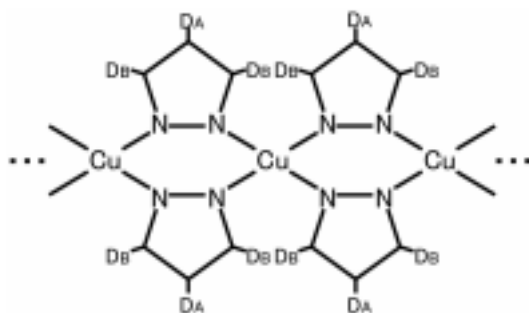
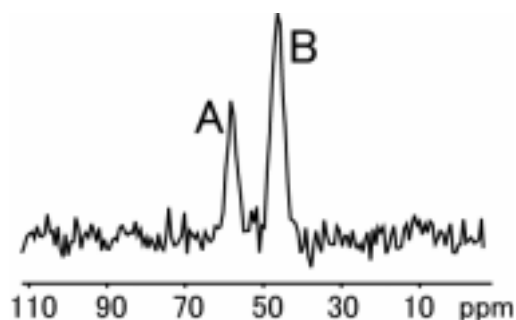


【序】本研究では、Cu(II)錯体の中でも、特に複素環を配位子にもつ錯体の磁氣的相互作用に注目した。その複素環配位子をもつ Cu(II)錯体として、 $[\text{Cu}(\text{pz})_2]_n$ (1), $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{pz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]\text{NO}_3$ (2), $[\text{CuCl}_2(\text{MLM})_2]$ (3) (Hpz = pyrazole, phen = 1,10-phenanthroline, MLM = 1-methylalumazine)を用意した。ピラゾール配位子 pz を用いた錯体は、C-H 結合活性による触媒や酵素のモデル錯体、そして生物医学にも適用されるなど幅広く研究されてきた。ピラゾール架橋錯体である 1 は、金属間が pz 二分子で架橋された一本鎖高分子錯体であり、強い反強磁性の相互作用をもつ。同じくピラゾール架橋錯体である 2 は、金属間を二分子の pz が架橋する二核錯体であり、Cu(II)イオンについては正方向錘型と三方両錘型の間配位型をとる。磁性は、反強磁性的な相互作用をもつ。また、生体内で補酵素として考えられているプテリジン系化合物の類似体であるルマジン配位子をもつ 3 は、Cu(II)イオンが六配位をとる単核錯体である。我々は、以上の三つの Cu(II)錯体について、固体高分解能 NMR を用いることで超微細結合定数(hfcc)を求め、そこから分子軌道レベルで磁氣的相互作用経路を明らかにすることを目的とした。

【結果】1, 2 に関しては、双極子相互作用を軽減させ NMR スペクトルの S/N をよくするために、先にプロトンを重水素化したピラゾールを合成し、それを原料として用いることで重水素化類似体を合成した。それぞれ、1-d, 2-d とする。また、1-d, 2-d, 3 については、それぞれ元素分析、粉末 X 線回折により錯体の同定を行った。

1-d を Fig.1 に示した。この 1-d に対して、 ^2H -、 ^{13}C -MAS NMR 測定を 200K ~ 350K の範囲で行った。276K における NMR スペクトルを Fig.2, Fig.3 に示した。それぞれの NMR スペクトルから得られたピークの積分強度から、各原子とピークとの対応を決定した。

Fig.1 $[\text{Cu}(\text{pz-d}_3)_2]_n$ Fig.2 276K における ^2H -NMR スペクトル

ここで、各測定温度に対する磁化率を求め、 ^2H -, ^{13}C -NMR スペクトルそれぞれに関し、求めた磁化率に対して各測定温度のスペクトルのピークの化学シフトをプロットした。 ^2H , ^{13}C -NMR スペクトルのプロットを Fig.4, Fig.5 に示した。プロットした直線の傾きから各水素、炭素原子の hfcc を求め、その hfcc の値から電子スピ密度を決定した。Fig.6 に 1-d の電子スピ密度分布を示した。結果、水素、炭素原子上の電子スピ密度は全て正であった。磁氣的相互作用経路が π 軌道であるとすると、スピ分極の寄与があるために、C-H 結合における水素、炭素原子の電子スピ密度が同符号となることはありえない。分子軌道レベルの面から考慮しても σ 軌道が支持される。よって、磁氣的相互作用経路は明らかに π 軌道ではなく、 σ 軌道である。また、この結果は DFT 計算(UB3LYP/LanL2DZ)の結果からも支持されている。

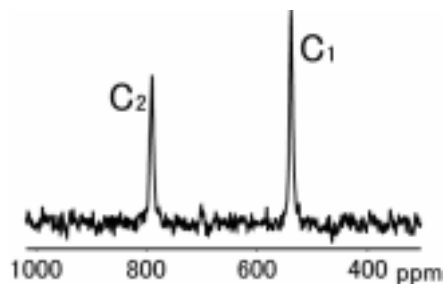


Fig.3 276Kにおける ^{13}C -NMR スペクトル

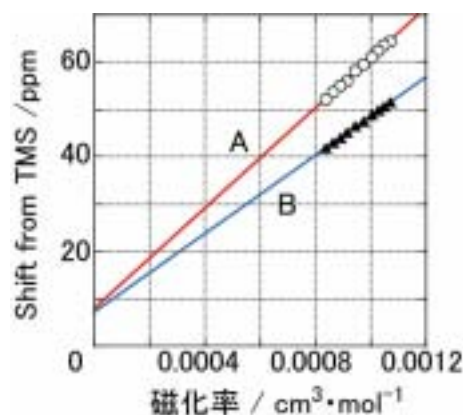


Fig.4 磁化率に対する ^2H -NMR スペクトルのシフト

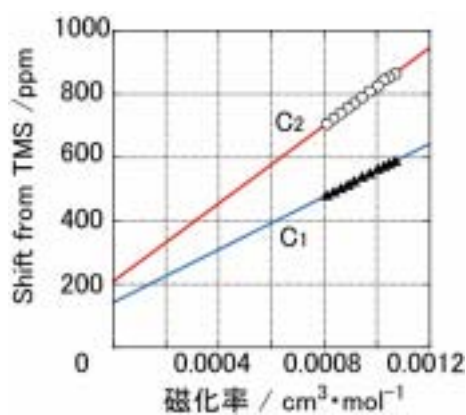


Fig.5 磁化率に対する ^{13}C -NMR スペクトルのシフト

2-d に関しては、 ^2H -MAS NMR 測定を 200K ~ 300K の範囲で行った。1-d と同様の考察を行った結果、水素原子上の電子スピ密度が全て正であった。よって、1-d と同様、磁氣的相互作用経路は σ 軌道である。また、この結果も DFT 計算(UB3LYP/LanL2DZ)の結果から支持されている。

3 については、磁化率測定を行った。磁化率はキュリー・ワイス則に従い、ワイス温度は $\theta = -0.4\text{K}$ であった。これは、常磁性の相互作用を指し示している。現在、 ^{13}C -MAS NMR 測定を行っており、電子スピ密度分布構造の詳細は当日報告する。

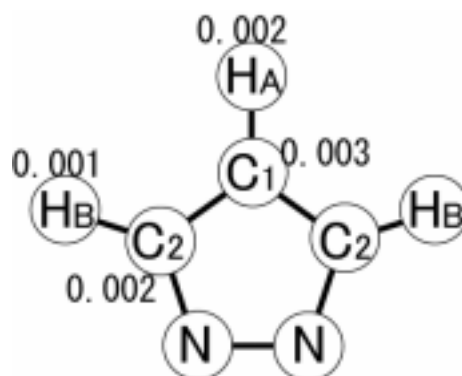


Fig.6 $[\text{Cu}(\text{pz})_2]_n$ の電子スピ密度分布