

# 窒素原子を配位原子とする大環状配位子を用いた 金属錯体の触媒化学的研究 (第2報)

6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11]-  
テトラアザシクロテトラデシナート金属錯体とスペクトル

(昭和54年10月31日 原稿受付)

|        |   |   |   |   |
|--------|---|---|---|---|
| 工業化学教室 | 橋 | 本 |   | 守 |
|        | 山 | 浦 | 文 | 雄 |
| 自然科学教室 | 坂 | 田 | 一 | 矩 |

## Catalytic Outlooks of the Metal Complexes formed with Nitrogen-containing Macrocyclic Compound as Ligand. II. Synthesis and Spectra of the Nickel (II), Copper (II), Palladium (II), and Oxovanadium(IV) Chelates of 6, 8, 15, 17-Tetramethyldibenzo- [*b, i*] [1, 4, 8, 11] tetraazacyclotetradecine.

by Mamoru HASHIMOTO  
Fumio YAMAURA  
Kazunori SAKATA

### Abstract

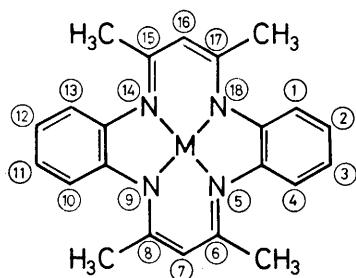
The synthesis of 6, 8, 15, 17-tetramethyldibenzo[*b, i*] [1, 4, 8, 11]tetraazacyclotetradecine, and its nickel(II), copper(II), palladium(II), and oxovanadium(IV) chelates are described. The electronic spectra of this nickel(II), copper(II), and palladium(II) chelates are consistent with square-planar coordination. Judging from the ligand-field band, the oxovanadium(IV) chelate is ascribed to the tetragonal pyramid( $C_{4v}$ ). In the infrared spectra, strong bands appearing at *ca.* 1600  $\text{cm}^{-1}$  have been assigned to the C = N stretching mode. The spectral shift of this band to lower frequency is based upon the formation of metal chelate. In addition, V = O stretching band occurred at 970  $\text{cm}^{-1}$  in the oxovanadium(IV) chelate. Electron spin resonance indicates that the copper(II) chelate is planar coordination ( $D_{2h}$ ) with the unpaired electron in the copper  $d_{xy}$  orbital, and the coordination symmetry of the oxovanadium(IV) chelate is  $C_{4v}$  with the unpaired electron in the vanadium  $d_{x^2-y^2}$  orbital. In the ESCA, the metal chelates indicate a single N1s peak respectively, whereas the metal free macrocycle results in a doublet N1s peak, similarly to tetraphenylporphin and phthalocyanine. The methine proton signal shows the up-field shift upon formation of nickel (II), and palladium(II) chelates in  $^1\text{H-NMR}$  spectra.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra show that the large shift of carbon signals at the 6, 7, 8, 15, 16, 17, 19, 20, 21, and 22 positions is due to the formation of nickel(II), and palladium(II) chelates.

### 1. 諸言

大環状金属錯体の構造特性や触媒としての作用機構などの知見を得るため、共役系の広がりを種々に変化できるテトラアザ [14] アヌレンとその金属錯体を合成して

きた。今までは大環状の14員環に、共役に二重結合が4個ある12 $\pi$ -テトラアザ [14] アヌレンおよびそのニッケル(II)と銅(II)錯体について、スペクトル的に構造特性を検討した<sup>1)</sup>。そこで本研究では共役系の広がりを変え、大環状のキレート環全体に $\pi$ 電子が広がった16 $\pi$ -6,8,

15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体(1)について検討を行った。配位子およびそのニッケル(II), 銅(II), パラジウム(II), オキソバナジウム(IV)錯体の構造化学的性質の検討を, 電子スペクトル, 赤外吸収スペクトル, 電子スピン共鳴スペクトル, 核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$ ) や X線光電子スペクトル等で行った。



M = Ni(II), Cu(II), Pd(II), VO(IV)

(1)

## 2. 実験方法

### 2.1. 配位子およびその金属錯体の合成

#### 2.1.1. 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシナートニッケル(II)

*o*-フェニレンジアミン, 2,4-ペンタンジオンおよび酢酸ニッケル(4水塩)より, L'Eplattenier らの方法で合成した<sup>2)</sup> 暗紫色プリズム状結晶。収率44% (文献値51%)。

分析値: C, 65.10%; H, 5.59%; N, 13.72%;  
*m/e* 400 (M) 100, 402 (M+2) 42.8, 404 (M+4) 6.7.  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}$  としての計算値: C, 65.88%; H, 5.49%; N, 13.98%; M, 401.15。

#### 2.1.2. 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシン (配位子)

L'Eplattenier らの方法を改良して合成した<sup>2)</sup> 100 ml のメタノールに 8.02g (0.02モル) のニッケル(II)錯体を懸濁させ, 白色の沈殿が充分析出するまで室温で塩化水素ガスを吹き込み, 更に10時間攪拌した。白色沈殿を100 ml の水に溶解し, 炭酸ナトリウムで中和すると, 黄

色の沈殿を得た。エチレングリコールモノメチルエーテル200 ml から再結晶し, 茶色板状結晶を得た。収量4.82 g (70%) (文献値82%)。

分析値: C, 76.36%; H, 7.19%; N, 16.12%;  
*m/e* 344 (M) 100, 329 (M-CH<sub>3</sub>) 93.9.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$  としての計算値: C, 76.74%; H, 6.98%; N, 16.28%; M, 344.46。

#### 2.1.3. 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシナート銅(II)

配位子と酢酸銅(1水塩)より, L'Eplattenier らの方法によって合成した<sup>2)</sup> 黒紫色プリズム状結晶。収率70% (文献値83.7%)。

分析値: C, 64.43%; H, 5.32%; N, 13.59%;  
*m/e* 405 (M) 100, 407 (M+2) 48.5.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cu}$  としての計算値: C, 65.10%; H, 5.43%; N, 13.81%; M, 405.99。

#### 2.1.4. 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシナートパラジウム(II)

860 mg (2.5ミリモル) の配位子と660 mg (3.8ミリモル) の塩化パラジウム(II)を30 ml の *N, N*-ジメチルホルムアミド中で2時間加熱還流した。熱時ろ過し, そのろ液に400 ml の水を加え茶色の沈殿を得た。ベンゼン-メタノールから再沈殿して, 茶褐色針状結晶を得た。収量270 mg (24%)。

分析値: C, 58.95%; H, 4.78%; N, 12.59%;  
*m/e* 448 (M) 100, 450 (M+2) 82.6, 452 (M+4) 40.0, 447 (M-1) 77.4.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Pd}$  としての計算値: C, 58.87%; H, 4.94%; N, 12.48%; M, 448.85。

#### 2.1.5. オキソ-6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシナートバナジウム(VI)

340 mg (1ミリモル) の配位子と250 mg (1.2ミリモル) のオキシニ塩化バナジウム(IV)を50 ml の *N, N*-ジメチルホルムアミド中で3時間加熱還流した。熱時ろ過し, そのろ液に400 ml の水を加え緑色の沈殿物を得た。これをベンゼンから再結晶して緑色針状結晶を得た。収量140 mg (34%)

分析値: C, 64.59%; H, 5.49%; N, 13.69%;  
*m/e* 409 (M) 100.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O V}$  としての計算値: C, 64.54%; H, 5.42%; N, 13.69%; M, 409.39。

## 2.2. スペクトルの測定法

電子スペクトルは島津ダブルビーム分光光度計 UV-200 S を使用し、270~860 nm の波長領域について *N,N*-ジメチルホルムアミド中室温で測定した。

赤外吸収スペクトルは日本分光 IRA-2 型回折格子赤外分光光度計を用い、400~4000  $\text{cm}^{-1}$  の領域について KBr 錠剤法で測定した。

X線光電子スペクトルはデュボンX線光電子分析装置 650 B を用い、試料は直径 5 mm の錠剤に成型して使用した。基準としては  $\text{Au}4f_{7/2} = 83.0$  を用いた。

電子スピン共鳴スペクトルは、微結晶粉末、キシレン-ベンゼン溶液およびニッケル(II)錯体または配位子にドープして室温で測定した。装置は日本電子 JES-ME-1 型 X バンドを用い、磁場変調周波数 100 KHz により測定し、磁場較正には Mn(II) イオンを含む MgO を用いて行った。

質量スペクトルは島津 LKB ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-9000 型を用い、微結晶粉末を直接導入して測定した。

核磁気共鳴スペクトルは日本電子 JNM-FX60 を用い、室温クロロホルム- $d_1$  溶液で TMS 基準として測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. 電子スペクトル

#### 3.1.1. ニッケル(II)、銅(II)、パラジウム(II) 錯体

図 1 からわかるように、配位子は  $29000 \text{ cm}^{-1}$  に  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に基づく強い吸収帯が認められ、それより低波数側の  $24400 \text{ cm}^{-1}$  には弱い吸収帯の肩が観測されている。この強い吸収帯はニッケル(II)、銅(II)およびパラジウム(II)錯体を生成すると、それぞれ  $25500$ ,  $26200$  および  $24400 \text{ cm}^{-1}$  に観測され、錯体生成により低波数側へシフトしており、ポルフィリンの場合の Soret 帯と類似している<sup>3)</sup>。またこの吸収帯より低波数側に現われる配位子場吸収帯( $d \rightarrow d^*$ )は電荷移動吸収帯や  $\pi \rightarrow \pi^*$  吸収帯と重なり合って、明確には帰属できない。このことから、これらの金属錯体の  $d \rightarrow d^*$  吸収帯は、かなり高波数側にあり、従ってこれらの錯体は平面型配位構造であると考えられる<sup>4)</sup>。さらにニッケル(II)およびパラジウム(II)錯体では NMR スペクトル測定可能なことより、不対電子が存在しないことが示唆され、低スピン型配位子場と判断される。

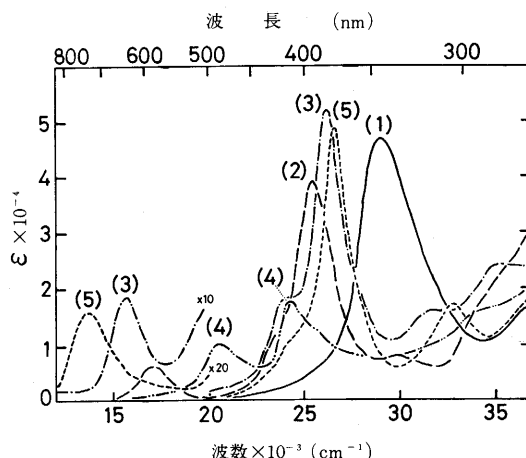


図 1 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ[*b, i*] [1,4,8,11]テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体の電子スペクトル; (1)配位子, (2)ニッケル(II)錯体, (3)銅(II)錯体, (4)パラジウム(II)錯体, (5)オキソバナジウム(IV)錯体 [室温; 溶媒, *N,N*-ジメチルホルムアミド]

表 1 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ[*b, i*] [1,4,8,11]テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体の電子スペクトル<sup>a)</sup>

| 化合物            | 吸収帯 $\text{cm}^{-1}(\epsilon)^b$   | 帰属  |
|----------------|--|---|
| 配位子            | 24400 sh (3070)<br>29000 (47000)   | } $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移                                     |
| ニッケル(II)錯体     | 17100 (6140)<br>23400 sh (11200)<br>25500 (39300)<br>29900 (8060)<br>34300 sh (18000)                        |   |
| 銅(II)錯体        | 15700 (1850)<br>19600 sh (1560)<br>24100 sh (18500)<br>26200 (52200)<br>31800 (16100)<br>35200 (24300)       | } $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移および電荷移動遷移                            |
| パラジウム(II)錯体    | 20600 (10300)<br>22100 sh (6900)<br>24400 (17800)<br>25600 sh (12700)<br>31300 sh (9640)<br>33800 sh (15800) |   |
| オキソバナジウム(IV)錯体 | 13700 (788)<br>17200 sh (236)<br>24000 sh (9610)<br>26600 (49200)<br>27600 sh (2400)<br>32800 (17200)        | } $d^* \leftarrow d$ 遷移<br>} $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移および電荷移動遷移 |

a) *N,N*-ジメチルホルムアミド中、室温で測定した。  
b) sh, 肩; ( )内の数字はモル吸光係数  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$

### 3.1.2. オキソバナジウム(IV) 錯体

典型的な五配位四角錐型であると考えられているビス-(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)は 13030, 16970, 25120 cm<sup>-1</sup> の吸収帯を <sup>2</sup>E ← <sup>2</sup>B<sub>2</sub>, <sup>2</sup>B<sub>1</sub> ← <sup>2</sup>B<sub>2</sub>, <sup>2</sup>A<sub>1</sub> ← <sup>2</sup>B<sub>2</sub> と帰属されている<sup>9)</sup>。従って本研究の場合はこのアセチルアセトンの場合に類似しており, 表1のように帰属できる。さらに Ballhausen らによって, これらの遷移エネルギーは, 配位子場パラメーター D<sub>q</sub>, D<sub>s</sub>, D<sub>t</sub> を用いて表わされている<sup>9)</sup>。

$$E(^2E \leftarrow ^2B_2) = -3D_s + 5D_t \quad (1)$$

$$E(^2B_1 \leftarrow ^2B_2) = 10D_q \quad (2)$$

$$E(^2A_1 \leftarrow ^2B_2) = 10D_q - 4D_s - 5D_t \quad (3)$$

従って本研究では(1)~(3)式より D<sub>s</sub> = -2930 cm<sup>-1</sup>, D<sub>q</sub> = 1720 cm<sup>-1</sup>, D<sub>t</sub> = 983 cm<sup>-1</sup> の配位子場パラメーターが得られ, 典型的な五配位四角錐型 (C<sub>4v</sub> 対称) であるビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)の場合に類似している。

### 3.2. 赤外吸収スペクトル

図2からわかるように, 赤外領域の1600 cm<sup>-1</sup> 付近には 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [b, i] [1, 4, 8, 11]-テトラアザシクロテトラデシン(配位子)の骨核に起因する C=C, C=N の伸縮振動が認められる。表2から

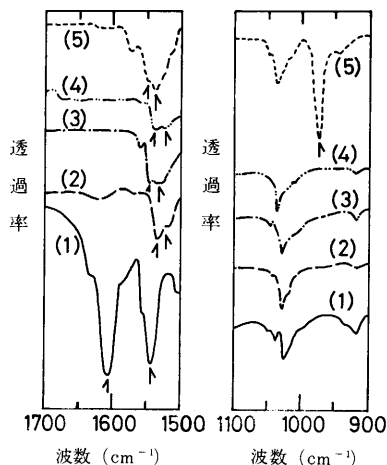


図2 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [b, i] [1, 4, 8, 11]テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体の赤外スペクトル; (1)配位子, (2)ニッケル(II)錯体, (3)銅(II)錯体, (4)パラジウム(II)錯体, (5)オキソバナジウム(IV)錯体 [KBr錠剤法]

わかるように配位結合生成に伴うこの吸収帯の低波数側へのシフトは大きい。オクタエチルポルフィリンおよびその金属錯体については, 中本等によって研究され, 錯体生成により C=C および C=N の伸縮振動が70~20 cm<sup>-1</sup> 低波数側へシフトすることが認められている<sup>9)</sup>。本研究でも錯体生成により75~20 cm<sup>-1</sup> 低波数側へシフトし, オクタエチルポルフィリンの場合に類似している。低波数側へのシフトの原因は C=C および C=N の二重結合性が減少するためと考えられる。またこの吸収帯の吸収強度の減少は, 錯体生成により同一平面内に固定されるためと判断される。よく知られているエチオポルフィリン1のオキソバナジウム(IV)錯体では, V=Oの伸縮振動に起因する吸収帯が995 cm<sup>-1</sup>に認められている<sup>7)</sup>。これを参考にして, 本研究のオキソバナジウム(IV)錯体の970 cm<sup>-1</sup>の強い吸収帯をV=Oの伸縮振動によるものと判断した。

表2 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [b, i] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体の赤外吸収スペクトル [KBr錠剤法]

| 化合物            | 吸収帯 (cm <sup>-1</sup> ) |                             |
|----------------|-------------------------|-----------------------------|
|                | $\nu_{C=N}$             | $\nu_{C=N}, \nu_{C=C}^{a)}$ |
| 配位子            | 1613                    | 1539                        |
| ニッケル(II)錯体     | 1530                    | 1520                        |
| 銅(II)錯体        | 1540                    | 1530                        |
| パラジウム(II)錯体    | 1537                    | 1527                        |
| オキソバナジウム(IV)錯体 | 1540                    | 1535                        |

a) この2つの振動は互いに結合している。

### 3.3. ESR スペクトル

#### 3.3.1. 銅(II)錯体の微結晶粉末(室温)

g = 2.069 に対称的なブロードな吸収が認められ, これを  $\bar{g}$  と判断した。また本研究の銅(II)錯体およびポルフィリン, フタロシアニンの銅(II)錯体のスピンハミルトニアンパラメーターも一緒に表3に示した。

#### 3.3.2. 銅(II)錯体のキシレン-ベンゼン(1:1)溶液(室温)

図3に示したように, 銅(II)の核スピン (I = 3/2) による4本の超微細分裂が観測され, 更に高磁場側の2本のピーク (m<sub>1</sub> = -1/2, -3/2) には配位子の4個の窒素原子の核スピン (I = 1) による超々微細分裂構造が観測された。またスペクトル形が非対称であることは, 不十分

なモーショナル・ナロイングによるものと考えられる。

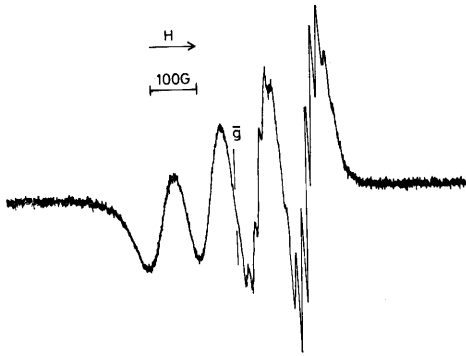


図3 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ〔*b, i*〕〔1,4,8,11〕テトラアザシクロテトラデシナート銅(II)錯体のESRスペクトル〔溶媒, キシレン-ベンゼン(1:1)溶液; 室温〕

### 3.3.3. ニッケル(II)錯体にドーブした銅(II)錯体 (室温)

図4に示したスペクトルには磁気異方性があり,  $g_1 = 2.168$ ,  $g_2 = 2.040$ ,  $g_3 = 2.017$ の値が得られ,  $g_1 > g_2$ ,  $g_3$ の関係より, 典型的な平面型構造のスペクトルを示している。しかし共役系が大環状のキレート環全体に広がり, キレート環が硬直であるためキレート環の六員環方向と五員環方向での銅核との相互作用が相違し,  $g_2 \neq g_3$ の関係が得られると考えられる。さらに  $g_1$  領域では銅核との超微細分裂が,  $g_2$  と  $g_3$  領域では窒素核との超々微細分裂構造が観測された。従って本研究の銅(II)錯体はすべて六員環のキレート環を有するポルフィリン銅(II)錯体より対称性が低下し(対称性:  $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ ), 不対

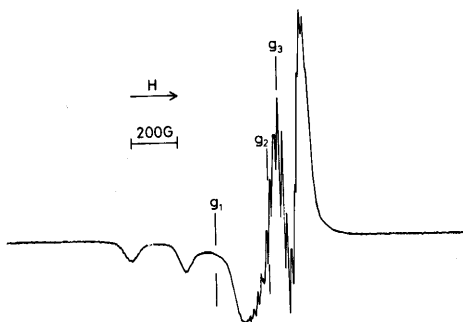


図4 6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ〔*b, i*〕〔1,4,8,11〕テトラアザシクロテトラデシナート銅(II)錯体のESRスペクトル〔ニッケル(II)錯体にドーブ; 室温〕

電子が  $d_{xy}$  軌道に存在していると判断される。本研究の  $\Delta g$  値( $\Delta g = g_{||} - g_{\perp}$ )はポルフィリンやフタロシアニンの場合の  $\Delta g$  値より<sup>8),9)</sup>わずかに大きいことから, 本研究の銅(II)錯体がポルフィリンやフタロシアニンの場合よりも平面性が良いことがわかった。また  $A_{||}$  値はポルフィリンやフタロシアニンの場合とほぼ等しいため, 銅(II)の不对電子の広がり, はポルフィリンやフタロシアニンの場合と同程度と判断される。

### 3.3.4. オキソバナジウム(IV)錯体のキシレン-ベンゼン(2:1)溶液(室温)

バナジウム(IV)の核スピン( $I = 7/2$ )による8本の超微細分裂が観測された。

### 3.3.5. 配位子にドーブしたオキソバナジウム(IV)錯体(室温)

図5に示したように磁気異方性があり, 半値幅800G程度の幅広い8本の超微細分裂と半値幅300G程度の超微細分裂の2つの吸収帯が重り合っている。前者は  $g_{||}$  値, 後者は  $g_{\perp}$  値と判断される。これから求めたスピンハミルトニアンパラメーターとポルフィリンやフタロシアニンの場合も一緒に表3に示した<sup>10),11)</sup>

典型的な平面型配位構造であるポルフィリンやフタロシアニンのスペクトルに, 本研究のスペクトルは類似している。また超々微細分裂構造が認められないことから, オキソバナジウム(IV)錯体の不对電子は  $d_{x^2-y^2}$  軌道に

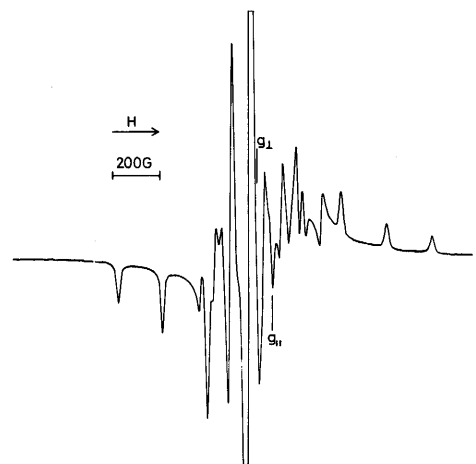


図5 オキソ-6,8,15,17-テトラメチルジベンゾ〔*b, i*〕〔1,4,8,11〕テトラアザシクロテトラデシナートバナジウム(IV)錯体のESRスペクトル〔配位子にドーブ; 室温〕

表3 銅(II), オキソバナジウム(IV)錯体のスピンハミルトニアンパラメーター

| 錯体 <sup>a)</sup> | 溶媒                 | 測定温度 <sup>b)</sup> | $g$   | $g_{  }$ | $g_{\perp}$ | $g_2$ | $g_3$ | $10^4 \times  \bar{A}^M $<br>cm <sup>-1</sup> | $10^4 \times  A^M $<br>cm <sup>-1</sup> | $10^4 \times  \bar{A}^M $<br>cm <sup>-1</sup> | $10^4 \times  A^M $<br>cm <sup>-1</sup> | $10^4 \times  \bar{A}^M $<br>cm <sup>-1</sup> | $10^4 \times  A^M $<br>cm <sup>-1</sup> | 文献  |
|------------------|--------------------|--------------------|-------|----------|-------------|-------|-------|---|---|---|---|---|---|-----|
| CuTMT            | なし                 | R                  | 2.069 |          |             |       |       |   |   |   |   |   |   |     |
| CuTMT            | ベンゼン-キシレン<br>(1:1) | R                  | 2.085 |          |             |       |       | 89.4  |   |   | 12.4                                    |   |   |     |
| CuTMT            | NiTMT              | R                  |       | 2.168    |             | 2.040 | 2.017 |   | 199.9                                   |   |   | 12.7  | 16.0                                    |     |
| CuTPP            | H <sub>2</sub> TPP | 77K                |       | 2.193    |             | 2.071 |       |   | 202                                     | 29  |   | 14.5  | 16.1                                    | 8)  |
| CuPc             | C <sup>c)</sup>    |                    |       | 2.179    |             | 2.050 |       |   | 202                                     | 19  |   | 14.5  | 17.8                                    | 9)  |
| VOTMT            | ベンゼン-キシレン<br>(2:1) | R                  | 1.986 |          |             |       |       | 84.6  |   |   |   |   |   |     |
| VOTMT            | H <sub>2</sub> TMT | R                  |       | 1.963    |             | 1.997 |       |   | 150.8                                   | 54.7  |   |   |   |     |
| VOTPP            | H <sub>2</sub> TPP | R                  |       | 1.961    |             | 1.986 |       |   | 160                                     | 57  | 2.6~2.8                                 |   |   | 10) |
| VOPc             | H <sub>2</sub> Pc  | R                  |       | 1.966    |             | 1.989 |       |   | 158                                     | 56  |   |   |   | 11) |

a) H<sub>2</sub>TMT, 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシン ;  
H<sub>2</sub>TPP, テトラフェニルポルフィリン ; H<sub>2</sub>Pc, フタロシアニン。

b) R : 室温

c) C : 単結晶

存在すると考えられる。次に本研究における  $|g_0 - g_{||}|$  値はポルフィリンやフタロシアニンの場合のそれとほぼ一致している。しかし  $|g_0 - g_{\perp}|$  値は、本研究の場合がポルフィリンやフタロシアニンの場合より小さな値を示している。以上のことより、本研究では *xy* 平面からバナジウム原子の浮き上がりがポルフィリンやフタロシアニンの錯体に比較して大きいと判断される。

### 3.4. X線光電子スペクトル (ESCA)

本研究で使用した配位子およびその金属錯体の N1s の結合エネルギーを図6に示した。さらに表4には他の結合エネルギーやポルフィリン、フタロシアニンのデータも示した。図6や表4から次のことがわかった。

① C1s のピークは配位子、錯体ともに1本のピークで半値幅も2.0~2.6 eV で、炭素原子は1種類である。

② N1s のピークは配位子では2種類のピーク (396.3 eV および397.0 eV) を示し、錯体では半値幅1.3~1.6 eV の1本のピークを示し、わずかに高エネルギー側にシフトしている。このような大環状化合物の研究例ではポルフィリンやフタロシアニン等があり、環内水素の結合状態は、水素が1個の窒素に局在する構造および2個の窒素に共有される構造などが提唱される。しかしテトラフェニルポルフィリンの N1s が2種類のピークを示すことから、水素が1個の窒素に局在する構造であることが認められている。<sup>12)</sup>従って本研究の錯体の N1s の結合エネルギーは397~398 eV で金属による変化はみられず、また半値幅1.09 eV の1本のピークを示すことか

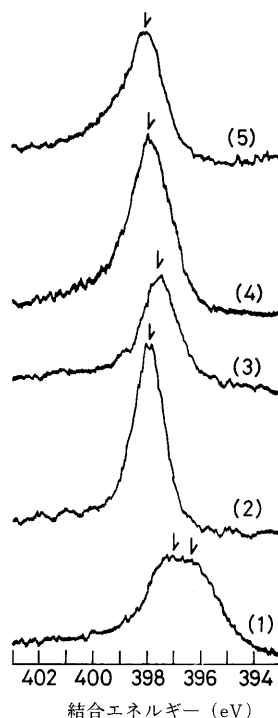


図6 5, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体のX線光電子スペクトル (N1s<sub>1/2</sub>) ; (1)配位子, (2)ニッケル(II)錯体, (3)銅(II)錯体, (4)パラジウム(II)錯体, (5)オキソバナジウム(IV)錯体

ら、配位した金属は4個の窒素原子に等しく共有されていることが示される。さらに本研究の配位子はポルフィリン等の場合に類似したスペクトルを示すことより環内水素が1個の窒素原子に固定された局在化構造と判断される。

表4 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体の結合エネルギー

| 化合物 <sup>a)</sup>  | 結合エネルギー (eV) <sup>b)</sup> |                    |                    |                    |                    |                    |                    |  |
|--------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
|                    | ClS <sub>1/2</sub>         | N1s <sub>1/2</sub> | O1s <sub>1/2</sub> | M2p <sub>1/2</sub> | M2p <sub>3/2</sub> | M3p <sub>1/2</sub> | M3p <sub>3/2</sub> |  |
| H <sub>2</sub> TMT | 282.8                      | {396.3<br>397.0}   |                    |                    |                    |                    |                    |  |
| NiTMT              | 284.1                      | 397.9              |                    | 871.0              | 853.7              |                    |                    |  |
| CuTMT              | 283.8                      | 397.6              |                    | 953.0              | 933.2              |                    |                    |  |
| PdTMT              | 283.9                      | 397.9              |                    |                    |                    | 555.7              | 531.2              |  |
| VOTMT              | 284.0                      | 398.0              | 530.7              | 522.0              | 514.3              |                    |                    |  |
| H <sub>2</sub> TPP | 284.8                      | {398.2<br>400.2}   |                    |                    |                    |                    |                    |  |
| CuTPP              | 284.8                      | 398.9              |                    |                    |                    |                    |                    |  |
| H <sub>2</sub> Pc  | {284.8<br>286.2}           | {398.9<br>400.4}   |                    |                    |                    |                    |                    |  |
| CuPc               | {284.8<br>286.2}           | 399.2              |                    |                    |                    |                    |                    |  |

a) H<sub>2</sub>TMT, 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシン; H<sub>2</sub>TPP, テトラフェニルポルフィリン; H<sub>2</sub>Pc, フタロシアニン。

b) 基準としては Au4f<sub>7/2</sub> を用いた。

### 3.5. NMR スペクトル

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを表5に、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルを表6に示し、それぞれのピークの帰属も同時に示した。

#### 3.5.1. <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11]-テトラアザシクロテトラデシン (配位子) に金属が配位すると、12.6 ppm (N-H) の幅広いピークが消失し、二置換 (オルト) ベンゼン環のプロトンは1重線 (6.99 ppm) から多重線 (6.44~6.80 ppm) に分裂した。これは配位子では1, 4, 10, 13と2, 3, 11, 12位のプロトンの磁気的雰囲気と同じであるため1重線を示したが、錯体生成によりベンゼン環のピークがA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>の4スピンを示しており、従って1, 4, 10, 13と2, 3, 11, 12の2つのグループに分類されると考えられる。さらにメチン基のプロトンシグナルは錯体生成に伴ってわずかに高磁場側へシフトしている。この挙動はポルフィリンやアセチルアセトンの金属錯体に類似している<sup>13), 14)</sup>

表5 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル<sup>a), b)</sup>

| 化合物         | アミン<br>N-H              | ベンゼン環                       | メチン<br>-CH=            | メチル<br>-CH <sub>3</sub> |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|
| 配位子         | 12.6 (br) <sup>c)</sup> | 6.99 (s) <sup>c)</sup>      | 4.87 (s) <sup>c)</sup> | 2.13 (s) <sup>c)</sup>  |
| ニッケル(II)錯体  |                         | 6.80~6.44 (m) <sup>c)</sup> | 4.86 (s) <sup>c)</sup> | 2.09 (s) <sup>c)</sup>  |
| パラジウム(II)錯体 |                         | 6.95~6.50 (m) <sup>c)</sup> | 4.65 (s) <sup>c)</sup> | 2.19 (s) <sup>c)</sup>  |

a) 内部基準として TMS を使い、溶媒としてクロロホルム-*d*<sub>1</sub> を使用し、室温で測定した。

b) 化学シフトは δ (基準 TMS, δ = 0 からの ppm) 単位で示した。

c) (br), ブロード; (s), 一重線; (m), 多重線。

#### 3.5.2. <sup>13</sup>C-NMR スペクトル

配位子の20.8 ppm はオフレゾナンススペクトルより4重線であることから、6, 8, 15および17位のメチル基の炭素であり、122.7, 122.5および97.7 ppm のピークは2重線である。97.7 ppm のピークは、ピークの高さが他の2つのピークに比較して半分であることより、7と16位の炭素と帰属できる。ところが122.7と122.5 ppm のピークはベンゼン環の炭素で、1, 4, 10, 13と2, 3, 11, 12位の炭素であるが、明確には帰属できない。158.4と138.1 ppm のピークを帰属するため、6, 8, 15, 17位にメチル基がないジベンゾ [*b, i*] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンのスペクトルを利用した<sup>16)</sup>158.4 ppm の炭素のピークはメチル基がないと11.8 ppm 高磁場側へシフトし、138.1 ppm のピークはほとんどシフトしていない。この11.8 ppm のシフトがメチル基の置換基化学シフト (SCS) にほぼ一致するので<sup>17)</sup>158.4 ppm を6, 8, 15, 17位の炭素、138.1 ppm を19, 20, 21, 22位の炭素と帰属できる。

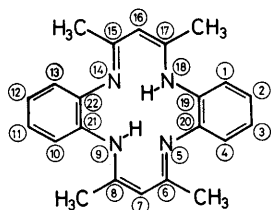
錯体生成により、大環状14員環内の炭素 (6, 8, 15, 17, 7, 16, 19, 20, 21, 22位) の化学シフトの変化は非常に大きい (3~14 ppm)。ところがそれ以外の炭素 (1, 4, 10, 13, 2, 3, 11, 12とメチル基の炭素) のシフトはほとんど認められない。このことより、この炭素は金属イオンの正電荷の影響をほとんど受けないと考えられる。また6, 8, 15, 17位の炭素は錯体生成により3~5 ppm 程度高磁場側へシフトし、19, 20, 21, 22位と7, 16位の炭素は9~13 ppm 低磁場側へシフトしている。従ってキレート環の14員環内の炭素は錯体生成によって炭素上の電子密度が大きく変化するが、その挙動が6, 8, 15, 17位と19, 20, 21, 22, 7, 16位では異なっていることが示される。このこと

は<sup>1</sup>H-NMRのメチン基のプロトンシグナルからも予想はされるが、<sup>13</sup>C-NMRほど明確には解析できない。

表6 6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ〔b, i〕  
〔1, 4, 8, 11〕テトラアザシクロテトラデシン  
およびその金属錯体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル<sup>a), b)</sup>

| 配位子   | ニッケル<br>(II)錯体 | パラジウム<br>(II)錯体 | 帰属 <sup>c)</sup><br>(位置)            | オフレゾナンス条件<br>によるピークの数 |
|-------|----------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 158.4 | 155.0          | 153.8           | 6, 8, 15, 17                        | 1                     |
| 138.1 | 146.9          | 147.1           | 19, 20, 21, 22                      | 1                     |
| 122.7 | 121.5          | 122.1           | 1, 4, 10, 13<br>または<br>2, 3, 11, 12 | 2                     |
| 122.5 | 120.5          | 120.8           |                                     | 2                     |
| 97.7  | 110.9          | 111.3           | 7, 16                               | 2                     |
| 20.8  | 22.0           | 23.2            | メチル基の炭素                             | 4                     |

- a) 内部基準としてTMSを用い、溶媒としてクロロホルム-d<sub>3</sub>を使用し、室温で測定した。  
b) 化学シフトはδ(基準TMS, δ = 0からのppm)単位で示した。  
c) 下の構造式的位置



#### 4. 結論

6, 8, 15, 17-テトラメチルジベンゾ〔b, i〕〔1, 4, 8, 11〕-テトラアザシクロテトラデシンおよびその金属錯体のスペクトル的研究から次のことが考えられる。

- ①共役系が長くなった16π系では、配位子場遷移による吸収帯は、 $\pi \rightarrow \pi^*$ および電荷移動遷移による吸収帯と重なり合うため、オキソバナジウム(IV)錯体を除くと、帰属が不可能であることがわかった。
- ②赤外吸収スペクトルにおいて、特性吸収帯はC=C, C=N伸縮振動で、錯体生成により大きく低波数側へシフトして、吸収強度も減少することがわかった。
- ③ESRパラメーターより、銅(II)錯体は典型的な平面型構造であるが、キレート環が5と6員環であるため、ポルフィリン銅(II)錯体より対称性が低下し、不対電子はd<sub>xy</sub>軌道にあることがわかった。またオキソバナジウム錯体では、xy平面よりバナジウムが浮き上がっている、この浮き上がりはポルフィリンの場合より大きいことがわかった。

④ESCAより、窒素原子に結合している水素は局在化し、N-Hと=N-があり、ポルフィリンやフタロシアニン型の構造をとることがわかった。

⑤<sup>13</sup>C-NMRスペクトルより、大環状の炭素原子はすべて同一平面にはないことがわかった。

#### 参考文献

- 1) 橋本守, 田尻均, 山浦文雄, 坂田一矩, 九州工業大学研究報告(工学), **36**, 43 (1978)
- 2) F.A.L'Eplattenier, A. Pugin, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 917 (1975)
- 3) J.E. Falk, "Porphyrins and Metalloporphyrins" Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1964)
- 4) 上野景平編「キレート化学」**1**, 南江堂 (1976)
- 5) C.J. Ballhausen, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962)
- 6) H. Ogoshi, N. Masai, Z. Yoshida, K. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 49 (1971)
- 7) J.G. Erdman, V.G. Ramsey, N.W. Kalenda, W. E. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5844 (1956)
- 8) J.M. Assour, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2477 (1965)
- 9) S.E. Harrison, J.M. Assour, *J. Chem. Phys.*, **40**, 365 (1964)
- 10) M. Sato, T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1353 (1974)
- 11) J.M. Assour, J. Goldmacher, S.E. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **43**, 159 (1965)
- 12) Y. Niwa, H. Kobayashi, T. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.*, **60**, 799 (1974)
- 13) D.A. Doughty, C.W. Duggins, Jr., *J. Phys. Chem.*, **73**, 423 (1969)
- 14) R.H. Holm, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5658 (1958)
- 15) J.A.S. Smith, E.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1749
- 16) 田上法義, 坂田一矩, 未発表
- 17) 竹内敬人, 化学, **33**, 561 (1978)