



Title	二, 三の銅錯塩における化学結合のESRによる研究
Author(s)	塩谷, 優; Shiotani, Masaru; 森内, 修二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 49, 155-168
Issue Date	1968-09-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40898">https://hdl.handle.net/2115/40898</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	49_155-168.pdf



## 二、三の銅錯塩における化学結合の ESR による研究

塩 谷 優\*

森 内 修 二\*

相 馬 純 吉\*

(昭和 43 年 5 月 8 日受理)

### ESR Studies on Chemical Bonding in the Copper-Complexes

Masaru SHIOTANI

Syuji MORIUCHI

Junkichi SOHMA

Department of Chemical Process Engineering, Faculty  
of Engineering, Hokkaido University

(Received May 8, 1968)

#### Abstract

It is a matter of interest to investigate the nature of the chemical bonding of the copper complexes in the amorphous state having different solvents by ESR. We observed the ESR spectra of the following copper complexes in some organic solvents at 77°K; cupric chloride in ethanol, the pyridine copper complexes, and methyl-hydroxamic-acid copper (II) complex. The observed ESR spectrum of the cupric chloride is simulated to give the best fit with the observed line shape and the adjustable parameters in Spin-Hamiltonian  $A_{\perp}$ ,  $g_{\perp}$  and ESR line width parameter  $\Delta H$  were found to be determinable. The "covalent" characters were evaluated quantitatively for the  $\sigma$  and  $\pi$  bonds in the three copper-complexes from the h.f.s. and  $g$ -values obtained by analysis of the ESR spectra of the complexes. And also, the same characters were evaluated from the extra h.f.s. of  $N^{14}$  for the pyridine and methyl-hydroxamic-acid copper (II) complexes.

Agreement between the two values of the covalent characters independently obtained by the two different methods were fairly good, but not satisfactory. The reason for this discrepancy was discussed.

#### 1. はじめに

ESR による銅 (II) 錯塩の研究は従来多くの研究者<sup>1)~14)</sup>により行なわれているが、溶媒、処理方法等により、ESR スペクトルは種々の相違を示し、一義的解釈は与えられていない。一方、無定形状態での ESR スペクトルの解析の理論も Kivelson<sup>9)</sup>らにより与えられている。銅錯塩の無定形状態での ESR スペクトルを観測し、上記の理論に従ってその ESR スペクトルを

\* 合成化学工学科化学工業材料講座

解析することにより、異なった溶媒中で生成される銅錯塩内の化学結合の性質を詳細に調べることは意義があると考えられる。

我々は塩化第二銅、ピリジン及びメチルヒドロキサム酸銅錯塩を有機溶媒に溶かし、液体窒素温度で ESR スペクトルを観測した。

この報告の目的は次の2点である。

(1) 観測された塩化第二銅塩の ESR スペクトルを Kivelson の理論<sup>9)</sup>に基づくシミュレーションの方法で解析した。すなわち、実験のスペクトルと最もよく一致する理論スペクトルを与えるパラメーターの組を決定した。

(2) 錯塩の電子状態と ESR スペクトルの関係を与える Kivelson<sup>8)</sup>らの分子軌道理論を用いて、観測した ESR スペクトルから、上記の三つの銅錯塩を形成している化学結合の性質を定量的に考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

#### (1) 塩化第二銅

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を体積比約 2:1 のエタノールと水の混合溶媒に溶解し、 $\text{Cu}^{2+}$  濃度が  $10^{-2}$  mol/l になるように調整して試料とした。

#### (2) ピリジン銅錯塩

溶媒としてメタノール、四塩化炭素を用いた。これらの溶媒に  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を溶解した。銅塩の種類を変えたのはアニオンの相違が ESR スペクトルにどう影響するかを知るためである。この溶液にピリジンを加えて  $\text{Cu}^{2+}$  濃度が  $10^{-2}$  mol/l になるように調整してピリジン銅錯塩を合成した。ピリジンを加えることにより、溶液の色が緑色から紫色に変わり、この色の変化でピリジン銅錯塩ができたことを確認した。 $\text{Cu}^{2+}$  濃度が  $10^{-2}$  mol/l では若干のピリジン銅錯塩の沈殿ができた。この上ずみ液を試料として用いた。

#### (3) メチルヒドロキサム酸銅錯塩

箕野らの方法<sup>15)</sup>に従ってメチルヒドロキサム酸銅錯塩を合成した。赤外吸収スペクトルよりメチルヒドロキサム酸銅錯塩ができたことを確認した。溶媒としてエタノールと水(体積比約 2:1)を用いてこの錯塩を溶解して試料とした。

### 2.2 ESR 測定

以上の方法で作成した試料を ESR 試料管に入れ、液体窒素温度に急冷して無定形状態とし、ESR の測定を行なった。測定は日本電子製 JES-3B 型電子スピン共鳴装置で行ない、用いた磁場は X-バンド領域、変調周波数は 100 kc/sec. である。又、 $g$  マーカとして固体 DPPH を用い、磁場の較正は日本電子製  $\text{Mn}^{2+}$  標準試料を用いて行なった。

## 3. 実験結果

Fig. 1 は、エタノールと水の混合溶媒に  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を溶解した試料の液体窒素温度での ESR スペクトルである。このスペクトルは多くの銅錯塩についてみられるものであり<sup>13),14),18)</sup>、一般に無定形状態にある軸対称性をもつ分子に対して期待されるスペクトルである。図に示してあるように、分子軸 ( $z$  軸) に対して平行な  $g$  値 ( $g_{\parallel}$ ) に対応する 4 本の h.f.s. は分離されて観測されているが、垂直な  $g$  値 ( $g_{\perp}$ ) に対応する部分ではこれに対応する h.f.s. 構造は現われなかった。

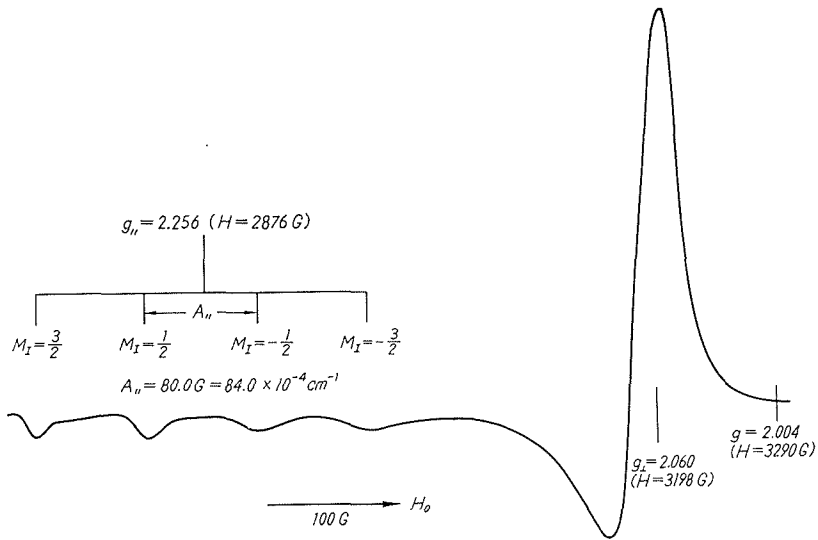


Fig. 1. ESR spectrum of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in EtOH and  $\text{H}_2\text{O}$  at  $77^\circ\text{K}$ .

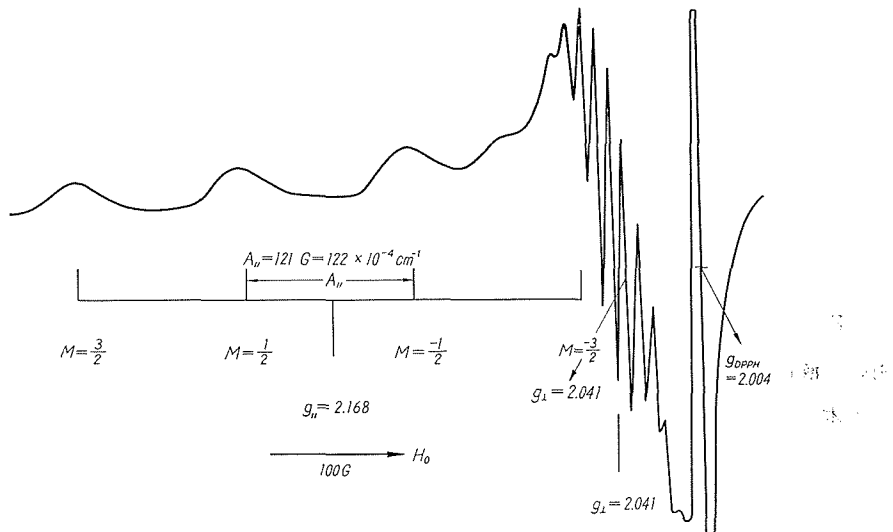


Fig. 2. ESR spectrum of tetrakis pyridine copper (II) complex in MtOH at  $77^\circ\text{K}$ .

Fig. 2 に銅塩として  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の混合したものを用い、メタノール溶液に溶解したものを試料とし、液体窒素温度での ESR スペクトルを示した。図中に示してあるように  $g_{\parallel}$  に対応する磁場付近に 4 本の h.f.s. が観測された。又、 $g_{\perp}$  に対応する磁場付近に 9 本の h.f.s. が観測された。 $g_{\perp}$  付近の h.f.s. の拡大されたスペクトルが Fig. 3 に示してある。スペクトルの両端を除外すると、この観測されたスペクトルの h.f.s. の相対強度は 4:11:17:19:16:11:7 である。又、吸収線間は 10.8G:8.8G:8.1G:8.8G:9.5G:9.5G となる。銅塩のアニオンの相異により、観測された ESR スペクトルは若干異なって観測されるが、 $g_{\perp}$  付近の h.f.s. は明瞭、不明瞭の差はあっても常に観測された。又、その h.f.s. の分離幅はほとんど変化しないことがわかった。尚、Gersmann<sup>10)</sup> もピリジン銅錯塩の液体窒素温度での ESR スペクトルを観測しているが、用いた溶媒がクロロホルムであること、及び銅塩が  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のみであることにより我々の場合と異なっている。

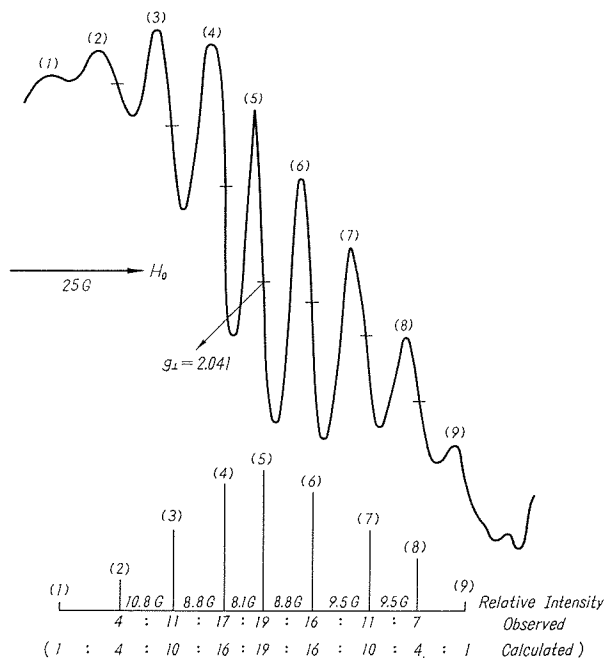


Fig. 3.  $\perp$  part of extra hyperfine splitting due to ligand nitrogen atoms in Pyridine Cu (II) complex in MtOH at 77°K.

Fig. 4 はメチルヒドロキサム酸銅錯塩のスペクトルであり、エタノールと水の混合溶媒を用い、液体窒素温度で測定した。 $g_{\parallel}$  に対応する磁場付近に 4 本の h.f.s. が観測され、 $g_{\perp}$  付近に 5 本の h.f.s. が観測された。高磁場側  $g_{\perp}$  付近の 5 本の h.f.s. 分離幅は等間隔であり、その値は 16.7 G である。

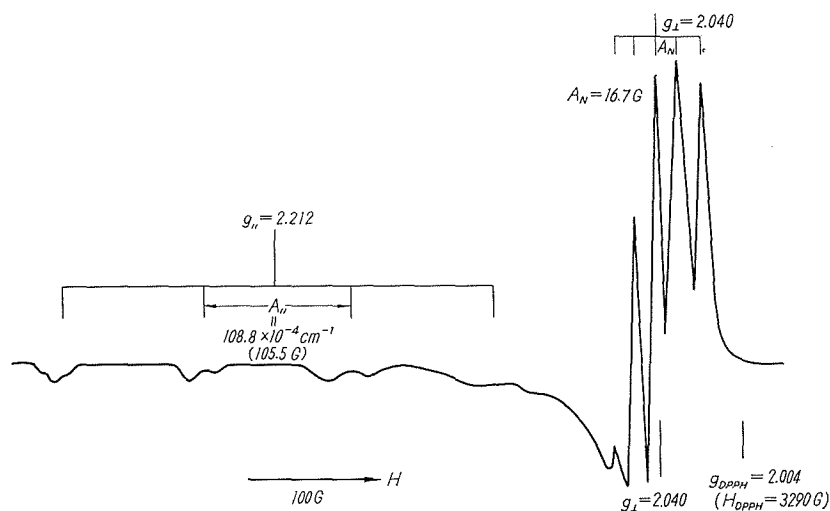


Fig. 4. ESR spectrum of Methyl-hydroxamic-acid Cu (II) complex in EtOH and H<sub>2</sub>O at 77°K.

#### 4. 観測スペクトルの解析

銅原子の自然存在比は Cu<sup>63</sup> が 68%, Cu<sup>65</sup> が 32% であり核スピン ( $I$ ) はどちらも 3/2 である。三種の銅錯塩の  $g$  付近に現われる 4 本の h.f.s. は  $[Ar]3d^9$  の電子配位をもつ Cu<sup>+2</sup> の 1 個のホールと Cu<sup>63</sup> の核スピン  $I=3/2$  との磁気相互作用による h.f.s. である。Figs. 1~4 でもわかるように銅錯塩の ESR スペクトルは軸対称分子が無定形状態にあるときに理論的に予想されるスペクトルと同じ型を示す。したがって、この銅錯塩は一般の銅錯塩同様軸対称性を持つ分子である。

一般に、軸対称性をもつ分子に関するスピンハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \beta_0 [g_z H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 $\beta_0$  はボーア磁子、添字  $x, y, z$  は分子固定の座標軸であり、 $z$  軸を対称軸にとっている。文字  $g, H, S, I$  は各々  $g$  値、磁場、電子スピンオペレーター、核スピンオペレーターを意味する。

Bleaney<sup>17)</sup>, その他<sup>18), 19)</sup> により、式 (1) のスピンハミルトニアンに対応する ESR のエネルギー  $h\nu_0$  は次の如く表わされる。

$$h\nu_0 = g\beta_0 H + M_I K/g \quad (2)$$

$$\text{ここで, } K = \{(A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2 g_{\perp}^2) \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2\}^{1/2} \quad (2')$$

$$g = \{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos^2 \theta + g_{\perp}^2\}^{1/2} \quad (2'')$$

であり、 $M_I$  は核スピン量子数の  $z$  成分であり、 $\pm 3/2, \pm 1/2$  の値をとる。 $\theta$  は外部磁場  $H$  と分子軸 ( $z$  軸) のなす角である。

多結晶又は無定形状態では、分子は無秩序な配向をしているから、この場合の観測される ESR スペクトルはあらゆる方向を向いた分子からの寄与の重ねられたものとなる。この時の磁場  $H$  は (2) 式を変形して

$$H = g_0 H_0/g - M_I K/\beta_0 g^2 \quad (3)$$

で与えられ、吸収強度  $dN/dH$  は次の如く表わされる<sup>9)</sup>。

$$\frac{dN}{dH} = \frac{N_0}{2} \left\{ \frac{2 \cos \theta}{g^2} \left[ \frac{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) g_0 H_0}{2g} + \frac{M_I}{\beta_0} \left( \frac{g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2 A_{\perp}^2}{2K} - \frac{K(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)}{g^2} \right) \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (4)$$

ここで、 $g_0 = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$ ,  $H_0 = h\nu_0/g_0\beta_0$

であり、 $dN$  は  $\theta$  と  $\theta + d\theta$  との間の分子の数である。

(4) 式は  $\theta = 0$ ,  $\theta = \pi/2$  で特異点を持つ。緩和による線幅を考慮すれば、 $\theta = 0$ ,  $\theta = \pi/2$  で磁場  $H$  に対する一次微分は極値をもつ。その極値を与える  $H$  の値は (3) 式より

$$\theta = 0: H_{\parallel} = 2H_0/g_{\parallel} - (A_{\parallel}/g_{\parallel}\beta_0) M_I \quad (5)$$

$$\theta = \pi/2: H_{\perp} = 2H_0/g_{\perp} - (A_{\perp}/g_{\perp}\beta_0) M_I \quad (6)$$

となる。ここでは  $h\nu_0 = g_{\parallel}\beta_0 H_{\parallel} = g_{\perp}\beta_0 H_{\perp}$  が満足されている。従って、 $M_I$  の値に対し、 $H_{\parallel}$ ,  $H_{\perp}$  を各々プロットすれば  $M_I = 0$  を切る点より  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  が求まる。この  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  の値と傾きより、 $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  の値が求められる。Figs. 1~4 に示すように我々の観測したスペクトルでは  $\theta = 0$  に対応する h. f. s. が現われているから、 $g_{\parallel}$ ,  $A_{\parallel}$  の値は求めることができたが、 $\theta = 0$  の 2 倍の強度を持って現れるはずの  $\theta = \pi/2$  の吸収では、h. f. s. が現われないので  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  の値は求めることはできなかった。しかし、今度の場合、 $\theta = \pi/2$  に対応するスペクトルの中央点を取り、一応  $g_{\perp}$  の値として示した。以上の手続きで得たスピンハミルトニアンのパラメーター、 $g_{\parallel}$ ,  $A_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  の値を Table 1 に示す。

Table 1. Magnetic Parameters of Cu (II) Complexes

	Cu (II)-Complexes	Solvent	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_0$	$-A_{\parallel} \text{ cm}^{-1}$
(1)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EtOH and $\text{H}_2\text{O}$	2.291	2.062	2.140	$84.0 \times 10^{-4}$
(2)	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CONOH})_2]^{2+}$	EtOH and $\text{H}_2\text{O}$	2.212	2.040	2.097	$108 \times 10^{-4}$
(3)	$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$	MtOH	2.168	2.041	2.087	$122 \times 10^{-4}$

Fig. 1 のエタノールと水の混合溶媒の  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のスペクトルは  $g_{\parallel}$  に対応する h. f. s. の結合定数  $A_{\parallel}$  が大きいので吸収線の分離が良いが、 $g_{\perp}$  に対応する  $A_{\perp}$  の値が小さいので吸収線は分離されないと考えられる。このことは Fig. 2 のピリジン銅錯塩のスペクトル及び Fig. 3 のメチルヒドロキサム酸銅錯塩のスペクトルについても言えることである。

Fig. 2, 3 で示されているように、ピリジン銅錯塩の ESR スペクトルは観測される  $g_{\perp}$  付近に 9 本の h.f.s. を示すが、この h.f.s. は銅イオンの不対電子と 4 個の配位子窒素原子 ( $N^{14}$ ,  $I=1$ ) との等価な相互作用によって現われる extra h.f.s. であると考えられる。すなわち、この種の結合からは、等間隔で相対強度が 1:4:10:16:19:16:10:4:1 となる 9 本の h.f.s. が現われることが理論的に予想される。Fig. 3 に示すように、これらの理論値は実測の extra h.f.s. と一致している。観測の強度比及び吸収間隔がこの理論値と若干異なる値を示すのはこの extra h.f.s. が銅イオンの無定形スペクトルに重って観測されるため、銅自身の線幅又は h.f.s. が影響しているためと思われる。

同様に、Fig. 4 に示してあるように、メチルヒドロキサム酸銅錯塩の  $g_{\perp}$  に対応する部分の 5 本の h.f.s. は配位子の 2 個の等価な窒素原子による extra h.f.s. であると考えられる。 $g_{\parallel}$  に対応する 4 本の h.f.s. が各々 2 本に分かれているのは  $Cu^{65}$  による同位体効果により現われたものとも考えられるが、今のところ、確実な証拠はない。

### 5. 塩化第二銅塩の ESR スペクトルのシミュレーション

3 節「実験結果」で述べたように、液体窒素温度で測定した塩化第二銅塩のエタノールと水の混合溶媒の ESR スペクトルから、我々は  $g_{\parallel}$ ,  $A_{\parallel}$  の値は求めることができたが、 $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  及び線幅  $\Delta H_{msl}$  は正確に求めることはできなかった。我々は電子計算機によるシミュレーションの方法で、 $g_{\parallel}$ ,  $A_{\parallel}$  を既知の量として与え、パラメーター  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  及び  $\Delta H$  最適値を決定した。この節でシミュレーションの方法及び結果について報告する。

一般に無定形状態において、共鳴磁場  $H$  に対する ESR 吸収曲線形を表わす関数  $S(H)$  は

$$S(H) = \frac{1}{2} \sin \theta \frac{d\theta}{dH} = -\frac{1}{2} \frac{d(\cos \theta)}{dH} \quad (7)$$

と書き表わされる<sup>9)</sup>。従って、(7) 式は (4) 式と同等となる。これらの式では吸収線幅は 0 としているが、実際吸収線は有限の線幅を持っている。したがって、 $S(H)$  に有限線幅を重畳したものが観測されたスペクトルとなる。次に、吸収線型をガウス型と仮定して、(7) 式にこのガウス曲線を重畳し、それを微分した数式  $S'(H)$  が Fig. 1 に示されたような観測スペクトルを与える。

$$S'(H) = 2 \int_0^1 -\frac{4(H-H_0)}{\Delta H^2} e^{-\frac{2(H-H_0)^2}{\Delta H^2}} d(\cos \theta) \quad (8)$$

ここで  $H_0$  はある方向をとるスピンの共鳴磁場である。又、 $\theta$  の値は 0 から  $\pi$  まで変化するが、(2) 式又は (3) 式より明らかなように、 $H$  は  $\cos^2 \theta$  の関数であるから 0 から  $\pi/2$  と  $\pi/2$  から  $\pi$  までの  $H$  の変化は同じであり、 $\cos^2 \theta$  は 0 から 1 まで変化する。係数の 2 は  $\theta$  を 0 から  $\pi/2$  までとしたため、2 倍したことを意味している。 $\Delta H^2$  はガウス関数の分散値であり、線幅の目安になるものであり、adjustable parameter として用いる。



後に、はじめの項と終りの項を差し引いて、ある  $M_I$  の値による測定磁場の強度を計算する。これも記憶装置に入れる。次に、 $M_I$  を変化させて、強度を計算し、最後に種々の  $M_I$  の値からの寄与を加算する。これも記憶する。次に、測定磁場を変化させて、 $S'(H)$  を計算し、一通りすんだ後に、TYPE (印字) させる。次に、線幅を示す分散値  $\Delta H^2$  を変えて、全部計算した後、 $A_{\perp}$  を変化させ、さらに  $g_{\perp}$  を変化させる。

以上の計算方法に対するプログラムのフローチャートは Fig. 5 である。

パラメーター  $A_{\perp}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $\Delta H$  は ESR スペクトルに各々独立の寄与をされると考えられる。即ち、 $g_{\perp}$  は  $\theta = \pi/2$  付近の共鳴磁場を決定し、 $A_{\perp}$  は  $g_{\perp}$  付近の吸収の形に影響する。以上の方法で求めた理論スペクトルの観測スペクトル (Fig. 1) に最も一致の良いものを Fig. 6 に示した。この時のパラメーターの組は  $A_{\perp} = 0.019 \times 10^{-18}$  erg,  $g_{\perp} = 2.068$ ,  $(\Delta H^2)^{1/2} = 36.0$  G である。

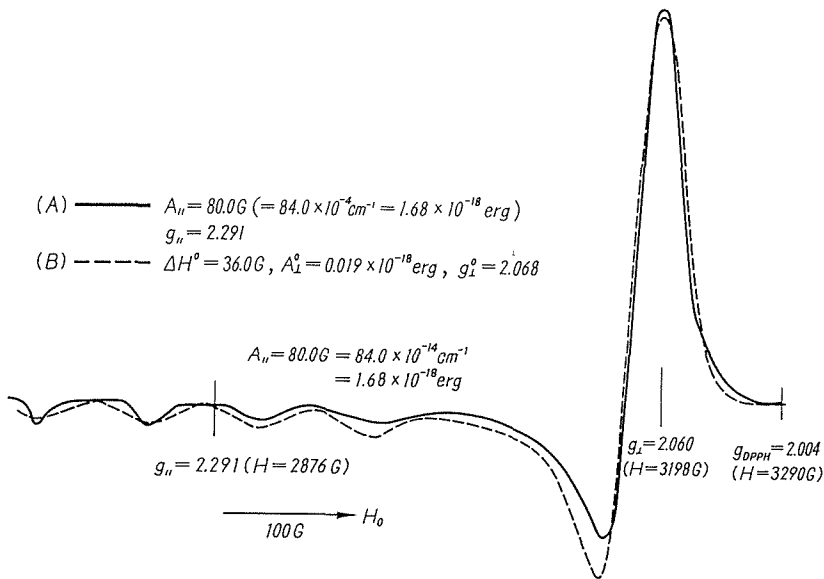


Fig. 6. (A) Typical experimental ESR spectrum of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in EtOH and  $\text{H}_2\text{O}$  at 77°K.

(B) Theoretical line shape of ESR spectrum.

$\text{Cu}^{2+}$  の無定形状態の ESR スペクトルに対するシミュレーションは先に Sands<sup>18)</sup> により与えられているが、シミュレーションでは、実測スペクトルには現われない構造が  $g_{\perp}$  部分に現われている。我々のシミュレーションでは、この構造は現われず、Fig. 6 に示されるように、観測スペクトルと主な特徴において一致し、この一致に満足すべきものと思われる。従って、我々のシミュレーションの結果はよりすぐれていると考えられる。

## 6. $g$ 値と銅錯塩の対称性

4 節でも述べたように、一般に銅錯塩は分子軸として、四回対称軸をもつことが知られて

いる<sup>16)</sup>。量子化軸として四回対称軸を考える場合、 $3d$  原子軌道は次の如く表わされる<sup>20)</sup>。

$$e_g \begin{cases} d_{x^2-y^2} = 1/\sqrt{2} (d_2+d_{-2}) \\ d_{z^2} = d_0 \end{cases} \quad (9)$$

$$t_{2g} \begin{cases} d_{xy} = 1/i\sqrt{2} (d_2-d_{-2}) \\ d_{xz} = -1/\sqrt{2} (d_1-d_{-1}) \\ d_{yz} = 1/i\sqrt{2} (d_1-d_{-1}) \end{cases} \quad (10)$$

Abraham<sup>19)</sup> らによれば、基底状態に於いて軌道部分が一重項である場合には、 $g$  値 ( $g_{ij}$ ) は一般に、

$$g_{ij} = g_0 (\delta_{ij} - \lambda A_{ij}) \quad (11)$$

と与えられる。ここで  $g_0$  は自由電子の  $g$  値であり、その値は 2.0023 である。 $\delta_{ij}$  はクロネッカーの  $\delta$  である。 $\lambda$  は自由イオンのスピン軌道結合定数である。 $A_{ij}$  は次に定義される。

$$A_{ij} = \sum_{n \neq 0} \langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle / (E_n - E_0) \quad (12)$$

従って、我々は (9), (10) 式の軌道関数を用いてテンソル  $A_{ij}$  の主値  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$ ,  $A_{zz}$  を計算できる。

$\text{Cu}^{2+}(3d^9)$  の自由状態での基底状態は  ${}^2D$  である。これに正八面体の結晶場 ( $O_h$ ) が加わると  $t_{2g}$  と  $e_g$  の二つのエネルギー準位に分裂する。さらに、 $O_h$  に対するゆがみとして、結晶場  $C_{4v}$  又は  $D_{4h}$  が加わると結晶場エネルギー準位は Fig. 7 のようになる。

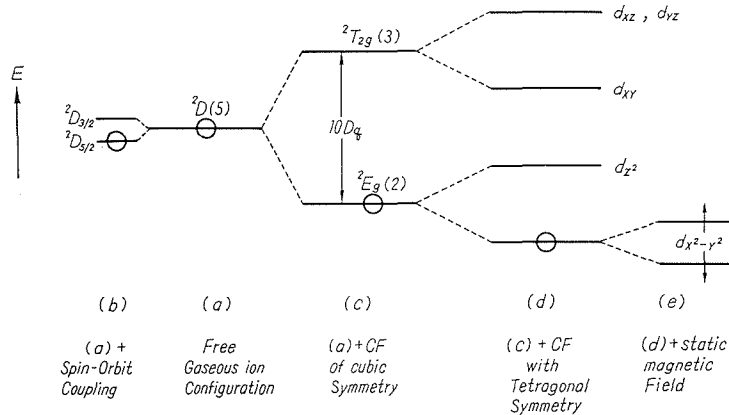


Fig. 7. Energy levels in crystalline field of  $O_h$  and compressed  $D_{4h}$  symmetry.

基底状態の原子軌道関数としては  $d_{z^2}$  と  $d_{x^2-y^2}$  を考えるのが妥当であるから、理論  $g$  値を (11), (12) 式より求めてみる。基底状態が  $d_{z^2}$  であると仮定すれば  $g_{zz} = g_{\parallel} = 2.0023$ ,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = 2.0023 (1 - 3\lambda/A_1)$  となる。ここで、 $A_1 = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$  である。次に基底状態として、 $d_{x^2-y^2}$  をとれば、 $g_{zz} = g_{\parallel} = 2.0023 (1 - 4\lambda/A_2)$ ,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = 2.0023 (1 - \lambda/A_3)$  となる。ここで、 $A_2 = E_{d_{xy}} - E_{t_{2g}}$ ,  $A_3 = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$  となる。Table 1 に示されてあるように、我々の三種の銅錯塩の  $g$  値は、 $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$  であるから、 $\text{Cu}^{2+}$  の  $\lambda$  が負の値であることを考慮すれば、 $d_{x^2-y^2}$  が基底状態

となる。

### 7. 銅錯塩の分子軌道

配位子場理論による銅錯塩のエネルギー状態の解析は Kivelson により与えられている<sup>8)</sup>。我々はこの Kivelson の理論に従って、観測の ESR スペクトルを解析した。即ち、銅原子が分子の原点にあり、 $x, y$  軸の正負の方向に四個の配位原子が位置していると考え、さらに分子内の結合に関与する原子軌道は、銅原子の 5 個の  $3d$  軌道と配位子原子の  $2s, 2p_x, 2p_y$  軌道であると仮定すれば、次に示される反結合性の分子軌道が銅イオンの常磁性を示す 1 個のホールに対して作られる。各々の分子軌道に対応するエネルギーは、上から下への順序で増加しており、基底状態は  $B_{1g}$  である。

$$\left. \begin{aligned} B_{1g} &= \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha' (-\sigma_x^{(1)} - \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} + \sigma_y^{(4)})/2 \\ B_{2g} &= \beta d_{xy} - \beta' (p_x^{(1)} + p_x^{(2)} - p_x^{(3)} - p_x^{(4)})/2 \\ A_{1g} &= \alpha_1 d_{z^2} - \alpha'_1 (\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} - \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})/2 \\ E_g &= \beta d_{xz} - \beta' (p_z^{(1)} - p_z^{(3)})/2^{1/2} \\ &= \beta d_{yz} - \beta' (p_z^{(2)} - p_z^{(4)})/2^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ここで、 $\sigma^{(i)} = np^{(i)} \pm (1-n)^{1/2} S^{(i)}$ 、 $0 \leq n \leq 1$  であり、番号 (1)~(4) は Fig. 8 に示すように、四個の配位子の位置を表わす。基底状態の  $B_{1g}$  軌道の規格条件は、

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha' S = 1 \quad (14)$$

である。ここで  $S$  は銅原子の  $d_{x^2-y^2}$  軌道と配位子原子の  $\sigma$  軌道の重なり積分である。他の重なり積分は小さい<sup>8)</sup> ので無視する。(13) 式で  $B_{1g}$  は分子面内の  $\sigma$  結合を、 $B_{2g}$  は分子面内の  $\pi$  結合を、 $E_g$  は分子面外の  $\pi$  結合を表わしている。 $A_{1g}$  は  $d_{z^2}$  の磁気量子数が 0 であるので、軌道角運動量オペレーターを作用させても、スピンハミルトニアン<sup>9)</sup>の磁気パラメーターには影響せず、従ってこの軌道は  $g$  値の計算にはきいてこない。上述の分子軌道関数を (1) 式のスピンハミルトニアンに作用させて、実験で観測された値  $g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}$  と  $\sigma, \pi$  結合の共有結合性の割

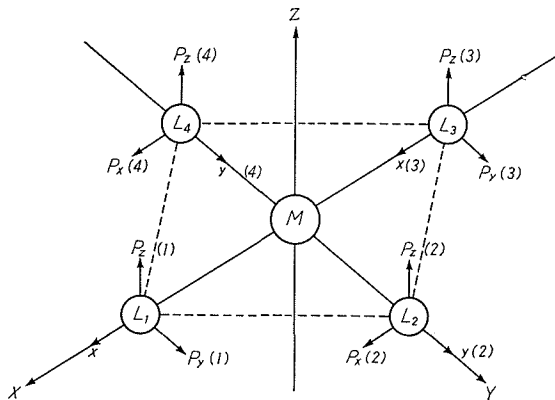


Fig. 8.  $\sigma$  and  $\pi$  bonds of  $D_{4h}$  symmetry complex.

合を示すところの分子軌道の係数  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta$  との関係式を求め整理した結果は次に示される。

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 &= -(A_g/P) + (g_g - 2.002) + 3/7 (g_1 - 2.002) + 0.04 \\ \beta_1^2 &= -(g_g - 2.002)/(8\lambda_0/\Delta E_{xy}) (\alpha^2 - \alpha\alpha'S) \\ \beta^2 &= (g_g - 2.002)/(2\lambda_0/\Delta E_{yz}) (\alpha^2 - \alpha\alpha'S) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

ここで,  $P = 2\gamma_0\beta_0\beta_N \langle d_{x^2-y^2} | r^{-3} | d_{x^2-y^2} \rangle$  である。 $\gamma_0$  は銅原子の磁気回転比,  $\beta_0$ ,  $\beta_N$  は各々ボーア磁子, ボーア核磁子であり,  $r$  は銅原子核から不対電子までの平均距離である。Kivelson<sup>8)</sup> に従い,  $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ , 配位子が  $sp^2$  混成軌道であると仮定して  $S = 0.093$ ,  $\lambda = -828 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{xy} = E_{xy} - E_{x^2-y^2} \simeq 15,000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{yz} = E_{yz} - E_{x^2-y^2} \simeq 25,000 \text{ cm}^{-1}$  の値を用いて,  $\alpha^2$ ,  $\alpha'^2$ ,  $\beta_1^2$ ,  $\beta^2$  の値を求めることができた。この結果は Table 2 に示してある。

Table 2. Bonding Parameters of Cu (II) Complexes  
from Cu (II) h.f.s. from <sup>14</sup>N extra h.f.s.

	Cu (II)-Complexes	$\alpha^2$	$\alpha'^2$	$\alpha^2$	$\alpha'^2$	$\beta_1^2$	$\beta^2$
(2)	[Cu (CH <sub>3</sub> CONOH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	0.542	0.583	0.763	0.363	0.99	1.00
(3)	[Cu (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	0.575	0.564	0.890	0.205	0.85	1.00

次に配位子の窒素原子  $N^{14}$  と不対電子とによる extra h.f.s. のスピンハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = (4\pi\gamma_N\beta_0\beta_N/9) (\alpha')^2 |\rho_N(0)|^2 I \cdot S \quad (16)$$

と与えられる<sup>7),8)</sup>。ここで,  $\gamma_N$  は  $N^{14}$  の磁気モーメントであり, その値は 0.4039 である。 $|\rho_N(0)|^2$  は窒素原子の  $2s$  関数の値であり, Maki らにより  $33.4 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$  と評価されている。従って,  $N^{14}$  による extra h.f.s. の分離幅  $A^{(N)}$  と  $(\alpha')^2$  との関係は

$$(\alpha')^2 = 4\pi\gamma_N\beta_0\beta_N |\rho_N(0)|^2 / 9A^{(N)} \quad (17)$$

であるから, Maki の  $|\rho_N(0)|^2$  の値を用いて  $(\alpha')^2$  を求めることができた。 $(\alpha')^2$  がきまれば, 規格化条件 {式(14)} を用いて  $(\alpha)^2$  も求まる。この結果も又, Table 2 に示してある。Table 2 よりわかるように, 分子面外の  $\pi$  結合のパラメーター  $\beta^2$  は錯塩の種類によらず 1 であり, イオン結合であることがわかる。面内の  $\pi$  結合のパラメーター  $\beta_1^2$  は塩化第二錯塩, メチルヒドロキサム酸銅錯塩についてはほとんど 1 であり, イオン結合であるが, ピリジン銅錯塩については 0.85 であり, 若干の共有結合性がみられる。

分子面内の  $\sigma$  結合のパラメーター  $\alpha^2$  は  $\text{Cu}^{2+}$  の h.f.s. と  $g$  値から決定され, 又このパラメーター  $\alpha^2$  は  $N^{14}$  の extra h.f.s. の値からも独立に決定される。両者から求めた  $\alpha^2$  の値は, 当然一致すべきものであるが, Table 2 に示すように若干の相違がみられる。前者の方法で, ESR のデータから  $\alpha^2$  を計算するためには,  $P$ ,  $\lambda$ ,  $\Delta E_{xy}$ ,  $\Delta E_{yz}$  の値を知ることが必要である。上述の計算についてはもっとも適当と思われる文献値を使用した。この文献値, 特に  $\Delta E$  の値は我々の使用した試料についても正しいという保証はない。一方,  $N^{14}$  の extra h.f.s. から  $\alpha^2$

を求める方法では ESR の直接の測定値と  $|\rho_N(0)|^2$  の値のみを用いて  $\alpha^2$  を評価できる。従ってこの二つの方法から得られた  $\alpha^2$  の値の不一致の原因は主として、第一法で用いた数値のあいまいさによるものと考えられる。基底状態  $B_{1g}$  の係数  $\alpha$  は共有結合性の定量的な目安を与えるものであり、従って、実験からえられた  $\alpha$  の値から判断すれば、面内の  $\sigma$  結合はメチルヒドロキサム酸銅錯塩の方がピリジン銅錯塩よりも共有結合性が強いといえる。

## 8. 結 論

以上の実験結果、ESR スペクトルの解析及び考察より、我々は次の結論をえた。

1) エタノールと水の混合溶媒に  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を溶解した試料の液体窒素温度での ESR スペクトルは、軸対称のある分子の無定形状態のスペクトルを示した。メタノール溶媒中のピリジン銅錯塩、及びエタノールと水の混合溶媒中のメチルヒドロキサム酸銅錯塩の液体窒素温度での ESR スペクトルは無定形状態にある軸対称性分子に相当する ESR を示すと同時に、分子の垂直方向に対応するスペクトルの部分に、配位子窒素原子に起因する extra h.f.s. が現われた。

2) 無定形状態にある軸対称性分子の ESR スペクトルより、スピンハミルトニアンのパラメーター、 $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $g_0$ ,  $A_{\parallel}$ ,  $A_N$  の値をきめることができた。

3) 塩化第二銅塩のエタノールと、水の混合溶媒の液体窒素温度で観測された ESR を Kivelson の理論によるシミュレーションの方法で解析し、実験のスペクトルともっともよく一致する理論スペクトルを与えるパラメーター、 $A_{\perp}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $\Delta H$  を決定した。

4) 観測された三種の銅錯塩より求めた  $g$  値 ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ) を Abragam らにより与えられている  $g$  値の理論式より求めた値と比べることにより、三種の銅錯塩の基底状態の原子軌道関数はいずれも  $d_{x^2-y^2}$  であることがわかった。

5) 銅錯塩の分子軌道関数を用いて、銅の  $g$  値、h.f.s. の観測値、ESR スペクトルを解析することにより、錯塩の  $\sigma$ ,  $\pi$  結合の共有結合性についての定量的な値を評価できた。又、 $^{14}\text{N}$  による extra h.f.s. の現われる場合は、この値よりも又、共有結合度を求めることができた。二つの方法により、独立に得られた値は若干異なるがこの方法を検討し、extra h.f.s. の分離幅を用いて解析した方が分子面内の  $\sigma$  結合について、より正確な値が得られると思われる。

## 引 用 文 献

- 1) Bleaney, B. and Ingram, D. J. E.: Proc. Phys. Soc. (London), **A 63** (1950), p. 408.
- 2) Bleaney, B. and Bowers, K. D.: Proc. Phys. Soc. (London), **A 65** (1952), p. 667.
- 3) Bagguley, D. M. S. and Griffiths, J. H. E.: Proc. Roy. Soc. (London), **A 201** (1950), p. 366.
- 4) Bagguley, D. M. S. and Griffiths, J. H. E.: Proc. Phys. Soc. (London), **A 65** (1952), p. 594.
- 5) McGarvey, B. R.: J. Phys. Chem., **60** (1956), p. 71.
- 6) Maki, A. H. and McGarvey, B. R.: J. Chem. Phys., **29** (1958), p. 31, 35.
- 7) Roberts, E. M. and Koshi, W. S.: J. Am. Chem. Soc., **82** (1960), p. 3006.

- 8) Kivelson, D. and Neiman, R.: J. Chem Phys. **35** (1961), p. 144.
- 9) Neiman, R. and Kivelson, D.: J. Chem. Phys., **35** (1961), p. 156.
- 10) Gersmann, H. R. and Swalen, J. D.: J. Chem. Phys., **36** (1962), p. 3221.
- 11) Wirsoman, A. K. and Windle, J. J.: J. Phys. Chem., **68** (1964), p. 2316.
- 12) Hecht, H. G. and Franzier III, J. R.: J. Chem. Phys., **44** (1966), p. 1718.
- 13) Dunkill, R. H. and Pilbrow, J. R.: J. Chem. Phys. **45** (1966), p. 1474.
- 14) Lewis, W. B., Mohammed, A. J. and Morgan, L. O.: J. Chem. Phys., **44** (1966), 2409.
- 15) 篠野昌弘・能勢義紀・野沢庸則・神原周: 工業化学雑誌 **69** (1966), p. 571.
- 16) Ballhausen, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory, (1962), p. 263, McGraw-Hill.
- 17) Bleaney, B.: Phil. Mag. **42** (1951), p. 441.
- 18) Sands, R. H.: Phys. Rev. **99** (1955), p. 1222.
- 19) Abragam, A. and Pryce, M. H. L.: Proc. Roy. Soc. (London), **A205** (1951), p. 135.
- 20) Ballhausen, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory, (1962), p. 64, McGraw-Hill.