

付加反応の NMR 法による研究 (第3報)

Co(II) イオウ配位錯体とアミンの付加反応

南条道夫*

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Adduct Formation (III) Adduct Formation between Sulfur Coordinate Cobalt Complexes and Amines By Michio NANJO

Magnetic moments and proton resonance shifts were measured for bis (diethyldithiophosphinato) cobalt (II), $\text{Co}(\text{DTN})_2$, bis (diethylthiophosphinato) cobalt (II), $\text{Co}(\text{DMN})_2$ and bis (diethylthiophosphato) cobalt (II), $\text{Co}(\text{DMP})_2$ in amine- CDCl_3 solutions.

The results obtained were as follows:

- 1) Three cobalt (II) complexes were found to give the σ type contact shift and the pseudo-contact shift to pyridine protons.
- 2) From the pseudo-contact shift of $\text{Co}(\text{DTN})_2 \text{py}_2$ in pyridine CDCl_3 solutions, the bond distance between cobalt and nitrogen atoms was estimated to be 2.1 Å.
- 3) $\text{Co}(\text{DMP})_2$ was found to form very stable adduct and $\text{Co}(\text{DMN})_2$ very unstable adduct with pyridine.
- 4) $\text{Co}(\text{DMN})_2$ was found to form 1:2, $\text{Co}(\text{DMN})_2 \text{py}_2$ adduct in pyridine- CDCl_3 solution.

(Received June 15, 1972)

1. 緒 言

前報^{1,2)}では主として Ni(II) イオウ配位錯体とアミンの付加体についてコンタクトシフトから付加結合の性質について述べてきた。Ni(II) 錯体では g 値の等方性から擬コンタクトシフトは無視でき、コンタクトシフトのみで各プロトンの NMR 挙動を説明することができた。本報では Co(II) イオウ配位錯体として $\text{Co}(\text{DTN})_2$, $\text{Co}(\text{DMN})_2$, $\text{Co}(\text{DMP})_2$ を用いた。ここで DTN⁻: ジエチルジチオホスフィン, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2^-$, DMN⁻: ジエチルチオホスフィン, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSO}^-$ および DMP⁻: ジエチルチオホスフェートイオン, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSO}^-$ を示す。これらの Co(II) 塩はピリジンなどのアミンと付加体を形成し、可視吸収スペクトルに変化が見られ、その変化を利用してベンゼン中で付加体の安定度が求められた。これらの溶存状態に関する知見を基にして d^7 , Co(II) 錯体のアミン溶液中における NMR を測定し、Ni(II) 付加体との比較、酸素およびイオウ錯体との比較により付加体の性質に関する知見を若干得たので報告する。

2. 実験方法

NMR の測定は前報^{1,2)}と同様にしておこなった。Co(II) 錯体の合成は $\text{Co}(\text{DTN})_2$, $\text{Co}(\text{DMN})_2$ は文献に従っておこなった^{3,4,5)}。Co(DMP)₂ に関してはその報告はなく新化合物である。Co(DMP)₂ は次のようにして合成した。KDMP を文献に従って合成し⁶⁾、KDMP と硫酸コバル

選鉱製錬研究所報告 第603号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 南条道夫: 選研集, **28** (1972), 33.

2) 南条道夫: 選研集, **28** (1972), 43.

3) W. Kuchen, & A. Judat: Chem. Ber., **100** (1967), 991.

4) W. Kuchen, & H. Hertel: Chem. Ber., **101** (1968), 1991.

5) W. Kuchen, & H. Meyer: Z. anorg. allg. Chem., **333** (1964) 71.

6) M.I. Kabachnic, S.T. Joffe & T.A. Mastryvhova: "Soviet Research on Organophosphorous Compounds" Consultants Bureau, Inc., p 248 New York.

トをベンゼン中で還流し、ベンゼン層を分離後ベンゼンを追い出し、イソプロピルアルコールより再結晶をおこなった。青色針状の軽い結晶であり、分析値はよい一致を示した(第1表)。

第1表 Co(II) 錯体の分析値

錯体		C 計算	% 実測	H 計算	% 実測	N 計算	% 実測
Co(DMP) ₂	Co{(C ₂ H ₅ O) ₂ PSO} ₂	24.19	24.20	5.07	5.36		
Co(DMP) ₂ py ₄		47.12	47.20	5.64	5.65	7.85	7.68
Co(DMN) ₂ *	Co{(C ₂ H ₅) ₂ PSO} ₂	28.84	28.59	6.05	5.78		
Co(DTN) ₂	Co{(C ₂ H ₅) ₂ PSS} ₂	26.29	26.80	5.52	5.50		
Co(DTN) ₂ py ₂		41.29	41.79	5.78	5.66	5.35	5.39

* ピリジン付加体はピリジンの昇華が早く分析不能

Ni(EX)₂, Ni(EAf)₂ との比較のため, Co(EX)₂, Co(EAf)₂ の合成を試みたが, これらは全て酸化され Co(III) 塩となり, Co(EX)₃, Co(EAf)₃ が得られた。これらは配位座が満されているためピリジンと付加体を形成せず, 付加反応の研究には不相当であった。Co(EAf)₂ は空気を断って合成すると青色の溶液として得られるが, 空気中ではすみやかにこげ茶色の Co(III) 塩となった。

3. 実験結果および考察

3.1 イオウ配位 Co(II) とそのアミン付加体の磁性

各錯体およびその付加体の磁気モーメントの測定値を第2表に示す。本研究に用いたイオウ配位 Co(II) 錯体は全て常磁性であり, また, その付加体も常磁性であった。この結果は可視吸収スペクトルの結果と一致している。四面体高スピンの基底状態は 4A_2 , (e_g)⁴(t_{2g})³ であり, 不対電子3個に相当するスピン単独磁気モーメントの値 (3.87B. M.)** に Co(DTN)₂, Co(DMN)₂, Co(DMP)₂ の値は近く, これより磁気モーメントに軌道の寄与が少ないと推定される。

第2表 イオウ配位コバルト(II) 錯体とそのアミン付加体の磁性, 292°K

化合物	χ_M (c. g. s. $\times 10^{-6}$)	μ (B. M.)	化合物の色
Co(DTN) ₂	6050	3.76	緑
Co(DTN) ₂ py ₂	9724	4.77	青
Co(DMP) ₂	6500	3.90	青
Co(DMP) ₂ py ₄	10120	4.86	桃
Co(DMN) ₂	6940	4.03	青
Co(DMN) ₂ py ₄	8730	4.52	桃

一方, ピリジン付加体では 4.2~4.9 B. M. と磁気モーメントはかなり大きく, 低スピン正八面体構造を取った場合の値, たとえば CN⁻ や NO₂⁻ などの強い配位子で形成される錯体, すなわち K₂Ba[Co(NO₂)₆] などに見られる値 (1.81 B. M. 300°K) よりはるかに大きく, 単イオン(高スピン)に近い常磁性を示しており, 八面体高スピン, ${}^4T_{1g}$, (t_{2g})⁵(e_g)² の電子配置であることがわかる。比較のため代表的な Co(II) 錯体の値を第3表に戻す。

Co(II) 錯イオンの磁性は一般に Co²⁺ 単イオンに近い常磁性を示すものが多い。第3表の CoCl₂py₂ の磁気モーメントは本実験で求められたピリジン付加体の値に近い。ただし, Co²⁺ 単

** d⁷ 低スピンでは 1.73 B. M.

第3表 代表的なコバルト (II) 錯体の磁気モーメント

八面体構造錯体	μ . B. M.	四面体構造錯体	μ . B. M.
[Co (NH ₃) ₆] (ClO ₄) ₂	5.04	α -[CoCl ₂ (NH ₃) ₂]	5.50
[Copy ₆] (ClO ₄) ₂	4.87	β -[CoCl ₂ (NH ₃) ₂]	5.34
[Co (dip) ₃] (ClO ₄) ₂	4.85	[Co Cl ₂ py ₂] 紫	4.60
[Co (H ₂ O) ₆] Cl ₂	4.94	[Co Cl ₂ py ₂] 青	4.93
K ₂ Ba [Co (NO ₂) ₆]	1.86	Hg [Co (CNS) ₄]	4.33
[Co (diarsine) ₃] (ClO ₄) ₂	1.92	(pyH) ₂ [CoCl ₄]	4.74

イオン自身の磁気モーメントはスピン単独における値, 3.87 B. M. より著しく大きく*, 第3表に示した錯イオンの磁気モーメントもこれに対応している。

Nyholm ら⁷⁻⁹⁾ はこのような理論値と実測値の差を錯体の構造や結合との関連から論じており, Co(II) 化合物はその磁気モーメントから2種に分類できるとした。すなわち,

- 1) いわゆるイオンの錯体で磁気モーメント μ は 4.3~5.6 B. M.
- 2) いわゆる共有的錯体で磁気モーメント μ は 1.8~2.9 B. M.

本実験で得られた結果に従えば, 付加体は弱い配位子を配位したイオン性化合物であることを示しており, 四面体と八面体との境界にあり, 等方的な正八面体からのずれを示している^{7,8,9)}。これは中性分子のピリジンと陰イオンのイオウ配位子の配位としての強さが大きく異なり, ピリジンがより強く Co(II) イオンに配位し, 付加体中では [Copy₄](DMP)₂, [Copy₄](DMN)₂, [Copy₂](DTN)₂ と示される結合様式を取り, 予想される正八面体としての値 (4.9~5.6 B. M.) より, やや小さくなったものと考えられる。

3.2 Co(DTN)₂ による大過剰ピリジンプロトンの常磁性シフト

Co(II) 錯体自体が常磁性であるためイオウ配位子中のプロトンの吸収は見い出せなかった。このためまずアミンのプロトンの挙動について検討した。

第1図に Co(DTN)₂-py 系の NMR スペクトルを示す。ピリジンの各プロトンは Ni(II) 錯体の場合と同じく, 低磁場へシフトし, その大きさは, Ni(II) 付加体の場合と同じく, 窒素原子に近いプロトンほどシフトは大きい。Ni(II) 錯体の場合と異なる点は各アミンプロトンのスペクトルは α -H を除き, 構造を保持していることである。第1図からわかるように, β -H は 7~8cps のダブルットとなり, γ -H は 7~8cps のトリプレットとなっているが, シフトの大きい α -H は構造を持たない。また -300cps 付近に錯体濃度が増加するにつれ幅広の吸収帯が現われる。この吸収帯は配位子のエチル基のプロトンであろう**。

第2図に錯体濃度とシフトの関係を示す。

Co(DTN)₂-py 系の結果を第4表にまとめた。比較のため Ni(DTN)₂-py 系を共に示す。第4表より Co(II) 錯体では相当する Ni(II) 錯体にくらべてシフトの大きさは小さい。一般に Co(II) 錯体では磁気異方性が見られることが知られており^{10,11)}, このため常磁性シフトのもう一方の原因, すなわち, 擬コンタクトシフトが生ずることになる。すでに Ni(II) 錯体で説明¹⁾したように結合を通じての対電子の伝達 (コンタクトシフト) の他に空間を通じての電子スピンと核スピンの双極子相互作用が知られている。

* スピン単独の値からのずれは, スピン-軌道の相互作用が完全には消滅していないことを示しており, このような場合, 磁気モーメントは次の式で示される。

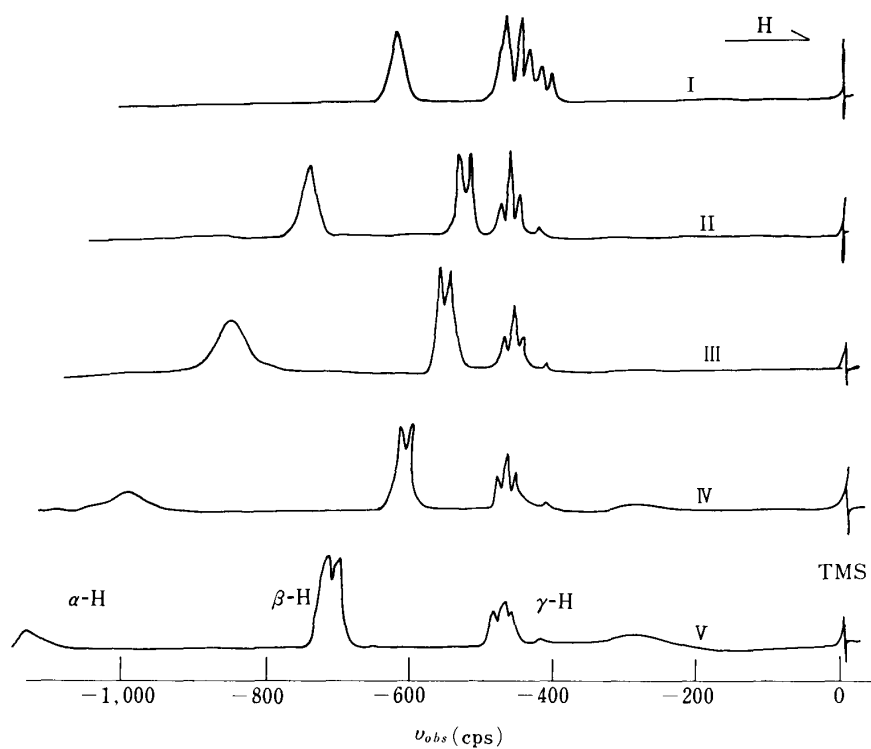
$$\mu = \sqrt{J(J+1)}, \text{ 内部量子数 } J \text{ を用いると } \text{Co}^{2+} \text{ については } 6.63 \text{ B. M. が得られる。}$$

7) B.N. Figgis, & R.S. Nyholm: J. Chem. Soc. (1954), 12.

8) R.S. Nyholm: Quart Rev., 7 (1953) 377.

9) R.S. Nyholm: 化学と工業, 21 (1968) 337.

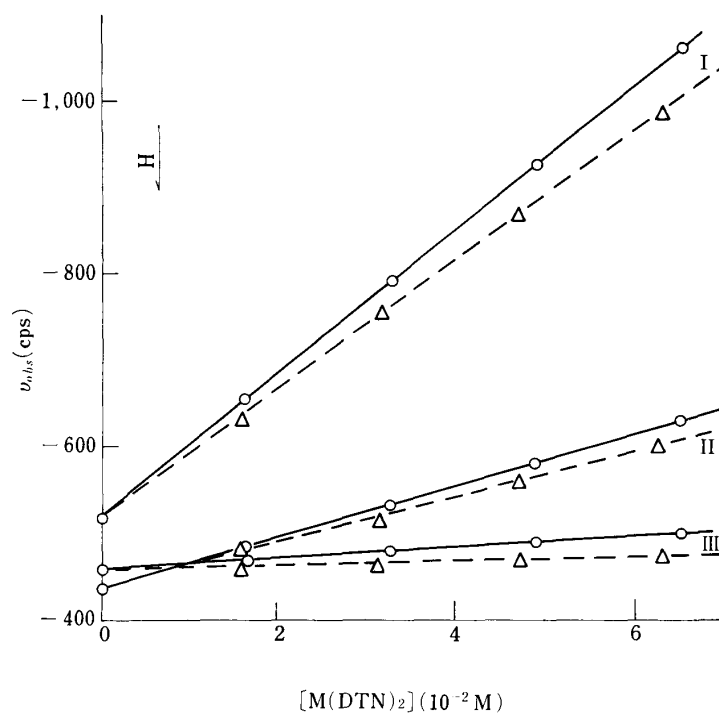
** この吸収については第4報で詳しく述べる。

第1図 $\text{Co}(\text{DTN})_2\text{-py}$ 系の NMR スペクトル

$\text{Co}(\text{DTN})_2$ I: $1.56 \times 10^{-2}\text{M}$, II: $3.13 \times 10^{-2}\text{M}$

III: $4.69 \times 10^{-2}\text{M}$, IV: $6.26 \times 10^{-2}\text{M}$

V: $1.23 \times 10^{-1}\text{M}$, py: すべて 1.27M

第2図 $\text{Ni}(\text{DTN})_2$ および $\text{Co}(\text{DTN})_2\text{-py}$ 系のコンタクトシフト

実線: $\text{Ni}(\text{DTN})_2$, 点線: $\text{Co}(\text{DTN})_2$

I: $\alpha\text{-H}$, II: $\beta\text{-H}$, III: $\gamma\text{-H}$

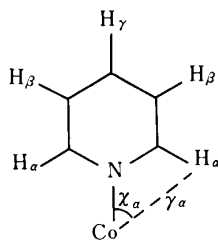
第4表 Co(DTN)₂-py 系におけるプソイドコンタクトシフトの寄与

プロトン	$\Delta\nu$, cps Ni(DTN) ₂	$\Delta\nu$, cps Co(DTN) ₂	その差 cps	相対比
α -H	-18,840	-17,100	1,740	1.00
β -H	-6,720	-5,680	1,040	0.60
γ -H	-1,270	-360	910	0.52

擬コンタクトシフトの定量的な表現は、次の式で示される^{10,11}).

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu} = \frac{-\beta^2 S(S+1)}{45 kT} \left(\frac{3\cos^2 \chi - 1}{\gamma_i^3} \right) (3g_{\parallel}^2 + g_{\parallel} \cdot g_{\perp} - 4g_{\perp}^2) \cdots (1)$$

ここで γ_i は第3図に示されるように中心金属イオンと i 番目の核を結ぶベクトルの長さ、 χ はこのベクトルと主たる分子軸とのなす角である。したがって擬コンタクトシフトは g 値の異方性 (異方性のない場合は $g_{\parallel} = g_{\perp}$ で $\Delta\nu_i/\nu = 0$) と錯体の構造 (γ_i , χ) に依存している。すなわち、コンタクトシフトは共有結合に関連しており、擬コンタクトシフトはイオン対のような単独の効果として観測される。

第3図 Co(DTN)₂ py₂ の分子構造決定のパラメーター (C-C 1.39Å, C-H 1.09Å とした)

Kluiber ら¹¹) の例にならって Co(II) 錯体と Ni(II) 錯体のピリジンプロトンのシフトの差を擬コンタクトシフトによるものとして中心金属 Co(II) とピリジンの窒素との距離を推定した (コンタクトシフトは Co(II) 錯体と Ni(II) 錯体で同じ大きさの寄与をすると仮定する)。第4表の差は α -H : β -H : γ -H = 1.00 : 0.60 : 0.52 であり、この比を説明できるように次の式の γ_i を調整して実測値に合致させたのが第5表である。

第5表 Co-N の長さとしフトの相対比

推定距離 Co-N (Å)	計 算 相 対 比		
	α -H	β -H	γ -H
1.9	1.00	0.74	0.64
2.0	1.00	0.64	0.55
2.1	1.00	0.59	0.50
2.2	1.00	0.54	0.45
実測相対比	1.00	0.60	0.52

10) G.N. LaMar, W. Dew: Horrocks, Jr., & L.C. Allen: J. Chem. Phys., **41** (1964), 2126.

11) R.W. Kluiber & W. Dew Horrocks, Jr.: J. Am. Chem. **87**, (1965), 5350.

12) H.M. McConnel & R.E. Robertson: J. Chem. Phys., **29** (1958), 1361.

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_\alpha : \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_\beta : \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_\gamma = \left(\frac{3\cos^2\chi_\alpha - 1}{\gamma_\alpha^3}\right) : \left(\frac{3\cos^2\chi_\beta - 1}{\gamma_\beta}\right) : \left(\frac{3\cos^2\chi_\gamma - 1}{\gamma_\gamma^3}\right) \dots\dots\dots (2)$$

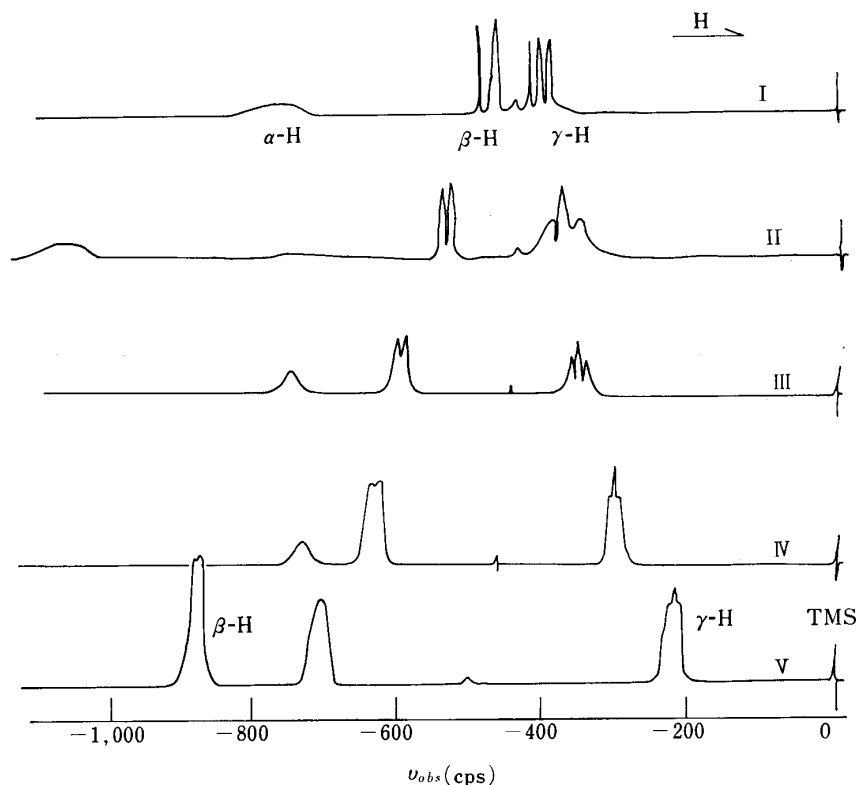
g 値の項は一定値を持つので消去できる。また、この計算に当たって、ピリジン環を正六角形、ピリジンの各プロトンはその平面上にあり、六角形の中心と各炭素を結んだ直線上で最大の存在確率を示すとした。ピリジン環の大きさは C-C 1.39Å, C-H 1.09Å とした¹¹⁾。第5表から Co-N が 2.1Å で実測値と計算値は最もよい一致を示していることがわかる。この値は Co(II) とほとんどイオン半径の異なる Ni(II) 付加体, Ni(EAf)₂py₂ (八面体) の X線解析で求められている Ni-N の距離 2.11Å とよい一致を示し、上述の仮定の妥当性がわかる。

このように Co(II) 付加体では結合を通じてのコンタクトシフトの他に、空間を通じての相互作用があり Ni(II) とは若干異なっているが、しかし、Co(DTN)₂-py 系では Ni(DTN)₂-py 系と同様、 σ 結合を通じてのコンタクトシフトが寄与の大部分を占めていることがわかった。

3.3 Co(DMP)₂ による大過剰ピリジンプロトンの常磁性シフト

第4図に Co(DMP)₂-py 系の化学シフトを示す。またシフトと錯体濃度との関連を第5図および第6表に示す。

α -H および β -H は低磁場シフトするが、 γ -H は高磁場シフトすることがわかる。また、Co(DMP)₂ 濃度の増加に伴って -740~-700cps にかけて Co(DMP)₂ 濃度に比例する面積を持つ吸収が現われる。各プロトンは α -H を除き、構造を保持し、 β -H はダブルット、 γ -H はトリ



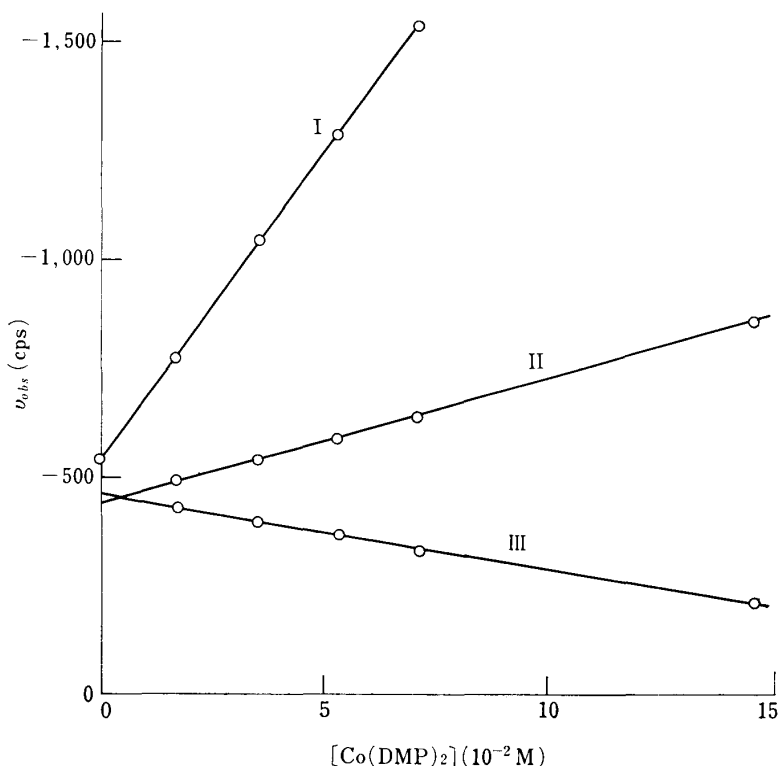
第4図 Co(DMP)₂-py 系の NMR スペクトル

Co(DMP)₂ I: $1.76 \times 10^{-2}M$, II: $3.57 \times 10^{-2}M$

III: $5.33 \times 10^{-2}M$, IV: $7.14 \times 10^{-2}M$

V: $1.45 \times 10^{-1}M$

ピリジンはすべて 1.27M 一定



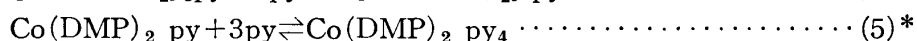
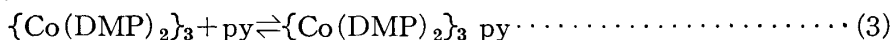
第 5 図 Co(DMP)₂-py 系のコンタクトシフト
I: α-H, II: β-H, III: γ-H
py: 1.27M 一定

第 6 表 Co(DTN)₂, Co(DMP)₂ および Co(DMN)₂ のピリジン
プロトンにおよぼすシフト, 37°C, 重クロロホルム中 1.27 M
ピリジン

シフト	プロトン	Co(DTN) ₂	Co(DMP) ₂	Co(DMN) ₂
Δν, cps	α-H	-17,100	-35,400	-15,350
	β-H	-5,680	-9,950	-3,130
	γ-H	-360	+4,270	+910
相対比 α-H を -10.0 と した場合	α-H	-10.0	-10.0	-10.0
	β-H	-3.3	-1.7	-2.0
	γ-H	-0.2	+1.2	+0.6
ピリジン 1 モル 当り, cps	α-H	-4,780	-4,950	-2,150
	β-H	-1,590	-830	-440
	γ-H	-100	+600	+130

プレットとして観測されている。

-740~-700cps 付近の吸収は Co(DMP)₂ 中の OEt 基による吸収であり Co(DTN)₂ と同様な現象であるが, γ-H の高磁場シフトは Co(DTN)₂ には見られなかった現象である。Co(DMP)₂-py 系の付加反応はベンゼン溶液中で研究した結果, 次の反応式に従い, 最終的には 1:4 の Co(DMP)₂ py₄ が生成する²⁾。

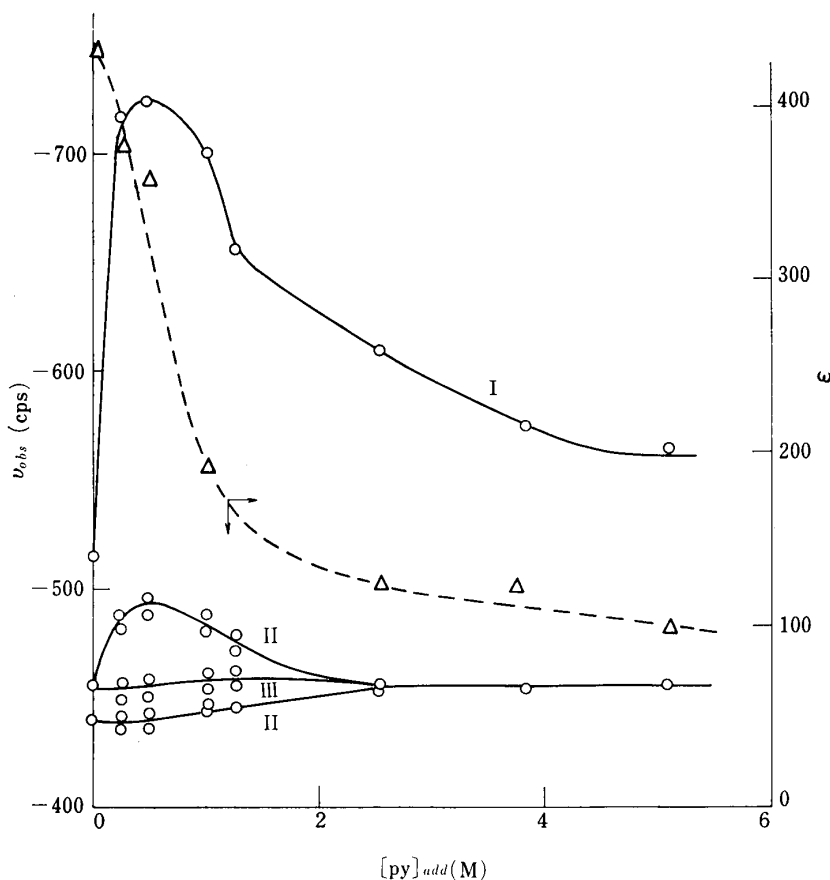


* 1:4 付加体は Co(acac)₂ の例から単量体と考えられる。

最終生成物は $\text{Co}(\text{DMP})_2$, 1分子に4分子の py を付加しており, 1:2付加体の $\text{Co}(\text{DTN})_2\text{py}_2$ とは構造的に異なっていると考えられる. 本実験はピリジン 1.27M と高濃度のため, $\text{Co}(\text{DMP})_2$ は全て4分子のピリジンを付加しており, 溶液は桃色であった. このため $\text{Co}(\text{DTN})_2$ とくらべ g 値の異方性が大きくなり, 擬コンタクトシフト (高磁場シフト) の寄与が大きくなり, コンタクトシフトの比較的少ない $\text{Co}(\text{II})$ から最も遠い距離にある γ -H が正味のシフトとして高磁場になったものと考えられる. 擬コンタクトシフトによる効果を含めても, α -H のシフトの大きさは $\text{Co}(\text{DMP})_2$, 1M 当たり $-15,600\text{cps}$ と従来の $\text{Ni}(\text{II})$ および $\text{Co}(\text{DTN})_2$ に比較して, かなり大きくなっている. これは (5) 式で示されるように, 常磁性分子, 1分子中に4個のピリジンが含まれるため, 常磁性ピリジンのモル分率が大きくなったためであろう. $\text{Co}(\text{DMP})_2$ に相当する $\text{Ni}(\text{DMP})_2$ は合成できず, $\text{Co}(\text{DMP})_2\text{py}_4$ (桃色板状) の構造を $\text{Co}(\text{DTN})_2\text{py}_2$ の場合と同様にして推定することはできなかった. $\text{Co}(\text{DMP})_2\text{py}_4$ 系でも, コンタクトシフトは σ 系を通じておこなわれていることが, 第4, 5図より明らかである*.

3.4 $\text{Co}(\text{DMN})_2$ による大過剰ピリジンプロトンの常磁性シフト

$\text{Co}(\text{DMN})_2$ の DMN^- イオンは DTN^- イオンの2個のイオウ原子 (配位原子) の内1個を酸素でおきかえたもので, 可視吸収スペクトルからはピリジン中で 1:4 の付加体の生成が認められ, $\text{Co}(\text{DMP})_2\text{py}_4$ と同様に桃色の結晶が得られるが, それは非常に不安定であり, ピリジンを放出し, 青色の $\text{Co}(\text{DMN})_2$ に戻りやすい. このためシフトの大きさは $\text{Co}(\text{DMP})_2$ と比較するとその



第6図 $\text{Co}(\text{DMN})_2$ - py 系のコンタクトシフトのピリジン濃度依存性
 $\text{Co}(\text{DMN})_2$: $1.62 \times 10^{-2}\text{M}$ CDCl_3 溶液
 点線は 640nm における分子吸光係数 ϵ .
 I: α -H, II: β -H, III: γ -H

* π 系ではシフトの方向は互いに逆方向となり, その大きさも同程度である. 第4報において π 系の例を述べる.

半分程度である。

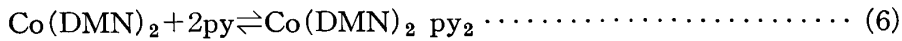
γ -H では高磁場シフトが見られることから $\text{Co}(\text{DMP})_2 \text{py}_4$ と同様な g 値の大きな異方性が推定される。第6表にシフトの大きさを示す。付加体が非常に不安定なので、錯体濃度を一定にし、各ピリジン濃度におけるピリジンの各プロトンの挙動を追跡した。第6図にその結果を示す。

α -H はピリジンを増加させると、始めの反磁性の位置から低磁場シフトするが、極大値をすぎるとしだいに元に戻り始め、高磁場シフトする。

β -H は2本のスペクトルを示し、一方は α -H と同じ傾向を示すが、一方はほとんど変化しない。また γ -H はわずかに低磁場シフトするのみである。

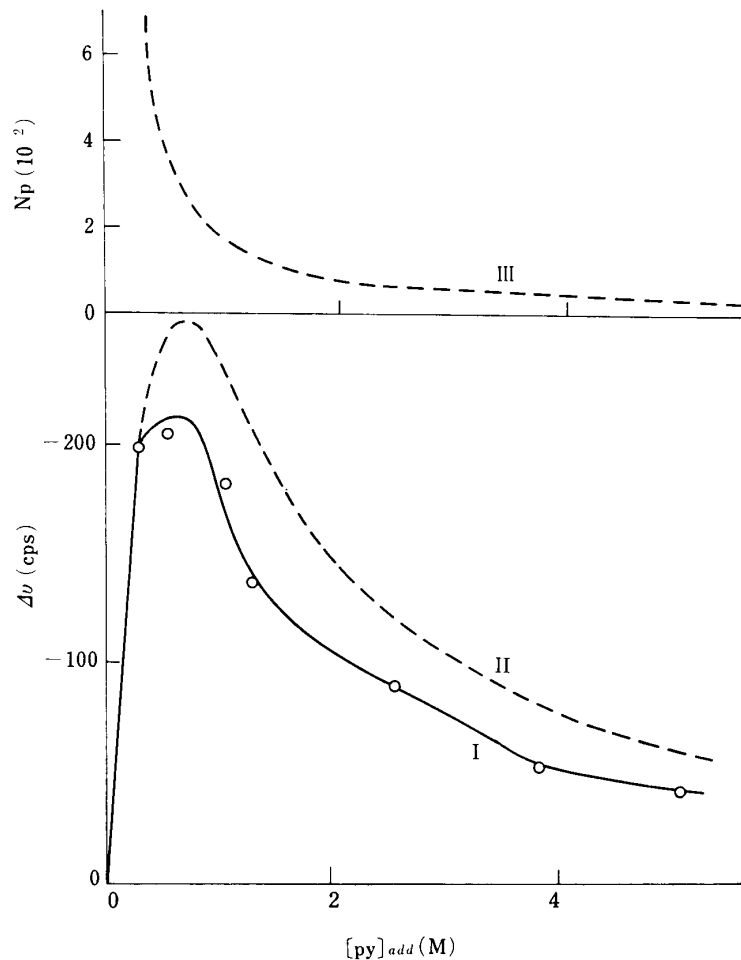
β -H, α -H はピリジン濃度が高くなると広巾のシングレットとなる。これらの各プロトンの挙動を NMR 法のみにより説明することは困難であり、可視吸収スペクトルによる溶存状態に関する知見が必要である。第6図に 640nm における吸光度の変化を示す。この変化より 1:2 付加体の生成と $\beta_2=2.5$ が求められた。この結果を用いて各プロトンの挙動を説明することにする。

このような系では反応式は次のように示され、



$$\beta_2 = [\text{Co}(\text{DMN})_2 \text{py}_2] / [\text{Co}(\text{DMN})_2][\text{py}]^2 \cdots \cdots \cdots (7)$$

ここで β_2 は 1:2 付加体の安定度定数、NMR のシフトは前報¹⁾の(5)式を用い、次のように示される。



第7図 コンタクトシフトの濃度依存性の説明 (測定条件は第6図に同じ)
 I: 実測値, II: 計算値, III: モル分率のみにシフトが依存する場合

$$\Delta\nu_{obs} = N_p \Delta\nu_p = \frac{[\text{py}]_p}{[\text{py}]_t} \Delta\nu_p = \frac{2 [\text{Co}(\text{DMN})_2 \text{py}_2]}{[\text{py}]_t} \cdot \Delta\nu_p \dots \dots \dots (8)$$

(7) 式の β_2 を用いて,

$$\Delta\nu_{obs} = \frac{2 [\text{py}]^2 [\text{Co}(\text{DMN})_2]}{[\text{py}]_t} \cdot \beta_2 \Delta\nu_p \dots \dots \dots (9)$$

ピリジンは大過剰に存在するので $[\text{py}] = [\text{py}]_t = [\text{py}]_{add}$ とおくことができるので,

$$\Delta\nu_{obs} = 2\beta_2 [\text{py}]_{add} [\text{Co}(\text{DMN})_2] \cdot \Delta\nu_p \dots \dots \dots (10)$$

となり, $[\text{py}]_{add}$ の増加により, $\Delta\nu_{obs}$ は増加するが, 一方遊離の $\text{Co}(\text{DMN})_2$ 濃度は減少するので β_2 , $\text{Co}(\text{DMN})_2$ 濃度のいずれかがわからないと $\Delta\nu_{obs}$ を求められず, NMR 法の限界がある. また, $\Delta\nu_p$, すなわち, 完全に付加体が生成している場合の単位錯体濃度当たりのシフトの大きさが, 付加体が不安定なため求められないので, $\Delta\nu_p$ を適当に仮定する必要がある. 第6表の $-15,350$ cps(α -H) を用い, β_2 として $2.5 \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2}$ を代入し, 各ピリジン濃度において $[\text{Co}(\text{DMN})_2]$ を求め, $\Delta\nu_{obs}$ を計算すると第7図に示される曲線 II が得られる. この α -H の計算値は第6図の実測曲線と形が似ており, 平行移動すなわち, $\Delta\nu_p$ を $-16,300$ cps と大きくすることによりほぼ曲線と一致させることができる. 付加体形成がピリジン低濃度で完了している場合には曲線 III で示される逆比例の曲線となる.

以上の事実は $\text{Co}(\text{DMN})_2 \text{py}_2$ が非常に不安定であることを示している. 用いたピリジン濃度では添加した $\text{Co}(\text{DMN})_2$ の一部が付加体を形成し, ピリジン濃度の増加に伴い, 付加体の生成が顕著になり, 常磁性ピリジンの濃度が増加し, 低磁場シフトの現象が見られ, さらにピリジンが増加すると常磁性ピリジンのモル分率は減少し, このため高磁場シフトすると考えられる. このように NMR 法により, 付加体の生成過程を追跡できるためには, 付加体の安定度が適当に小さく, 用いるピリジン濃度で付加体の生成が顕著になり始める例にかぎられる. $\text{Co}(\text{DTN})_2$, $\text{Co}(\text{DMP})_2$ では付加体の安定度が大きく, このような現象は見られず, 前報²⁾の第1および第2図で見られるように, 常磁性分子のモル分率のみでシフトの大きさが決定され, 第7図曲線 III と同様な挙動が見られるだけであることがわかる.

4. 結 言

$\text{Co}(\text{DTN})_2$, $\text{Co}(\text{DMP})_2$, $\text{Co}(\text{DMN})_2$ による大過剰ピリジンプロトンの NMR スペクトルを測定し, 次の結果を得た.

- 1) $\text{Co}(\text{II})$ 錯体ではコンタクトシフトの他に擬コンタクトシフトの寄与がある.
- 2) $\text{Co}(\text{DTN})_2$ の 1:2 付加体より $\text{Co}(\text{DMP})_2$ の 1:4 付加体での擬コンタクトシフトは大きく, $\text{Co}(\text{DMP})_2$ が非常に安定な付加体を作ることがわかる.
- 3) $\text{Co}(\text{DTN})_2$ と $\text{Ni}(\text{DTN})_2$ 1:2 付加体を比較し, 擬コンタクトシフトの大きさから Co-N 間の結合距離を 2.1 \AA と求めた.
- 4) $\text{Co}(\text{DMN})_2$ は非常に不安定な 1:2 付加体を形成し, β_2 として $2.5 \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2}$ とすると実測したピリジンの α -H の挙動を説明することができた.
- 5) $\text{Co}(\text{DTN})_2$, $\text{Co}(\text{DMP})_2$, $\text{Co}(\text{DMN})_2$ 系ではコンタクトシフトは σ 系による不対電子の伝達が原因で π 系による寄与は見られず, $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体と同様な結果が得られた.

本研究にあたり有益なご討論をいただいた本研究所菅野卓治博士および臼井進之助博士に深く感謝いたします.