

白金ポルフィリン錯体における配位子効果と NMR スペクトルに関する量子化学的研究

(首都大院理工*、JST-CREST**) ○河村俊秋***、林賢太郎*、宮下智司*、
山下健一*、浅野素子*、杉浦健一*、阿部穰里***、波田雅彦***

Quantum-Chemical Calculations of ^{195}Pt -NMR Chemical Shifts in Pt-Porphyrins and the Effect of Ligands (Cl, Br, I, SCN)

(Tokyo Metropolitan Univ.*、JST-CREST**) ○Toshiaki Kawamura***, Kentaro Hayashi*, Satoshi Miyashita*,
Ken-ichi Yamashita*, Motoko Asano*, Ken-ichi Sugiura*, Minori Abe***, Masahiko Hada***

【緒言】 白金ポルフィリン化合物は燐光特性などに優れており、材料分野での研究が盛んに進められている。本研究で対象とする化合物は白金ポルフィリンを2個の軸配位子(Cl, Br, I, SCN)で修飾した6配位錯体化合物(図1)である。ヨウ素を除いて合成に成功しており、 ^{195}Pt -NMR 化学シフトが観測されている。これらの化合物の白金原子近傍の電子状態は軸配位子によって制御されるが、そのメカニズムを ^{195}Pt -NMR 化学シフトによって実験的・理論的に解析できると考えている。既に、SCNが配位した化合物の ^{195}Pt -NMR 化学シフトのみが、経験則である Hammett- σ 値との相関から外れることが実験で確認されている。本研究ではまだ合成されていない白金ポルフィリン錯体も含め ^{195}Pt -NMR 化学シフト、及び、分子軌道エネルギーと核磁気遮蔽定数の関係について量子化学的に検討した。さらに、これらの ^{195}Pt -NMR における相対論効果についても検討した。

【計算方法】 計算対象化合物は図1の *t*-ブチル基を水素原子に置き換えた分子である。計算方法はDFTであり、汎関数としてPBE0を用いた。基底関数として、Pt, NにTZ2P、L, L'にTZP、その他の原子にDZPのスレーター型関数をそれぞれ採用した。さらに ^{195}Pt -NMR には相対論効果を取り入れる必要があり、zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。分子構造を同レベルの計算法によって最適化し、得られた分子構造でNMR遮蔽定数を計算した。量子化学計算プログラムはAmsterdam Density Functional (ADF) programを用いた。

【核磁気遮蔽定数】 核磁気遮蔽定数はZORAを考慮したエネルギー $E_{\text{tot}}^{\text{ZORA}}$ から Ramsey の式により計算される¹⁾。

解析のため、核磁気遮蔽定数は、電子密度に由来する反磁性項 σ^{dia} 項と、電子の角運動量の応答に由来する常磁性項 σ^{para} 項、スピン軌道相互作用 σ^{SO} 項の3成分に分解する。

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{SO}}$$

以下の結果では等方性項 $\sigma = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ を用いる。

【計算結果・考察】 ^{195}Pt -NMR化学シフトの実験値と計算結果の比較を表1、図2に示す。軸配位子LとL'を持つ化合物をL-L'と略記する。表1の Δ はCl-Clを基準とした ^{195}Pt -NMR化学シフトの変化である。

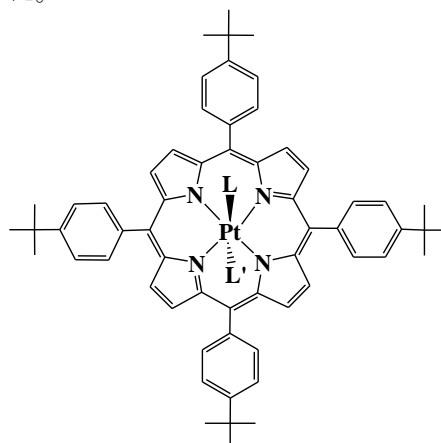


図1. 合成された白金ポルフィリン錯体
(L, L' = Cl, Br, I, SCN)

計算結果は実験値をよく再現しており、相対論と非相対論の比較から、Spin-Orbit(SO)項が重要であることが確認できる。

SCN-SCNについて、実験と同様に、Hammett則と $^{195}\text{Pt-NMR}$ 化学シフトの間に相関関係が見られないことが確認できた。この結果は、SCN-SCNにおいて、他のハロゲン配位子と異なる配位子効果が存在するであろうことを示唆する。

各化合物間の σ^{dia} 項はほぼ一定である。一方、 σ^{para} と σ^{SO} 項は配位子ごとに大きく変化しており、これらの項が配位子効果に関与する主要部分である。 σ^{para} 項の摂動論的表現は、磁氣的許容な遷移エネルギー(E_n-E_0)を分母に持つ。それゆえ、(E_n-E_0)を分子軌道エネルギー差 ΔE に置き換えた式を仮定することで解析を実施した²⁾。A, Bは任意定数である。

$$\sigma^{\text{para}} = \frac{A}{\Delta E} + B$$

図3に分子軌道エネルギー差 ΔE^{-1} と σ^{para} 項の関係を示す。SCN-SCNとI-Iの化合物は上式からやや外れているものの、概ね上式の関係を得ることが確認できた。この結果は、軸配位子の効果が σ^{para} 項を通して $^{195}\text{Pt-NMR}$ 化学シフトを変化させていることを示している。I-Iのズレは相対論効果に由来する σ^{SO} 項に起因していると考えられる。 σ^{para} 項は全体としては反遮蔽であるが、図3の結果は、 σ^{para} 項には ΔE に比例する遮蔽成分が含まれていることを示している。一方、相対論効果である σ^{SO} 項は全体として遮蔽項であり軸配位子が重原子であるほど σ^{SO} 項は高磁場シフトしている。本報告の $^{195}\text{Pt-NMR}$ は両者の効果によってコントロールされている。

表1. $^{195}\text{Pt-NMR}$ の実験値と計算結果の比較(ppm)

L-L'	non-relativistic			$\delta^{\text{calc.}}$	$\Delta^{\text{calc.}}$	relativistic				$\delta^{\text{calc.}}$	$\Delta^{\text{calc.}}$	$\delta^{\text{exptl.}}$	$\Delta^{\text{exptl.}}$
	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}			σ^{dia}	σ^{para}	σ^{SO}	σ^{total}				
Cl-Cl	9405	-8377	1028	-178	0	9276	-9689	3005	2592	-1300	0	-294	0
Cl-Br	9404	-8145	1259	-408	-231	9275	-9483	3087	2879	-1588	-288	-621	-327
Cl-I	9406	-7736	1669	-819	-641	9278	-9025	3226	3479	-2187	-887	—	—
Br-Br	9403	-7901	1501	-651	-473	9274	-9251	3195	3218	-1927	-626	-966	-672
Br-I	9405	-7521	1883	-1033	-855	9277	-8802	3360	3836	-2545	-1244	—	—
I-I	9409	-7113	2295	-1445	-1267	9280	-8314	3539	4504	-3213	-1912	—	—
SCN-SCN	9406	-7775	1632	-781	-604	9278	-8972	2970	3275	-1984	-684	-1207	-913
PtCl_6^{2-}	9411	-8561	850	0	—	9283	-11385	3394	1291	0	—	—	—

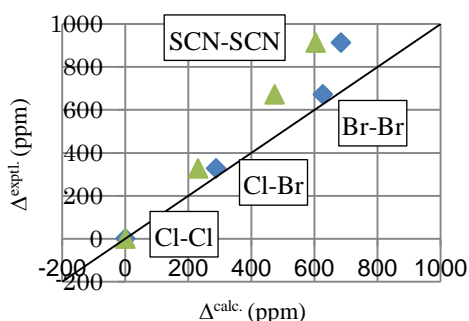


図2. $^{195}\text{Pt-NMR}$ の実験値と計算結果の比較

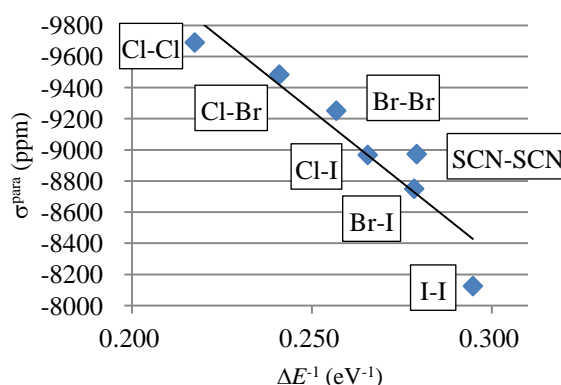


図3. σ^{para} 項(ppm)と軌道エネルギー $\Delta E^{-1}(\text{eV}^{-1})$ の関係

1) S. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110, 7689, 1999

2) W. Nakanishi, S. Hayashi, Y. Katsura, M. Hada, *J. Phys. Chem. A*, 115(31), 8721–8730 (2011).