

固体高分解能NMRでみる Cu(II)錯体の配位子の電子状態

(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個の対電子をもつ。この対電子の占める分子軌道(SOMO)はCuのd_{x²-y²}軌道を主成分としているが、対電子は、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や金属タンパク質の機能を理解する際に、きわめて重要となる。とくに、ブルー銅と呼ばれる、ある種の銅タンパク質への興味から、硫黄原子で配位した銅(II)錯体の電子状態が現在、精力的に研究されている。本研究では、Cu-S配位結合を持つシンプルな錯体Cu^{II}(dmtc)₂ジメチルジチオカルバミン酸銅(II)の電子状態を、固体高分解能¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-NMR測定により調べた。

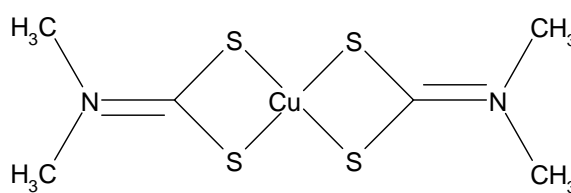
【実験・計算方法】対電子が非局在化して、中心金属から配位子の水素原子や炭素原子の上にもまで染み出してくると、対電子と核スピンの間に超微細相互作用が働いて、NMRのピークをシフトさせる。このシフトの大きさと向きから、超微細結合定数(hfcc)の大きさと向きを決めることができる。本研究では、マジック角試料回転法(試料回転速度9～20kHz)により高分解能にした、粉末微結晶試料の固体NMRスペクトルを、7Tの磁場(¹Hの共鳴周波数300MHz)下で測定してhfccを求めた。試料としては、同位体濃縮/置換をしていない試料を用いている。また密度汎関数法に基づいた量子化学計算(UB3LYP)を、単分子モデルについて行って、実験結果と比較した。

【結果】有効内殻ポテンシャル(ECP)近似を使って計算した、SOMOを図1に示す。SOMOは主にCuS₄部位に分布しているが、末端のメチル基にまで非局在化していることが認められる。また、C=Nの位置に軌道の節があることがわかる。計算で求めた電子スピン密度は、Cuが27%、Sが77%で、CuよりもS原子の上の方が、対電子を見出す確率が高い(表1)。この結果は、全電子を考慮した計算でも変わらない。実験と直接に比較できる物理量は、表2に示したhfccである。hfccの符号は、原子核の位置における電子スピン密度の符号を意味するが、表1と比較してわかるように、この錯体では、その原子の(全)スピン密度の符号と一致していた。図2は、室温近傍で測定した、固体高分解能NMRスペクトルである。この錯体のメチル基は、化学的には一種類であるが、結晶中でこの錯体は点群C_sに属するので、結晶学的に非等価なメチル基が二種類ある。¹H-, ¹³C-スペクトルの両方で、これに対応する二本のメチル基のピークが観測された(ただし一対一の帰属はできていない)。これらのピークが高周波数側に出ていることから、これらの核のhfccの符号が正符号であることがわかる。¹³C-スペクトルの-600ppmにあるピークは、NCS₂の炭素原子の信号であり、これが低周波数

シフトしていることから、SOMO の節に当たるこの炭素の hfcc が、負であることを示している。また我々は、 NCS_2 の ^{15}N のピーク (CH_3NO_2 基準で -658ppm) を観測することに成功した。固体 ^{15}N -NMR 測定は、同位体存在比が小さい (0.37%) ことと、共鳴周波数が低い (プロトンの $1/10$) ことのために、エンリッチ (同位体濃縮) しないと、一般には困難な実験であると考えられている。これらの NMR の結果から求めた hfcc の値を、表 2 に示した (ただし ^{15}N の hfcc は ^{14}N の hfcc に換算して載せている。) この表から分かるように、実験値と計算値は半定量的に一致している。このことから、表 1 のスピン密度と図 1 の SOMO の形は、信頼できるものと判断できる。講演では、他の錯体の実験結果についても報告し、これらの結果に基づいて、硫黄-銅錯体の電子状態について議論する。

表 1 $\text{Cu}(\text{dmtc})_2$ のスピン密度 (計算値)

position	ECP	全電子
Cu	0.274	0.295
NCS_2	0.190	0.179
	0.195	0.183
NCS_2	-0.028	-0.012
NCS_2	-0.001	-0.003
CH_3	0.002	0.003
	0.002	0.002



ジメチルジチオカルバミン酸銅(II)

表 2 $\text{Cu}(\text{dmtc})_2$ の超微細結合定数 (MHz)

position	DFT	NMR
N^{13}CS_2	-8.64	-7.75
$^{14}\text{NCS}_2$	-1.24	-1.24
$^{13}\text{CH}_3$	+3.69	+4.61
	+5.82	+5.63
C^{1}H_3	+1.29	+1.08
	+0.33	+0.43

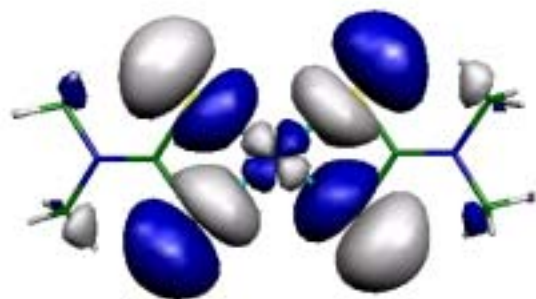
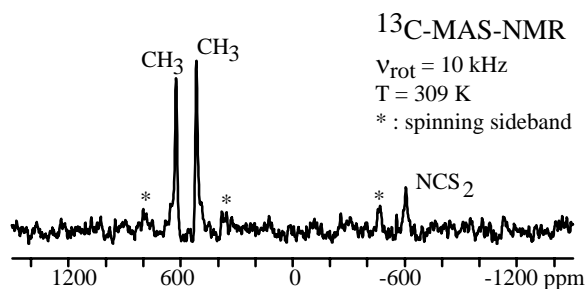
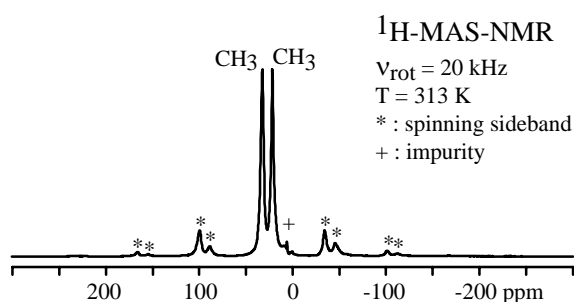


図 1 $\text{Cu}(\text{dmtc})_2$ の SOMO

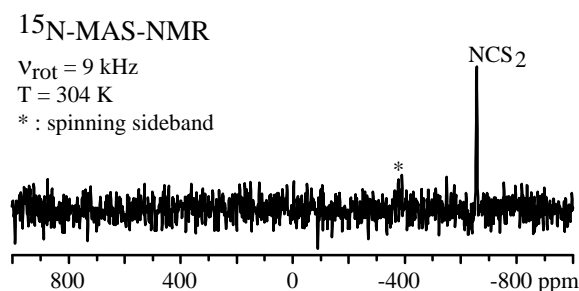


図 2 $\text{Cu}(\text{dmtc})_2$ の NMR スペクトル