コバルト (III) のペンタアンミン錯体の陽子磁気共鳴

(昭和 40 年 4 月 30 日 受理)

林 昭 一*

$[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 型錯体 ($\text{X}=\text{NO}_2^-$, Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , NCS^-) の多結晶の広幅スペクトルを -195°C から 60°C の温度領域において測定した。この種の錯体では、置換基 X の種類により、錯イオンと陰イオンとの配列が著しく異なることが報告されているが、この効果は 2 次モーメントの温度依存性に著しい影響をおよぼすことが見いだされた。 NH_3 基の束縛回転をモデルとして計算した 2 次モーメントは、 Cl^- 錯体、 NCS^- 錯体について、それぞれ、 12.4 gauss^2 , 11.8 gauss^2 であり、この値は低温における 2 次モーメントの実測値とよい一致を示した。

1 緒 言

コバルト (III) のアンミン錯体の陽子共鳴に関しては、すでにいくつかの研究がある。藤原¹⁾は、各種^{※1}のアンミン錯体の室温領域における研究から、 NH_3 基が分子内回転をしていることを明らかにし、また分子の対称性により、陽子共鳴の 2 次モーメントが変化することを見いだした。Murray²⁾は、種々のヘキサアンミン錯体の広幅スペクトルを -178°C から 127°C にわたって測定し、その 2 次モーメントが温度の増加とともに特有の著しい変化を示し、低温における 2 次モーメントは Co-N 軸のまわりの NH_3 基の 1 軸上の回転をモデルとして、また高温における 2 次モーメントは錯イオン全体としての 3 軸上の回転をモデルとして計算した理論値に一致することを示した。これに対して金³⁾は、さらに広い温度領域にわたって吸収線の幅の測定を行ない、線幅の増加は液体酸素温度以下にまでおよぶことを報告している。これとは別に、ペンタアンミン錯体の X 線解析による一連の研究⁴⁻⁷⁾から、置換基の種類により、錯イオンの構造はあまり変化しないが、錯イオンと陰イオンとの配列はかなり変化することが明らかにされている。

以上の研究から、ペンタアンミン錯体は、広幅スペクトルの研究対象として、 NH_3 基ないしは錯イオンの運動性を考察する意味において、また錯イオンの構造を検討する意味において、きわめて興味あるものと考えられる。そこで本報において、 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 型錯体の広幅スペクトルを測定し、液体酸素温度域における陽子共鳴の 2 次モーメントから結晶構造を検討し、2 次モーメントと温度との関係から分子運動におよぼす置換基の効果

を考察することとした。

2 実 験

2.1 装置および測定法

広幅スペクトルの測定は、日本電子の JNS-B 型分光計を用い、 25.5 Mc において行なわれた。オートダイナミクス検出器の発振レベルは SN 比の許す範囲内で最小とした^{※2}。磁場変調の振幅は 1 ないし 2 gauss とし、その 2 次モーメントへの寄与は Andrew の方法により⁹⁾ 補正した。磁場の掃引速度は 100 kc の水晶発振器を用いて、サイドバンド法により較正し、記録紙上において 1 gauss/cm となるようにした^{※3}。2 次モーメントの測定誤差は、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体について $\pm 2.5\%$ 、その他の錯体についてはそれ以下であった。測定温度は東亜電波の EPR-2 型記録計により監視した。

2.2 料 試

試料としては、 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 型の 6 種の錯体 ($\text{X}=\text{NO}_2^-$, Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , NCS^-)^{※4} を用いた。試料の容積は約 2 ml で外径 10 mm のガラス管に封入して実験に供した。

2.3 測定結果

測定した微分吸収曲線の半分を図 1 ないし 4 に示す。

NO_2^- 錯体、 Cl^- 錯体および Br^- 錯体では、図 1 に示すように、吸収線の幅はいずれも 7 gauss 程度であり、吸収線の形は

図 1 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体 ($\text{X}=\text{NO}_2^-$, Cl^- , Br^-) の -175°C における広幅スペクトル

* Shoichi HAYASHI 理化学研究所核化学研究室：東京都文京区駒込上富士前町。

※1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ の *cis* および *trans* 体, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ など。

1) 藤原, 高本, 第 6 回錯塩化学討論会講演要旨集, p. 71 (1956)。

2) G. R. Murray, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 29, 207 (1958)。

3) P. H. Kim, *J. Phys. Soc. Japan* 15, 445 (1960)。

4) Y. Shigeta, Y. Komiyama, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 1159 (1963)。

5) 茂田, 小宮山, 黒谷, 第 12 回錯塩化学討論会講演要旨集, p. 51 (1962)。

6) 松本, 小宮山, 黒谷, 日本化学会第 16 年会講演要旨集, p. 356 (1963)。

7) 茂田, 大井, 黒谷, 第 13 回錯塩化学討論会講演要旨集, p. 56 (1963)。

※2 室温における測定では 75 mV 程度、低温ではそれ以下である。

8) E. R. Andrew, *Phys. Rev.* 91, 425 (1953)。

※3 記録計の送り速度は 2 cm/min である。

※4 貴重な試料を供与された安部静子氏に深謝する。

図2 $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体の広幅スペクトル 図3 $[\text{CoI}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体の広幅スペクトル 図4 $[\text{CoNCS}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体の広幅スペクトル 図5 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 型錯体における温度と2次モーメントとの関係

-175°C から 60°C にわたってほとんど変化がみとめられない。

NO_3^- 錯体では、吸収線の形は -65°C 辺までは前記の3錯体のそれに類似しているが、22°C においては微分曲線は見かけ上、.2 gauss および 9.5 gauss にピークをもつ2本の線に分裂する。しかし、その tail には著しい変化はみとめられない(図2)。

これに対して、 I^- 錯体および NCS^- 錯体の微分曲線は、図3および4に示すように、温度とともに著しく変化する。

以上の測定結果をもとに計算したペンタアンミン錯体の2次モーメントと温度との関係を図5に示した。これらの錯体の液体窒素温度辺における2次モーメントを別に表1に示した。

表1 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体の低温における2次モーメント $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ X= NO_2^- X= Cl^- X= Br^- X= NO_3^- X= I^- X= NCS^-						
$\langle \Delta H^2 \rangle (\text{gauss}^2)$	12.8	12.7	12.6	12.4	13.9	11.5

3 考 察

3.1 結晶構造と2次モーメント

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2^{4)}$, $[\text{CoNCS}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2^{6)}$, $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2^{9)}$ および $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2^{7)}$ 錯体について行なわれた結晶解析の結果、この種の錯体では、置換基の種類により、晶系はそれぞれ異なるが、錯イオンの構造は、Co-N 間の距離が 1.91 Å から 2.08 Å の範囲内で変わる程度で、著しい変化はみとめられないことが、報告されている。多結晶試料の2次モーメントは、原子間の距離を r で表わすと、 r^{-6} に比例する量の和で与えられるので⁹⁾、この意味から結晶解析の結果を考察すると、 NO_2^- 錯体、 Cl^- 錯体および Br^- 錯体の置換基を除く Co-N 間の距離の平均は 1.98 ± 0.02 Å の範囲内で一致し、 NCS^- 錯体のそれは前記の3錯体より 0.05 Å 程度長いことが知られる。錯基外の陰イオン種の違いはあるが、表1に示したように、 NO_2^- 錯体、 Cl^- 錯体および Br^- 錯体の低温における2次モーメントは、 $12.7 \pm 0.1 \text{ gauss}^2$ の範囲内で一致し、 NCS^- 錯体のそれは、図5にみられるように -195°C において必ずしも定常値に達しているとはいえないが、11.5 gauss² と前記の3錯体より 1.2 gauss² 程度小さい。以上の結晶構造と2次モーメントとの対応から、低温における実測値にみられる差異は、主として Co-N 間の距離の違いによるものであることがほぼ推定される。 Cl^- 錯体および NCS^- 錯体に関しては、陰イオン種は異なるが、陰イオンの位置も含めて詳細な結晶構造が報告されているので^{4,5)}、以下これに基づいて2次モーメントを計算し、実測値と比較検討する。

NH_3 基の構造としては、 $\text{H-H}=1.67$ Å²⁾ および 1.63 Å³⁾ が知られているが、図1ないし3に示したように、 NCS^- 錯体を除くペンタアンミン錯体の低温における線幅は、いずれも 7 gauss 程度であり、ヘキサアンミン錯体について Murray ら³⁾ および著者の測定した線幅も 7 gauss 程度であったので⁵⁾、 $\text{H-H}=1.67$ Å, $\text{N-H}=1.011$ Å の値を用いることにした。

2次モーメントの計算は、測定結果から NH_3 基の回転が推定されたので、主として Gutowsky ら¹⁰⁾ の導いた式により行なっ

9) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 74, 1168 (1948).

※5 ペンタアンミン錯体とヘキサアンミン錯体との吸収線の形の相違はその tail にあり、前者は後者より tail が sharp cut-off である。

10) H. S. Gutowsky, G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* 18, 162 (1950).

表 2 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 錯体の陽子共鳴における 2 次モーメント

相互作用		neighbour	$r(\text{\AA})$	n	2 次モーメント (gauss ²)	
錯イオン内	{	H-H	1 st	1.67	1.0	8.25
		H-N	1 st	1.01	1.0	0.21
	{	H-Co	1 st	1.91	0.2	0.10
			2 nd	1.97	0.8	0.38
	{	H-H'	1 st	3.25*	2.4	1.47
			2 nd	3.29*	2.4	1.36
		3 rd	4.65*	1.2	0.09	
錯イオン間	{	H-H''	1 st	3.50*	0.6	0.23
			2 nd	3.90*	0.6	0.12
	{		3 rd	4.12*	0.6	0.09
			4 th	4.22*	0.6	0.08
	{	H-Cl	1 st	3.5*		0.0

注) n はプロトンひとつ当りの相互作用の数を、* は原子間距離 r の平均を、相互作用 H-H' は隣の NH_3 基との相互作用を表わす。

表 3 $[\text{CoNCS}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 錯体の陽子共鳴における 2 次モーメント

	相互作用	neighbour	$r(\text{\AA})$	n	2 次モーメント (gauss ²)			
錯イオン内	{	H-H	1 st	1.67	1.0	8.25	} 11.16	
		H-N	1 st	1.01	1.0	0.21		
	{	H-Co	1 st	1.95	0.2	0.10		} 0.40
			2 nd	2.08	0.8	0.30		
	{	H-H'	1 st	3.35*	2.4	1.21		} 2.30
			2 nd	3.44*	2.4	1.03		
			3 rd	4.87*	1.2	0.06		
	{	H-H''	1 st	3.72*	2.4	0.65		} 0.67
			2 nd	5.07*	2.4	0.01		
			3 rd	5.10*	2.4	0.01		
錯イオン- 錯イオン間	{	H-Cl	1 st	3.6*		0.0		

表 4 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 型錯体の陽子共鳴における 2 次モーメントへの陰イオンの寄与

Co-N ($\text{\AA}$)	2 次モーメント (gauss ²)
	$\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{rot}}$ $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{rig}}$
3.4	0.19 0.32
3.5	0.16 0.28
3.6	0.13 0.22

注) $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{rot}}$ は NH_3 基の 1 軸回転をモデルとして、文献 11 により計算した。

た。以上の結晶構造をもとに、Co-N 軸のまわりの NH_3 基の 1 軸回転をモデルとして計算した Cl^- 錯体および NCS^- 錯体の陽子共鳴における 2 次モーメントを表 2 および 3 に示す。

結晶解析の結果^{4,6)} から、陰イオン種の違いは 2 次モーメントへの 3 つの寄与のうち、主として錯イオン-錯イオン間および錯イオン-陰イオン間相互作用に変化をおよぼすことが推察されるが、表 2 および 3 に示したように、この二つの相互作用の 2 次モーメントへの寄与の和は小さく (全体の 4 ないし 6%)、陰イオンを塩素から臭素イオンに変えた場合に、錯イオン間相互作用はいくぶん減少するが、錯イオン-陰イオン間相互作用は、表 4 に示すように、むしろ増大する (全体の 1 ないし 2% 程度)^{※6)}。したがって、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ および $[\text{CoNCS}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体の 2 次モーメントの理論値は、表 2 および 3 に示した値、12.4 gauss² および 11.8 gauss² と同程度にあることが知られ、この値は表 1 に示した低温における実測値、12.7 gauss²、11.5 gauss² とよく一致する。これに関連して $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 錯体の 2 次モーメントを、液体窒素温度域において測定したが、実測値は、 12.7 ± 0.1 gauss² と得られ、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ の実測値と一致

した。

表 2 および 3 から、 Cl^- 錯体と NCS^- 錯体との 2 次モーメントの差、0.6 gauss² は主として錯イオン内の H-H' 相互作用 (隣の NH_3 基との相互作用) の 2 次モーメントへの寄与、2.92 gauss²、2.30 gauss² の差によることが知られるが、これらの値はいずれも Co-N 間の距離をもとにして計算されるので、2 次モーメントの差異は Co-N 間の距離の違いと対応して考えられる。

$[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 錯体に関しては、結晶解析は行なわれていないが、表 1 において NO_2^- 錯体、 Cl^- 錯体、 Br^- 錯体および NO_3^- 錯体の 2 次モーメントの実測値は 12.6 ± 0.2 gauss² の範囲内で一致するので、 NO_3^- 錯体における置換基を除く Co-N 間の距離の平均は、 $1.98 \pm 0.02 \text{\AA}$ の範囲内にあることが推定される。

I^- 錯体の 2 次モーメントは前記の 4 錯体に比べて 1 gauss² 程度大きい。この違いは、結晶構造によるものか、錯体に含まれる異種の成分によるものかは、この結果からだけでは決めがたいので、この種の錯体の室温域における広幅スペクトルの測定から、錯イオン 1 に対して H_2O として 1/20 程度のプロトンの定量が可能であることを述べるにとどめ、別に検討したい。

3.2 2 次モーメントと温度との関係

図 5 に示した 2 次モーメントと、温度との関係から、 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ 型錯体の 2 次モーメントは、温度の増加とともに、 NO_2^- 錯体 $< \text{Cl}^-$ 錯体 $\sim \text{Br}^-$ 錯体 $< \text{NO}_3^-$ 錯体 $< \text{I}^-$ 錯体 $< \text{NCS}^-$ 錯体の順に減少することが知られる。別に X 線解析から、錯イオンと陰イオンとの配列は、 NCS^- 錯体では完全な CaF_2 型であるが⁵⁾、 NO_2^- 錯体および Cl^- 錯体では、置換基に近い 4 つの陰イオンの位置がこの配列からかなりずれている⁴⁻⁷⁾ ことが明らかにされているので、両イオン配列の歪みは 2 次モーメントの温度依存性に著しい効果をおよぼすことが知られる。以上のことと 3.1 の考察とから、これらの錯体では、低温域においては NH_3 基の 1 軸回転ないしはそれに近い運動だけであるが (NH_3 基の回転が静止したとすると 2 次モーメントは 39 gauss² 以上となる)、温度の増加とともに別の運動が起こり、それが置換基の種類により影響をうけることが知られる。

I^- 錯体および NCS^- 錯体では、図 3 および 4 に示したように、 -195°C において観測される 7 gauss 程度のピークをもつ広い成分のほかに、2 gauss のピークをもつ幅の狭い成分が、 -65°C から 60°C にわたって観測される。この狭い成分の幅は、Murray ら²⁾ がヘキサアンミン錯体について錯イオンの 3 軸上の回転をモデルとして計算した線幅、およびその実測値と一致する。 NO_3^- 錯体では (図 2)、この幅は見かけ上 4.2 gauss で、これは $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ についても観測され、また狭い成分と広い成分とではラジオ周波磁場 H_1 に対する飽和特性が著しく異なることも見出された。これらは錯体の構造ないし分子運動と関連して興味ある問題であるので、測定量を多くして別に検討したい。

(1963 年 11 月、第 3 回 NMR 討論会 (一部) 講演)

終わりに本研究にあたり、有益な御助言をいただいた東京大学教授藤原鎮男博士および斎藤信房博士、ならびに結晶構造に関して御教示をいただいた大阪市立大学教授黒谷寿雄博士および山梨大学教授小宮山好道博士に深謝する。

11) E. R. Andrew, *J. Chem. Phys.* 18, 607 (1950).

※6 原子間距離が等しい場合、臭素と塩素とでは 2 次モーメントへの寄与は異なり、前者は後者の約 7.5 倍である。