

## 固体高分解能 NMR でみる 3d 金属錯体の SOMO の広がり

(北大院理) 丸田悟朗、武田定

はじめに

常磁性金属錯体の不対電子が入っている半占軌道 (SOMO) は、金属イオンに完全に局在しているというわけではなく、配位子の上にも広がっている。この配位子上の SOMO の形状は、分子間の磁氣的相互作用を考える上で、極めて重要である。本研究では、固体高分解能 H-1, H-2, C-13, N-15 NMR 測定により、 $M^{II}(\text{Him})_6(\text{NO}_3)_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ; Him = imidazole) のイミダゾール配位子の、非配位子原子の超微細結合定数 (hfcc) を求めた。さらに密度汎関数法 (DFT) に基づいた量子化学計算を行い、これらの錯体の SOMO の形状について議論した。

## NMR 測定

ここでは結果の一例として、 $\text{Ni}(\text{Him})_6(\text{NO}_3)_2$  の水素原子の hfcc に関する解析結果を述べる。 $\text{Ni}(\text{Him})_6(\text{NO}_3)_2$  結晶の空間群は  $R\bar{3}$  で、二価の錯イオン  $\text{Ni}^{II}(\text{Him})_6$  は  $S_6$  の対称性をもつ<sup>[1]</sup>。六個のイミダゾール配位子は全て等価であって、結晶中には四個の等価な水素原子がある。図 1 に、一位と二位の水素原子を重水素化した試料  $\text{Ni}(\text{Him-d}_2)_6(\text{NO}_3)_2$  について測定した、H-1, H-2 MAS NMR スペクトルを示す。測定温度は 281K で、試料回転速度は 9k Hz である。H-1 スペクトルに下向きに現れている鋭いピークは、反磁性不純物に由来するピークであり、その外の無印のピークは、等方性シフトに伴うスピニングサイドバンドである。イミダゾールの等方性シフトは、50ppm 付近に観測された。四位と五位のプロトンの信号は、今回の測定では重なりあっていて、分離できなかった。これらのシフトの位置が反磁性物質の化学シフトよりも高周波数側にシフトしていることから、これらの水素の hfcc が正符号であること、すなわち、水素原子の電子スピン密度が正であることがわかる。また等方性シフトの位置が互いに近いことから、これらの水素原子上のスピン密度が、ほぼ同程度の大きさであることがわかる。

hfcc を定量的に求めるために、スペクトルの温度変化を測定したところ、図 2 に示すように、NMR シフトはキュリー則に従い、温度の逆数に比例した。ESR で求められている  $g$  値の文献値 2.185<sup>[2]</sup> を使って、図 2 の直線の傾きから求めた水素原子の hfcc を表に示した。ただし、重水素核の hfcc は、プロトンの hfcc に換算して示してある。 $g$  値の異方性に起因する擬コンタクトシフトの補正はしていないが、 $g=0.01$  としても hfcc への寄与は 0.01MHz 以下である。なお、この錯イオンでは  $D$  値も小さい ( $0.882\text{cm}^{-1}$ ) ので  $T^2$  に逆比例する項も無視できる。NMR の結果から、イミダゾールの四個の水素の hfcc がほとんど同じで、 $0.6 \pm 0.1\text{MHz}$  の程度であることがわかる。このことと、C-13, N-15 NMR の結果を合わせて考えると、この錯体では、ニッケルの 3d 軌道を主とする SOMO が、イミダゾール配位子全体に非局在化して広がっていることが結論できる<sup>[3]</sup>。

## DFT 計算

いくつかのモデルに対して DFT 計算を行って水素原子の  $hfcc$  を求め、NMR 測定結果と比較した。計算手法には全て UB3LYP 法を用いた。まず X 線結晶構造解析<sup>[1]</sup>から求められた構造で、錯イオン  $Ni^{II}(\text{Him})_6$  について有効内殻ポテンシャル(LanL2dz)で計算をしたところ、実験結果を半定量的に再現する結果を得た(表の ecp)。この計算結果は、全電子を考慮した計算(基底関数は Ni:6-311+G, CHN:6-31G(d,p)、表の full)とほぼ同じ傾向を示している。しかし、X 線結晶構造解析により決められた水素原子の位置は一般に確度が悪く、この錯イオンでは CH, NH 結合距離はともに 1 Å 以下であった。そこで、CH, NH 結合距離をそれぞれ 1.10 Å および 1.05 Å に調整してモデル計算を行ったのが表の ecpBI と fullBI である。調整なしのモデルと比べると  $hfcc$  が大きくなっていることが表からわかるが、とくに 1- $^1\text{H}$ (NH) の  $hfcc$  の計算値が過大評価されていることがわかる(fullBI で実験値の 175%)。これはこの NH 水素原子が結晶内で硝酸イオンの酸素原子と水素結合をしているためと考えられる。そこで硝酸イオンを含めて計算を行ったところ(表の ecpBIHb と fullBIHb)、この水素の  $hfcc$  が小さくなって、より実験値に近い値となった。これは、水素結合形成により水素原子の電子密度が小さくなることで、 $hfcc$  の絶対値もまた小さくなることを示唆している。

表  $Ni(\text{Him})_6(\text{NO}_3)_2$  のイミダゾール配位子の  $hfcc$  (MHz 単位)

site	NMR	ecp	full	ecpBI	fullBI	ecpBIHb	fullBIHb
1- $^1\text{H}$	0.51	0.46	0.52	0.76	0.89	0.60	0.71
2- $^1\text{H}$	0.73	0.65	0.58	0.85	0.80	0.89	0.81
4- $^1\text{H}$	0.68	0.60	0.56	0.82	0.83	0.82	0.80
5- $^1\text{H}$	0.68	0.31	0.40	0.44	0.59	0.50	0.66

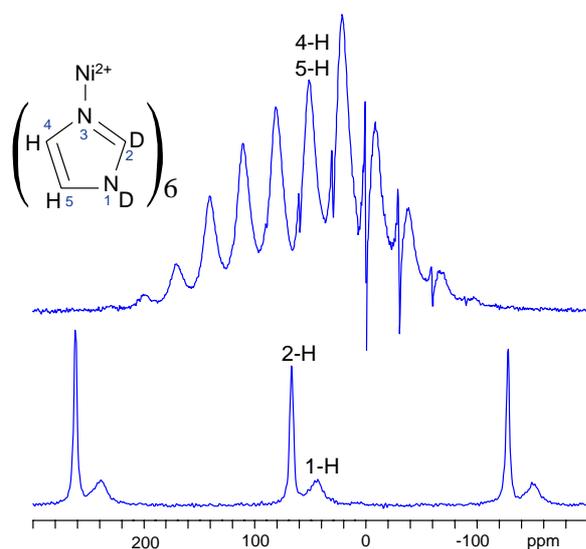


図1  $Ni(\text{Him-d}_2)_6(\text{NO}_3)_2$  の NMR スペクトル  
(上)H-1 MAS NMR (下)H-2 MAS NMR

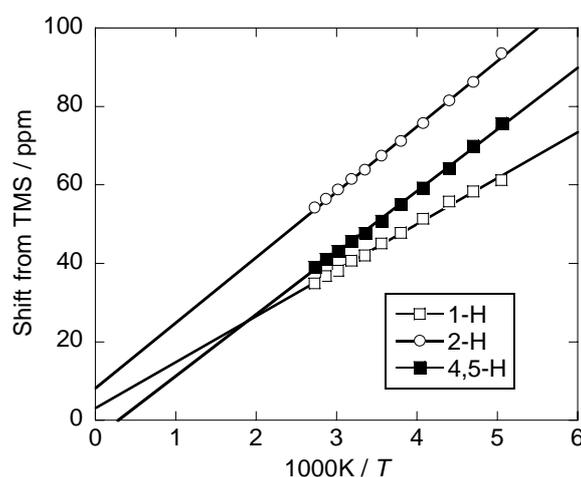


図2 等方性 NMR シフトの温度依存性

[1] Y. Gong et al., *J. Mol. Struct.* **740** 153-158 (2005).

[2] P. B. Sczaniecki, J. Lesiak, *J. Magn. Reson.* **46** 185-192 (1982).

[3] G. Maruta, S. Takeda, *Polyhedron* **24** 2424-2430 (2005).