

1P123

Triazacyclononane(TACN)系銅錯体の ^{63}Cu -NMR スペクトルの理論的解析
(首都大院・理工¹, CREST², 分子研³) ○山木 大輔^{1,2}, 藤井 浩^{2,3}, 波田 雅彦^{1,2}

【序】Triazacyclononane(TACN)銅錯体は亜硝酸還元酵素のモデルとして合成された分子であり、銅に三座配位子である TACN と単座配位子 L が配位したものである。このような Td 対称性からずれた分子の ^{63}Cu -NMR は、 ^{63}Cu の四重極相互作用によりシグナルが広がるため測定は難しい。近年、Kujime らが測定した結果 ($[(\text{R-TACN})\text{Cu L}]^+, \text{R}=\text{iPr}$) によると、配位子 L を NC-CH_3 から CO へ置換すると ^{63}Cu -NMR シグナルが -62ppm から 461ppm へと大きく変化することがわかった。本研究では、TACN 銅錯体の電子状態と化学シフトの関係を量子化学計算と ^{63}Cu 核磁気遮蔽定数の軌道分解により解析する。

【計算】図 1 に計算分子を示す。これらの配位子 L の異なる三種の分子について計算を行った。まず、(1) 手法の精度を確認するため、MP2 法で最適化した構造をもちい、遮蔽定数の計算には B3LYP・RHF・MP2 法を用いた。参照分子 $[\text{Cu}(\text{NC-CH}_3)]^+$ についても、それぞれ同じ方法で計算した。(2) 配位子 L の効果のみを抽出するため、 $(\text{R-TACN})\text{Cu}$ 部を $\text{L}=\text{CO}$ の座標に固定し配位子 L のみを構造最適化し、RHF,MP2 法により遮蔽定数を計算した。(3) HF 法で計算した遮蔽定数を Cu の p 軌道・d 軌道等の寄与に分解し解析をおこなった。

【結果と考察】上述の(1)の結果を表 1 に示す。 $\text{L}=\text{CO}$ の結果に注目すると、実験値 419ppm と比較して、B3LYP 法は 47ppm と実験値と大きく異なるのに対し、HF 法・MP2 法は、それぞれ、261ppm、335ppm と妥当な値であった。 $\text{L}=\text{NC-CH}_3$ の結果は、 $\text{R}=\text{イソプロピル基 (iPr)}$ の実験値と比較すると、HF 法、MP2 法は妥当な結果をあたえている。HF 法・MP2 法は、定性的に実験値を再現しているといえる。

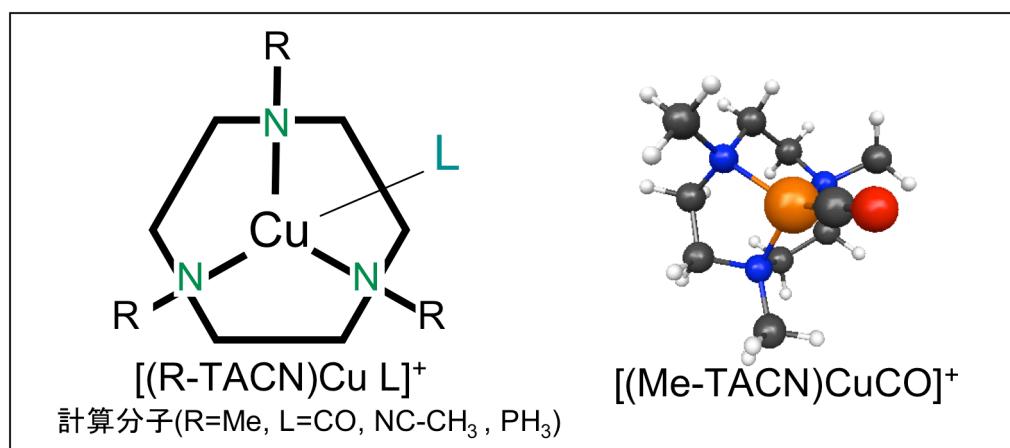


図 1 $[(\text{R-TACN})\text{CuL}]^+$ の分子式と構造 ($\text{R}=\text{Me}, \text{L}=\text{CO}$)

(2)の結果も表1に示す。構造最適化の際に(Me-TACN)Cu部分を固定しても、シフトの順番は変化せず、配位子の効果が化学シフトの順番を決めている。

表2に遮蔽定数の反磁性項・常磁性項、および、常磁性項の銅のp・d軌道に関する寄与を示す。反磁性項は配位子Lにほとんど依存せず、常磁性項が遮蔽定数の変化を担っている。さらに、常磁性項はCuのp軌道・d軌道の成分が大部分を占めており、d軌道の寄与がもっとも主要な成分である。各分子の常磁性項のd軌道成分に注目する。L=COは-1192ppmなのに対し、L=NC-CH₃は-971ppmと絶対値は減少している。これは、銅のd軌道から配位子のLUMO(π*軌道)へ電子が移動(逆供与)し、d軌道の占有数が10からずれることにより反遮蔽の効果が発生すると考えられる。常磁性項のd軌道の寄与の絶対値は、配位子のLUMOのエネルギーの逆順になっておりこの解釈が妥当であることを示している。

表1 [(R-TACN)Cu L]⁺の⁶³Cu-NMRの遮蔽定数と化学シフト(ppm)の計算値(R=Me)

	Ref ^{a)}	L=CO		L=NC-CH ₃		L=PH ₃	
		σ	δ	σ	δ	σ	δ
(1)							
B3LYP	251	204	47	469	-218	492	-241
HF	994	733	261	1047	-54	956	38
MP2	394	59	335	519	-125	456	-62
(2)							
MP2(固定) ^{b)}	-	59	335	423	-28	403	-8
HF(固定) ^{b)}	-	733	261	964	30	908	86
exp(R=Me)			419				
exp(R=iPr)			461		-62		

a) 参照分子[Cu(NC-CH₃)₄]⁺

b) (Me-TACN)Cuを固定し配位子LのみMP2で構造最適化を行なった。

表2 [Me-TACN Cu L]⁺の遮蔽定数^{a)}とその常磁性項に対する銅のp・d軌道の寄与(ppm)

		L=CO	L=NC-CH ₃	L=PH ₃
σ(dia)		2410	2410	2411
σ(para)	Cu(p)	-491	-397	-469
	Cu(d)	-1192	-971	-992
	Cu(小計)	-1683	-1368	-1461
	Cu以外	7	5	6
	total	-1677	-1363	-1454
σ=σ(dia)+σ(para)		733	1047	956
配位子LのE(LUMO)/a.u.		0.141	0.197	0.171

a) HF//MP2による。