

## 2P039

### 固体高分解能 NMR でみた $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスピン密度分布

(北大院理)○丸田 悟朗, 武田 定

【序】銅(II)錯体は、たいていの場合、4~6配位構造をもつ d9 電子系であって、銅1個あたり 1 個の不对電子をもつ。この不对電子の占める分子軌道(SOMO)は Cu の  $d_{x^2-y^2}$  軌道を主成分としているが、不对電子は、銅イオンに完全に局在しているというわけではなく、配位原子の上にも SOMO が広がっていることは、よく知られている。また、量子化学計算によれば、ごくわずかではあるけれども、金属イオンから遠く離れた、炭素や水素原子など他の原子の軌道も、SOMO に含まれている。この配位子の上に広がった SOMO の形状は、磁性金属錯体の物性を理解する際に、きわめて重要となる。

題目の化合物は、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール( $\text{NH}_2\text{trz}$ )で銅(II)イオンが架橋された、一次元配位高分子である[1]。結晶学的には 2 種類の  $\text{NH}_2\text{trz}$  があり、そのひとつは 1-N で銅イオンのエカトリアル位に配位し、2-N で別の銅イオンのエカトリアル位に配位している(eqeq 架橋)。もうひとつの  $\text{NH}_2\text{trz}$  は、1-N で銅イオンのエカトリアル位に配位し、2-N で別の銅イオンのアキシシャル位に配位している(eqax 架橋)。銅イオン間に働く反強磁性的相互作用は、これらの配位子の上にまで広がった SOMO の重なりによって生じているものと考えられるが、2種類ある配位子の上でどのように SOMO が相互作用しているのかは明らかではない。本研究では、 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  および これを選択的重水素化した試料の固体高分解能  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ -NMR スペクトルを測定し、架橋配位子  $\text{NH}_2\text{trz}$  の超微細結合定数(hfcc)を決定した。また配位高分子の二量体モデル錯イオン $[(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\mu\text{-NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{4+}$ について、密度汎関数法(DFT)により電子状態を計算し、hfcc およびスピン密度分布を理論的に求めた。さらに配位高分子鎖間を結ぶ水素結合ネットワークに注目し、選択的重水素化した試料の固体広幅  $^2\text{H}$ -NMR スペクトルの温度依存性から、水分子とアミノ基の分子運動について調べた。

【実験・計算方法】 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は文献[1]の方法で合成した。 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{ND}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{ND}_2\text{C}_2\text{D}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  等の選択的に重水素化した試料を調製し、粉末微結晶試料について7Tの磁場( $^1\text{H}$ の共鳴周波数 300MHz)下で固体 NMR スペクトルを測定した。高分解能スペクトルは、マジック角回転(MAS)法により試料回転速度 7~10kHz で測定した。広幅  $^2\text{H}$ -NMR スペクトルは、四極子エコー法により測定した。MAS-NMR スペクトルの温度変化は 200~300K の範囲で、広幅  $^2\text{H}$ -NMR スペクトルの温度変化は 150~300K の範囲でそれぞれ測定した。 $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ -NMR スペクトルは、天然存在比または重水素化した試料について測定しており、 $^{13}\text{C}$  標識または  $^{15}\text{N}$  標識は行っていない。DFT 計算は UB3LYP 法により Gaussian03 で実行した。有効内殻ポテンシャル計算には LanL2DZ を用いた。全電子計算の基底関数には、Cu に 6-311+G、他原子には 6-31G(d,p) を用いた。

【結果】 $[(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\mu\text{-NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{4+}$ の UBLYP/LanL2DZ 計算により求めた、架橋配位子のスピン密度および hfcc を表に示す。ただしモデル錯イオンの構造は、単結晶 X 線構造解析[1]から求められた構造を使っている。また hfcc は銅イオン一個当たりの結合定数(電子スピン  $S=1$  ではなく電子スピン  $S=1/2$ )に換算して示している。一般に、磁性金属に配位している原子の電子スピン密度は 0.05~0.10 くらいの大きな値になることが多いが、銅のアキシシャル位に配位している eqax 架橋の 2 位の窒素のスピン密度は、非常に小さな値になっている。これは、銅(II)の不对電子が Cu の  $d_{x^2-y^2}$  軌道にあるため、その不对

電子軌道とほぼ直交する2-Nのn軌道には不対電子の染み出しが起きないためである。3位と5位の炭素のスピンドensityが負になるのは、 $\pi$ 電子系のスピンドensityによるものである。一方、hfccはeqax架橋のアミノ水素の一つが小さな負の値になるのを除けば、すべて正の値になる。このことから、この錯イオンのSOMOが配位子全体にまで非局在化していることがわかる。また、eqeq架橋trzとeqax架橋trzのhfccを比べると、明らかにeqeq架橋の方が大きな値になっている。これは、ふたつの銅イオンに由来するSOMOが、eqeq架橋trzの上で重なり合っていること示している。なお、1位の窒素のスピンドensityとhfccがeqax架橋trzで大きくなっているのは、eqax架橋trzのCu-N距離がeqeq架橋trzのそれよりも0.09 Å短いためであると考えられる。

図は[Cu(ND<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・D<sub>2</sub>Oの<sup>2</sup>H-MAS-NMRスペクトルと<sup>13</sup>C-MAS-NMRスペクトル、[Cu(ND<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・D<sub>2</sub>Oの<sup>15</sup>N-MAS-NMRスペクトルである。ピークの帰属は、部分重水素化および<sup>1</sup>H-MAS-NMR測定の結果に基づいているが、DFT計算の結果も援用している。文献[1]によれば結晶学的に等価なCHは3種類あるが、<sup>2</sup>H-MAS-NMRスペクトルと<sup>13</sup>C-MAS-NMRスペクトルのいずれにおいても4本のピークが観測された。これらのピークは反磁性物質の化学シフト領域よりも高周波数側で観測されており、hfccが正の値であることを示している。<sup>15</sup>N-MAS-NMRスペクトルでは現在までのところ、6本のピークを観測している。hfccが大きすぎて測定できないエクソリアル位に配位した窒素原子を除けば、結晶学的には6種類の窒素があるので、DFT計算の結果を使えば図のように帰属できる。ただし、DFT計算結果は、<sup>15</sup>N-MAS-NMR測定結果をよく再現しているとはいいがたい。<sup>2</sup>H-,<sup>13</sup>C-MAS-NMRスペクトルの結果とあわせて考えると、-237,-339,-350ppmの3本のピークは全てアミノ-<sup>15</sup>Nである可能性もある。アミノ基と水分子の<sup>2</sup>H-MAS-NMRのピークの位置から、これらの水素のhfccがほぼゼロであることが分かる。これも表に示したDFT計算では再現できていない。X線結晶解析の構造を使う限りでは、全電子計算でも状況は変わらない。

これらの計算と実験の不一致は、おそらくは水素原子の位置(アミノ基の向き)によるものであると考え、現在、水素原子の位置を調整しながらDFT計算を行っている。広幅<sup>2</sup>H-NMRスペクトルの温度変化と、水分子とアミノ基の分子運動については、当日報告する。

表 UB3LYP/LanL2Dzで計算したNH<sub>2</sub>trzのスピンドensityとhfcc

	スピンドensity eqeq 架橋	スピンドensity eqax 架橋	hfcc/MHz eqeq 架橋	hfcc/MHz eqax 架橋
1- <sup>14</sup> N	+0.055	+0.071	+42.8	+46.8
2- <sup>14</sup> N	+0.055	+0.001	+42.8	+3.84
3- <sup>13</sup> C	-0.003	+0.000	+7.12	+3.18
4- <sup>14</sup> N	+0.002	+0.001	+2.60	+1.64
5- <sup>13</sup> C	-0.003	-0.005	+7.12	+6.24
3- <sup>1</sup> H			+1.32	+0.82
5- <sup>1</sup> H			+1.32	+0.92
amino- <sup>14</sup> N	+0.001	+0.000	+0.26	+0.16
amino- <sup>1</sup> H			+0.28 +0.28	-0.02 +0.38

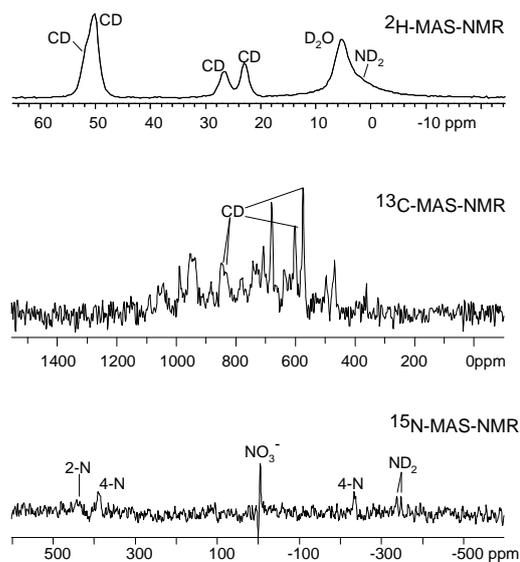


図 固体高分解能<sup>2</sup>H-,<sup>13</sup>C-,<sup>15</sup>N-NMRスペクトル

[1] M. M. Dirtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y Garcia, *Inorg. Chem.* 49, 5723 (2010).