

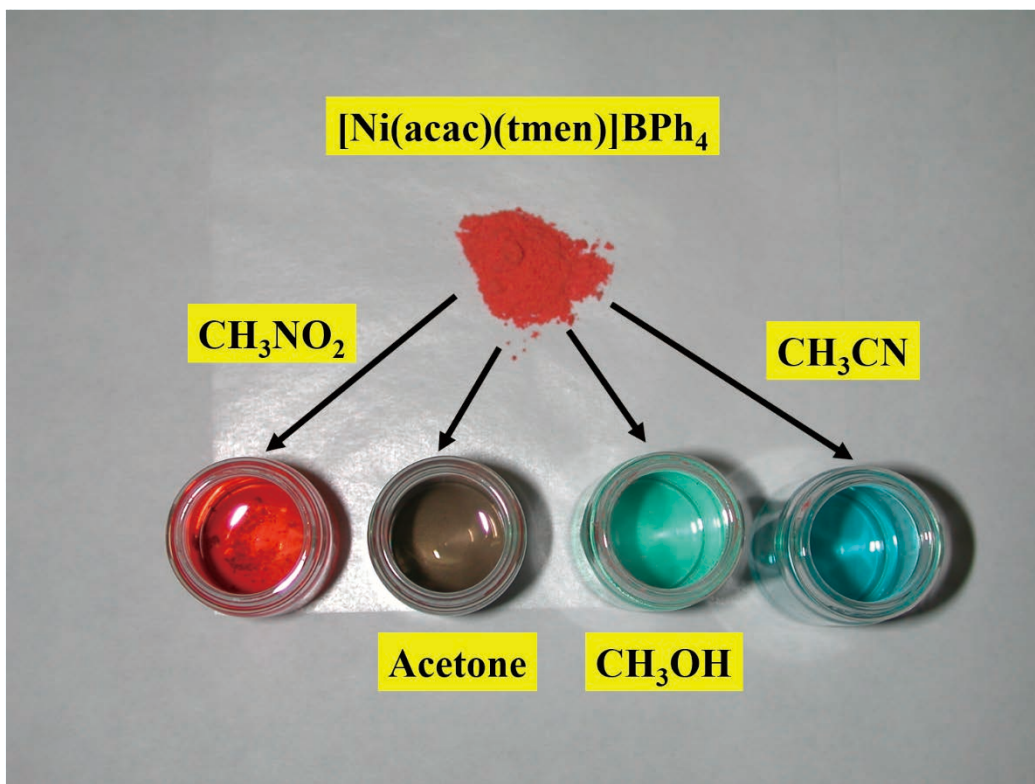
II. 溶媒や温度によって色が変化する混合配位子-ニッケル(II)錯体

1. 混合配位子ニッケル(II)錯体[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄の合成

——操作マニュアルと実験結果——

1-1. 目的

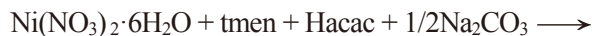
遷移金属錯体は金属イオンの種類や配位子の種類によって、さまざまな色の化合物を与える。それら遷移金属錯体の一例として、溶媒の配位能力の差によって色が変化するニッケル錯体（下図）を合成し、錯形成反応、配位構造、赤外および可視部吸収スペクトル、溶媒や温度による色の変化（クロミズム）、溶媒の配位能力、配位平衡について学ぶ。



1-2. 実験の概要

- (1) 硝酸ニッケルと *N,N,N',N'*-テトラメチル-1,2-エタンジアミン (略号: tmen [注 1]) および 2,4-ペンタンジオン (略号: Hacac [注 2]) から、(2,4-ペンタンジオナト)[トリオキソニトラト(1-)](*N,N,N',N'*-テトラメチル-1,2-エタンジアミ

ン)ニッケル(II) [注 3] (緑青色) を合成する。



- (2) (2,4-ペンタンジオナト)[トリオキシニトラト(1-)](*N,N,N',N'*-テトラメチル-1,2-エタンジアミン)ニッケル(II)をテトラフェニルホウ酸ナトリウムで処理して(2,4-ペンタンジオナト)[トリオキシニトラト(1-)](*N,N,N',N'*-テトラメチル-1,2-エタンジアミン)ニッケル(II)テトラフェニルホウ酸塩(赤橙色固体粉末)に変換する。KBr錠剤法で赤外スペクトルを測定する。



- (3) 合成した赤橙色ニッケル錯体を3種類の有機溶媒(ニトロメタン, アセトン, メタノール)に溶解し, 溶液の色を観察する。溶媒により緑青色から赤橙色溶液まで観察される。また, これら溶液の可視部吸収スペクトルを測定する。
- (4) アセトン溶液において温度による色変化を観察する。灰青色(低温, 氷浴)から, 赤橙色(高温, 50°C位)の色変化が観察される。

[注 1] 慣用名: *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン

[注 2] 慣用名: アセチルアセトン

[注 3] 慣用名: (アセチルアセトナト)(ニトラト)(*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン)ニッケル(II)

1-3. 実験操作

- (1) $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{NO}_3)(\text{tmen})]$ の合成

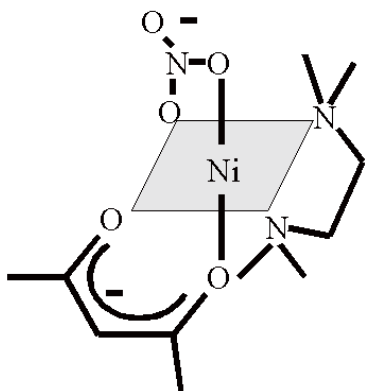
硝酸ニッケル六水和物 (MW: 290.81) 1.0g (0.0034 mol) を 100 ml ビーカーにとり, これにエタノール 20 ml を加え, 磁気回転子を入れて, ホットプレートスターラーを用いて攪拌して溶解する(この過程は加熱の必要はない)。溶解したら, そのまま攪拌しながら, 駒込ピペット (1 ml) で *N,N,N',N'*-テトラメチル-1,2-エタンジアミン (MW: 116.21, $d=0.777$) を 0.55 ml (0.0034 mol) 加える。次に, 駒込ピペット (1 ml) で 2,4-ペンタンジオン (MW: 100.12, $d=0.975$) を 0.35 ml (0.0034 mol) 加える。この溶液に, 薬包紙に量り取っておいた炭酸ナトリウム (MW: 105.99) 0.18 g (0.0017 mol) を固体のまま少しずつ加える。加え終わったら加熱しながら 30 分間攪拌を続ける [注 1] [注 2]。その後室温まで冷却し,

白色の沈殿物をひだ付（折り）濾紙で濾過して除く [注 3]。このとき，100 ml ビーカーで緑青色の濾液 ($[\text{Ni}(\text{acac})(\text{NO}_3)(\text{tmen})]$) を受ける。さらに，以下(2)の操作を続ける。

[注 1] この時，ビーカーに必ず時計皿をかぶせること，また，ホットプレートスターラーの温度調整目盛りは約 80°C に設定すること。

[注 2] もしスラリー状の反応物がはねてビーカーの器壁についたときには，少量のエタノールで反応液に洗い込む。

[注 3] ビーカーの器壁と濾紙上に付着している反応物は少量（1 ml×3 回）のエタノールで洗い込み濾過して濾液に加える。



ひだ付（折り）濾紙

六配位型緑青色ニッケル錯体：硝酸イオン，アセチルアセトナト（acac），tmen がそれぞれ二座配位子（2 個の配位原子を持つ）としてニッケル(II)イオンに配位している。

(2) $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の合成 [注 1]

上記のようにして得た $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{NO}_3)(\text{tmen})]$ のエタノール溶液に，磁気回転子を入れ，ホットプレートスターラーで攪拌しながら，あらかじめ薬包紙に量り取っておいたテトラフェニルホウ酸ナトリウム 1.2 g を固体のまま少しずつ加える。加え終わってから室温のまま 10 分間攪拌を続ける。この間，反応の進行に伴って反応溶液の色がどのように変化するか観察せよ。その後，赤燈色沈殿を桐山

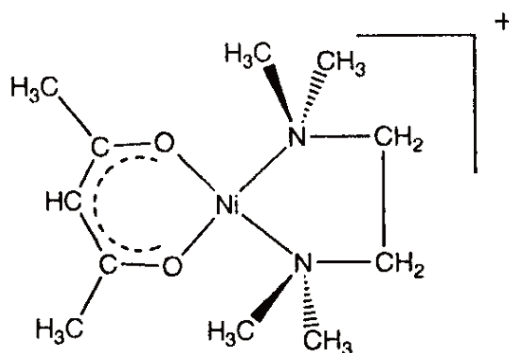
ロートと吸引ビンを用いて濾過して得る [注2]。得られた沈殿を 100 ml ビーカーに入れ、アセトニトリル 20 ml を加える。青色溶液と白色沈殿が生じるので、沈殿をひだ付（折り）濾紙で濾過して取り除く [注3]。青色の濾液はなす型フラスコ（100 ml）に受け、ロータリーエバポレーターを使用してこれを蒸発乾固させる。十分に乾燥したら、得られた赤橙色固体をスパーテルでかき出してサンプルびん（あらかじめ質量を量っておく）に入れる。収量を求め、収率を計算せよ [注4]。

[注1] アセトニトリルを用いる時にはドラフト内で行う。また、出来るだけアセトニトリルの蒸気を吸い込まないように注意する。

[注2] ガラス棒を用いて沈殿を出来る限り濾紙上に取り出すこと。濾紙はロートの濾過面に適した大きさに切って用いる。

[注3] ビーカーの器壁と濾紙上に付着している錯体は少量（1 ml×3 回）のアセトニトリルで洗い込み濾過して濾液に加える。

[注4] 収率 (%) = (収量 / 理論量) × 100 である。ただし、理論量の計算にあたっては過剰に用いた物質を基準に選んではならない。



[Ni(acac)(tmen)]⁺の構造：平面四配位型赤橙色ニッケル錯体

(3) [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ 錯体（赤色粉末）の IR スペクトルを測定する。
測定法および分光器の操作法は、装置横に設置されているマニュアル参照。

(4) [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ 溶液の溶媒による色変化と温度による色変化
合成した赤橙色ニッケル錯体を 3 種類の有機溶媒（ニトロメタン、アセトン、

メタノール) に溶解し、溶液の色を観察する。溶媒により緑青色から赤燈色溶液まで観察される。合成した $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の赤燈色固体 0.0120 g を天秤ではかり取る。この際、ピタリ 0.0120 g である必要はないが、濃度決定のため、正確にはかり質量の値を記録しておくこと。これを、10 ml メスフラスコを用いて正確に 10 ml の ①ニトロメタン溶液 (約 $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) にし、蓋のついたサンプルびん中に保存する。また、上記と同様にして赤燈色固体 0.1200 g をはかり取り、それぞれ 10 ml の②アセトン溶液および③メタノール溶液 (それぞれ約 $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) にし、蓋のついたサンプルびん中に保存する。①, ②, ③の溶液の色を観察しなさい。また、これら溶液の可視部吸収スペクトル (波長範囲 800 nm から 400 nm まで) を測定する。吸収スペクトルの測定法については測定時に指示する [注 1]。

[注 1] 有機溶媒を使用するので、溶媒蒸気で分光器を汚さないように蓋付きセルを用いる (破損したり、分光器内に溶液をこぼしたりすることがないように取扱いに注意すること)。

(5) (4)で作成した 3 種類の溶液について温度による色変化を観察する。

灰青色 (低温, 氷浴で冷却する) から, 赤燈色 (高温, ホットプレートで 50°C 位まで加熱する。この時, サンプルびんの蓋は必ずはずしておくこと。ドラフト内で実験すること) の色変化が観察される。また, 低温時と高温時の色調観察を繰り返し行い, 可逆である (平衡になっている) ことを確認する。

1-4. 実験上の注意

(a) 全般的

- ①実験操作をよく読んで手順を頭に入れてから取り掛かること。
- ②用いる試薬を無駄にしないこと。器具を大切に扱うこと。
- ③実験の各段階をよく観察し, 色の変化などを注意深く見ること。
- ④後片付けをし, 廃液処理に注意すること。指定された容器に捨てること。
- ⑤特に, ニッケル錯体を含む溶液は絶対に流しに捨ててはならない。
- ⑥用いるガラス器具, 葉さじ等は乾燥器であらかじめ乾燥させておくこと。
- ⑦加熱を伴う合成実験中は必ず保護メガネをかけること。
- ⑧有機溶媒や試薬, 錯体が手や皮膚に付着した場合には, 出来るだけ速やか

に石鹼と水で洗浄する。

- ⑨ホットプレートスターラーでやけどをしないように注意すること。
- ⑩アセトニトリルやメタノール溶液の取扱はドラフト内で行い、蒸気を出るだけ吸い込まないようにすること。

(b) 器具の洗浄について

ガラス器具等に付着した赤橙色のニッケル錯体は、水に溶けにくいいため、丁寧に洗浄しないと落ちないことがある。どうしても取れないときには、ごく少量のアセトン（0.5 ml 程度でも十分）を駒込ピペットでかけ、溶かして落とすこと。

(c) 合成品、廃液の処理について

- ①残ったニッケル錯体は指示された回収びんにいれておく。
- ②液を捨てる際には容器（ドラフト中）の種類を間違えないように注意せよ。
- ③ニッケル錯体の有機溶媒溶液は、ニッケル廃液容器へ（ニトロメタン溶液は回収）。
- ④ニッケル錯体のついた濾紙は回収ポリバケツに入れること。

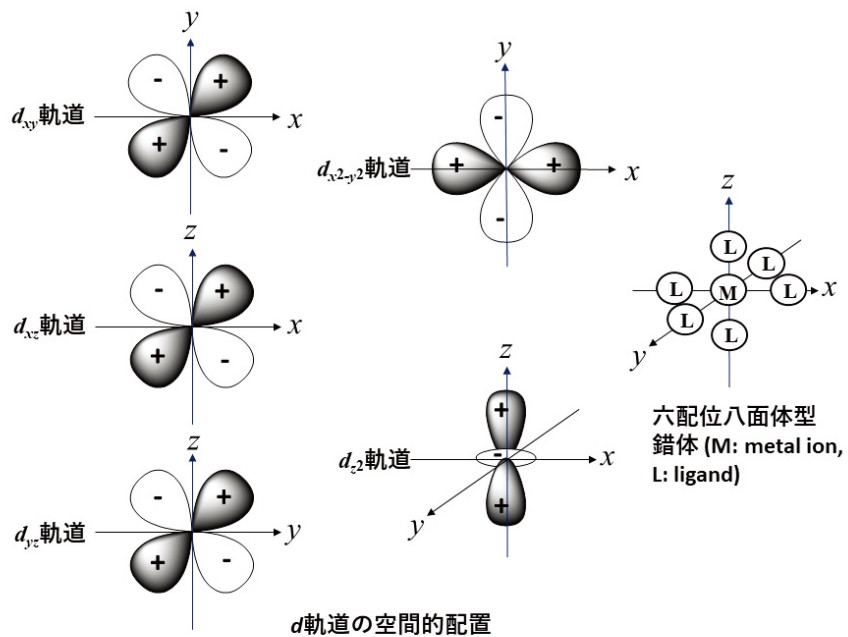
1-5. 考察

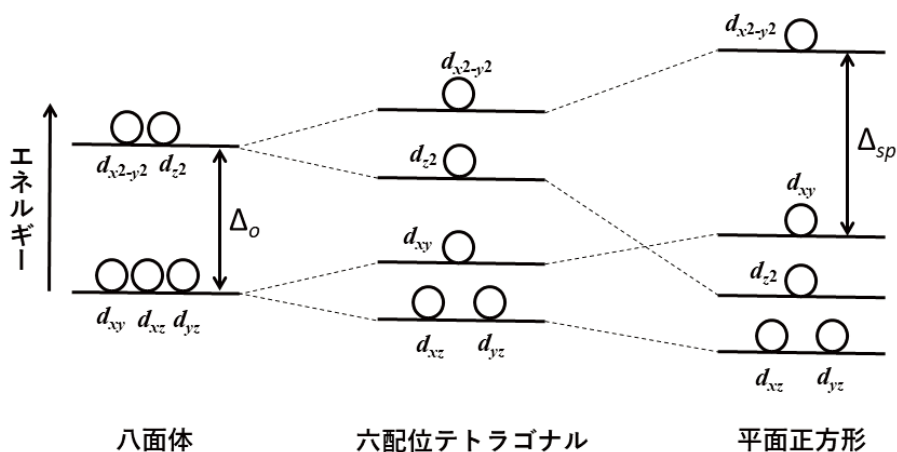
- (1) $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体の IR スペクトルについて、ピークの帰属をしなさい。
- (2) $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体は固体状態でどのような構造の錯体になっているか、添付した拡散反射スペクトルから推定しなさい。
- (3) それぞれの溶液の可視部吸収スペクトルについて、 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ および、そこでのモル吸光係数 $\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ を求めなさい。
- (4) ①ニトロメタン、②アセトン、③メタノール溶液の色と、得られた可視部吸収スペクトルを対応づけなさい。
- (5) ①ニトロメタン、②アセトン、③メタノール溶液中でのニッケル錯体の溶存状態（化学種）を考えなさい。また、このような違いが生じる理由を考えなさい。
- (6) ②アセトン溶液ではある平衡系が成立している。室温におけるこの平衡定数を見積もりなさい。

1-6. 付録

(1) 電子スペクトル

一般に、金属錯体になると 5 種類 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) の d 軌道のエネルギー順位は同一ではなくなる (d 軌道の分裂: 下図参照)。 d 軌道の分裂の様子は金属錯体の構造に依存して異なる。これらの d 軌道に d 電子 (Ni(II) の場合は d^8) が充填される。エネルギーが低い d 軌道から高い軌道に電子が遷移する際に、そのエネルギーギャップ ($\Delta E = h\nu$) に相当する電磁波を吸収する。この電磁波が可視部領域の光に相当するため、多くの金属錯体は呈色する。六配位型ニッケル錯体は緑からブルーの色を示すことが多く、平面四配位型ニッケル錯体では、黄色、オレンジから赤色を示す。





異なった構造を持つ錯体における中心金属 d 軌道の結晶場分裂 Δ の下付き記号は錯体の形を示す (o : octahedral, sp : square planar)。

(2) 平衡系の解析

溶液中で錯体が、四配位型錯体と 2 個の溶媒分子(S)が配位した六配位型錯体との平衡系で存在している時、四配位型化学種の濃度[4]と六配位型化学種の濃度[6]を用いて以下の関係式が得られる。



この平衡系の平衡定数(K)を、

$$K = [6]/[4] \quad \text{--- (1)}$$

とする。ここでは溶媒分子の濃度は定数と考え式の中に入れない。

系に持ち込んだ錯体の濃度(C_t)は、式(2)で表される。

$$C_t = [4] + [6] \quad \text{--- (2)}$$

ある一定波長（例えば 500 nm）における吸光度(A)は、四配位型化学種のモル吸光係数(ϵ_4)と六配位型化学種のモル吸光係数(ϵ_6)を用いて、式(3)となる。

$$A = \epsilon_4[4] + \epsilon_6[6] \quad \text{--- (3)}$$

式(2)より、

$$[6] = C_t - [4] \quad \text{--- (4)}$$

式(4)を用いて式(3)および式(1)の[6]を消去すると,

$$A - \varepsilon_6 C_1 = (\varepsilon_4 - \varepsilon_6)[4] \quad \text{--- (5)}$$

$$K = (C_1 - [4])/[4] \quad \text{--- (6)}$$

式(5)と式(6)から, 式(7)が導出される。

$$K = (C_1 \varepsilon_4 - A)/(A - \varepsilon_6 C_1) \quad \text{--- (7)}$$

四配位化学種しか存在しない溶液(例えば非配位性溶媒のニトロメタン)では, ある波長における吸光度(A_4)は, $\varepsilon_6 C_1 = 0$, $A_4 = C_1 \varepsilon_4$ となり, 式(7)は以下のようなになる。

$$K = (A_4 - A)/(A - \varepsilon_6 C_1) \quad \text{--- (8)}$$

六配位化学種の ε_6 を別の実験から見積もることが出来れば, 式(8)の K を求めることが出来る。

一般にニッケル錯体では, 可視部で ε_4 に比べて ε_6 は非常に小さい。そこで, 解析に選んだ波長で $\varepsilon_4 \gg \varepsilon_6$ が確認されれば, $A \gg \varepsilon_6 C_1 \approx 0$ と近似して, 式(9)が得られる。この式から K のおおよその値を見積もることが出来る。

$$K = (A_4 - A)/A \quad \text{--- (9)}$$

以上のラフな計算とは別に, 吸収スペクトルの温度変化を測定し, そのデータを解析することで, K , ε_4 , ε_6 , ΔH , ΔS を決定できる [1,2]。その方法を考えてみてください。



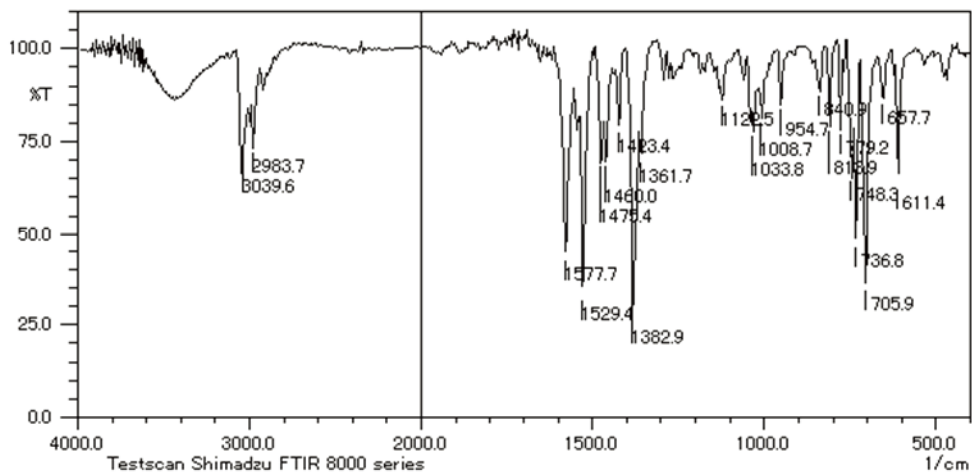
赤外分光光度計



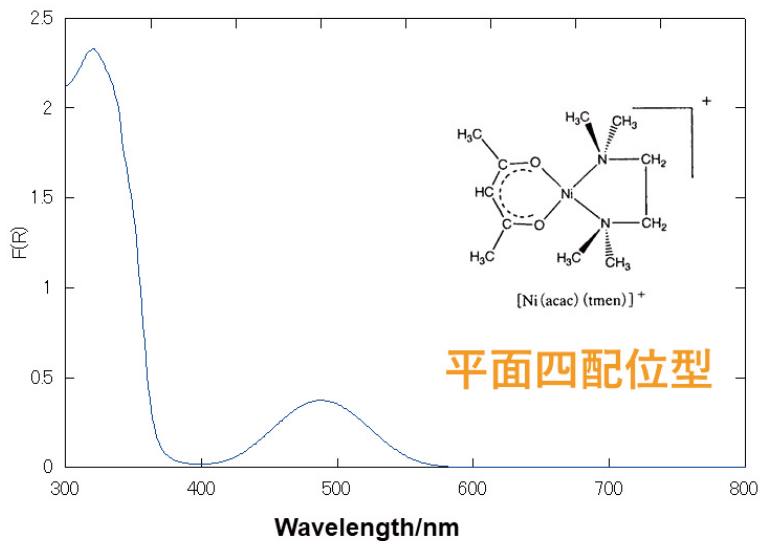
紫外可視分光光度計

1-7. 測定結果

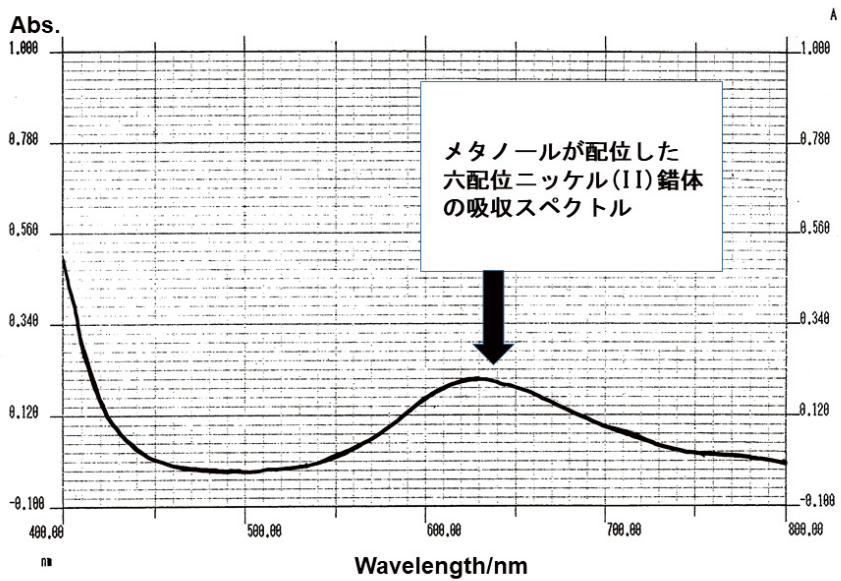
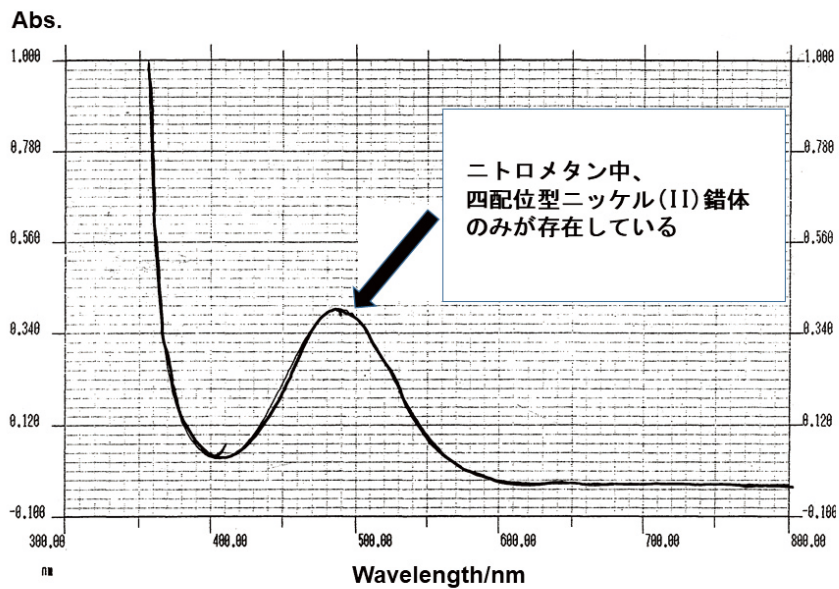
(1) $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体（赤色粉末）の IR スペクトル

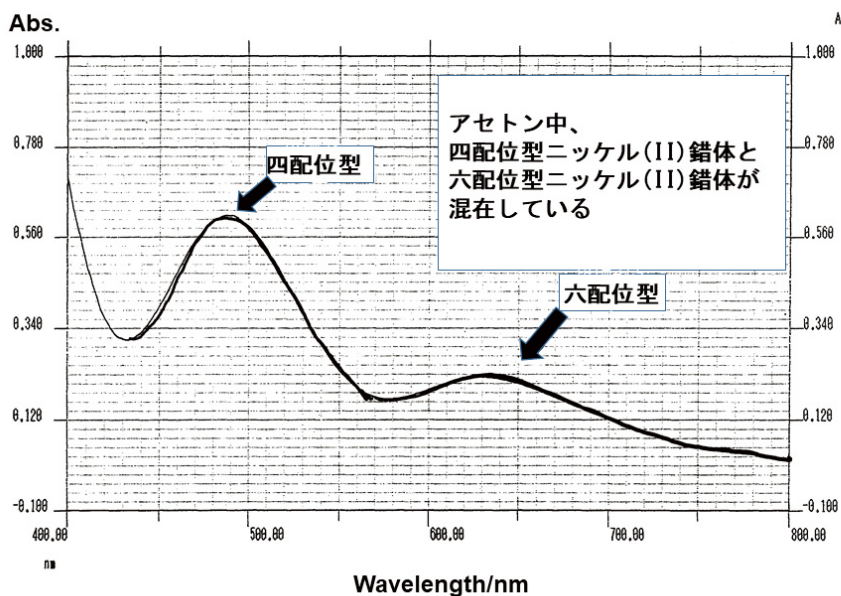


(2) $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体（赤色粉末）の固体拡散反射スペクトル



(3) 溶液中での可視部吸収スペクトル





(4) 加熱と冷却（平衡系の確認）

加熱（約 60℃）



冷却（氷水）



ニトロメタン溶液（左）、アセトン溶液（中）、メタノール溶液（右）

ニトロメタン溶液およびメタノール溶液の色は温度変化しないが、アセトン溶液の色は温度により大きく変化する、この変化は可逆になっている。

1-8. 参考文献

[1] Mochizuki, K., and Ikeda, Y.:

Synthesis and square planar-octahedral equilibrium of bismacrocylic dinickel(II) complexes with polymethylene bridges of various lengths.

Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1587-1591 (1990).

[2] Mochizuki, K., Iijima, A., Endoh, Y., and Ikeda, Y.:

The square planar-octahedral equilibrium of bismacrocylic Ni(II)Ni(II) and Cu(II)Ni(II) complexes with polymethylene bridges of various lengths.

Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 565-570 (1990).

2. [Ni(acac)(tmen)]⁺の DFT 計算と可視部吸収スペクトル

2-1. 目的

物質創製実験の実験項目である『金属錯体の合成』では、アセチルアセトナト (acac) 配位子と *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (tmen) が配位した混合配位子錯体 [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ を合成の目的物としている。この錯体は平面四配位型をとっており、その電子スペクトルには可視部 488 nm 付近に吸収バンドが観測される。このニッケル(II)錯体の電子スペクトルについての理論的計算はこれまでに報告されていない。本章では、錯陽イオン部分 [Ni(acac)(tmen)]⁺ について DFT および TD-DFT 計算を行い、安定構造と可視部吸収スペクトルについて計算結果と実験結果との比較を報告する。

2-2. 計算方法

量子計算プログラムとして Gaussian16W [1] を使い、パーソナルコンピューターを用いて計算を行った。初期構造としてテトラフェニルボレート塩の単結晶 X線構造解析から得られた陽イオン部の座標 (II-3 章参照) を使用して、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 +1、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。

Table 1 Results of the calculation

Zero-point correction	0.341632
Thermal correction to Energy	0.360817
Thermal correction to Enthalpy	0.361761
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.295541
Sum of electronic and zero-point Energies	-863.731821
Sum of electronic and thermal Energies	-863.712636
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-863.711692
Sum of electronic and thermal Free Energies	-863.777911

a) Hartree/Particle

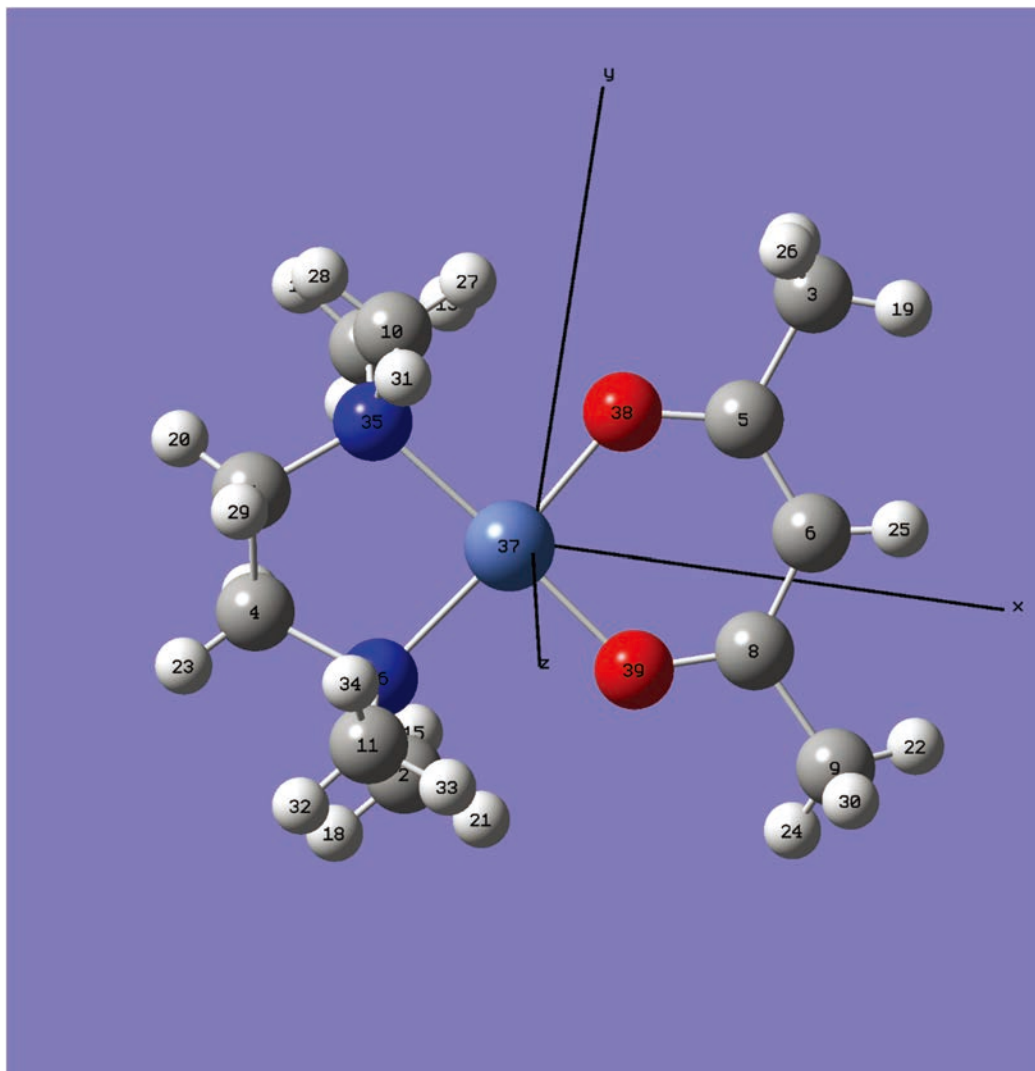


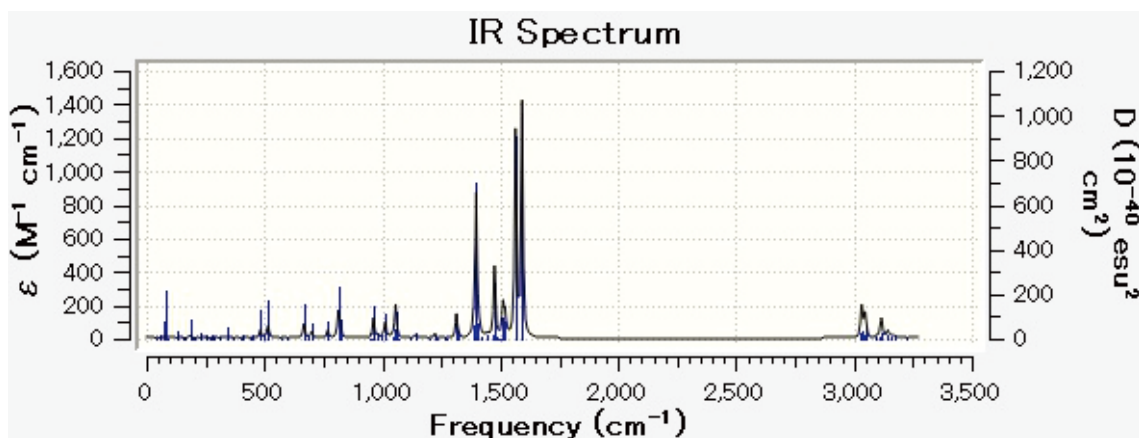
Figure 1 Structure of $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]^+$ and numbering for atoms

- (2) Table 2 に、初期構造 (X-線構造解析) と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。両者を比較すると、最適化された構造は、初期値である X 線構造解析から得られた値と大きく変わっていない。

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

	X-ray analysis	Calcd.
Ni37-O38	1.8366(18)	1.84039
Ni37-O39	1.8458(18)	1.84036
Ni37-N35	1.936(2)	1.98794
Ni37-N36	1.945(2)	1.98789
O38-C5	1.276(3)	1.28299
O39-C8	1.281(3)	1.28301
C5-C6	1.381(4)	1.39288
C6-C8	1.373(4)	1.39286
O38-Ni37-O39	94.76(8)	94.80617
N35-Ni37-N36	87.87(9)	88.06369

- (3) また、計算によって得られた IR スペクトルを Figure 2 に示す。アセチルアセトナト配位子のカルボニル基を含む共役系の振動に基づくピーク ($\nu_{C=O}$) が 1592.93 cm^{-1} に認められた。実際の測定値は 1529.4 cm^{-1} であったため、実測値/計算値から求められるスケール係数は 0.960 であった。基底関数 aug-cc-PVTZ を用いた計算でのスケール係数は 0.968 ± 0.019 とデータベースに記載されている [2]。今回得た値はこの範囲内に収まっている。

**Figure 2** Calculated IR spectrum of [Ni(acac)(tmen)]⁺

(4) 分子軌道

Figure 3 に計算の結果得られた LUMO, HOMO, および HOMO-5 の軌道を示す。

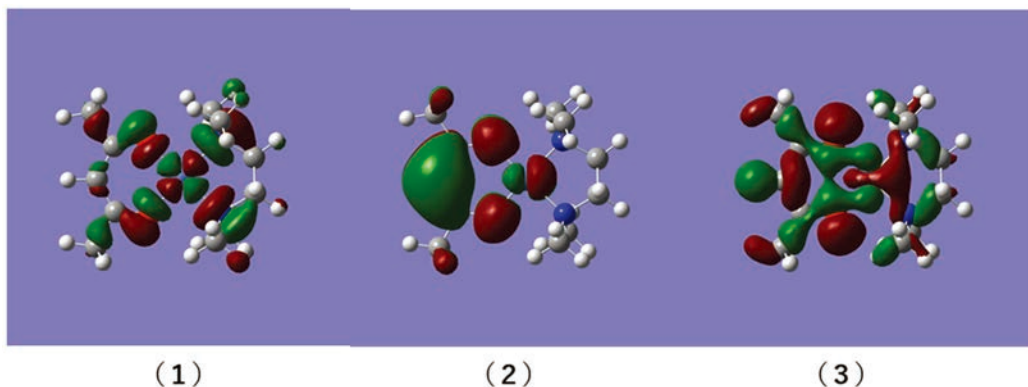


Figure 3 Orbitals: No. 69 LUMO (1), No. 68 HOMO (2), and No. 63 HOMO-5 (3)

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 $acac$ の軌道が大きく関与している。また、HOMO-5 は d_{xy} 軌道を含んでいる。

(5) 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 5 まで)を Table 3 に示す。さらに Excited State 1-5 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。これらの励起状態から、一番遷移強度の値が大きい State 4 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。基本的に、No. 63 MO (HOMO-5)から No. 69 MO (LUMO)への電子遷移が主に起きていることがわかる。この state 4 への遷移 (486.71 nm) のみが可視部に観察され、 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} (d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}))$ [4]に対応していると考えられる (Figure 4 参照)。実測の可視部吸収スペクトルには、488 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。

Table 3 Excitation energies and oscillator strengths

Excited State	1:	Singlet-A	2.0768 eV	597.01 nm	f=0.0004
<S**2>=0.000					
	60 ->	69	-0.10339		
	67 ->	69	0.70473		
	67 <-	69	-0.10799		
Excited State	2:	Singlet-A	2.2189 eV	558.78 nm	f=0.0000
<S**2>=0.000					
	64 ->	69	0.37173		
	65 ->	69	0.38256		
	68 ->	69	0.46353		
Excited State	3:	Singlet-A	2.3664 eV	523.93 nm	f=0.0000
<S**2>=0.000					
	66 ->	69	0.70107		
Excited State	4:	Singlet-A	2.5474 eV	486.71 nm	f=0.0000
<S**2>=0.000					
	60 ->	69	0.27293		
	62 ->	69	0.30606		
	63 ->	69	0.56606		
Excited State	5:	Singlet-A	3.8352 eV	323.28 nm	f=0.0001
<S**2>=0.000					
	64 ->	69	-0.30772		
	65 ->	69	-0.33638		
	68 ->	69	0.53420		

Table 4 Oscillator strengths ^{a)}

State	Strength
1	0.0002558
2	0.00004
3	0.0003519
4	0.0004545
5	0.0002558

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
60	2.00000	0.14898	0.00000
62	2.00000	0.18735	0.00000
63	2.00000	0.64085	0.00000
69	0.00000	0.00000	0.97717
SUM		0.97717	0.97717

a) Calculated by Multiwfn (ref. 3)

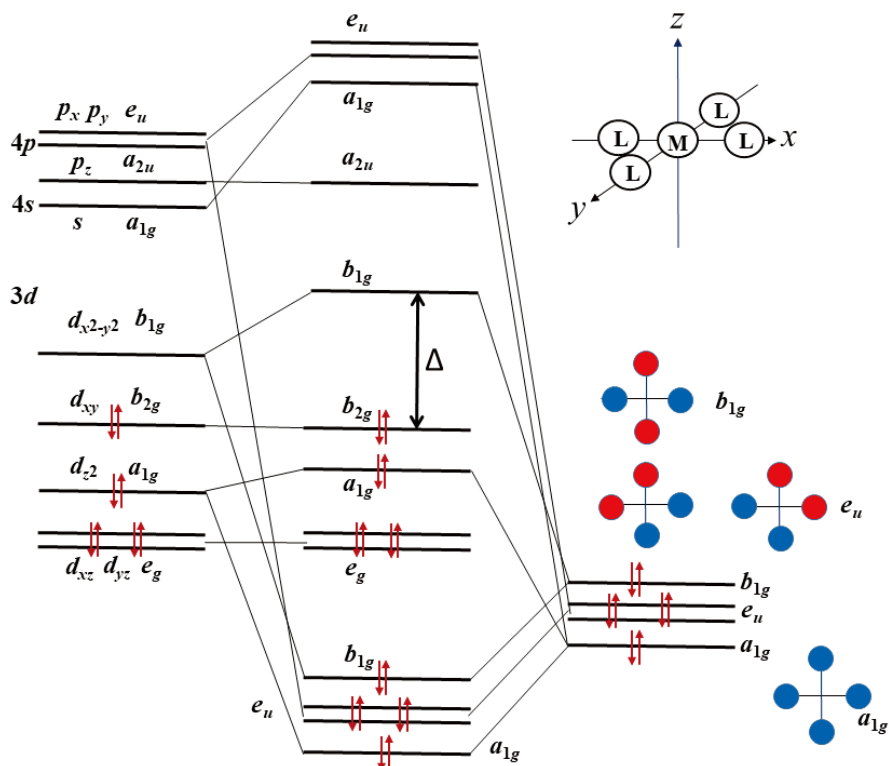


Figure 4 MO formation for square-planar Ni(II) complex

2-4. 参考文献

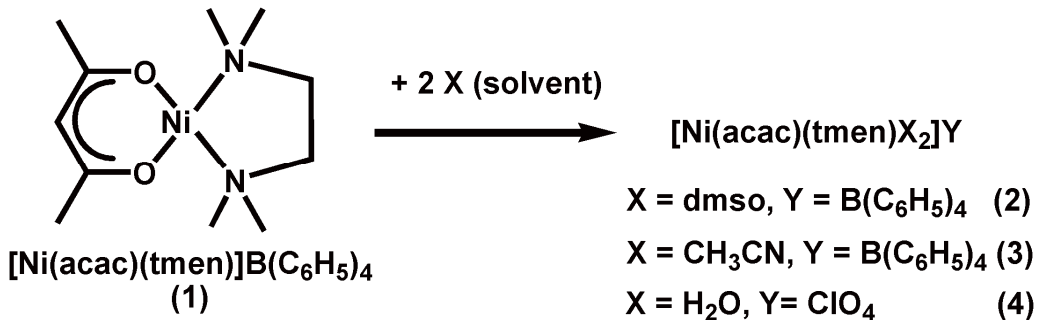
- [1] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. 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] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, Release 19, April **2018**, <https://cccbdb.nist.gov/vibscale2.asp?method=8&basis=18>, 2018/07/04 閲覧.
- [3] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J. Comp. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [4] D. サットン著/伊藤翼、広田文彦共訳、『遷移金属錯体の電子スペクトル』培風館、**1971**.

3. 溶媒が配位した六配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})\text{X}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\text{X}=\text{dmso}, \text{CH}_3\text{CN}$) および $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ の構造

3-1. 目的

四配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**1**)は、溶媒 (Solvatochromizum) や温度 (Thermochromizum) によりその色が変化する興味深い錯体であるため、この錯体を含めてその類縁体は古くから研究されている [1, 2]。近年でも、solvatochromizum を利用したセンサー開発を目指してこの類縁錯体の応用研究 [3] や理論的な研究 [4] が続けられている。また、これらの錯体は、先端的な研究もなされている一方で、大学における学生実験 [5] や一般の化学実験啓蒙書 [6] でも取り上げられており、広く認知されている錯体の例である。横浜市立大学でも、物質科学コース2年次の必須科目である物質創製実験の1項目となっていた。第II-1章の実験マニュアル(混合配位子ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の合成)を参照するとわかるように、配位性の溶媒中で灰色、緑、青と、溶媒の種類に依存して錯体溶液の色が変化する。この現象は、四配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ に配位性の溶媒が配位して六配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})\text{X}_2]^+$ が生成するために起こる。

このような溶媒が配位した六配位型ニッケル(II)錯体が生成していることは、分光学的研究から明らかになっているが、2018年の時点で、構造に関する情報はそれほど多く無い。そこで本章では、これまでに報告されている構造解析の情報に加えて、我々が独自に得た実験結果を報告する。すなわち、四配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**1**)および六配位型錯体 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})\text{X}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\text{X} = \text{dmso}$ (**2**), CH_3CN (**3**))および $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (**4**)の4種類の錯体の結晶を単離して、単結晶X線構造解析を行った結果を報告する。



3-2. 結晶の単離

まず、四配位型 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体(1)をII-1章の方法で合成した。この錯体(1)をジクロロメタンから再結晶することで、赤色の単結晶を得た。また、 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{dmsO})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体(2)は、四配位錯体(1)のジクロロメタン赤色溶液に少量のDMSOを加え、青色になるまで濃縮した後、エーテル蒸気をしみ込ませることで結晶を得た。 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 錯体(3)は、錯体(2)と同様に、錯体(1)のジクロロメタン溶液に少量のアセトニトリルを加えた後、溶媒の自然蒸発により結晶を得た。最後に、 $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (4)は、第2章の合成法で、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代わりに $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて錯体を合成し、 $\text{Na B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ を加えずに、反応後のエタノール溶液をろ過、自然蒸発することで、結晶が得られた(Figure 1)。

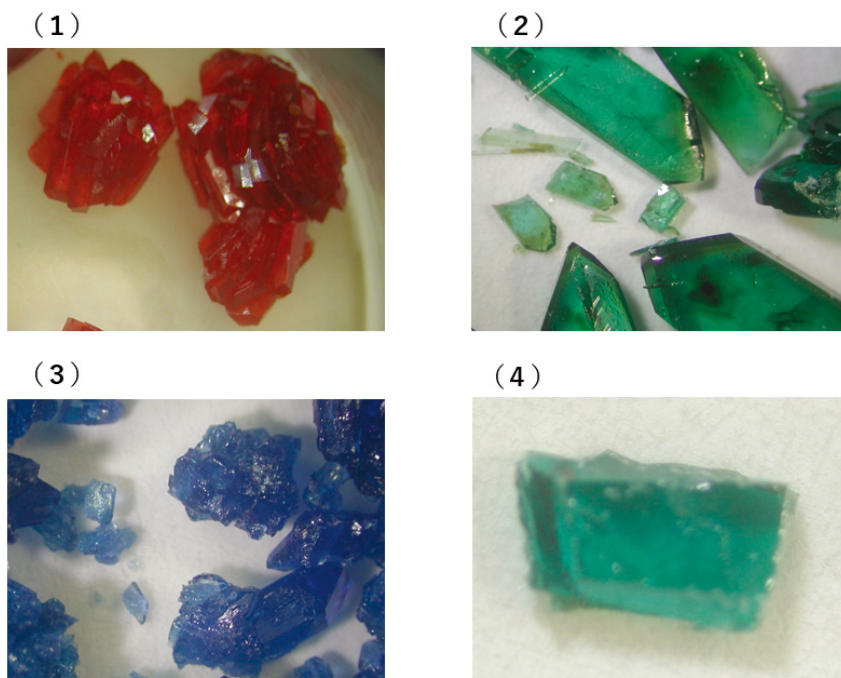


Figure 1 Pictures of crystals for $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (1), $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{dmsO})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (2), $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (3), and $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (4)

3-3. 単結晶X線構造解析

単結晶 X 線結晶回折装置 Rigaku XtaLAB mini (Figure 2) と CrystalClear および CrystalStructure 4.2 プログラムを用いてデータの収集および構造解析を行った。位相決定には SIR2014、最小二乗法には Shelxl2014 を用いた。重原子はすべて非等方性温度因子を用い、水素原子は riding-model を用いて解析した。得られた結晶データを Table 1~4 に示す。また、主要な原子間結合距離および結合角度のデータを Table 5~8 に示す。

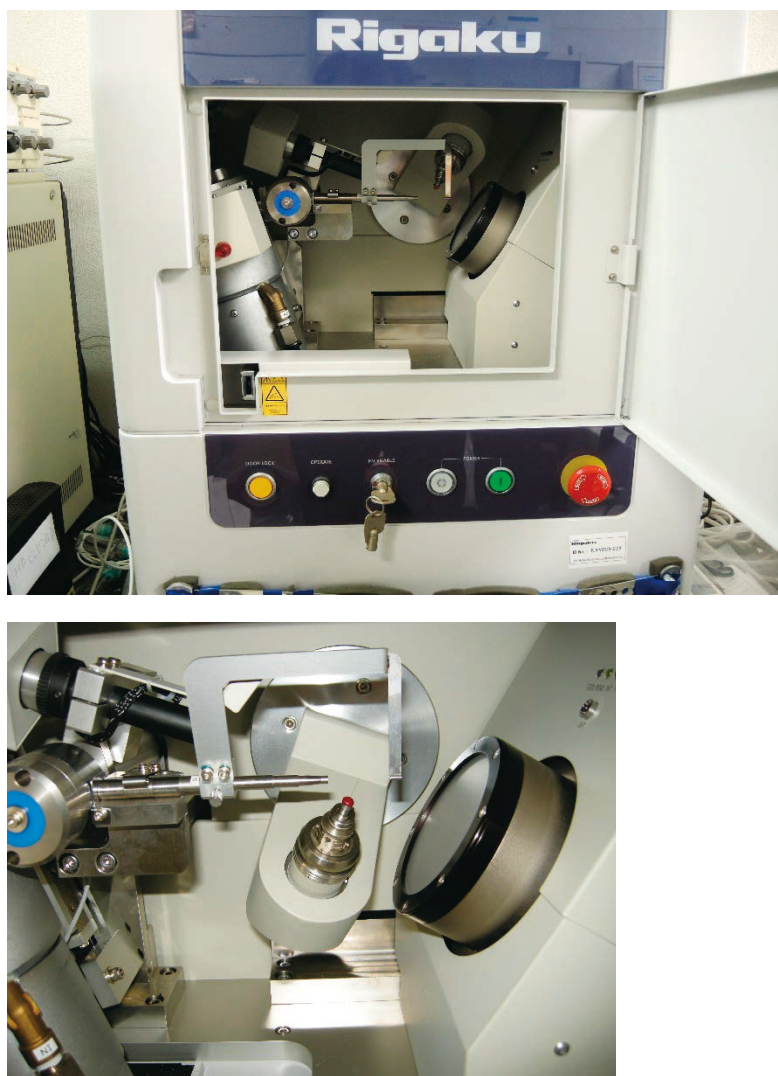


Figure 2 Rigaku XtaLAB mini diffractometer (upper and lower)

Table 1 Crystal data of [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ (1)

Empirical Formula	C ₃₅ H ₄₃ BN ₂ NiO ₂
Formula Weight	593.25
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.560 X 0.260 X 0.210 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 16.837(8)\text{\AA}$ $b = 12.124(6)\text{\AA}$ $c = 17.086(8)\text{\AA}$ $\beta = 114.626(5)^\circ$ $V = 3171(3)\text{\AA}^3$
Space Group	P2 ₁ /n (#14)
Z value	4
D_{calc}	1.243 g/cm ³
F ₀₀₀	1264.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	6.448 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	7249
No. Variables	376
Reflection/Parameter Ratio	19.28
Residuals: $R_1 (I > 2.00\sigma(I))$	0.0473
Residuals: R (All reflections)	0.0649
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.1281
Goodness of Fit Indicator	1.038
Max Shift/Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map	0.47 e ⁻ /\AA ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.46 e ⁻ /\AA ³

Table 2 Crystal data of [Ni(acac)(tmen)(dmsO)₂]B(C₆H₅)₄ (2)

Empirical Formula	C ₃₉ H ₅₅ BN ₂ NiO ₄ S ₂
Formula Weight	749.50
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.790 X 0.560 X 0.210 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 14.056(7)\text{\AA}$ $b = 19.835(10)\text{\AA}$ $c = 14.547(7)\text{\AA}$ $\beta = 97.087(6)^\circ$ $V = 4025(4)\text{\AA}^3$
Space Group	P2 ₁ /n (#14)
Z value	4
D_{calc}	1.237 g/cm ³
F ₀₀₀	1600.00
μ (MoK α)	6.254 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	9229
No. Variables	442
Reflection/Parameter Ratio	20.88
Residuals: R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0691
Residuals: R (All reflections)	0.0913
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.1912
Goodness of Fit Indicator	1.055
Max Shift/Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map	0.55 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.66 e ⁻ /Å ³

Table 3 Crystal data of [Ni(acac)(tmen)(CH₃CN)₂]B(C₆H₅)₄ (3)

Empirical Formula	C ₃₉ H ₄₉ BN ₄ NiO ₂
Formula Weight	675.35
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.800 X 0.790 X 0.600 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 12.02360(7)\text{\AA}$ $b = 12.5872(5)\text{\AA}$ $c = 14.2086(7)\text{\AA}$ $\alpha = 72.25(3)^\circ$ $\beta = 74.47(3)^\circ$ $\gamma = 74.64(3)^\circ$ $V = 1933.4(5)\text{\AA}^3$
Space Group	P-1 (#2)
Z value	2
D_{calc}	1.160 g/cm ³
F ₀₀₀	720.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	5.379 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	8790
No. Variables	432
Reflection/Parameter Ratio	20.35
Residuals: $R_1 (I > 2.00\sigma(I))$	0.0652
Residuals: R (All reflections)	0.0954
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.1979
Goodness of Fit Indicator	0.934
Max Shift/Error in Final Cycle	0.001
Maximum peak in Final Diff. Map	0.86 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.55 e ⁻ /Å ³

Table 4 Crystal data of [Ni(acac)(tmen)(H₂O)₂]ClO₄ (4)

Empirical Formula	C ₁₁ H ₂₇ ClN ₂ NiO ₈
Formula Weight	409.50
Temperature	298 K
Crystal Dimensions	0.570 X 0.340 X 0.100 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 9.195(7)\text{\AA}$ $b = 21.031(13)\text{\AA}$ $c = 10.884(6)\text{\AA}$ $\beta = 114.73(5)^\circ$ $V = 1912(2)\text{\AA}^3$
Space Group	P2 ₁ /c (#14)
Z value	4
D_{calc}	1.423 g/cm ³
F000	864.00
μ (MoK α)	11.905 cm ⁻¹
No. Observations (All reflections)	4371
No. Variables	230
Reflection/Parameter Ratio	19.00
Residuals: R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0474
Residuals: R (All reflections)	0.0569
Residuals: wR_2 (All reflections)	0.1305
Goodness of Fit Indicator	1.057
Max Shift/Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map	0.66 e ⁻ /Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.47 e ⁻ /Å ³

Table 5 Selected bond distances (Å) and angles (°) of [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ (1)

Ni1 O7 1.8366(18)	Ni1 O1 1.8458(18)	Ni1 N13 1.936(2)
Ni1 N8 1.945(2)	O1 C2 1.281(3)	O7 C5 1.276(3)
C2 C4 1.373(4)	C4 C5 1.381(4)	
O7 Ni1 O1 94.76(8)	O7 Ni1 N13 87.67(8)	O1 Ni1 N13 177.37(8)
O7 Ni1 N8 175.22(8)	O1 Ni1 N8 89.73(8)	N13 Ni1 N8 87.87(9)
C2 O1 Ni1 125.63(17)	C5 O7 Ni1 126.84(17)	O1 C2 C4 125.1(2)
O7 C5 C4 124.0(2)	C2 C4 C5 123.6(2)	

Table 6 Selected bond distances (Å) and angles (°) of [Ni(acac)(tmen)(dmsO)₂]B(C₆H₅)₄ (2)

Ni1 O1 2.003(2)	Ni1 O7 2.007(2)	Ni1 O20 2.093(3)
Ni1 O30 2.122(3)	Ni1 N13 2.138(3)	Ni1 N8 2.150(3)
O1 Ni1 O7 90.75(10)	O1 Ni1 O20 87.47(10)	O7 Ni1 O20 177.05(10)
O1 Ni1 O30 91.43(11)	O7 Ni1 O30 93.11(10)	O20 Ni1 O30 84.58(10)
O1 Ni1 N13 178.37(11)	O7 Ni1 N13 90.44(11)	O20 Ni1 N13 91.39(11)
O30 Ni1 N13 89.61(11)	O1 Ni1 N8 94.32(12)	O7 Ni1 N8 94.19(11)
O20 Ni1 N8 88.29(11)	O30 Ni1 N8 170.64(11)	N13 Ni1 N8 84.49(12)

Table 7 Selected bond distances (Å) and angles (°) of [Ni(acac)(tmen)(CH₃CN)₂]B(C₆H₅)₄ (3)

Ni1 O7 2.001(2)	Ni1 O1 2.009(2)	Ni1 N30 2.100(3)
Ni1 N20 2.127(3)	Ni1 N13 2.144(3)	Ni1 N8 2.167(3)
O7 Ni1 O1 90.55(10)	O7 Ni1 N30 175.12(10)	O1 Ni1 N30 85.65(11)
O7 Ni1 N20 88.18(10)	O1 Ni1 N20 91.00(12)	N30 Ni1 N20 88.83(12)
O7 Ni1 N13 90.88(10)	O1 Ni1 N13 176.76(10)	N30 Ni1 N13 93.07(11)
N20 Ni1 N13 91.96(11)	O7 Ni1 N8 91.97(12)	O1 Ni1 N8 93.10(12)
N30 Ni1 N8 91.29(13)	N20 Ni1 N8 175.90(11)	N13 Ni1 N8 83.94(11)

Table 8 Selected bond distances (Å) and angles (°) of [Ni(acac)(tmen)(H₂O)₂][ClO₄] (4)

Ni1 O7 1.991(2)	Ni1 O1 2.032(2)	Ni1 O20 2.095(2)
Ni1 O30 2.115(3)	Ni1 N8 2.134(3)	Ni1 N13 2.165(3)
O7 Ni1 O1 90.19(9)	O7 Ni1 O20 172.01(9)	O1 Ni1 O20 88.31(9)
O7 Ni1 O30 86.67(11)	O1 Ni1 O30 89.32(11)	O20 Ni1 O30 85.47(11)
O7 Ni1 N8 93.34(11)	O1 Ni1 N8 94.18(11)	O20 Ni1 N8 94.59(11)
O30 Ni1 N8 176.50(11)	O7 Ni1 N13 89.87(10)	O1 Ni1 N13 178.73(10)
O20 Ni1 N13 91.80(10)	O30 Ni1 N13 91.95(12)	N8 Ni1 N13 84.55(12)

3-4. 結果と考察

Figure 3 に[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ (1)の陽イオン部の構造を示す。

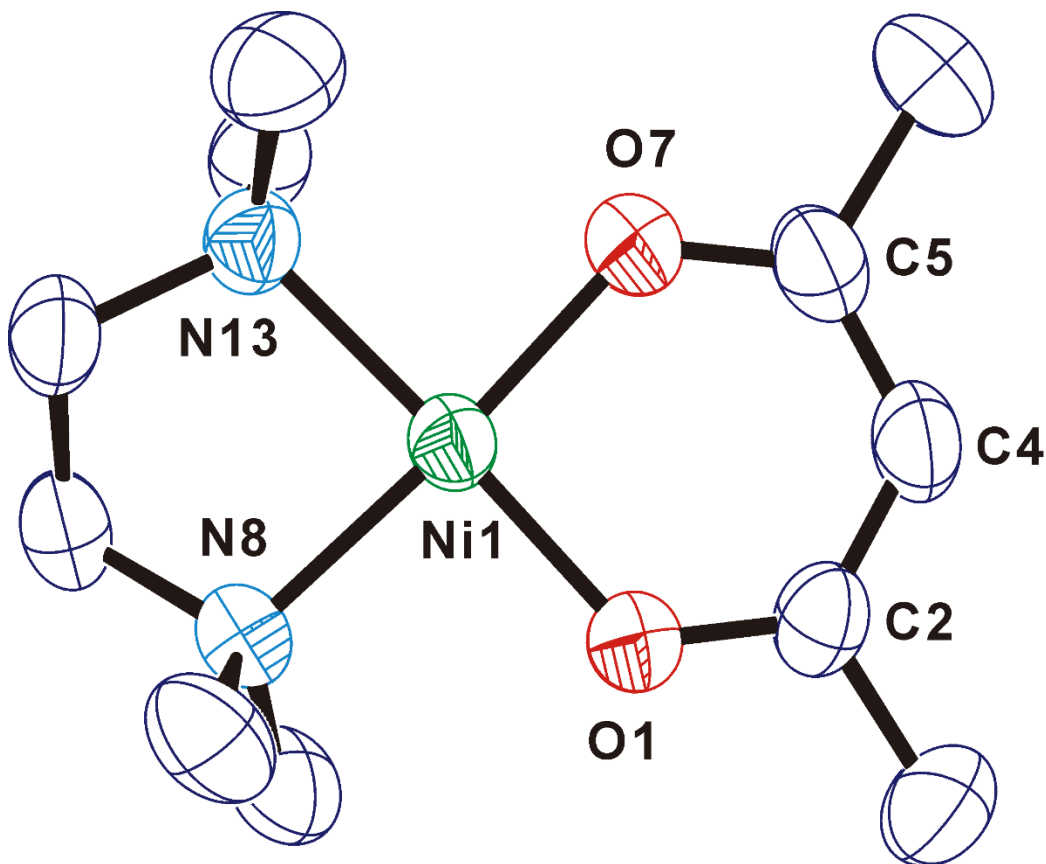


Figure 3 ORTEP drawing of the cation part of [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ (1), with 50% probability ellipsoid. Hydrogen atoms have been omitted for clarity

アセチルアセトナト配位子 (acac) はほぼ平面の六員キレート環を形成してニッケルイオンに二座配位していた。また、tmen 配位子は *gausche* 型五員キレート環を形成してニッケルイオンに二座配位していた。Ni-O 結合距離 (Ni1-O7 1.8366(18)Å, Ni1-O1 1.8458(18)Å) および Ni-N 結合距離 (Ni1-N13 1.936(2)Å, Ni1-N8 1.945(2)Å) は、平面四配位型ニッケル(II)錯体に観測される典型的な値になっていた [7]。

アセチルアセトナト配位子 (acac) の C2-C4 および C4-C5 結合距離は、それぞれ 1.373(4)Å、1.381(4)Å と tmen 内の C-C 結合距離 (C11-C12 1.495(4)Å, 単結合相当) よりかなり短かく、O1-C2 (1.281(3)Å) および O7-C5 (1.276(3)Å) 結合距離は C=O 二重結合に期待される値 (1.20 Å [8]) よりかなり長い値であった。これらの事から、アセチルアセトナトの平面六員キレート環では負電荷 (一価) および二重結合系は非局在化していると考えられる。

錯体(1)については、2018年7月時点までに2件がCCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) のCSD (The Cambridge Structural Database) に登録されている (KISCON [9], KISCON01 [10])。KISCON では、 $T=298\text{ K}$ で、空間群 $P2_1/c$, $V=3168.655\text{ Å}^3$, $R=6.45\%$ と報告されている。一方、KISCON01 では、 $T=298\text{ K}$ で、空間群 $P2_1/n$, $V=3161.754\text{ Å}^3$, $R=4.98\%$ と報告されている。今回我々がジクロロメタンから再結晶して得られた結晶は、 $T=298\text{ K}$ で、空間群 $P2_1/n$, $V=3171(3)\text{ Å}^3$, $R=4.73\%$ と KISCON01 に近い値が得られた。

Figure 4 に $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{dmsO})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (2) の陽イオン部の構造を示す。

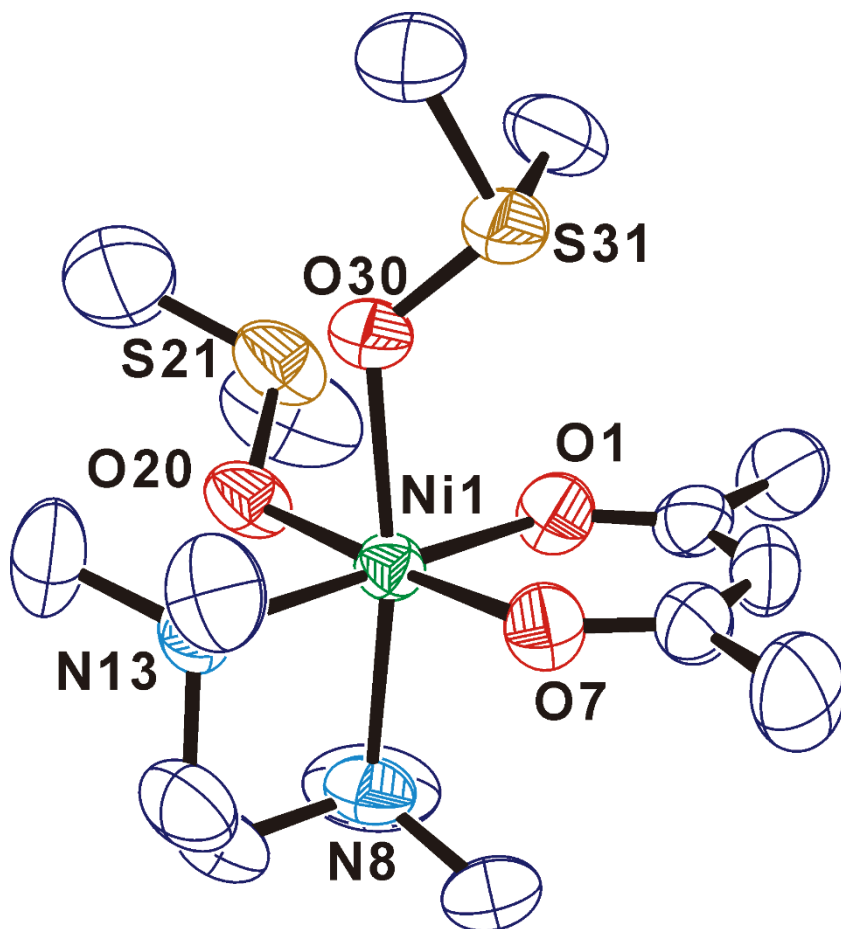


Figure 4 ORTEP drawing of the cation part of $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{dmsO})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**2**), with 50% probability ellipsoid. Hydrogen atoms have been omitted for clarity

acac と tmen がそれぞれ 2 座でニッケル(II)イオンに配位し、2 個の dmsO が *cis* 位で配位した六配位八面体型錯体を形成していた。この dmsO が配位した錯体の単離と構造決定は過去に報告例が無く今回が初めてである。Ni-O 結合距離を比較すると、dmsO (Ni1-O20 2.093(3)Å, Ni1-O30 2.122(3)Å)の方が acac (Ni1-O1 2.003(2)Å, Ni1-O7 2.007(2)Å)よりも約 0.1 Å 程長い。また、Ni-O (dmsO) 結合距離は $[\text{Ni}(\text{dmsO})_6]^{2+}$ (BAJXAM)中で観測されたもの (2.07(1)Å [11])よりも若干長くなっていた。Ni-N 結合距離(Ni1-N13 2.138(3)Å, Ni1-N8 2.150(3)Å)は、六配位高スピン型錯体に観測される典型的な値になっており [7]、四配位型ニッケル錯体(**1**)の Ni-N 距離と比較して約 0.2

Å 長くなっていた。O30-Ni1-N8 の角度は $170.64(11)^\circ$ で、この軸がやや折れ曲がった八面体の配位構造になっていることを示している。

Figure 5 に $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**3**) の陽イオン部の構造を示す。錯体 (**3**) も今回初めて単離、構造決定された。六配位型錯体 (**3**) は *dmso* が *cis* 型に配位していた錯体 (**2**) と同様に 2 分子のアセトニトリルが *cis* 型にニッケルに配位していた。

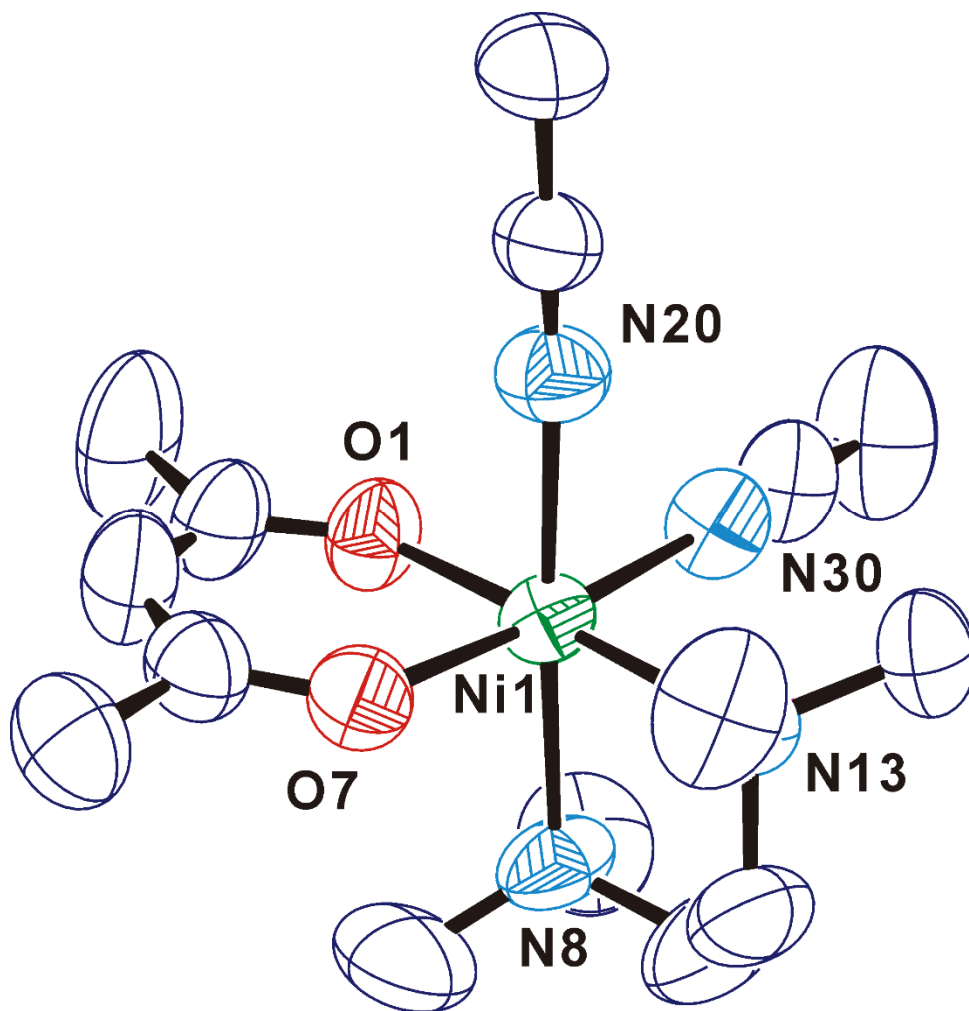


Figure 5 ORTEP drawing of the cation part of $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**3**), with 50% probability ellipsoid. Hydrogen atoms have been omitted for clarity

Ni-O(acac)結合距離 (Ni1-O7 2.001(2)Å, Ni1-O1 2.009(2)Å) は錯体(2)中の Ni-O (acac) 結合距離 (Ni1-O7 2.007(2) Å, Ni1-O1 2.003(2) Å) とほぼ同じであった。Ni-N 結合距離は、2.10Å~2.17Å の範囲にあり、六配位型高スピン型 Ni(II)錯体に観測される典型的な値であった [7]。また、Ni-N(CH₃CN)結合距離 (Ni1-N30 2.100(3)Å, Ni1-N20 2.127(3)Å) は[Ni(CH₃CN)₆]²⁺ (ACNNIZ)中で観測されたもの (2.066(5)Å [12]) よりも若干長くなっていた。

Figure 6 に[Ni(acac)(tmen)(H₂O)₂](ClO₄) (4)の構造を示す。2個の水分子が配位した錯体(4)の構造解析については、過去に2例 (PESYIW, PESYIW01) が報告されている[13]。

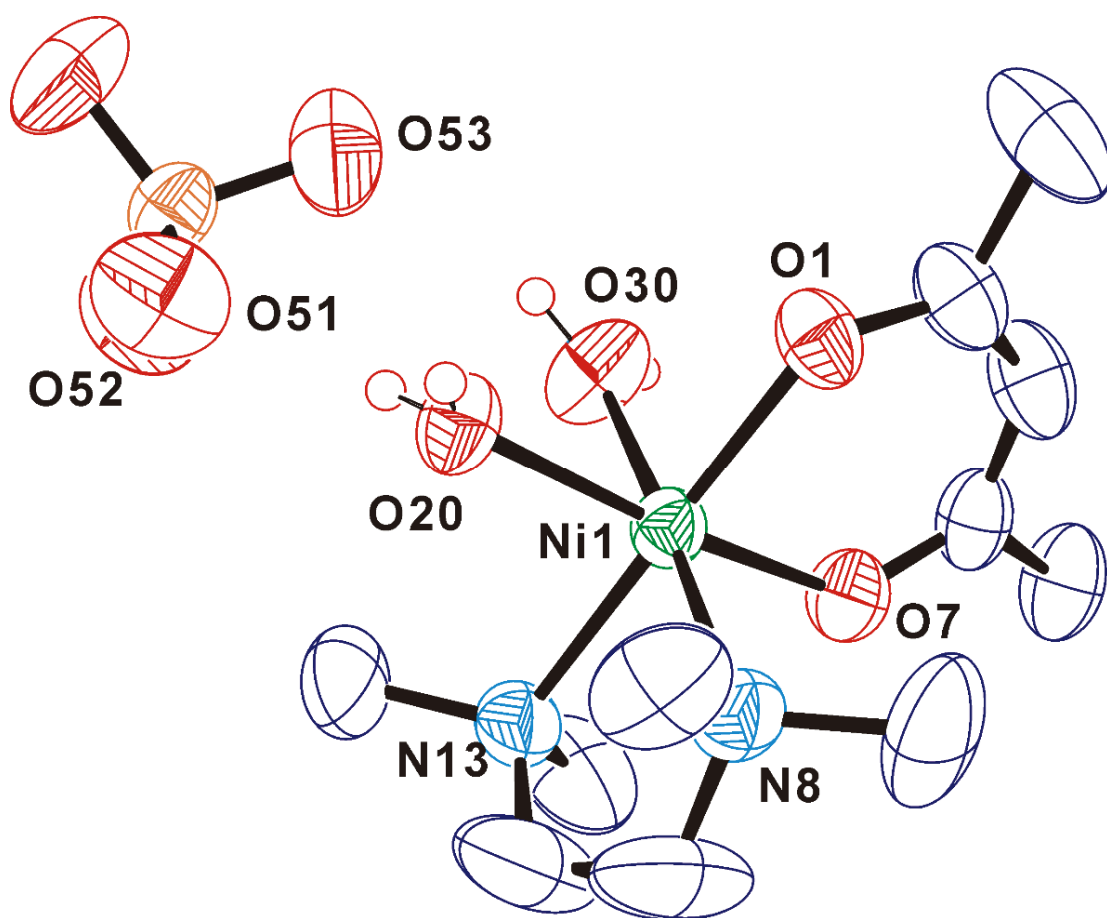


Figure 6 ORTEP drawing of [Ni(acac)(tmen)(H₂O)₂](ClO₄) (4), with 50% probability ellipsoid. Hydrogen atoms except water molecules have been omitted for clarity

CSD（2018）に登録されているデータからは、これらの錯体に関する座標データは CSD に記載されていない。そこで、今回の解析で得られた重原子の座標と等方性温度因子のデータを Table 9 に示した。錯体(4)は、2 個の水分子が *cis* 型に配位した、錯体(2)や(3)と類似した六配位八面体の配位構造をとっていた。

Table 9 Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ of $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ (4)

atom	x	y	z	B_{eq}
Ni1	0.85587(4)	0.09275(2)	0.31048(3)	3.237(10)
Cl50	0.72077(9)	-0.11960(4)	0.07765(8)	4.494(17)
O1	0.8163(2)	0.07365(11)	0.4769(2)	4.12(4)
O7	0.7177(3)	0.16966(10)	0.2736(2)	4.42(4)
O20	0.9714(3)	0.00463(10)	0.3373(2)	4.09(4)
O30	0.6451(3)	0.04211(13)	0.1911(3)	5.45(6)
O51	0.8810(4)	-0.10080(17)	0.1528(3)	7.85(8)
O52	0.6675(4)	-0.09614(17)	-0.0568(3)	7.67(8)
O53	0.6252(5)	-0.09141(16)	0.1394(4)	8.26(8)
O54	0.6989(5)	-0.18470(14)	0.0751(4)	9.26(10)
N8	1.0706(3)	0.14492(12)	0.4199(3)	4.35(5)
N13	0.9028(3)	0.11426(13)	0.1359(3)	4.39(5)
C2	0.7129(4)	0.10194(18)	0.5076(3)	4.82(7)
C3	0.6931(6)	0.0759(3)	0.6284(5)	7.74(12)
C4	0.6185(4)	0.15300(19)	0.4380(4)	5.43(8)
C5	0.6248(4)	0.18444(15)	0.3275(3)	4.30(6)
C6	0.5150(4)	0.23956(17)	0.2657(4)	5.79(8)
C9	1.2082(5)	0.1056(2)	0.5056(5)	6.79(10)
C10	1.0476(5)	0.1941(2)	0.5069(6)	8.54(15)
C11	1.1038(6)	0.1765(3)	0.3144(5)	8.82(15)
C12	1.0610(7)	0.1449(3)	0.1947(5)	8.68(15)
C14	0.7842(6)	0.1569(2)	0.0401(5)	7.59(12)
C15	0.9153(7)	0.0583(2)	0.0607(5)	7.87(13)

$$B_{\text{eq}} = 8/3 p^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

陰イオンとしてテトラフェニルボレートを持つ[Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ (**1**)は水分子に対する反応性は低く 2 個の水分子が配位した六配位型錯体を形成しない。しかし、陰イオンを過塩素酸イオンに変えてやると、2 個の水分子が配位した錯体(**4**)が安定に生成してくることが知られていた [14]。この原因として、配位した水分子と過塩素酸イオンとの水素結合が示唆されていた [14]。今回得られた結晶構造では、これらの配位した水分子が複雑な水素結合のネットワークを形成していた (Table 10)。配位水分子は過塩素酸イオン (O20-O51 2.871Å, O30-O53 2.855Å, O30-O52 2.859Å) ばかりでなく、近傍にある配位したアセチルアセトナトの酸素原子とも水素結合していた(O1-O20 2.703Å)。このように、水素結合系の形成が、配位水分子の安定化に重要な働きをしていると考えられる。

Table 10 Hydrogen bonds of [Ni(acac)(tmen)(H₂O)₂]ClO₄ (4**)**

Atom	Atom	Length/Å
O30	O52 ¹⁾	2.859
O30	O53	2.855
O20	O51	2.871
O1	O20 ²⁾	2.703

1) Symmetry operation: $1 - x, -y, -z$.

2) Symmetry operation: $2 - x, -y, 1 - z$.

3-5. まとめ

二座配位子である tmen と acac を含む平面四配位型ニッケル錯体 [Ni(acac)(tmen)]B(C₆H₅)₄ (**1**)を配位性の溶媒に溶解すると、溶媒が配位子六配位型のニッケル(II)錯体が生成する。今回調査した範囲では、溶媒は、例外なく *cis* 型配位をとっていた。

3-5. 参考文献

- [1] K. Sone, Y. Fukuda, “*Inorganic Thermochemistry, Inorganic Chemistry Concepts 10*”, **1987**, Springer-Verlag.
- [2] Usama El-Ayaan, F. Murata, Y. Fukuda, *Monatshefte für Chemie* **2001**, *132*, 1279.
- [3] Y. Funasako, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4688.
- [4] O. Kuzmina, N. H. Hassan, L. Patel, C. Ashworth, E. Bakis, A. J. P. White, P. A. Hunt, T. Welton, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 12185.
- [5] 東京大学教養学部基礎実験テキスト編集委員会編「基礎実験Ⅱ」東京大学出版会, **1994**.
- [6] F. Jalilehvand, 福田豊「色が変わる配位化合物, 金属錯体のクロモトロピズム」
楽しい科学の実験室Ⅱ, 日本化学会編, 東京化学同人, **1995**.
- [7] N. F. Curtis, “*Coordination Chemistry of Macrocyclic Compound, Chapter 4*”, ed. by G. A. Melson”, **1979**, Plenum.
- [8] 角戸正夫、笹田義夫 「X線解析入門 第2版」東京化学同人、**1977**.
- [9] M. Arakawa, N. Suzuki, S. Kishi, M. Hasegawa, K. Satoh, E. Horn, Y. Fukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, *81*, 127.
- [10] J. Bartosik, A.-V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 4005.
- [11] D. Bobicz, O. Kristiansson, I. Persson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4201.
- [12] I. Sætøfte, R. G. Hazell, S. E. Rasmussen, *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 1692.
- [13] M. Oguni, T. M. Yoshida, K. Wada, Y. Fukuda, N. Ogino, T. Ito, H. Miyamae, K. Sato, *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, *62*, 613.
- [14] Y. Fukuda, K. Sone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, *34*, 2315.