

付加反応の NMR 法による研究 (第4報)

Co(DMP)₂ アミン N-オキサイド付加体および 付加体中のエチルプロトンの NMR

南条道夫*

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Adduct Formation (IV) NMR Behaviors of Amine N-Oxide Adducts and of Paramagnetic Ethyl Protons in₃ Sulfur Ligand By Michio NANJO

Pyridine N-Oxide and its monomethyl derivatives were found to form 1:2 adducts with bis (diethylthiophosphato) cobalt (II) complex, Co(DMP)₂ and electron spin density distribution in these ligands was studied by NMR.

The unpaired electrons of cobalt atom were observed to transfer *via* π bonding from cobalt (II) to oxygen atom of amine N-oxides.

Existence of some steric hindrance in α -picoline N-oxide adducts was estimated from the individual behaviors of β -protons of the amine.

In addition to these results, NMR spectra of sulfur ligand protons of cobalt complexes were obtained only in pyridine-CDCl₃ solutions, and from the intensity of the absorption, the resonance protons were found to be methyl protons of ethyl groups in Co(DMP)₂.

(Received June 15, 1972)

1. 緒 言

前報¹⁾まで主としてピリジン型アミンとイオウ配位 Co(II) および Ni(II) 錯体とで形成される付加体について述べて来た。ここでは異なったタイプの塩基としてピリジン型アミン N-オキサイドを取り上げ、その付加結合の性質について検討した。また、前報で見いだされた常磁性 Co(II) 錯体中のエチルプロトンの挙動について 2, 3 の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

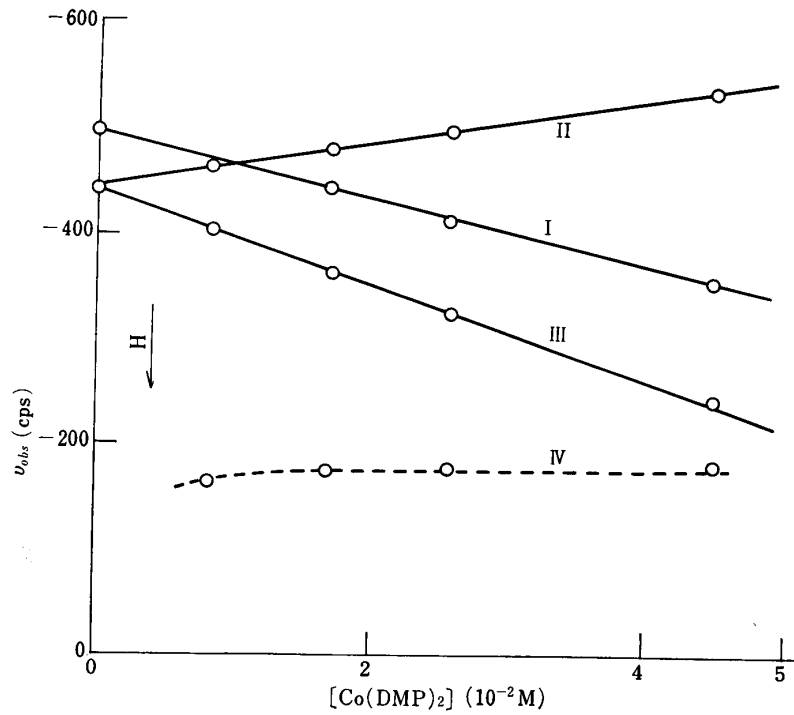
NMR の測定は前報と同じである¹⁾。アミン N-オキサイドとして、ピリジンおよび α , β , γ 各ピコリンの N-オキサイドを用いた。N-オキサイド類はベンゼンより再結晶して用いた。

3. 実験結果および考察

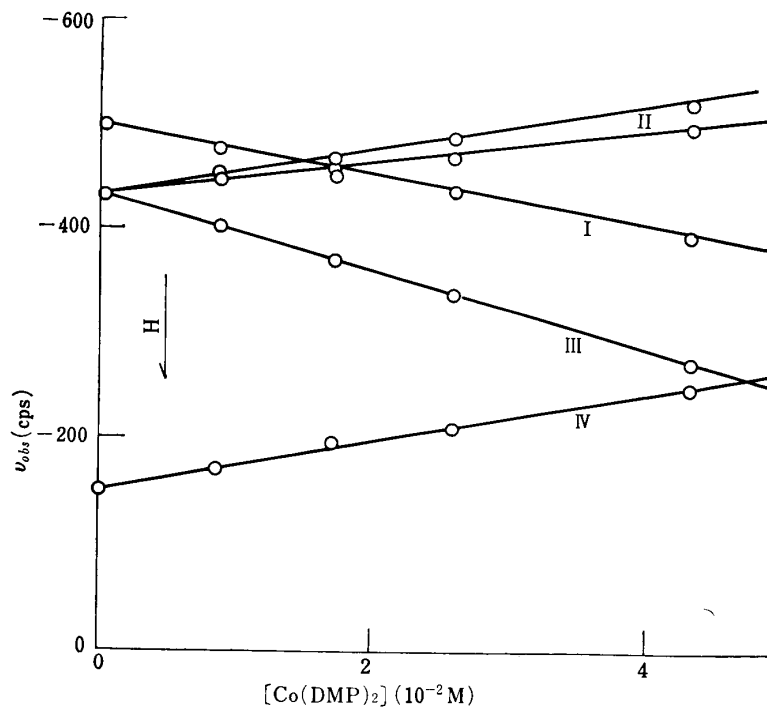
3.1 Co(DMP)₂ による大過剰アミン N-オキサイドの常磁性シフト

Co(DMP)₂ はピリジン N-オキサイドおよび各ピコリン N-オキサイドと反応し、青紫色の溶液を生成する。ピリジン N-オキサイドは非常に弱い塩基であり ($pK_a=0.56$), Ni(EX)₂, Ni(EAf)₂, Ni(DTN)₂ とは反応しないが、Co(DMP)₂ とは反応する。

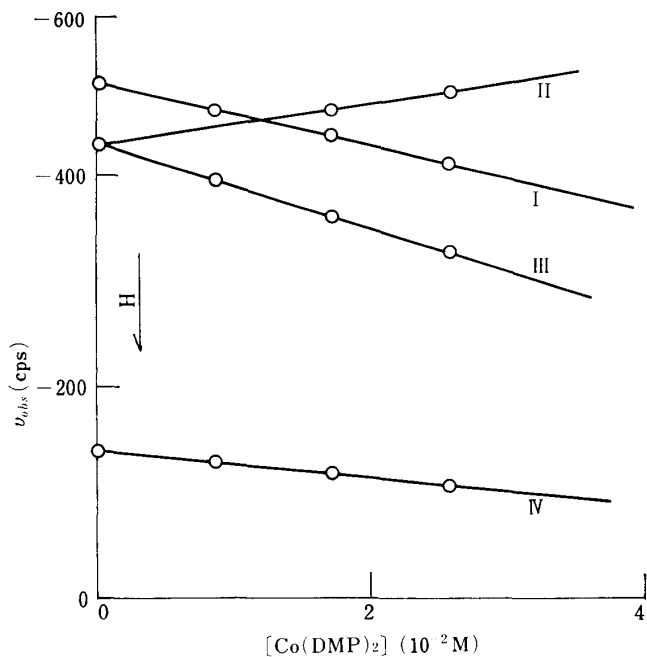
第 1~4 図に各アミン N-オキサイドの各プロトンの常磁性シフトの様子を示す。また、それら



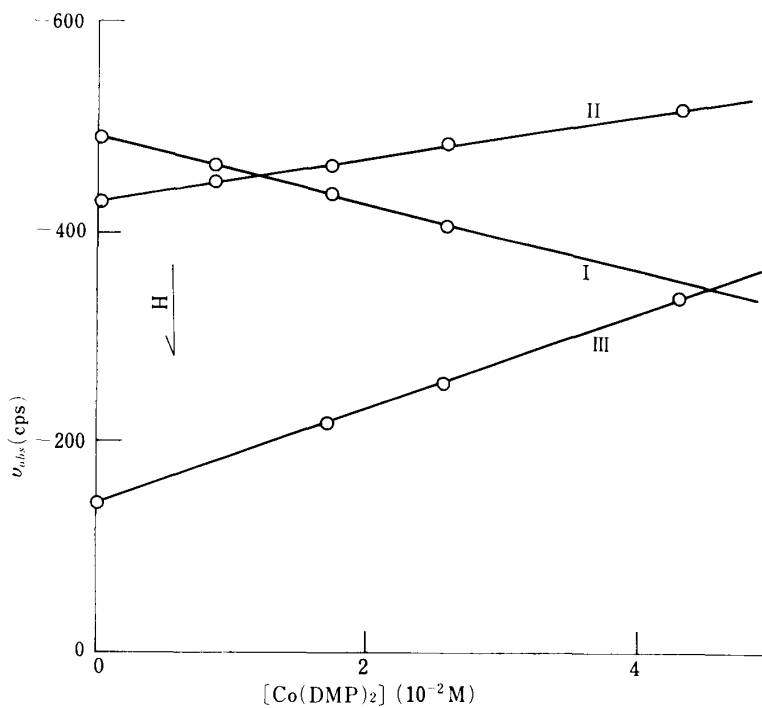
第1図 $\text{Co}(\text{DMP})_2$ -ピリジン N-オキシド系のコンタクトシフト
 ピリジン N-オキシド 0.80M 一定
 I: α -H, II: β -H, III: γ -H; IV: Et-H



第2図 $\text{Co}(\text{DMP})_2$ - α -ピコリン N オキシド系のコンタクトシフト
 α -ピコリン N オキシド 0.95M 一定
 I: α -H, II: β -H, III: γ -H, IV: α -CH₃



第3図 $Co(DMP)_2$ - β -ピコリン N-オキサイド系のコンタクトシフト
 β -ピコリン N-オキサイド 0.95M 一定
 I: $\alpha-H$, II: $\beta-H$, III: $\gamma-H$, IV: $\beta-CH_3$



第4図 $Co(DMP)_2$ - γ -ピコリン N-オキサイド系のコンタクトシフト
 γ -ピコリン N-オキサイド 0.80M 一定
 I: $\alpha-H$, II: $\beta-H$, III: $\gamma-CH_3$

第1表 アミン N-オキシドのコンタクトシフト

$\Delta\nu$, cps () は 相 対 比				
	ピリジン N-オキシド 0.80M	α -ピコリン N-オキシド 0.95M	β -ピコリン N-オキシド 0.95M	γ -ピコリン N-オキシド 0.80M
α -H	+6,010(+10.0)	+2,690(+10.0)	+5,850(+10.0)	+6,120(+10.0)
α -CH ₃	—	-4,490(-16.7)	—	—
β -H	-3,460(-5.8)	{ -3,780(-14.1) -3,390(-12.6)	-3,590(-6.1)	-3,640(-5.9)
β -CH ₃	—	—	+2,460(+4.2)	—
γ -H	+8,210(+13.7)	+7,020(+26.1)	+4,060(+13.5)	—
γ -CH ₃	—	—	—	-8,170(-13.4)
シフトの方向 +は高磁場 -は低磁場				
pKa	0.56	—	1.08	1.29

の結果を第1表にまとめた。各アミン N-オキシドの各プロトンに共通して、シフトの方向が交互に逆になっている。この現象は π 系による不對電子の伝達があることを示している*。 γ -H のシフトの大きさは、むしろ α -H のそれよりも大きい。この事実はまた、各プロトンに正の擬コンタクトシフトの寄与があることを示していると推定される。

Kluiber と Horrocks²⁾ は Ni(acac)₂ および Co(acac)₂ とピリジン N-オキシド付加体の NMR スペクトルを研究し、Ni(II) と Co(II) 付加体のシフトの差を擬コンタクトシフトによるものとして、M-O-N 角を溶存状態では 114~125° と計算している。本実験では相当する Ni(II) 錯体、Ni(DMP)₂ が合成できず、擬コンタクトシフトを見積ることができなかった。

付加体の組成、構造については可視吸収スペクトルは八面体構造を示さず、1:2 の四面体構造を示している**。

シフトの方向は α , γ 位が高磁場、 β 位が低磁場方向となっており、C-CH₃ プロトンはそれぞれの C-H プロトンの逆の方向へシフトしている。これは π 系で知られている次の関係に従っているものと考えられる⁴⁾。

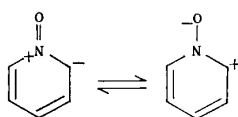
$$A_i = Q\delta_H \dots \dots \dots (1)$$

ここで δ_H はプロトン上の不對電子密度、Q は比例定数で芳香族の -C-H 結合には $Q = -22.5$ gauss 同様に -C-CH₃ 結合には $Q = +27$ gauss と報告されており、-C-H と -C-CH₃ では Q の符号が異なりそのためシフトの方向が異なってくることがわかる。すなわち不對電子は共役 C-C 結合を通るたびにスピンの符号を交換し、その大きさはほとんど変化せず、第1~第3報¹⁾ で見られた σ 系による不對電子の伝達機構とは異なっている。

各アミン N-オキシド系を相互に比較するとシフトの大きさは α 位置ではほぼ +6,000 cps と非

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

* ピリジン N-オキシドは次に示される共鳴構造を取ることが知られており³⁾、O-N 間に π 性が生じる。



3) R.A. Barnes: J. Am. Chem. Soc., **81** (1959), 1935.

** Co(DMP)₂ py₄ では 504nm (桃色) $\epsilon = 18$ があったが、Co(DMP)₂-ピリジン N-オキシド系では 572 nm (青紫) $\epsilon = 100$ であった。

4) H.M. McConnell & D.B. Chesnut: J. Chem. Phys., **28** (1958), 107.

常に大きい。Co(DMP)₂py₄系における-3,500 cps (しかもこの系では1:4付加体)にくらべるとコンタクトシフトによる寄与が非常に大きく、ピリジンの窒素に対してよりもピリジン N-オキシサイドの酸素に対して、より不対電子が相互作用を持ちやすいこと (A_i が大)を示している。この事実は、シフトの大きさから付加体の安定度を論じる場合には π 系か、 σ 系かを判別して、同一系内でのみ比較が可能であることを示している。

その他に、第1表で注目すべき現象は α -ピコリン N-オキシサイド付加体であろう。ここでは β -Hが2本となり、それぞれ2つの β -Hは異なった環境にあることがわかる*。

この結果は付加体中で α -ピコリン N-オキシサイドが固定されていることを示しており、Co-O-N分子軸の自由回転が阻止されていることになる。多分、 α -ピコリン N-オキシサイドの α -CH₃とDMP⁻イオンのO-CH₂CH₃基が衝突するためと考えられる。このため付加体は非常に不安定となり、 α -ピコリン N-オキシサイドでは α -Hのシフトは+2,690cpsと小さく観測されたものと考えられる。

3.2 Co(DMP)₂による大過剰ピコリンの常磁性シフト

前節では α -ピコリン N-オキシサイドにおいて β -Hが2種あることを見出し、その理由が立体障害によるものであろうと推定した。同様な現象は α -ピコリンにおいても見られるはずである。比較のため各ピコリンとCo(DMP)₂とで形成される付加体について常磁性シフトを測定した。その結果を第2表に示す。予想されるように β -Hに2種あり両者の差は3,000cpsと非常に大きく、 α -ピコリン N-オキシサイドで見られた差の400cpsと比較すると大きな差がある。これは、 α -ピコリンでは α -CH₃が配位子のOC₂H₅基により近く、より立体的に α -ピコリンがブロックされていることを示していると考えられる。これはCo-NとCo-O-N**の長さをくらべれば当然の結果と言えよう。

第2表 Co(DMP)₂とCo(DMN)₂の各ピリジンプロトンにおよぼすシフト, 10V%各ピコリン溶液中

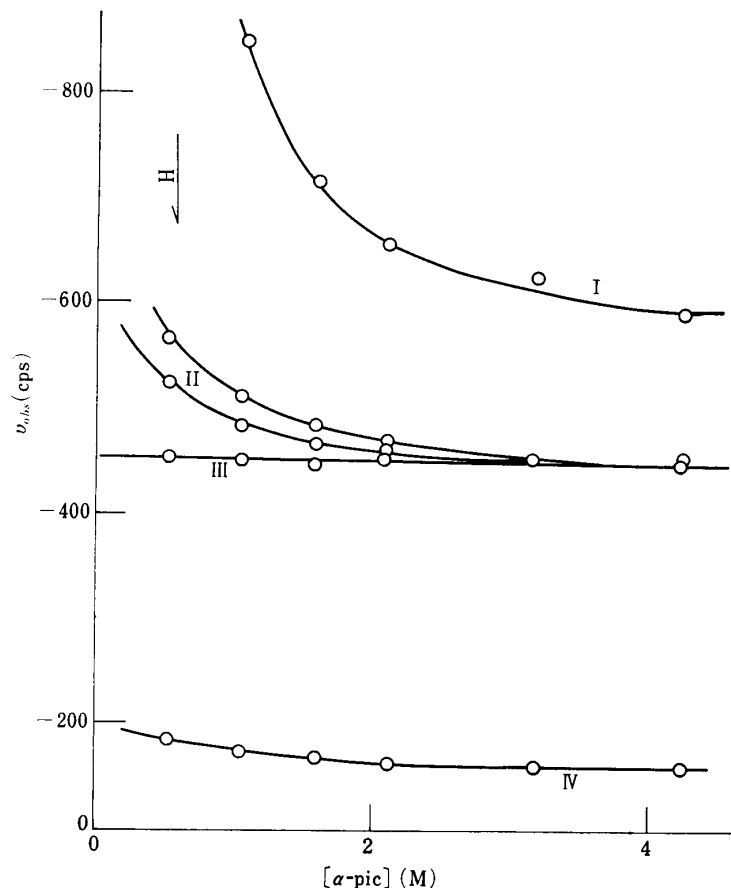
ピコリン	プロトン	$\Delta\nu$, cps	
		Co(DMP) ₂	Co(DMN) ₂
α -ピコリン	α -H	-33,250	-2,870
	α -CH ₃	-2,070	-140
	β -H	-9,100	-400
	β' -H	-6,090	—
	γ -H	+460	+540
β -ピコリン	α -H	-38,600	-23,650
	β -H	-8,290	-5,660
	β -CH ₃	+950	-263
	γ -H	+510	+1,152
γ -ピコリン	α -H	-38,000	-25,700
	β -H	-7,200	-5,520
	γ -CH ₃	+7,420	+1,360

また、 γ -Hでは高磁場シフトが見られ擬コンタクトシフトの寄与がある程度あるが、この系ではアミン N-オキシサイドの系とは異なり、不対電子伝達が σ 系によっていることがわかる。

* ダブルレットの場合は他のプロトンとのカップリングのためであり、その間隔は常に一定であるが、この場合はアミン濃度により吸収線の間隔は変化する。

** Co(acac)₂-ピリジン N-オキシサイド系では Co-O 2.20Å, O-N 1.35Å, Co-O-Nは114-125°の角度を持つと報告されている²⁾。

$\text{Co}(\text{DMN})_2$ と各ピコリンの系では付加体の安定度は小さい。特に、 α -ピコリンは $\text{Co}(\text{DMN})_2$ と $\text{Co}(\text{DMP})_2$ でシフトの大きさに大差がある。これは立体障害の程度の差と共に中心金属のコバルト上の残留正電荷の量によるものと考えられる。すなわち $\text{Co}(\text{DMN})_2$ ではより共有結合性の強い Co-S 結合があるため付加体を形成しにくいものと考えられる*。この後者の効果の存在は立体障害のないと考えられる β - および γ -ピコリン系においても確められる。



第5図 $\text{Co}(\text{DMP})_2$ - α -ピコリン系のコンタクトシフトに対する
 α -ピコリン濃度依存性
I: α -H, II: β -H, III: γ -H, IV: α - CH_3

次に $\text{Co}(\text{DMP})_2$ と α -ピコリンの反応系を付加反応が十分に完結していない系として $\text{Co}(\text{DMN})_2$ -py 系と同様な取扱いをしてみた。第5図にその結果を示す。 α -H のシフトは α -ピコリン濃度の増加と共に急激に減少するが、 α - CH_3 ではゆるやかに減少する。 β -H は先に述べたように2種あり、共に減少し、 α -H はわずかに減少し、それぞれ反磁性の位置に戻る傾向を示す。 α - CH_3 と α -H の挙動の差は対電子の伝達が σ 系によっていることを示している。測定した α -ピコリンの濃度範囲では、可視吸収スペクトルの変化がほとんどないことから、測定範囲では付加反応がほぼ完了しており、付加体の安定度は前に示した $\text{Co}(\text{DMN})_2$ -py 系に比べ大きいことがわかる。

3.3 付加体中のエチルプロトンの挙動

前報でも述べたように $\text{Co}(\text{II})$ 錯体は付加体を形成しなくとも始めから常磁性であり、イオウ配

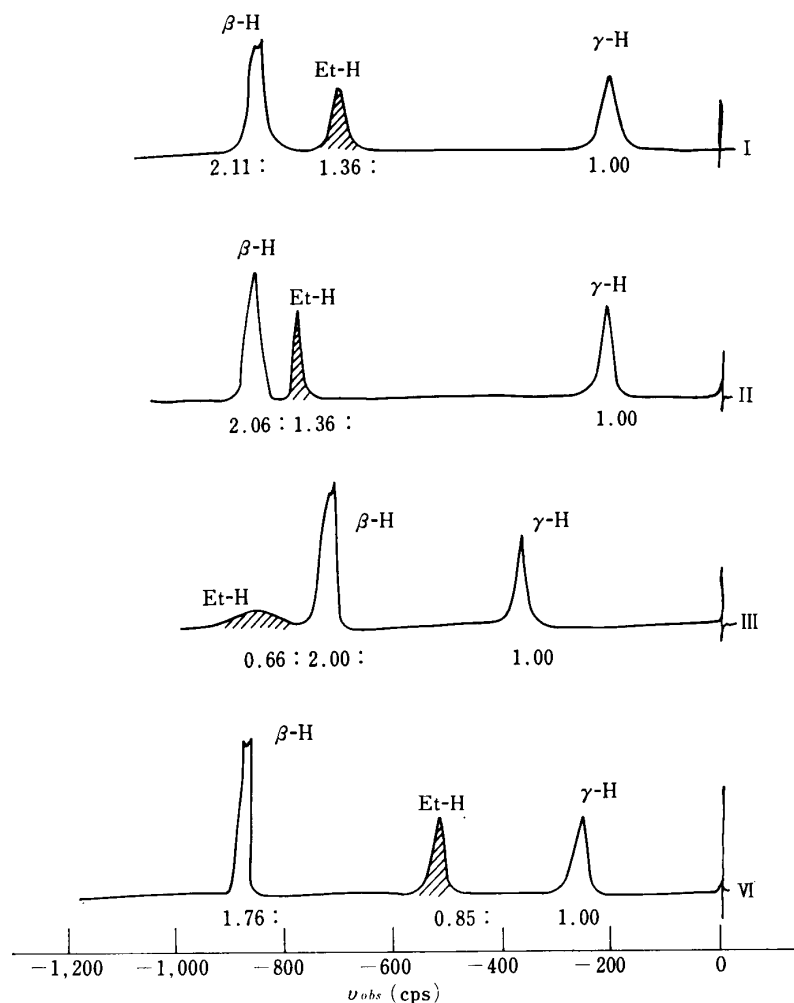
* 付加体の安定度はアミンの塩基性と付加される錯体の中心金属上の正電荷量によって決定される⁵⁾。

5) M. Nanjo & T. Yamasaki: J. Inorg. Nucl. Chem., **32** (1970), 2411.

位子中のプロトンのNMRスペクトルを測定することはできなかった。しかし付加体を形成し、イオウ配位子中の不対電子密度を減じてやると、イオウ配位子中のプロトンの吸収が測定できることを見出した。他のCo(II)錯体についてこのような事実の報告は見られない^{2,6,7)}。

第1図の点線の吸収は始めは帰属が困難であり、アミンのプロトンによるものとは帰属できなかった。しかし、イオウ配位子中のEtO基によるものとする説明できた。

このような現象は前報(第4図)でも見い出されているので、ここで詳しく論じることとする。



第6図 コバルト(II)錯体中の配位子のNMRスペクトル

I: $\text{Co}(\text{DMP})_2$: $1.46 \times 10^{-1} \text{M} + \text{py}$: 1.27M

II: $\text{Co}(\text{DMP})_2$: $2.78 \times 10^{-1} \text{M} + \text{py}$: 2.54M

III: $\text{Co}(\text{DMN})_2$: $3.71 \times 10^{-1} \text{M} + \text{py}$: 2.54M

IV: $\text{Co}(\text{DTN})_2$: $3.26 \times 10^{-1} \text{M} + \text{py}$: 2.54M

斜線は Et-H の吸収を示す

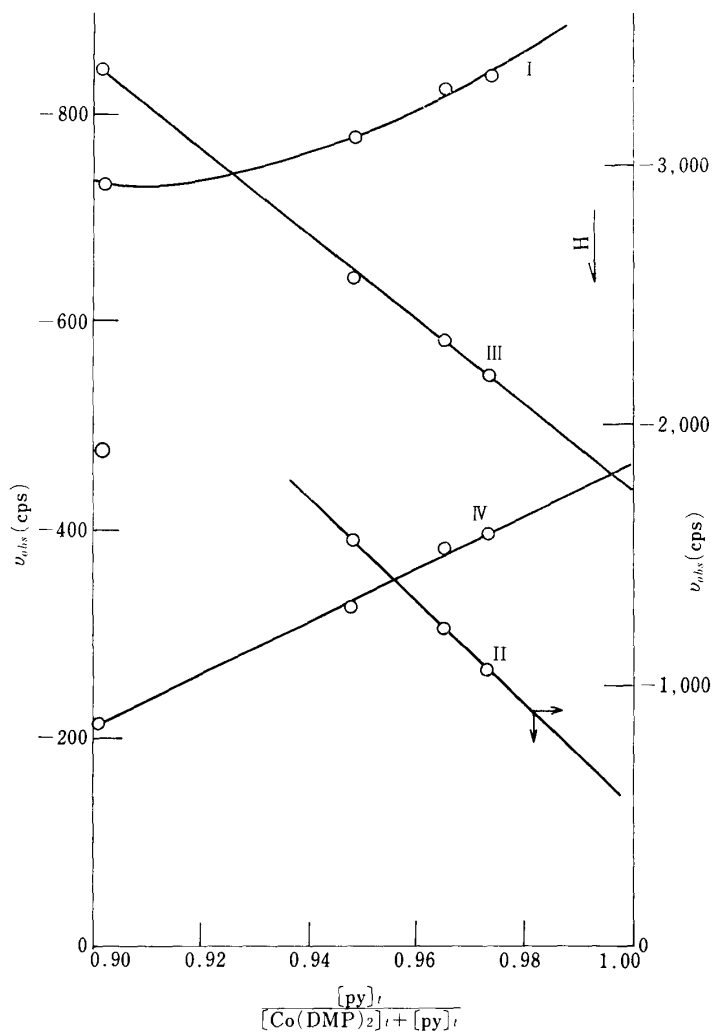
第6図は $\text{Co}(\text{DMP})_2$, $\text{Co}(\text{DMN})_2$, $\text{Co}(\text{DTN})_2$ を比較的高濃度に保ち、イオウ配位子濃度を大きくして配位子中のプロトンの化学シフトを測定したものである。図中 Et-H と示してあるのがイオウ配位子中のエチルプロトンによる吸収であり、この吸収はピリジンを添加しない時は全く観測されないものである。

6) W. Dew. Horrocks, Jr., R.C. Taylor & G.N. LaMar: J. Am. Chem. Soc., **86** (1964), 3031.

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

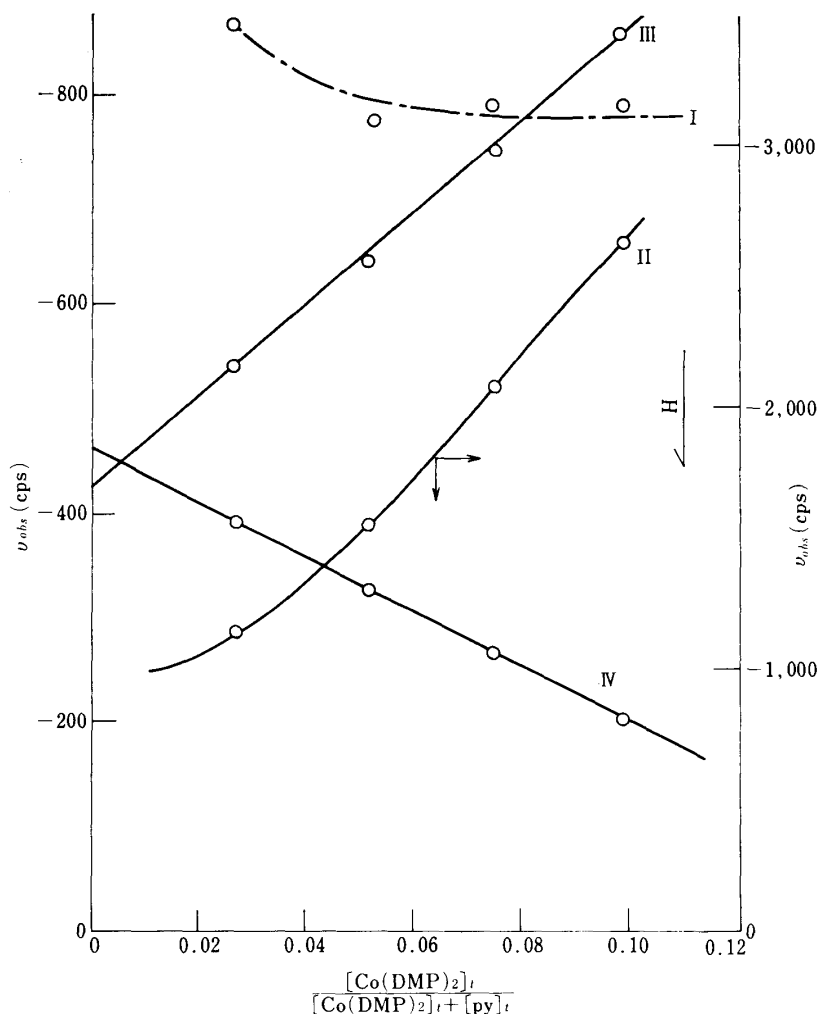
第6図のスペクトルIは $\text{Co}(\text{DMP})_2$ $1.46 \times 10^{-1}\text{M}$ の 1.27M ピリジン— CDCl_3 中における NMR スペクトルを示す。ピリジンの α , β , γ -H はそれぞれ $-1,800$, -820 , -200cps に現われ、錯体濃度を0に外挿することにより、ピリジンの反磁性の位置に戻り、全て帰属できるので -710cps の吸収はアミンによるものとは考えられない。第6図スペクトルIの β -H, γ -H と帰属不明の吸収の面積比を取ると $\beta\text{-H}:\gamma\text{-H}:\text{H(不明)}=2.11:1.00:1.36$ となる。配位子のプロトンによるものとする配位子*には錯体1分子につき20個のプロトンがあるので、錯体のピリジンの濃度比から面積比を求めると $2.00:1.00:2.30$ となり実測値とは差がある。次に配位子内のエチルプロトンをメチル(12個)とメチレン(8個)に分け、メチルプロトンのみが吸収を示すとすると、面積比は $2.00:1.00:1.38$ となり、実測値とよい一致を示す。以上の事実から、帰属できなかった吸収は配位子中のメチルプロトンによるものであることが明らかとなった。このことは末端のメチルプロトンのみが観測され、メチレンプロトンは依然大きな常磁性シフトを受け、低磁場にシフトしており、測定されていないことを示している。

この現象は $\text{Co}(\text{DMP})_2$ 中の不対電子が付加体を形成することにより、ピリジンにある程度移り、 DMP^- イオンへの不対電子の影響が減少したため低磁場シフトが少なくなって観測されたと



第7図 $\text{Co}(\text{DMP})_2$ -py 系の配位子プロトンの挙動
 $\text{Co}(\text{DMP})_2$: $1.39 \times 10^{-1}\text{M}$ 一定
 I: Et-H, II: α -H, III: β -H, IV: γ -H

* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$ イオン2個配位している。



第8図 $\text{Co}(\text{DMP})_2\text{-py}$ 系の配位子プロトンの挙動 (py: 2.54M 一定)
 I: Et-H, II: $\alpha\text{-H}$, III: $\beta\text{-H}$, IV: $\gamma\text{-H}$

考えられる。各 $\text{Co}(\text{II})$ 錯体により、この吸収の現われる位置は異なるが、これは不対電子がピリジンに移る程度の差によるものと考えられる。

次にこの配位子内のメチルプロトンシフトのピリジンおよび $\text{Co}(\text{DMP})_2$ 濃度依存性を第7, 8図に示す。

ピリジン濃度を変化させ、メチルプロトンのシフトを見ると、濃度の増加と共に低磁場シフトする、このことは、付加体を形成しない場合はエチルプロトンはより低磁場に吸収があったことを示している。一方、ピリジンの各プロトンは予想されるように反磁性の吸収位置に戻って行く。

一方、ピリジンを一定 (2.54M) にし、錯体濃度を減少させるとメチルプロトンは低磁場からほぼ一定の値 $-780 \sim -790\text{cps}$ に近づく。ピリジンの各プロトンはそれぞれ直線的に低磁場 ($\alpha\text{-H}$, $\beta\text{-H}$) および高磁場 ($\gamma\text{-H}$) にシフトし、ピリジンに不対電子が移っていることがわかる。同時に DMP^- イオンのエチルプロトンは不対電子密度が減少し、反磁性の位置に戻ってくる。

以上 $\text{Co}(\text{II})$ 付加体中の配位子のプロトンの挙動は $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体の場合 (常磁性シフトを付加体形成により受ける) とは反対に、付加体形成により常磁性シフトが小さくなり、そのため観測されるようになった考えると説明することができる。

4. 結 言

Co(II) 錯体のアミンN-オキサイド付加体の常磁性シフトを測定し次の結果を得た.

- 1) $\text{Co}(\text{DMP})_2$ とピリジン型アミンN-オキサイドとで形成される付加体ではアミンに π 結合を通じ, Co(II) より不対電子が伝達される.
- 2) $\text{Co}(\text{DMP})_2$ — α -ピコリンN-オキサイド付加体では立体障害が見られ, β -Hに2種類のNMR スペクトルを与える. $\text{Co}(\text{DMP})_2$ — α -ピコリン系でも同様な立体障害が見られた. このためいずれも付加体は不安定である.
- 3) $\text{Co}(\text{DMP})_2$ 各ピコリン付加体では σ 結合を通じ, 不対電子が伝達される.

Co(II) 付加体中のイオウ配位子中のエチルプロトンの挙動を追跡し, 次の結果を得た.

- 1) $\text{Co}(\text{DMP})_2$ のピリジン付加体では付加体形成により始めて DMP^- イオンの末端の $-\text{CH}_3$ プロトンのみが観測される.

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心から感謝いたします. 最後に NMR 測定を行なって下さった東北大学理学部化学教室の近藤武善技官に深く感謝いたします.