

# ピリジンカルボン酸及びアミノ安息香酸の2価金属錯体の遠赤外スペクトルにおける金属-配位子伸縮振動の帰属及び磁気モーメント

野路 雅英, 喜谷 喜徳\*

(1975年2月12日受理)

ピリジンカルボン酸及びアミノ安息香酸を配位子とする2価金属錯体 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) は配位子:金属イオン=2:1という組成比を有している。これらの金属錯体の磁化率を測定し、算出した磁気モーメント値より、それぞれの金属錯体の構造を推定した。又、これらの金属錯体の遠赤外スペクトル  $\{(600\sim 200)\text{cm}^{-1}\}$  を測定し、比較検討した結果、スペクトルは金属イオンに依存して変化し、金属錯体の同定に応用できることが分かった。又、アニリン及び安息香酸の2価金属錯体 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) の遠赤外スペクトルと比較検討し、金属イオン-配位子の伸縮振動に起因するピークの帰属を試みた。

## 1 緒言

著者らは既にアミノ安息香酸の *o*-, *m*-, *p*-異性体 (*o*-ABA, *m*-ABA, *p*-ABA) が2価金属イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) と2:1の組成比を有する錯体を形成し、その赤外スペクトルを検討した結果、配位子は金属イオンとアミノ基及びカルボキシル基によって同時に配位していることを報告した<sup>1)</sup>。又、ピリジンカルボン酸の *o*-, *m*-, *p*-異性体 (PC, NA, INA) も2価金属イオンと2:1の組成比を有する錯体<sup>2)</sup>を形成する。これらの金属錯体の赤外スペクトルより、配位子の金属イオンとの結合部位はカルボキシル基と環窒素の両方が関与していることを報告した<sup>2)</sup>。錯体の構造については拡散反射吸収スペクトルより、PCの銅、ニッケル及びコバルト錯体では八面体型構造をとるが、NAの銅錯体はゆがんだ平面型構造をとることを報告した<sup>2)</sup>。

本報においては、これら芳香族カルボン酸の2価金属錯体の遠赤外スペクトル  $\{(600\sim 200)\text{cm}^{-1}\}$  を測定分析した結果、この領域におけるスペクトルは金属イオンに依存した特異性を示し金属錯体の同定に利用できることが分かった。更にアニリン及び安息香酸の2価金属錯体の遠赤外スペクトルと比較検討し、目的とする金属錯体

における金属イオン-配位子間の伸縮振動の帰属を試みた。遠赤外スペクトルは金属錯体の構造に依存するので、磁化率を測定し、得られた磁気モーメント値より構造を検討した。

## 2 実験

### 2.1 金属錯体の合成

アミノ安息香酸及びピリジンカルボン酸の2価金属錯体は既報<sup>1)2)</sup>で合成したものをを用いた。

### 2.2 装置

遠赤外スペクトルは日本分光 DS-701G 赤外分光計を用い、Nujol mull 法で測定した。磁化学の測定は島津 MB-2 型磁気天びんを用いて行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 磁気モーメント

ピリジンカルボン酸及びアミノ安息香酸の2価金属錯体の磁気モーメントは Table 1 に示してある。

**3.1.1 アミノ安息香酸の金属錯体** アミノ安息香酸の各異性体の銅錯体は 1.86~1.95 B. M. の磁気モーメントを示し、隣接銅イオン間のスピン相互作用は無視できることを示している。安息香酸銅無水物の磁気モーメントは 1.40 B. M. であり、その構造は4枚羽根水車型二量体を形成することが知られているが<sup>3)</sup>、安息香酸銅

\* 名古屋市立大学薬学部薬品分析化学教室:愛知県名古屋市長区田辺通 3-1

Table 1 Magnetic moments of bivalent metal complexes of aminobenzoic acids and pyridinecarboxylic acids

Complexes†	$\mu$ (B. M.)	Complexes††	$\mu$ (B. M.)
Cu(PC) <sub>2</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O	1.84	Cu( <i>o</i> -ABA) <sub>2</sub>	1.86
Cu(NA) <sub>2</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O	1.86	Cu( <i>m</i> -ABA) <sub>2</sub>	1.86
Cu(INA) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.86	Cu( <i>p</i> -ABA) <sub>2</sub>	1.95
Ni(PC) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.05	Ni( <i>o</i> -ABA) <sub>2</sub>	3.12
Ni(NA) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.10	Ni( <i>m</i> -ABA) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.18
Ni(INA) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.23	Ni( <i>p</i> -ABA) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.11
Co(PC) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	4.70	Co( <i>o</i> -ABA) <sub>2</sub>	5.30
Co(NA) <sub>2</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O	4.61	Co( <i>m</i> -ABA) <sub>2</sub>	4.52
Co(NA) <sub>2</sub> ·7/2 H <sub>2</sub> O	5.23		
Co(NA) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.46		
Co(INA) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	4.91		

† PC, NA, and INA denote anions of *o*-, *m*-, and *p*-pyridinecarboxylic acid, while NAH represents neutral form of *m*-pyridinecarboxylic acid; †† The abbreviations of *o*-ABA, *m*-ABA, and *p*-ABA denote anions of *o*-, *m*-, and *p*-aminobenzoic acid

3水和物の磁気モーメントは 1.87 B. M. と報告されている<sup>4)</sup>。目的の銅錯体は磁気モーメント値より二量体とは考えられない。又、磁気モーメントの値は3水和物と類似しているが、アミノ安息香酸銅は無水物であり、3水和物と同じ構造はとりえない。Cu(*o*-ABA)<sub>2</sub>ではキレート環形成による平面型構造が妥当であるが、*m*-ABA及び*p*-ABAの銅錯体については磁気モーメント値より明確な構造を推定できないが、配位子が異なった銅イオン間を橋わたしするポリマー構造をとるものと思われる。

ニッケル錯体について得られた磁気モーメントは、(3.11~3.18) B. M. であり、八面体型ニッケル錯体について報告されている磁気モーメント値 (2.9~3.4) B. M.<sup>5)</sup>に対応している。

コバルト錯体については、配位子が*o*-ABAと*m*-ABAにより異なった磁気モーメント値が得られた。すなわち、前者では 5.30 B. M. 後者については 4.52 B. M. であった。コバルトの高スピン八面体型錯体及び四面体型錯体については (4.7~5.2) B. M. 及び (4.4~4.8) B. M. という磁気モーメント値が報告されている<sup>6)7)</sup>。

**3.1.2 ピリジンカルボン酸の金属錯体** ピリジンカルボン酸の各異性体の銅錯体は (1.84~1.86) B. M. の範囲に磁気モーメントを有していることより、銅イオン間のスピン相互作用は無視できる。

得られたニッケル錯体はすべて4水和物であり、その磁気モーメントは (3.05~3.23) B. M. の範囲にあり、八面体型構造をとるものと考えられる。

コバルト錯体では、Co(NA)<sub>2</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O 及び Co(PC)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O はそれぞれ 4.61 及び 4.70 B. M. の磁気モー

メントを示した。これらの値は高スピン八面体型構造及び四面体型構造のコバルト錯体について報告されている磁気モーメント値の境界付近にあるが、拡散反射スペクトルを考慮すると、八面体型構造をとるものと考えられる。

Co(NA)<sub>2</sub>·7/2 H<sub>2</sub>O 及び陽電荷型錯体、Co(NAH)<sub>2</sub>·Cl<sub>2</sub> は 5.23 及び 5.46 B. M. という磁気モーメントを示し、高スピン八面体型構造に対応している。

以上、磁気モーメントより推定した構造は拡散反射スペクトルよりの結果とよい一致を示している。

### 3.2 遠赤外スペクトル

アミノ安息香酸の各異性体の2価金属錯体に関する遠赤外スペクトルについては猪俣ら<sup>8)</sup>により検討されているが、著者らはアニリン及び安息香酸の金属錯体の遠赤外スペクトルと比較検討した結果、M-N 及び M-O の伸縮振動の帰属について猪俣らとは多少異なった結論を得た。

ピリジンカルボン酸の金属錯体の遠赤外スペクトルについてはなんらの報告もなされていないので、ピリジン及びグリシンの金属錯体における遠赤外領域の帰属を参考として、金属-配位子の伸縮振動の帰属を試みた。

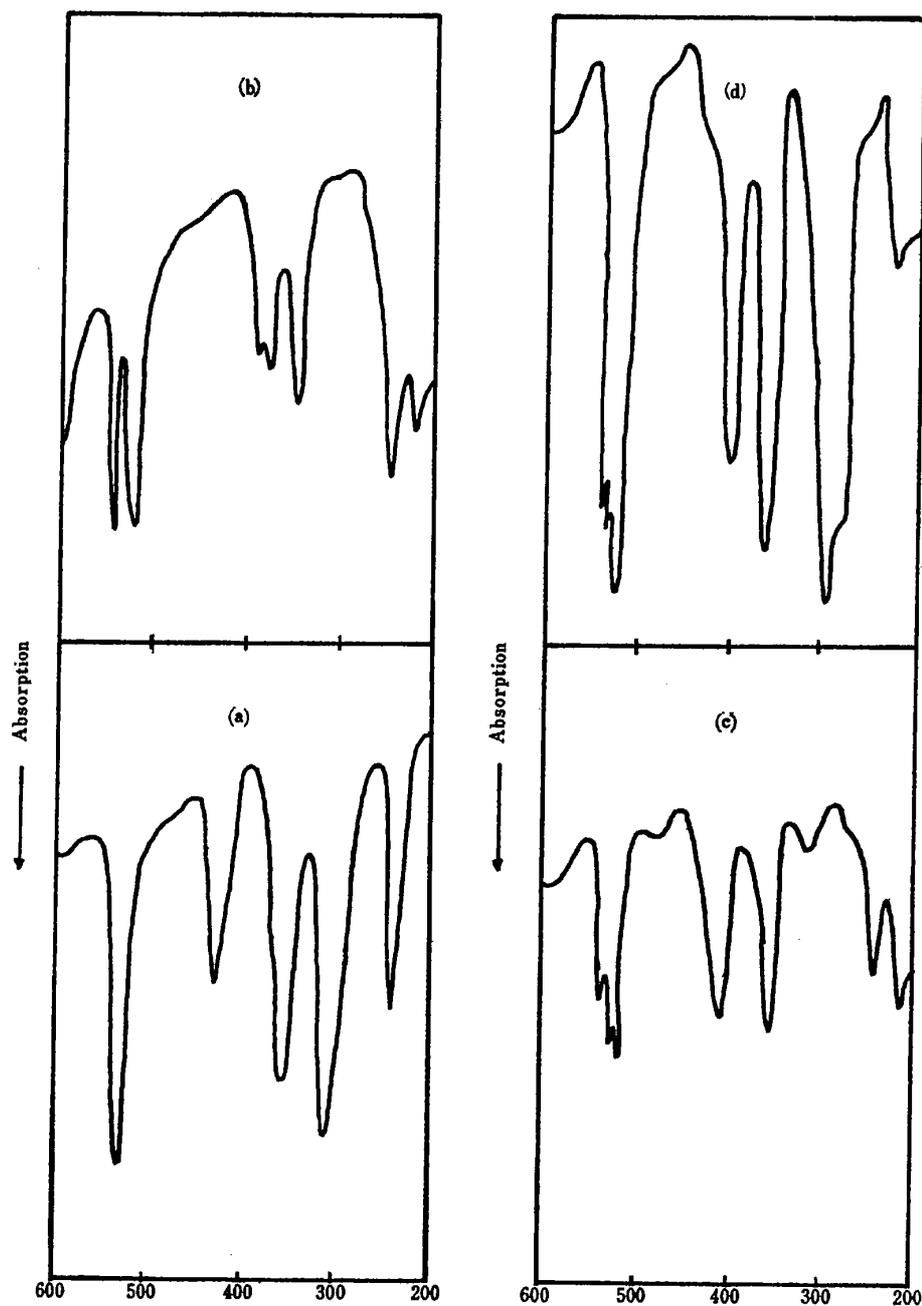
金属錯体の構造と遠赤外スペクトルの間には次のような関連性がある。すなわち、ML<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O 型錯体でLが二座配位子として働き八面体型構造をとるとき、i) Lが*trans*-planarに配位すれば、錯体は点群 C<sub>2h</sub>に属し赤外活性な  $\nu_{M-N}$  及び  $\nu_{M-O}$  が一つずつあり、ii) Lが*cis*-planarに配位すれば、錯体は点群 C<sub>2v</sub>に属し  $\nu_{M-N}$  及び  $\nu_{M-O}$  はそれぞれ非対称・対称振動の二つずつ観測される。ML<sub>2</sub>型錯体で四面体型構造をとれば錯体は点群 C<sub>2v</sub>に属する。

**3.2.1 アニリンの金属錯体** Fig. 1 にアニリンの金属錯体、M(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の遠赤外スペクトルを示した。

アミノ基の窒素-金属イオンの伸縮振動、 $\nu_{M-N}$  の帰属を容易にするために、一部の金属錯体ではハロゲンイオンとして塩素イオンの外に臭素及びヨウ素イオンを含む錯体も合成した。

銅錯体の塩化物でみられる 430 及び 355 cm<sup>-1</sup> のピークは臭化物でも共通してみられた。

コバルト錯体の塩化物と臭化物の磁気モーメントは 4.49 及び 4.54 B. M. であり四面体型構造と考えられる。赤外活性な金属-配位子の伸縮振動としては、 $\nu_{Co-N}$  及び  $\nu_{Co-X}$  の非対称、対称の4本のピークが期待される。事実、Fig. 1 に示したように塩化物では 413, 356,

Fig. 1 Far-infrared spectra of  $M(\text{PhNH}_2)_2\text{Cl}_2$ (a)  $M=\text{Cu(II)}$ ; (b)  $M=\text{Ni(II)}$ ; (c)  $M=\text{Co(II)}$ ; (d)  $M=\text{Zn(II)}$ 

320 及び 300  $\text{cm}^{-1}$  にみられるピークは臭化物では 413, 356, 245 及び 220  $\text{cm}^{-1}$  に対応しており, 413 及び (356~365)  $\text{cm}^{-1}$  のピークは両者に共通している. しかし塩化物でみられた 300  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは臭化物ではみられず, それに対応するピークとして 245 及び 220  $\text{cm}^{-1}$  にピークがみられることより, これらは Co-X の非対称及び対称伸縮振動に帰属できる. ゆえに, 共通ピークは Co-N の非対称及び対称伸縮振動に帰属した.

亜鉛錯体としては塩化物, 臭化物及びヨウ化物の 3 種の錯体を得られ, 塩化物でみられる 402  $\text{cm}^{-1}$  のピーク

は臭化物及びヨウ化物では 400 及び 392  $\text{cm}^{-1}$  にみられる. 又, 塩化物の 363  $\text{cm}^{-1}$  のピークは臭化物及びヨウ化物の 355 及び 341  $\text{cm}^{-1}$  のピークに対応している. 塩化物の 295 及び 285  $\text{cm}^{-1}$  のピークは, 臭化物の 230 及び 215  $\text{cm}^{-1}$ , 又, ヨウ化物の 215  $\text{cm}^{-1}$  のピークに対応している. これらのことより, 亜鉛錯体は四面体構造をとり, 高波数側の 2 本のピークは Zn-N の非対称及び対称伸縮振動に, 低波数側の 2 本は Zn-X の非対称及び対称伸縮振動に帰属できる.

ニッケル錯体としては塩化物のみしか得られなかった

Table 2 The assignments of  $\nu_{M-L}$  in metal complexes of aniline and benzoic acid (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Complexes	$\nu_{M-N}$	$\nu_{M-Cl}$	Complexes	$\nu_{M-O}$
$\text{Cu}(\text{PhNH}_2)_2\text{Cl}_2$	430	355	$\text{Cu}(\text{PhCO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	338
$\text{Ni}(\text{PhNH}_2)_2\text{Cl}_2$	390	348	$\text{Ni}(\text{PhCO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	295
$\text{Co}(\text{PhNH}_2)_2\text{Cl}_2$	413 ( <i>asym</i> )	320 ( <i>asym</i> )	$\text{Co}(\text{PhCO}_2)_2$	282
	365 ( <i>sym</i> )	295 ( <i>sym</i> )		
$\text{Zn}(\text{PhNH}_2)_2\text{Cl}_2$	400 ( <i>asym</i> )	295 ( <i>asym</i> )	$\text{Zn}(\text{PhCO}_2)_2$	305
	363 ( <i>sym</i> )	285 ( <i>sym</i> )		

Table 3 The assignments of  $\nu_{M-N}$  and  $\nu_{M-O}$  in aminobenzoate-metal complexes (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Ligands	$\nu_{M-N}$				$\nu_{M-O}$				
	Cu	Ni	Co	Zn	Cu	Ni	Co	Zn	
<i>o</i> -ABA	482	360	410	413	343	312	300	290	
<i>m</i> -ABA	435	375	417 ( <i>asym</i> ) 380 ( <i>sym</i> )	370	375	270	270 ( <i>asym</i> ) 250 ( <i>sym</i> )	—	
<i>p</i> -ABA	444	375	—	—	297	260	—	272	

が、他の金属錯体の帰属より、390 及び 348  $\text{cm}^{-1}$  のピークを Ni-N 及び Ni-Cl の伸縮振動に帰属した。

以上の帰属を Table 2 に示した。

**3.2.2 安息香酸の金属錯体** 安息香酸の金属錯体における M-O 伸縮振動の帰属には、グリシン金属錯体の遠赤外スペクトルの帰属<sup>9)10)</sup>を参考とした。すなわち、*trans*-[Cu(gly)<sub>2</sub>] 及び *trans*-[Ni(gly)<sub>2</sub>] (gly=グリシンのアニオン) における  $\nu_{M-O}$  の帰属は、それぞれ 360 及び 290  $\text{cm}^{-1}$  とされている。グリシン金属錯体ではキレート環形成がなされているために、カルボキシル基が単座配位子として働いている場合には  $\nu_{M-O}$  はグリシン金属錯体よりも低波数側へシフトすると考えられる。

安息香酸銅錯体としては無水物と3水和物があり、構造は異なっているが、Cu-O の結合距離はそれぞれ 1.97 及び 1.91 Å とされている。これら両者の遠赤外スペクトルを比較すると、338 及び 275  $\text{cm}^{-1}$  に共通したピークがみられる。このうち 338  $\text{cm}^{-1}$  のピークを  $\nu_{M-O}$  に帰属した。この銅錯体の帰属より、他の金属錯体の  $\nu_{M-O}$  は (280~305)  $\text{cm}^{-1}$  にみられるピークに帰属した。

**3.2.3 アミノ安息香酸の金属錯体** アミノ安息香酸の各異性体の金属錯体における  $\nu_{M-O}$ 、 $\nu_{M-N}$  の帰属に際して、3.2.1 及び 3.2.2 で行った帰属を参考とした。*o*-ABA の金属錯体はキレート環を形成するので  $\nu_{M-N}$  はアニリン金属錯体の  $\nu_{M-N}$  よりも高波数側のピークを、又、他の異性体の金属錯体ではアニリン金属錯体の  $\nu_{M-N}$  に対応する波数のピークを  $\nu_{M-N}$  に帰属した。

又、3.1.1 の磁気モーメントの値よりニッケル錯体及び  $\text{Co}(\textit{o}\text{-ABA})_2$  は八面体型構造をとることが示唆されたが、配位基が *trans*-planar に配位するか、*cis*-planar に配位するかによって遠赤外スペクトルは異なるはずで

ある。事実これらの八面体型錯体では  $\nu_{M-N}$  及び  $\nu_{M-O}$  に対応する波数領域には一つずつのピークしか観察されず、遠赤外スペクトルは *trans*-planar な八面体型構造を支持している。一方、磁気モーメント値より四面体型構造が示唆された  $\text{Co}(\textit{m}\text{-ABA})_2$  では 417, 380  $\text{cm}^{-1}$  及び 270, 250  $\text{cm}^{-1}$  と接近した波数のところに二つずつのピークがみられ、これらはそれぞれ  $\nu_{\text{Co-N}(\textit{asym})}$ 、 $\nu_{\text{Co-N}(\textit{sym})}$ 、 $\nu_{\text{Co-O}(\textit{asym})}$ 、及び  $\nu_{\text{Co-O}(\textit{sym})}$  に帰属した。以上のように、磁気モーメントより推定した構造と遠赤外スペクトルは一致した挙動を示している。

銅錯体の構造については磁気モーメント値より明確な結論は得られなかったが、遠赤外スペクトルでは  $\nu_{\text{Cu-N}}$ 、

Table 4 Far-infrared spectral data for bivalent metal complexes of pyridine and  $\alpha$ -picoline (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Complexes	$\nu_{M-N}$	$\nu_{M-X}$	Structure
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{py}^\dagger$	268	235(b)†† 294(t)	distorted polymeric octahedral
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{py}$	269	202(b) 255(t)	
<i>trans</i> -NiCl <sub>2</sub> ·4py	236	200	
<i>trans</i> -NiBr <sub>2</sub> ·4py	235	200	monomeric octahedral
<i>trans</i> -NiI <sub>2</sub> ·4py	240, 228	200	
$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\alpha\text{-pic})^\dagger$	239, 227	327, 297	tetrahedral
$\text{NiBr}_2 \cdot 2(\alpha\text{-pic})$	239	256	
<i>trans</i> -CoCl <sub>2</sub> ·4py	217	230	
<i>trans</i> -CoBr <sub>2</sub> ·4py	200	214	monomeric octahedral
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{py}$	252	340, 304	
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{py}$	250	274, 242	tetrahedral
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{py}$	237	246	
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	220	329, 296	
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{py}$	220	254	

† In this table py and  $\alpha$ -pic denote pyridine and  $\alpha$ -picoline respectively; †† Small letters in parentheses, i.e., t and b, denote terminal and bridging halides respectively

$\nu_{\text{Cu-O}}$  がそれぞれ 1 本のピークしか見られなかったことよりその構造は点群  $C_{2h}$  に属する対称性をもつものと考えられるが, 詳細については更に検討を要する。

亜鉛錯体については, 遠赤外スペクトルは点群  $C_{2h}$  に属する対称性の構造を示唆している。

**3.2.4 ピリジンカルボン酸の金属** ピリジンカルボン酸の異性体の 2 価金属錯体の遠赤外スペクトルは Fig. 2~4 に示した。

これらの金属錯体の  $\nu_{\text{M-N}}$ ,  $\nu_{\text{M-O}}$  の帰属に際しては, 前述のグリシン及び安息香酸の金属錯体における  $\nu_{\text{M-O}}$

の帰属を参考とし,  $\nu_{\text{M-N}}$  についてはピリジン及び  $\alpha$ -ピコリンの金属錯体について報告されている  $\nu_{\text{M-N}}$  の値を参考とした<sup>11)12)</sup>。Table 4 にこれらの  $\nu_{\text{M-N}}$  を示した。

*o*-異性体である PC はキレート環形成のために安定化し, 他の異性体の金属錯体における  $\nu_{\text{M-N}}$  及び  $\nu_{\text{M-O}}$  の値よりも高波数側へシフトすることが期待される。NA 及び INA のようにキレート環を形成できない配位子は異なる金属イオンと結合して橋かけ構造で配位することになる。

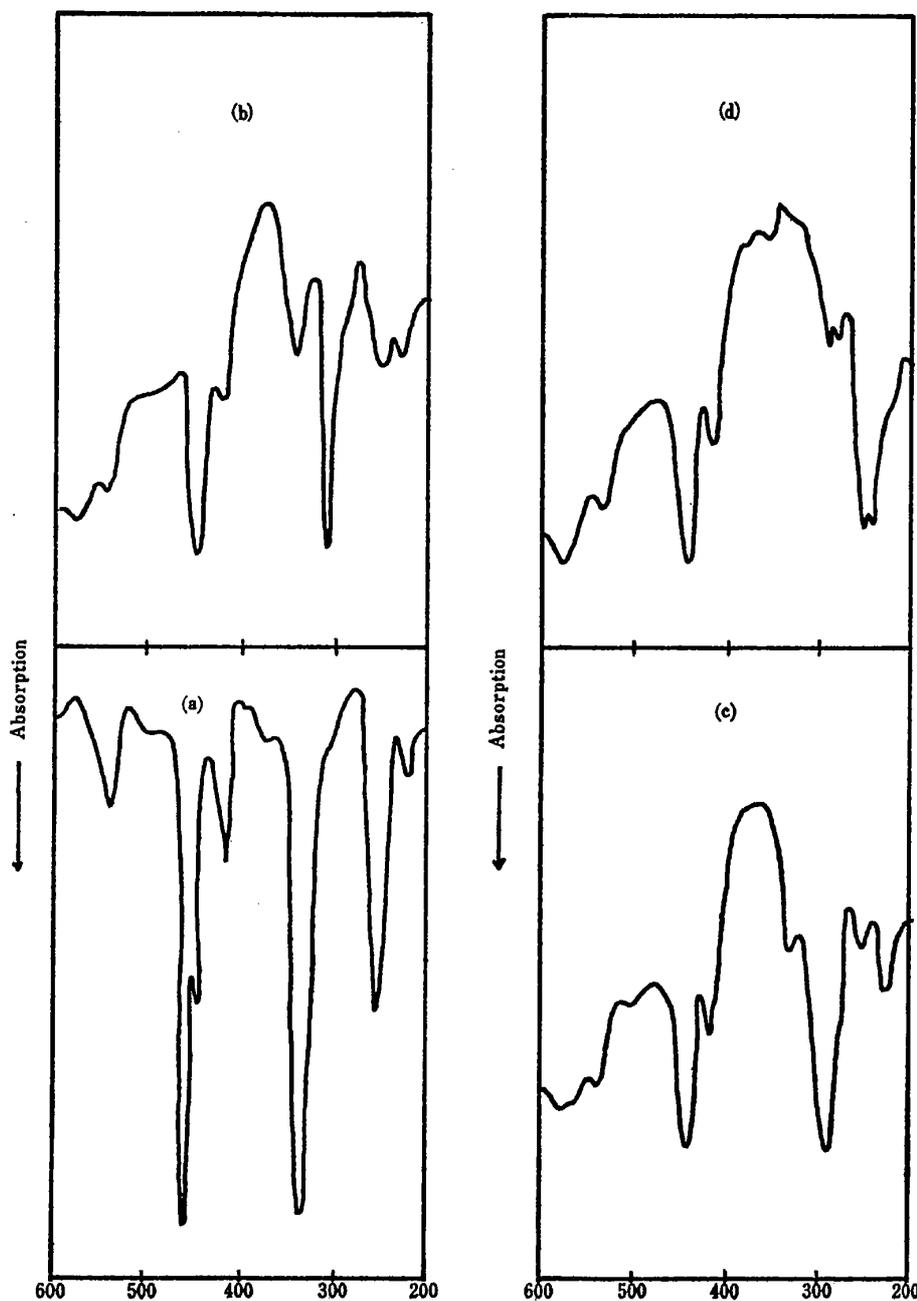


Fig. 2 Far-infrared spectra of  $M(\text{PC})_2$ ,

(a)  $M=\text{Cu}(\text{II})$ ; (b)  $M=\text{Ni}(\text{II})$ ; (c)  $M=\text{Co}(\text{II})$ ; (d)  $M=\text{Zn}(\text{II})$

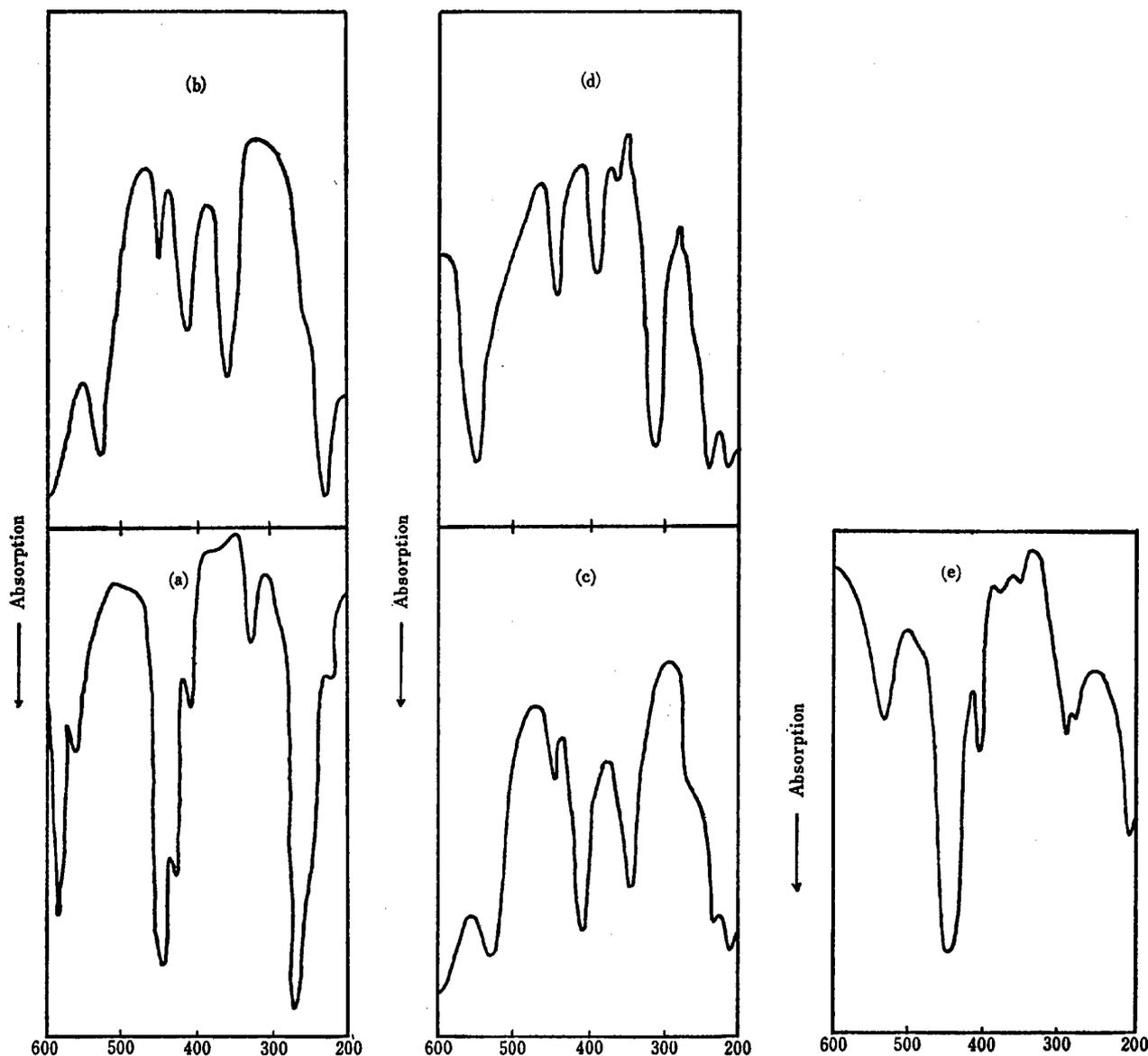


Fig. 3 Far-infrared spectra of  $M(\text{NA})_2$  and  $\text{Co}(\text{NAH})_2\text{Cl}_2$

(a)  $M=\text{Cu}(\text{II})$ ; (b)  $M=\text{Ni}(\text{II})$ ; (c)  $M=\text{Co}(\text{II})$ ; (d)  $\text{Co}(\text{NAH})_2\text{Cl}_2$ ; (e)  $M=\text{Zn}(\text{II})$

3.1.2 において記述したように、磁気モーメント値はニッケル及びコバルト錯体はすべて八面体型構造をとることを示唆している。しかし、八面体型構造でも配位基が *trans*-planar (点群  $C_{2h}$ ) あるいは *cis*-planar (点群  $C_{2v}$ ) に配位するかにより、遠赤外スペクトルは異なった挙動を示すはずである。これらピリジンカルボン酸の遠赤外スペクトルをみると、 $\nu_{M-O}$  及び  $\nu_{M-N}$  に対応するような波数領域にはそれぞれ 1 本ずつのピークがみられることより、それらの構造は *trans*-planar な八面体型と考えられ、上下の配位座は水分子あるいは塩素イオンによって占められるのであろう。しかしながら  $\text{Co}(\text{NA})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  では配位水を含まないため、上下の配位座は異なるコバルトに配位した NA が占めるものと考えられるが、詳細については更に検討する必要がある。

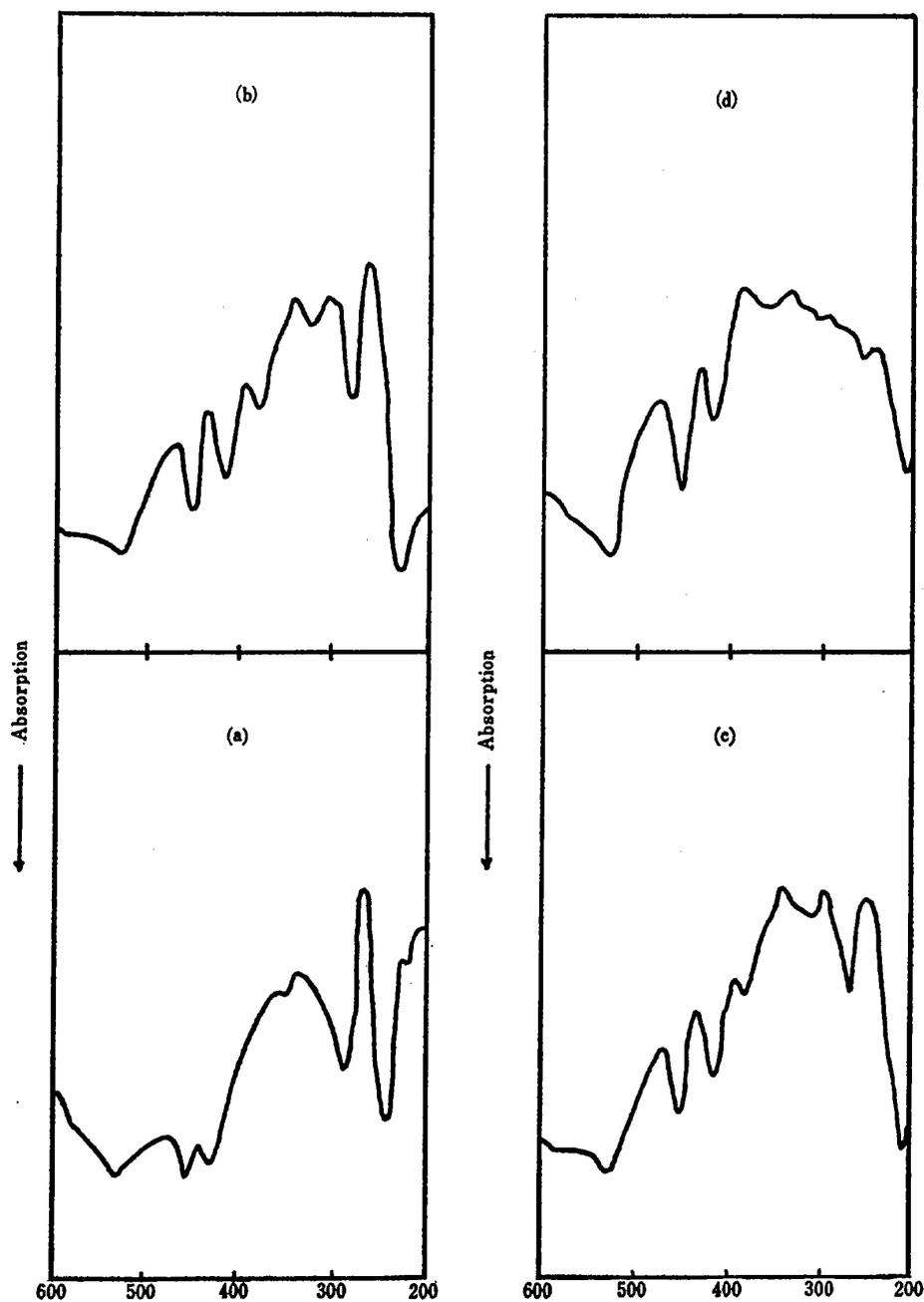
る。

銅錯体については磁気モーメント値より明確な構造は結論できなかったが、各異性体の銅錯体は遠赤外スペクトル的には同じ挙動を示し、 $\nu_{\text{Cu-N}}$  及び  $\nu_{\text{Cu-O}}$  は 1 本ずつのピークを与えることより、配位子が *trans*-planar に配位した平面型構造を示唆している。

亜鉛錯体の構造については遠赤外スペクトルは  $C_{2h}$  に属する構造を支持しているが、このデータからのみでは明確な結論を引き出すのは無理であり、更に検討する余地がある。

Table 5 にはピリジンカルボン酸の金属錯体における  $\nu_{M-N}$  及び  $\nu_{M-O}$  の帰属を示してある。

ここでこれらの帰属を裏づけるものとして同じ八面体型構造をとる  $\text{Co}(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Co}(\text{NAH})_2\text{Cl}_2$  の遠

Fig. 4 Far-infrared spectra of  $M(INA)_2$ (a)  $M=Cu(II)$ ; (b)  $M=Ni(II)$ ; (c)  $M=Co(II)$ ; (d)  $M=Zn(II)$ Table 5 The assignments of  $\nu_{M-N}$  and  $\nu_{M-O}$  in metal complexes of pyridinecarboxylic acids (in  $cm^{-1}$ )

Ligand	$\nu_{M-N}$				$\nu_{M-O}$			
	Cu	Ni	Co	Zn	Cu	Ni	Co	Zn
PC	254	245	250	246	335	305	293	290
NA	270	230	235	200	327	—	267	280
INA	246	225	210	200	290	282	270	—

赤外スペクトルを比較することは興味深い。すなわち後者の錯体ではカルボキシル基はコバルトとの配位には関

与せず、ピリジン環窒素のみで配位していると考えられるから<sup>2)</sup>、 $\nu_{Co-O}$ に起因するピークは消失することが期待される。事実、Fig. 3に示したように、 $Co(NA)_2 \cdot 2H_2O$ にみられる  $267\text{ cm}^{-1}$ のピークに対応するピークは  $Co(NAH)_2Cl_2$ ではみられず、又、両錯体には  $(235 \sim 240)\text{ cm}^{-1}$ に共通したピークが観察されることより、 $\nu_{Co-N}$ に  $267\text{ cm}^{-1}$ のピークは帰属できる。

#### 4 結 言

以上の実験結果を考察することにより得られた主要な

結論は次のとおりである。

i) 磁気モーメントの値より、ピリジンカルボン酸のニッケル錯体及びコバルト錯体については八面体型構造が示唆された。アミノ安息香酸のニッケル錯体及び *p*-ABA のコバルト錯体についても、磁気モーメント値より、八面体型構造が推定されるが、*m*-ABA のコバルト錯体には四面体型構造を考えるのが妥当である。

ii) ピリジンカルボン酸及びアミノ安息香酸の2価金属錯体の遠赤外スペクトルを解析し、 $\nu_{M-N}$  及び  $\nu_{M-O}$  の帰属を行い、構造との関連性を考察した。

iii) 遠赤外スペクトルは金属イオンに依存した特異性を有し、これら配位子の金属錯体の同定に利用できる。

### 文 献

- 1) 喜谷喜徳, 斉藤玲子, 小池 久: 薬誌, **92**, 1063 (1972).
- 2) 喜谷喜徳, 野路雅英, 小池 久: 同上, **93**, 1269 (1973).
- 3) 木下達彦: 日化, **83**, 264 (1962).  
J. Lewis, F. Mabbs: *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3894 (1965).
- 4) H. Koizumi, K. Osaki: *J. Phys. Soc. Jap.*, **18**, 117 (1963).  
井上元道, 木下達彦, 久保昌二: 日化, **84**, 756 (1963).
- 5) F. A. Cotton, G. Wilkinson (中原勝儼訳): “無機化学”, 2nd Ed., p. 794 (1972), (培風館).
- 6) Idem.: *ibid.*, p. 785.
- 7) Idem.: *ibid.*, p. 784.
- 8) T. Inomata, T. Moriwaki: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 1148 (1973).
- 9) R. A. Condrate, K. Nakamoto: *J. Chem. Phys.*, **42**, 2590 (1965).
- 10) T. J. Lane, J. A. Durkin, R. T. Hooper: *Spectrochim. Acta*, **20**, 1031 (1964).
- 11) R. J. Clark, C. S. Williams: *Inorg. Chem.*, **4**, 350 (1965).
- 12) C. W. Frank, L. B. Rogers: *ibid.*, **5**, 615 (1966).

☆

**Far-infrared assignments for metal-ligand stretching vibrations and magnetic moments in bivalent metal complexes of pyridinecarboxylic acids and aminobenzoic acids.** Masahide Noji and Yoshinori KIDANI (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3-1, Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Anions of *o*-, *m*-, and *p*-pyridinecarboxylic acid (abbreviated as PC, NA, and INA) and those of *o*-, *m*-, and *p*-aminobenzoic acid (abbreviated as *o*-, *m*-, and *p*-ABA) reacted with bivalent metal ions {Cu(II), Ni(II), Co(II), and Zn(II)} to form metal complexes of the composition with the ligands to metal ions ratio of two to one. The magnetic moments of these metal complexes were calculated from the magnetic susceptibilities to deduce their structures, on the basis of their far-infrared spectra  $\{(600\sim 200)\text{cm}^{-1}\}$ . The far-infrared spectra were specific to the metal ions and can be applied to the identification of these metal complexes.

The observed magnetic moments, (3.05~3.23) B. M., suggested an octahedral structure for the nickel complexes of both pyridinecarboxylic acids and aminobenzoic acids. The magnetic moments of the cobalt complexes of the pyridinecarboxylic acids were found in the region of (4.6~5.5) B.M., suggesting an octahedral structure. However, the cobalt complexes of *o*-ABA and *m*-ABA gave the magnetic moments of 5.30 B. M. and 4.52 B. M., which can be correlated to an octahedral and a tetrahedral structure, respectively.

For the assignments of the stretching vibrations between the metal ions and the ligands, the far-infrared spectra of the metal complexes of aniline and benzoic acid were also measured. The reported assignments of metal-ligand stretching vibrations in the metal complexes of pyridine,  $\alpha$ -picoline, and glycine were utilized for analyzing the far-infrared spectra of the pyridinecarboxylic acids-metal complexes.

For the metal pyridinecarboxylates, the peaks observed in the frequency regions of  $(246\sim 270)\text{cm}^{-1}$ ,  $(225\sim 250)\text{cm}^{-1}$ ,  $(210\sim 250)\text{cm}^{-1}$ , and  $(200\sim 246)\text{cm}^{-1}$  were assigned to  $\nu_{\text{Cu-N}}$ ,  $\nu_{\text{Ni-N}}$ ,  $\nu_{\text{Co-N}}$ , and  $\nu_{\text{Zn-N}}$ , while those of  $(290\sim 335)\text{cm}^{-1}$ ,  $(282\sim 305)\text{cm}^{-1}$ ,  $(267\sim 293)\text{cm}^{-1}$ , and  $(280\sim 290)\text{cm}^{-1}$  to  $\nu_{\text{Cu-O}}$ ,  $\nu_{\text{Ni-O}}$ ,  $\nu_{\text{Co-O}}$ , and  $\nu_{\text{Zn-O}}$ , respectively. For the metal aminobenzoates, the peaks observed in the frequency regions of  $(444\sim 482)\text{cm}^{-1}$ ,  $(360\sim 375)\text{cm}^{-1}$ ,  $(380\sim 410)\text{cm}^{-1}$ , and  $(370\sim 413)\text{cm}^{-1}$  were assigned to  $\nu_{\text{Cu-N}}$ ,  $\nu_{\text{Ni-N}}$ ,  $\nu_{\text{Co-N}}$ , and  $\nu_{\text{Zn-N}}$ , while those of  $(297\sim 375)\text{cm}^{-1}$ ,  $(260\sim 312)\text{cm}^{-1}$ ,  $(250\sim 300)\text{cm}^{-1}$ , and  $(272\sim 290)\text{cm}^{-1}$  to  $\nu_{\text{Cu-O}}$ ,  $\nu_{\text{Ni-O}}$ ,  $\nu_{\text{Co-O}}$ , and  $\nu_{\text{Zn-O}}$ , respectively.

(Received Feb. 12, 1975)

### Keywords

Far-infrared spectra  
Bivalent metal aminobenzoates  
Bivalent metal pyridinecarboxylates  
Structure elucidation