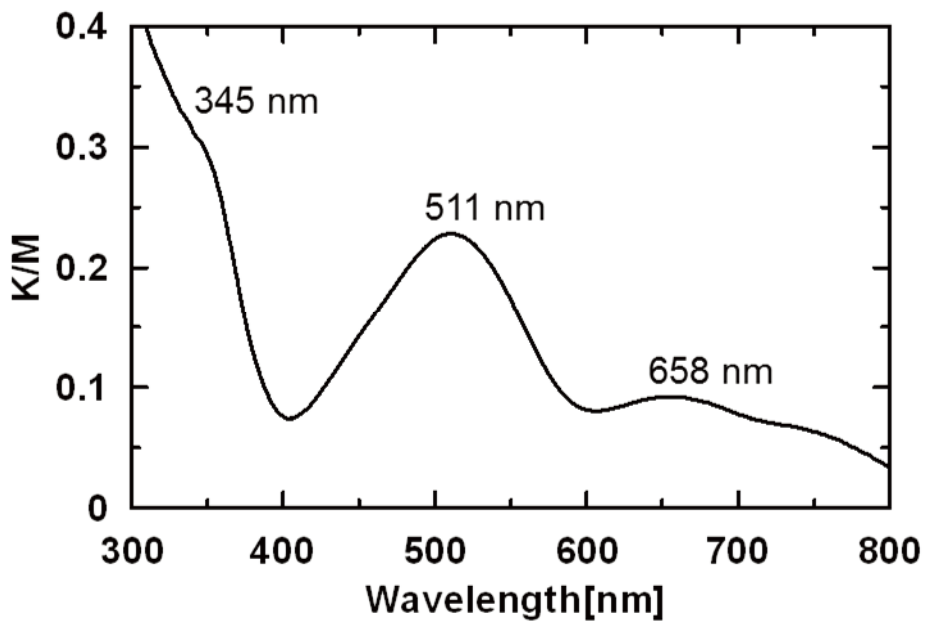


Figure 10 Diffuse reflectance spectrum of powder of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$ (2)

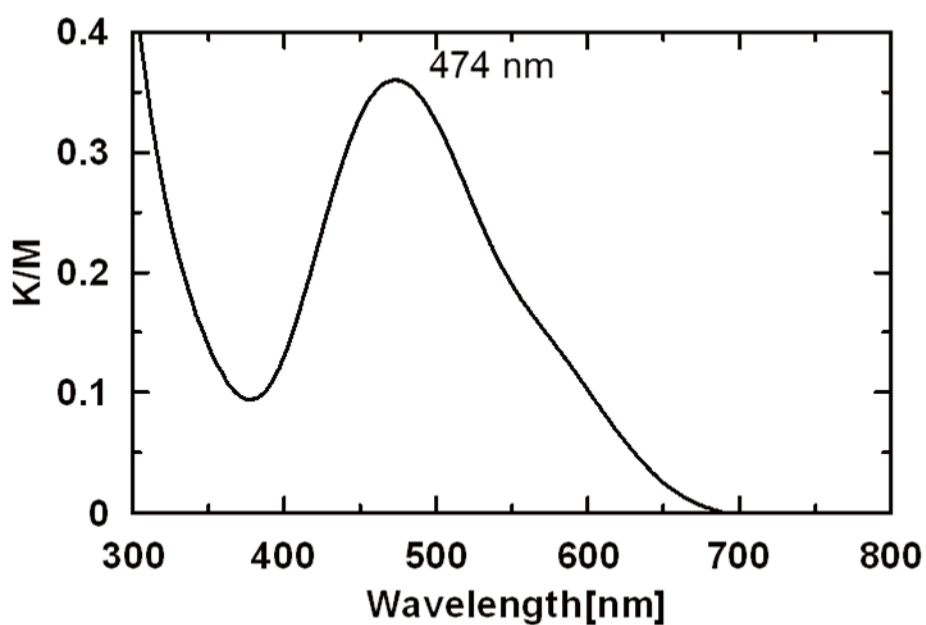


Figure 11 Diffuse reflectance spectrum of powder of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)



Figure 12 Spectrophotometer equipped with an integrated sphere

3-5. 結晶構造

Table 1 に $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**1**) の結晶解析データを示す。

Table 1 Crystal data of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)_2$ (1**)**

Empirical Formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_6$
Formula Weight	912.09
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.280 X 0.220 X 0.120 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 8.791(4)\text{\AA}$ $b = 9.263(4)\text{\AA}$ $c = 13.866(5)\text{\AA}$ $\alpha = 107.48(2)^\circ$ $\beta = 103.272(18)^\circ$ $\gamma = 96.473(16)^\circ$ $V = 1028.0(7)\text{\AA}^3$
Space Group	P-1 (#2)
Z value	1
D_{calc}	1.473 g/cm ³
F ₀₀₀	480.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	12.264 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	4705
No. Variables	241
Reflection/Parameter Ratio	19.52
Residuals: R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0353
Residuals: R (All reflections)	0.0411
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.0899
Goodness of Fit Indicator	1.040
Max Shift/Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map	0.81 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.86 e ⁻ /Å ³

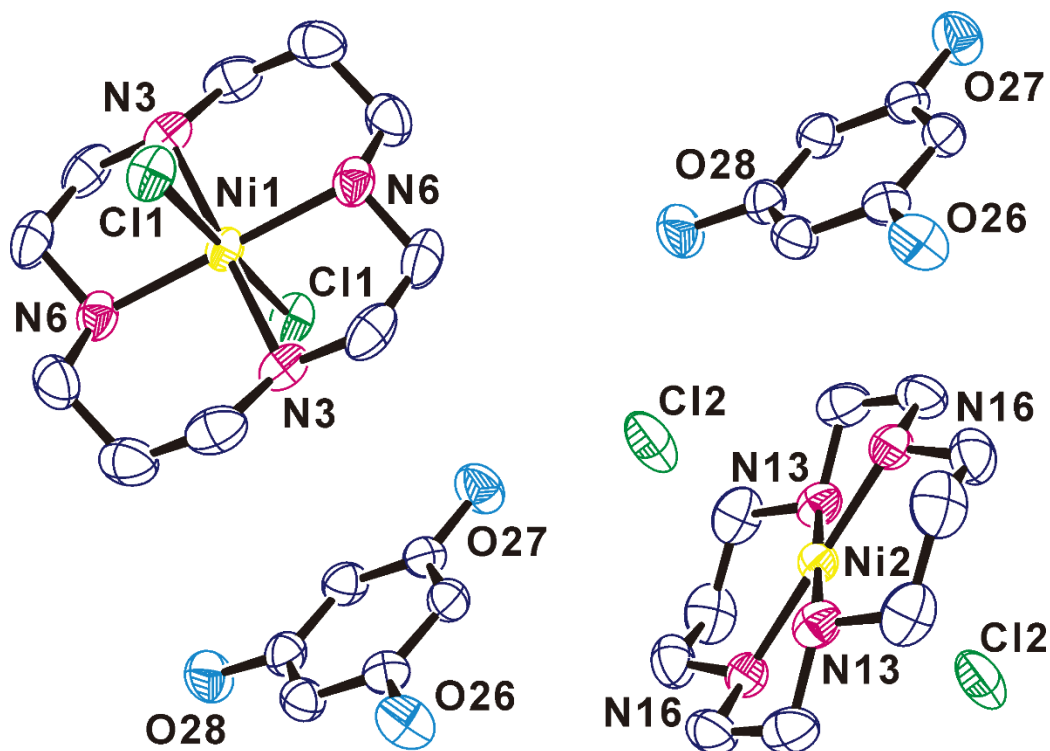


Figure 13 Structure of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**1**)
Hydrogen atoms were omitted for clearness.

錯体 **1** には平面四配位型ニッケル(Ⅱ)錯体と 2 個の塩化物イオンが配位した六配位八面体型ニッケル(Ⅱ)錯体が共存していた (Figure 13)。平面四配位型ニッケル(Ⅱ)錯体中の Ni2-N 結合距離は $1.973 \sim 1.980 \text{ \AA}$ であり、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ (FISKEX)[3]で報告されている値 $1.93 \sim 1.99 \text{ \AA}$ と良く一致している。四配位型ニッケルイオン Ni1 から 2.972 \AA 離れた位置に塩化物イオン Cl2 がある。この Cl2 はフロログルシノールの O28 と水素結合している ($\text{Cl2} \cdots \text{O28}$: $3.069(2) \text{ \AA}$) と共に、もう 1 個隣のプロログルシノールの O27 と水素結合している ($\text{Cl2} \cdots \text{O27}$: $3.057(2) \text{ \AA}$) (Figure 14, 15)。六配位型ニッケル(Ⅱ)錯体中の Ni1-N 結合距離は $2.060 \sim 2.074 \text{ \AA}$ と四配位型の Ni1-N 結合距離よりも長い。これらの Ni1-N 結合距離や Ni1-Cl1 結合距離 ($2.5404(11) \text{ \AA}$) は、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ (TAZDNC01)[4]の報告 (Ni-N : $2.066(1) \text{ \AA}$, $2.067(1) \text{ \AA}$, Ni-Cl : $2.5101(4) \text{ \AA}$) と良い一致を示している。

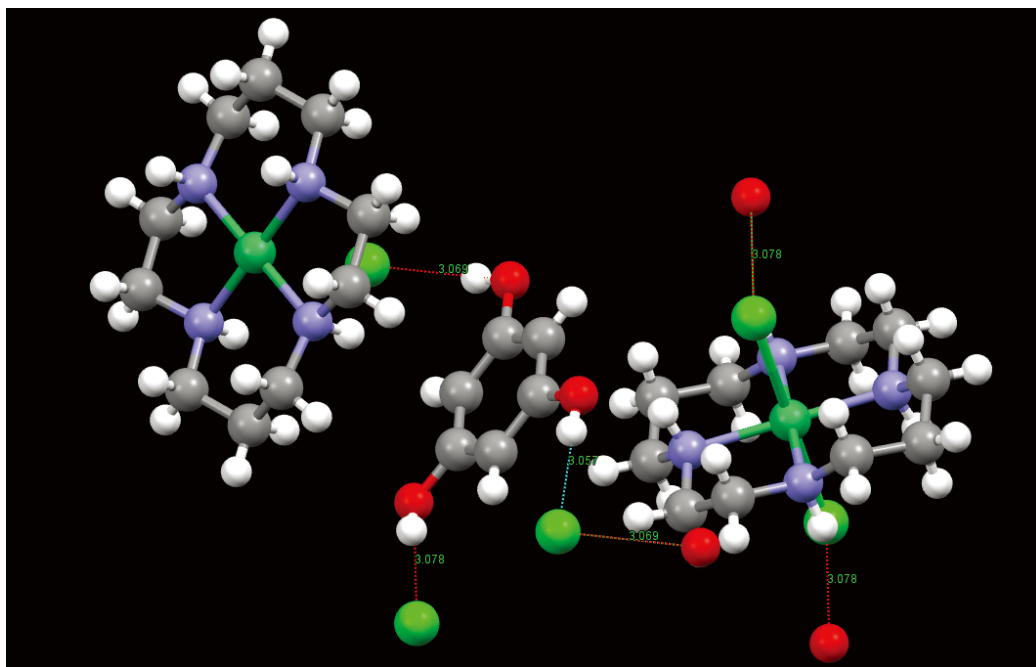


Figure 14 Hydrogen bonding network found in
[Ni(cyclam)Cl₂][Ni(cyclam)Cl₂]·2(C₆H₆O₃) (1)

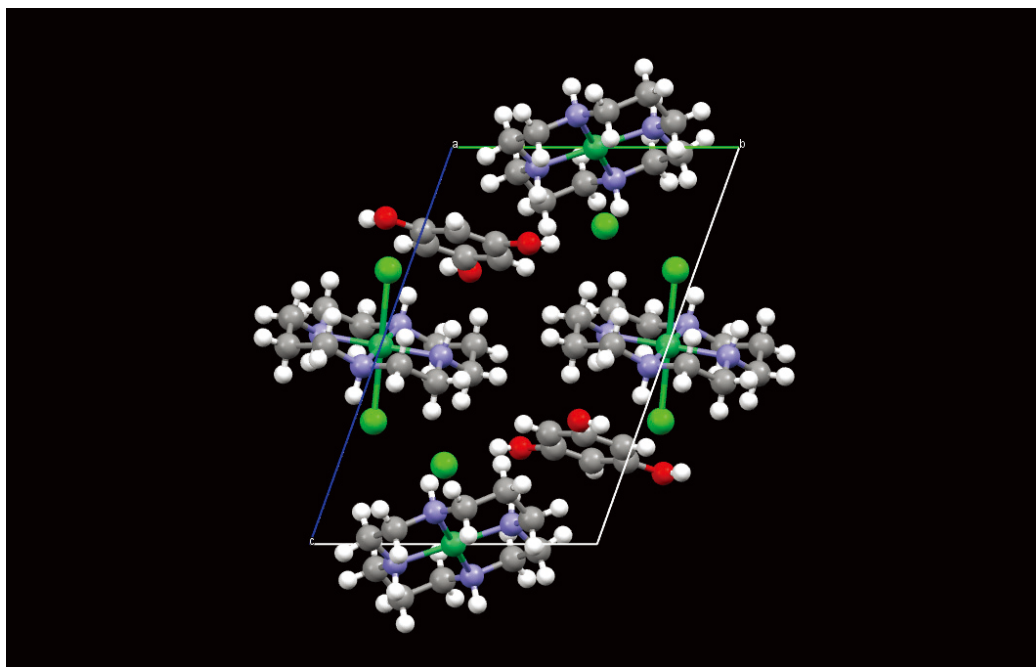


Figure 15 Packing diagram of (1), View along *a*-axis

Table 5 Selected bond distances (Å) and angles (°) of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

Ni1 N3 2.0598(18)	Ni1 N6 2.074(2)	Ni1 Cl1 2.5404(11)
Ni2 N10 1.9733(19)	Ni2 N13 1.9793(19)	
N3 Ni1 N3# 180.0	N3 Ni1 N6# 94.72(8)	N3 Ni1 N6# 85.28(8)
N3 Ni1 Cl1# 94.02(6)	N3 Ni1 Cl1 85.98(6)	N6 Ni1 Cl1 91.65(6)
N6 Ni1 Cl1# 88.35(6)	Cl1 Ni1 Cl1# 180.0	N10 Ni2 N10## 180.0
N10 Ni2 N13 85.87(8)	N10 Ni2 N13## 94.13(8)	

#: 1 - x, -y, 1 - z. ##: 2 - x, 1 - y, -z.

Table 6 Hydrogen bonds (Å) of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

Cl1---O26#	3.078(2)	Cl2---O28##	3.069(2)	Cl2---O27	3.057(2)
------------	----------	-------------	----------	-----------	----------

Symmetry operation: # -1 + x, y, z. ## x, -1 + y, z.

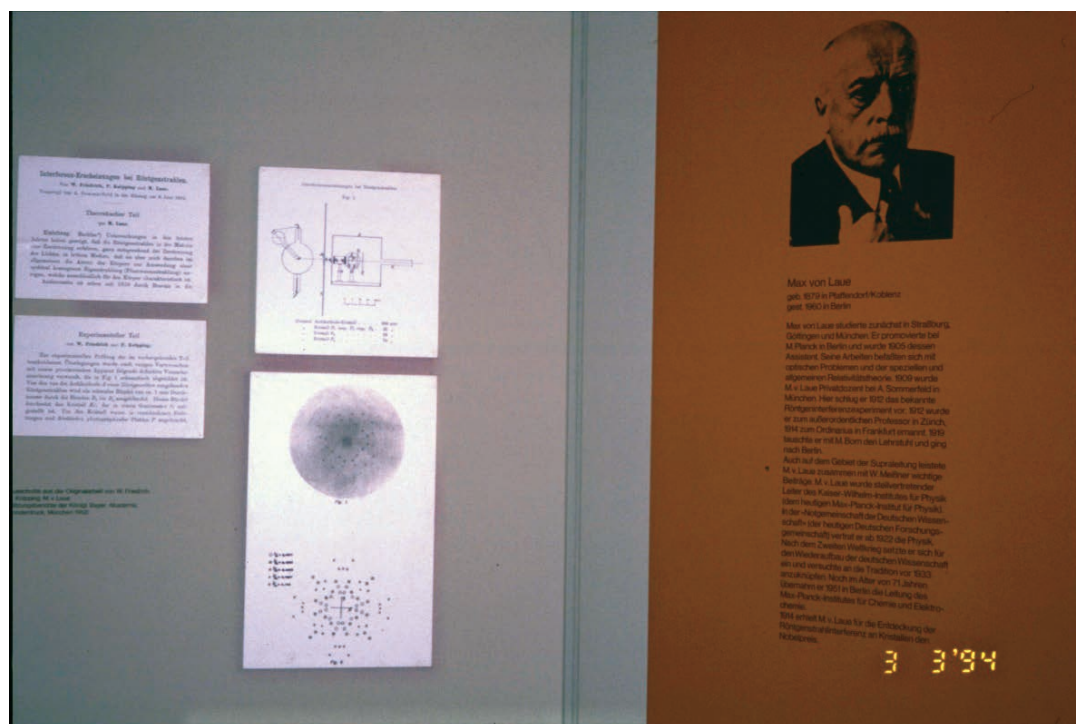


Figure 16 Laue photo (Deutsches Museum 1994/03/03)

Table 7 に[Ni(cyclam)Br₂] (2)の結晶解析データを示す。

Table 7 Crystal data of [Ni(cyclam)Br₂] (2)

Empirical Formula	C ₁₀ H ₂₄ Br ₂ N ₄ Ni
Formula Weight	418.83
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.600 X 0.070 X 0.060 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 6.963(6)\text{\AA}$ $b = 12.659(9)\text{\AA}$ $c = 8.784(5)\text{\AA}$ $\beta = 109.017(10)^\circ$ $V = 732.0(10)\text{\AA}^3$
Space Group	P2 ₁ /c (#14)
Z value	2
D_{calc}	1.900 g/cm ³
F ₀₀₀	420.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	67.864 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	1675
No. Variables	79
Reflection/Parameter Ratio	21.20
Residuals: R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0329
Residuals: R (All reflections)	0.0368
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.0810
Goodness of Fit Indicator	1.070
Max Shift/Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map	0.49 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.97 e ⁻ /Å ³

Table 8 に[Ni(cyclam)]Br₂·(C₆H₆O₃) (**3**)の結晶解析データを示す。

Table 8 Crystal data of [Ni(cyclam)]Br₂·(C₆H₆O₃) (3**)**

Empirical Formula	C ₁₆ H ₃₀ Br ₂ N ₄ NiO ₃
Formula Weight	544.95
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.350 X 0.210 X 0.130 mm
Crystal System	orthorhombic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 16.331(9)\text{\AA}$ $b = 12.952(7)\text{\AA}$ $c = 9.722(6)\text{\AA}$ $V = 2056(2)\text{\AA}^3$
Space Group	Pnma (#62)
Z value	4
D_{calc}	1.760 g/cm ³
F ₀₀₀	1104.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	48.650 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	2451
No. Variables	139
Reflection/Parameter Ratio	17.63
Residuals: R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0352
Residuals: R (All reflections)	0.0474
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.1189
Goodness of Fit Indicator	1.038
Max Shift/Error in Final Cycle	0.001
Maximum peak in Final Diff. Map	0.61 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.83 e ⁻ /Å ³

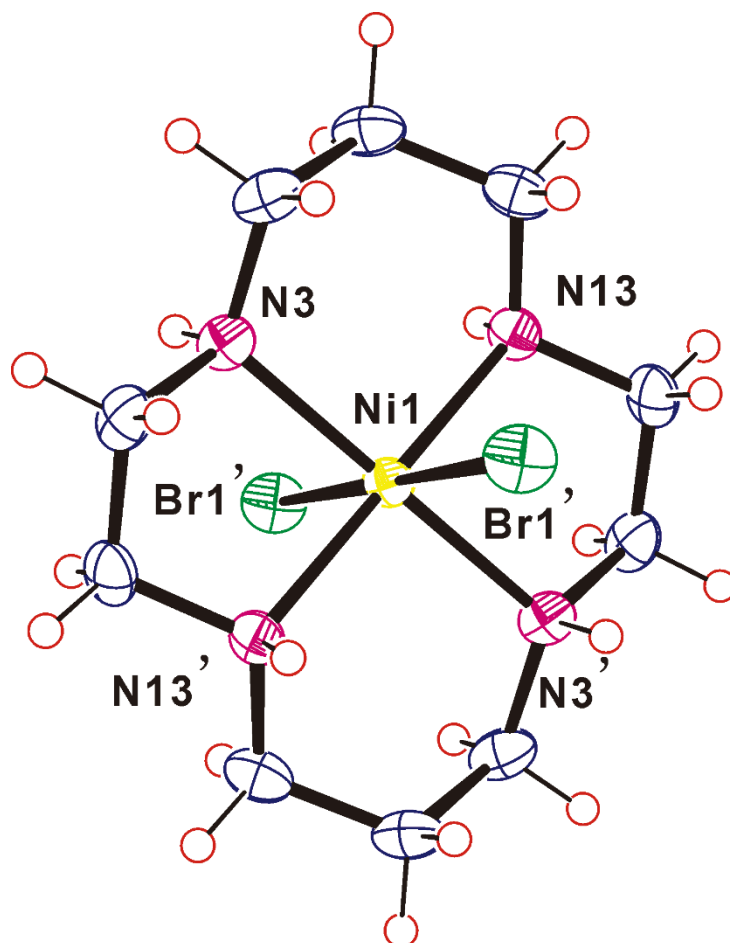


Figure 17 Structure of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$ (**2**)

Figure 17 に $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$ (**2**)の構造を示す。ニッケル(II)錯体は六配位構造をとっていた。環状配位子 cyclam は N4 平面でニッケル(II)イオンに配位し、2 個の臭化物イオンがアピカル位に配位していた。Ni-N 結合距離(Ni1-N3 2.063(3)Å、Ni1-N13 2.063(3)Å)は、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**1**)中における六配位型 Ni(II)錯体の Ni-N 結合距離とほぼ同じであった。また、Ni-Br 結合距離は 2.6936(16)Å であった。

臭化物錯体(**2**)は、塩化物錯体の場合と同様にフロログシノールとの付加体を形成した。得られた付加体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**)の構造を Figure 18 に示す。付加体を形成することで、六配位型ニッケル(II)錯体から 2 個の臭化物イオンが脱離して、四配位型ニッケル錯体が生成していた。Ni-N 結合距離(Ni1-N3 1.947(3)Å, Ni1-N13

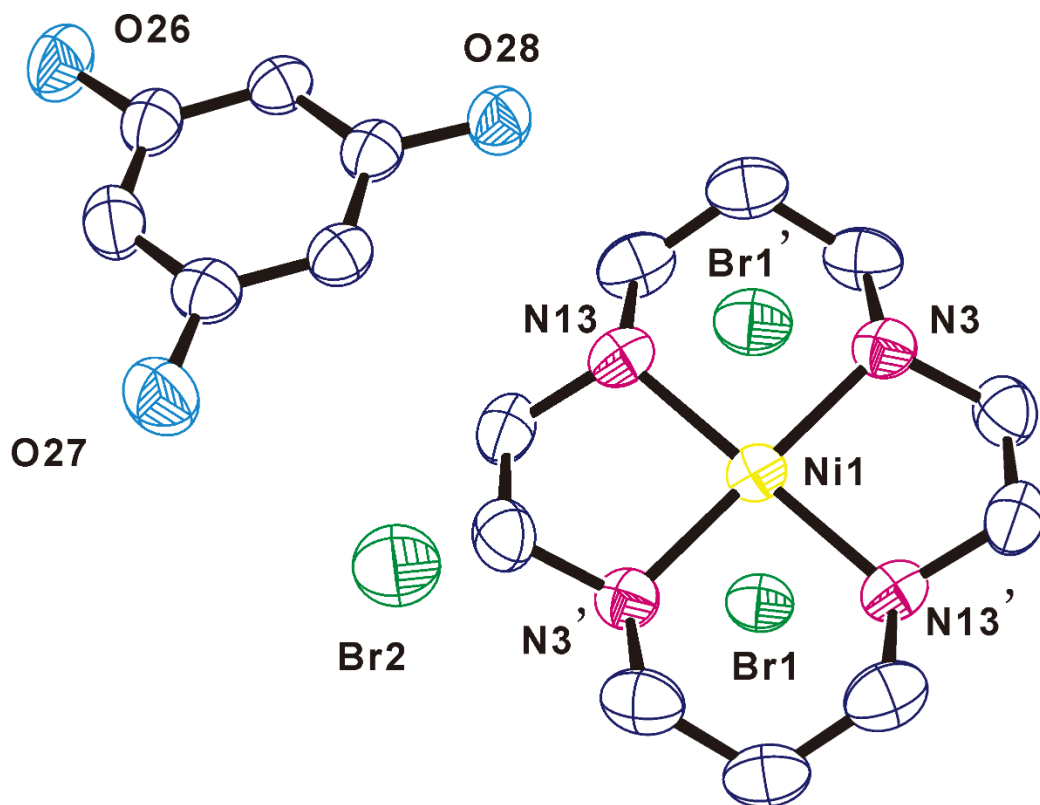


Figure 18 Structure of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**)

1.949(3) Å)は、四配位型ニッケル(Ⅱ)錯体中に見られる典型的な Ni-N 結合距離である。また、2 個の臭化物イオンは、ニッケル(Ⅱ)イオンのアピカル位に位置しているが、それらの Ni-Br 間距離は 3.268 Å であり、ニッケルイオンに配位していないことを示している。

これらの臭化物イオンとフロログシノールが水素結合ネットワーク (Table 6) を形成している (Figure 19)。臭化物の付加体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**)は、塩化物の付加体 (**1**)とは異なり、四配位型ニッケル(Ⅱ)錯体のみを含んでいる。

Table 6 Hydrogen bonds (Å) of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**)

Br1---O26#	3.237	Br2---O27##	3.196	Br2---O28###	3.212
------------	-------	-------------	-------	--------------	-------

Symmetry operation: # 1 - x, -1/2 + y, 1 - z. ## 2 - x, -1/2 + y, 1 - z.

1.5 - x, 1 - y, -1/2 + z.

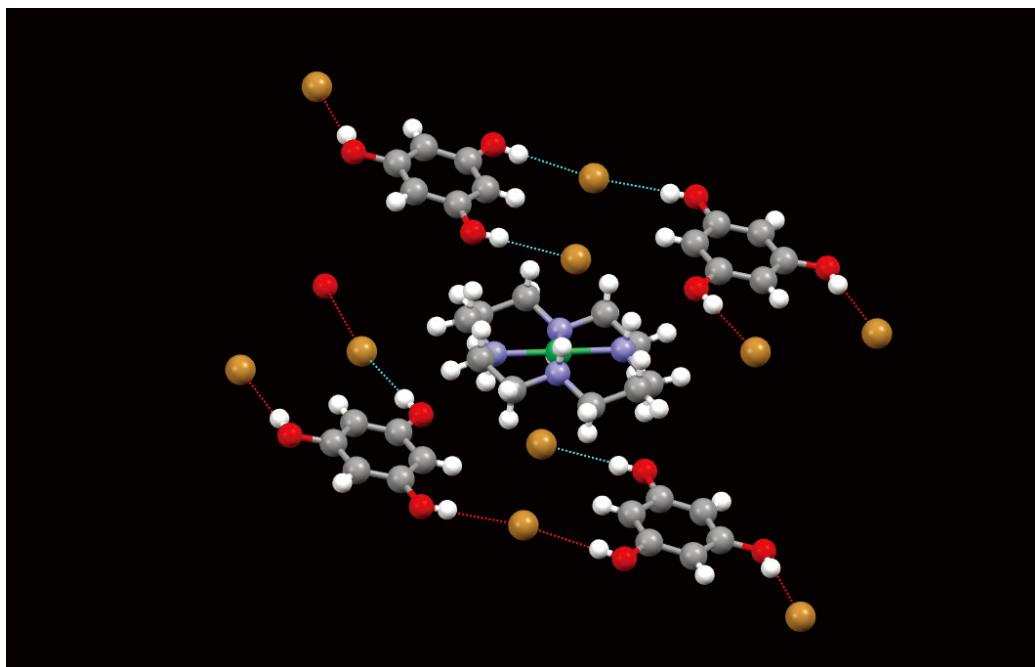


Figure 19 Hydrogen bonding network found in $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)

3-6. 加熱による付加体からのフロログルシノールの脱離

フロログルシノールの付加体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)および $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)を加熱すると、フロログルシノールが脱離することが明らかになった。その際に、フロログルシノールとの水素結合することで、ニッケル(II)イオンに配位が妨げられていたハロゲン化物イオンがニッケル(II)イオンに配位して六配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)に戻るということがわかった。

$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)および $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)を真空中 200°C で 1 時間加熱し、放冷後、IR スペクトルや電子スペクトルを測定した。以下に それらの結果を示す。

$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)を加熱した後測定した IR スペクトルには (Figure 20)、フロログルシノール由来の振動ピークは消失しており、そのスペクトルは $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ のスペクトル (Figure 4) と一致していた。また、錯体(1)の加熱後の拡散反射スペクトル(Figure 21)も、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ のスペクトル (Figure 8) と一致していた。これらの結果は、加熱により、付加体からフロログルシノールが脱離し、元の六配位型ハロゲン化物錯体に戻る事を示している。 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)錯体の加熱実験も、錯体(1)と同様な結果を得た (Figure 22, 23)。

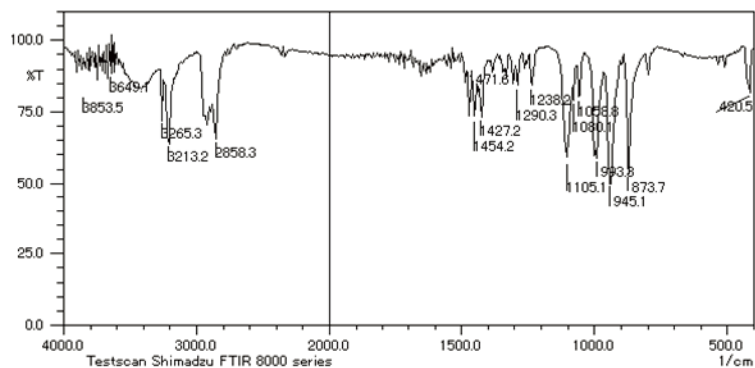


Figure 20 IR spectrum of the heated sample of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

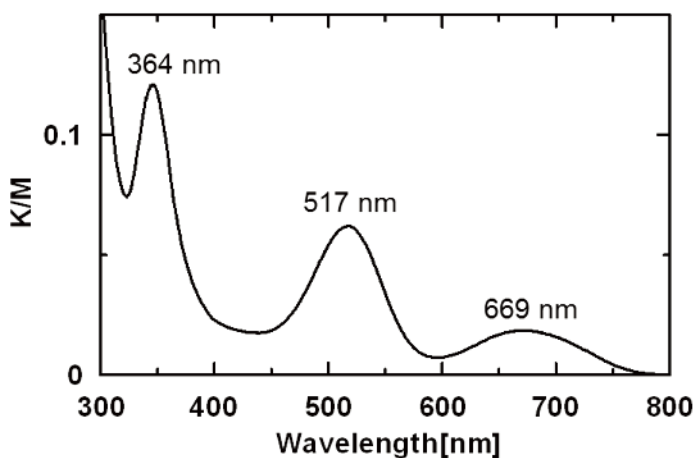


Figure 21 Diffuse reflectance spectrum of the heated sample of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

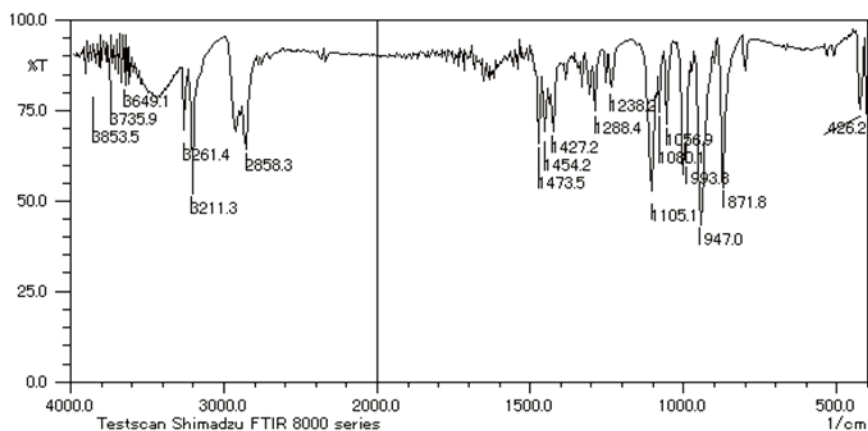


Figure 22 IR spectrum of the heated sample of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)

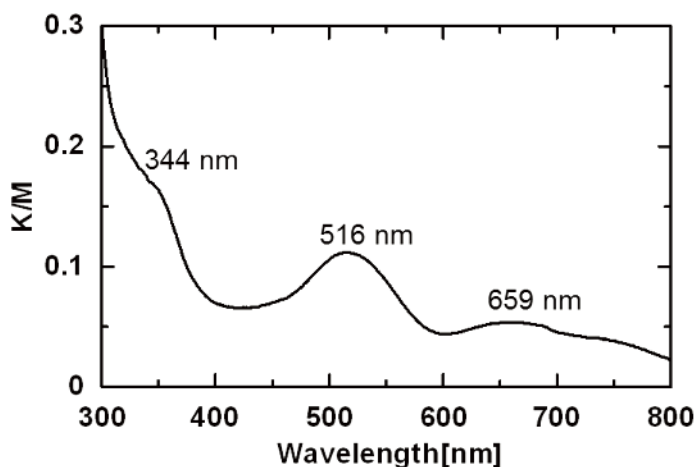


Figure 23 Diffuse reflectance spectrum of the heated sample of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**)

どちらの錯体でも IR ではフロログルシノール由来である約 1600 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} のピークが消えているため、フロログルシノールが存在しないことを示した。また、可視部吸収スペクトルではフロログルシノールが無い状態のスペクトルと一致していた。

3-7. 熱分析 (TG/DTA 測定)

フロログルシノール付加錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**1**) と $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (**3**) について TG/DTA 測定を行い、熱分析を行った (Figure 24, 25)。錯体(**1**)と錯体(**3**)はそれぞれ 285°C と 257°C でサンプルの約 25% の質量減少が観測された。この減少は、錯体が壊れていないと仮定するとそれぞれフロログルシノールの脱離に相当する質量減少であった。臭化物錯体(**3**)の方が塩化物錯体(**1**)よりもフロログルシノールの脱離温度が低いのは、フロログルシノールを含む水素結合系が臭化物錯体では塩化物錯体よりも弱いと考えられる。

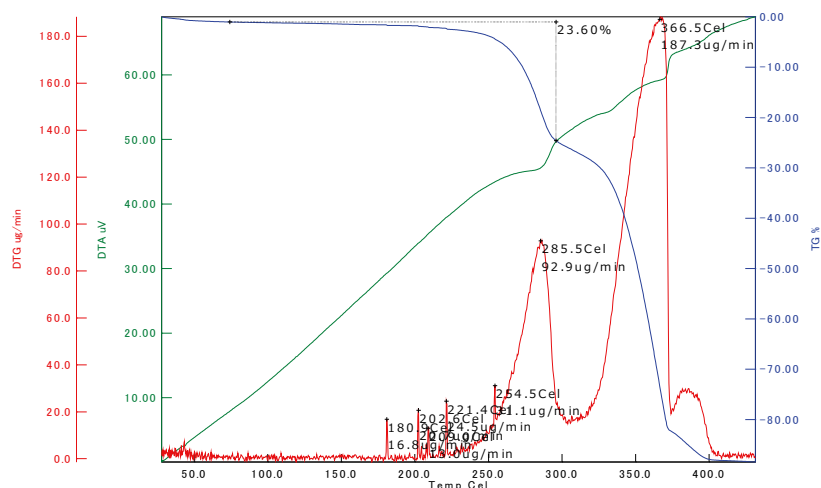


Figure 24 Thermal analysis of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)

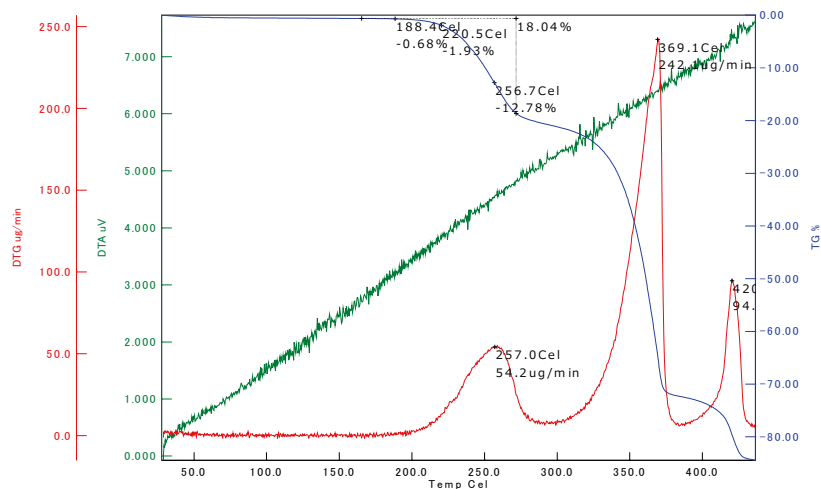


Figure 25 Thermal analysis of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (3)

3-8. 粉末 X 線測定

$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1)の粉末を室温で測定した X 線回折パターンは、錯体(1)の単結晶 X 線構造解析のデータから予測されたパターンと一致していた (Figure 26)。この粉末を 375°C で測定すると、X 線回折パターンはフロログシノールを含まない六配位塩化物錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ のパターンとおおよそ一致していた (Figure 27)。これらの結果も、加熱によりフロログシノールは付加体から脱離し、元の六配位塩化物錯体に戻る事を示している。

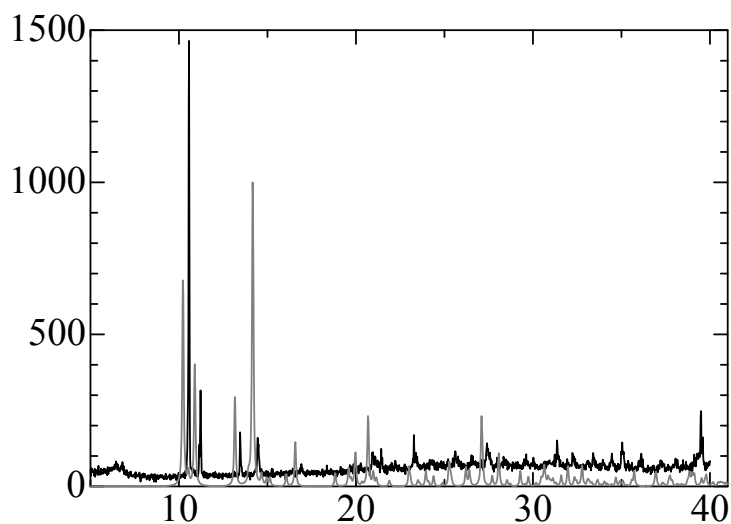


Figure 26 X-ray diffraction pattern of the sample of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1) measured at room temperature (black) and pattern predicted by single crystal of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ (1) (gray)

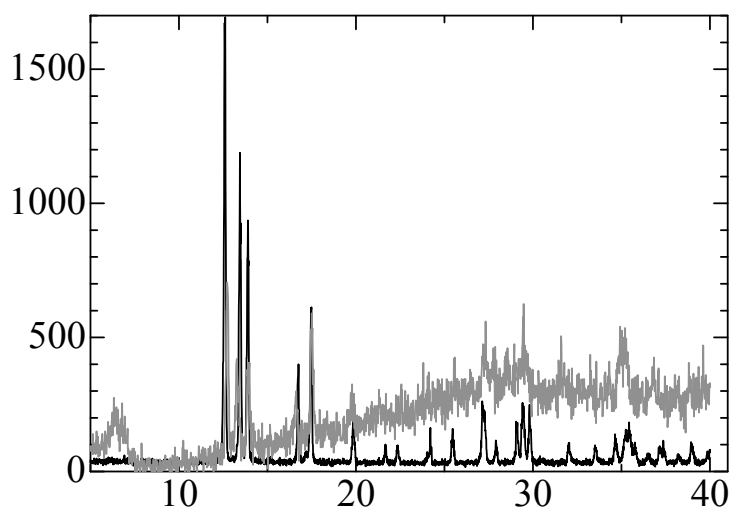


Figure 27 X-ray diffraction pattern of the sample of $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)\text{Cl}_2$ heated at 375°C (gray) and the pattern of $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ (black)

3-9. まとめ

サイクロラムにハロゲン化物イオンが配位した六配位型ニッケル(Ⅱ)錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) に OH 基をもつフロログリシノールを加えて再結晶することでフロログリシノール付加体の結晶が得られた。それらの構造は、フロログリシノールの OH 基とハロゲンが水素結合を形成していた。そのためニッケルイオンからハロゲン化物イオンが脱離し、四配位構造になっていた。また、それぞれの錯体を加熱することでフロログリシノールが抜けて元の錯体 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) に戻ることが IR スペクトルおよび電子スペクトル, TG/DTA 測定, 粉末 X 線回折によって明らかにになった。

3-10. 参考文献

- [1] T. Ito, Y. Hiratsuka, Y. Tsutsumi, T. Imamura, M. Fujimoto, Presented at 37th National Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo, April 1978, Abstracts Vol. I, p. 258.
- [2] T. Ito, K. Toriumi, *Chem. Lett.*, **1978**, 1395.
- [3] L. Prasad, S. C. Nyburg, A. Mcauley, *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 1038.
- [4] T. Ito, M. Kato, H. Ito, *Bull. Chem. Jpn.*, **1984**, 57, 2641.