

固体高分解能 NMR でみる Mn(*o*-benzoquinone)錯体の原子価互変異性

(北大院理) ○水口雄太、丸田悟朗、武田定

●はじめに

o-ベンゾキノン還元して得られるセミキノン(SQ)とカテコラート(Cat)は、3d 遷移金属と錯体を形成して、電荷分布やスピン状態の異なる異性体間で平衡を示すことが知られている。この異性体間の変化が原子価互変異性である。よく知られた現象であるスピントスオーバー現象では、高スピン、低スピンの移り変わりだけが観測されるが、原子価互変異性ではそれに加えて中心金属と配位子の間の電荷の移動を伴っているという特徴がある。本研究は、これまでにあまり実験的な解析が行われておらず、量子化学計算による解析も難しいとされる、Mn^{III}(thf)₂(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)錯体のスピン状態を調べる目的で行った。また、今回の錯体はセミキノンとカテコラートが *trans* の位置関係にあり、対称性がよいことから二つの配位子の間に平均化が起こっているかどうかという点も興味を持たれる。このような構造を持つ錯体について、固体高分解能 NMR から得られたスペクトルを用いて超微細結合定数を求めることにより、解析を試みた。なお、今回の錯体に関しては、原子価互変異性は報告されていない。

●結果と考察

3d 遷移金属としてマンガン、配位子として 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone とテトラヒドロフラン(THF)を用いた錯体、Mn^{III}(thf)₂(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)を文献¹⁾に従って合成した。Fig.1 の通り、中心金属のマンガンは三価のハイスピンなので $S=2$ 、Cat はスピンを持たず、SQ は $S=1/2$ のスピンを持っている。SQ と Mn はアンチフェロのカップリングをしており、スピンの打ち消しあうので、錯体全体としては $S=3/2$ のスピンを持つ。まず、¹³C MAS-NMR の測定結果を Fig.2 に示す。なお、測定に用いた試料は全て微結晶状態のものを使用している。Fig.2 において、青線が交差分極を行っていないとき、赤線が交差分極を行ったときのスペクトルである。交差分極を行ったときのスペクトルにだけ、150ppm と 180ppm 付近に強いピークが観測されている。Fig.1 に示した錯体の構造から判断して、この二つは錯体内のテトラヒドロフランに由来するピークであると考えられる。次に、SQ と Cat 内の電子スピン分布を調べるため、Fig.2 のうち、交差分極を行っていないスペクトルに注目した。298K において、80ppm 付近に見られる

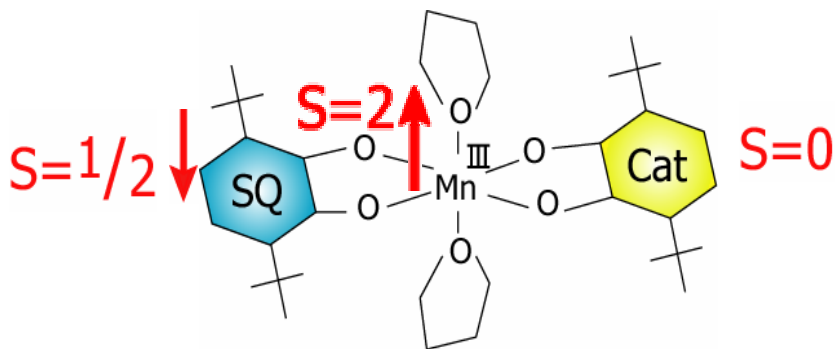


Fig.1 *trans*-Mn(thf)₂(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)

ピークをピーク 1、30ppm 付近に見られる強いピークをピーク 2、そのすぐ横の 20ppm 付近のピークをピーク 3 とした。観測されたピークの本数から、結晶内で SQ と Cat の動的な平均化が起こっていると考えられる。強度の大きいピーク 2 を t-butyl 基の 1 級炭素に帰属した。次に、このピーク 1~3 の三つのピークの温度変化を測定した。その結果を Fig.3 に示す。Fig.3 から、ピーク 1 は低温から高温に向かうにつれ、130ppm から 60ppm 付近まで動き、ピーク 3 も同様に -20ppm から 20ppm 付近まで動いているのがわかる。ピーク 2 に関しては、ほとんどピークの移動は見られなかった。これらのピークの温度依存性から、求めた超微細結合定数を Table.1 に示す。また、モデル分子の量子化学計算による超微細結合定数の計算値を table.2 に示した。ここで量子化学計算に用いたモデル

(Fig.4)は、3 位と 6 位に t-ブチル基ではなくメチル基を持ったセミキノンと、マンガンの代わりにナトリウムを用いたイオン対である。従って、Mn^{III}のスピンの効果は考えていない。量子化学計算の結果から、Fig.4 の①と③の炭素の超微細結合定数は-13MHz 前後と大きい値をとっており、今回のスペクトルの測定範囲で検出されるとは考えにくいため除外した。残りの二つについて、Table.1 と Table.2 の値を比較し、ピーク 1 が②、ピーク 3 が④と帰属した。実際には、SQ と Cat で平均化が起こっているため、超微細結合定数は小さく測定されると考えられる。当日は、実在系により近いモデルでの量子化学計算についての報告や、誘電率の測定結果についても報告する。

超微細結合定数(実験値)	
A/h (MHz)	
peak1	1.84(t-butyl基の4級炭素)
peak2	-0.06(t-butyl基の1級炭素)
peak3	-1.18(t-butyl基に結合する3級炭素)
thf	0.15~0.3

Table.1 超微細結合定数
(実験から求めた値)

超微細結合定数(計算値)	
-A/h (MHz)	
①	-13.60
②	5.41 peak 1
③	-12.69
④	1.19 peak 3

Table.2 超微細結合定数
(量子化学計算からの値)

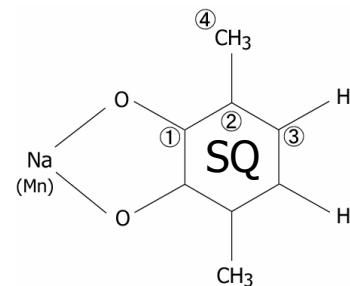


Fig.4 量子化学計算
モデルイオン対

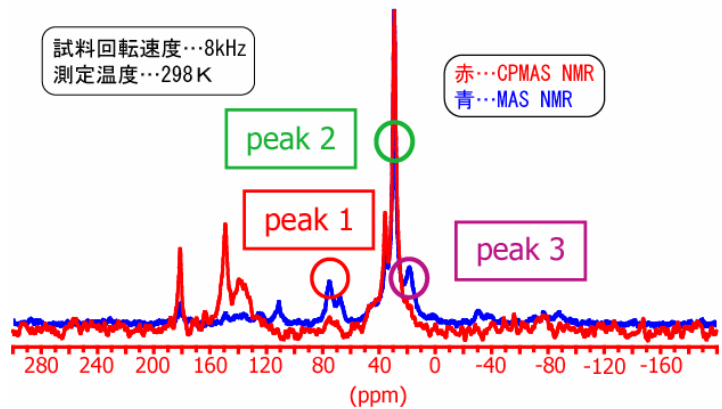


Fig.2 ¹³C MAS-NMR と CPMAS-NMR の比較

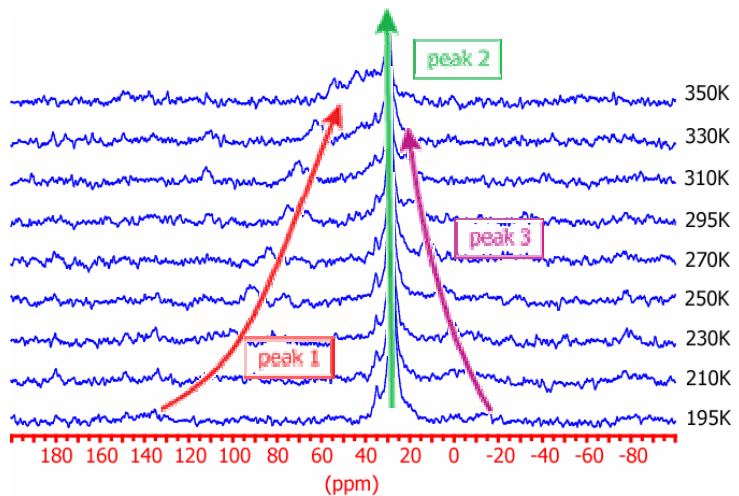


Fig.3 ¹³C MAS-NMR の温度変化測定