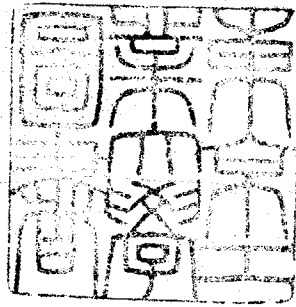


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	錯体の低酸化状態の研究-主としてピピリジンを含む異常低原子価錯体の研究
Title(English)	
著者(和文)	海津洋行
Author(English)	YOUKOH KAIZU
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第410号, 授与年月日:1971年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林宏
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第410号, Conferred date:1971/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

錯体の低酸化状態の研究
主としてビピリジンを含む
異常低原子価錯体の研究.



海 津 洋 行

指導教官 小林 宏 助教授.

東京工業 大学	297499
------------	--------

目次

第一章	緒言	1
第二章	トリスビピリジン錯体の電子状態について	
2.1	はじめに	8
2.2.	3 価, 2 価錯体の吸収スペクトル	10
2.2.1.	鉄(II), バナジウム(III), クロム(II)	
	以外の 2 価, 3 価錯体	10
2.2.2.	鉄(III), バナジウム(IV), クロム(III) 錯体	11
2.2.3.	ジメチルビピリジンを用いた吸収 帯の帰属について	11
2.2.4.	電荷移動吸収帯とイオン化ポテン シャルの関係	12
2.2.5	紫外部領域に現われる配位子 (π, π^*) 遷移	12
2.3.	1 価錯体の吸収スペクトル	13
2.3.1	吸収帯の帰属	13
2.3.2	電荷移動吸収帯とイオン化ポテン シャルの関係	16
2.4.	0 価錯体の吸収スペクトル	17
2.4.1	アルミニウム, 鉄, マンガン錯体	18
2.4.1.1.	$Al(bipy)_3, Fe(bipy)_3, Mn(bipy)_3$ 錯体の 中心金属原子の酸化状態	19
2.4.2.	チタン, バナジウム, クロム, コバルト錯体	22

2.4.2.1.	バナジウム錯体の電子状態.	22
2.4.2.2.	タタン, クロム, コバルト錯体	23
2.5.	1価錯体の吸収スペクトル	24
2.6.	異常低原子価トリスビポリジン における逆供子の効果についで	25
2.6.1	トリスビポリジン錯体の磁性.	25
2.6.2.	吸収スペクトル	26
2.7.	配位子ビポリジンが電子を捕獲 する原因についで.	28
2.7.1	ビポリジンネカテイブイオンの 配位した錯体の特徴	28
2.7.2.	ビポリジンのσ供子性の強さ	29
2.7.3.	イオン化ポテンシヤル	30
2.7.4.	コバルト錯体	31
2.8	実験	32
第三章	ビポリジンネカテイブイオンを配位 した錯体の合成.	47
3.1.	はじめに	47
3.2.	実験と結果	50
3.2.1.	錯体の合成	50
3.2.1.1.	試薬.	50
3.2.1.2.	ネカテイブイオンの配位した錯体 の一般的合成法.	50
3.2.1.3.	電子吸収スペクトルの測定.	51
3.2.1.4.	ESR スペクトルの測定	52

3.2.2.	実験結果.	53
3.2.2.1.	電子吸収スペクトル	53
3.2.2.2.	ESRスペクトル	54
3.3.	考察.	57.
3.3.1.	ネオテイブイオンの配位した錯体 が存在することの証拠.	57
3.3.2.	還元生成物の構造について.	58
3.3.3.	カルボニル錯体の一般的な構造 に關する説明と, $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ 錯体 の特異性.	60
3.3.4.	ネオテイブイオンの配位した錯体 ($\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$) の生成について	61
3.3.5.	ネオテイブイオンの配位した錯体 生成の要因.	63
第四章.	0価カルボニル錯体のスペクトルの 解釈について.	
4.1.	はじめに.	80
4.2.	結果と解析	83
4.2.1	$\text{M}(\text{CO})_6$ (M: Cr, Mo, W) 錯体	83.
4.2.1.1.	可視部, 紫外部吸収スペクトル	83.
4.2.1.2.	MCD	84
4.2.1.3.	すでに報告された吸収スペクトル の帰属との相異.	87
4.2.2.	$\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ 錯体	89
4.2.2.1.	可視部, 紫外部吸収部.	89

4.2.2.1.1.	$M(CO)_4 bipy$ の紫外部吸収帯に ついても	89
4.2.2.1.2.	$M(CO)_4 bipy$ の可視部吸収帯.	90
4.2.2.1.3.	$M(CO)_4 en$, $Cr(CO)_4 diplos.$ の可視部 紫外部吸収帯.	92
4.2.2.2.	MCD	93
4.2.2.3.	発光スホフトル.	95
4.2.3.	$M(CO)_5 L$ 錯体	96
4.2.3.1.	可視部, 紫外部吸収スホフトル	96
4.2.3.2.	MCD	97
4.2.4.	$Cr(CO)_3 R$ 錯体	97
4.3	実験.	98
4.3.1	試料の作成	98
4.3.1.1.	配位3の合成.	98
4.3.1.2.	錯体の合成.	98.
4.3.2.	可視, 紫外部領域の吸収スホフト ルの測定.	103
4.3.3	MCD	103
4.3.4.	発光スホフトルの測定.	104.
第五章.	総括.	134
	謝辞	134
	引用文献	138

略号の説明.

- 1) bipy 2,2'-ビピリジン
- 2) 4dmbip. 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン
- 3) 5dmbip 5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン
- 4) en エチレンジアミン
- 5) diphos. ジホスフィン ($C_2H_4 [P(C_6H_5)_2]_2$)
- 6) diglym ジグリム ($CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$)
- 7) Py ピリジン
- 8) PF_3 トリフェニルホスフィン
- 9) THF テトラヒドロフラン
- 10) EPA. エチルエーテル, イソ-ノンタン, エチルアルコール 5:5:2 の混合溶媒.
- 11) acac アセチルアセトン ($CH_3COCH_2COCH_3$)
- 12) MCD 磁気円二色性.

第一章

緒言

フォルミヤンブルーが発見されたのは、18世紀の始めであつた。その他、いくつかの錯塩も発見されたが、Tassaert がコバルトアンミン錯塩をえたのは1798年であつた。その後いくつかのコバルトアンミン錯塩が合成された。そのなかには、 $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ という組成式をもつた一連の化合物があり、三価のコバルトの塩化物とアンモニアからできている。三価のコバルトの塩化物もアンモニアも、それぞれ分子からできているとして分子化合物と呼ばれたこともあつたが、こうした化合物を一般に“Complex”な化合物と呼んでいた。1858年 Kekulé は、高級炭化水素に対して、鎖状構造を提案した。¹⁾ この考えがアンミン化合物の結合なごびに構造について使われるようになった。Blomstrand や Jørgensen は、彼らの合成した化合物の構造を、鎖状構造論で統一的に整理しようとした。しかし、Jørgensen が自分で発見した異性体の存在を彼自身の鎖状構造論では説明できないという矛盾に落ちいった。²⁾ 1891年 Werner は、錯体の立体構造を考える配位理論を生じた。³⁾ Werner の理論によれば、アンミン錯塩、例えば $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ は、 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ と考えるべきで Co^{3+} と結合しているのは、 Cl^- が二つと NH_3 が四つで $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ という錯イオンを形成している。 Co^{3+} の原子価は、3価であるが、直接結合する原子の数は6であり、これを配位数6と呼んだ。 Co^{3+} と直接結合している2つの Cl^- と4つの

- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ の外側にあるもう一つの Cl^- は化学的な性質を異にしてゐる。このひとかたまりのフラスターを錯体 (Complex) といい、 Co^{3+} と結合する 6 個の中性分子または陰イオンは、八面体の頂点に位置し、錯体は一つの立体構造を取つてゐると考えた。ここで中心金属 Co^{3+} のまわりに位置する分子またはイオンを配位子という。もし、この考えが正しければ、 Cl^- を二つもつ錯体では、 Cl^- が八面体の相対する頂点を占めるもの (トランス) と隣接する頂点を占めるもの (ミス) が存在するはずである。事実、 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ は、プラセオ塩 (トランス) とヴィオレオ塩 (ミス) が存在してゐる。Werner は、実体としての配位構造というより、むしろ Mach 的な実験事実を統一的に記述するのために、この理論を提案したと述べてゐるが、³⁾ 1912 年 Laue によつて始められた X 線結晶学により、⁴⁾ フォッギと Werner の構造理論の正しさが実験的に証明されてゐた。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が Co^{3+} と NH_3 と結びつけてゐる結合力はどんなものであろうか。 Co^{3+} は非常に強い Lewis 酸であり、 NH_3 は Lewis 塩基であり、 NH_3 の電子対が一部分 Co^{3+} に電子供与することにより結合してゐる。出発点として、中心金属のコバルトに $3+$ を考えれば、この電荷によりアンモニア分子は分極を受け、さらにその電子対の電子の一部が Co^{3+} の軌道に移動し、6 個のアンモニアから供与された電子により、 Co^{3+} は、ほとんど電気的中性の状態になつてゐるものと思われる。このため配位してゐるアンモニア分子は、いくらか正電荷を帯びてゐることになる。正電荷は、一次近似として少なく

とも錯体から外へは出まらぬと考えられる。こうした Co^{3+} とアンモニア分子との結合は配位結合と呼ばれる。結合は、 Co^{3+} とアンモニアの N を結ぶ軸の回転で符号を変えないような分子軌道で起るから、これをの結合という。厳密に言えば、 Co^{3+} とアンモニア分子の結合には、正電荷をもつイオンに配向し、さらに分極した双極子と中心金属イオンの間の静電的な効果と軌道が重なる配位原子から金属イオンへの電荷移動にもとづく量子力学的な効果が重ね合わされている。中心金属イオンが出発点で Co^{3+} であるものと、 Co^{2+} であるものでは、 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ と $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ という異なる錯体を作る。 Co^{2+} と NH_3 の結合により中心金属イオンは、二つの錯イオンともほとんど電気的中性に達しているものと思われるが、⁵⁾ 錯体全体としては、計または 2+ の正電荷をもつことは実験的に確かめられており、正電荷の非局在化は錯体内に止まり、錯体から外へは出まらぬ。したがって、これら錯体の化学的な差違を論ずるため、 Co^{3+} からできたものを、 $Co(III)$ 、 Co^{2+} からできたものを $Co(II)$ と書き、(III) および (II) を原子価かす価または 2 価であるという。^{*)} したがってこのことは決して錯体中で計や 2+ の陽イオンが存在するという意味ではなく、むしろ $Co(III)$ があれ、 $Co(II)$ があれ金属イオンは電気的にはほとんど中性であり、配位の結合では、 $Co(III)$ の場合のオ

*) $Co(II)$ より大きな電荷移動が起るとしなくてはならぬ
*) 原子価は、もともと原子量/化学当量であく決し結合手の数の意味ではなかつた。たまたま炭素原子の化学(有機化学)で、水素や炭素の結合手の数が、炭素の原子価と一致したため、原子価 = 結合手の数と考へられたわけがある。その有機化学でも、これ不一致な場合には、結合手の二重、三重構造と考へざるを得ない。二重結合、三重結合は原子価 = 結合手の数という考へるの矛盾をとりつぐために生れた概念である。π結合の正しい構造を考へれば、 $O=O$ や、 $O=C=O$ はたして正しい記述法であるかどうか疑問い。

い。このように出発点としてかなり酸化状態の高い金属イオンに配位子が主として配位の結合によって結合し、フラスタを作っている錯体を Werner 型錯体と呼んでいる。

Werner 型錯体では、遷移金属原子に不完全 d 殻が存在するとき、配位子が結合しても、自由イオンと同様 Hund の規則を満たす電子配置を取ることがある。もちろん、配位結合が強い場合には、Hund の規則からはずれるが、それでも錯体中に未殻が存在し、これが磁性や電子遷移の原因となっている。

Werner 型錯体と異なる型の錯体が 1890 年に発見されている。それはニッケルカルボニルで、ニッケルは中性でこれに 4 個の中性の CO が結合している。⁶⁾ この錯体は静電的な効果では、結合を考慮することができない。ニッケルは中性であるから d^{10} であり、電子受容は主として s 軌道で行なうことになる。したがって、CO が配位の結合で電子を供与すれば、中心金属原子にはかなり負電荷が集まってしまい、このような状態では安定な結合は期待できない。1935 年 Brockway と Cross の行なった電子線回折によれば、ニッケルと一酸化炭素の距離は、その原子半径の和から予期されるよりはるかに短く、中心金属原子と配位子間に二重結合の可能性が示唆された。⁷⁾ この現象は今日次のように考えられている。中心金属原子の満たされた $d\pi$ 軌道は、一酸化炭素の π 軌道と重なりを生ずるため、 π 結合を生じ、一酸化炭素の空の π 軌道へ中心金属原子の $d\pi$ 電子を移動させている。CO が配位の結合で電子を供与しても、中心金属原子の $d\pi$ 電子が逆戻り CO へ移

動するため中心金属に電子が極端に集まることはない。この $d\pi$ 電子の CO への移動により, CO の電子対はより強い供与体になり, 逆にこの供与によって π 電子の逆向きの供与も促進されることになる。中心金属原子は σ 受容体, π 供与体として作用し, 配位子は σ 供与体, π 受容体として作用している。この供与と π 電子の移動の向きが逆であるため, しばしば逆供与 (back donation) と呼ばれる。これをカルボニルなどの異常な安定化の重要な要因とされている。逆供与の実験的証拠は, カルボニル, ミアン錯体の IR スペクトルや, X線回折からも得られている。⁸⁾

中心金属原子の酸化状態が低い場合, しばしば金属原子が直接炭素と結合することもある。これを有機金属錯体という。有機金属錯体では, 有機化合物や典型的なイオン結晶を作る原子にみられるオクテット則の延長ともいうべき, Sidgwick の規則が成り立つ。⁹⁾ 例えば, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ では, Cr は d 電子が 6 個, 配位子の CO が夫々 2 個ずつ原子価電子を供与するとすれば, $6 + 2 \times 6 = 18$, すなわち 18 個の原子価電子がクロムのまわりに存在することになる。このように原子価電子の総数が, 希ガス Kr 構造をとるときだけ錯体は安定に存在する。もしも, こうした安定な殻に余分の電子が入れられると, 希ガス構造より余分の電子を取り除くため CO が脱離し, 金属-金属結合をもつ二量体 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ を作ることになる。二量体中では, Cr のまわりにそれぞれ 18 個の原子価電子が存在する。有機化合物の場合にも, 閉殻構造をもつラジカルは安定に存在できず, 二量化または重合するの

似ている。しかし、有機化合物でもなかには安定なラジカルやネカティブイオン、ポジティブイオンも存在するように、用段構造をもつ、有機金属化合物も次第にみつかりつつある。このような錯体では、もちろん Hund の規則は満たされていない。

一般に Werner 型の錯体を還元しても、錯体として安定に取りおけることは少ない。ビピリジン (2,2'-bipyridine 'bipy') は、 $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ で示されるような典型的な Werner 型錯体を作るが、還元すると $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^0$ という錯体をあたえ、錯体が電子を一個ずつ捕獲して、それぞれの段階の錯体が得られる。捕獲された電子は、錯体のなかのどの部分に捕獲されているかは分らなくとも、錯体中に捕獲されていることは事実である。還元されて中心金属原子の原子価が形式的に低くなったと考へ、異常低原子価錯体と呼んでいる。もちろん捕獲された電子は、中心金属原子にある場合もあり、また配位子にある場合もあり、ある場合には全く錯体全体に非局在化している場合もあるはずである。一般的に考へれば、電子を捕獲している部分は、周囲の状態によつて変化すると考へるのが自然であろう。こうした異常低原子価錯体では、中心金属の dπ 電子の逆供与が非常に重要な効果をもたらし、Werner 型錯体と有機金属錯体の中間の性質をもつているものと考へられる。本研究は、この点を明らかにすることを目的として行なつた。

この章につづく、第二章では、異常低原子価トリスビピリジン錯体の電子状態について考へ、有機金属錯体との相異

を明らかにする。この際見出したネガティブイオンの配位した錯体に着目して、第三章では、その生成反応に関する知見を得るためにビピリジンが配位したフロムカルボニル錯体の還元過程を追跡し、ネガティブイオンの配位した錯体の生成を確認し、ネガティブイオンの配位した錯体の合成単離に関して述べる。第四章では、有機金属錯体の電子状態を明らかにする目的で、ビピリジンを配位子とするカルボニル錯体を含む典型的カルボニル錯体の可視、紫外部吸収スペクトル、発光スペクトルおよび磁気円二色性の測定によって、その電子状態の解析を行なう。第五章は総括で、第二章、第三章、第四章の各章での結論をあわせて考察し、Werner型錯体と有機金属錯体の接点で電子状態はいかなる変化を示すかを総括する。

第二章

トリスビピリジン錯体の電子状態について

2.1. はじめに

有機金属錯体は、一般に、 σ 配位結合により中心金属原子上に集まる負電荷を、逆供与によって中心金属原子の π 軌道と重なりのある配位子の空の π 軌道に非局在化することによって安定化する。これまで合成・単離された有機金属錯体を安定化するほとんどの配位子は、 σ 供与性が弱く、 π 受容性の強い、一酸化炭素、ホスフィン、アルシンなどであり、それぞれ、カルボニル錯体、ホスフィン錯体、アルシン錯体を形成する。これらの配位子の σ 供与性、 π 受容性の少い違いにより、安定化する酸化状態が異なっている。このように有機金属錯体を安定化する配位子は、 σ 供与性が弱いため、普通知られているWerner型錯体を形成しない。

ビピリジンは、Werner型錯体を形成するが、1952年、HeinとHerzogは、ビピリジンの配位した異常低原子価錯体である、トリスビピリジンクロム(II)錯体の合成に成功した。¹⁰ 配位子ビピリジンは、有機金属錯体を安定化する σ 供与性の弱い配位子ではなく、Werner型錯体を十分に安定化することのできる強い σ 供与性をもった化合物である。また、低い酸化状態にあることは、有機金属錯体と似ており、この意味でWerner型錯体と有機金属錯体の中間に位置する錯体である。このように、トリスビピリジン錯体は、Werner型錯体と有機金属錯体にまたがる錯体であり、その両者の性質を兼ね備え

た錯体と考えられるから、異常低原子価錯体において、Werner型錯体の特徴と有機金属錯体の特徴が、いかに影響を及ぼし合っているか興味のある問題である。そこでまず、異常低原子価錯体と有機金属錯体との相異をみるために、吸収スペクトルの解析により、異常低原子価トリスビポリジン錯体の電子状態について研究を行なった。

ビポリジンは種々な遷移金属原子といろいろな原子価のトリス錯体を作る。¹¹⁾ このトリスビポリジン錯体の特徴を、はっきりとするため、有機金属錯体の性質と比較する。すなわち上に述べたが、有機金属錯体を作る配位子は、通常の原子価の錯体を作らぬ。これに反して、トリスビポリジン錯体は、+3, +2 価錯体から、0, -1, -2 価錯体まで合成単離されている。さらに有機金属錯体は、Sidgwick の法則に従うが、⁹⁾ 中心金属原子の種類によって配位数、構造が変化する。しるかに、トリス錯体を作る全ての金属原子の原子価、種類は無関係に、ほとんど同じ構造の同配位数を取り、本質的な構造上の変化はない。(X線回折¹²⁾)。また、有機金属錯体の磁性は、数種の例外はあるが、ほとんどが反磁性である。ところが、異常低原子価トリスビポリジン錯体は、八面体構造をとる強配位子場から帰結される低スピン状態の磁化率を示す。さらにビポリジンは、1個、2個の電子をπ軌道に捕獲することができ、ネガティブイオンを室温で安定に取り出すことができる。¹³⁾ この事實は、異常低原子価トリスビポリジン錯体の場合、ビポリジンが電子を捕獲して配位する可能性を暗示している。このように、有機金属錯体と異常低

原子価トリスビポリジン錯体とは、異なる性質を示す。これは、有機金属錯体では、 σ 供与性の弱い、 π 受容性の強い配位子で配位しているのに対し、ビポリジン錯体は、 σ 供与性の強い配位子で配位している違いによるようであるが、詳しいことは分らない。これらの相異を明らかにするために、以下の実験を行なった。

2.2. 3価、2価錯体の吸収スペクトル

2.2.1. 鉄(II), バナジウム(II), クロム(II)以外の2価、3価錯体.

遷移金属原子が、錯体を形成したとき、その配位子の σ -配位結合によって最高占有軌道であるd軌道が分裂する。そして、その分裂に応じて Laporte 禁制である (d,d) 遷移が、振動などにより禁制が一部解けて、可視部から近紫外部にかけて現われる。トリスビポリジン錯体の2価、3価錯体も、配位子場によって分裂したd軌道間の遷移が見られる。(図1, $22,000\text{cm}^{-1}$ の $\log \epsilon = 1.9$ の吸収帯が (d,d) 帯である。) この他に、トリスビポリジン錯体の場合、Laporte 許容である配位子ビポリジンの (π, π^*) 遷移が紫外部に現われ(図1)、この紫外部の配位子 (π, π^*) 遷移は、中心金属原子の電荷によって変化し、3価錯体の方が、2価錯体よりも低波数側に現われる。この吸収帯は、中心金属原子が変化しても電荷が同じであれば、ほとんど同じ位置に現われ、金属原子による影響は、ほとんどない。

2.2.2. 鉄(II), バナジウム(II), フロム(II)錯体

2.2.1 に述べた錯体と異なる吸収スペクトルを鉄錯体も示すことは古くから知られていた。この鉄錯体は、可視部に強度の大きな吸収帯が存在し、強度の点から配位子場によって分裂した (d,d) 帯であるとは考えられない。配位子としてピロリジンを、フェナントロリンなどの配位子に代えた錯体を合成し、それらによって吸収帯の位置も変化することから、中心金属から配位子への電荷移動吸収帯であると帰属¹⁴⁾されたが、これは鉄錯体だけに特有のものだと考えられていた。しかし、近年、矢崎、König & Herzog による、バナジウム(II), フロム(II)錯体の分光学的研究により、¹⁵⁻¹⁷⁾ これらの2価錯体も、鉄(II)錯体と同様、可視部に強度の大きな吸収帯も存在することから明らかになった。この可視部に現われる吸収帯は、鉄(II)錯体と同様、電荷移動吸収帯と推測されたが、矢崎は、ピロリジンの代わりに 4,4', 5,5'-ジメチルピロリジン ($4dmbip, 5dmbip$) を配位子とする錯体を合成し、そのスペクトルの変化を研究することにより、それらもすべて電荷移動吸収帯であることを明らかにした。¹⁵⁾

2.2.3. ジメチルピロリジン錯体を用いた吸収帯の帰属について。

図1は、コバルト(II)錯体の吸収スペクトルを示す。ピロリジンをジメチルピロリジンに代えた時、 $22,000\text{cm}^{-1}$ の (d,d) 帯の吸収極大の位置は変化しない。これは、ニッケル(II)錯体でも同様である。紫外部に現われる配位子 (π, π^*) 遷移は、メチル基の影響により、 $5dmbip < bipy < 4dmbip$ と高波数へ

変化する。ところが、鉄錯体の可視部に現われる電荷移動吸収帯について、 $4d_{mbip} < bipy < 5d_{mbip}$ の順に高波数に変化し(図2)、このとき紫外部に現われる (π, π^*) 遷移は、コバルト(III)、ニッケル(II) 錯体と同様、 $5d_{mbip} < bipy < 4d_{mbip}$ の順に高波数に変化する。(d,d)帯, 電荷移動吸収帯, (π, π^*) 帯, それぞれ変化のしかたが異なることを利用して, 吸収帯を帰属できるが, 事実, バナジウム(III), フロム(II)錯体の吸収帯について帰属を行ない, 可視部に現われる吸収帯が, 電荷移動吸収帯であることを明らかにした。¹⁵⁾

2.2.4. 電荷移動吸収帯とイオン化ポテンシャルの関係.

電荷移動吸収帯の現われる位置 ($\tilde{\nu}_{CT}$) は, 配位子の電子親和力 (A), 中心金属原子のイオン化ポテンシャル (I_p), 電子周反捲 (C) と遷移前後の静電的なエネルギー差 (D) との間に次の関係がある。 $\tilde{\nu}_{CT} = I_p - A + C + D$ 。配位子が等しく, 配位子との相互作用もほとんど変わらないと考えればよりから, A, C, D は一定とみなせば, イオン化ポテンシャルと電荷移動吸収帯の現われる位置とは, 直線関係になる筈である。(図3)。実際には, 必ずしも単純な直線関係は得られない。鉄(II), フロム(II), バナジウム(II) のアセチルアセトン錯体¹⁸⁾ についても, よい直線関係は見られない。したがって, 定性的には, トリスビピリジン錯体, アセチルアセトン錯体共に, イオン化ポテンシャルの順に電荷移動吸収帯が現われてくる。

2.2.5. 紫外部領域に現われる配位子 (π, π^*) 遷移.

紫外部には, 3価, 2価錯体ともに, 配位子 (π, π^*) 遷移

が現われ、配位子の変化によつて吸収帯は、 $5dmbip < bipy < 4dmbip$ の順に高波数に変化した。遊離の配位子の吸収帯も、 $5dmbip < bipy < 4dmbip$ と変化し、錯体を作った時の変化と同じである。

このよつて、遊離のスピロジンは溶液ではトランス型をとり、配位すればシス型をとるか、この構造の変化は、吸収帯の現われる順序に影響を及ぼさない。鉄(II)、クロム(II)、バナジウム(II)錯体の配位子(π, π^*)遷移は、他の二価錯体のものと同様に同じ位置に現われる。¹⁵⁾ すなわち、電荷移動吸収帯が現われる錯体と、現われない錯体とでは、たまたま500 cm^{-1} 程度しか違つていない。よつて、この配位子(π, π^*)遷移は、電子配置によつては、ほとんど変化せず、中心金属原子の電荷によつて影響を受けると考えてよい。

2.3. 1価錯体の吸収スペクトル.

1価トリススピロジン錯体には、バナジウム,¹⁹⁾クロム,¹⁰⁾コバルト錯体²⁰⁾が知られており、それらの吸収スペクトルを測定し、図に示した。(図4,^{*1)}5)。コバルト錯体についてメジメキル置換した4dmbip, 5dmbipの錯体のものを合せて図示した。これらの錯体は、近赤外部から紫外部にかけて強度の大きな吸収帯を示し、紫外部に配位子(π, π^*)遷移とみられる吸収帯が存在する。

2.3.1 吸収帯の帰属.

これらの低原子価錯体には、中心金属原子が電子を捕獲して、中心金属原子が低い酸化状態にある場合と、配位子が

*1) 矢崎によつて得られたものを示す。

電子を捕獲する場合の二つの可能性があることをすでに指摘した。クロム錯体について、König は ESR の測定をし、クロムの超微細構造が現われることから、この錯体は、中心金属原子が電子を捕獲して、Cr(II) の酸化状態にあることを確認している。²¹⁾ 中心金属原子が M(II) の酸化状態にあり、最低波数に現われる吸収帯は、吸収強度が大きいから、(d,d) 遷移ではなく、中心金属から配位子ビピリジンへの電荷移動吸収帯であると帰属できる。また紫外部 34,000 cm⁻¹ に現われる吸収帯は、強度と吸収極大の位置から配位子ビピリジンの (π, π*) 遷移と帰属した。この帰属は最近報告された König と Herzog の帰属と一致している。¹⁸⁾ コバルト錯体について、2,2,5 が述べたメチル基の影響による吸収帯の変化を調べることにより帰属を行なった。最低波数に現われる吸収帯は、電荷移動吸収帯で、鉄(II)錯体の最低波数に現われる吸収帯と対応する。また、紫外部に現われる吸収帯は、配位子ビピリジンの (π, π*) 遷移であることが分る。(図 2, 5)。このように、最低波数に電荷移動吸収帯が現われ、配位子ビピリジンの (π, π*) 遷移が、はっきりと現われることは、Cr 錯体と同様、中心金属原子が電子を捕獲して低酸化状態にあることを示している。紫外部に現われるビピリジン (π, π*) 遷移は、中心金属原子の電荷によって変化あることを、すでに 2,2,5 が示したが、クロム(II)錯体とコバルト(II)錯体のビピリジン (π, π*) 遷移が、ほとんど同じ位置 (Cr, 34,000 cm⁻¹; Co, 34,200 cm⁻¹) に現われることは、1価錯体でも、中心金属原子が M(II) の酸化状態にある場合は、2,2,5 が見られた関係が存在することを示

ている。バナジウム錯体の紫外部領域の強い吸収帯は、
 $24,000\text{ cm}^{-1}$ に現われている。このことは、バナジウム錯体も
 $M(II)$ の酸化状態に中心金属原子があることを示している。
 König と Herzog は、バナジウム錯体について可視部から紫外部
 に現われる大部分の吸収帯について (d,d) 遷移と帰属して計
 算を行なっている。¹⁶⁾ 高波数側に現われる吸収帯を (d,d) 帯と
 帰属することは強度の点から無理であるし、しかも電荷移動
 吸収帯も重なってくるから、スペクトルの解析は実験的に困
 難である。そこで、一価バナジウム錯体の最低波数に現わ
 れる吸収帯について考察する。

紫外部に現われるビピリジン (π, π^*) 遷移から、バナジウムは、
 $M(II)$ の酸化状態にある。バナジウム (II) 錯体は、Z.B.M. の磁
 化率を示し、2個の未対電子をもっている。それゆえ、 d^4
 の低スピン状態にある。もちろん電子の占有している軌道
 は、配位子の π 軌道と結合できるが、低スピン状態をとるた
 めには、配位子場分裂 Δ (これは、普通考えられている Δ と
 は少し異なり、配位子との π 相互作用による安定化も含んで
 いる) は、 $d\pi$ 軌道に4個の電子が入ることによって増大す
 る電子間反撥エネルギーよりも大きくなければいけない。
 Racah のパラメーターを用いて、この電子間反撥エネルギー
 を計算すると、²²⁾ 低スピン状態をとるためには、 $\Delta > 6B + 5C \sim 2.6B$
 なる条件を満たす必要がある。 $d\pi$ 電子の配位子 π 軌道へ
 非局在化することによって、電子間反撥は減少するとしても、
 $\Delta > 13,000\text{ cm}^{-1}$ 程度必要である。König と Herzog は、最低波数
 に現われる吸収帯を $3T_1 - 1G$ と帰属しているが、¹⁶⁾ この (d,d) 遷

移に必要なエネルギーは、 $\Delta + 65B$ ($C=4B$ として計算)であり、 $B=500\text{ cm}^{-1}$ として計算すると、 $16,300\text{ cm}^{-1}$ となり、 $5,900\text{ cm}^{-1}$ 付近に(d,d)遷移が現われる可能性はない。むしろ $5,900\text{ cm}^{-1}$ に現われる吸収帯を電荷移動吸収帯と帰属するのが妥当である。

以上の考察により、1価トリスピロリジン錯体は、すべて中心金属原子が低い酸化状態を取っていることが分った。

2.3.2. 電荷移動吸収帯とイオン化ポテンシャルの関係.

2.3.1.で、バナジウム(II)、クロム(II)、コバルト(II)錯体の最低波数に現われる吸収帯を、電荷移動吸収帯であると帰属したから、中心金属原子のイオン化ポテンシャルと吸収位置をプロットすると良好な直線関係がみられる。(図6)。2価錯体よりも、良い直線関係が1価錯体で見られることは、次のように考えることができる。すなわち諸言で述べたように、3価、2価錯体と比べると、配位結合を作った後の中心金属原子の正味の電荷は、 σ -配位結合により、0に近い値をもつことが知られている。(電気中性原理)^{*)} このため、見かけの電荷によるイオン化ポテンシャルと、実際に取っているイオン化ポテンシャルとの間には、一概に良い直線性を期待することはできない。^{*)} ところが、1価錯体では、その電気中性原理によって変化したイオン化ポテンシャルとのへだたりが小さくそのために良好な直線関係が得られたの

*) 理論的計算を行なう際、電気中性原理のため、そのイオン化ポテンシャルは、0価に近い状態のものを取るが、電子配置の取り方は、まちまちである。これについては、どの配位置が良いかは、まだ定説はない。このように電荷移動吸収帯を議論する場合には、厳密な意味での酸化状態を考へに入れなくてはならぬが、一般に、磁性と(d,d)遷移を考える時には、大雑把な、M(II)、M(III)、M(IV)などの酸化状態を考えた方が便利であり、錯体の性質をうまく表わすことができる。

であろう。この電荷移動吸収帯の現われる位置とイオン化ポテンシャルとの間に直線関係が得られることから、バナジウム(II)錯体の最低波数に現われる吸収帯を電荷移動吸収帯と帰属したことの妥当性を示している。

2.4. 0価錯体の吸収スペクトル.

0価のトリスビピリジン錯体には、第一遷移金属原子を中心金属とする錯体として、チタンからコバルト錯体まで知られ、²³⁻²⁹ 遷移金属原子でない中心金属をもつ錯体として、アルミニウム錯体が知られている。²⁹⁾ これらの錯体の吸収スペクトルを図7~9に示す。

Orgel がすでに指摘していたように³⁰⁾、これらの0価錯体の電荷状態は、配位子反結合性 π 軌道と、中心金属 $d\pi$ 軌道の混合がかなりの程度おこり、その注目している金属原子上の d 電子は、上述した1価、2価錯体に比べて、著しく配位子の π 軌道上に非局在化していると考えられるが、実際を図7~9をみると、チタン、バナジウム、クロム、コバルト錯体の吸収帯は、全ても、1価、2価錯体のものと比較して非常に幅広くなっている。ところが、アルミニウム、鉄、マンガン錯体は、チタン錯体などと比較して、幅が比較的狭い吸収帯を示している。(図9)。よって0価錯体を吸収スペクトルによって分類する。バナジウム錯体のように幅が広い型のものと、アルミニウム錯体のような比較的狭い型の二つに大別する。

2.4.1. アルミニウム, 鉄, マンガン錯体.

これらの三つの錯体の吸収スペクトルは, 非常に似ており (図 9), $11,000\text{ cm}^{-1}$, $20,000\text{ cm}^{-1}$, $26,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の大きな三つの吸収帯で特徴づけることができる。吸収帯の性質を調べるために, アルミニウム錯体について, 2.2.3. で述べたジメチルピロリジンと配位子とする錯体を合成した。5dmbip の配位した錯体は合成されなかったが, $11,000\text{ cm}^{-1}$ に現われる吸収帯について, $\text{bipy} < 4\text{dmbip}$ の順に高波数に, $20,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯について, $4\text{dmbip} < \text{bipy}$, $26,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯では, $4\text{dmbip} < \text{bipy}$ の順に高波数に現われている。

これらの錯体の吸収スペクトルは, Nabipy のものとよく一致しており (図 9, 10), Nabipy のジメチル置換による吸収帯の変化は, 最低波数の吸収帯について, $5\text{dmbip} < \text{bipy} < 4\text{dmbip}$, 二番目の吸収帯について, $5\text{dmbip} < 4\text{dmbip} < \text{bipy}$, 三番目の吸収帯について $5\text{dmbip} < 4\text{dmbip} < \text{bipy}$ とアルミニウム錯体の場合と同じである。この結果, Nabipy の吸収帯とアルミニウム錯体の吸収帯とは一致するものであることが分った。Nabipy の吸収スペクトルは, ピロリジンが電子還元を受け, 電子を一個配位子の π 軌道に捕獲したネガティブイオンによるものであるから, アルミニウム, 鉄, マンガン錯体にみられた吸収帯は, 配位子ピロリジンが電子を捕獲した錯体であるといえる。ピロリジンネガティブイオンが配位してゐることは, 吸収スペクトル (とくに $20,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯) が中心金属によつて, わずみながら変化してゐることによつて示される。またアルミニウム錯体の ESR スペクトルは, 半値中, 20G の超微

細構造の現われない一本線をホシ、 g -値が 2.0036 まで、 $Kbipy$ の g -値 2.0026³¹⁾ に近い自由スピンのよる値をホすことかたも分る。

以上の考察から、 $Al(bipy)_3$, $Fe(bipy)_3$, $Mn(bipy)_3$ は、配位子ビピリジンがネカティブイオンとして配位した錯体と結論づけられたが、三個の配位子かすへてビピリジンネカティブイオンとして配位してゐるのか、又はそうではなくて、三個の配位子のうち、一部かネカティブイオンとして配位してゐるかも問題となる。後者の場合、三個の配位子で、2-, 1- の電荷を共有してゐるのか、そうではなく、二個、一個のネカティブイオンが配位してゐるかも問題となる。

2.4.1.1. $Al(bipy)_3$, $Fe(bipy)_3$, $Mn(bipy)_3$ 錯体の中心金属原子の酸化状態。

$Al(bipy)_3$ について、 $Al(O)$ に三個の $bipy$ が配位したとすると、 σ -配位結合により、 $Al(O)$ 上にある s, p 軌道は一様に不安定化する。 σ -配位が強いとき、この不安定化は大きくなり、配位子ビピリジンの π^* 軌道よりも高くなる。また、 $3d$ 軌道（出発点として、 $3d$ 軌道は $3p$ 軌道よりも 4eV 程高い³²⁾）も、一番低い配位子 π^* 軌道よりは高いから、結局配位子ビピリジンの π^* 軌道に電子が捕獲される。よつて $Al(bipy)_3$ は、 $Al(III)(bipy)_3$ と記述できる。もし、三つの配位してゐるネカティブイオン間の相互作用が小さければ、Hund の法則を満たし、四重項状態になる。しかし、 $Al(bipy)_3$ について報告された磁化率は、2.32 B.M. まで、二重項状態であることをホしてゐる。これは、アルミニウムの空の $3d\pi$ 軌道（ σ -配位結合によつて $d\pi$ 軌道は小さく変化するだけで、 s, p 軌道よりも低い）と

配位子のπ軌道間の相互作用を通して、三つのビピリジンネ
 がテイブイオン間に電子の非局在化がおこり、このため二重
 項状態が四重項状態よりも安定化する。 $Fe(bipy)_3$, $Mn(bipy)_3$
 錯体の場合、事情はかなり複雑になり、 $Al(bipy)_3$ と同様の議論
 をするのは難しい。しかし、これらの錯体の中心金属原
 子の酸化状態について、実験的に見積ることゝできた。

ビピリジンネがテイブイオンの吸収帯のうち、 $18,000\text{ cm}^{-1}$ 付
 近に現われるオニ番目の吸収帯は、還元金属の種類によつて
 変化する。すなわち、吸収帯は、カリウム<ナトリウム<リ
 シウム<ルビウムの順に高波数に現われる。他の吸収極大の位置の変
 化は、不明瞭である。金属イオンから、配位子の中心まで
 の距離 r_t と、吸収極大の位置(振動構造と考えられる二つの
 吸収帯が存在するが、これと平均したものを) $\tilde{\nu}_M$ との間に関係
 があり、 $\tilde{\nu}_M = A(1/r_t) + B$ で示すことゝできる。(図11)。
 吸収エネルギーが、 $1/r_t$ に比例して変化することは、静電的
 な引力をあらわしてあり、この吸収帯の挙動から、ビピリジ
 ン分子の長軸に直交する方向の遷移モーメントをもつ吸収帯
 であると考えられる。この吸収帯の吸収極大の位置の変化
 は、静電的な引力によつてゐるから、中心金属原子が $n+$ の
 電荷をもつてゐる場合には、 $\tilde{\nu}_M = A(n/r_t) + B$ で変るはずで
 ある。

$Al(bipy)_3$, $Fe(bipy)_3$, $Mn(bipy)_3$ 錯体は配位したネガテイブイ
 オンによる吸収帯を示した。これらの錯体のオニ番目の吸
 収帯の位置も、鉄<マンガン<アルミニウムの順に高波数に
 現われており(図9)、上記の関係を適用することゝできる。

の場合、ビピリジンネカティブイオン間の相互作用は小さいものとする。 $Al(bipy)_3$ は $[Al(III)(bipy^-)_3]$ と記述できるから、上記の直線の延長上に $Al(bipy)_3$ があるものとして r_t を求めた。いま、ビピリジンの窒素と電子対の中心までの距離を r_N 、中心金属原子のイオン半径を r_M (図11参照) とすると、 $r_t = \sqrt{(r_M + r_N)^2 - a^2} + b$ とし表わされるから、 r_t をイオン半径から導びく際に r_N を知らねばならない。この r_N に対し、 $M(III)$ のときは、先ほど求めた r_t から逆算して得られた値 (1.1 \AA)、 $M(II)$ のときは、一般に窒素原子の電子対までの距離として用いられている値 (0.7 \AA) を使用し、 $M(II)$ の時は、 $M(III)$ と $M(II)$ の平均値 (0.9 \AA) を使用した。 $Mn(III)$, $Fe(III)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$ とし計算して得られた n/r_t の値と、実験された $\tilde{\nu}_M$ とを図11にプロットする。図11から、マンガン錯体の場合は、 $Mn(III)$ 、鉄錯体の場合は $Fe(II)$ が直線上にあり、 $Mn(II)$, $Fe(III)$ の場合は、かなりはずれることが分る。この結果、 $Mn(bipy)_3$, $Fe(bipy)_3$ の中心金属原子は、それぞれ、 $M(III)$, $M(II)$ の酸化状態にあり、それぞれ、3個、2個のビピリジンネカティブイオンが配位した錯体と見える。^{*)} この場合、 $Mn(bipy)_3$, $Fe(bipy)_3$ の中心金属原子は、それぞれ d^4 , d^6 の電子をもつが、ネカティブイオンの捕獲電子と d 電子の相互作用のため、低スピン状態にあるか、高スピン状態にあるかは、明らかになることができない。しかし、鉄錯体は、真空下、溶液状態で、24時間以内に金属鉄とビピリジンに分解してしまふことは、高スピン状態をとっている可能性があることを暗示している。

*) 鉄錯体の場合、3個の配位電子で -2 の電荷を等分に分かち合っているものと考えられ、 $[Fe(II)(bipy^-)_3]$ と記述されるべきである。

2.4.2. ナタン, バナジウム, クロム, コバルト 錯体.

これらの吸収帯は, 非常に幅広く, 近赤外部から, 紫外部領域にかけて, ほとんど連続に近い吸収スペクトルを有す。

2.4.2.1. バナジウム錯体の電子状態.

Königは, バナジウム錯体の吸収スペクトルが, ビピリジンネオテイブイオンの吸収スペクトルに似ないことから, バナジウムは, $M(0)$ の酸化状態にあるとして, ESRの解析を行なっている。²¹⁾ バナジウム錯体の ESR スペクトルは, バナジウムの核スピンのよって分裂した超微細構造に, 窒素の超微細構造が重なったシグナルを与える。この結果, Königは, 可視部に現われる吸収帯を, 中心金属原子から配位子ビピリジンへの電荷移動吸収帯であるとしている。¹⁶⁾ 矢崎は, ネオテイブイオンが配位した際, 中心金属原子との相互作用によって, 吸収帯が大きく変化する可能性もあるとした。¹⁵⁾ しかし, メチル置換による吸収帯の変化を調べることにより, 最低波数に現われる吸収帯について電荷移動吸収帯であることが明らかになった。¹⁵⁾ 紫外部に, 1価, 2価錯体と同様, 配位子(π, π^*)遷移が現われるが, メチル基置換によって, その変化を認めるには吸収帯の幅が広くなっている。しかし強度から, 配位子(π, π^*)遷移と認められる吸収帯が, $32,000\text{cm}^{-1}$ に見られる。このように, 最低波数に現われる電荷移動吸収帯と, 紫外部領域に配位子(π, π^*)遷移が現われることから, バナジウムは $M(0)$ の酸化状態にあると結論づけられる。

矢崎は, クロム, ナタン錯体の吸収スペクトルが, $V(0)$

錯体の可視部領域の吸収スペクトルに似ていることから、クロム、チタン錯体もバナジウム錯体と同じ酸化状態にあると考えられている。¹⁵⁾

2.4.2.2. チタン, クロム, コバルト錯体

チタン, クロム, コバルト錯体の近赤外部, 可視部に現われる吸収帯は, バナジウム錯体と似ている。(図7, 8)。これは, バナジウム錯体とこれらの錯体とほぼ同じ酸化状態にあることを示しているようである。しかし, すまに述べたように, 酸化状態を決定するには紫外部に現われる配位子(π, π^*)遷移に注目すべきである。紫外部には, バナジウム(0)錯体で, $32,000\text{ cm}^{-1}$ に配位子(π, π^*)遷移が現われていたが, これらの錯体には, 対応する吸収帯はみられない。3価, 2価, 1価錯体では, 中心金属原子によらず, ほとんど同じ位置に現われたから, この0価錯体の場合には, バナジウム(0)錯体と, これらの錯体とは様子が異なっていることを示している。すなわち, バナジウム錯体よりも, より配位子ビピリジンの π 軌道が相互作用して, π 軌道が著るしく変化したことを示している。また, ビピリジンネオテイブイオンの配位した鉄錯体の吸収スペクトルとも異なっている。これらの実験結果より, チタン, クロム, コバルト錯体は, ネオテイブイオンの配位した錯体(配位子が電子を捕獲)と中心金属原子が低い酸化状態にある錯体(中心金属原子が電子を捕獲)のいずれとも決定できない中間の状態にある。この場合のジメチル置換による吸収帯の変化は, コバルト錯体のみみられるように明らかでなく, 上記の考えが正しいこと

を示している。

以上のように、吸収スペクトルの解析から、0価錯体を三つの型に分類することができた。

2.5. -1 価錯体の吸収スペクトル.

-1 価錯体として、チタン、バナジウム、マンガン、鉄錯体が知られており、このうち、チタン、バナジウム、マンガン錯体の吸収スペクトルを図12~13に示す。

0 価錯体の場合と同様、ジピリジンネガティブイオンが配位した錯体とそうでないものとの二つに分けることができる。

チタン、バナジウム錯体は、0 価錯体で、錯体全体で電子を捕獲していたチタン錯体に似たスペクトルを示し、金属3d軌道と配位子π軌道が、かなり相互作用している型に分類される。マンガン錯体は、ネガティブイオンの配位した錯体の吸収スペクトルとは異なる吸収帯を示す。この吸収帯は、 Li_2bipy に似ており(図13)、これは配位子から電子を捕獲して、ダイネガティブイオンの配位したことを示している。本研究では測定しなかったが、鉄錯体は、0 価錯体と同様、ネガティブイオンに似た吸収帯を示すことが報告されている。²³⁾
 $\text{Na}[\text{Fe}(\text{bipy})_3]$ の二番目の吸収帯は $19,170\text{ cm}^{-1}$ に現われ、2.4.1.1.で $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ 錯体の中心金属原子の酸化状態を決定した方法によつて、酸化状態を決めることができ、その結果、 $\text{Na}[\text{Fe}(\text{III})(\text{bipy})_3]$ と書き表わすことができる。これは先に $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ では、 bipy が2個中心金属原子に配位していると結論づけたことの妥当性を示している。

2.6. 異常低原子価トリスビピリジンにおける
逆供与の効果について.

2.6.1. トリスビピリジン錯体の磁性.

ネオテイブイオンの配位する $[Mn(bipy)_3]$, $Na[Mn(bipy)_3]$ 以外の低い酸化状態にあるトリスビピリジン錯体は、全々低スピン状態にあり、鉄(II), クロム(II)錯体もこの傾向がある。¹¹⁾ ビピリジンは、エチレンジアミンと同様に、強結晶場を作る配位子として知られてゐる。強結晶場におかれた遷移金属原子は、低スピン状態を取るから、低酸化状態のトリスビピリジン錯体の場合も、一見ビピリジンの作る強い配位子場によるものと考えられる。しかし、エチレンジアミンの配位した $[Fe(en)_3]^{2+}$ は、 $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ と異なり、高スピン状態を取る実験事実は、2価、3価 Werner 型錯体で見られる静電的な結晶場分裂だけに、この問題を帰着することおできぬ事を示してゐる。エチレンジアミンは、 π 軌道を持たず、金属 $3d\pi$ 軌道と相互作用して、 $d\pi$ 軌道を安定化することおできない。

これに反してビピリジンの場合、この相互作用お可能であり、そのために配位子場分裂おエチレンジアミンの場合よりも大きくなり、低スピン型を取ると説明できる。しかし、この相互作用は、それ程大きくなく、ビピリジン-個お他の配位子に置換したビスビピリジン鉄(II)錯体のほとんどお、高スピン状態を取る。³⁴⁾ また、0価錯体である $[Ti(bipy)_3]$ は反磁性であり、不対電子を持たない。³⁵⁾ $[Cr(bipy)_3]^{2+}$ は、 $[Ti(bipy)_3]$ と等電子錯体であり、不対電子2個持つてゐる。³⁶⁾ この実験結果より、 π 相互作用は、チタン錯体のオおクロム錯体よりも

大きく、また配位子ビピリジンが3個配位した構造上、 d_{xy} 軌道は二重縮重と一重の軌道に分裂し、その分裂が大きい、4個のd電子は、二重縮重の軌道に入ってすべての電子は対を作る。一見電子間反撥が大きい、このような状態を取ることに無理なようであるが、2.4.2で述べたように、 $[Ti(bipy)_3]$ の場合、d電子が金属原子に局在しているか、配位子に局在しているか決定できぬ程、 $3d\pi$ 軌道と配位子 π^* 軌道が相互作用し、電子が、逆供事によって配位子 π^* 軌道に非局在化するため、電子間反撥は著るしく小さくなり、反磁性を示す状態を取りえる。このように酸化状態が低くなればなる程、配位子との π 相互作用が大きくなることを示される。すなわち、有機金属錯体を安定化している逆供事が、異常低原子価錯体においても、かなり重要な役割りを果たしている。

2.6.2. 吸収スペクトル.

紫外部に現われる配位子(π, π^*)遷移は、その中心金属原子の電荷によって影響を受け、その吸収帯が現われる位置は、電荷が同じであれば、ほぼ一定であることを、1価、2価、3価錯体ですでに指摘した。コバルト、クロム、バナジウムを中心金属原子とする錯体について、1価、2価、3価錯体の(π, π^*)遷移の現われる位置と酸化状態をそれぞれ縦軸と横軸にとつて図示する。(図14)。金属原子の酸化状態が低くなる程、(π, π^*)遷移は高波数に移動しており、遊離のビピリジンによる吸収位置が一番高波数にある。(遊離のビピリジンはトランス構造を取るが、吸収エネルギーは、ミスとトランスでほとんど変化しないであろう。どちらかと言

うと、ミス型のオクタラン型よりも高エネルギー側に現われるだろう。) この現象は、静電的なモデルで計算した結果と一致する。(図14点線)。しかし、M(I)とM(II)の酸化状態にある錯体については、計算結果から期待された程の変化がみられない。0価のバナジウム錯体は、2.4.2で述べたように、中心金属原子はM(0)の酸化状態にあった。この錯体の配位子(π, π^*)遷移は、 $22,000 \text{ cm}^{-1}$ に現われるから、これをさきの図に書き加える。電荷の出し入れがあり、中心金属原子の電荷は完全に0ではないが、静電的な効果だけを考えると、遊離のヒポリジンの(π, π^*)遷移に近い領域に現われると期待されるが、現実には一価錯体よりも低濃度側に現われる。これは、上述したM(I), M(II)の酸化状態にある錯体の配位子(π, π^*)遷移が、期待された程大きく変化しなかったことと一致する。このことは、先の磁化率で見られた金属3d軌道と、配位子 π 軌道間の相互作用を考慮しなければいけないことを示している。この π 相互作用が、静電的な効果と同じ向きに働き、また、1価錯体よりも0価錯体のオクタラン型が大きくなり、0価錯体のオクタラン型が低濃度側に現われたと解釈できる。すなわち、電荷が+2, +1, 0と減少するにつれて静電的な効果は減少するが、 π 相互作用は増大する。吸収帯に及ぼす影響は同じ方向であるから、M(I)錯体で、一番高濃度側に現われるのであろう。逆供子は、この場合も、+2, +1, 0と錯体の電荷が減少するにつれて重大な役割りを果たしている。

電荷移動吸収帯は、低酸化状態の金属原子を含む錯体と、

鉄(II), クロム(II), バナジウム(II)錯体に現われた。この電荷移動吸収帯の強度は、中心金属原子の酸化状態が低くなるにつれて増大してゐる。金属 $d\pi \rightarrow$ 配位子 π^* への電荷移動吸収帯は、 $d\pi$ 軌道と π^* 軌道との相互作用がなければ現われず、相互作用することにより、配位子 (π, π^*) 遷移の性質を帯びてくるため、強度が強くなる。実験により、中心金属原子の酸化状態が低くなる程、強度は増大したから、配位子と中心金属原子間の π 相互作用は、酸化状態が減少すれば増大するといえる。鉄(II), クロム(II), バナジウム(II)錯体にも金属-配位子間の π 相互作用があり、この意味で、鉄(II), クロム(II), バナジウム(II)錯体は、異常低原子価錯体の性質を示す。

以上、異常低原子価錯体の磁性、および吸収スペクトルを理解する上、金属と配位子間の π 相互作用、あるいは、逆供与の役割りを認めることができた。トリスビピリジン錯体について、低い酸化状態にあるとき、カルボニル錯体と同様、逆供与でかなり安定化されてゐると結論づけることができる。

2.7. 配位子ビピリジンが電子を捕獲する原因 ついて。

2.7.1. ビピリジンネカテイブイオンの配位した錯体の特徴。

ビピリジンがネカテイブイオンとして配位した錯体には、 $Al(bipy)_3$, $Mn(bipy)_3$, $Na[Fe(bipy)_3]$, $Fe(bipy)_3$ が存在する。これらの錯体に共通してゐる点は、ビピリジンが中性分子で配

位したと考えると，配位する π 軌道と相作用しない σ 軌道に電子が収容される中心金属原子の場合である。すなわち，第一遷移金属錯体についてみると， $Mn(0)$ は d^7 ， $Fe(0)$ は d^8 ， $Fe(II)$ は d^6 である。 d 電子が 6 個以下の異常低原子価錯体は，すべて，ネガティブイオンの配位した錯体を形成しない。この結果より，ネガティブイオンの配位する錯体の特徴として上記のような電子構造をとることをあげることが出来る。しかし， d の軌道に電子が入る電子配置を取って，中心金属原子が低い酸化状態にある錯体も存在する。それらは，コバルト錯体であるが，これについてはあとで考える。

2.7.2. ビピリジンの σ 供与性の強さ。

0 価の鉄，マンガンカルボニル錯体は，クロムカルボニル錯体と同じ結合様式を示している。すなわち，鉄，マンガンカルボニル錯体の中心金属原子は，逆供与の程度の差はあるが，クロム錯体と同じ酸化状態にあるといえる。上述したように，0 価トリスビピリジン錯体の場合，鉄，マンガン錯体と，バナジウム，クロム錯体とは異なる結合様式を示している。これは，配位するビピリジンと一酸化炭素の性質の違いに原因を求めなければならない。ビピリジンと一酸化炭素の著るしい性質の違いは， σ 供与性の強弱である。

d の軌道に電子を所有する錯体は，配位するビピリジンの窒素原子の対電子と強く反撥する。これは，トリスビピリジンマンガン(II)錯体（高スピン d^5 錯体）が低濃度で金属イオンと配位するに解離することからも理解できる。³⁷⁾ 特に 0 価錯体のように配位結合を作る静電的な結合がほとんど望めない

い場合はなおさらである。この窒素原子のd軌道とd軌道との反捲によって、マンガン(0)、鉄(0)とビピリジンとの結合は非常に弱く、またd軌道間の反捲によって、d軌道に電子を入った錯体は、エネルギー的に不安定な状態になる。このような遷元的な雰囲気では、ビピリジンは充分電子を安定に捕獲できる状態にあり、このビピリジンが電子を捕獲することによって、d軌道間の反捲はなくなり、逆に静電的な結合を作ることができ、錯体が安定に存在すると考えることができる。しかし、0価錯体の場合には、この結合はかなり弱く、一昼夜 $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ 錯体を溶液で放置すると、金属鉄とビピリジン分子に解離する。²⁷⁾

カルボニル錯体の場合、一酸化炭素が電子を捕獲するためには、ビピリジンよりもエネルギーが必要であり、また、σ-供与性が弱いため、電子を捕獲したことによる静電的な安定化は望めず、配位数を減少し、中心金属と最上の窒素原子が生じるような立体構造を取り、σ-供与を最大限に利用し結合を安定にしていると考えられる。

2.7.3. イオン化ポテンシヤル.

MI の $3d^n \rightarrow 3d^{n-1}$ にあたるイオン化ポテンシヤルをみると、チタン、バナジウム、クロムと比較して、マンガン、鉄、コバルトの方が大きな値をもっている。イオン化ポテンシヤルは、 $\text{MI} \rightarrow \text{MII} + e^-$ に要するエネルギーであるから、これだけからみると、マンガン、鉄、コバルト錯体の方が、中心金属原子が $\text{M}(0)$ の酸化状態に安定に存在できるようである。

しかし、結果は逆であった。すでにみたように、酸化率、

吸収スペクトルなどの実験結果を理解する上に金属 $3d\pi$ -配位子 π^* 軌道間の相互作用がかなり起った。この π 相互作用は、 $3d\pi$ 軌道と配位子 π^* 軌道間のエネルギー差が小さければ小さい程大きくなる。チタン、バナジウム、クロム錯体は、 d の軌道に電子を所有しないから、この $d\pi$ 軌道の安定化によって、かなりエネルギー的に低くなる。ところが、マンガン錯体、鉄錯体は、 $d\pi$ 軌道は安定化するが、 π 相互作用により d の軌道に電子を収容しなければならず、この d 軌道は配位子の π^* 軌道と相互作用してかなり不安定化するため、結局、 $M(0)$ の酸化状態をとることできない。

2.7.4. コバルト錯体.

0価のコバルト錯体も、マンガン錯体と同様の議論をすることできない、配位子ビピリジンはネカチオンとして配位するはたである。しかし、コバルト錯体は、チタン、クロム錯体と同じく、錯体全体が電子を捕獲した錯体と分類された。この、 $Co(0)$ の安定性についての原因は明らかでないが、次の現象に注目できる。0価錯体でネカチオンの配位する鉄、マンガン錯体で、それらに対応する1価錯体の存在がまだ報告されてない。ところが、 $[Co(bipy)_3]^+$ 錯体が存在し、中心金属原子は $M(I)$ の酸化状態にある。トリスビピリジン錯体以外の異常低原子価錯体であるポルフィリン錯体でも、1価コバルト錯体は知られていないが、鉄、マンガン錯体はまだ報告されてない。³⁹⁾ このようにコバルト錯体は、何らかの中心金属固有の性質によって低い酸化状態を安定化していると考えられるが、詳細は明らかでない。

$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ は $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ と等電子錯体である。後者は、ネがタイプイオンの配位した錯体で、前者は、中心金属原子は低い酸化状態にあった。の供子によって $d\pi$ 軌道は不安定化するが、 $M(\text{I})$ と $M(0)$ を比較すると、 $d\pi$ 軌道は、 $M(\text{I})$ の方が低く、 $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ は中心金属原子が低い酸化状態にあるのだろう。

以上の考察から、ビピリジンネがタイプイオンの配位を可能にする因子として、 σ -供子性の強い配位子であること、さらにその中心金属原子の電子状態、および錯体の電荷をあげることが出来る。配位子場のかかった $d\pi$ 軌道のイオン化ポテンシャルは、一応の目安は与えるが、必ずしもその傾向のとおりにはならない。

2.8. 実験

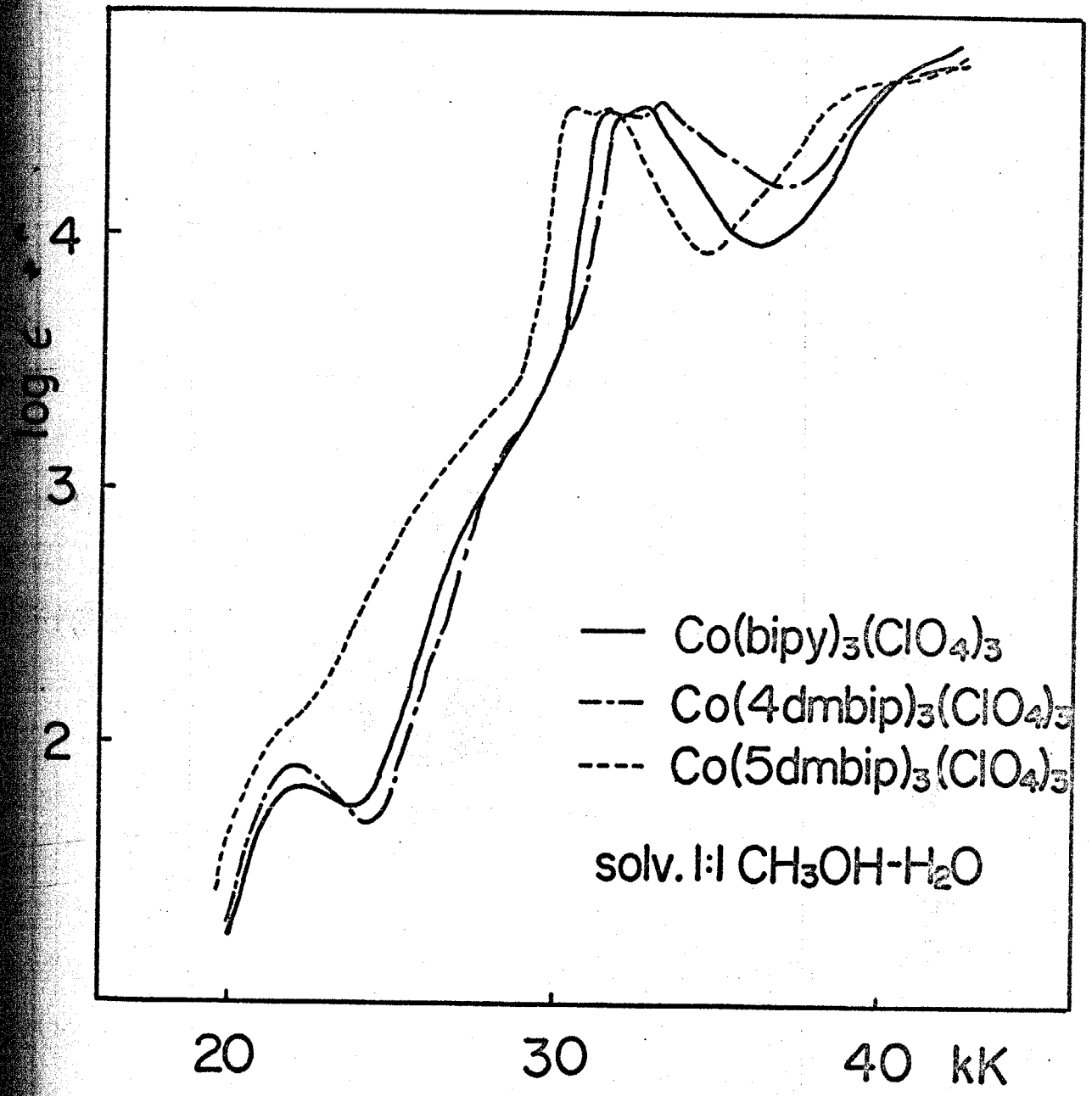
この研究に用いた錯体は、論文にしたがって真空系で注意深く合成した。ジメチルビピリジンの配位した錯体は、文献の手法に若干の修正を加えて行なった。

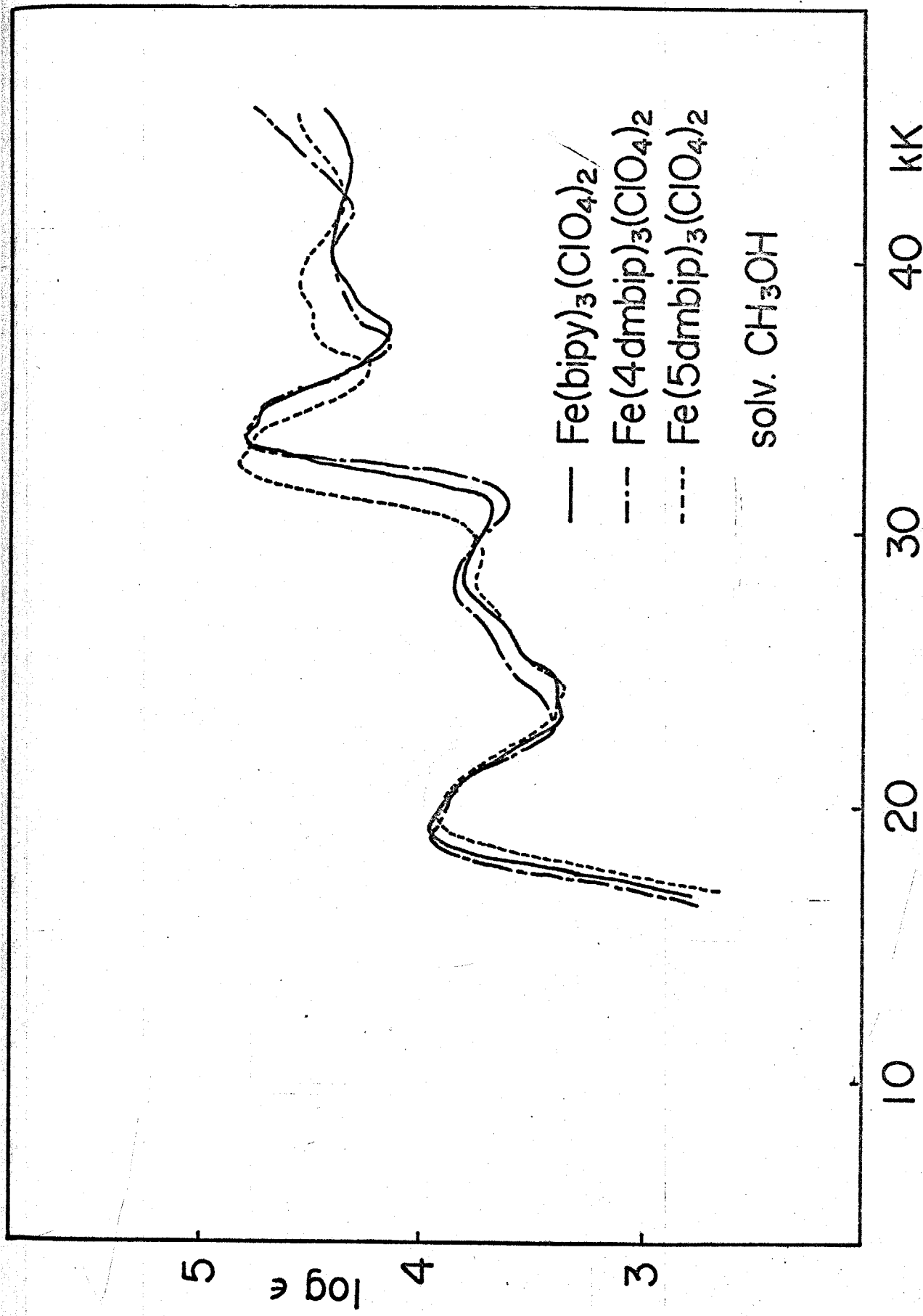
$[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ³⁹⁾, $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^{20,40)}, $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ ²⁷⁾, $\text{Mn}(\text{bipy})_3$ ²⁶⁾, $\text{Co}(\text{bipy})_3$ ²⁸⁾, $\text{Al}(\text{bipy})_3$ ²⁹⁾, $\text{Li}[\text{V}(\text{bipy})_3]$, $\text{Li}[\text{Mn}(\text{bipy})_3]$ ⁴¹⁾。

これらの吸収スペクトルの測定法、溶媒の精製法に関しては、第三章と同様である。

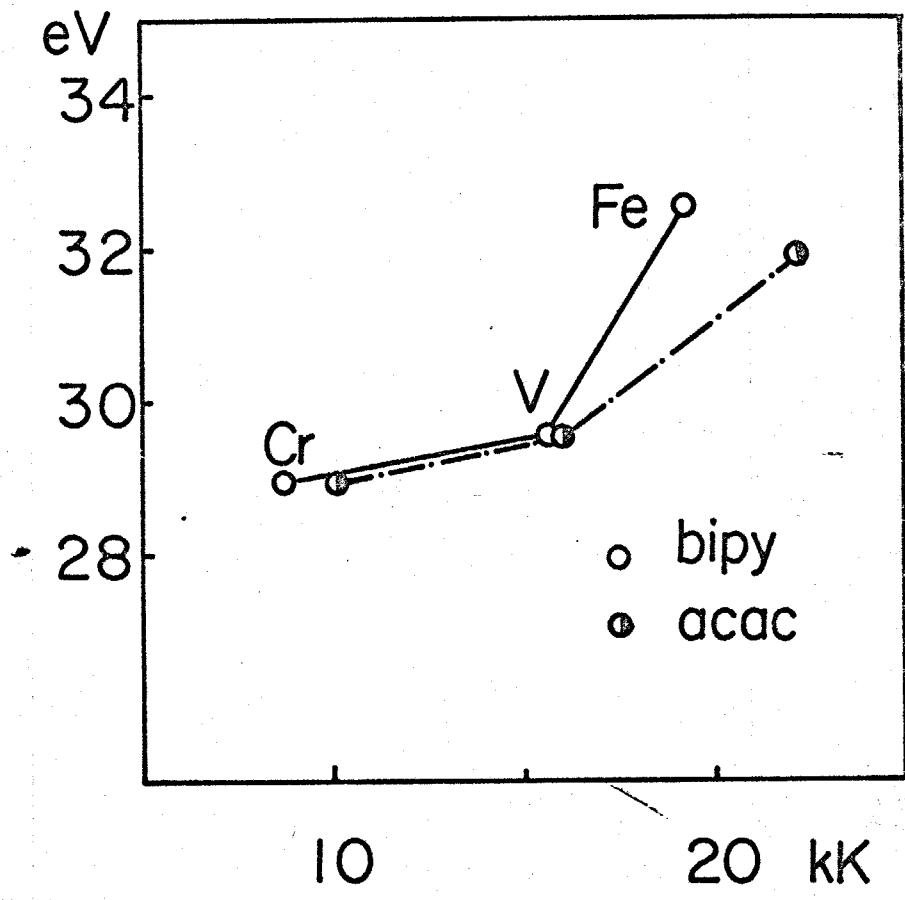
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]\text{ClO}_4$, $[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$, $\text{V}(\text{bipy})_3$, $\text{Cr}(\text{bipy})_3$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ の吸収スペクトルは矢崎によって得られたものをそのまま使用した¹⁵⁾。 $\text{Ti}(\text{bipy})_3$ については、矢崎が合成したものを、 0.1cm^2 セルを用いてスペクトルを測定し、矢崎が報告したものを一部訂正した。

Fig 1





3



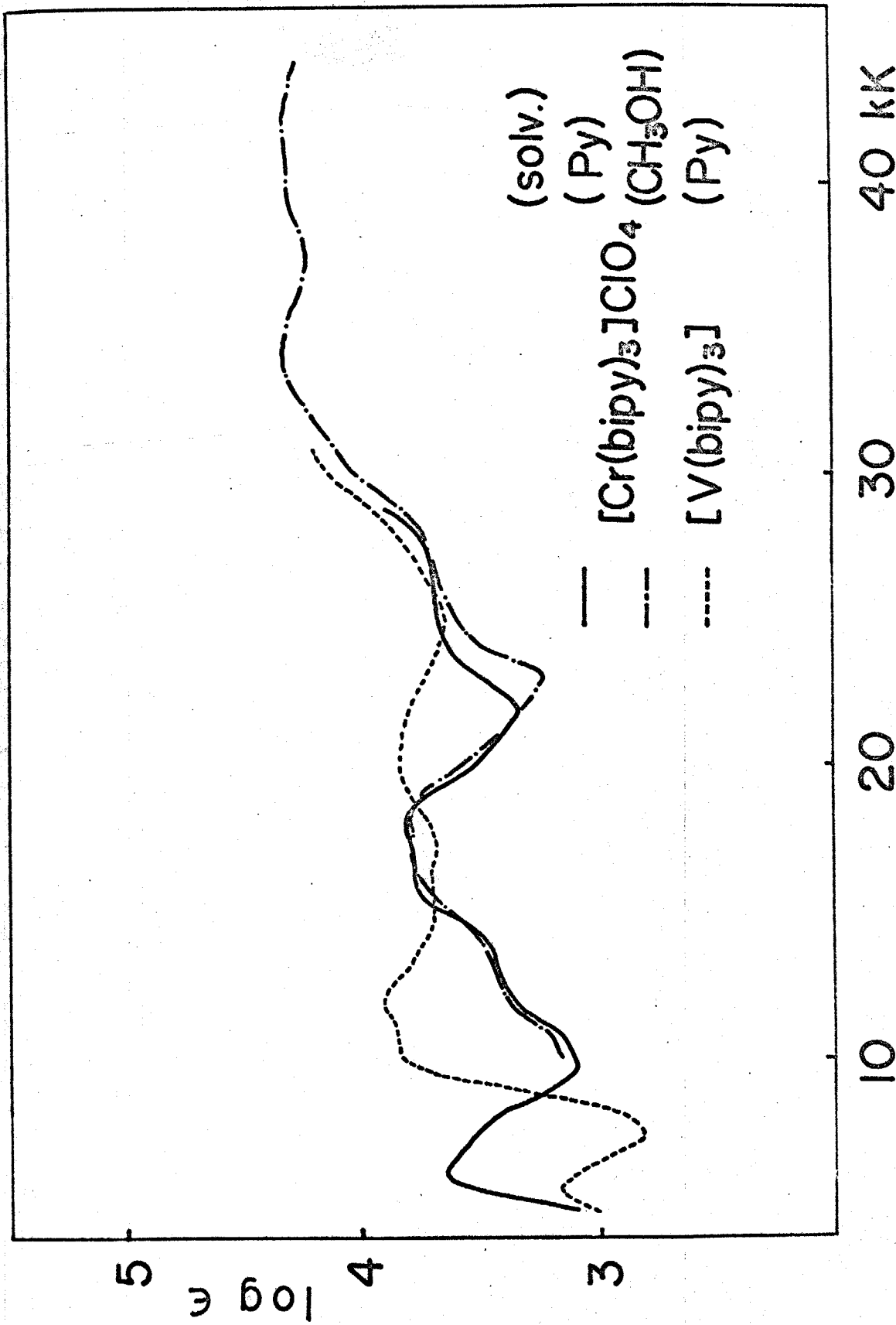
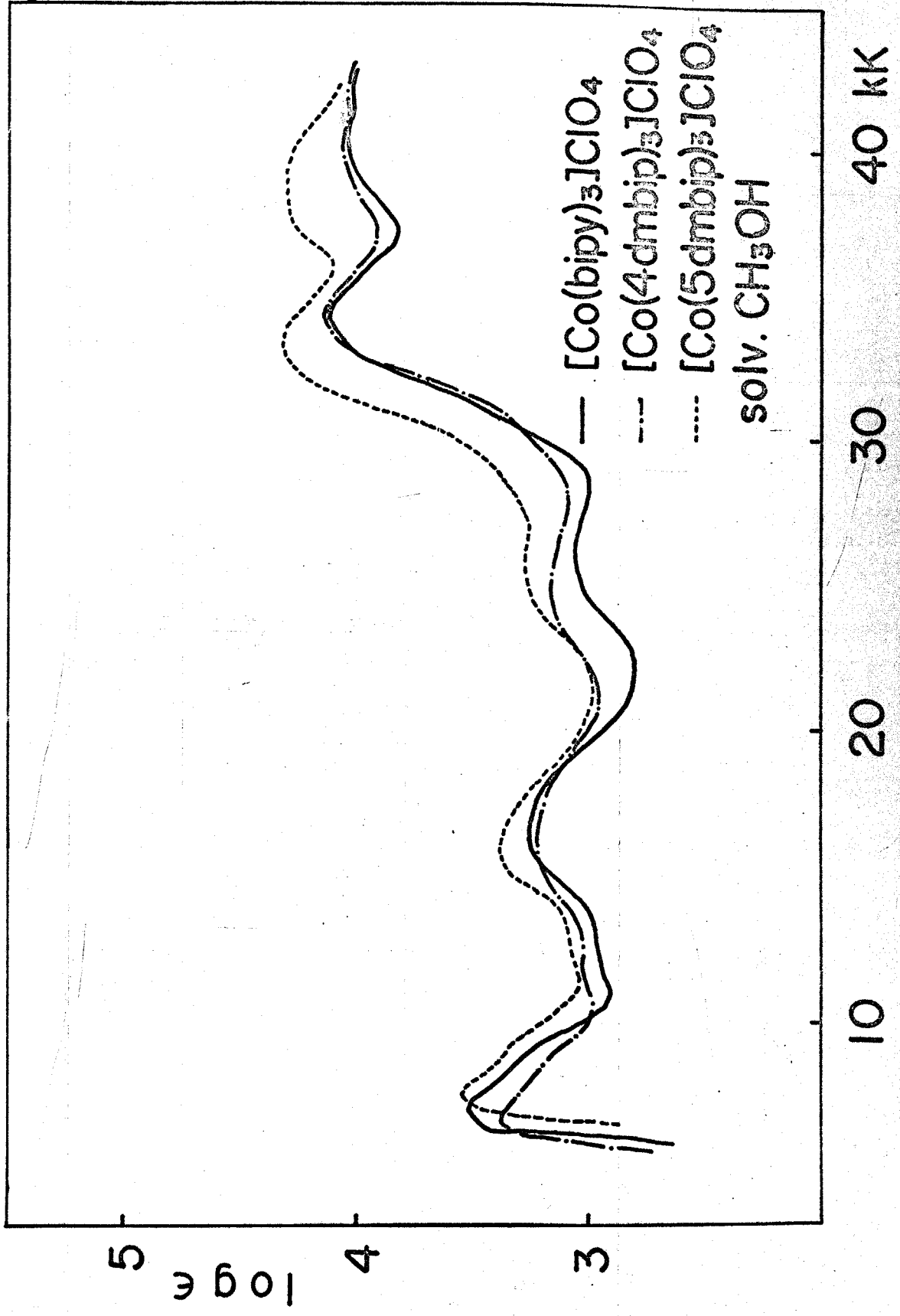


图 5



6

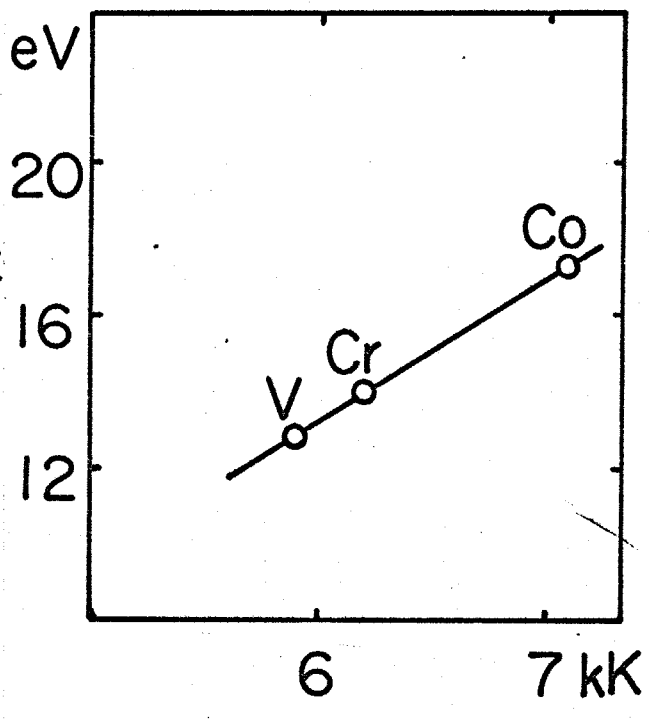
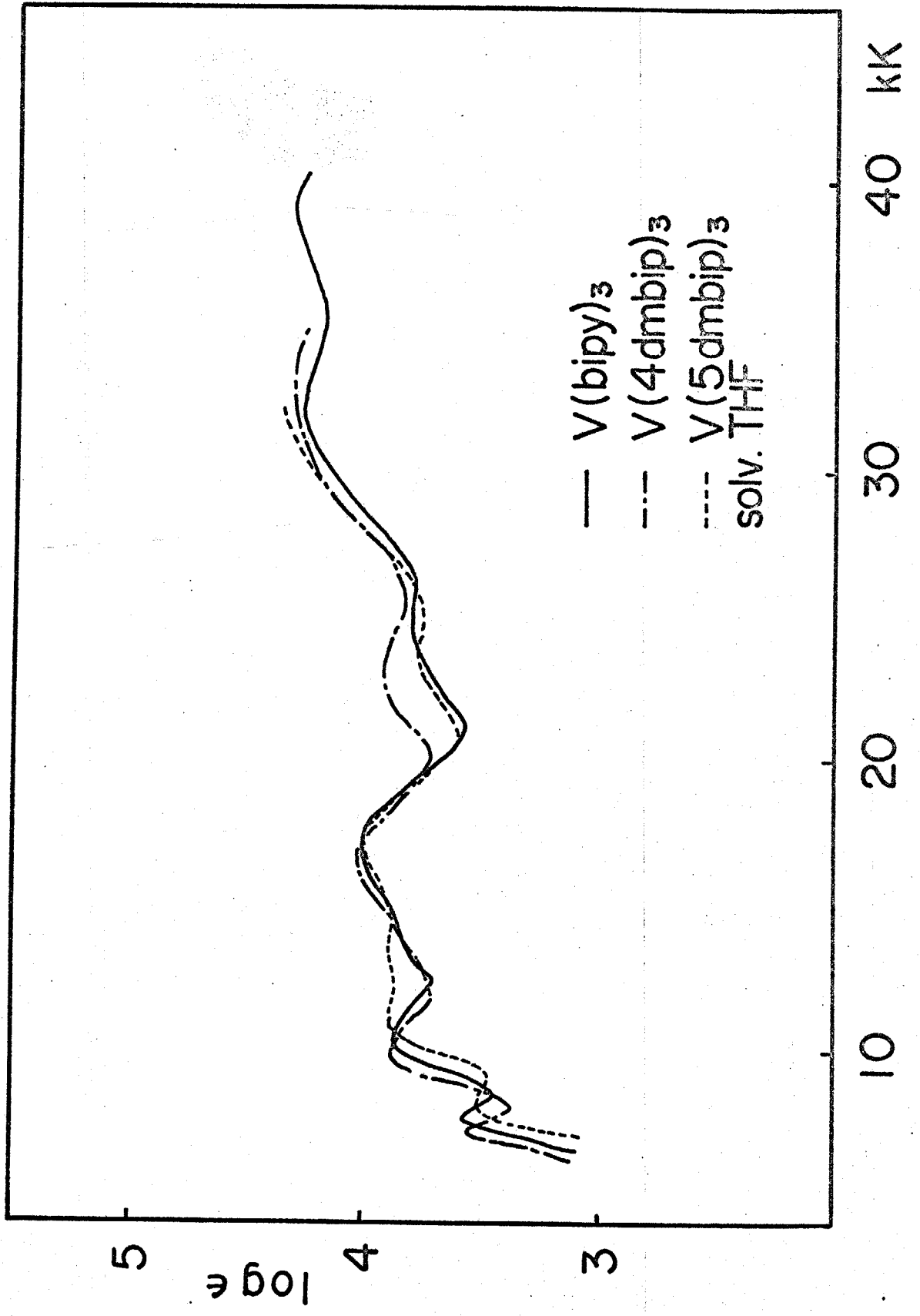
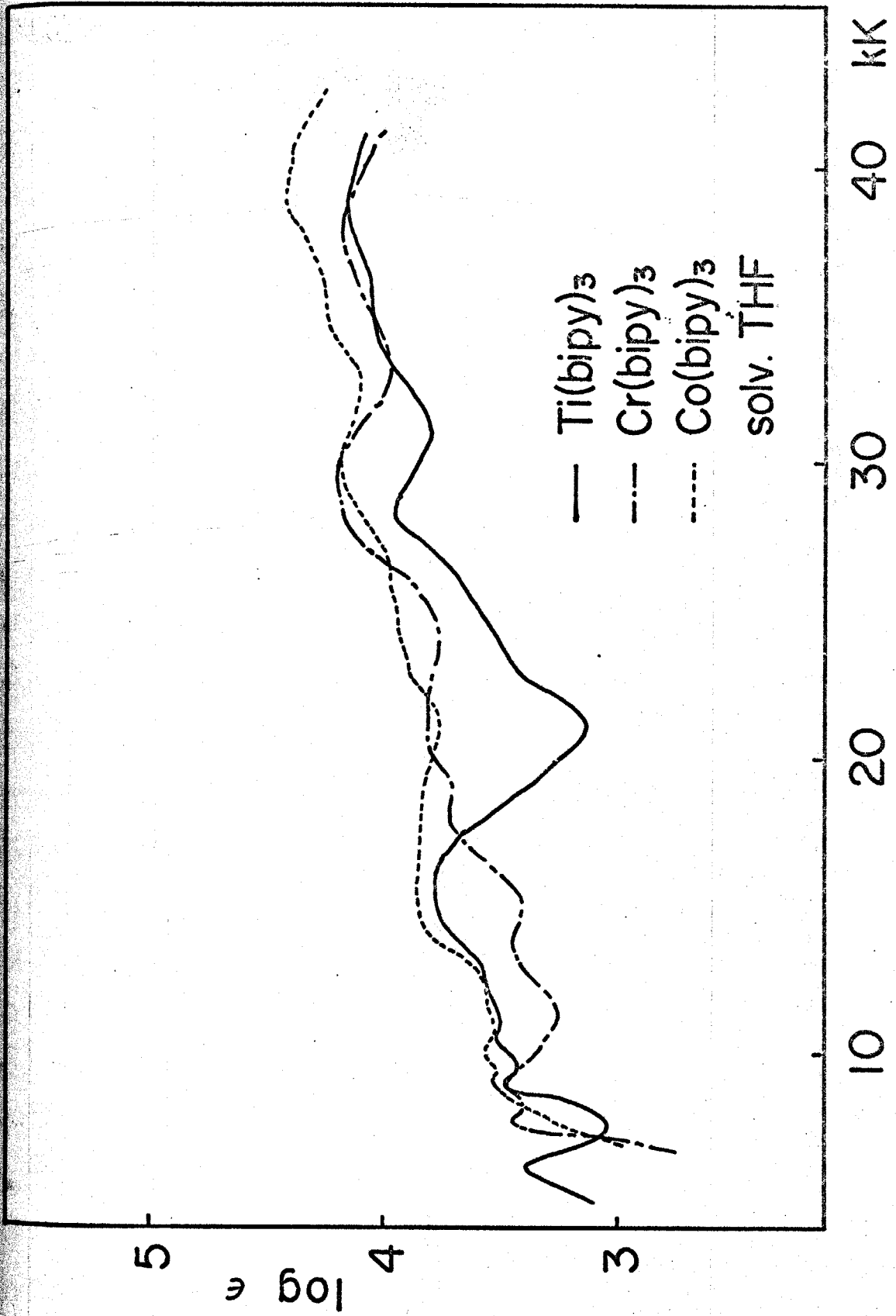
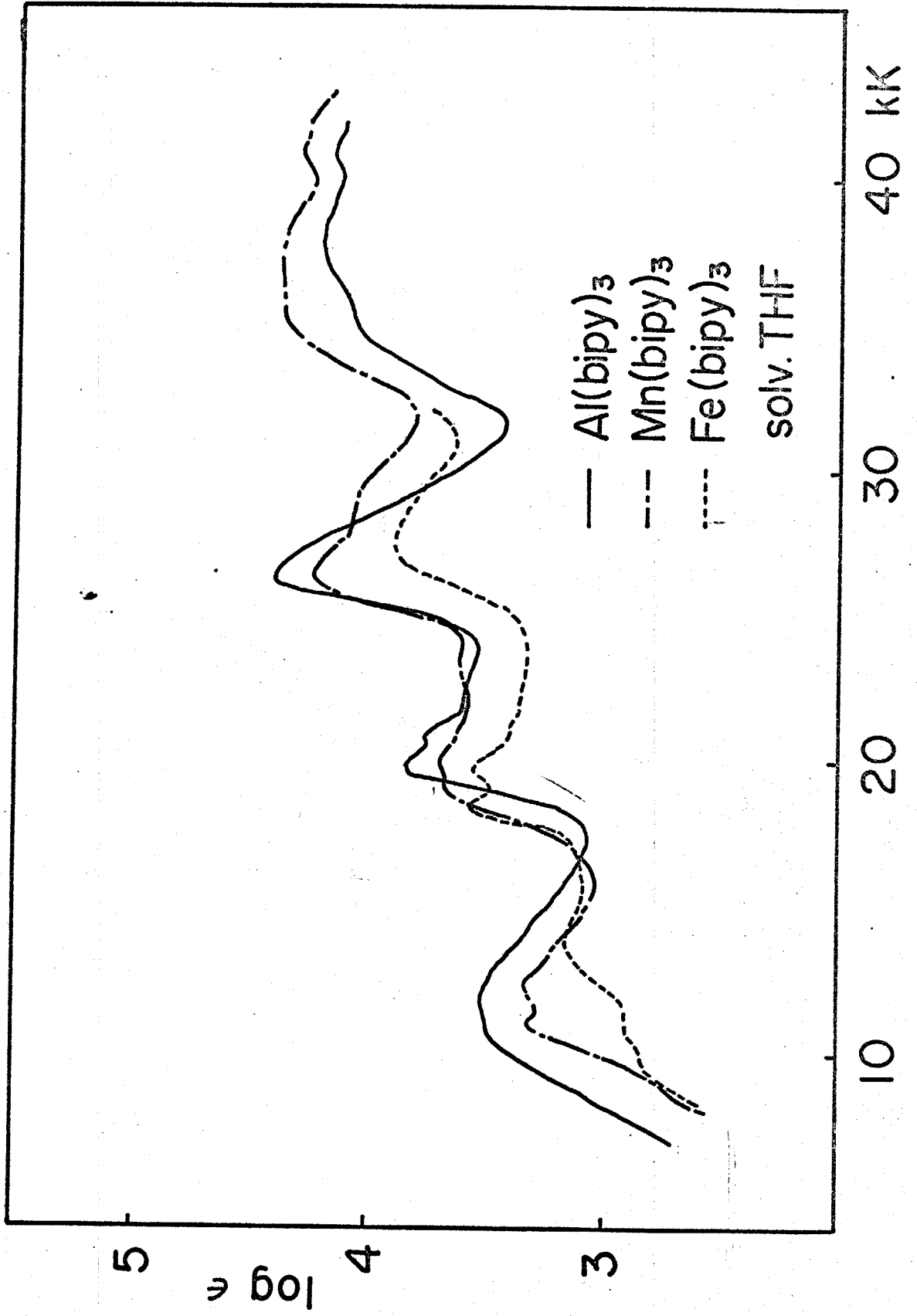


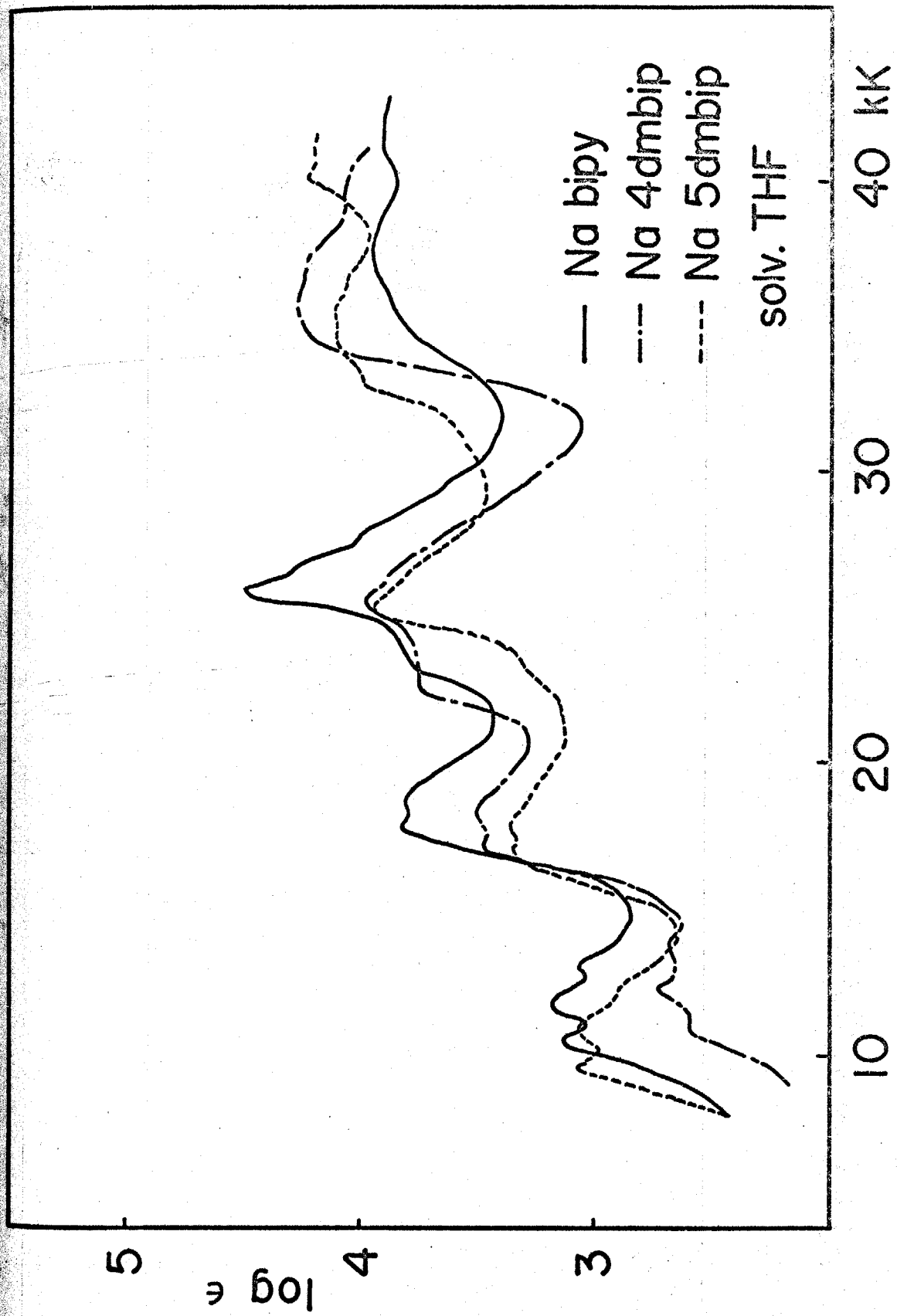
图 7





9





□ 11

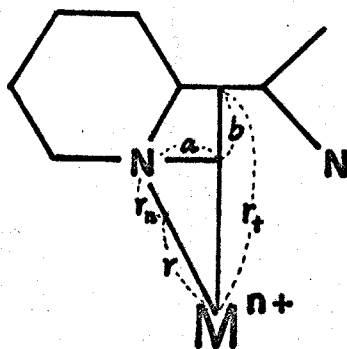
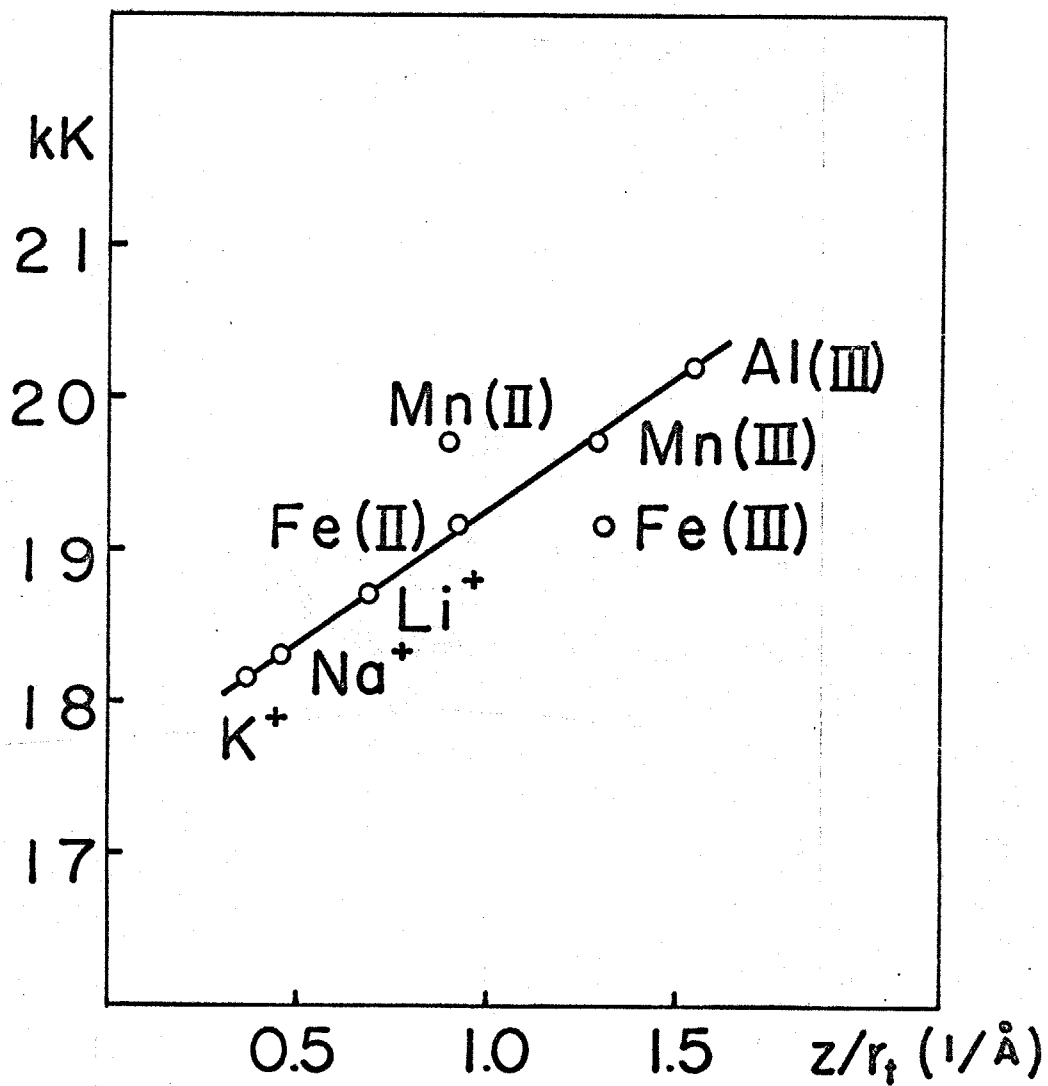
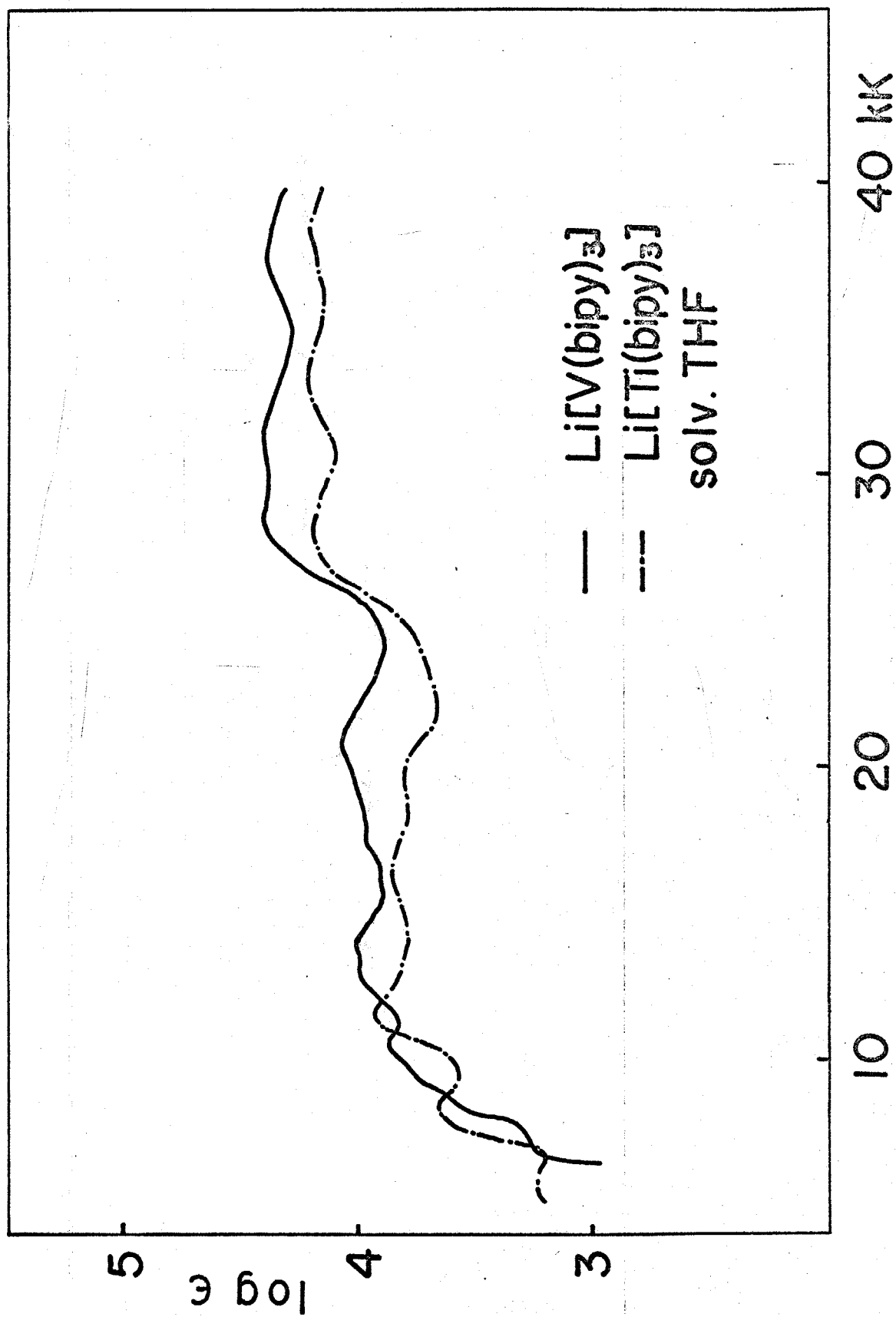


图 12



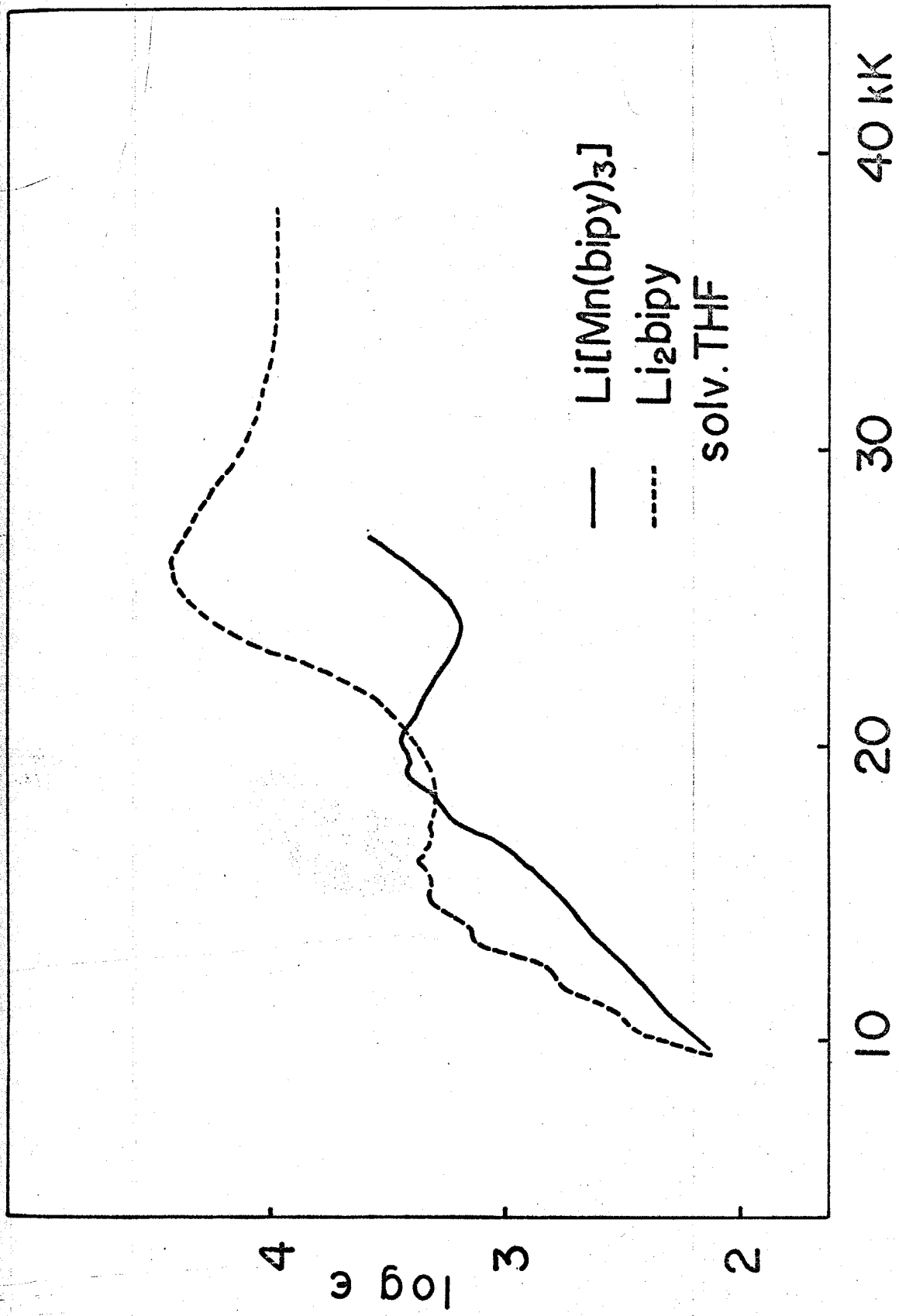
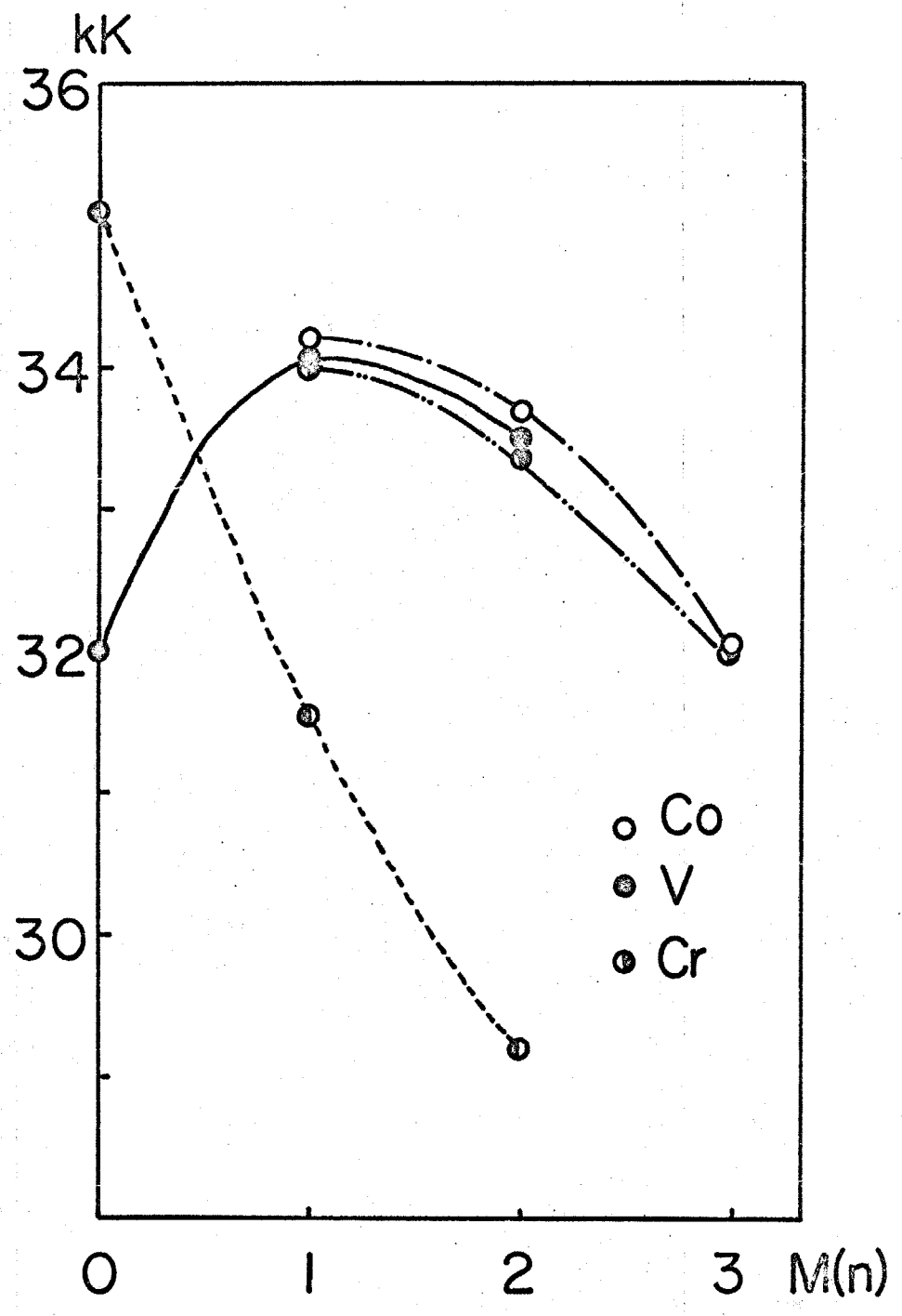


图 14



第三章

ビピリジンネカテイブイオンが配位した錯体の合成

3.1. はじめに

先の章で、異常低原子価トリスビピリジン錯体では、配位子ビピリジンネカテイブイオンとして配位できることを明らかにした。このとき、ビピリジンネカテイブイオンの配位した錯体では、配位子ビピリジンを形式的に中性分子として配位していると考えた時、その錯体の中心金属原子が、7個以上の電子を持っており、 d_{σ} 軌道に電子を収容せねばならない電子配置を取る場合であった。 d_{σ} 軌道は、結合軸方向（金属原子と配位子と結ぶ方向）に分布しており、配位子の電子対と反捲して結合を弱くするが、 σ -供与性の強い窒素原子で配位した異常低原子価錯体の場合には、配位子の電子対と d_{σ} 電子間の反捲により安定な結合を作りえず、低い酸化状態にある錯体では、配位子が電子を捕獲してネカテイブイオンとして配位し、静電的な引力によって結合を作る方が安定であるためと説明した。4個の窒素原子で配位して平面型錯体を形成する、ポルフィリン、フタロシアニンの異常低原子価錯体もまた、配位子がネカテイブイオンとして配位した錯体と報告されているが⁴²⁾、上記のビピリジン錯体の場合と同様に考えることができる。このように、ネカテイブイオンの配位した錯体は、全て中心金属原子に窒素原子で配位した錯体であり、中心金属原子が、7個以上の電子を持つ場合のみ知られている。

窒素原子以外の原子で配位した他の低い酸化状態の錯体について、配位子がネガティブイオンとして配位した例は、まだ発見されていらない。たとえば、カルボニル錯体を例にとると、7個以上のd電子を中心金属原子がもつ錯体として、 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ (それぞれ, d^8 , d^8 , d^8 系) が知られている。⁴³⁾ これらのIRスペクトルのCO伸縮振動の研究によつて、C-O間の結合は相当二重結合の様相を帯びてはいるが、⁸⁾ したがってCO⁻として配位してはいるとは見なせない。これは、一般的にカルボニル錯体では、配位子-酸化炭素のσ供与性の弱さと、π受容性の大きさ、また配位数の減少によつて、σ配位結合により金属原子上に集中する負電荷を非局在化または減少することによつて、充分低い酸化状態を安定化すると考えられるからである。このように、窒素原子で配位した錯体と、炭素原子で配位した錯体とでは、d軌道に電子を所有する金属原子の作る低い原子価の錯体を、異なる機構がもつて安定化していると見ることが出来る。

したがって、 $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ 錯体は、d軌道に電子が存在するにもかかわらず、ネガティブイオンの配位した錯体を作らなかつた。このように、d軌道に電子が入る遷移金属錯体でも、少々の電荷が、中心金属原子にあれば、低い酸化状態を安定化すると考えられる。そこで、bipyの代わりにカルボニルを置換した錯体では、カルボニルへの逆供与がかなり起り、中心金属原子は、かなり正の電荷を帯びるから、中心金属原子が電子を捕獲できると考えた。すなわち、一部の配位座を、σ供与性の強い窒素原子で配位したカルボニル錯体の場

合、どちらの機構によって錯体を安定化するに興味をもたれる。さらに、今までカルボニル錯体、またはその誘導体で、ネガティブイオンの配位した錯体が発見されていなのは、金属原子—酸化炭素の逆供与が著しく、ネガティブイオンの配位した錯体は、-1価、-2価のような低い原子価の錯体では、不可能不どうかとも問題がある。

以上のことを明らかにするために、0価 d^6 のカルボニル錯体である $[M(CO)_4L]$ ($M: Cr, Mo, W; L: bipy, 4dmbip, 5dmbip^{*1)}$)の還元状態を研究し、終局的にネガティブイオンの配位した錯体と合成することを目的とした。

$[M(CO)_4L]$ 錯体は、低スピン d^6 電子配置をとる錯体で、還元によって、形式的に d^7 錯体となる。上記の二つの機構のいずれかによって安定化されると考えられるが、中心金属原子が電子を捕獲すれば、 $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ 錯体と同様、金属—金属結合をもつ錯体を作るだろう。他方、配位子Lが電子を捕獲した場合、ネガティブイオンの配位した錯体を作る。いずれの錯体を作るかを決定することにより、どちらの機構によって錯体を安定化しているかを決定することとできると共に、ネガティブイオンの配位した錯体の生成の際に影響を及ぼす要因を明らかにすることもできる。

$[M(CO)_4L]$ の還元によって、ネガティブイオンの配位した錯体の生成が確認された。そこで、その錯体の合成を試み、 $M=Cr, Mo$ についてネガティブイオンが配位した錯体の単離に成功した。このような、ネガティブイオンの配位したカル
*1) bipy, 4dmbip, 5dmbip は、略字の項参照。

ボニル錯体は、これが最初の例である。

3.2. 実験と結果

3.2.1. 錯体の合成

新しく合成した錯体は、酸素および湿気により、ただ5分分解するため合成はすべて 10^{-4} mmHg 程度の真空系を用いて行なった。合成の際使用した溶媒は、前もって脱水、脱気したものを用いた。

3.2.1.1 試薬

出発物質である $M(CO)_4 \text{bipy}$, $M(CO)_4 4\text{dmbip}$, $M(CO)_4 5\text{dmbip}$ ($M = Cr, Mo, W$), $Mo(CO)_3 PPh_3 \text{bipy}$, $Mo(CO)_3 PPh_3 4\text{dmbip}$, $Mo(CO)_3 PPh_3 5\text{dmbip}$ の合成については、第四章でふれる。金属ナトリウムは市販品をそのまま使用し、溶媒としたテトラヒドロフラン (THF) は、市販一級品を KOH で脱水し、 $CuCl_2$ で還流することにより過酸化物を除き、窒素気流中で蒸留したのち、 $LiAlH_4$ で脱水したものを、その後空気に晒すことなく使用した。

3.2.1.2. ネガティブイオンの配位した錯体の一般的合成法

錯体の合成には、図15に示す器具を用いた。図の a に出発物質と約倍量の金属ナトリウムを入れ、器具と真空系に接続する。減圧にしたのち、A で脱気した THF を、a の部分を液体窒素で冷却することにより、真空蒸留で移す。b を封じ切り、THF を溶かし、e, f に溶液を入らないうちに注意して、振盪器に器具を取りつけ、約10時間攪拌する。溶液を口過し、口過が完了した後、a を再び液体窒素で冷却し

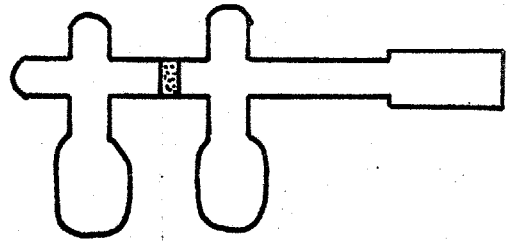
THF を集め、器具をジョイント B を用いて、真空系に接続して、フレイカフルニールを割り、THF を真空系に蒸留によりもどす。そののち、真空下で乾燥し、d を封じ切って試料管 e に試料を集め、f を封じ切って保存する。このようにして合成した錯体は、 $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}]$, $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ (L: bipy, 4dmbip, 5dmbip) である。分析値. $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ Cr: 13.4%, 計算値. Cr: 15.2%; $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{4dmbip}]$ Cr: 13.9%, 計算値 Cr: 14.0%; $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{5dmbip}]$ Cr: 14.4%, 計算値 Cr: 14.0%.

$\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$, $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{P}\phi_3\text{L}]$ に相当する錯体は、単離しなかつた。

3.2.1.3. 電子吸収スペクトルの測定.

新しく合成した錯体は、酸素および湿気に対して非常に敏感であるため、空气中で吸収スペクトルの試料の調整はできない。したがって、測定試料作成には、以下に述べる方法を使用した。試料を細いガラス管 (図 15, e) に封じ込み、石英製セルを段継ぎしたガラス容器の中に入れ、ヒッフマン油拡散ポンプの接続した真空系につなぎ、容器を真空にする。別に同じ真空系で前もって充分脱水した THF を脱気し、脱気が終わった段階で、さきのガラス容器に蒸留により、移す。ガラス容器を封じ切って、試料の入っているガラス管を容器の中で割り、試料を溶液に溶かす。試料の量は、ガラス管を割る前と後の重量の差から空気の浮力の項を補正して求め、溶媒の量は、ガラス容器内の溶液の量を印しておき、測定後その量を求めた。これらの量から分子吸収係数を算出した。0 価錯体の還元過程の吸収スペクトルの変化は、上記の方

法と原理的に同じ方法を用以て行なった。還元剤としては、金属ナトリウムを真空系内で蒸着させて作ったナトリウム鏡を使用した。溶液をナトリウム鏡に触れさせて反応を進行させ、その変化を吸収スペクトルで追跡した。Na[Cr(CO)₄L]錯体(特にL:5dmbip)は、先の合成法からでは、ほんの少しの不純物が完全に除去することができず(生成物復入ってくる)、そのため、還元過程の吸収スペクトルの変化と対比して吸収スペクトルを求めた。Na[W(CO)₄L], Na[Mo(CO)₃PPh₃L]は、カーの等吸収点なくなる前のものを、これらの錯体の吸収スペクトルとした。その時の分子吸光係数は、0価錯体のものから濃度を計算し、算出した。さらに、Cr(CO)₄bipyの還元には、還元剤として Nabipy を使用した。この場合は、ガラスフィルターで隔てられている二つの液溜をもった右図の器具を使用し、Nabipy は、吸収スペクトルの測定の場合と同様、細いガラス管の中に入れてものを容器内で割り、THFに落とし、Cr(CO)₄bipyの入っている液溜にフィルターを通して少量ずつ加えて還元を行なった。



電子吸収スペクトルは、すべて溶媒としてTHFを用い、7,000 ~ 30,000 cm⁻¹の波数領域を、1 cm石英セルを用い、島津製作所製MPS-50型自記分光光度計を用いて測定した。測定温度は全て室温である。

3.2.1.4. ESRスペクトルの測定.

電子吸収スペクトルと同様の方法を用いて試料の調整を

行なった。その際、石英セルの代りに $1 \sim 3 \text{ mm}$ のパイレツ
 フスガラス管を ESR 用セルとして用い、溶媒はすべて電子吸
 収スペクトル測定の場合と同じく THF を用いた。Cr, Mo 錯
 体について、合成単離したもの、およびナトリウム鏡で還元
 したものの両方を測定し、両者が一致することを確かめた。
 他の錯体について、ナトリウム鏡で還元した試料を用いて測
 定を行なった。測定温度は室温で、日本電子製 JES-3BSX
 型を使用し、 g -値は、マンガン標準物質を基準にして求め
 た。

3.2.2. 実験結果

3.2.2.1. 電子吸収スペクトル

$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ をナトリウム鏡で還元した時の吸収スペクトル
 の変化を、図 16 に示す。吸収スペクトルは、還元が進む
 につれて、最初の価錯体のものから、等吸収点をもちて徐々
 に a に変化し、次に等吸収点不変化し、 b の吸収スペクトル
 に移行する。このように、 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ は還元によって、二
 つの状態をとることになる。また、この還元状態の移行は、
 等吸収点不現われることから、段階的に起ると考えよう。
 還元過程の吸収スペクトルのこのような変化は、他の $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ 、
 $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$ 、 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3\text{L}]$ (L: bipy, 4dmbip, 5dmbip) の錯体につい
 ても観測され、それらも、 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ と同一の還元過程を経るも
 のと考えられる。図 17 に合成、単離した $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ の吸
 収スペクトルを示す。これと図 16 で示した $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ の第
 一段階目の還元生成物による吸収スペクトルとは同じである。
 また $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ 錯体についても同様のことがいえる。これは

す、直接合成、単離しなかつた $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3\text{L}]$, $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$ の吸収スペクトルは、それぞれ、 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3\text{L}]$ $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$ のオ一段階目の還元状態の吸収スペクトルと対応するものであるとみなさうる。

上記の考察にもとづいて得られた吸収スペクトルを図19 ~ 図20 に示す。 図から明らか、これら還元された錯体の吸収スペクトルは、互によく似ており、近赤外部領域から紫外部領域にかけて現われる三つの大きな吸収帯で特徴づけることが出来る。 この三つの吸収極大の位置は中心金属原子の違いによつて、ほんの少しづつ変化し、 $20,000\text{ cm}^{-1}$ に現われるオ二番目の吸収帯は、 $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ 錯体の順に高波数側に現われる。 また配位子がピリジンのジメチル置換によつて吸収極大の位置が変化し、最低波数に現われる吸収帯についで、中心金属原子に關係なく、 $5\text{dmbipy} < \text{bipy} < 4\text{dmbip}$ の順に高波数に、オ二番目の吸収帯についで、 $5\text{dmbip} \leq 4\text{dmbip} < \text{bipy}$ と高波数に現われている。

還元剤として、 Nabipy を用いて、 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ を還元した時の吸収スペクトルの変化は、ナトリウム鏡で還元した場合と同様であるが、還元はオ一段階で停止し、それ以上 Nabipy を加えると、 b に相当する吸収帯は得られず、遊離の Nabipy による吸収帯と、オ一段階で得られる還元生成物の吸収帯との重なった吸収スペクトルを示した。

3.2.2.2. ESRスペクトル

bipy , 4dmbip , 5dmbip の配位したクロム錯体, bipy の配位したモリブデン錯体を還元して得られた ESRスペクトルを図21 ~

図24に示す。また遊離のネガティブイオンのESRスペクトルとして、Kbipy, K4dmbip, K5dmbipのものを図21, 25, 26に示し、Na4dmbipのものを図27に示した。さらに得られたg-値, 線幅を表1にまとめた。

図25と図27を比較すると、遊離のネガティブイオンに及ぼす還元金属種の影響を見ることが出来る。ナトリウム金属を還元剤として用いた場合に、ESRスペクトルに現われる超微細構造が、カリウム金属を用いた時よりも多い。この種の現象は、一般に、芳香族炭化水素のネガティブイオンのESRスペクトルにも見られる。⁴⁴⁾ Na4dmbipのESRスペクトルには、ナトリウムの核スピンによる超微細構造が現われ、K4dmbipでは、(カリウムは、ナトリウムと等しい核スピンをもつか)、カリウムの核スピンによる超微細構造が現われなかったため、上記のような違いが生じる。このため、以後、遊離のネガティブイオンに付するESRスペクトルとして、カリウム金属で還元したものを採用する。

Kbipy, K4dmbip, K5dmbipのESRスペクトルは、外見上非常に異なり(図21, 25, 26), K5dmbipは非常に多くの超微細構造を示すのに対し、K4dmbipの超微細構造は、それ程複雑でない。これは、5,5'位の炭素原子上に電子スピン密度が一番濃く、4,4'位の炭素原子上の電子スピン密度は、それに比較して著るしく小さいと考えると説明できる。^{*1)} すなわち、5,5'位に

*1) KbipyのESRスペクトルの研究は、E.König^{2/a)}, J.S.Veiga^{2/b)}とA.Zaklan^{2/b)}によって行われ、そのエミレーションの結果、5,5'位に最大のスピン密度があるとしているが、この結果が正しいことを、この実験は示している。しかしスペクトルが複雑なため、メチル基による電子スピン密度分布への影響を定量的に取り扱うことができなかったが、メチル基導入によっても、あまり変化はないと見られる。

置換したメチル基の6個のプロトンの核スピンのによる超微細構造がはっきり現われ、K5dmbipのESRスペクトルを複雑にしていくのに対し、4,4'位に置換したメチル基のプロトンによる超微細相互作用定数は小さく、線幅を広げるだけでメチル基のプロトンによる超微細構造が現われないため、K4dmbipのESRスペクトルが、一番簡単なスペクトルになっている。

5dmbipの場合だけ、カリウムの核スピンのによる超微細構造が現われているとも考えられるが、カリウムの核スピンは $\frac{3}{2}$ であり、もしカリウムによる超微細構造が現われるとすると、偶数個の超微細構造が観測される筈である。実際に観測されたESRスペクトルは、奇数個の超微細構造をホシ(図26)、カリウムの核スピンのによる超微細構造が現われたとは考えられない。

還元された錯体と遊離のネガティブイオンのESRスペクトルはほとんど一致するが、ただ超微細構造の分裂幅が少し異なる(図21)。bipy錯体については、g-値も、Kbipyと比較して、一致した値(Cr: 2.0023, Mo: 2.0024, W: 2.0031, Kbipy 2.0026)をホシ。超微細相互作用定数の変化は、5dmbipの70μ錯体については顕著であり、g-値も、自由スピンによる2.0023から離れた値、2.0004を取っている。これは、中心金属原子と配位子上の不対電子の相互作用により、配位子上の電子スピンの密度分布が、遊離の時に比べて変化したことをホシしている。しかし、全般的にその変化は大きくなく、根本的には、ほとんど遊離のネガティブイオンと同じスピン密度分布をもつことは、bipyの配位した錯体から明らかであろう。(図21)。

ESR スペクトルが複雑であるため、ミュミレーションより、
スペクトルを複製できるが、定量的な解析はできない。

3.3. 考察

3.3.1 ネガティブイオンの配位した錯体が存在する ことの証拠

図17 ~ 20 の電子スペクトルは、第二章図10に示した遊離
のネガティブイオンの吸収スペクトルに良く似ている。また、
配位子のジメチル置換による吸収帯の変化は、それぞれの
吸収帯について同じであり、それらは対応する吸収帯であ
ること分かる。すなわち、第一段階目の還元生成物は、ネ
ガティブイオンと良く似た吸収スペクトルを示す。第二章
で議論したように、 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に現われる吸収帯の位置は、
中心金属原子のイオン半径、電荷の影響によって変化するが、
この章で取り扱っている還元生成物の第二番目の吸収帯を、
 $\text{Cr} < \text{Mn} < \text{SW}$ の順に高波数側に現われ、また測定された吸収スペ
クトルは、遊離のネガティブイオンのものと吸収位置が変化
しており、配位したネガティブイオンによる吸収スペクトル
であると推測される。また、還元生成物の ESR スペクトル
と、ネガティブイオンのものがよく一致し、(図21)、 g -値が
 2.0023 の自由スピンの値に近いことから、得られたスペク
トルは、ネガティブイオンによるものであることは確かであ
る。以上の結果からだけでは、配位したネガティブイオン
によるものではなく、これらの吸収スペクトルは、金属錯体
によって影響されて変化した遊離のネガティブイオンのもの

であるとも考えられる。しかし、ESR スペクトルにナトリウムによる超微細構造が現れないこと、また $[Cr(CO)_4bipy]$ の Nabipy による還元により、第一段階目の還元状態に相当する吸収スペクトルが得られ、過剰に加えると遊離のネガティブイオンによる吸収帯をホオ実験結果より、還元剤である Nabipy が少量加えられた場合に、反応しない Nabipy が残っているとは考えられないから、Nabipy 還元によつて、問題にしている吸収スペクトルが得られる実験結果を説明するため、この吸収スペクトルは配位したネガティブイオンによるものであると考えるをえたい。さらに、ナトリウム金属で還元した錯体（遊離のネガティブイオンとほしの少し異なる吸収帯をホオ）を空気酸化すると、可視部に金属-配位子（ビピリジン）間の電荷移動吸収帯をホオ、酸化によつてできた錯体は、ビピリジンの配位した錯体である。遊離のビピリジンは、カルボニル錯体と常温では反応しないから、酸化によつてビピリジンが配位するとは考えられず、還元生成物は、何らかの形でビピリジンを含んでいると考えられる。これらの諸事実は、得られた吸収スペクトルは、先に記したように、配位したネガティブイオンによるものであると結論づけることができる。いいかえると、これらの実験結果は、ネガティブイオンの配位した錯体が存在することをホオしている。

3.3.2. 還元生成物の構造について。

図16から分かるように、0価錯体を還元した場合、二つの還元状態に対応する電子吸収スペクトル a と b をホオ。a はネガティブイオンと良く似た吸収スペクトルで、3.3.1 で

議論した結果、配位したネカテイアイオンによるものであった。bはaと異なる吸収スペクトルを示し、これは第二章で論じたLi₂bipy (図13)の吸収スペクトルとも異なっている^{*1)}。このような二段階の還元過程は、還元剤として金属ナトリウムを使用した時に見られ、還元剤として、Na₂bipyを用いた場合には、還元反応はaで停止した。Na₂bipyは一電子還元剤として働くから、第一段階目の還元生成物は、0価錯体に1個電子が捕獲された、-1価錯体であると考えられる。この還元生成物を空気酸化すると、0価錯体に戻ることから、還元された状態にあること分かる。この還元状態をとる錯体は、3.2.1.でネカテイアイオンの配位した錯体であることが明らかになったから、中心金属原子は、M(0)の酸化状態にある。この場合、希ガス構造説を適応⁹⁾して配位数を考えると^{*2)}、中心金属原子は6個の原子価電子を持つことになり、配位結合によって、配位子から12個の電子を供与された時に安定になる。考えられる配位子は、一酸化炭素とピピリジンネカテイアイオンであるから、4個の一酸化炭素とピピリジンネカテイアイオンを配位したとすると上記の条件が満足される。実際に、合成単離した第一段階の還元過程に相当する錯体の金属元素の分析値は、Na[Cu(CO)₄L]として満足するものであった。

還元状態において、芳香族炭化水素の酸化の際に見られる

*1) bに相当する化合物の構造及び性質については、ここで注目しているネカテイアイオンを配位した錯体からわかるため、ここでは、これ以上の実験を行わなかった。

*2) クロム、モリブデン、マンガンステンのカルボニル錯体で、希ガス構造説から推定された化合物は、それぞれ3種知られているにすぎない。それらは、M(CO)₆と紫外線照射により作られるCn(CO)₅、Mo(CO)₅、W(CO)₅であり、これら錯体をすぐに他の配位子(例えば溶媒など)を取り込んで6配位錯体とする。

多量化を起すことも考えられるが、還元過程を吸収スペクトルで追跡した時得られたカーブ段階目の還元状態の吸収スペクトルと、合成し単離した時のものが一致したことから、ここで取り扱っている錯体については、そのような多量化は起っていないものと考えよう。というのは、錯体を単離した時の出発物質の濃度は、約 10^{-4} mol/l であり、還元過程を追った場合の濃度は、 10^{-3} mol/l 程度であり、約 100 倍の濃度の差があるにもかかわらず、同じ吸収スペクトルを与えることは、芳香族化合物の場合と異なることを示している。これは、この章で取り扱った錯体は球形に近く、芳香族化合物は、板状である違いによるためであろう。以上の事実から、合成単離した、または $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3\text{L}]$, $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$ のカーブ還元状態の錯体の構造は、 $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}]$, $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$, $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3\text{L}]$, $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}]$ と見ることが出来る。

3.3.3. カルボニル錯体の一般的な構造に関する説明と、 $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ 錯体の特異性。

カルボニル錯体の構造を決定する条件として、一般的に不対電子を持たないことと、中心金属原子が希ガス構造を取ることの二点をあげることが出来る。例外として、 $\text{V}(\text{CO})_6$ 等が存在し、常磁性カルボニル錯体として広く知られている。⁴⁵⁾ このバナジウムカルボニル錯体は、一個の不対電子を持つ d⁵ 電子系の錯体である。このような数種の例外を含むか、カルボニル錯体は、反磁性であり、その構造は希ガス構造説によって説明しよう。中心金属原子が不対電子を持つ電子配置を取る場合には、金属-金属結合を作り、不対電子の消滅

を行なう。これは、不対電子を所有するカルボニル錯体は、有機化合物のラジカルと同様の反応性があるとみなすことができ、それらは二量化、または多量化することによって安定化する。

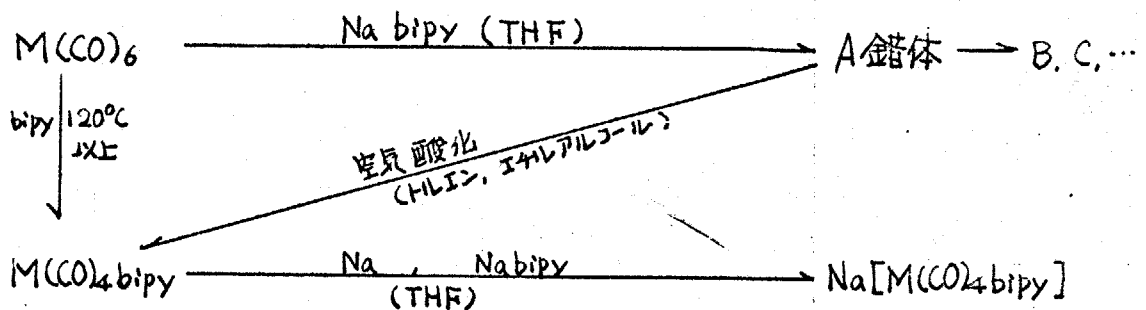
$\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ 錯体は、ESR スペクトルを測ることから不対電子を所有するカルボニル錯体であり、このみざりにおいては、 $\text{V}(\text{CO})_6$ と同列の錯体で特異なものであるといえる。しかし、中心金属原子は、 $\text{M}(\text{O})$ の酸化状態にあり、中心金属原子の原子価電子をみれば、希ガス構造をとり、これは一般的なカルボニル錯体の部類に入る。希ガス構造説は、中心金属原子について適用されるべきものであるから、電子を捕獲できる配位子を含むカルボニル錯体では、その構造決定の際、中心金属原子の酸化状態に応じた構造を考えることが必要である。

このように、いかにしても、 $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ 錯体は、今まで知られたカルボニル錯体内で、特異な位置を占める錯体といえる。

3.3.4. ネガティブイオンの配位した錯体 ($\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$) の生成について。

配位子がネガティブイオンとして配位した錯体 $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ は、真空系中 $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ を金属ナトリウム、 $\text{Na}(\text{bipy})$ で還元して得られた。窒素気流下、 $\text{M}(\text{CO})_6$ に $\text{Na}(\text{bipy})$ を作用した場合、 bipy^- と2個の CO との置換反応は起らず、ネガティブイオンの配位した錯体は生成しなかった。この場合、 $\text{M}(\text{CO})_6$ に THF に溶解した $\text{Na}(\text{bipy})$ を加えると、すぐに気体の発生があり、淡緑色の錯体 (A錯体) が得られる。この A錯体は、真空下

に保存しても、一日で変化してしまいうため、その構造などについて明らかになることはできなかつたが、 $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ の場合に得られたネガティブイオン特有の吸収スペクトルを示さない。この錯体を固体で取り出し、酸素を含むトルエン、エチルアルコールで洗って酸化すると、赤色に変化し、その吸収スペクトルは、 $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ と一致する可視部の吸収帯を示す。このことは、A錯体が bipy を含んだ錯体であると考えたよりことを示している。($\text{M}(\text{CO})_6$ と bipy を反応させて $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ を得るためには、 120°C 前後に熱しなればならない。⁴⁶⁾ 空気酸化の際、 bipy を配位するとは考えられず、還元生成物が bipy の配位した錯体であると考えられる。) これらの反応を図に示すと、



となる。

この反応の違いは、低スピンの d^7 錯体の反応活性によっていると考えられる。 d^7 電子系の低スピン状態は、非常に取りにくく、配位子場の大きな配位子、例えば CN^- , CO , NO_2 などの場合にしか存在しない。(配位子がヒポリジンの場合、高スピン状態を取る。) したがって、 CN^- , CO , NO_2 などは、 d^7 軌道と相互作用して大きな配位子場を作るが、これらは有機金属錯体に一般的に適用される希ガス構造説に従うとみるこ

とができ、低スピン型 d^7 電子系の 6 配位錯体は、数種例外的にしか知られていないにすぎず、ほとんどの 5 配位八面体になり金属-金属結合を作ること知られていない。⁴⁷⁾ この 5 配位錯体の場合、反応活性であり、有機化合物のラジカル的な反応を行なうとされ、 d_0 軌道に電子が一個存在するためであるとされている。⁴⁸⁾ これらの諸事実を考慮合わせると、 $M(CO)_6 + Nabipy$ の反応では、まず最初還元が起り、 $[M(CO)_5]^-$ なる錯体ができるから、反応活性な $[M(CO)_5]^-$ が生成すること、ネオテライオンの配位した錯体が生じない原因があると考えられる。 $[M(CO)_5]^-$ があとの様な反応を行なうかは、A 錯体の構造および組成が明らかでないため、議論できない。

$M(CO)_4 bipy + Nabipy$ の場合は、電子親和力の大きな $bipy$ が配位しているため (CO よりも $bipy$ の方が電子親和力が大きいことは、 $M(CO)_4 bipy$ 錯体で、 $M \rightarrow bipy$ の電荷移動吸収帯が、最低波数に現われることから理解できる^{*1)})、 $bipy$ に電子が捕獲され、ジピリジンネオテライオンの配位した錯体を生成するのであろう。($bipy^-$ は、プロトンと与えない溶媒内では反応活性ではない。)

3.3.5. ネオテライオンの配位した錯体生成の要因.

ジピリジンが電子を捕獲して配位するに必要な要因として、その供与性の強い配位子が配位することと、中心金属原子が形式的に考え、 d_0 軌道に電子を収容する電子配置をことと、第二章で指摘した。さらに、錯体の電荷が小さくなるのが効果的であった。

[Co(bipy)₃]⁺ は、d⁸錯体であるにもかかわらず、ビピリジンはネガティブイオンとして配位せず、中心金属原子が電子を捕獲してゐる。ところが、Fe(bipy)₃ 錯体の場合、同じ d⁸錯体であるが、この場合は、配位子が電子を捕獲し、この違いは、電荷の影響によつてゐると結論づけた。Cr(CO)₄bipy は、Cr → CO への逆供与によつて、かなり+の電荷を帯び、^(*) この錯体を還元したとき、充分 Cr(-I) 錯体を安定化できると考えられるが、実験結果はビピリジンが電子を捕獲し、ネガティブイオンの配位した錯体を生成する。この実験結果より、逆供与による電子の非局在化は、dπ 電子の分布を変えるだけであり、dσ 電子はやはり、配位子の電子対と反掩し、非常に不安定な状態になり、結局配位子ビピリジンが、電子を捕獲して、ビピリジンネガティブイオンとして配位する方がエネルギー的に安定化できると考えざるを得ない。

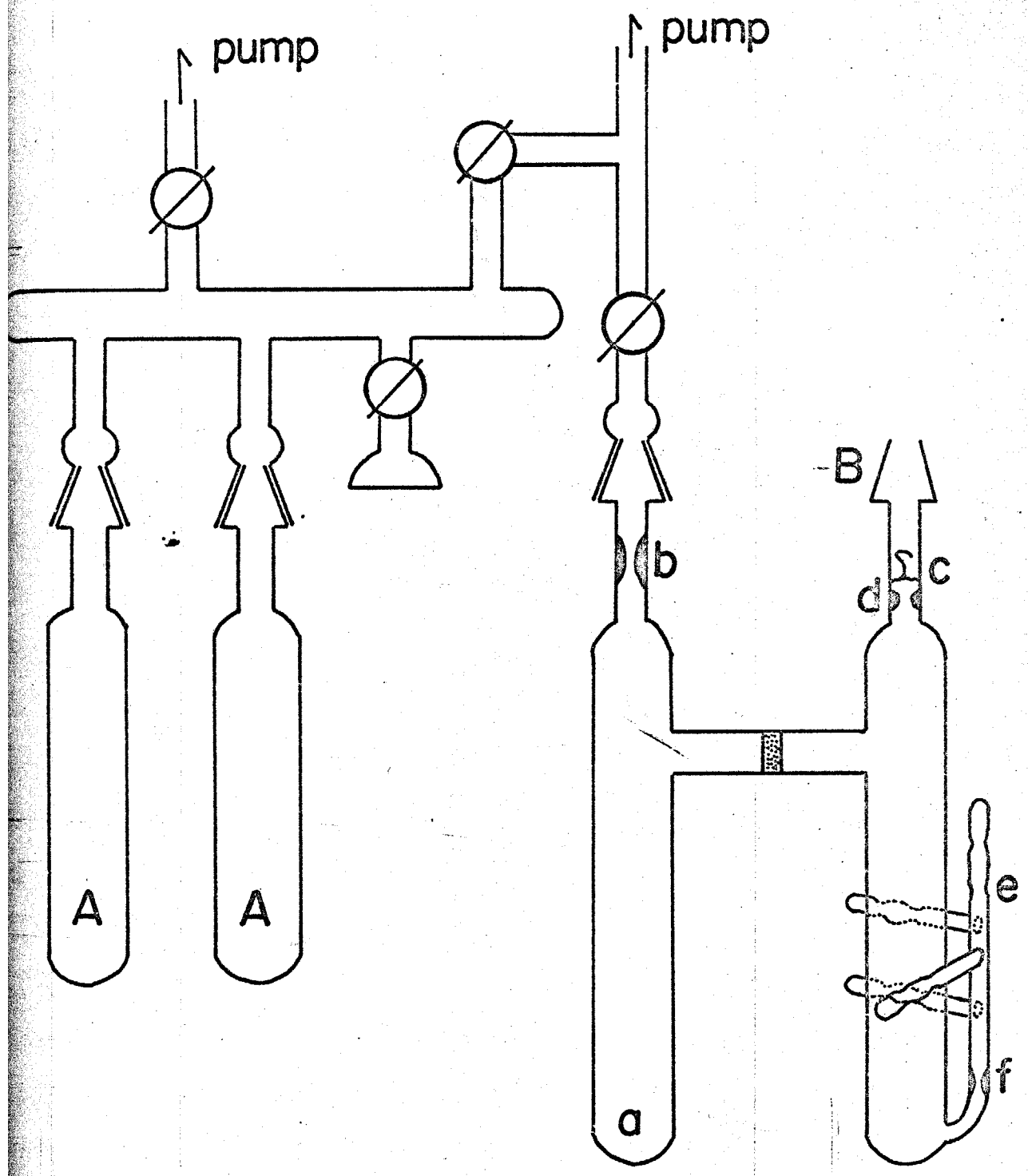
Co(II) では、錯体が金体として+であり、金属に局在する分子軌道はかなりビピリジンのπ*軌道より低い。他方、Cr 錯体では、錯体全体として-である。もしも、中心金属が電子を捕獲されたとしたとき、錯体全体として-であるため、金属に局在する分子軌道は、必ずしもビピリジンのπ*軌道より低いとはいえない。しかし、CO への逆供与のため、Cr(CO) と考えるよりは、+的であるため、強いσ供与体であるビピリジンは、その電子を強く Cr に供与することになる。

* dσ 軌道は、π*軌道よりも、やや高いため、捕獲電子は、ビ
 (*) 第四章の吸収スペクトルの解析から、Cr(CO)₄bipy のビピリジン(ππ*)遷移は、33,400 cm⁻¹に現れ、M(CO)₂bipy と考えらるる場合に近い領域に現れる。これより、かなりの程度、COへの逆供与による、負電荷が非局在してゐると考えらるることになる。

ホリジンの分子軌道に収容される。

以上の結果、ネガティブイオンの配位した錯体生成に寄与すると考えられる要因として、配位子電子対と d_{σ} 電子間の反撥であり、その時適当な電子親和力を持った配位子が存在すれば、電子は配位子に捕獲される。錯体の電荷は、配位子 π 軌道と d 軌道との相対的なエネルギーの高低を左右し、そのため錯体の電荷が低くなればなる程、ネガティブイオンの配位した錯体の生成は容易になる。

15



16

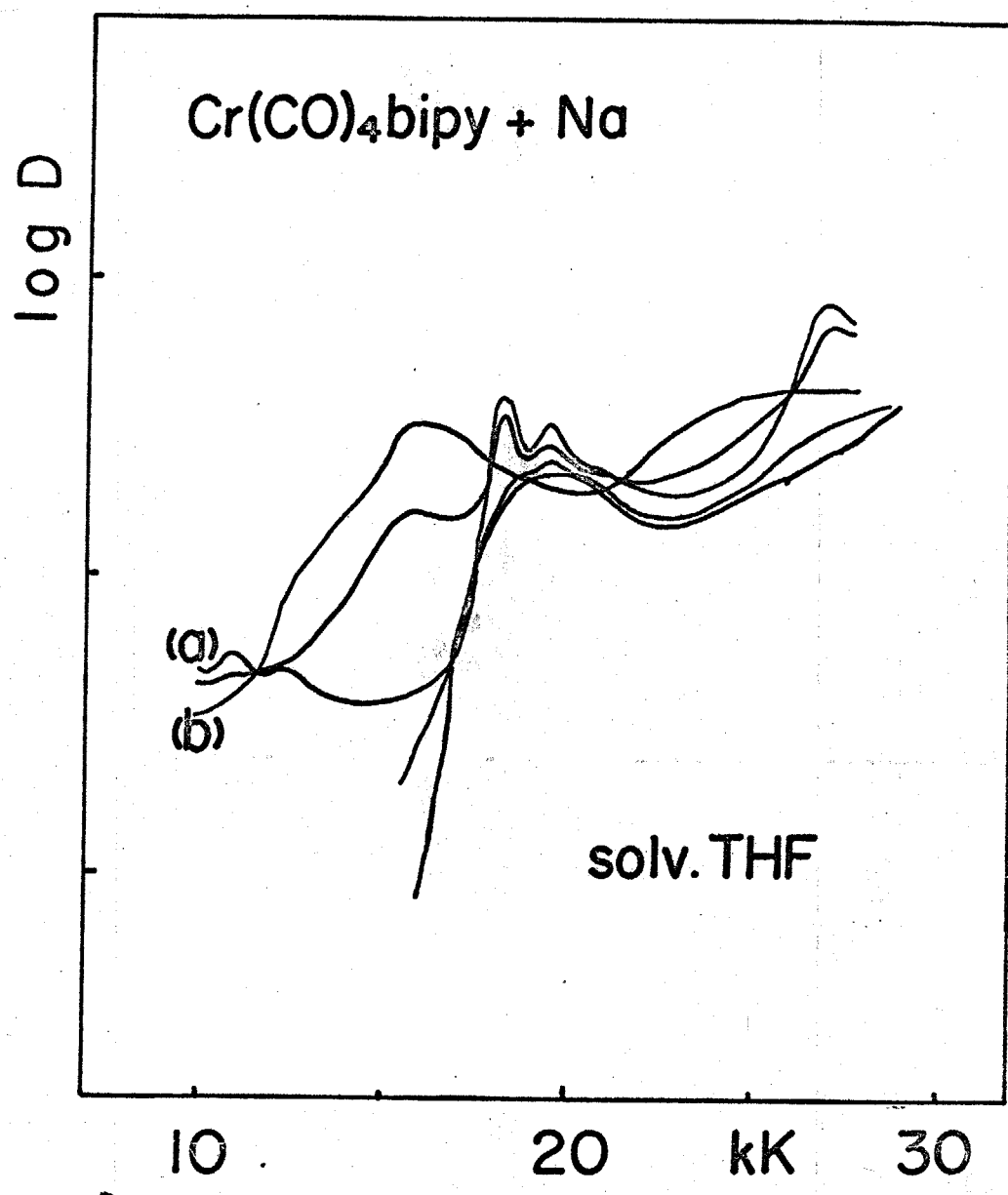
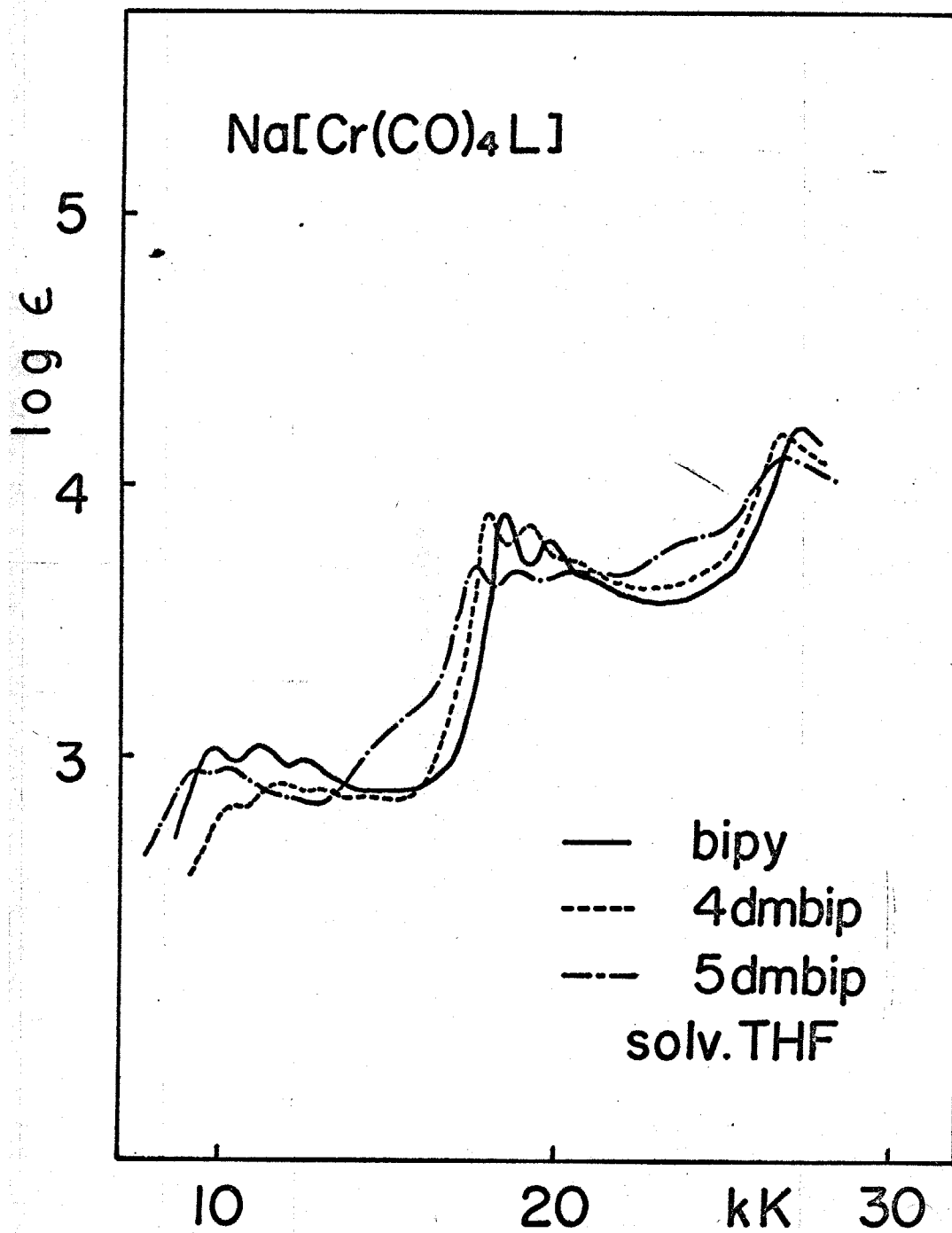
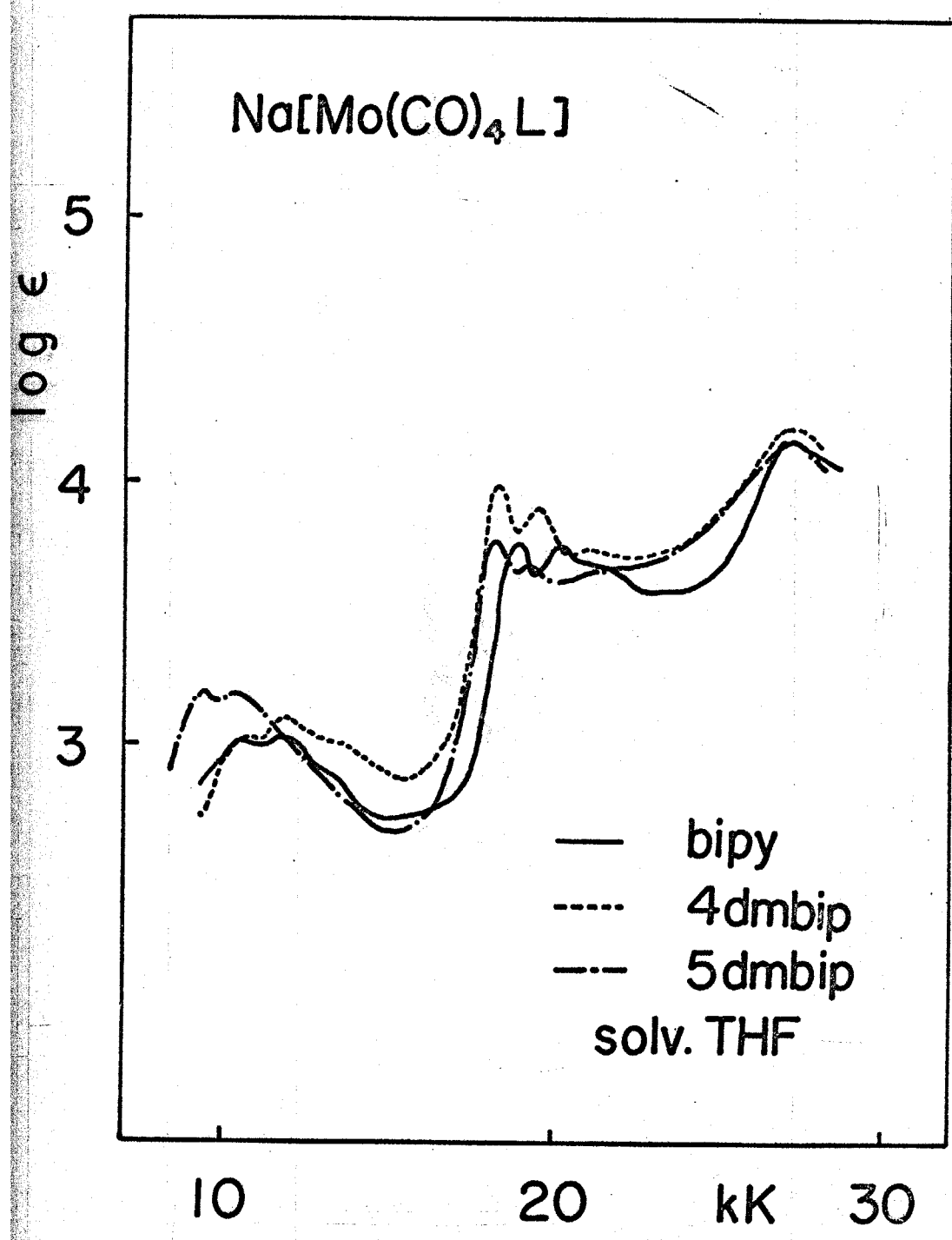


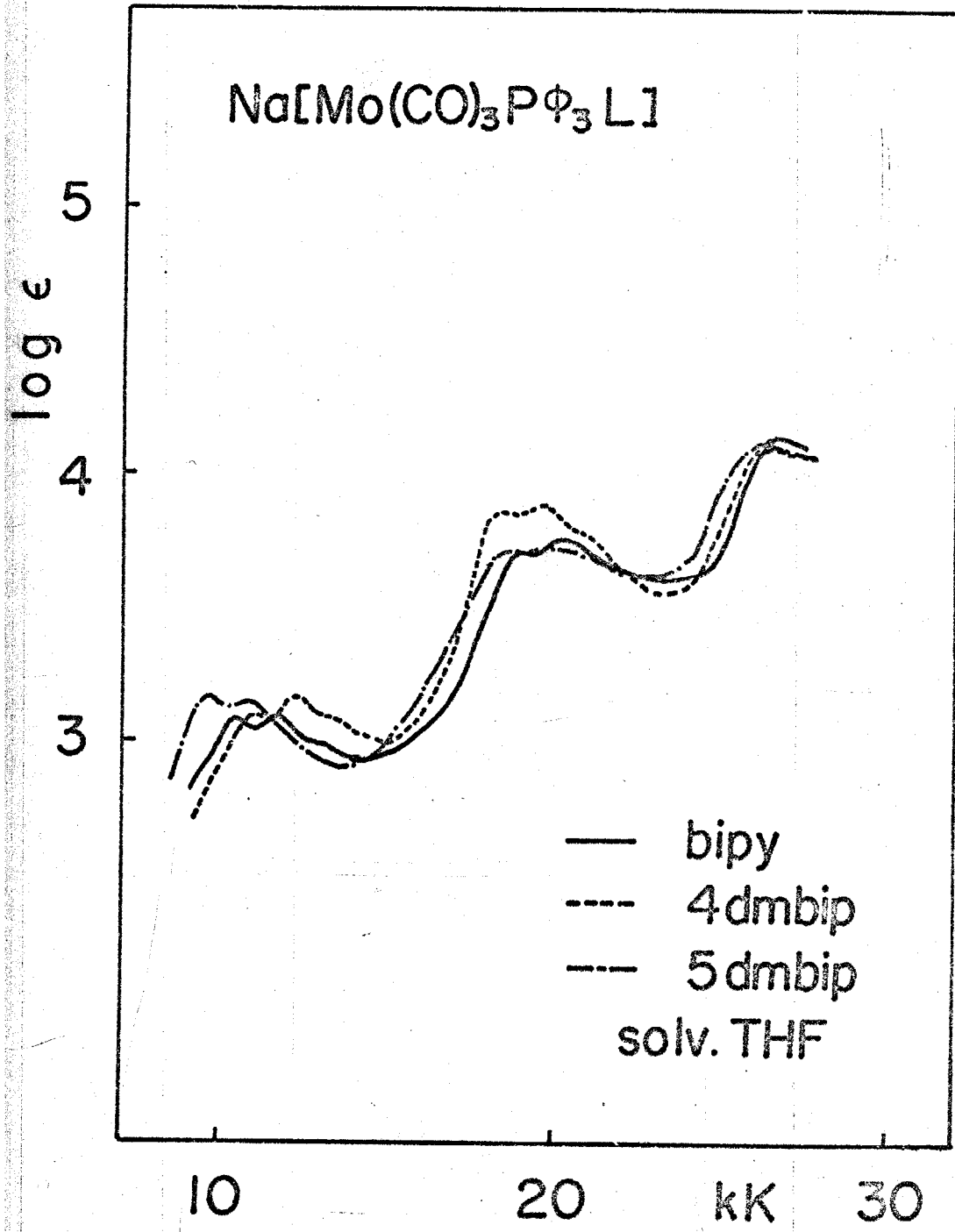
图 17



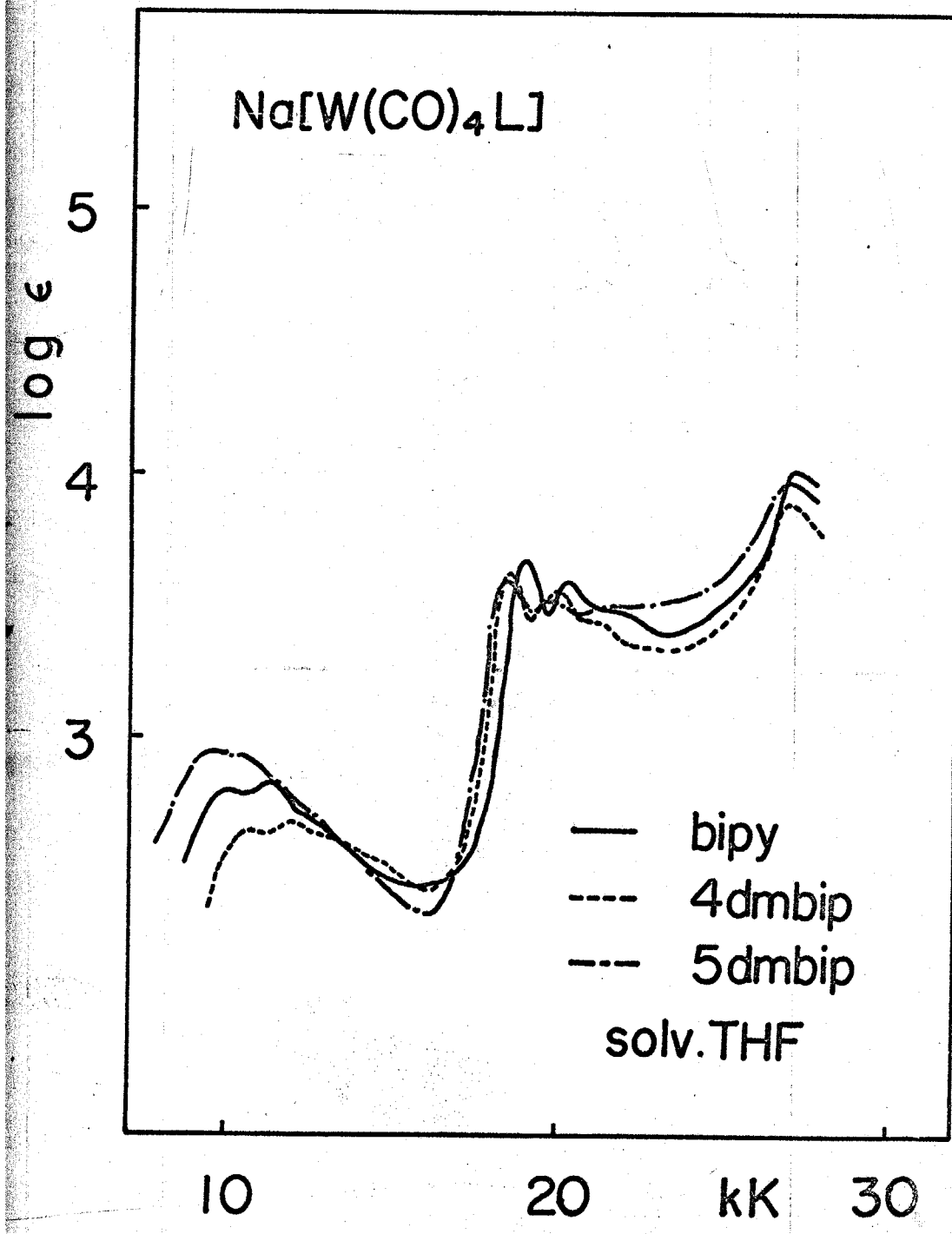
18



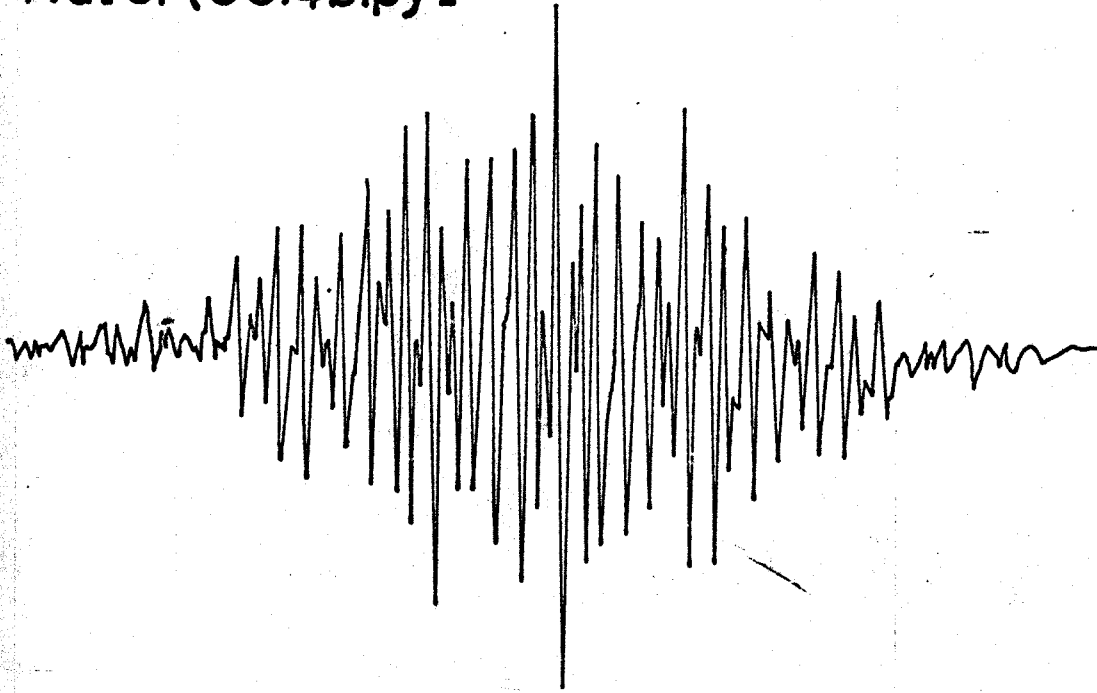
19



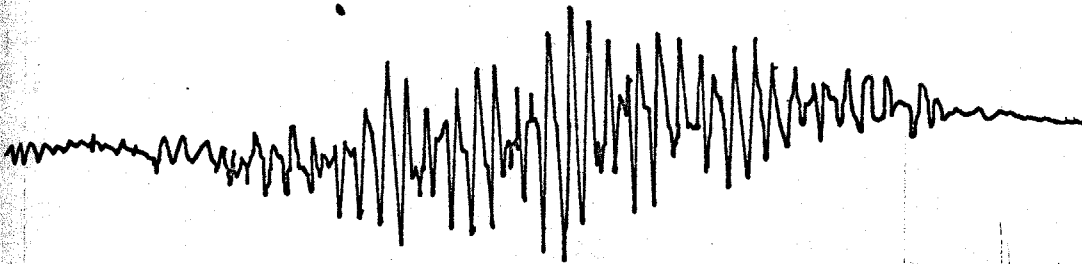
20



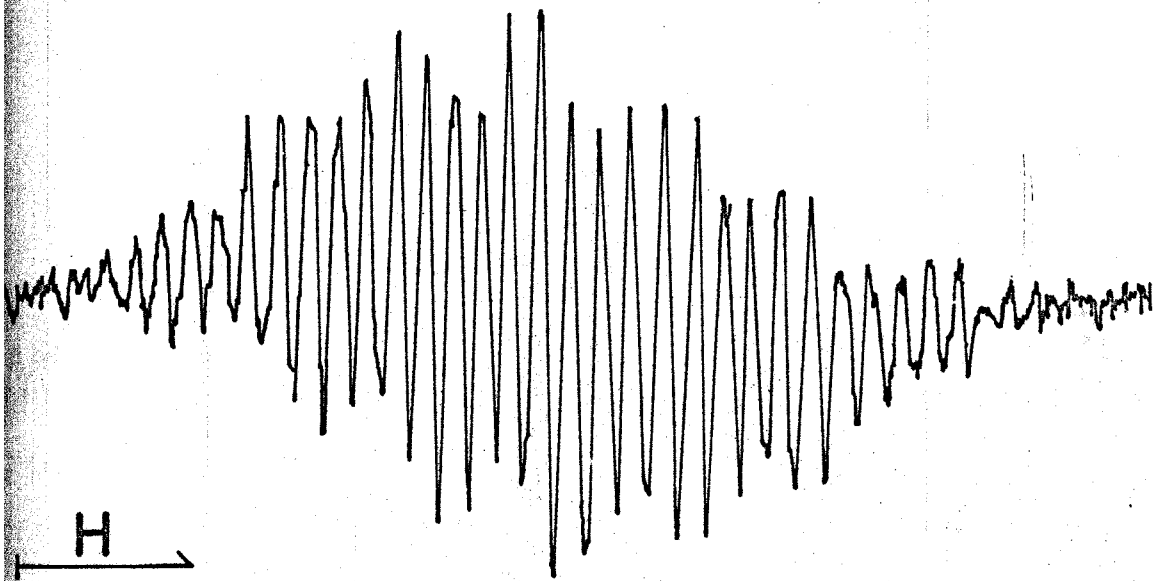
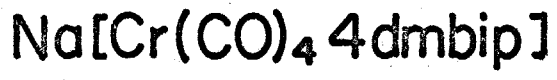
21

 $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}]$ 

Kbipy

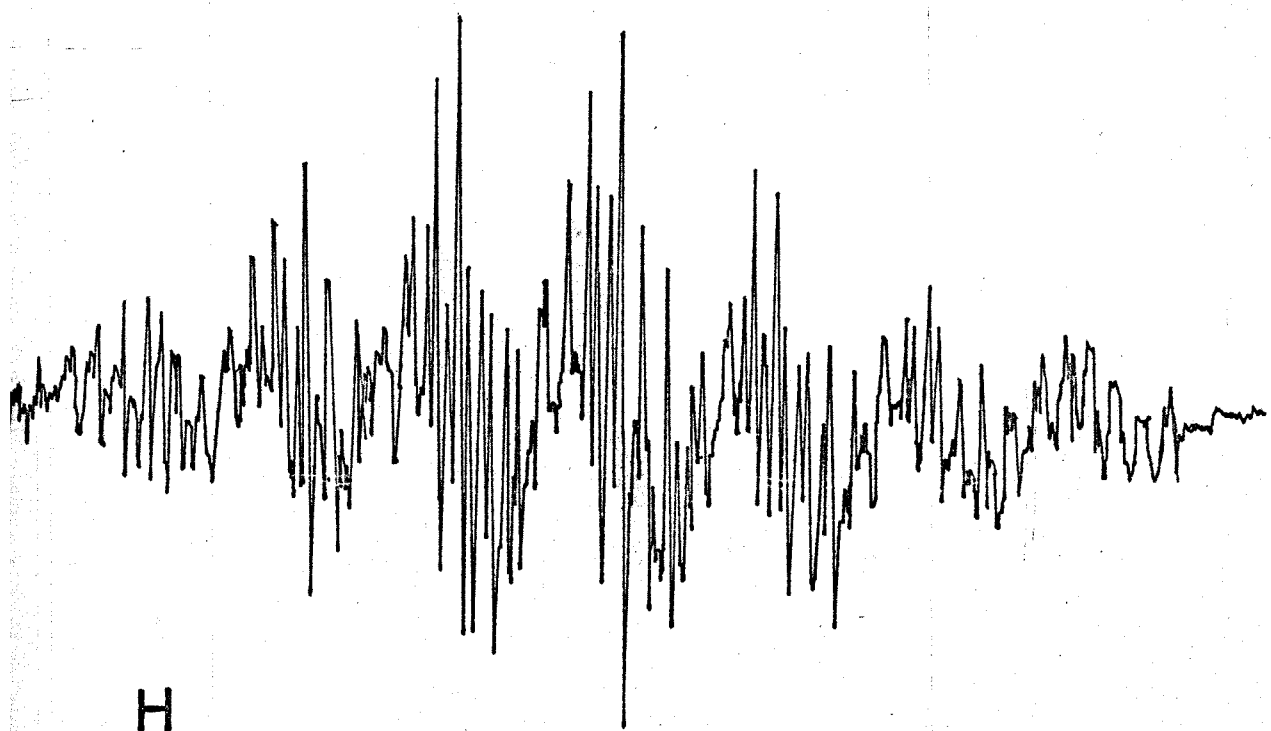
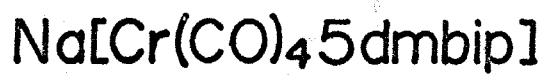
 $\frac{H}{5 \text{ G}}$

22



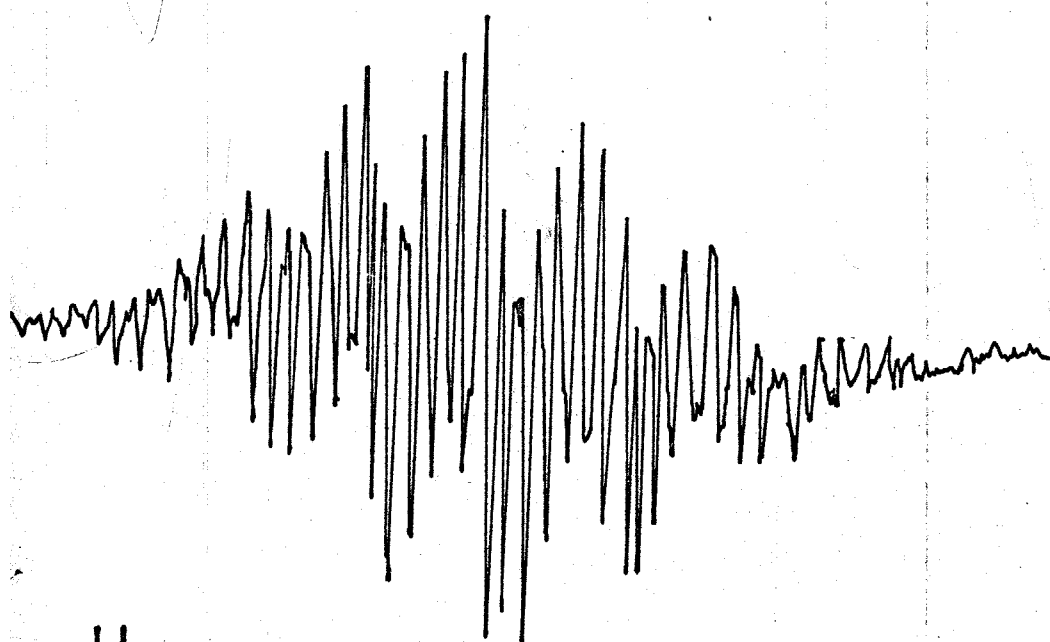
H
5 G

23



H
5 G

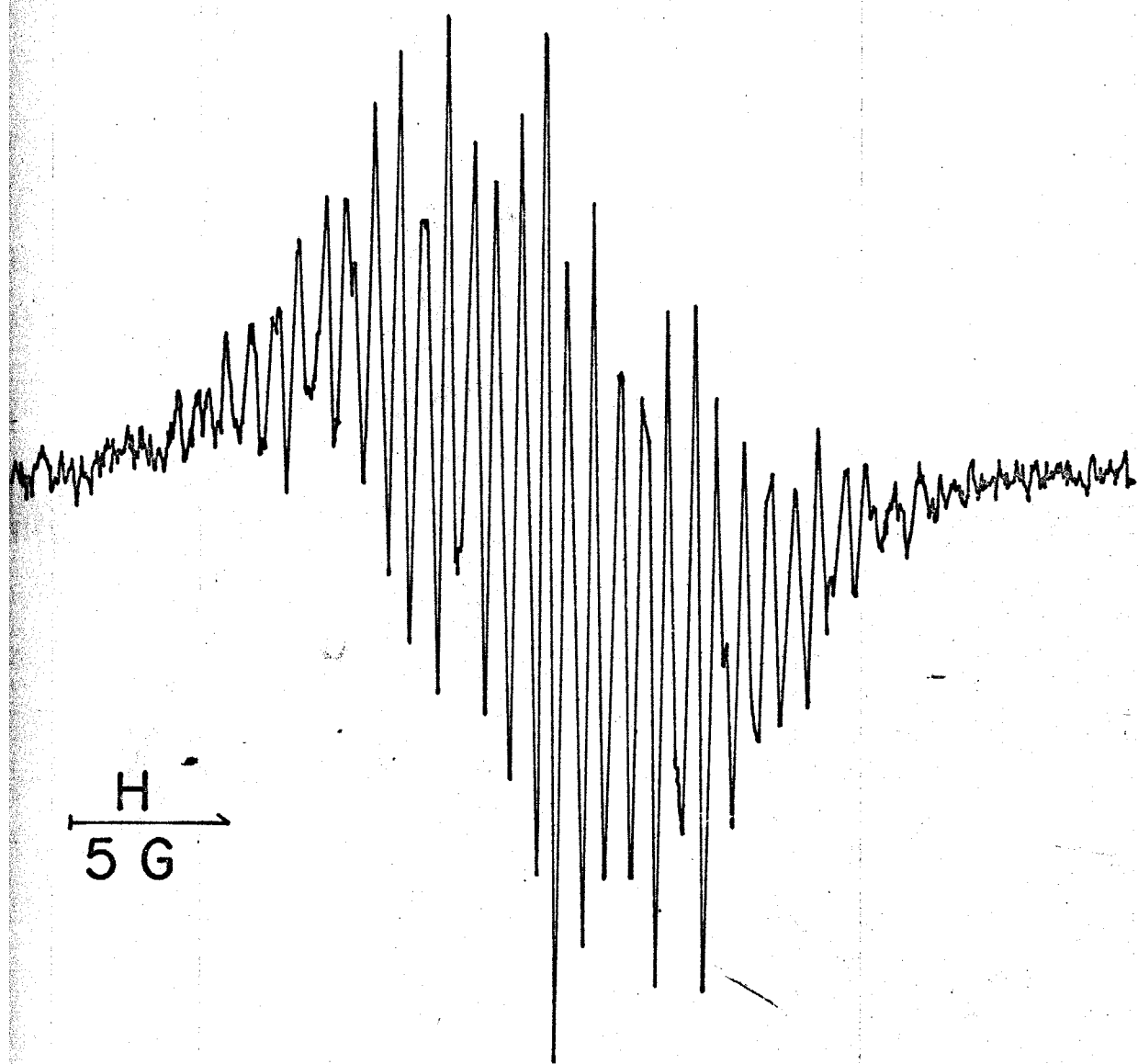
24



H
5 G

25

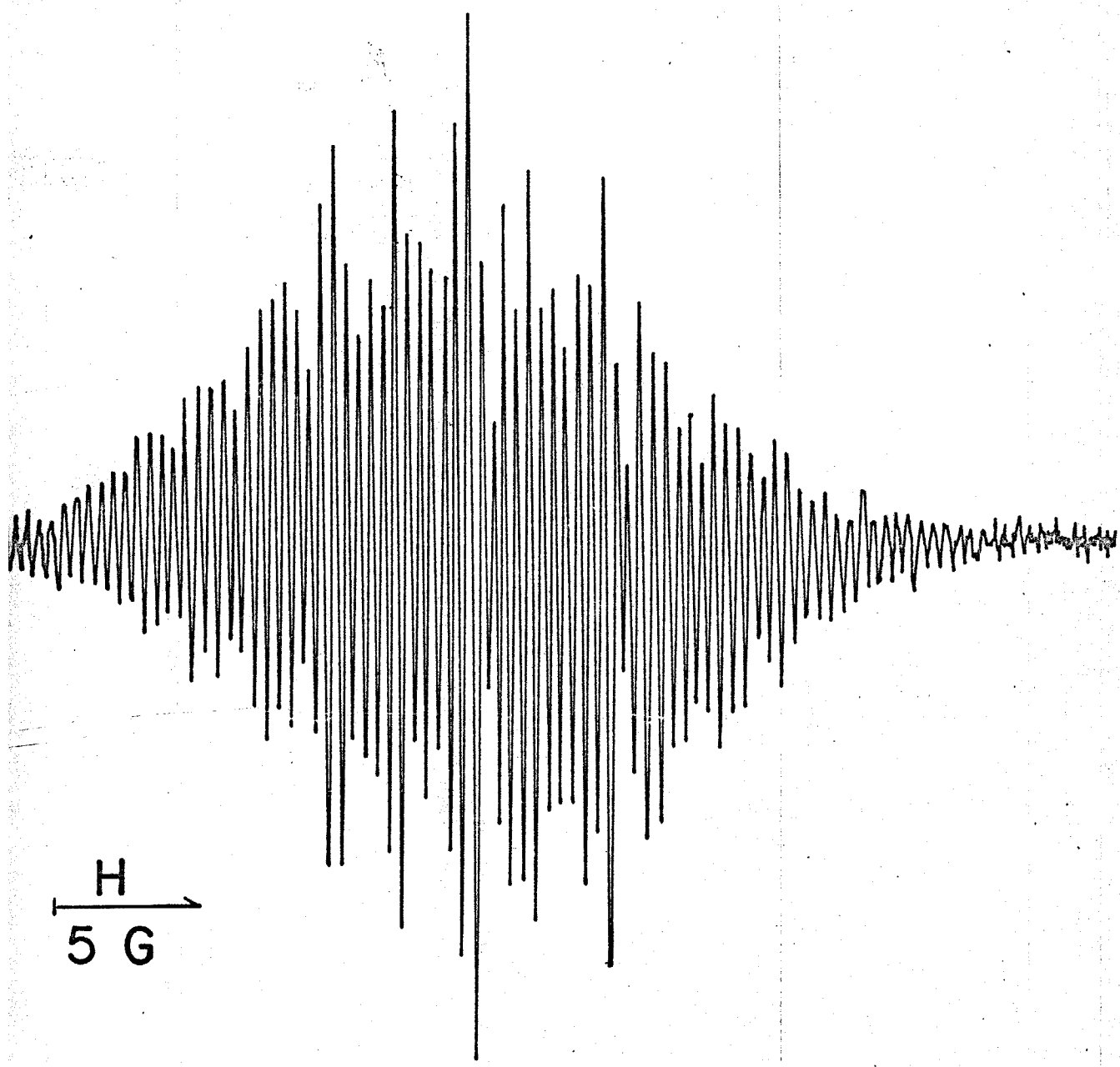
K 4 dmbip



H
5 G

26

K 5dmbip



H
5 G

27

Na 4 dmbip

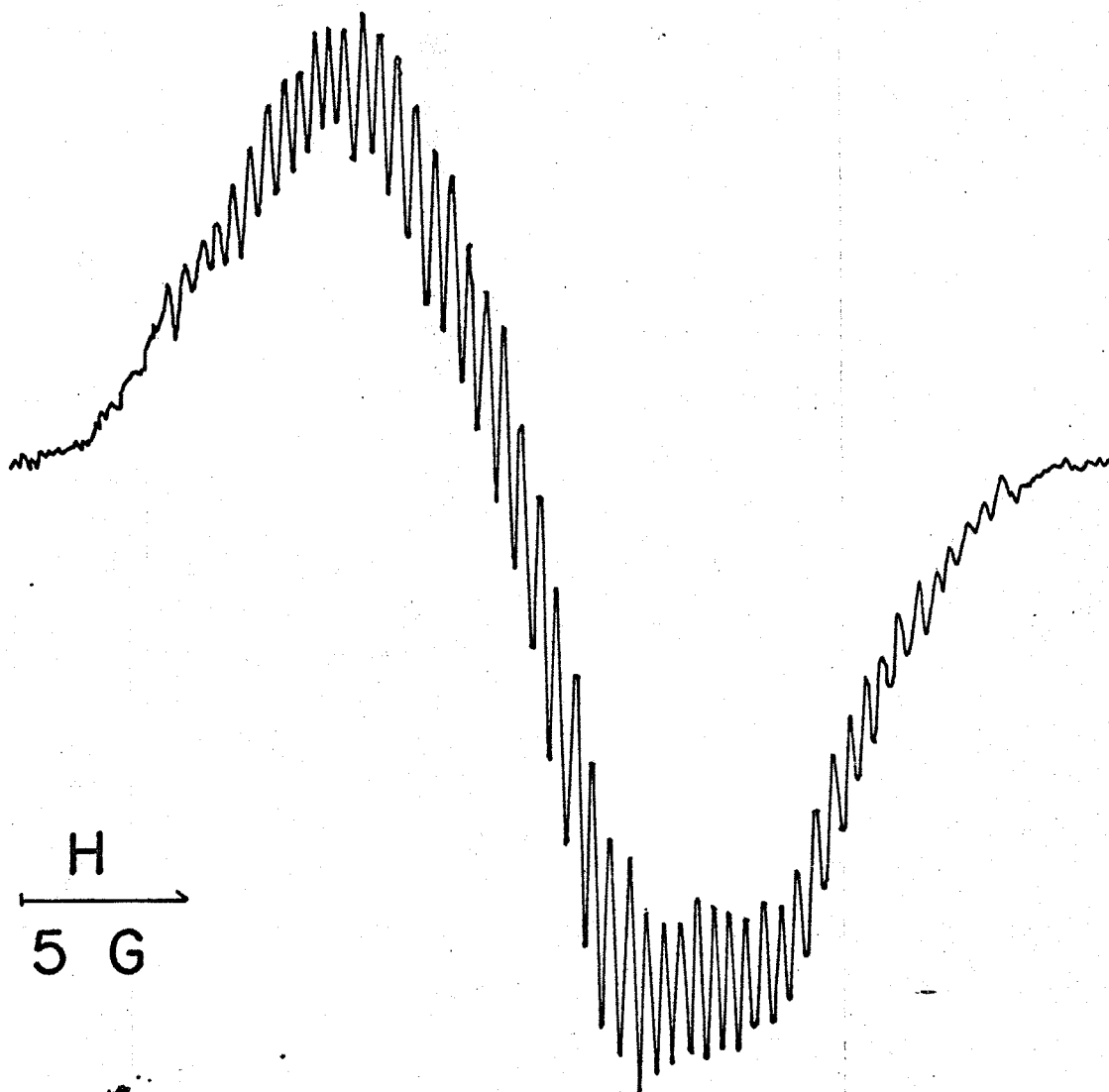


表 1

g - Value

Na[Cr(CO) ₄ bipy]	2.0023	
Na[Cr(CO) ₄ 4dmbip]	2.0019	
Na[Cr(CO) ₄ 5dmbip]	2.0004	
Na[Mo(CO) ₄ bipy]	2.0021	
Na[W(CO) ₄ bipy]	2.0031	
K bipy	2.0026	12.0 G
K 4dmbip	2.0024	11.6 G
K 5dmbip	2.0025	14.0 G

第四章

0価カルボニル錯体のスペクトルの解釈について

4.1. はじめに.

中心金属原子が、低い酸化状態にある錯体は、今までに数多く知られ、これらの錯体の構造的な興味ばかりでなく、中心金属原子、またその酸化状態および配位子の変化によつて、非常に変化に富む性質を示し、それぞれの錯体に特有な触媒作用を示すことから、現在も数多くの研究がなされている。⁴⁹⁾ しかし、低い酸化状態にある錯体の電子構造に関する研究は、非常に立ち遅れている。メタロセンにみられる、実験および理論的研究は例外であり⁵⁰⁾、他の錯体については、最近始まったばかりである。特にカルボニル錯体について、研究の興味は、錯体の反応、錯体を用いた反応、錯体の構造にたより、これらの電子状態の研究は少ない。理論的計算は、ヘキサカルボニル⁵¹⁾、トリカルボニル錯体⁵²⁾等になされているが、可視部、紫外部領域の吸収スペクトルなど、電子状態間のエネルギーに関する実験結果は少なく、また統一的に取り扱ったものはない。そこで本論文は、カルボニル錯体の可視部、紫外部スペクトルと、磁気円二色性(MCD)、一部の発光スペクトルを測定し、それから、カルボニル錯体の電子状態と、主にMCDを中心にして議論を試みたものである。

ここに選んだカルボニル錯体は、中心金属原子をクロム、モリブデン、タングステンとしてもつヘキサカルボニル($M(CO)_6$)、ペンタカルボニル($M(CO)_5L$)、テトラカルボニル($M(CO)_4L$)、一

部 $M_2(CO)_9PPh_3L$ も含む) とトリカルボニル ($M(CO)_3R$) の 2 種類である。これらの 0 価錯体は、全々反磁性であるから、0 価のクロム、モリブデン、タングステンには 6 個の d 電子をもっているが、これらは全々対をなしてあり、基底状態は 1 重項である。また錯体の電荷は 0 であり、電荷の分布は錯体内の電子の移動にもとづいて生じるだけで、理論的計算も、他の錯体に比べると、比較的容易にでき、実験データの集積は意味のあるものと考えられる。

可視部、紫外部領域の吸収スペクトルは、その吸収位置と強度によって、吸収帯に關係する励起状態と基底状態間のエネルギーと、大雑把な遷移の性質を与えるが、このような配位子との π 相互作用の大きい錯体では、強度は遷移の帰属に決定的なものではない。このため、吸収スペクトルだけから、電子状態を決定することは困難である。最近、この電子吸収スペクトルの他に、電子遷移に関する別の種類の情報を与える MCD の測定が盛んになりつつあり、それと電子吸収スペクトルと合せて電子構造の解明に重要な役割りを果たしている。

磁気旋光は、外部磁場と同方向に入射した直線偏光の回転角の大きさか、磁場に一次に比例して現われる現象で、物質および入射光線の波長で変化する。物質の光を吸収する領域では、左右円偏光に対する吸収係数に差がでるが、この吸収係数の差を入射光線の波長について図示した曲線が MCD である。MCD は、だから、物質内の磁気的な性格をもつ諸量(主に角運動量)についての情報を与える。

理論的 κ , Stephens, Buckingham κ は, MCD の形と性質によ
り, MCD を三つの項 (A, B, C) の和として表わした。⁵³⁾ A 項,

B 項, C 項を 図 28 に示す。 A は吸収極
大の位置で分散を示し, この項は, 基底
状態, 励起状態のゼーマン分裂に起因す
るもので, 基底状態, 励起状態のいずれ
かが縮重している時に現われる。 B, C

項は, 極大位置で共鳴を示す。 このう
ち, B 項は磁場によつて誘起される磁気
モーメントによつて現われ, 磁場によ
つて基底状態, 励起状態のいずれかに, 他
の状態が相対作用を及ぼした時現われる。

この B 項の理論的見積りはおぼろしい。

C 項は, 基底状態のゼーマン分裂によ
つて生じた準位の熱統計的な分布によつて現われる項で, 温
度に依存する。 このため, 温度変化させ
て MCD を測定する

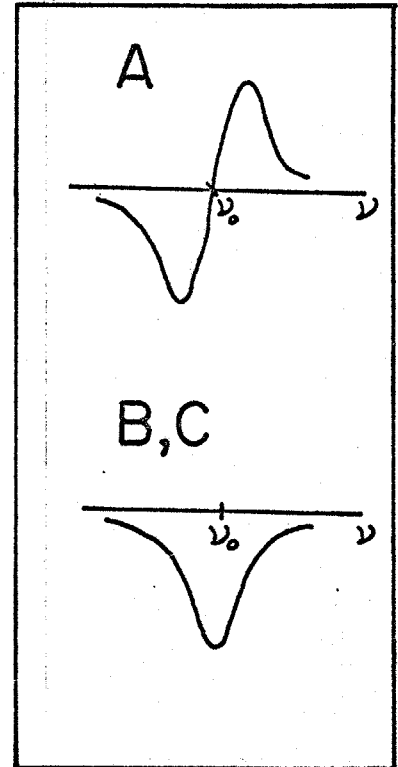
ことにより, B と C 項を分離できる。 この C 項は, 基底状
態が縮重しているときに現われる。 この章で取り扱うすべ
るの錯体の基底状態は, 軌道角運動量の縮重のな
り一重項状

態にあるから, A, B, C 項のうち, C 項は考慮する必要はない。

また溶媒による効果などの影響を除くことと, 分子の磁気的
な量を取り出すために, 個々の A, B, C 項よりも, その吸収帯

の双極子強度 (D) で割った値 A/D , B/D , C/D を論ずる方が有
効であり, データから A/D , B/D の値を求めた。

図 28



4.2. 結果と解析

得られた可視、紫外部吸収スペクトルを、 $M(CO)_5P\Phi_3$ ($M: Cr, Mo$), $M(CO)_4L$ ($M: Cr, Mo, W$; $L: bipy, 4dmbip, 5dmbip$), $MoP\Phi_3(CO)_2L$ ($L: bipy, 4dmbip, 5dmbip$), $Cr(CO)_3R$ ($R: C_6H_5CH_3, 1,3,5-(CH_3)_3-C_6H_3$) について図27~34を示す。さき、すでに報告されている $M(CO)_6$ $M(CO)_4en$ について測定し、その結果を図35と36を示した。文献の結果と一致している。^{54,55)}

上記の錯体のうち $Mo(CO)_3P\Phi_3L$ を除く全ての錯体と、 $Cr(CO)_5Py$ 錯体のMCDを測定領域の吸収スペクトルと合わせて図37~39を示す。この結果から得られたA/D, B/D (MCD, 吸収帯のスペクトルをgauss型で近似して求めた)の値を表之にまとめた。

$Mo(CO)_4L$, $W(CO)_4L$ ($L: bipy, 4dmbip, 5dmbip$), $Cr(CO)_4bipy$ の発光スペクトルを図54~56を示した。 $M(CO)_4en$ ($M: Cr, Mo, W$) 錯体についても測定したが、発光が認められなかった。

4.2.1. $M(CO)_6$ ($M: Cr, Mo, W$) 錯体.

4.2.1.1. 可視部、紫外部吸収スペクトル.

図57から、ニクロハキサン中の $M(CO)_6$ 錯体の吸収スペクトルは、 $\log \epsilon$ の大きな二つの吸収帯 ($34,500\text{ cm}^{-1}$, $43,500\text{ cm}^{-1}$) と近紫外部に現われる肩で特徴づけることができる。 $M(CO)_6$ 錯体は、対称群 O_h に属し、中心金属 d 軌道は、 t_{2g} と e_g 軌道に、配位子 π 軌道は t_{1g} , t_{1u} , t_{2g} , t_{2u} 軌道に分れる。いま、カルボニル錯体は、配位子 π^* 軌道と $d\pi$ 軌道との相互作用により、 d 軌道のうち t_{2g} 軌道の才が e_g 軌道より安定化して

いる。 $M(CO)_6$ 錯体は、反磁性であり、中心金属原子は6個の d 電子を所有しており、 $t_{2g}^6 (A_{1g})$ 配置をとる。このような電子配置をとる錯体に考えられる遷移として、Laporte 禁制遷移である $t_{2g} \rightarrow e_g$ の (d,d) 遷移、許容される電荷移動遷移として、 $t_{2g}(d\pi) \rightarrow t_{1u}(\pi^*)$, $t_{2u}(\pi^*)$ (金属 \rightarrow 配位子) が存在する。紫外部の大きな二つの吸収帯は、その強度から考え、金属 \rightarrow 配位子への許容された電荷移動遷移と帰属できる。また、近紫外部に現われる吸収帯は、少し強度が大きいから、スピン許容 (d,d) 遷移と考えられる。しかしながら、その強度の大きい点 (金属 $3d\pi$ 軌道と配位子 π^* 軌道の相互作用が起り、そのために (d,d) 遷移の強度が大きくなったと考えられるが、どの程度大きくなるかは明らかでない) から、電荷移動吸収帯の可能性もある。これらのどちらが妥当であるかは、可視、紫外部吸収スペクトルからだけでは決定できない。

4.2.1.2. MCD.

Mo, W 錯体ともに、吸収スペクトルでは吸収帯がはっきりと現われなかった近紫外部領域に、負の B 型の MCD を示す。(図 38, 39)。図では明らかでないが、クロム錯体についても、小さな負の B 型の MCD を認めることが出来るが、次の大きな MCD に重なって現われてくる。 $35,000 \text{ cm}^{-1}$ の電荷移動吸収帯も、負の B 型の MCD を示す。この MCD は、Cr, Mo, W 錯体全てについてはっきりと現われる。いま B/D を求めるために、gauss 型で吸収帯を近似して吸収スペクトルを分けると図 37 ~ 39 点線が示したようになる。 Mo, W 錯体につ

いて、近紫外部領域に、それぞれ2個、3個の吸収帯が存在してゐる。 Gray と Beach も同様の手法により、EPA中のMo₆W錯体について同じ結果を得てゐる。^{51a)} このようにして分けた吸収帯とMCDとを比較すると、Mo錯体の場合、最低波数(30,800 cm⁻¹)に現われる吸収帯に対して負のMCDを示し、32,200 cm⁻¹に現われる吸収帯については、MCDは観測されない。(図38)。 また、W錯体については、最低波数に現われる吸収帯(28,800 cm⁻¹)の吸収極大がA型のMCDが、二番目の吸収帯(30,200 cm⁻¹)では負のB型のMCDが現われ、三番目の吸収帯(32,000 cm⁻¹)については、MCDは小さい。 W錯体の二番目と三番目の吸収帯については、MCDが現われる関係は、Mo錯体の一番目と二番目の吸収帯についてと同じ関係にあり、これらは互に対応する吸収帯とみなすことができる。

W錯体の最低波数に現われる吸収帯が、A型のMCDを示すことと、Mo₆Cr錯体には現われないうことから、この吸収帯は、スピン-軌道相互作用(MIの状態での定数は、Cr: 223 cm⁻¹, Mo: 552 cm⁻¹, W: 2089 cm⁻¹²²⁾)によつて現われたスピン禁制遷移であると帰属できる。(スピン-軌道相互作用により、角運動量をもちよくなる)。 すなわち、¹A_{1g} → ³T_{1g}への遷移である。

次に第一、第二番目に現われる吸収帯について考える。¹A_{1g} → ³T_{1g}の(d,d)遷移が28,800 cm⁻¹に現われたから、スピン許容遷移¹A_{1g} → ¹T_{1g}は、これより高波数側に現われるはずである。¹A_{1g} → ³T_{1g}と¹A_{1g} → ¹T_{1g}のエネルギー差は、d電子間の反接エネルギーの差であるから、Racahのパラメータを用いて表わすことができ、差は2Cである。²²⁾ 原子スペクトルから求められ

た C の値は, MI の状態が $1,900\text{ cm}^{-1}$ である。²²⁾ 中心金属 $d\pi$ 軌道と配位子 π 軌道の相互作用により, d 電子は配位子上に泳がずにおり, C の値は原子スペクトルから求めた値より, かなり小さくなっていくと予想される。だから, $A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ と $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ のエネルギー差は, $3,800\text{ cm}^{-1}$ より小さく, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ が $32,600\text{ cm}^{-1}$ より低波数側に現われる。二番目, 三番目の吸収帯とも, $32,600\text{ cm}^{-1}$ より低波数に現われ, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ の (d,d) 遷移はどちらにあたるか決定することできない。 d^6 電子系, 八面体構造をもつ, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ の (d,d) 遷移について, MCD が測定されている。⁵⁶⁾ それによると, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ の遷移は負の B 型の MCD を示し, その B/D の値は, 1.2×10^{-4} , 1.4×10^{-4} となっている。二番目の吸収帯は負の B 型の MCD を示したから, この吸収帯を $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ に帰属することができる。このとき B/D の値は 7.3×10^{-4} で対応する値を求めている。このような帰属を行なうと, ${}^1T_{1g} - {}^3T_{1g} = 1400\text{ cm}^{-1}$ となり, 先程の Racah のパラメータ C は 700 cm^{-1} で, 原子スペクトルから得られた値の約 0.4 に減少している。このような減少は, CN^- , Cl^- , Br^- などの配位した錯体についても観測されている。⁵⁷⁾ d^6 電子系のスピン許容 (d,d) 遷移には, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ の遷移が存在する。 $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ の遷移のエネルギーも, d 電子間の反撥のエネルギーの差として表わすことができ, それは $16B$ である。 $C=4B$ として, 先程の C の値を求めると, $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ の遷移の現われる位置を見積れば, $33,000\text{ cm}^{-1}$ となり, 三番目の吸収帯は $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ の (d,d) 遷移に帰属されたい。この三番目に現われる吸収帯は, $34,500\text{ cm}^{-1}$ に現われる

電荷移動吸収帯のエネルギーの差は 2500 cm^{-1} で、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 錯体の場合、 2400 cm^{-1} 、 Cr 錯体の場合、 2700 cm^{-1} であり、ほとんど同じ値を示している。このことから、先づに現われる吸収帯は、スピンの禁制の電荷移動吸収帯 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1u}$ であると帰属した。 Mo 錯体については、 $30,800 \text{ cm}^{-1}$ に現われる吸収帯を、 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ と、 $32,200 \text{ cm}^{-1}$ に現われる吸収帯を ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1u}$ と帰属した。 Cr 錯体については、 $31,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯を ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ $32,900 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯については ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1u}$ と帰属した。さらに、 W 錯体では、 $34,500 \text{ cm}^{-1}$ に現われる吸収帯、 Mo 錯体の $34,500 \text{ cm}^{-1}$ 、 Cr 錯体の $35,600 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯を ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1u}$ の許容電荷移動吸収帯と帰属した。このような帰属を行ない、 B_1D の値をみると、 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ の (d,d) 遷移については、 Cr 錯体 — , Mo 錯体, 3.07×10^{-4} , W : 7.3×10^{-4} となり Cr , Mo , W の順に大きくなっている。また、 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1u}$ の電荷移動吸収帯については、 Cr 錯体, 2.4×10^{-4} , Mo 錯体, 4.1×10^{-4} , W 錯体, 3.4×10^{-4} とほとんど同じ値を取っている。

4.2.1.3. すでに報告された吸収スペクトルの帰属との相異.

$\text{M}(\text{CO})_6$ 錯体の紫外部領域の吸収スペクトルについては、Gray と Beach^{51a, 51b)}, Schreiner と Brown^{51b)} は、MO 法による計算をもとにして帰属を行なっている。Gray と Schreiner の帰属の大きな違いは、近紫外部に現われる吸収帯については、Gray は、(d,d) 遷移と帰属しているのに対して、Schreiner は、電荷移動吸収帯であるとしている点である。我々は、MCD の解析により、後者を否定し、前者に近い帰属を行なったが、細

部は異なる。その異なる点は、 $W(CO)_6$ 錯体で、三番目に現われる吸収帯を、Gray は ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ に帰属し、二番目の吸収帯について帰属を行なっていない。^{51a)} (Mo, Cr 錯体についても同様)。Gray の帰属に立つと、MCDの結果を説明することができない。すなわち、 $W(CO)_6$ 錯体の三番目の吸収帯は、ほとんど MCD を示さないのに対し、 d^0 低スピン錯体である $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ の ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ は負の B 型の MCD を示し、^{5b)} $W(CO)_6$ 錯体と $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 錯体で異なる原因を見出さねばならぬ。 $W(CO)_6$ 錯体の二番目の吸収帯は、負の B 型の MCD を示し、これを ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ に帰属する方が自然である。これは、Gray が電子間反撥エネルギーを大きく見積りすぎたためである。さらに、Gray は、低温で $W(CO)_6$ 錯体の吸収スペクトルを測定しているが、それによれば、近紫外部に現われる吸収帯のうち、低波数側に現われる二つの吸収帯は強度を減じ、三番目の吸収帯については、ほとんど等しい強度を示す。^{51a)} (d,d) 遷移は、振動によって一部禁制が解けて現われるから、Gray の帰属によつて、この結果を説明できない。我々の先の帰属は、この実験結果をも説明できる。Yamada は、メチルアルコール中の $Cr(CO)_6$ 錯体の吸収スペクトルを測定し、 $24,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に $\epsilon \sim 0.8$ の吸収帯が存在することを報告し、スピン禁制遷移であると帰属した。⁵⁹⁾ Alderdice は、 $W(CO)_6$ 錯体の吸収スペクトルを溶媒を変えて測定し、 $24,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に現われる吸収帯は、 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ 遷移ではなく、 $W(CO)_6$ 以外の化合物 $W(CO)_5L$ によるものであろうと結論づけている。⁵⁴⁾ 我々も上記の帰属にもとづいて、Alderdice と同じ立場に立つ。これは、氷った非

極性溶液中で、紫外線照射によつて、 $M(CO)_5$ 錯体が短寿命ではあるが存在し、配位可能な溶媒（極性溶媒）であれば、溶媒を配位して黄色のペンタカルボニル錯体と生ずることから、⁶⁰⁾ Alderdice の考へは正しいものと考えられる。

4.2.2. $M(CO)_4L$ 錯体.

4.2.2.1. 可視部、紫外部吸収帯.

$M(CO)_4L$ (L : bipy, 4dmbip, 5dmbip) は、可視部に $\log \epsilon \sim 3.5$ 程度の吸収帯を示し、 $Cr < W < Mo$ 錯体の順に高波数に現われている。また紫外部には、金属原子によつて変化しないう吸収帯が存在する。(図 30~33)。 $M(CO)_4en$ は、 $M(CO)_4bipy$ に比べて高波数側に $\log \epsilon \sim 3.2$ 程度の吸収帯が $Cr < W < Mo$ の順に高波数に現われている。(図 36)。

4.2.2.1.1. $M(CO)_4bipy$ の紫外部吸収帯について.

$M(CO)_4L$ で、紫外部 $23,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に現われる吸収帯について、メチル基置換により、吸収帯は $5dmbip < bipy < 4dmbip$ と高波数に現われる。この変化は、ピピリジンの (π, π^*) 遷移のものと同じで、配位子ピピリジンの (π, π^*) 遷移であると帰属できる。同じの価錯体である $V(bipy)_3$ の場合、配位子ピピリジンの (π, π^*) 遷移は、非常に幅広くなり、メチル基置換による変化がはっきりせず、 $d\pi$ 軌道と配位子 π^* 軌道の相互作用がかなり起つていたが、 $M(CO)_4bipy$ 錯体の場合は、その変化は、はっきりしてあり、配位子ピピリジンの π^* 軌道と中心金属の $d\pi$ 軌道の相互作用は小さいことを示している。また、ピピリジン (π, π^*) 遷移の現われる位置から、相互作用が小

さいことを推測できる。すなわち、 $M(CO)_4bipy$ 錯体のビピリジン (π, π^*) 遷移は、 $V(bipy)_3$ に比較して高波数に現われ、図14から中心金属原子の電荷を見積れば、 $M(I)$ に近い値を取っている。この結果は、反応、IRスペクトルの解析から得られた、 $Mo(CO)_4$ グループがかなり正電荷を帯びている結果と一致している。⁶⁰⁾ 金属原子から配位子-酸化炭素への逆供与によって見かけ上正電荷を帯び、配位子ビピリジンと金属原子間の π 相互作用は、 $[V(bipy)_3]^+$ 程度であることを示している。ビピリジンと金属の π 相互作用が大きくなると、配位子ビピリジン (π, π^*) 遷移が低波数側にシフトすることを明らかにするため、 $Mo(CO)_3PPh_3L$ 錯体を合成した。 $Mo(CO)_3PPh_3L$ も、紫外部に強度の大きな吸収帯を示し、 $5dmbip < bipy < 4dmbip$ と高波数に変化することから、この吸収帯はビピリジン (π, π^*) 遷移と帰属される。(図32)。この吸収帯の現われる位置は、 $33,000\text{ cm}^{-1}$ で、 $Mo(CO)_4bipy$ のもの ($33,500\text{ cm}^{-1}$) に比べて低波数側にある。一酸化炭素は、トリフェニルホスフィンに比べて、より強い π -受容体として働くから、中心金属原子 Mo の電荷は、 $Mo(CO)_4bipy$ に比べて $Mo(CO)_3PPh_3bipy$ の場合の方が小さくなっている筈である。このとき、ビピリジンの (π, π^*) 遷移は、低波数側に変化し、上記の推論が妥当であることを示している。

4.2.2.1.2. $M(CO)_4bipy$ の可視部吸収帯のシフト.

可視部に現われる吸収帯は、メチル置換によつて、 $bipy < 4dmbip < 5dmbip$ の順に高波数に現われ、配位子ビピリジン (π, π^*) 遷移と異なる変化を示し、ビピリジン (π, π^*) 遷移ではない。4.2.2.1.1 で、配位子ビピリジン (π, π^*) 遷移について考察し、

中心金属と配位子の π 相互作用は大きくなり結論した。
 この場合、(d,d)遷移は、配位子ビピリジンの π 置換によつて二次的な摂動を受けるにすぎず、M(III), M(II)錯体の(d,d)遷移と同様、bipy, 4dmbip, 5dmbipの配位した錯体では、同じ位置に現われるだろう。また、中心金属から配位子-酸化炭素への遷移とも考えられるが、 π 置換による影響は、(d,d)遷移の場合と同じであろう。さらに配位子ビピリジンから金属原子への遷移の可能性もあるが、中心金属原子の電荷が小さいことより否定される。よつて可視部に現われる吸収帯は、配位子ビピリジンへの電荷移動吸収帯であると帰属される。しかし、第二章で議論したトリスビピリジン錯体の電荷移動吸収帯の π 置換による変化と様子が異なつてくる。(図2, 37)。これは対称性の違いによるものである。ASMO SCF CI法によつて計算されたミスビピリジンのMOを用いて、 π 置換による影響と、置換基のついた炭素原子の π -軌道積分が、 $\alpha + \delta\alpha$ に変化するとして計算すると、エネルギー変化は、摂動論を用いて π 置換した炭素原子上の電子密度に $\delta\alpha$ を乗じた項で近似される。⁶²⁾ いま、一番低い空の π 軌道について計算を行なうと、4dmbipは $0.047\delta\alpha$ 、5dmbipは $0.145\delta\alpha$ となり実験結果と一致する。これにより、可視部に現われる吸収帯が電荷移動吸収帯と帰属できる。

この電荷移動吸収帯も、紫外部の(π, π^*)遷移と同様に、一酸化炭素をより π -受容性の弱い配位子に変えたとき、変化する筈である。Mo(CO)₃PPh₃の可視部に現われる吸収帯は、

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ のそれと対応する吸収帯であり、 $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3\text{L}$ 錯体のオ
 ンが、 $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ 錯体よりもかなり低波数側に現われている。こ
 れも、 PPh_3 の π 受容性が CO に比べて減少することから、中
 心金属原子の d 軌道が不安定化し、金属-配位子 (ヒピリ
 ジン) 電荷移動吸収帯が低波数側に現われたと理解できる。
 このとき、電荷移動吸収帯の変化 ($3,200\text{cm}^{-1}$) が、ヒピリジン
 (π, π^*) 吸収帯の変化よりも (500cm^{-1})、大きいことは明らかで
 ある。このように、逆供子による影響を、可視、紫外部吸
 収スペクトルで直接に観測できた。

4.2.2.1.3. $\text{M}(\text{CO})_4\text{en}$, $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{diphos}$ の可視部、紫外部 吸収帯.

$\text{M}(\text{CO})_4\text{en}$ は、大きな三つの吸収帯が、可視部から紫外部
 にかけて現われている。このうち、 $\text{W}(\text{CO})_4\text{en}$ 錯体だけ、最
 低波数に現われる吸収帯に、肩が存在する。この最低波数
 に現われる吸収帯を、Saito は、 (d,d) 遷移と帰属し、⁵⁵⁾ 他の吸
 収帯を金属-配位子 (CO) への電荷移動吸収帯と帰属している。
 したがって、4.2.2.1.2 で、金属-配位子電荷移動吸収帯は、 π -
 受容性の弱い配位子が一酸化炭素の代わりに配位したとき、低
 波数に大きく変化することと示した。エチレンジアミン錯
 体の場合にも、 $25,000\text{cm}^{-1}$ に現われる吸収帯は、 (d,d) 帯ばかり
 でなく電荷移動吸収帯である可能性がある。どちらの遷移
 に属するかは、吸収スペクトルから決定できない。

$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{diphos}$ 錯体の吸収スペクトルは、図8に示すように、
 可視部から紫外部にかけて単調に増大する。ジホスフィン
 はエチレンジアミンよりも供子性が弱く、 π 受容性が強い

から、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 錯体により近い吸収を示すと考えられるが、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の吸収帯に対応する位置に肩が存在する。

4.2.2.2. MCD

$\text{M}(\text{CO})_4 \text{en}$ の MCD は、 $\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ 錯体について、 $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ 以下の低い波数領域に一つの負の B 項を示す。(図 4-10)。W 錯体で、 $25,000 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の肩として現われる $22,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯について、MCD は観測されなかった。

吸収スペクトルから、 $24,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現われる吸収帯について、(d,d) 帯、電荷移動吸収帯の二つの可能性があることを指摘した。この吸収帯について、MCD は負の B 型を示し、B/D の値は、 $\text{Cr}: 1.2 \times 10^{-4}$, $\text{Mo}: 0.8 \times 10^{-4}$, $\text{W}: 1.4 \times 10^{-4}$ (表 2) で、金属原子の変化によって、ほとんど変化しない。4.2.1.2 で、 $\text{M}(\text{CO})_6$ 錯体について、(d,d) 帯、電荷移動吸収帯はどちらも負の MCD を示し、(d,d) 帯は、中心金属原子によって、 $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ の順に B/D の大きさが増大する傾向を示し、電荷移動吸収帯は、変化しなかった。 $\text{M}(\text{CO})_4 \text{en}$ 錯体の場合、 $24,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現われる吸収帯について、B/D の値は、金属原子によって (d,d) 帯のように変化しない。よって、この吸収帯は、金属原子から配位子—酸化炭素への電荷移動吸収帯であると帰属できる。この帰属が正しいことは、W 錯体の吸収スペクトルに肩として現われる吸収帯に対して、MCD が観測されなかったことから分かる。いま、 $24,000 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯を (d,d) 帯であると仮定する。このような顕著な肩は、W 錯体には見られなから、この吸収帯は、 $\pi \rightarrow \pi^*$ への遷移であるとみることが出来る。この場合、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 錯体の場合と同様、

スピン-軌道相互作用のため、A型のMCDを示すはずである。実験結果は、MCDが観測されず、(d,d)遷移と考えることは、できない。

$M(CO)_4bipy$ のMCDは、ビピリジンへの電荷移動遷移と帰属された吸収帯について負のB型を示し、 $23,000\text{ cm}^{-1} \sim 25,000\text{ cm}^{-1}$ に他のB型のMCDを示す。(図41~44)。メチル基が導入された、 $4dmbip$, $5dmbip$ の錯体についても、同じ様子を示す。(図43, 44)。

最低濃度に見られるMCDのB/Dの値は、表2から $M(CO)_4bipy$ について、 $Cr: 7.3 \times 10^{-5}$, $Mo: 5.7 \times 10^{-5}$, $W: 6.0 \times 10^{-5}$ と $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ の電荷移動帯についての値、 6.3×10^{-5} , $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ の 5.2×10^{-5} の値と一致しており、これから配位子ビピリジンへの電荷移動吸収帯であると帰属できる。また、 $23,000\text{ cm}^{-1} \sim 25,000\text{ cm}^{-1}$ に現われるMCDは、 $M(CO)_4en$ の場合と同様、一酸化炭素への電荷移動吸収帯によるものであり、ほとんど同じ位置に見られている。このように、吸収スペクトルから配位子ビピリジンと中心金属原子のπ相互作用は弱いと考えたが、MCDの結果もこれを支持している。

$Cr(CO)_4diphos$ のMCDは、ちょうど、 $Cr(CO)_4en$ と $Cr(CO)_6$ の電荷移動吸収帯の中間に負のB型を示す。(図48)。これはジホスフィンが、エチレンジアミンに比べて弱いσ供与性、強いπ供与性を示すためであり、この吸収帯も金属から一酸化炭素への電荷移動吸収帯であると帰属される。

吸収スペクトル、MCDの解析から、Saito ⁵⁵⁾ によって、(d,d)遷移として帰属された $M(CO)_4en$ の可視部に現われる吸収帯

は、金属→一酸化炭素への電荷移動吸収帯と帰属できた。

さらに、 $M(CO)_4bipy$ の場合、可視部に現われる吸収帯は、Saito の帰属と一致したが、近紫外部に金属→一酸化炭素への電荷移動吸収帯の存在が示された。

4.2.2.3. 発光スペクトル

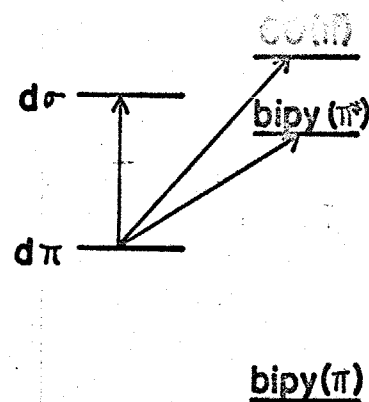
$Mo(CO)_4L$, $W(CO)_4L$ ($L: bipy, 4dmbip, 5dmbip$) は、 $bipy < 4dmbip < 5dmbip$ の順に高波数に現われる振動構造をもたない発光スペクトルを示す。(図54, 55)。この順序は、吸収スペクトルの現われる順と一致する。トリスビピリジンルテニウム(II)錯体は、鉄(II)錯体と同様、可視部に電荷移動吸収帯を示し、この吸収帯を励起すると発光スペクトルが得られ、発光スペクトルに振動構造が現われることから、励起電荷移動状態からのルミネッセンスであるとされている。⁶³⁾ 配位をビピリジンとジメチルビピリジンに代えたとき、発光スペクトルは、電荷移動吸収帯の現われる順序と同じ順に観測される。

$M(CO)_4L$, $W(CO)_4L$ の可視部に現われる吸収帯は金属-ビピリジンの電荷移動吸収帯であると帰属されており、またジメチル置換によるルミネッセンスの変化は、電荷移動吸収帯と同じであり、ルテニウム(II)錯体と同様、励起電荷移動状態からのルミネッセンスであると結論づけられる。このとき、 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ では、発光スペクトルに振動構造がみられるが、 $M(CO)_4bipy$ の場合はみられなかった。これは、 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ の電荷移動吸収帯は、 $M(CO)_4bipy$ と比較して狭く、また振動構造が認められるが、 $M(CO)_4bipy$ の場合は認められる、ここに原因があると考えられる。 $Cr(CO)_4bipy$ も発光スペクトルを示し、その

Stokes エフトも $M_0(CO)_4 bipy$, $W(CO)_4 bipy$ と一致し、励起電荷移動状態からのルミネッセンスと考えられるが、 $4dmbip$, $5dmbip$ の対応する錯体の発光が弱く観測が困難なため明らかではない。 $M_0(CO)_4 bipy$, $W(CO)_4 bipy$ のルミネッセンスの寿命の測定は、ルミネッセンス強度が弱くできず、リン光か、ケイ光かを決定できなかった。

いままで、カルボニル錯体に光を照射すれば、CO が解離して光反応を行なうと考えられていたが、⁽⁶⁴⁾このように $M(CO)_4L$ 錯体の発光スペクトルが得られることは、CO の解離を伴わずに、配位子のπ軌道が電子を捕獲できることを示している。

吸収スペクトル、MCD および発光スペクトルから、 $M(CO)_4 bipy$ について右図に示すエネルギー準位図が得られる。π軌道が $d\sigma$ 軌道より低いこと、 $M(CO)_4L$ 錯体を還元したとき、配位子が電子を捕獲し、π軌道がタイプイオンの配位した錯体を作る原因がある。



4.2.3. $M(CO)_5L$ 錯体

4.2.3.1. 可視部、紫外部吸収スペクトル

$Cr(CO)_4Py$ の吸収スペクトルは、可視部で $\log \epsilon \sim 3.5$ 程度の吸収帯を示す。また、 $M(CO)_5PPh_3$ ($M = Cr, Mo$) の吸収スペクトルは、可視部から紫外部にかけて、単調調に増大する。これらの吸収スペクトルについて、4.2.2 で議論したように、

三つの可能性がある。まず、Z軸方向の（例えば $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ であれば、 $\text{M} \rightarrow \text{Py}$ ）の電荷移動遷移、(d,d)遷移、配位子-酸化炭素への電荷移動遷移である。これらの帰属については、吸収スペクトルでは分らない。

4.2.3.2. MCD

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ の MCD は、 $24,300\text{cm}^{-1}$ に A 型とみられる分散を、 $29,000\text{cm}^{-1}$ に B 型を示す。（図 49）。 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ は、 $26,000\text{cm}^{-1}$ と $33,000\text{cm}^{-1}$ に負の B 型を示す。（図 50）。この $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ と $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ の違いは、 Py と PPh_3 の違いに原因を求めねばならない。そこで、 $24,500\text{cm}^{-1}$ に現われる吸収帯を、ヒロジンの電荷移動遷移であると帰属できるが、これ以上詳しい議論はできない。だから、4.2.2 で議論した $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ 電荷移動吸収帯は、これらの錯体にも見られる。

4.2.4. $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{R}$. (R: トルエン, メチレン)

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{R}$ の吸収スペクトルと、MCD を図 51, 52, 53, に示す。この場合も、吸収帯が肩となって現われるため、詳しい議論はできないが、これまで議論された金属-酸化炭素への電荷移動吸収帯に対応する MCD を近紫外部に認めることができない。（図 52）。

4.3. 実験.

4.3.1. 試料の作成.

試料として合成したの価錯体は、固体では、一部を除いて酸素に対して安定であるが、溶液状態では酸素と反応して徐々に変化する。そのため、合成に際しては、窒素気流下で反応を行なった。試薬は全て市販特級をそのまま用いた。

4.3.1.1. 配位3の合成.

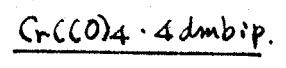
2,2'-ビピリジン, 4,4'-ジメチルビピリジン, および 5,5'-ジメチルビピリジンは、それぞれピリジン, δ -ピコリン, および β ピコリンをラネ-ニッケルエで還流して合成した。⁶⁵⁾ ビピリジンは石油エーテル, 4,4'-ジメチル, 5,5'-ジメチルビピリジンはエチルアルコールから再結晶した。

4.3.1.2. 錯体の合成.

1) ビピリジンテトラカルボニルクロム $Cr(CO)_4 \cdot bipy$

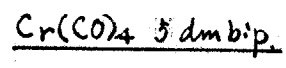
Abel による合成法もあるが、⁶⁶⁾ ここでは Stiddard による方法に従った。⁶⁷⁾ $Cr(CO)_6$ 1.1g と $bipy$ 0.8g を 50 ml のトルエン中で2時間還流する。冷却し、結晶した深橙色結晶を石油エーテル 60 ml で洗い真空乾燥する。分析値 $Cr: 16.6\%$, 計算値 $Cr: 16.2\%$

2) 4,4'-ジメチルビピリジンテトラカルボニルクロム



$Cr(CO)_4 \cdot bipy$ と同様の方法で合成。赤色結晶。分析値：
 $Cr: 15.1\%$ 計算値 $Cr: 14.9\%$

3) 5,5'-ジメチルビピリジンテトラカルボニルクロム



$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ と同様の方法で合成。 橙色針状結晶。 分析値
Cr: 14.9%, 計算値 Cr: 14.9%.

4) ビピリジンテトラカルボニルモリブデン $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$

Stiddard による方法を用いて合成。⁶⁷⁾ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 1.4g と bipy 0.8g
を 50 ml のトルエン中で、1.5 時間還流する。 冷却し析出した
赤橙色の針状結晶を石油エーテル 50 ml で洗い真空乾燥す
る。 分析値 Mo : 26.8% 計算値 Mo : 26.3%.

5) 4,4'-ジメチルビピリジンテトラカルボニルモリブデン

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{4dmbip}$

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{4dmbip}$ と同様の方法で合成。 赤橙色結晶。 分析値:
 Mo : 24.9% 計算値 Mo : 24.5%.

6) 5,5'-ジメチルビピリジンテトラカルボニルモリブデン

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{5dmbip}$

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{5dmbip}$ と同様の方法で合成。 黄色針状結晶。
分析値 Mo : 24.5%, 計算値 Mo : 24.5%

7) ビピリジンテトラカルボニルタングステン $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$

Stiddard の方法により合成。⁶⁷⁾ $\text{W}(\text{CO})_6$ 1.7g と bipy 0.8g を,
80 ml のキシレン中で 2 時間還流する。 冷却し析出した結
晶をろ過し、石油エーテル 50 ml で洗う。 真空乾燥。 赤紫
色結晶。 分析値 W : 40.7%, 計算値 40.7%.

8) 4,4'-ジメチルビピリジンテトラカルボニルタングステ

ン $\text{W}(\text{CO})_4\text{4dmbip}$

$\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ と同様の方法で合成。 赤橙色結晶。

9) 5,5'-ジメチルビピリジンテトラカルボニルタングステ

ン $\text{W}(\text{CO})_4\text{5dmbip}$

$W(CO)_4$ bipy と同様のオ法で合成。赤色針状結晶。

10) ビピリジントリフェニルホスフィントリカルボニルモリブデン $Mo(CO)_3 PPh_3 bipy.$

$Mo(CO)_4 bipy$ 0.182g と PPh_3 0.184g をベンゼンに溶解し、5時間還流する。冷却し析出した紫色針状結晶を真空乾燥する。
口過し、石油エーテルで洗い真空乾燥する。

分析値 Mo : 16.0% , 計算値 Mo : 16.0%.

11) 4,4'-ジメチルビピリジントリフェニルホスフィントリカルボニルモリブデン $Mo(CO)_3 PPh_3 4dmbip.$

$Mo(CO)_3 PPh_3 bipy$ と同様のオ法で合成した。赤紫色結晶。

分析値 Mo : 15.7% 計算値 Mo : 15.3%.

12) 5,5'-ジメチルビピリジントリフェニルホスフィントリカルボニルモリブデン $Mo(CO)_3 PPh_3 5dmbip.$

$Mo(CO)_3 PPh_3 bipy$ と同様のオ法で合成した。⁶⁸⁾ 赤紫色結晶。

分析値 Mo : 15.0% 計算値 Mo : 15.3%.

13) エチレンジアミンテトラカルボニルクロム $Cr(CO)_4 en.$

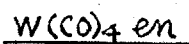
Kraichanzel と Cotton のオ法により合成した。 $Cr(CO)_6$ 1.0g と 5ml のエチレンジアミンを 1時間 $120^\circ C$ で熱する。冷却し、エチルアルコールを加え、口過して $Cr(CO)_6$ を除き、50ml の水を加えると黄色粉末結晶が析出する。水で洗ったのを、真空乾燥。分析値 Cr : 23.7% , 計算値 Cr : 23.2%.

14) エチレンジアミンテトラカルボニルモリブデン $Mo(CO)_4 en.$

Kraichanzel と Cotton のオ法により合成。⁶⁹⁾ $Mo(CO)_6$ 2.39g と 1.2g のエチレンジアミンを 12.5ml のジブライムに溶かし、15分間 $130^\circ C$ で熱する。溶媒と未反応の $Mo(CO)_6$ を真空減圧下 $80^\circ C$

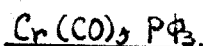
で除去する。残渣をクロロホルム、メチルアルコール、ベンゼンで洗い乾燥する。再結晶はアセトン-水系で行なった。黄色針状結晶。分析値 M_o : 33.9%, 計算値 M_o : 33.8%

15) エチレンジアミンテトラカルボニルタンガステン



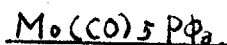
Kraihanzel と Cotton のオズにより合成。⁶⁸⁾ $W(CO)_6$ 1.76 g と 5 ml のエチレンジアミンを 2 時間 $120^\circ C$ で熱する。水 50 ml とエチルアルコール 50 ml を加えると黄色沈澱を生ずる。口過し、水でよく洗い室温で真空乾燥。この時未反応の $W(CO)_6$ を除く。

16) トリフェニルホスフィンペンタカルボニルクロム



Magee のオズにより合成。⁶⁹⁾ トリフェニルホスフィン 0.53 g, $Cr(CO)_6$ 0.5 g と 25 ml のジグライムを 4 時間還流する。冷却し、口過して未反応の $Cr(CO)_6$ を除き、口液を真空減圧下で溶媒を蒸留して除去する。フロロホルムとエチルアルコールから再結晶。淡黄色結晶。分析値 Cr : 11.8%
計算値 Cr : 11.4%

17) トリフェニルホスフィンペンタカルボニルモリブデン



トリフェニルホスフィンペンタカルボニルクロムと同様のオズで合成した。 PPh_3 0.5 g と $Mo(CO)_6$ 0.6 g を 25 ml のジグライムに溶かし、2 時間還流、冷却し、口過して未反応の $Mo(CO)_6$ を除き、口液を真空減圧下で溶媒を蒸留し、フロロホルム、エチルアルコールで再結晶する。白色の板状結晶。

18) ポリジンアンタカルボニルフロム. $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{Py}$.

Kraihanzel と Cotton の方法により合成。⁶⁸⁾ 分離と精製は、Strohmeier と Gerlach の方法によつた。⁶⁹⁾ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ をポリジンと還流し、CO の発生量が等モルになるまで熱し、あと氷で冷却し、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ を除く。大部分のポリジンを真空エバポレータで蒸留し、残った溶液に水を加える。生じた沈澱を口過し、乾燥し、少量のアセトンに溶解して水を加えて精製する。真空乾燥。黄色粉末結晶。空気中では酸素により徐々に変化する。

19) トルエントリカルボニルフロム $\text{Cr}(\text{CO})_3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$.

Nichollo と Whiting の方法により合成。⁷⁰⁾ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 2.06 g とトルエン 1.5 ml をジブライム 7 ml に混ぜ、5時間還流する。溶媒を真空蒸留によつてほとんど除去し、石油エーテルを加えて沈澱させる。黄色結晶。分析値 Cr: 22.9%
計算値. Cr: 22.8%

20) X-メチレントリカルボニルフロム. $\text{Cr}(\text{CO})_3 (1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$

Nichollo と Whiting の方法により合成。⁷⁰⁾ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 1.07 g を X-メチレン 10 ml に混合し、4時間還流する。冷却し、100 ml のエーテルを加えて不活性アルミナ 5g を通して口過する。濃縮し、イソプロピルエーテルから再結晶。黄色針状結晶。分析値 Cr: 20.2% 計算値. Cr: 20.3%

21) ジホスフィンテトラカルボニルフロム $\text{Cr}(\text{CO})_4 (\text{diphos})$.

Zingales と Cantiani の方法により合成。⁷¹⁾ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 0.5 g とジホスフィン 0.9 g を 60 ml の n-ブチルエーテルに溶解し、10時間熱する。冷却し得られた結晶を口過し、エーテルで

洗う。クロロホルム溶液にメチルアルコールを加えて再結晶する。淡黄色結晶。

4.3.2. 可視、紫外部領域の吸収スペクトルの測定.

O価錯体は、溶液では空気中の酸素によって徐々に変化するため、吸収スペクトル用試料は、すべて真空下で脱水し脱気した溶媒を用いて調整した。調整法については、第三章と同じであるが、O価錯体の場合は、固体であれば空气中で充分安定であるから、試料の秤量には白金ボートを用いて行なった。

測定溶媒は THF, アルコール, ミクロヘキサンを用いた。THFは、第三章と同じものを、アルコールは市販特級品をそのまま使用した。ミクロヘキサンは、ドータイト製スペクトル用を使用した。このミクロヘキサンはベンゼンを含んでおらず、紫外線照射によっても、発光しない。

測定は、1 cm と 0.1 cm 石英セルを用い、島津製作所製、MPS50 型自記分光光度計を用いて行なった。

4.3.3. 磁気円二色性.

試料が空気中の酸素により徐々に変化するのと、測定機械の構造により真空下で試料を調整することの困難さのため、窒素を飽和させた溶媒を用い、窒素をバブルすることにより酸素を除き、石英セルを用いて測定した。溶液の濃度は、MCDを測定したそのものの可視部、または紫外部領域の吸収スペクトルを測定してそれから求めた。

MCDは、日本分光社製、ORD/UV 5型を大幅に改良した分

光器を用い、10,000 ガウスの磁場内で、1cm 石英セルを用いて測定した。

4.3.4. 発光スペクトルの測定.

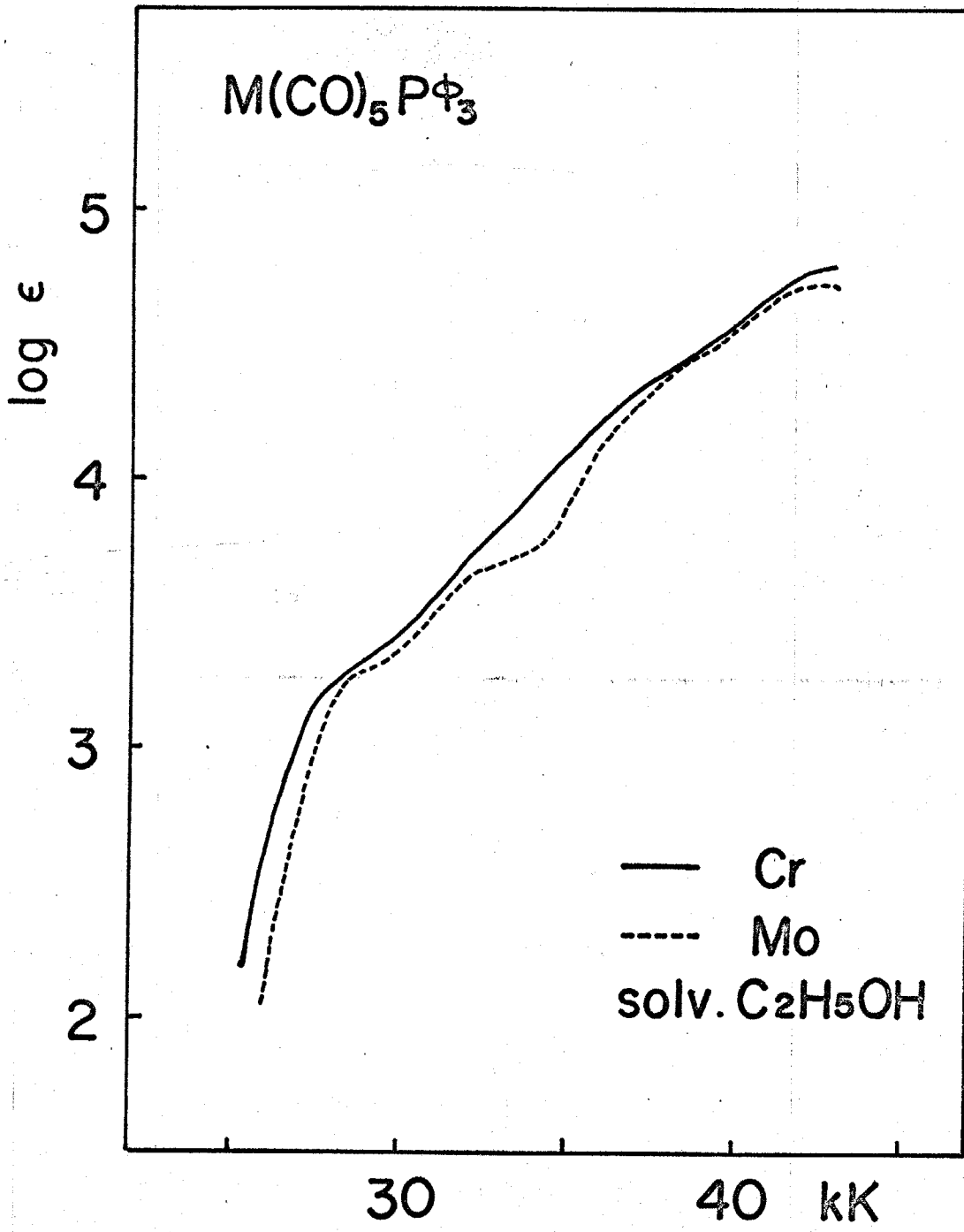
$M(CO)_4L$ 錯体 ($M: Cr, Mo, W$ $L: bipy, 4dmbip, 5dmbip$) のルミネッセンスは、近赤外部領域に現われるため、一般に市販されているケイ光リン光分光光度計では測定が困難である。

そこで、藤田によって組み立てられた、特別に近赤外部領域に感度の高い、次の装置を用いて測定した。^{*1)}

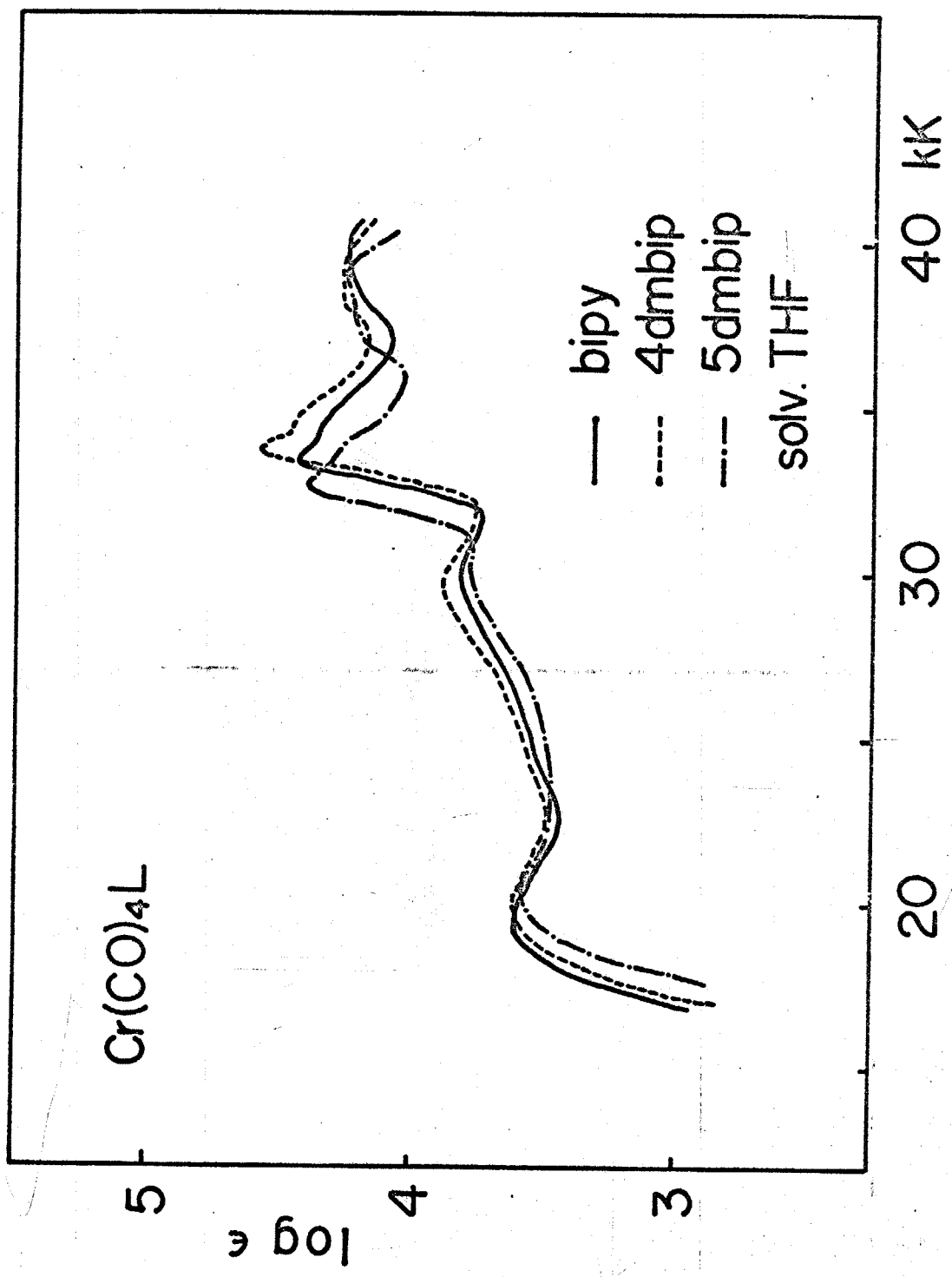
100W 超高压水銀燈(ウニオ電機^機, USH-102D)を光源とし、Baush & Lomb 社製の高強度回折格子モノクロメーターで励起波長に分光し、収光レンズを用いて試料上に収光する。エミッション光を他のレンズで、日本分光社製 CT-100 型、100cm モノクロメーター(回折格子 1,200/mm, ブレイズ波長 7,500Å)のスリット上に収光する。励起光の迷光を除くために、東芝 V-Y 50 フィルターを用い、270 c/s のセクターでエミッション光を変調する。ルミネッセンスを Hamamatsu TV. 社製 R 374 (S-20) の光電子倍增管で検知し、ロックイン増幅器 (LI-572 型, NF 回路デザイン社製) で増幅した。ルミネッセンス強度は、標準タンクステンランプによって補正した。測定は、溶媒として EPA を用い、測定温度は、77°K である。

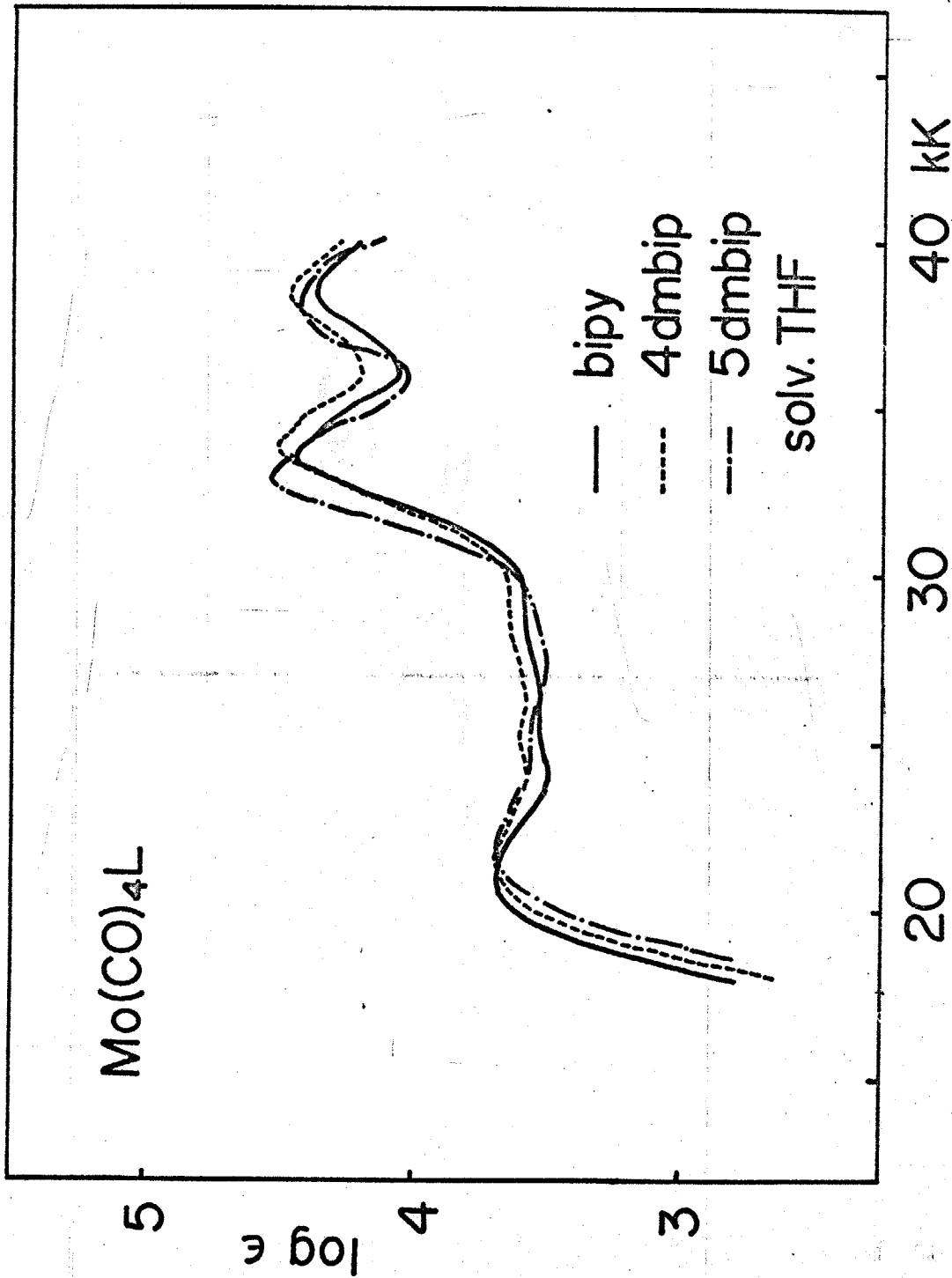
*1) 詳しい装置の構造については、藤田一郎 学位論文 (東京工大 1971年) を参照。

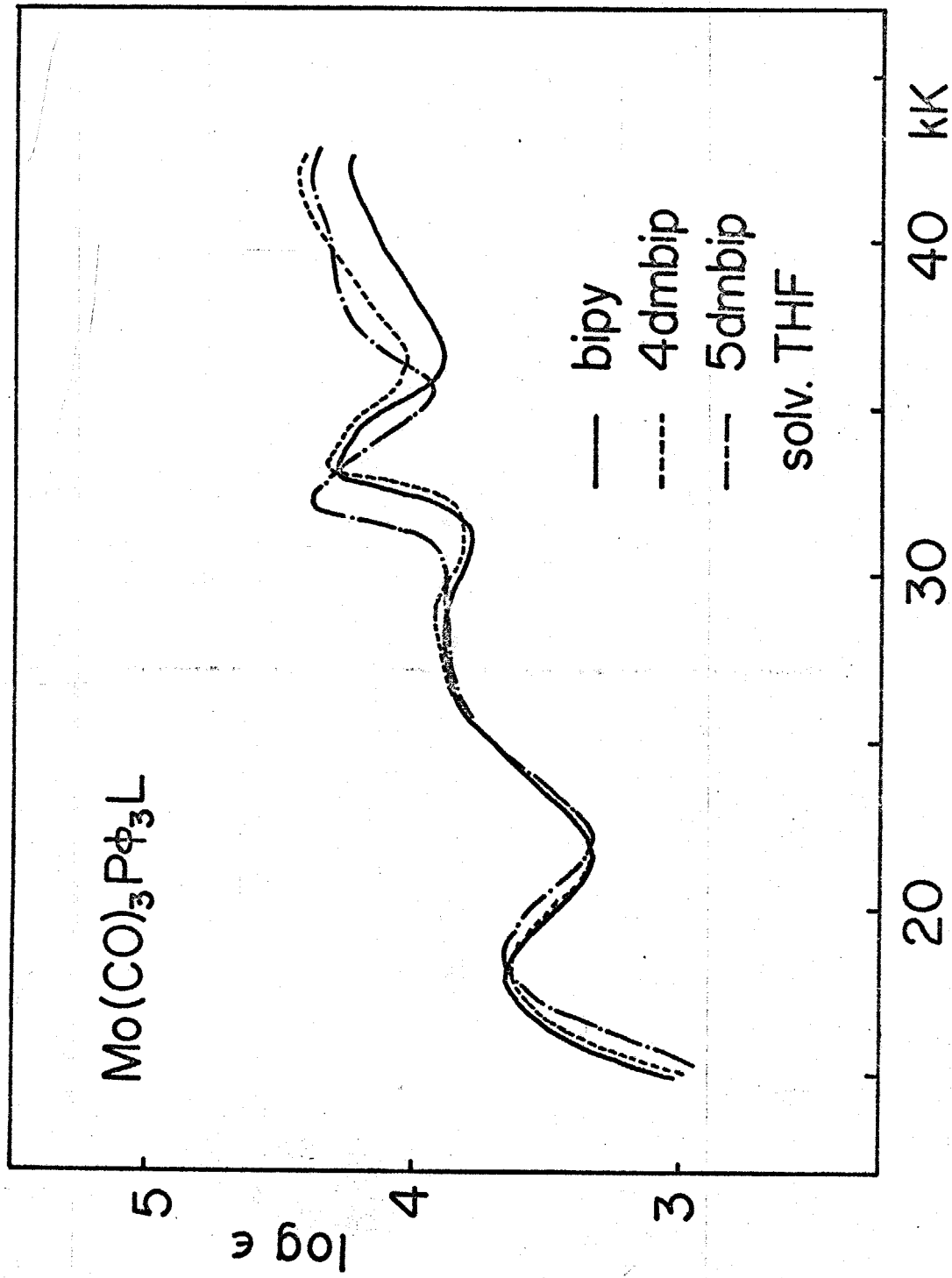
☒ 29

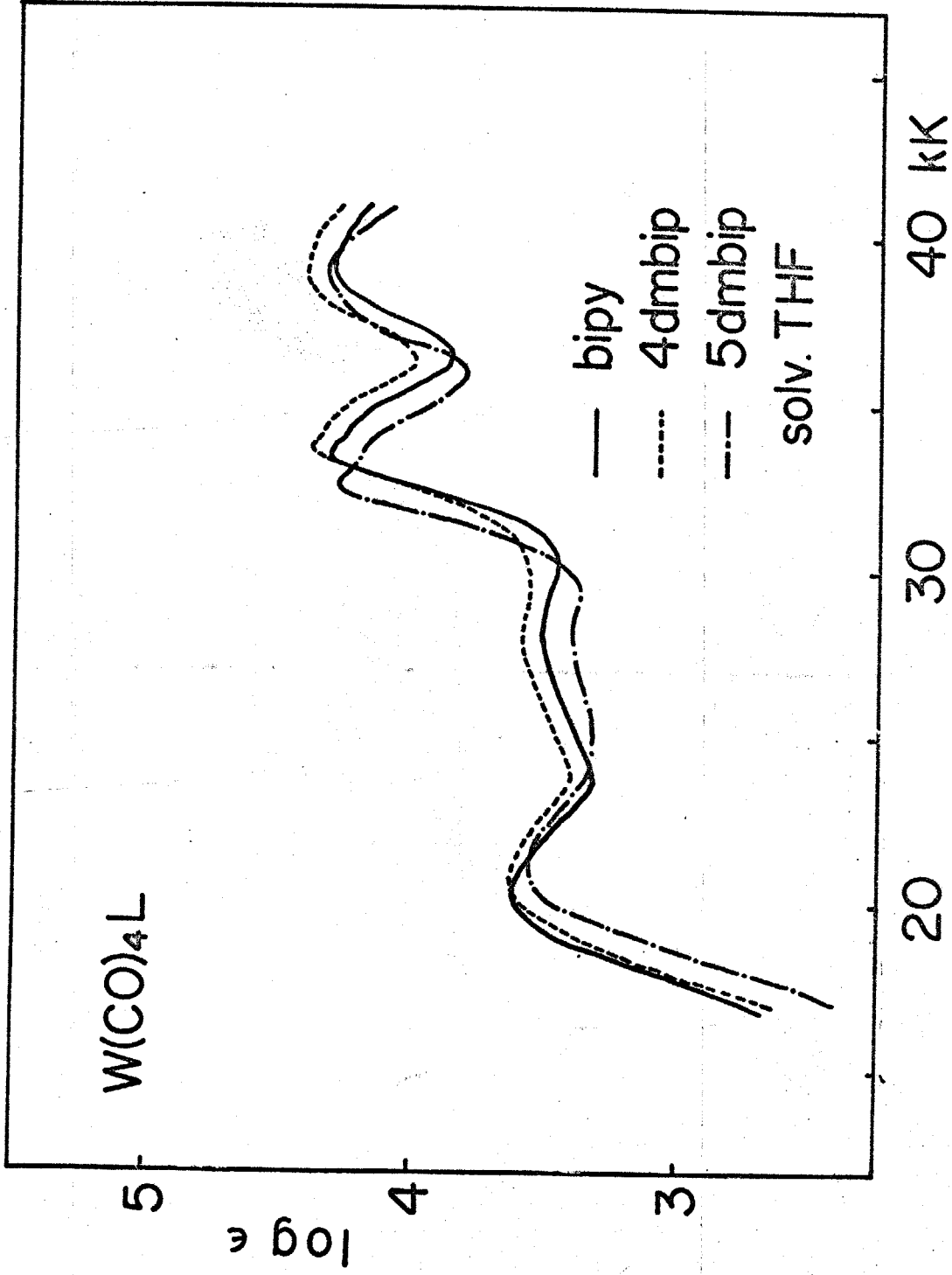


30

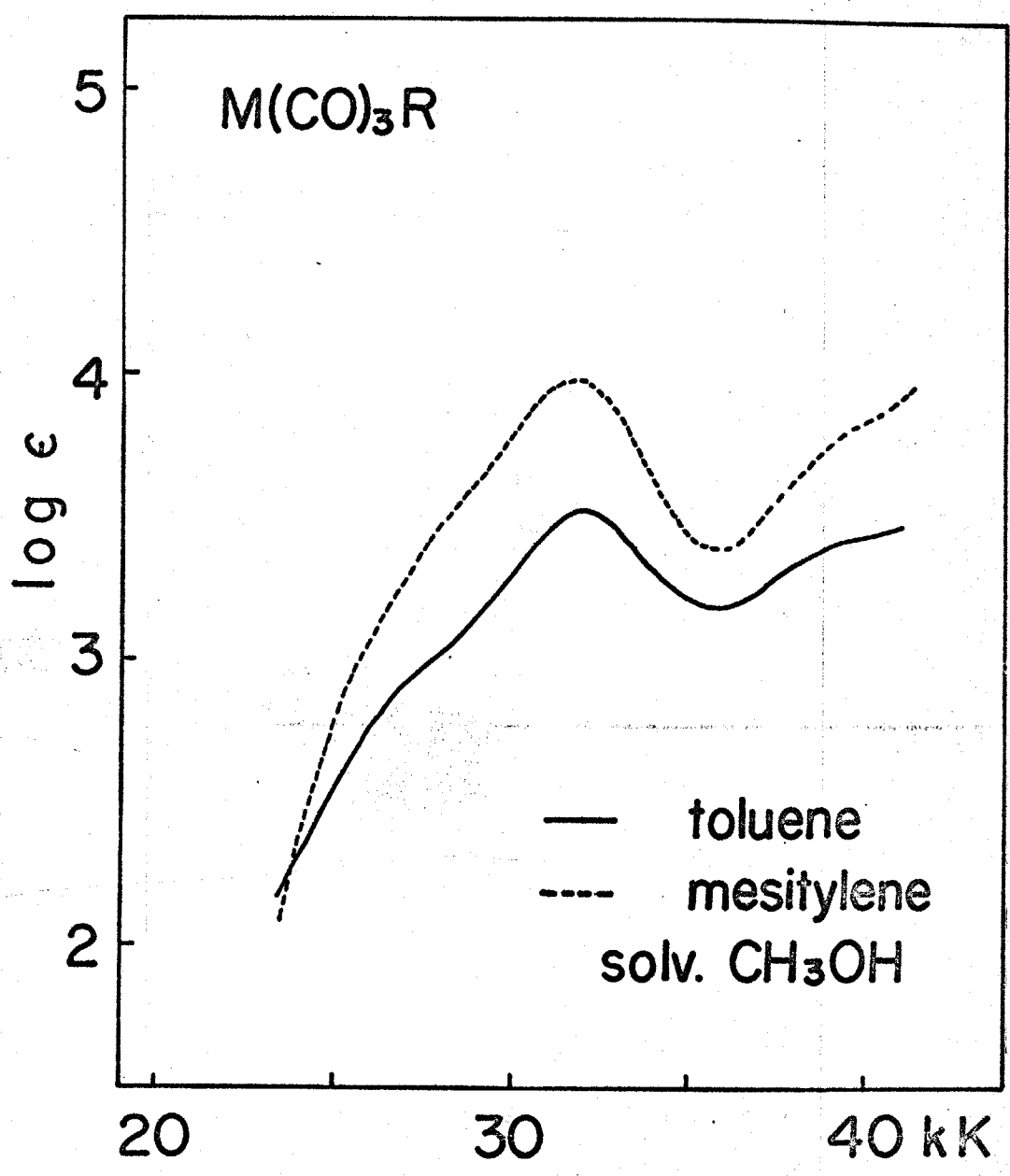


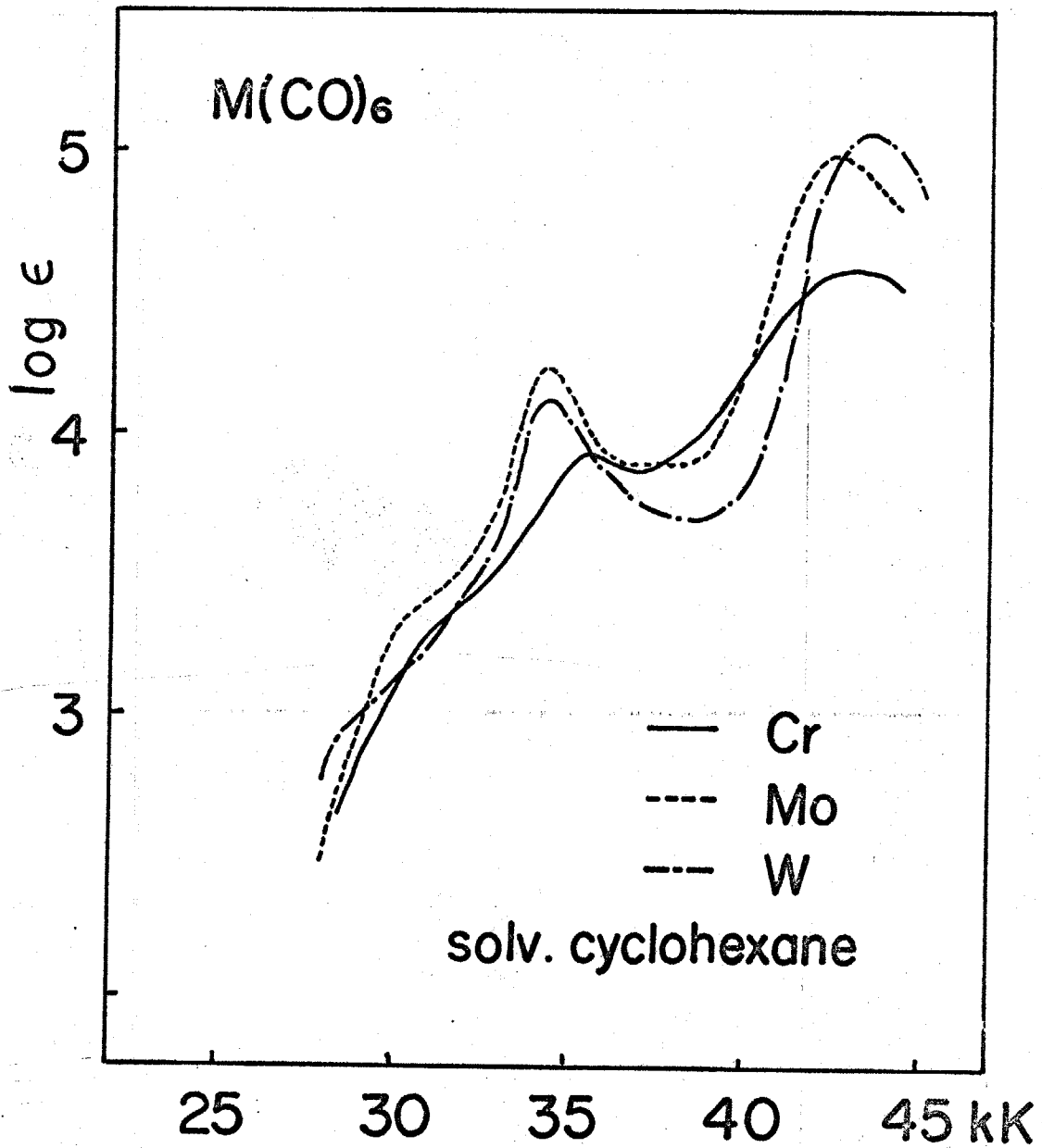


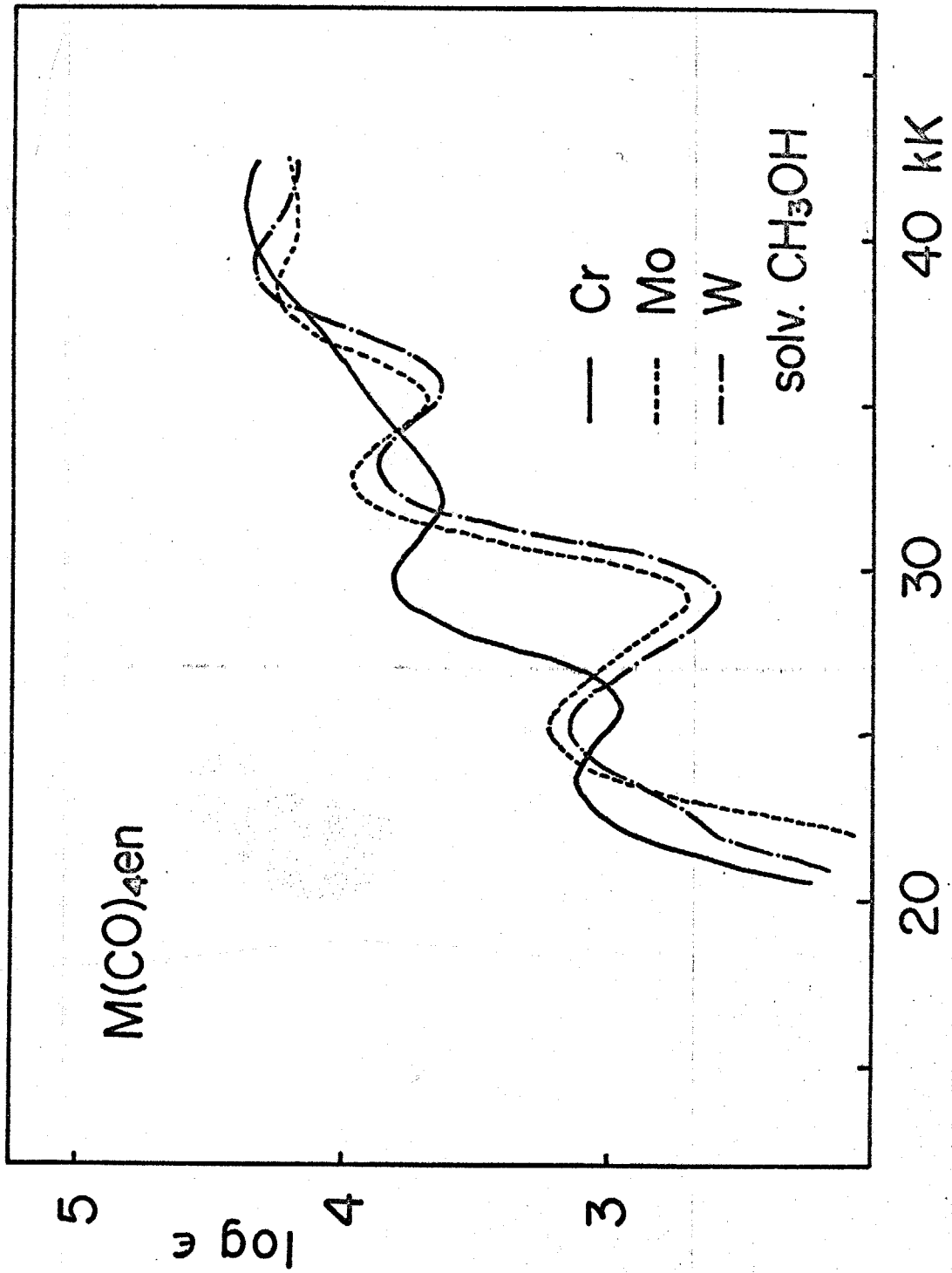




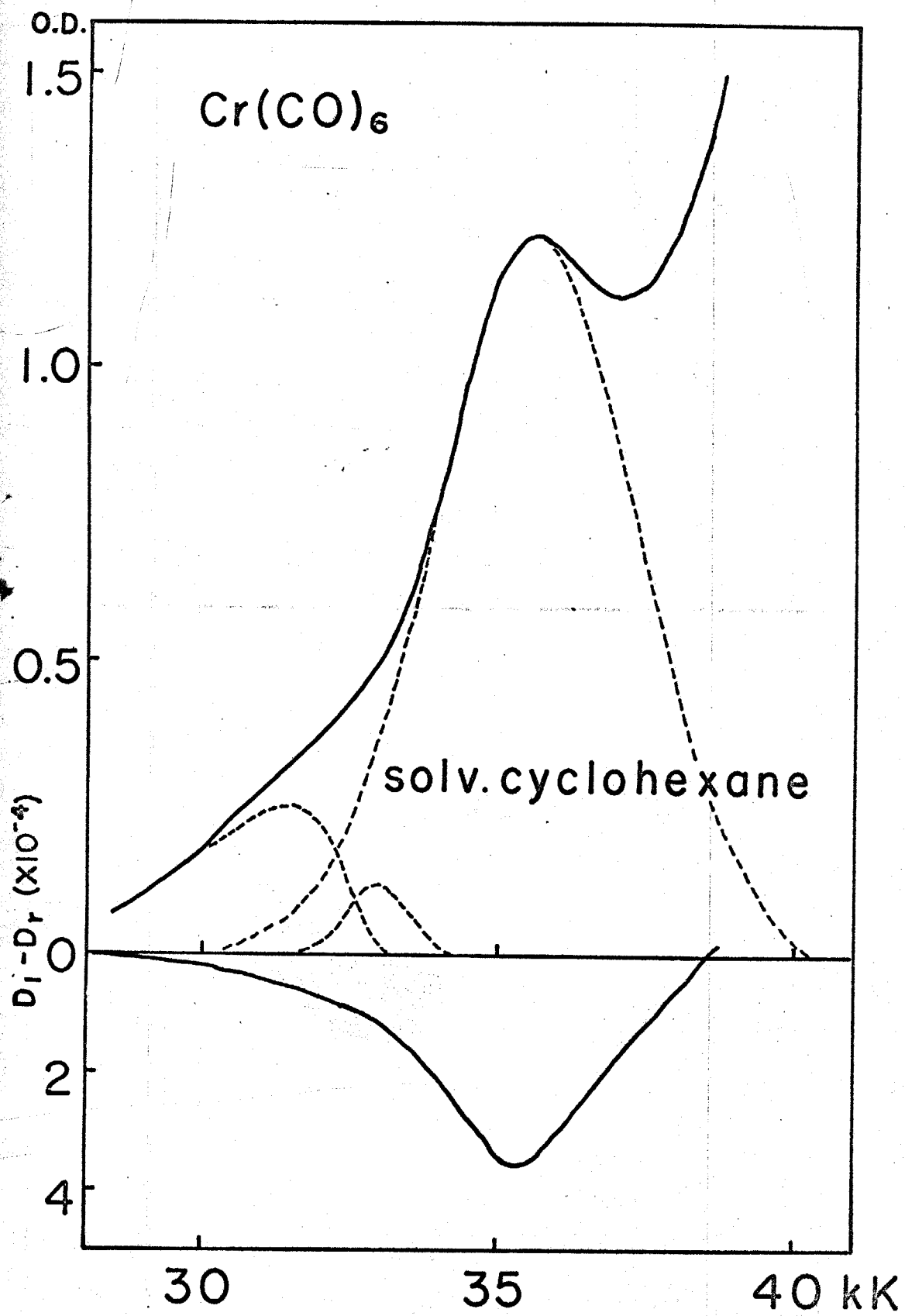
34



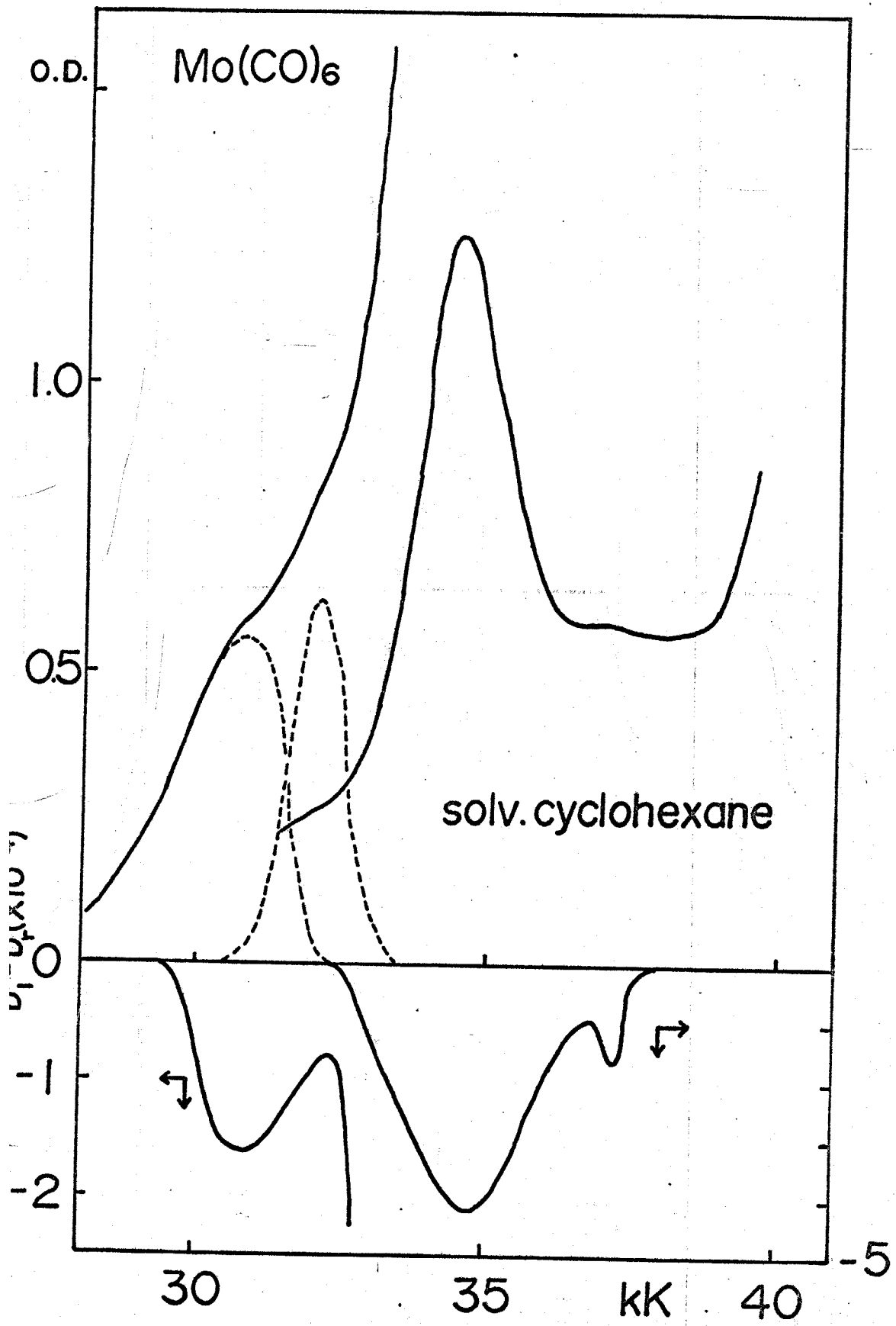




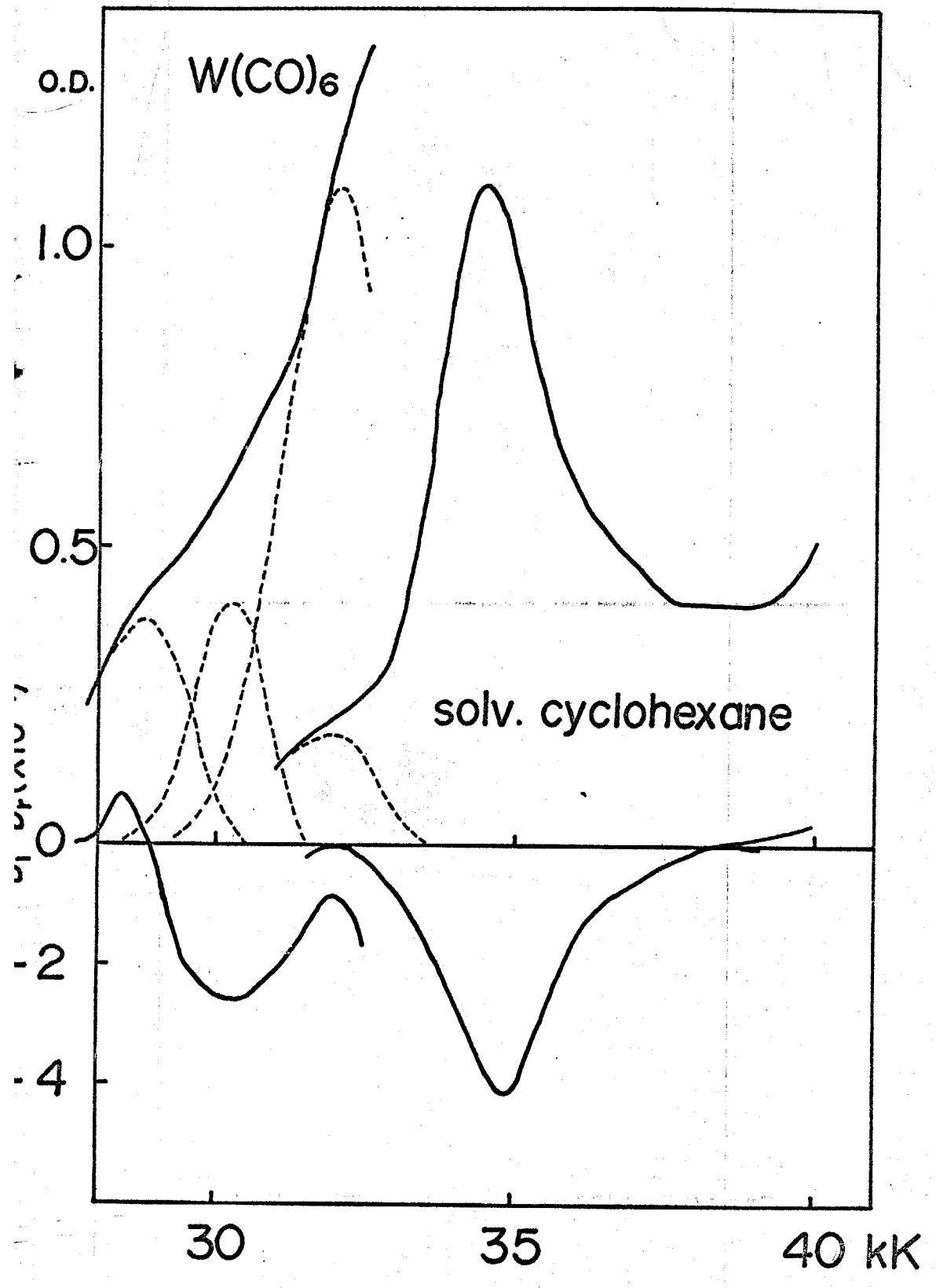
37



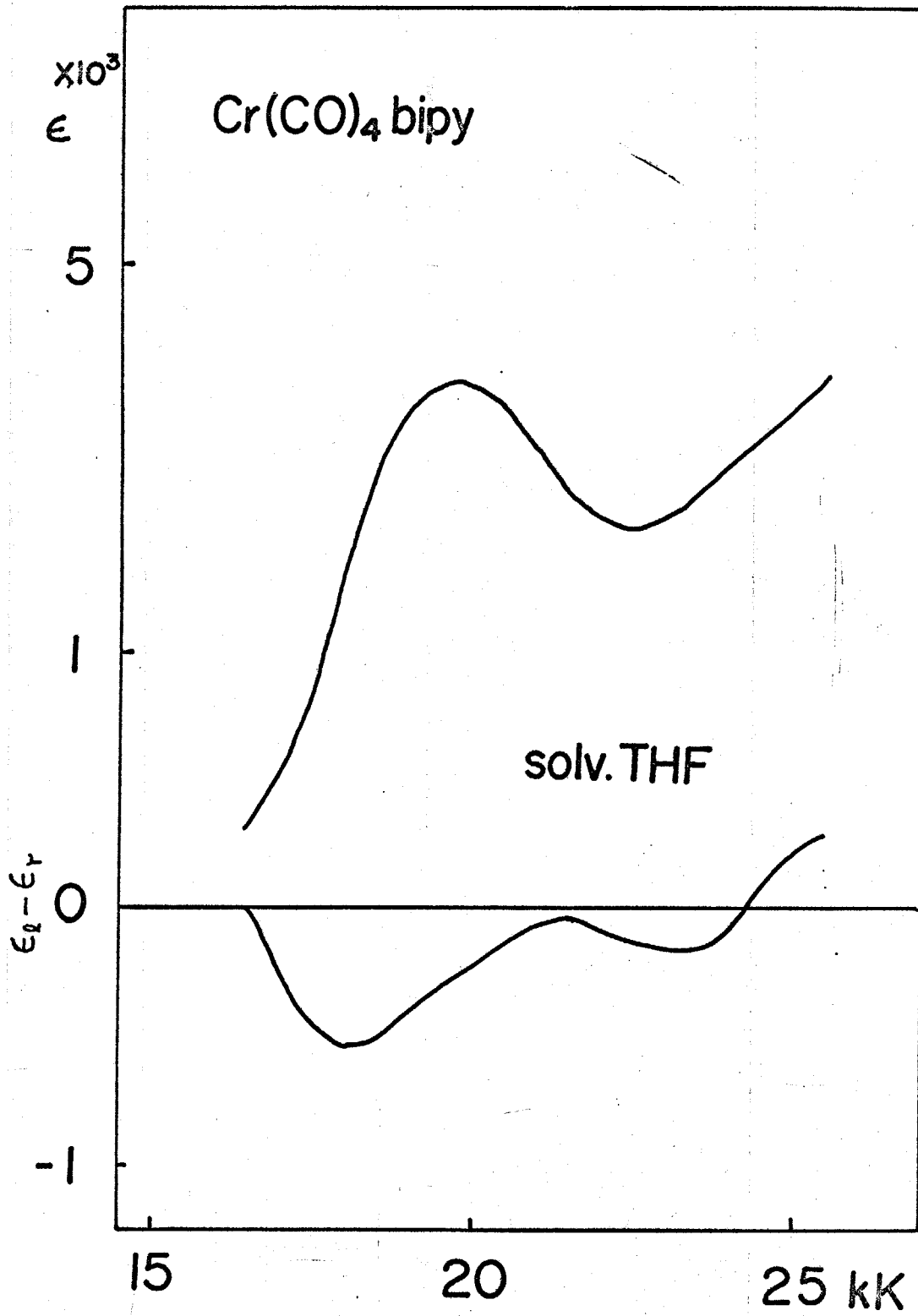
38



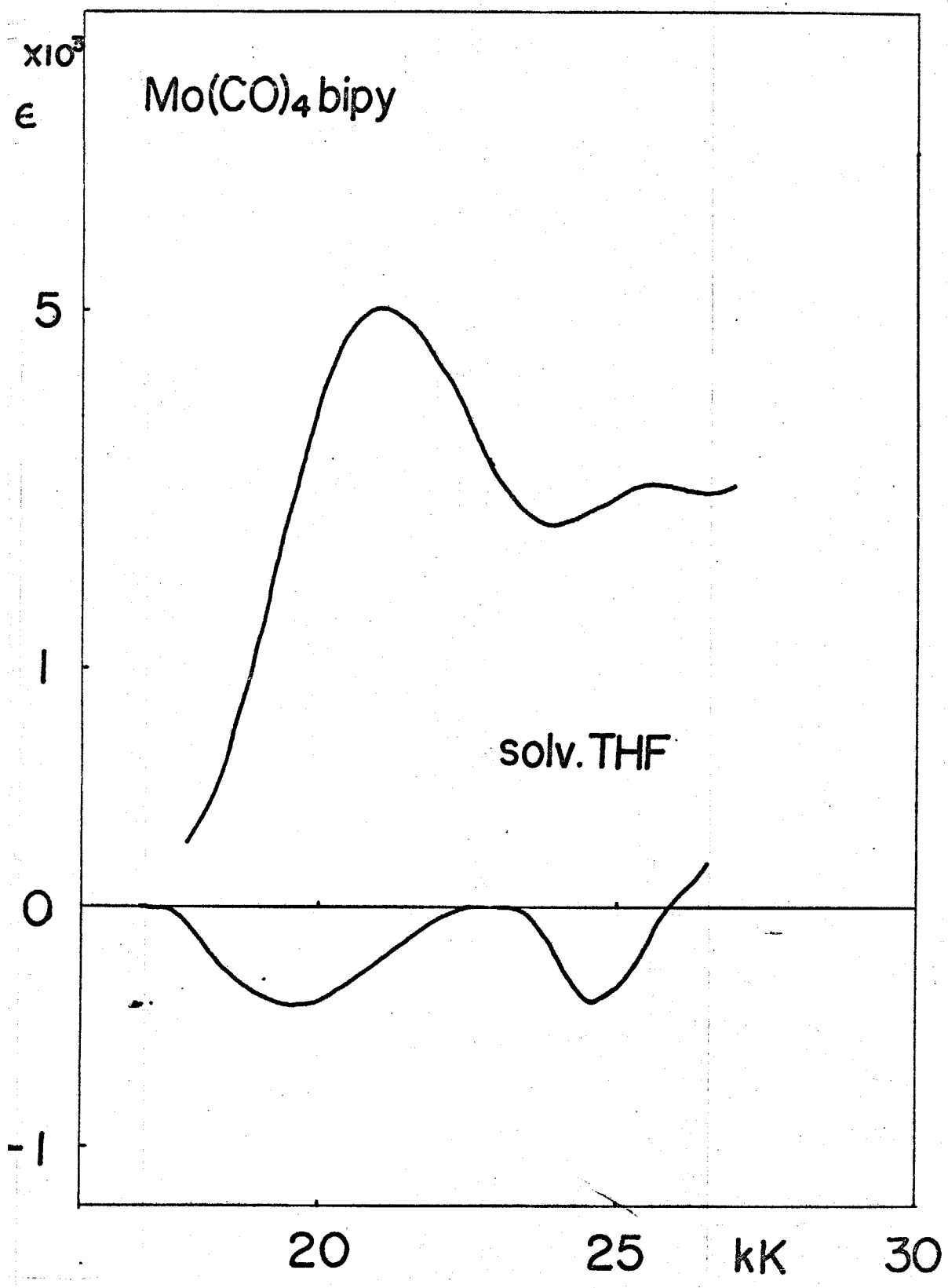
39



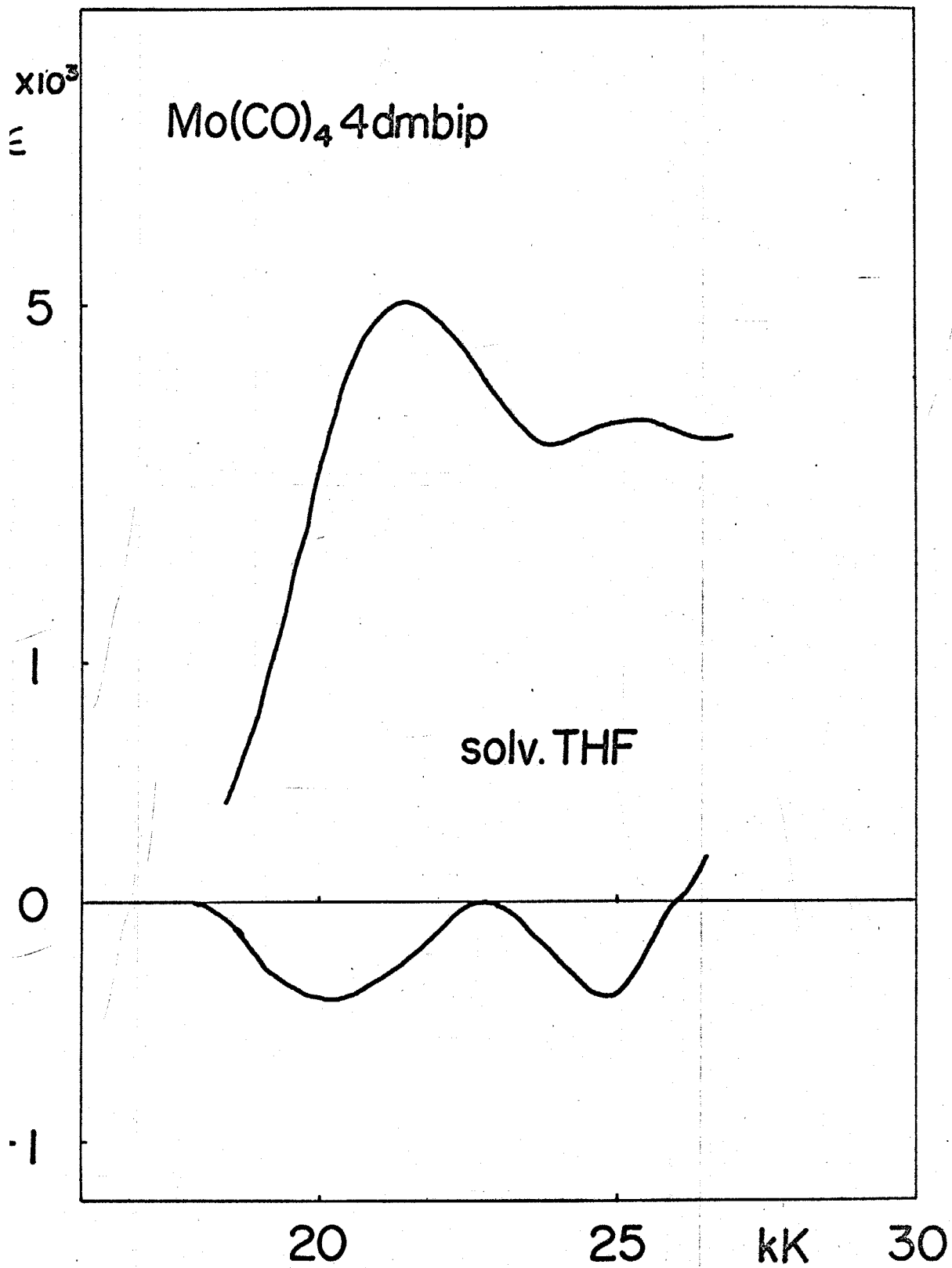
40



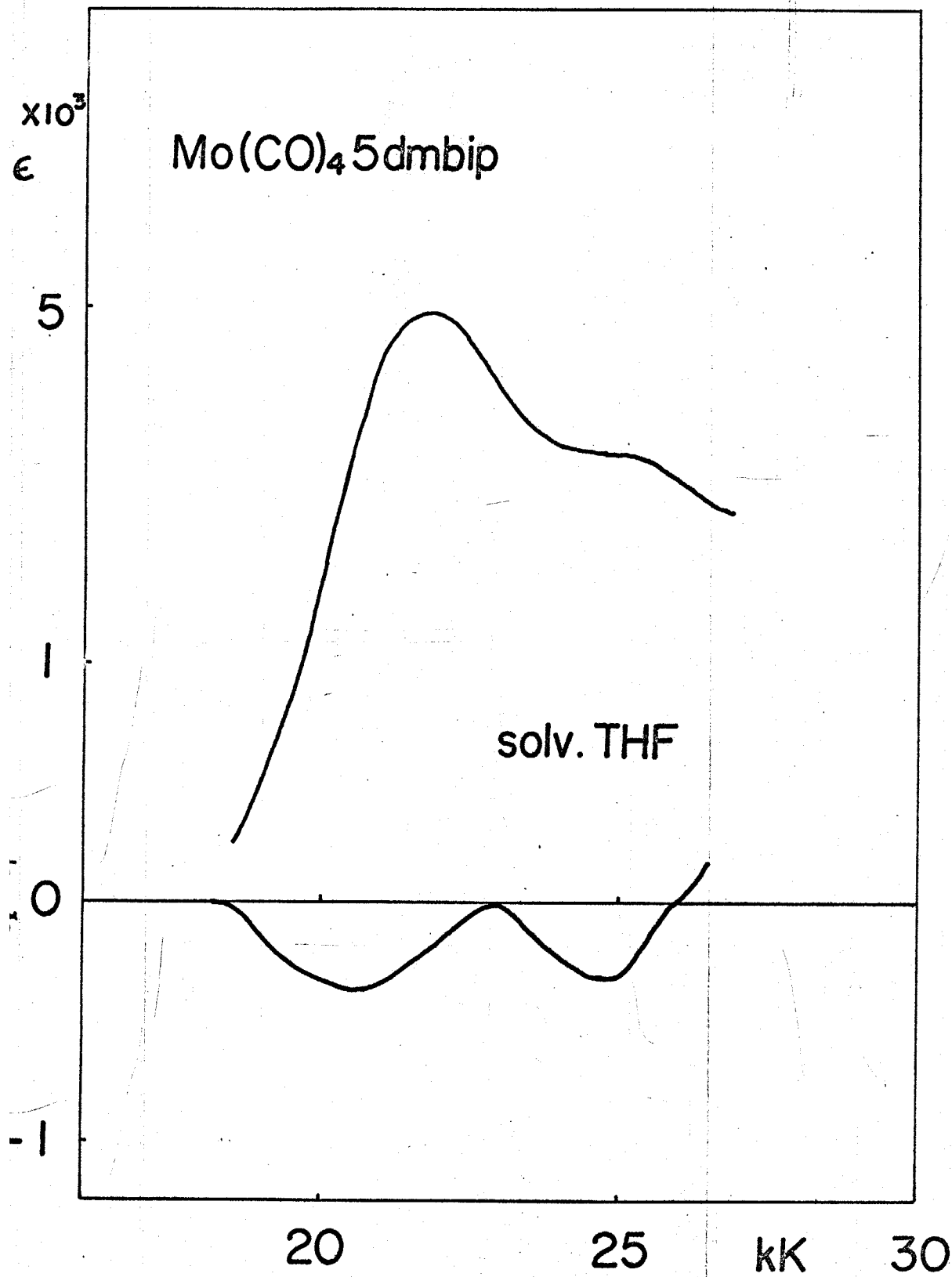
4/



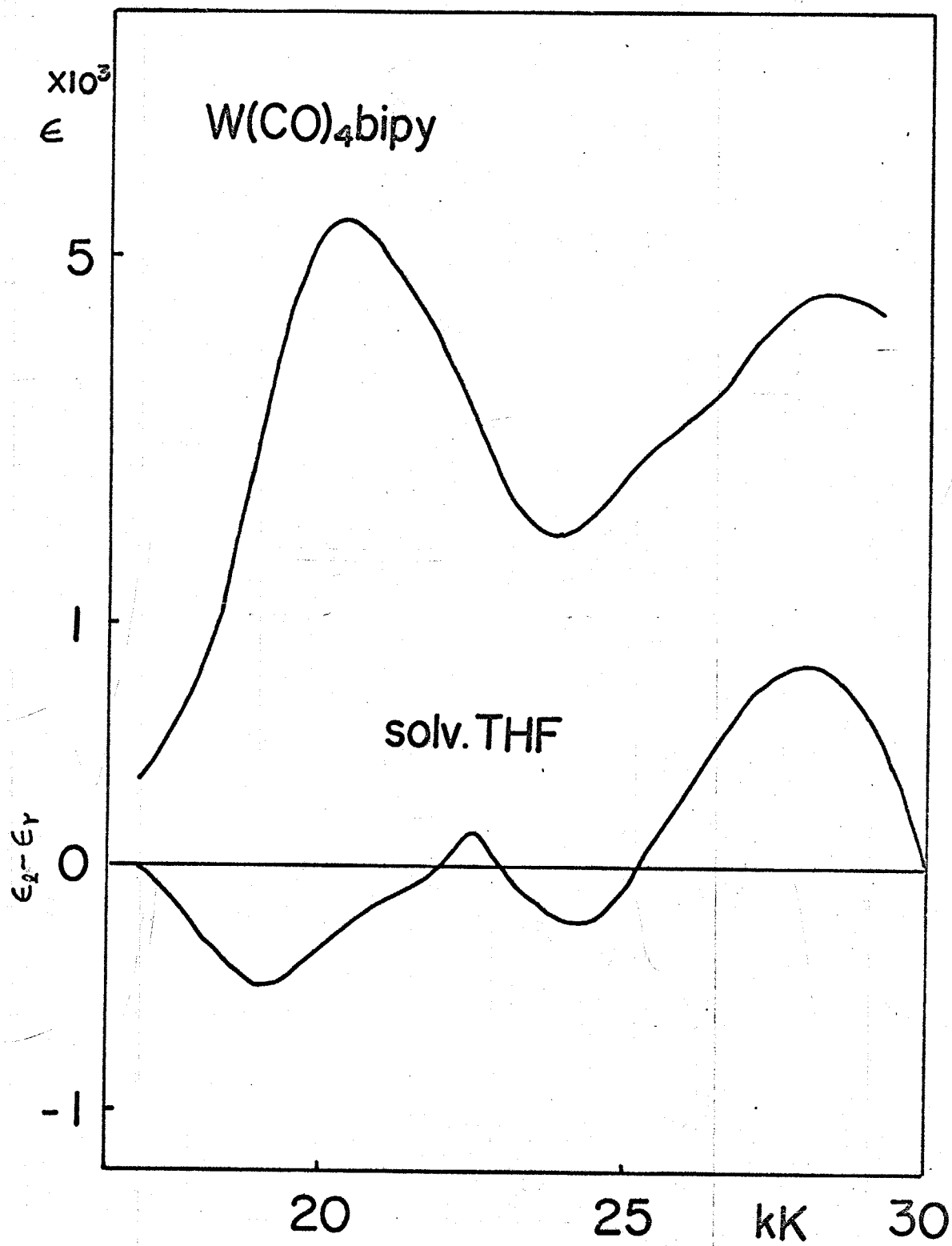
42



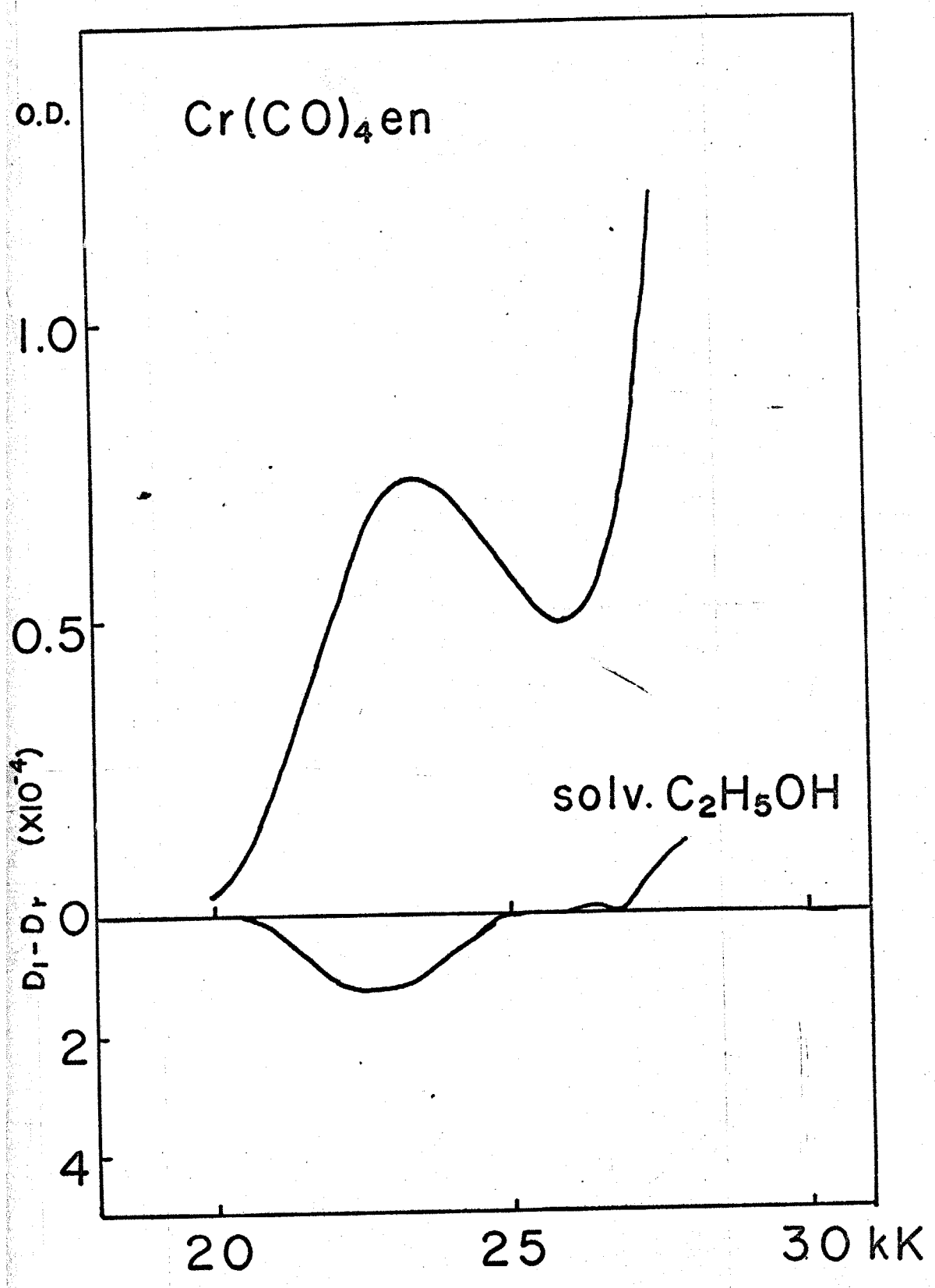
43



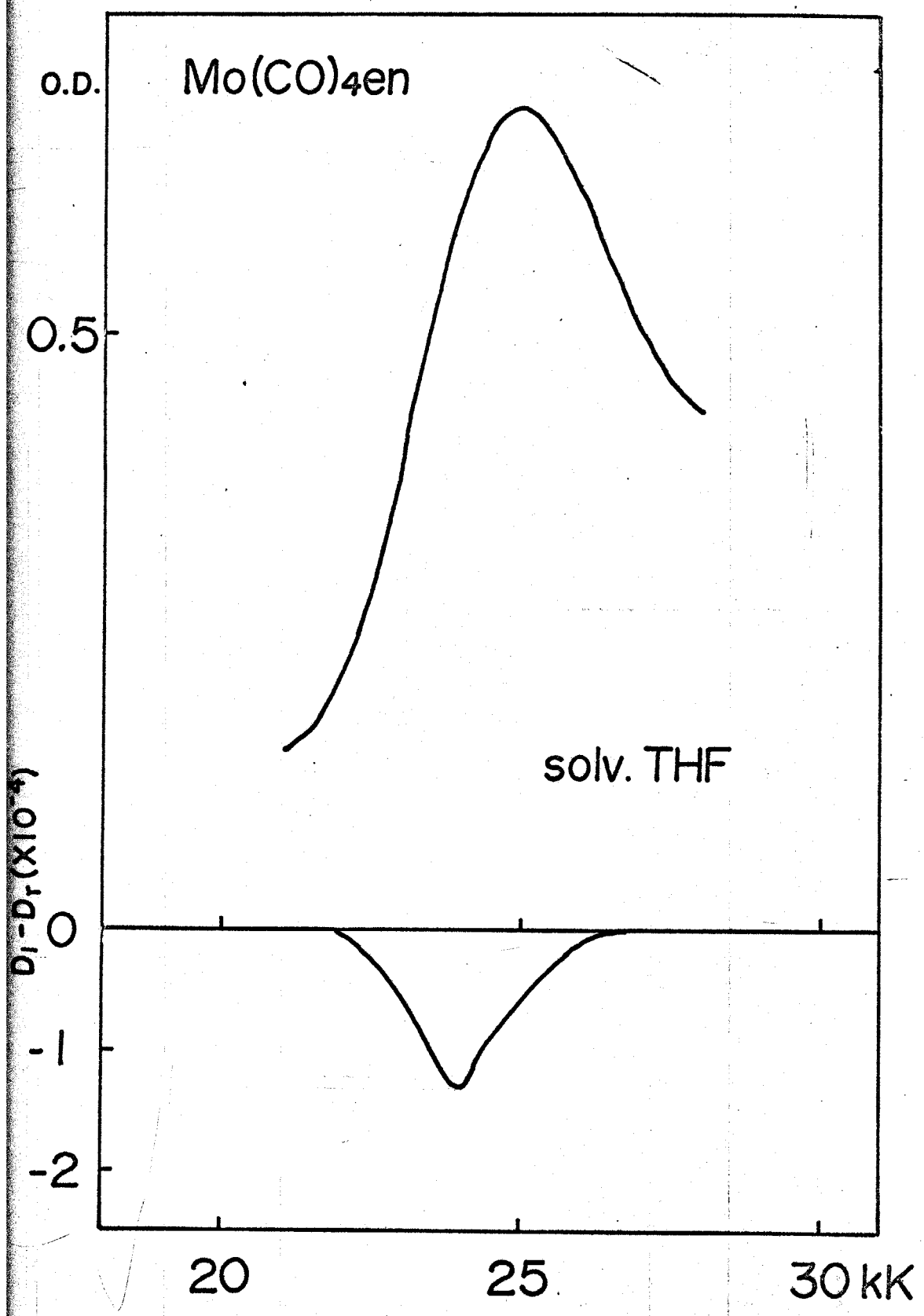
44



45



46



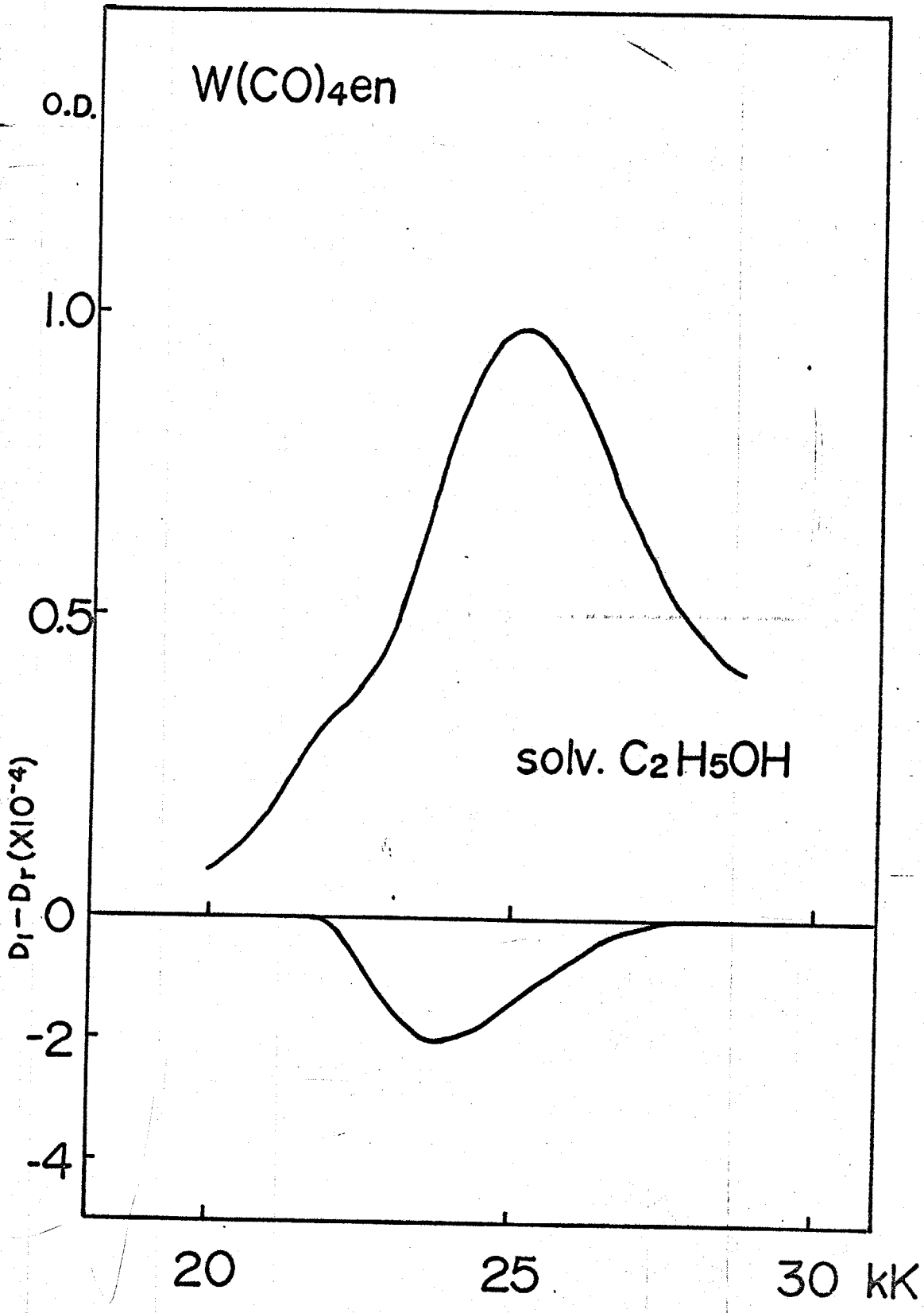
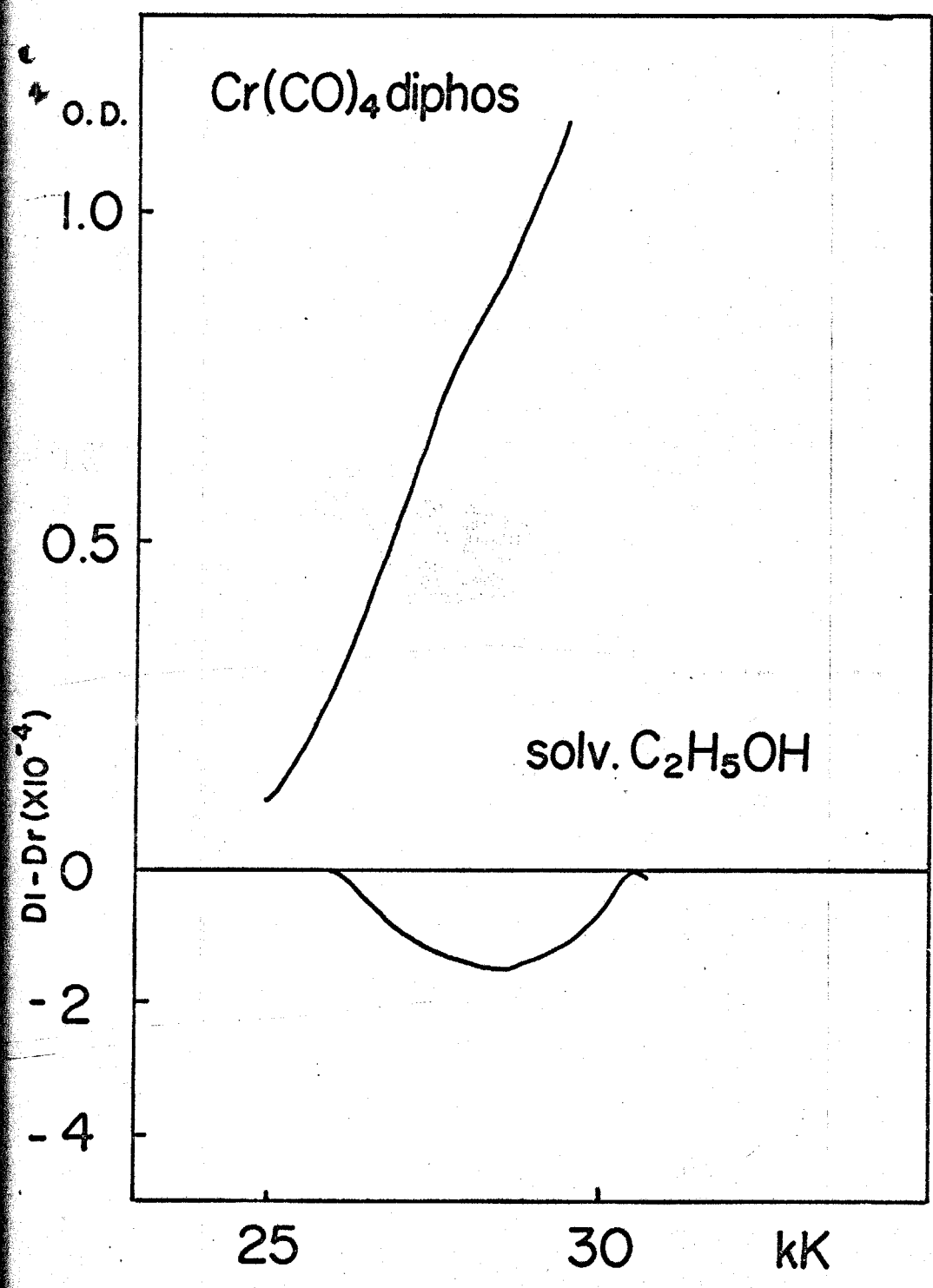
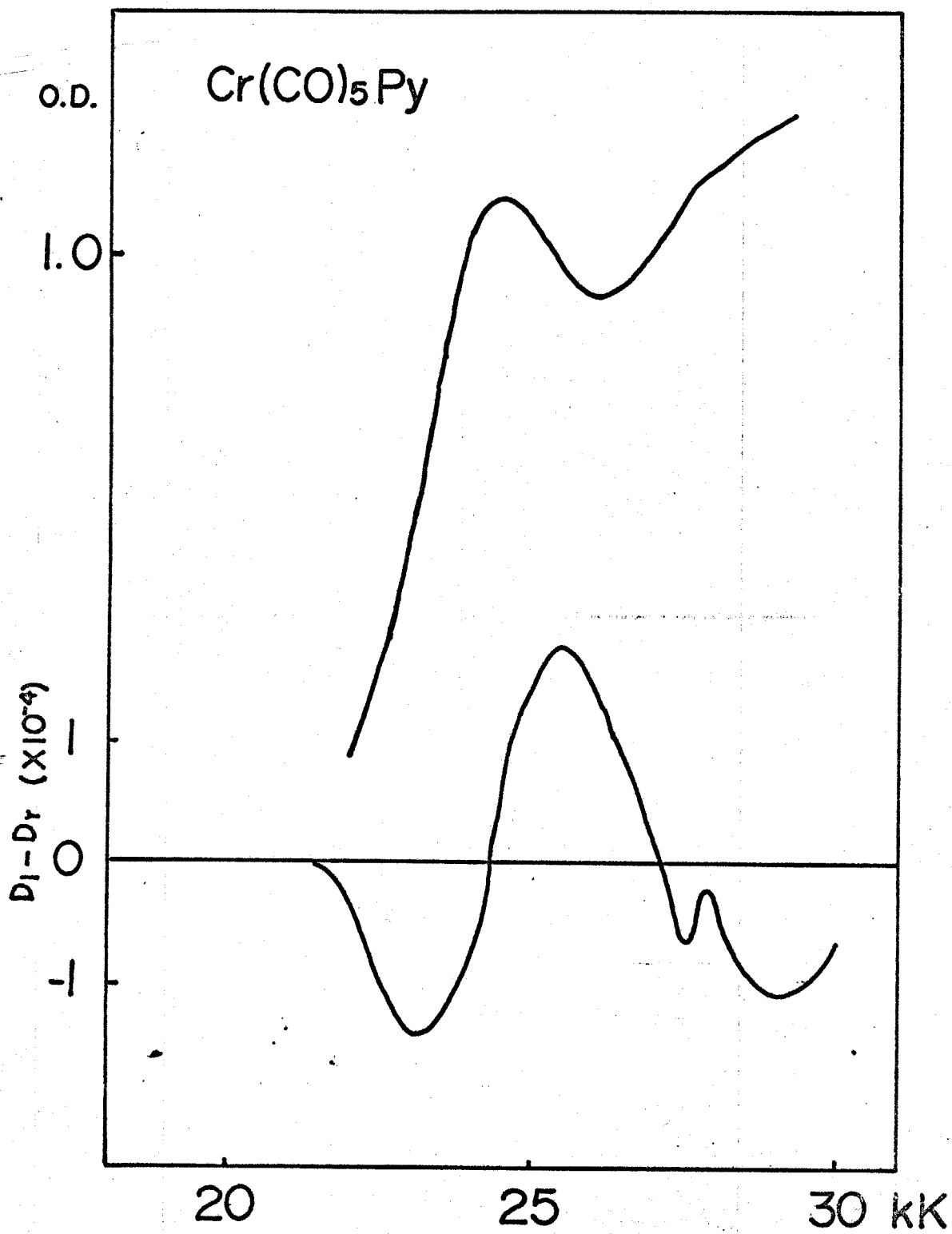


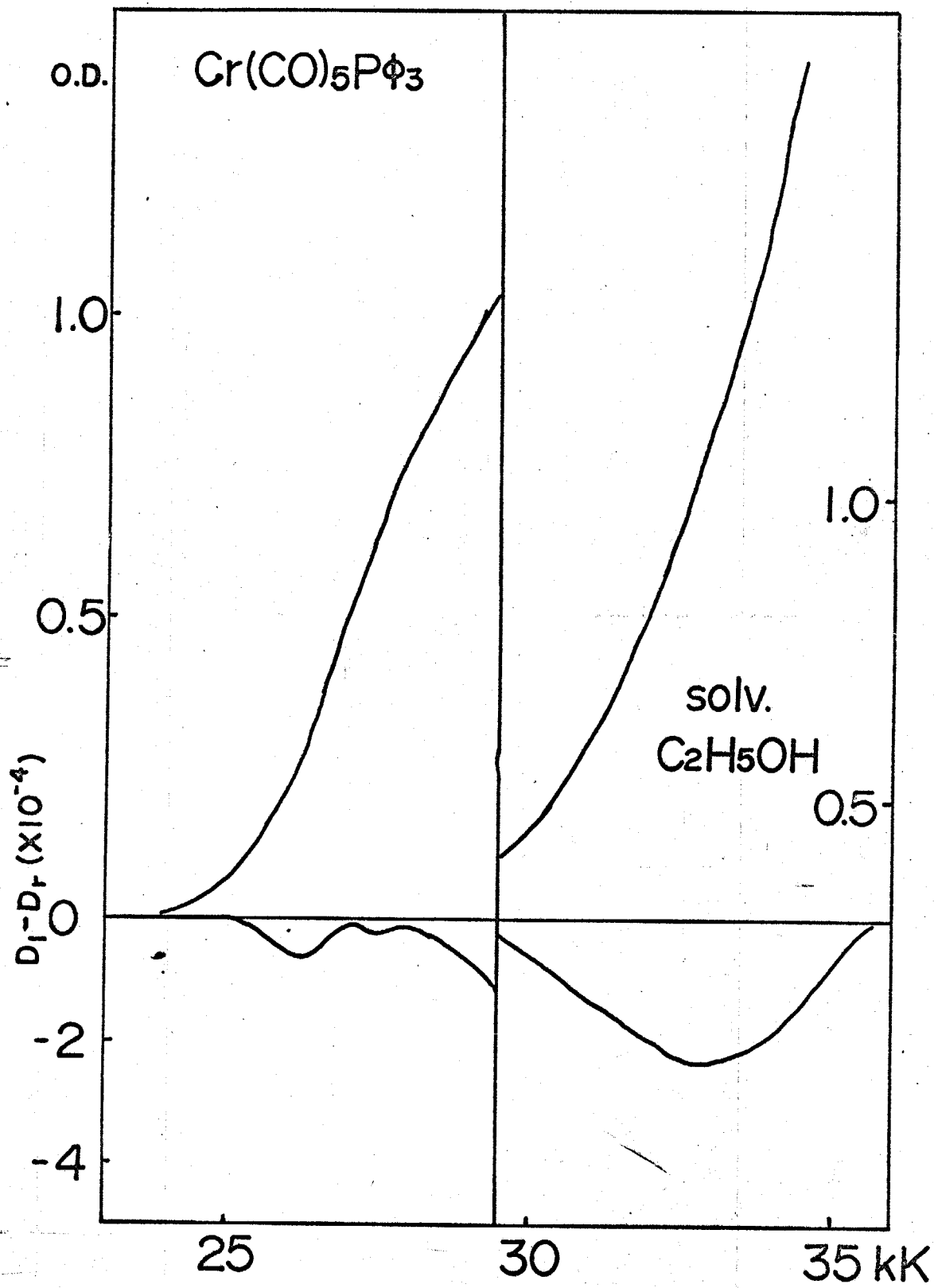
Fig. 48



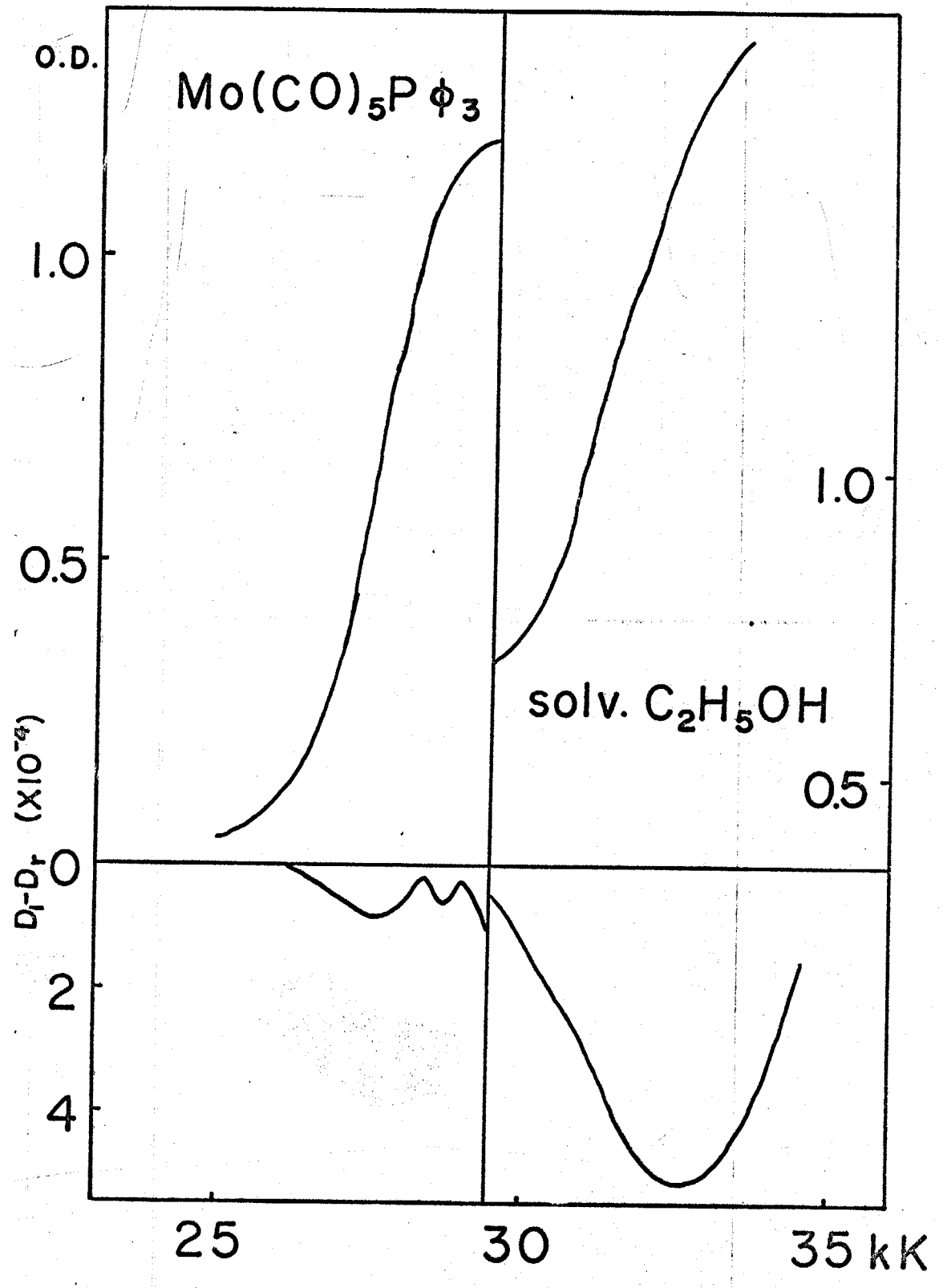
49



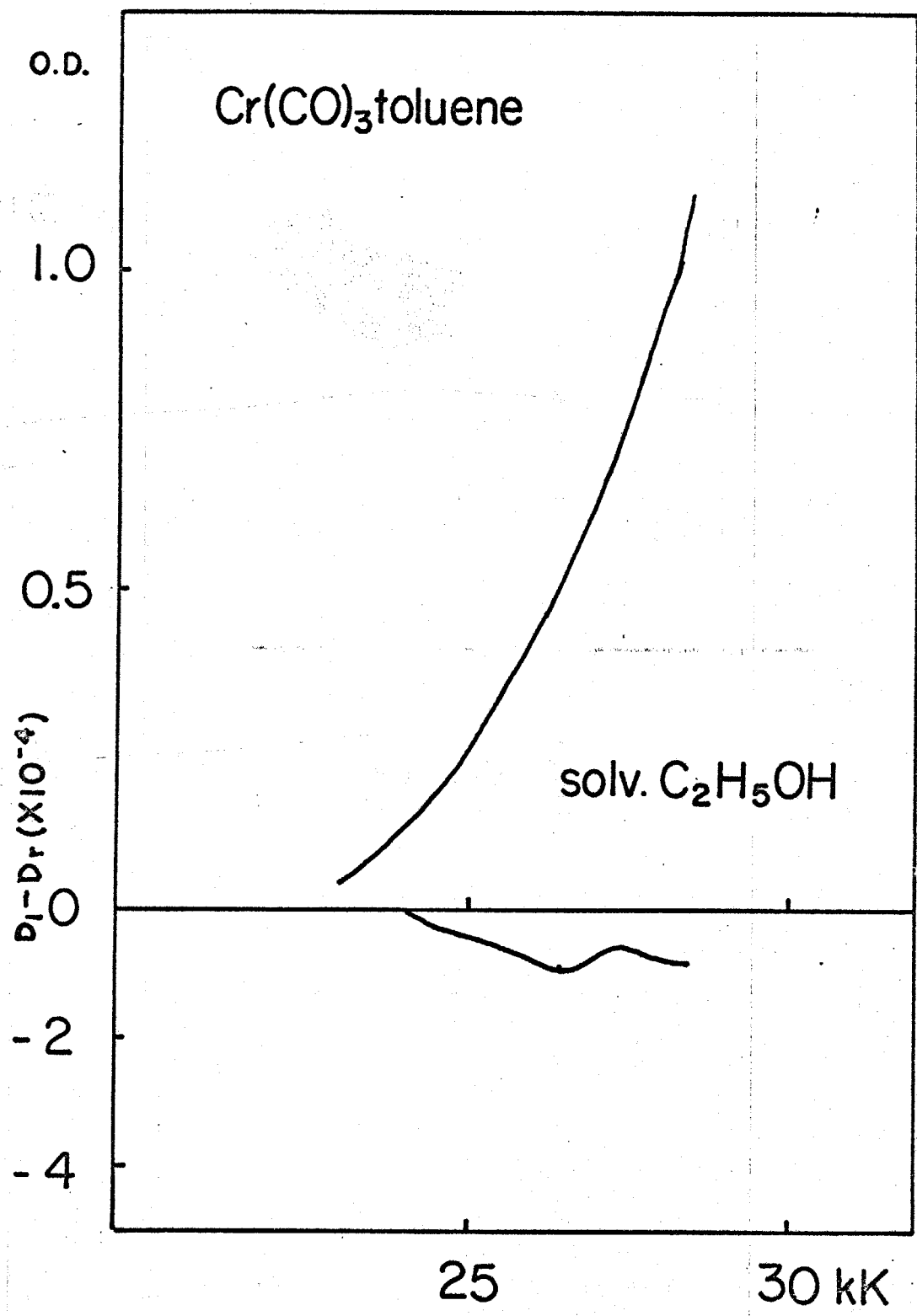
50



51



52



53

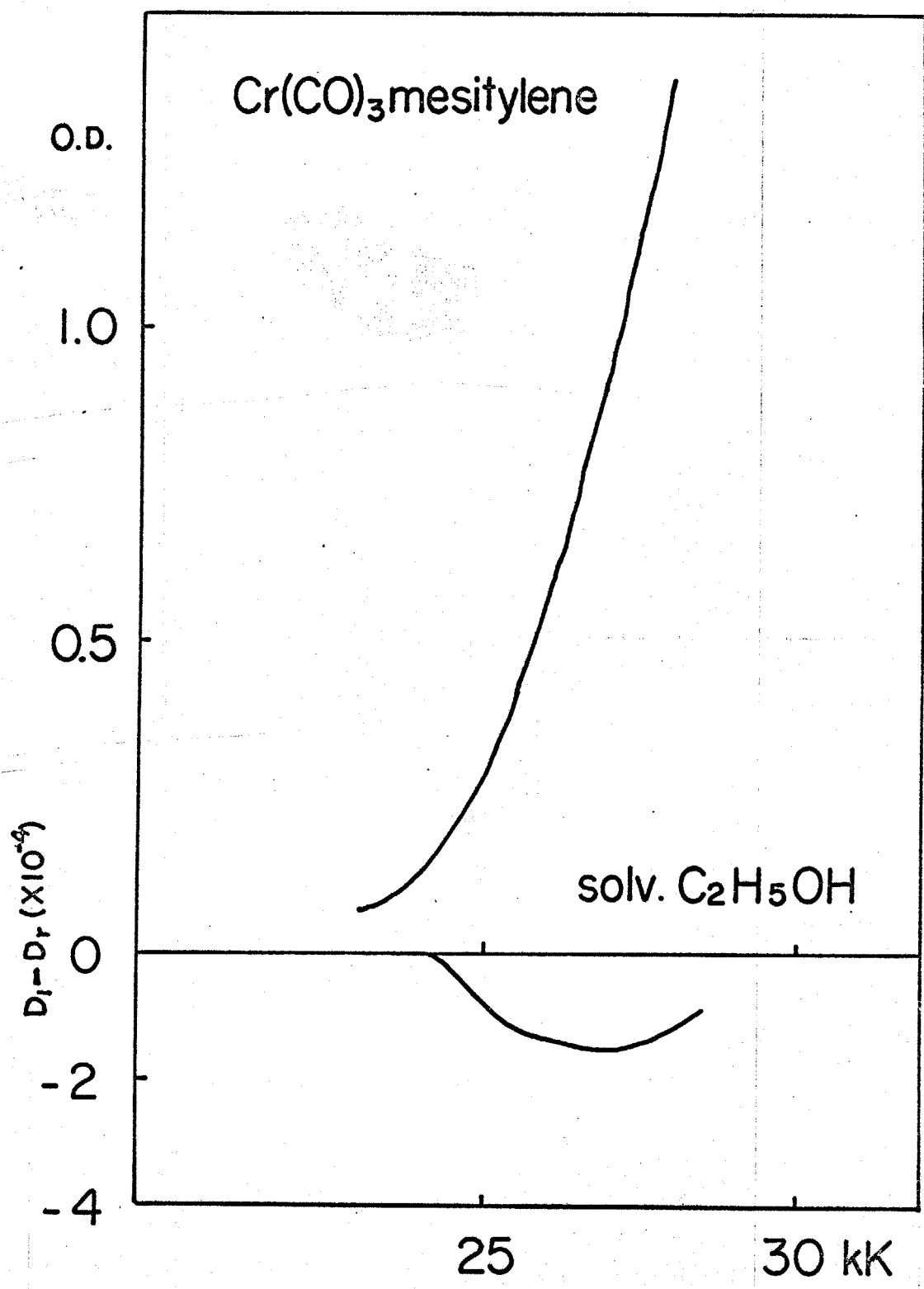
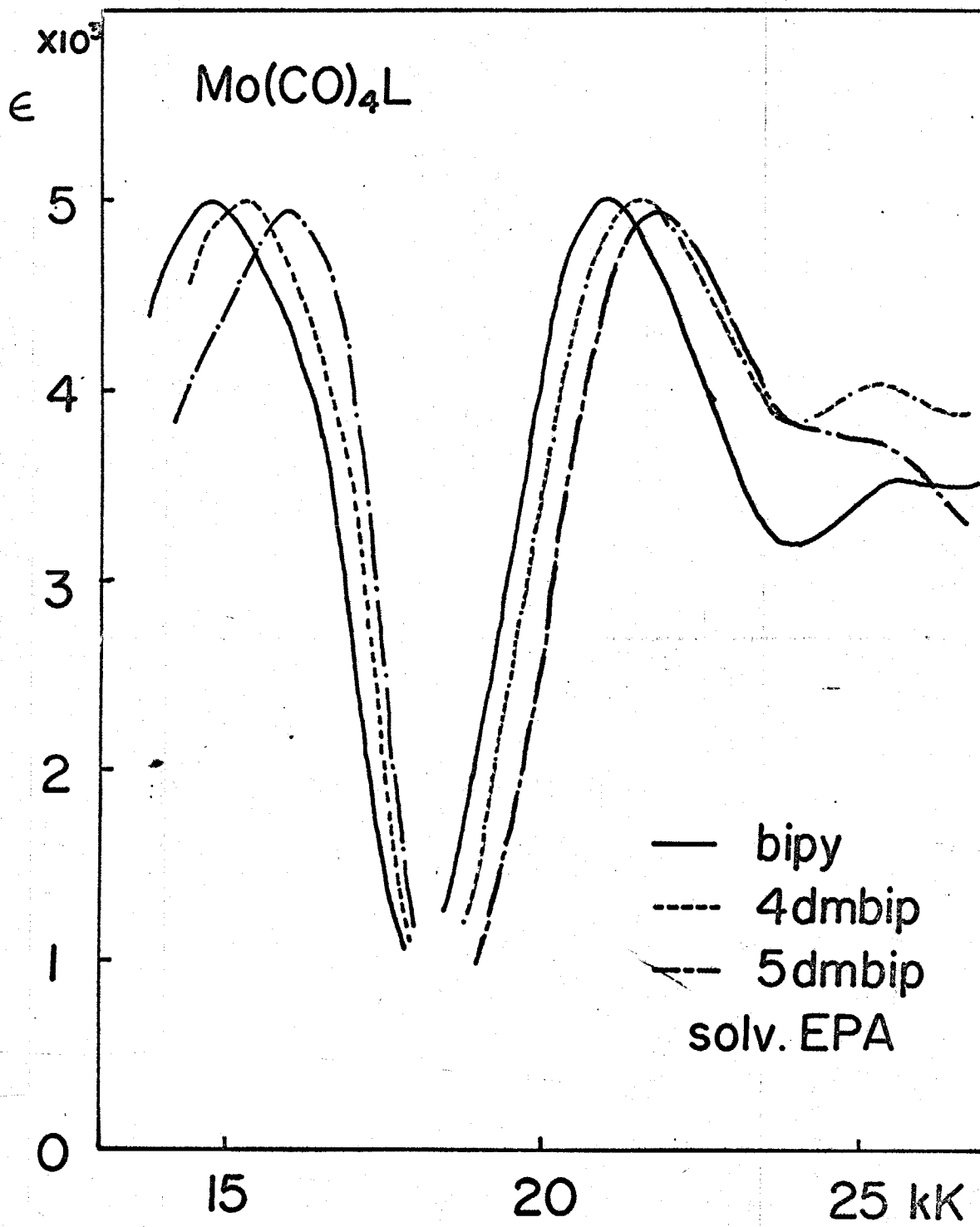
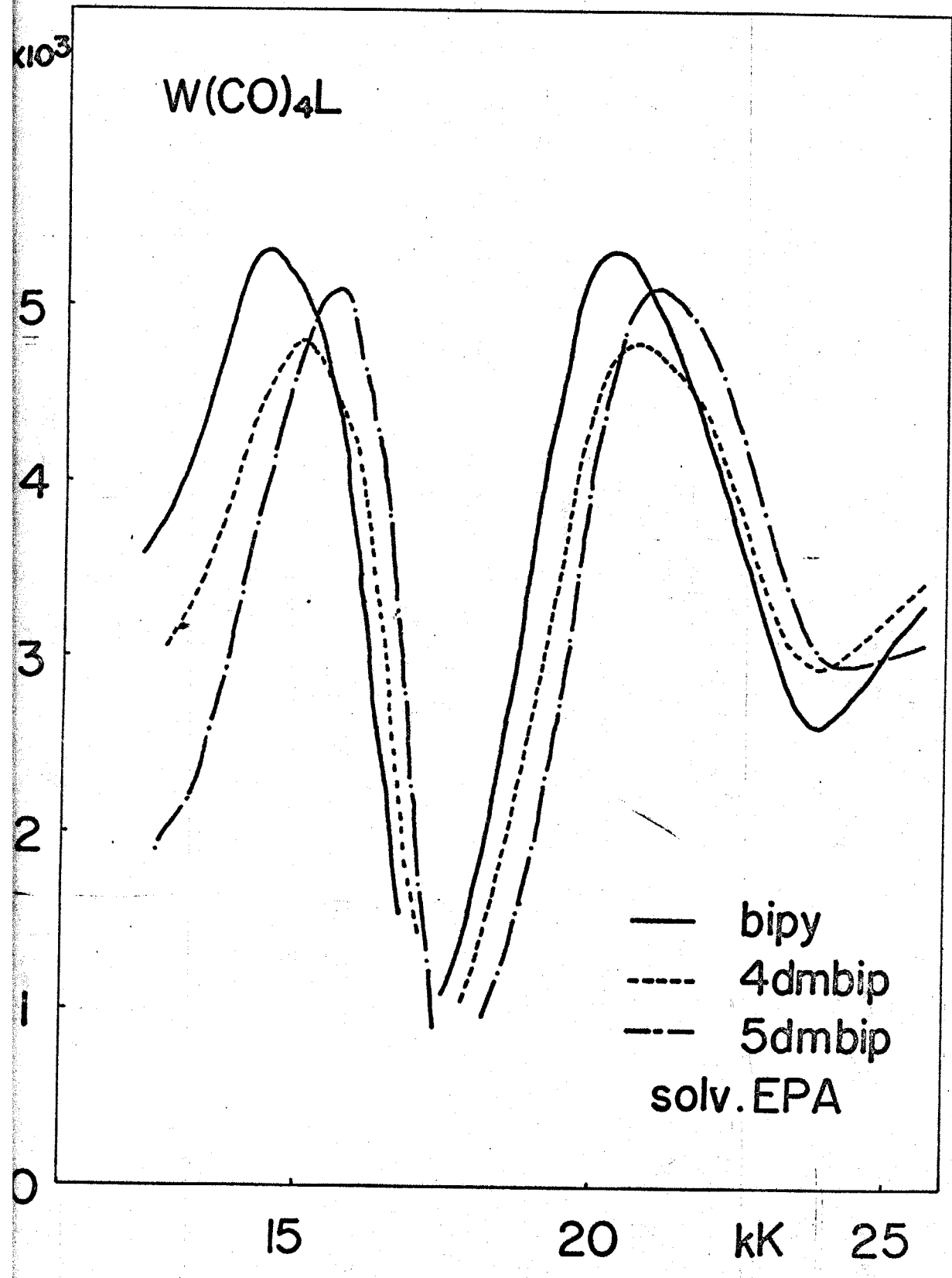


图 54



55



56

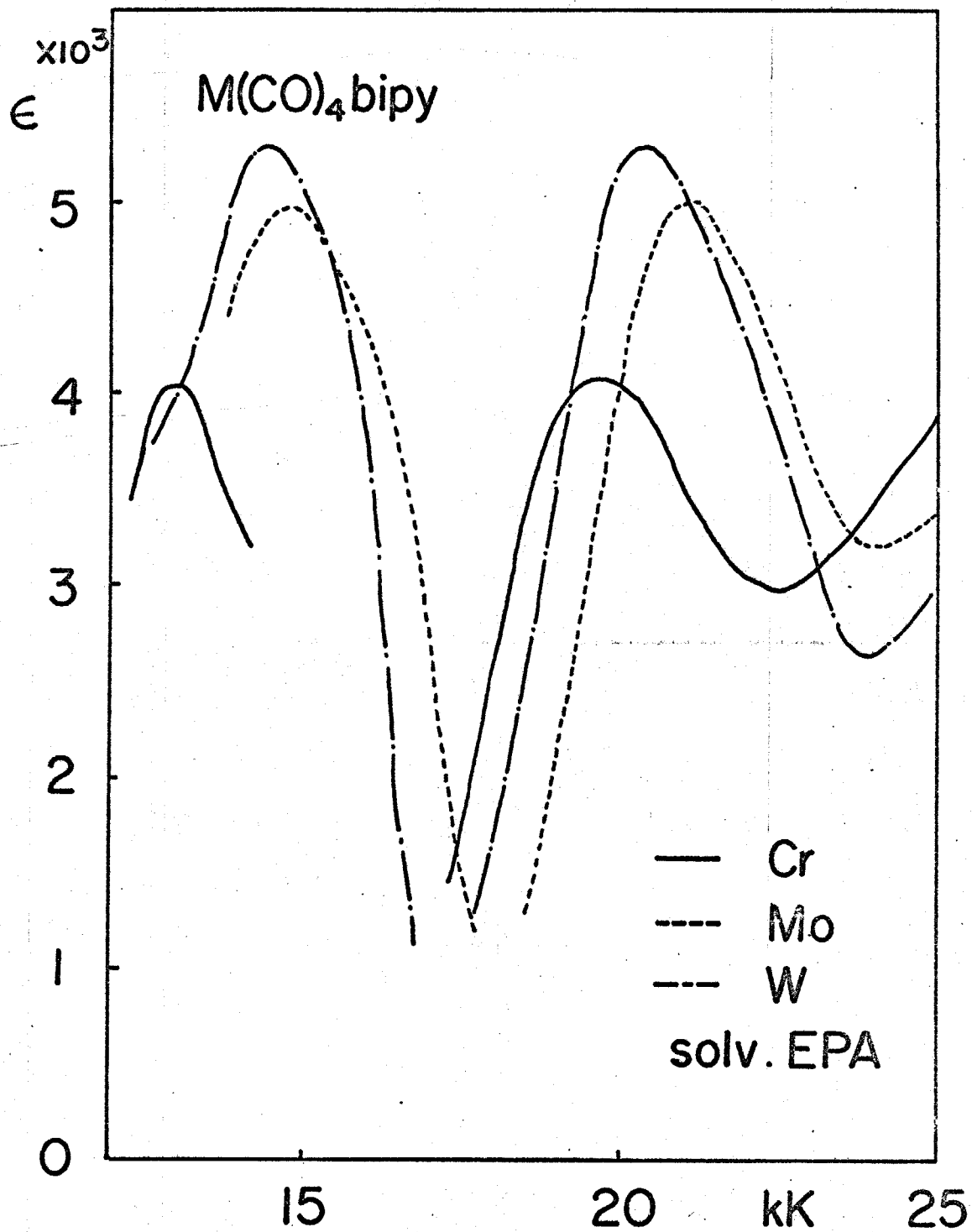


表 2

		$\bar{\nu}$ (kK)	MCD. $\bar{\nu}$ (kK)	B/D (A/D)
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	CT(1)	35.6	35.3	$2.4(\times 10^{-4})$
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{en}$	CT(1)	23.4	22.7	1.2
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$	CT(2)	19.6	18.0	0.7
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$		24.5	24.3	(0.05)
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$d(^1\text{Tiu})$	30.8	30.8	3.1
	CT(1)	34.5	34.8	4.1
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{en}$	CT(1)	25.0	24.0	0.8
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$	CT(2)	21.0	19.7	0.6
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{4dmbip}$	CT(2)	21.5	20.1	0.6
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{5dmbip}$	CT(2)	21.8	20.5	0.5
$\text{W}(\text{CO})_6$	$d(^3\text{Tiu})$	28.8	28.8	(0.03)
	$d(^1\text{Tiu})$	30.2	30.3	7.3
	CT(1)	34.5	34.8	3.4
$\text{W}(\text{CO})_4\text{en}$	CT(1)	25.0	23.8	1.4
$\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$	CT(2)	20.4	19.0	0.6

CT(1) $d \rightarrow \text{CO}$, CT(2) $d \rightarrow \text{L}$

第五章

総 括

第一章で、異常低原子価錯体の錯体化学における位置づけを行ない、この研究の目的を明らかにした。

第二章で、典型的な異常低原子価錯体であるトリスピロリジン錯体の中心金属原子の酸化状態について研究し、それを実験的根拠から三つに大別した。

d^6 以下の電子系をもつ錯体について、有機金属錯体と同様、 π 相互作用により、中心金属の $d\pi$ 軌道から、配位子 π^* 軌道へ一部の電荷の逆供与が起るとすれば、磁性および吸収スペクトルを解釈することができる。 d^7 以上の電子系をもつ錯体では、異常低原子価錯体の特徴である、強い供与性、配位子による影響がみられ、配位子が電子を捕獲して、ネガティブイオンとして配位することを見出した。その供与性が強いため、配位子の π 軌道と $d\sigma$ 軌道間の反拗が強く、 $d\sigma$ 軌道が不安定化し、配位子 π 軌道に電子が捕獲される。また、共に d^8 電子系をもっている $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ と $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ を比較し、中心金属原子が正電荷をもてば、中心金属が電子を捕獲するが、中心金属原子の正電荷が低くなれば、電子は配位子に泳ぎてネガティブイオンになる。

第三章では、逆供与による中心金属原子がかなり高い正の電荷をもつと考えられる $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ の還元を行ない、上記の考察が正しいかどうかを実験した。 $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ は二段の還元状態を示し、第一段階ですでに電子は配位子スピロリジンに捕獲されることを見出した。第二段階では CO の発生

みられ、反応の途中で $d\sigma$ 軌道に電子が入ること考えられる。この第一段の還元生成物を合成単離し、 $Na[Cr(CO)_4bipy]$ であることを確認した。このように、逆供与で安定化されている錯体も、やはり $d\sigma$ 軌道に電子を収容することはできず、ビピリジンの π 電子系に電子が捕獲された。それは、逆供与で安定化されるのは、 $d\pi$ 軌道であり、 $d\sigma$ 軌道ではないからである。 $d\sigma$ 軌道は、ビピリジン π^* 軌道よりも、なお高いことになる。しかし、第二段の反応で CO の発生がみられることは、少なくともこの反応では、 $d\sigma$ 軌道に電子が収容されたことを示している。

第四章では、0価カルボニル錯体の吸収スペクトルの解析を、MCD、発光スペクトルを用いて行った。その結果、 $Cr(CO)_4bipy$ で、最低波数に金属-配位子 (bipy) の電荷移動吸収帯が現われることと、 $Mo(CO)_4bipy$, $W(CO)_4bipy$ などの発光スペクトルが、励起電荷移動状態からの発光であることとから、第三章で $M(CO)_4L$ 錯体を還元した際、 $d\sigma$ 軌道に電子が収容されず、配位子ビピリジンに電子が捕獲されることの妥当性を示した。さらに、逆供与がこれらの錯体に重要な役割りを果たしていると考えられるが、 $Mo(CO)_4bipy$ と $Mo(CO)_3PPh_3bipy$ の吸収スペクトルを比較することにより、逆供与の存在を吸収スペクトルで認めることができた。

以上の実験および考察によつて、異常低原子価錯体は、 d^6 以下の電子系をもつ錯体についで、有機金属錯体に似ており、 d^7 以上の電子系をもつ錯体についで、低い π^* 軌道をもつ配位子が配位した場合、空の π 軌道は $d\sigma$ 軌道より低く、このた

め、逆供子の大きいカルボニル錯体でも、の結合の強いピロリジンのような配位子が配位したとき、還元によって電子はピロリジンの π 軌道に収容されピロリジンネがチアイオンの配位した錯体を作り、むしろ静電的な結合によって安定化すると結論あることができる。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始熱心に御指導していただきました、東京工業大学助教授 小林 宏博士に厚く感謝の意を表します。また、異常低原子価錯体の研究に入るきっかけを与えて下さりました 鳥居 泰男博士に感謝します。最後に、種々有益な討論をしていただいた、無機化学教室の皆様へ感謝します。

引用文献.

- 1) A. Kekulé, *Ber.*, 23 1265 (1890), 29 1971 (1896)
- 2) S. M. Jørgensen, *J. prakt. Chem.*, 39 16 (1889), 41 449 (1890)
- 3) A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 3 267 (1893)
- 4) M. Laue, *Physik. Z.*, 14 1075 (1913)
- 5) L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York (1960); 小泉正夫訳. 化学結合論 英立本版 (1970)
- 6) L. Mond, C. Langer, and F. Quincke, *J. Chem. Soc.*, 57 749 (1890)
- 7) L. O. Brockway and P. C. Cross, *J. Chem. Phys.*, 3 828 (1935)
- 8) E. W. Abel, *Quart. Rev. (London)*, 17 133 (1963)
W. P. Griffith, *ibid.*, 16 188 (1962)
- 9) N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*, Clarendon Press, Oxford (1927).
- 10) F. Hein and S. Herzog, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 262 337 (1952)
- 11) S. Herzog and H. Präckel, *Proc. 8th Intern. Conf. Coord. Chem.* P214 (1964)
- 12) G. Albrecht, *Z. Chem.*, 3 182 (1963)
- 13) S. Herzog and K. Gustav, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 246 150 (1966)
Y. Torii, T. Yazaki, Y. Kaizu, S. Murasato, and H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42 2264 (1969)
- 14) R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1955 173.
- 15) 矢崎孝則, 埼玉論文 (東京工大 1966)
- 16) E. König and S. Herzog, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 601 (1970)
- 17) E. König and S. Herzog, *ibid.*, 33 585 (1970)
- 18) Y. Torii, H. Iwaki, and Y. Inamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*,

40 1550 (1967)

- 19) E. König, H. Fischer, and S. Herzog, *Z. Naturforsch.*, 18b 432 (1963)
- 20) G. W. Waind and B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 551 (1958)
- 21) E. König, *Z. Naturforsch.*, 19a 1139 (1964)
- 22) J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*. Cambridge University Press, (1961)
- 23) S. Herzog and R. Taube, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 306 160 (1960)
- 24) S. Herzog, *ibid.*, 294 155 (1958)
- 25) S. Herzog and W. Schön, *ibid.*, 297 323 (1958)
- 26) S. Herzog and M. Schmidt, *Z. Chem.*, 2 24 (1962)
- 27) S. Herzog and H. Präkel, *ibid.*, 5 469 (1965)
- 28) S. Herzog, R. Klausch, and J. Santos, *ibid.*, 4 150 (1964)
- 29) S. Herzog, K. Geisler, and H. Präkel, *Angew. Chem.*, 75 94 (1964)
- 30) L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry*. Methuen Co. Ltd., London (1966); 小林宏訳遷移元素の化学, 岩波 (1968).
- 31) a) E. König and H. Fischer, *Z. Naturforsch.*, 17a 1063 (1962)
- b) A. Zahlan, F. W. Heineken, M. Bruin, and F. Bruin, *J. Chem. Phys.*, 37 683 (1962)
- c) J. S. Veiga, W. L. Reynolds, and J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.*, 44 2214 (1966)
- 32) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Natl. Bur. Std. Circ. No. 467 Vol 1, 2 (1949)
- 33) C. Mahon and W. L. Reynolds, *Inorg. Chem.*, 6 1927 (1967)
- 34) E. König, *Coord. Chem. Rev.*, 3 471 (1968)
- 35) P. Perzchel, *Z. Physik. Chem.*, 211 74 (1959)
- 36) S. Herzog, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 557 (1958).

- 39) 伊藤尚夫 日化 77 1399 (1956)
- 38) H.W. Whitelock, Jr. and B.K. Bower, *Tetrahedron Letter*, 52 4827 (1965)
- 37) F. H. Burstall and S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1952 3570
- 40) Y. Kaiju, Y. Torii, and H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 3296 (1970)
- 41) S. Hergog and M. Schmidt, *Z. Chem.*, 3 392 (1963).
- 42) R. H. Felton and H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 1113 (1966)
- 43) R. S. Nyholm and M. L. Tobe, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5 1 (1963)
- 44) N. M. Atherton and S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 1330 (1960)
- 45) F. Calderazzo, R. Cini, and R. Encoli, *Chem. Ind. (London)*, 934 (1960)
- 46) M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, 1962 4712
- 47) F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York (1967)
- 48) J. Halpern, *Homogeneous Catalysis (advances in chemical series 70)* P.1, *Am. Chem. Soc.*, Washington, D.C. (1968)
- 49) P. L. Pauson, *Organometallic Chemistry*, Edward Arnold Ltd., London (1967), 熊田誠訳 概説有機金属の化学. 化学同人 (1969).
- 50) D. A. Brown, *Trans. Metal Chem.*, 3 1 (1966)
- 51) a) H. B. Gray and N. A. Beach, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 5713 (1968)
- b) A. F. Schneiner and T. L. Brown, *ibid.*, 92 3366 (1968)
- c) K. G. Caulton and R. F. Fensby, *Inorg. Chem.*, 7 1273 (1968)
- d) W. P. Anderson and T. L. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, 57 27, 39 (1967)
- 52) D. G. Carroll and S. P. McGlynn, *Inorg. Chem.*, 7 1285 (1968)
- 53) a) A. D. Buckingham and P. J. Stephens, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17 399 (1966)
- b) P. J. Stephens, W. Suetaka, and P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 44 4592 (1966)
- c) P. J. Stephens, *J. Chem. Phys.*, 53 3489 (1970)

- 54) A. S. Alderdice, *J. Mol. Spectry.*, 15 509 (1965)
- 55) H. Saito, J. Fujita, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41 359 (1968)
- 56) A. J. McCaffery, P. J. Stephens, and P. N. Schatz, *Inorg. Chem.*, 6 1614 (1967)
- 57) C. K. Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford (1962)
- 58) H. B. Gray and N. A. Beach, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 2922 (1963)
- 59) S. Yamada, H. Nishikawa, and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 481 (1960)
- 60) I. W. Stolz, G. R. Dobson, and R. K. Sheline, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 3589 (1962)
- 61) G. R. Dobson, I. W. Stolz, and R. K. Sheline, *Advan. Inorg. Radiochem.*, 2 1 (1966)
- 62) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊, 改訂 量子化学入門 (下) P 459 化学同人 (1969)
- 63) a) G. A. Crosby, W. G. Perkins, and D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.*, 43 1498 (1965)
- b) 藤田 - 郎氏 からの私信.
- 64) W. Strohmeier and Ku. Gerlach, *Z. Physik. Chem. N. F.*, 27 439 (1961)
- 65) W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.*, 1956 618
- W. H. F. Sasse and C. P. Whittle, *ibid.*, 1961 7347.
- 66) E. Abel, M. Bennett and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 2323 (1959)
- 67) M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, 1963 4712
- 68) a) C. S. Kraihanzel and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 533 (1963)
- b) W. Strohmeier and Ku. Gerlach, *Z. Naturforsch.*, 15b 410, 621 (1961)
- 69) T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang, and J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 3200 (1961)

- 70) D. Nicholls and M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1959 551
- 71) F. Zingales and F. Canziani, *Gazz. Chim. Ital.*, 92 343 (1962)