

## 2P010

### 原子価互変異性を示す *trans*-Mn(*o*-benzoquinone)錯体の電子状態

(北大院理) 水口雄太, ○丸田悟朗, 武田定

酸化還元活性有機配位子であるオルトベンゾキノン(SQ)は、 $\text{SQ}^{-\text{I}}$  (価, スピン  $1/2$ ) または  $\text{Cat}^{-\text{II}}$  (価, スピン  $0$ ) の異なる酸化状態で、遷移金属イオンに配位することができる。とくに金属イオンが **Co** や **Mn** の場合には、これらの錯体は、結晶(または溶液)状態において、原子価互変異性(幾何構造は同じで電子状態(およびその結果として結合長)が異なる互変異性)を起こすことが知られている。例えば *trans*-Mn(Bupy)(3,6-DBQ)<sub>2</sub> (**1**, Bupy = 4-*tert*-butylpyridine, DBQ = di-*tert*-butylbenzoquinone)の結晶は、室温では  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ (Bupy)(3,6-DBCat)<sub>2</sub> の形をとるが、温度を上げると **Cat** から **Mn** への電子移動が起こり、 $\text{Mn}^{\text{III}}$ (Bupy)(3,6-DBCat)(3,6-DBSQ)の形をとることが知られている[1]。またピリジン配位子が、ピラジン、ピリジン、4,4'-ビピリジンのときにも同様な原子価互変異性が報告されており、ピリジン配位子や溶媒の違いによって  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}}$  または  $\text{Mn}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{II}}$  の原子価互変異性がおこることが知られている。

これらの **Mn** 錯体と、類似の **Co** 錯体との大きな違いは、**Mn** 錯体の場合、**Mn** の価数が4価、3価、2価のいずれの場合でも、分子のスピン状態が  $S = 3/2$  になることである。互変異性が起こってもスピン状態が変わらないので、**Co** 錯体の場合とちがって、高温で優勢になる異性体( $\text{Mn}^{\text{III}}$  または  $\text{Mn}^{\text{II}}$ )と低温で優勢になる異性体( $\text{Mn}^{\text{IV}}$  または  $\text{Mn}^{\text{III}}$ )のモル分率の温度変化を、磁化率測定から求めることができない。このため、重要な実験パラメータである、各異性体のモル分率が  $1/2$  になる温度  $T_{1/2}$  ですら、ほとんどの **Mn** 錯体では測定されていない。そのために、**Mn** 錯体の原子価互変異性の理解は、定性的なものにとどまっている。

そこで、我々は、固体高分解能 NMR スペクトルの温度変化を測定して、そのシフトの温度依存性から、 $T_{1/2}$  および互変異性の  $\Delta H$  と  $\Delta S$  を求めることを目的として、実験をおこなった。図 1 は、共鳴周波数 75MHz、試料回転速度 9kHz の条件下で測定した、304K における **1** の <sup>13</sup>C-MAS-NMR スペクトルである。*tert*-Bu 基に由来する 4 本のピークが観測された。高周波数側(~40ppm)の2本のピークを 3,6-DBQ の *tert*-Bu 基に、低周波数側(~0ppm)の2本のピークを Bupy の *tert*-Bu 基に帰属した。これらのピークのシフトの温度依存性を図 2 に示す。もし、原子価互変異性が起こらないのならば、これらのシフトはキュリー則に従って、温度の逆数に比例するはずである。実際、 $1000\text{K}/T$  がだいたい 3 より大きいところでは、プロットは直線によく乗っている。このことは、室温以下では互変異性が起こっていないことを、示している。ところが、 $1000\text{K}/T \sim 3$  くらいから、プロットが直線からずれ始めていることが、図から見て取れる。実線は、化学平衡に関するファントホッフの式を、 $\Delta H$ ,  $\Delta S$  および  $\text{Mn}^{\text{III}}$  錯体の超微細結合定数  $A^{\text{III}}$  をパラメータとして、実験データにあてはめたものである。 $\text{Mn}^{\text{IV}}$  錯体の超微細結合定数  $A^{\text{IV}}$  および反磁性シフト  $\delta^{\text{dia}}$  の値は、低温側の実験データに直線を当てはめることにより、決めた。また  $\delta^{\text{dia}}$  の値は、**Mn** の価数によらないものと仮定した。

その結果、 $\Delta H = 37\text{kJ/mol}$ 、 $\Delta S = 91\text{ J/K/mol}$  および  $T_{1/2} = 400\text{K}$  であることがわかった。**1** の原子価互変異性は、比較的幅広い温度範囲でおこり、温度上昇に伴って、なだらかに  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  から  $\text{Mn}^{\text{III}}$  に移行していく。また  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}}$  の変換速度は、NMR の時間窓よりもずっと速い。さらに、 $\text{Mn}^{\text{III}}$  の錯体では、**Cat** と **SQ** が電子をやりとりする平衡が起こると考えられるが、高温で測定した NMR スペクトルから、この変換速度も速いことがわかった。

次に、これらの異性体間平衡と各異性体の電子状態を明らかにすることを目的として、量子化学計算を行った。計算手法には密度汎関数法 (UB3LYP) を用いて、構造最適化と振動数計算を行った。スピン状態は、 $\text{SQ} \uparrow - \text{Mn}^{\text{III}} \uparrow - \text{Cat}$ 、 $\text{SQ} \downarrow - \text{Mn}^{\text{III}} \uparrow - \text{Cat}$ 、 $\text{Cat} - \text{Mn}^{\text{IV}} \uparrow - \text{Cat}$  のそれぞれの状態について計算した。Bupy の *tert*-butyl 基を H 原子に置き換えて、有効殻ポテンシャル (LanL2DZ) を使って計算した結果を表 1 に示す。実験から予想される通り、電子エネルギーは  $\text{SQ} \downarrow - \text{Mn}^{\text{III}} \uparrow - \text{Cat}$  より  $\text{Cat} - \text{Mn}^{\text{IV}} \uparrow - \text{Cat}$  の方が  $2.4\text{kcal/mol}$  低かった。しかし、ゼロ点振動の寄与を加えると  $\text{Cat} - \text{Mn}^{\text{IV}} \uparrow - \text{Cat}$  の方が  $2.4\text{kcal/mol}$  だけ大きい。 $\text{SQ} \downarrow - \text{Mn}^{\text{III}} \uparrow - \text{Cat}$  と  $\text{Cat} - \text{Mn}^{\text{IV}} \uparrow - \text{Cat}$  のエネルギー差は  $0.02\text{kcal/mol}$  となり、ほとんど縮退する。この点は、低温では四価が安定だという実験事実と反する。これは、 $\text{SQ} \downarrow - \text{Mn}^{\text{III}} \uparrow - \text{Cat}$  と  $\text{Cat} - \text{Mn}^{\text{IV}} \uparrow - \text{Cat}$  の電子エネルギー差を過小に見積もっているためであると現在考えているが、孤立分子で計算を行っているせいかもしれない。全電子を考慮した計算を現在行っているが、大まかな傾向は有効殻ポテンシャルで計算した結果とかわらない。他に、ブチル基の超微細結合定数についても実験と計算で食い違いがみられているが、詳細については当日議論する。

	電子エネルギー	ゼロ点エネルギー	合計	$\langle S^2 \rangle$
Cat-MnIV $\uparrow$ -Cat	-5229964.706	2128.599375	-5227836.107	3.7995
SQ $\uparrow$ -MnIII $\uparrow$ -Cat	-5229939.923	2119.154625	-5227820.769	8.8027
SQ $\downarrow$ -MnIII $\uparrow$ -Cat	-5229954.626	2118.451125	-5227836.177	4.5754

表 1  $\text{Mn}(\text{py})_2(3,6\text{-DBQ})_2$  の量子化学計算の結果 (UB3LYP/LanL2DZ, 最適化構造, 単位: kJ/mol)

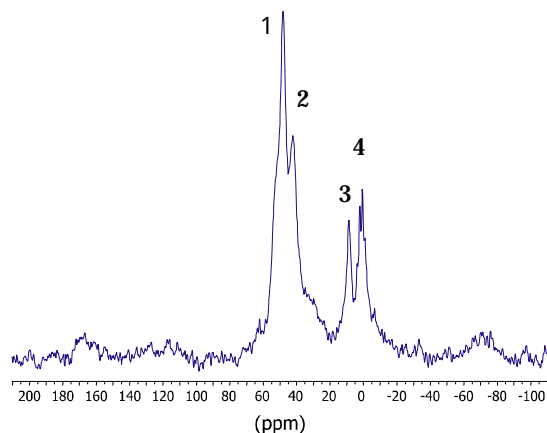


図 1 **1** の  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR スペクトル

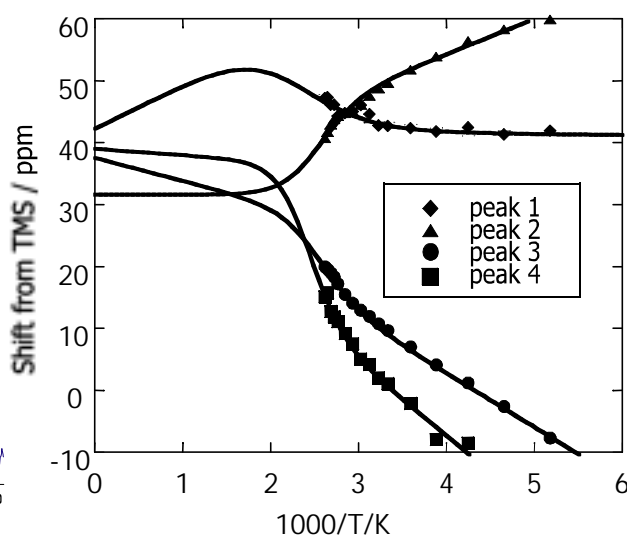


図 2 **1** の  $^{13}\text{C}$ -NMR シフトの温度依存性

[1] S. Attia et al., *Inorg. Chim. Acta* **226**, 91-98 (1994).