

2P070 複素環配位子まで非局在化する銅(II)錯体の磁性軌道

(北大院理) 武田定, 丸田悟朗

【序】複素環配位子を有する銅(II)錯体は、伝導性・磁性物質のみならず、酵素の活性中心にも見出される重要な物質構成要素である。一般に銅(II)錯体は4～6配位構造をとるd⁹電子系であってCu 1個あたり1個の対電子をもつ。この対電子の入っている磁性軌道は、Cuのd_{x²-y²}軌道を主成分としていることが知られているが、この磁性軌道がどの程度、またどのように配位子の上に分布しているかは不明な点が多い。本研究ではイミダゾールやピピリジンなどに代表される複素環配位子をもつ銅(II)錯体について、固体高分解能¹H-, ²H-, ¹³C-NMRスペクトル測定および密度汎関数法に基いた量子化学計算を行い、酵素の活性中心のモデルともみなせる錯体の全体に広がっている磁性軌道の形状について議論する。

【実験・計算方法】中心金属から対電子が非局在化して、配位子の水素原子や炭素原子の上にまで染み出してくると、対電子と核スピンの間に超微細相互作用がはたらい、NMRのピークをシフトさせる。この常磁性シフトは、錯体の磁化率と相互作用の大きさ(超微細結合定数: hfcc)に比例するので、シフトの温度依存性を測定することにより、hfccすなわちその原子の上の電子スピン密度、を求めることができる。本研究では、マジック角試料回転法(試料回転速度7～10kHz)により高分解能にした粉末微結晶試料の固体NMRスペクトルを、7Tの磁場(共鳴周波数:¹H=300MHz, ²H=46MHz, ¹³C=75MHz)下で350～200Kの温度範囲で測定した。結晶を測定試料とする利点の一つは、錯体の構造が、X線構造解析などの他の測定から決定されていれば、その構造を用いて計算した量子化学計算の結果と、直接に比較できることである。計算により求めたhfccが測定値とよく一致していれば、磁性軌道のエネルギーなどの他の計算量も信頼できると判断できる。いくつかの系について研究を行なったところ、銅(II)錯体の基底電子状態は、密度汎関数法+有効内殻ポテンシャル(UB3LYP/LanL2DZ)でよく記述することができること、またこの方法が複核、多核錯体のときにでも有効であることがわかった。

【結果】ひずんだ平面 4 配位構造をもつ高分子錯体 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pz-d}_3)_2$ の ^{13}C -MAS-NMR スペクトルの温度変化を図に示した。2本のピークはピラゾール配位子 pz-d_3 の 3 位と 4 位の炭素に帰属される (d_3 は水素原子をすべて重水素化していることを意味する)。通常、複素環の炭素の NMR シフトは 120 ~ 150 ppm の領域にあるが、銅イオンの不対電子の影響で、ピークが高周波数側にシフトしているのがわかる。このピークの温度依存性から、これらの炭素原子核の $hfcc$ は正符号であること、すなわち炭素原子上に誘起される電子スピンの向きは銅イオンの不対電子と同じ向きであることがわかる。

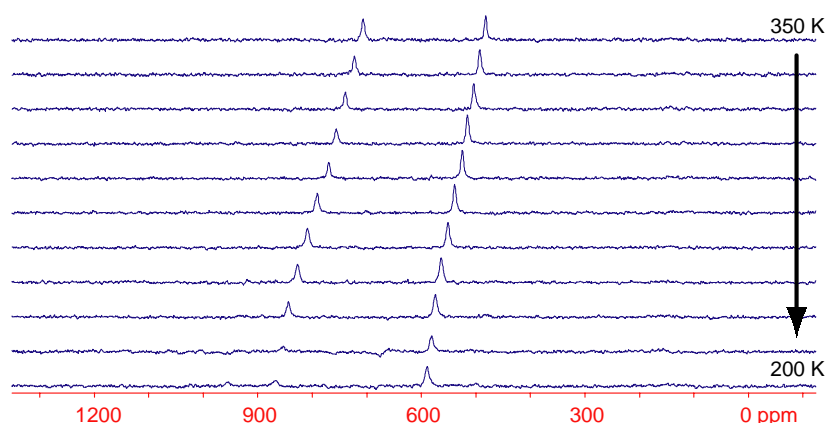


図 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pz-d}_3)_2$ の ^{13}C -MAS-NMR スペクトルの温度変化

量子化学計算の結果と合わせて考えると、この錯体では銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道とピラゾール配位子の軌道が強く相互作用して、ピラゾール配位子全体に広がった磁性軌道をなしていることがわかった。このことにおいては、銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と配位子とが同一平面にあることが本質的である。別の錯体では複素環配位子が $d_{x^2-y^2}$ 軌道と直交に近い配向をしているものがあるが、このときは配位子上にはほとんど電子スピンは誘起されていない。また銅(II)錯体では、軌道が媒介して電子スピンを誘起することはほとんどないようである。

当日は、硫黄原子で銅に配位した錯体や擬 3 配位錯体などの、より銅含有タンパク質の配位環境に近いモデル錯体の NMR 測定と解析の結果についても報告する。