

# 9

## NMR化学シフトの理論的解釈

### 9・1 理論と遷移金属核の化学シフト

中 辻 博

#### 9・1・1 はじめに

前章までの記述によって、読者はNMR法のもつ広い可能性に心打たれたものと思う。この方法の特質の一つは、観測に必要な外部エネルギーがきわめて小さく、分子の電子状態をほとんどかく乱することなしに情報を引出すことができること、観測が可能な核種がきわめて多く、対象を構成する核種の近傍の電子状態をそれぞれ独立に知ることができること、などである。NMR法を分析化学の一手段として単に経験的に利用するばかりではなく、進んでこれから対象の本質を引出していくためには、NMR法によって観測している化学シフトやスピン結合定数などの電子論的意味を正しく把握していることが必要である。そうすることによって、単にいままで一つの数値として利用していた観測値のもつ深い意味が理解され、それを応用することによって、より化学の本質に迫る研究の展開が可能になるのである。本節では、無機化学や有機金属化学の分野で最近大いに利用されている金属核のNMRを主なテーマとして、そこで観測され、膨大に蓄積されている化学シフト<sup>1,2)</sup>のもつ重要な意味を、量子化学の方法<sup>3)</sup>によって理論的に明らかにしようとする試み<sup>4~6)</sup>について説明する。このような方法は実験データのもつ規性則性や多様を統一的に理解し予測してゆくうえで有用であるばかりではなく、化

学シフトという実験データを通して対象分子の電子状態や現象の電子的機作を理解し洞察してゆく上で有用な一つの手段を提供するものと思われる。

信頼性の高い非経験的な量子化学的理論によって、金属錯体における金属の化学シフトを研究した例はいまのところきわめて少なく、筆者らの論文<sup>4~6)</sup>が初めてである。ここでは、その結果の中から、実験家とともに理解してゆきたいものを選んで解説したい。

#### 9・1・2 遷移金属の化学シフト

遷移金属化合物の特長は、その化学結合に多かれ少なかれ金属のd電子が関与しているところにある。これが、s, p電子のみが主に関与している有機化学との大きな違いである。金属核のNMRは、このd電子の化学結合における役割を明らかにする上で重要な情報を提供してくれる。というのは、NMR法で測定している化学シフトは、磁場によって誘起された電子の角運動量と関係のある量にはかならないからである。よく知られているように、角運動量の期待値はs電子は零、p電子は1、d電子は2である。したがって化学シフトという物理量の観測によってd電子の役割はp電子のそれに比して増幅され、s電子の役割は消去される。これが、金属の化学シフトが遷移金属の

化学において特に興味もたれるゆえである。

筆者らは最近、IB、IIB族のCu, Zn, Ag, Cd 錯体とVIIB族のMn 錯体の化学シフトを理論的に研究した<sup>4-6)</sup>。Cu, Zn, Ag, Cdは基底状態で $d^{10}s^1 \sim 2p^0$ という電子配置をもち、Mnは $d^5s^2p^0$ という電子配置をもつ。このような電子配置の違いによって、IB、IIB族の金属の化学シフトと、VIIB族の金属のそれとは本質的に異なる様相を呈する。

ここでは、まず、化学シフトの量子化学的研究に必要な理論的背景を手短かに述べ、つぎに理論の応用の結果得られた興味深い結果を説明する。

### 9.1.3 理論的背景

磁場下のハミルトニアンは、摂動論的につぎのように書かれる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_x H_x \mathcal{H}_x^{(1,0)} + \sum_A \sum_x \mu_{Ax} \mathcal{H}_{Ax}^{(0,1)} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_x \sum_y H_x \mathcal{H}_{Axy}^{(1,1)} \mu_{Ay} + \dots \quad (9.1)$$

ここで $\mathcal{H}_0$ は磁場のない系のハミルトニアン、 $H_x$ は $x$ 方向の外部磁場、 $\mu_{Ax}$ は核Aの $x$ 方向における核磁気モーメント、 $\mathcal{H}_x^{(1,0)}$ 、 $\mathcal{H}_{Ax}^{(0,1)}$ 、 $\mathcal{H}_{Axy}^{(1,1)}$ は次式で与えられる摂動ハミルトニアンである。

$$\mathcal{H}_x^{(1,0)} = \frac{-i\hbar e}{2mc} \sum_j l_{jx} \quad (9.2a)$$

$$\mathcal{H}_{Ax}^{(0,1)} = \frac{-i\hbar e}{2mc} \sum_j \frac{l_{jx}}{r_{Aj}^3} \quad (9.2b)$$

$$\mathcal{H}_{Axy}^{(1,1)} = \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j \frac{r_j r_{Aj} \delta_{xy} - r_{jx} r_{Ajy}}{r_{Aj}^3} \quad (9.2c)$$

$l_{jx}$ は電子jの角運動量演算子の $x$ 成分であり、 $r_j$ は電子jの座標、 $r_{Aj}$ は核Aから電子jへのベクトルである。

核磁気遮へい定数 $\sigma_A$ は、摂動論的には、摂動エネルギーの外部磁場と核磁気モーメントについてそれぞれ1次の項の係数として定義されるが、

$$\sigma_{Axy} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial H_x \partial \mu_{Ay}} \right]_{H=\mu_A=0} \quad (9.3)$$

これはさらに、

$$\begin{aligned} \sigma_{Axy} &= \langle \Psi(0) | \mathcal{H}_{Axy}^{(1,1)} | \Psi(0) \rangle \\ &+ \frac{\partial}{\partial H_x} [\langle \Psi(H_x) | \mathcal{H}_{Ay}^{(0,1)} | \Psi(H_x) \rangle]_{H=0} \\ &= \sigma_{Axy}^{\text{dia}} + \sigma_{Axy}^{\text{para}} \end{aligned} \quad (9.4)$$

と書くことができる。 $\Psi(0)$ は無摂動系の波動関数、 $\Psi(H_x)$ は磁場 $H_x$ の存在下での波動関数であ

る。(9.4)式の第1項がいわゆる反磁性項、第2項が常磁性項である。いま、摂動系の波動関数 $\Psi(H_x)$ を無摂動系の波動関数 $|n\rangle$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ )で展開すると、常磁性項 $\sigma_{Axy}^{\text{para}}$ はつぎの、より見慣れた表現になる。

$$\sigma_{Axy}^{\text{para}} = \sum_n \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_x^{(1,0)} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{Ay}^{(0,1)} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + (\text{複素共役項}) \quad (9.5)$$

本稿で問題とする等方性項は

$$\sigma_A = \frac{1}{3} (\sigma_{Axx} + \sigma_{Ayy} + \sigma_{Azz}) \quad (9.6)$$

で与えられる。化学シフト $\Delta\sigma_A$ は、ある標準物質の核磁気遮へい定数 $\sigma_0$ を基準として、

$$\Delta\sigma_A = \sigma_0 - \sigma_A \quad (9.7)$$

で定義される。

### 9.1.4 理論的計算法

本稿に示す理論的計算値は、有限摂動理論<sup>7)</sup> (finite perturbation theory) を用いた方法によって非経験的分子軌道法により計算した。この方法では(9.1)式にある磁場の摂動 $H_x \mathcal{H}_x^{(1,0)}$ を数値処理が可能にほど大きくとることにより、磁場下の波動関数 $\Psi(H_x)$ を分子軌道法によって求め、つぎに、(9.4)式の第2項にある微分を数値的に行うことによって核磁気遮へい定数を計算する方法である。この有限摂動法は理論的にも信頼性の高い方法であることがわかっている<sup>8)</sup>。

非経験的な分子軌道法では、原子軌道(AO)を適当なガウス型関数で記述するが、筆者らは比較的信頼度の高いdouble zeta型の関数を用いている<sup>9)</sup>。分子構造は、金属-リガンド距離については共有結合半径の和をとり、リガンドについてはその母分子の構造を想定した<sup>4,5)</sup>。

### 9.1.5 理論値と実験値の比較

表9.1に本節で紹介する金属錯体の核磁気遮へい定数と化学シフトをまとめた。計算値を反磁性項と常磁性項に分け、さらにそれらを内殻MOの寄与と価電子MOの寄与に分けた。図9.1~9.5には、Cd錯体、Ag錯体、Zn錯体、Cu錯体、Mn錯体の順で理論値と実験値を比較した。化学シフトの基準物質としてはそれぞれ $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ 、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{CuCl}_4^{3-}$ 、 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ を採用した。

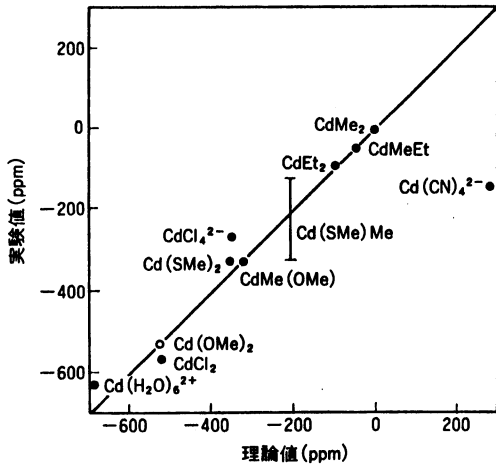
表 9.1 金属の磁気遮へい定数に対する反磁性項  $\sigma^{\text{dia}}$  と常磁性項  $\sigma^{\text{para}}$  およびこれらに対する内殻電子と価電子の寄与 (ppm)

分子	反磁性項 ( $\sigma^{\text{dia}}$ )				常磁性項 ( $\sigma^{\text{para}}$ )				磁気遮へい定数	
	内殻電子	価電子	和	シフト	内殻電子	価電子	和	シフト	和	シフト
CdMe <sub>2</sub>	4595	256	4851	0	-43	-1047	-1090	0	3761	0
CdMeEt	4601	272	4874	-21	-43	-1021	-1090	-25	3809	-48
CdEt <sub>2</sub>	4607	289	4896	-45	-43	-995	-1039	-51	3857	-96
CdMe(OMe)	4602	276	4878	-27	-33	-755	-788	-302	4089	-328
Cd(OMe) <sub>2</sub>	4609	296	4905	-54	-27	-590	-617	-473	4288	-527
CdMe(SMe)	4630	270	4900	-49	-36	-898	-934	-156	3965	-204
Cd(SMe) <sub>2</sub>	4665	284	4949	-98	-31	-801	-832	-258	4117	-356
CdCl <sub>2</sub>	4655	253	4908	-57	-25	-643	-668	-422	4240	-479
CdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4731	314	5045	-194	-40	-875	-915	-175	4129	-368
Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4640	343	4983	-132	-95	-1509	-1604	514	3378	383
Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	4626	378	5004	-153	-33	-442	-475	-615	4529	-768
CuCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2292	375	2667	0	-63	-818	-881	0	1786	0
Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2190	387	2577	90	-103	-1588	-1691	810	886	900
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2150	314	2464	203	-73	-2582	-2655	1774	-191	1977
CuCl	2171	279	2450	217	-79	-4617	-4696	3815	-2246	4032
Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	2266	486	2752	0	-44	-272	-316	0	2436	0
ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2376	406	2782	-30	-55	-447	-502	186	2280	156
ZnCl <sub>2</sub>	2294	342	2636	116	-42	-414	-456	140	2179	257
Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2272	420	2692	60	-74	-654	-728	412	1964	472
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	2250	418	2668	84	-75	-711	-786	470	1882	554
Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4514	361	4875	0	-41	-431	-472	0	4403	0
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4484	239	4722	153	-33	-628	-661	189	4062	341
AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4549	241	4790	85	-46	-1001	-1047	575	3742	661
AgF <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4504	328	4832	43	-75	-1083	-1158	686	3673	730
AgCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4631	307	4938	-63	-76	-1296	-1372	900	3566	837
Ag(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4521	308	4829	46	-96	-1416	-1512	1040	3318	1085
Mn(CO) <sub>5</sub> H	1889	318	2207	0	-141	-12927	-13068	0	-10861	0
Mn(CO) <sub>5</sub> CN	1905	345	2249	-42	-123	-13059	-13182	114	-10933	72
Mn(CO) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1898	339	2237	-30	-130	-14327	-14457	1389	-12220	1359
Mn(CO) <sub>5</sub> Cl	1929	339	2267	-60	-91	-16149	-16240	3172	-13973	3112

図9.1に示したCd錯体が、いまのところ最も計算例が多い。Cd(OMe)<sub>2</sub>に対する直線上の白丸は実験値が見あたらないことを意味し、Cd(SMe)Meに対する幅のある実験値は、そのものの分子についての実験値がないので、類似化合物のそれから推測した値であることを意味する。実験値と理論値との一致はCd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>を除いて良好である。Cd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>については、水溶液中での実験であり、溶媒効果がきわめて大きく出ているのではないかと考えられる。図9.1に見られる良好な直線性は、筆者らが用いた理論がCdの化学シフトの計算にとって定量的信頼性の高い方法であることを示している。

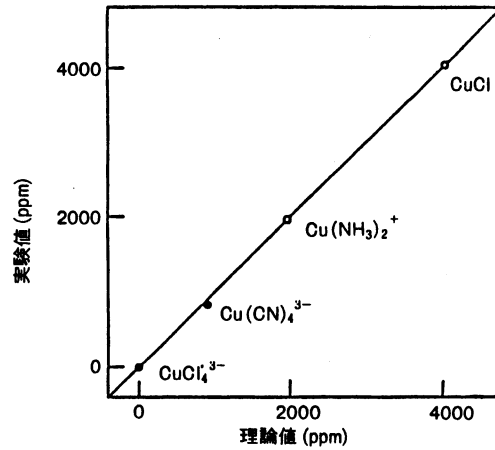
Ag, Zn, Cu錯体に対する図9.2~9.4については、計算結果は必ずしも豊富ではないが、水溶液中での錯体の構造と配位についての不確定さの割には、理論値と実験値の相関は良好である。特に銅錯体については、2例しかないけれども、一致はきわめてよい。最近、KitagawaとMunakata<sup>9)</sup>はCuの化学シフトを比較的多くの化合物について系統的に研究している。

Mnの化学シフトについては、理論と実験の一致は上記の化合物ほどには良好ではない。計算値は実験値よりも大きすぎるようである。表9.1からMn錯体については、常磁性項が他の金属のそれより1桁も大きいことがわかる。このことは、



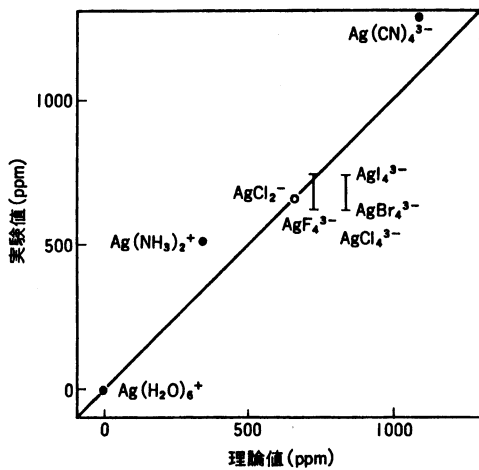
白丸は実験値がないことを意味する。

図 9.1  $^{113}\text{Cd}$  化学シフトに対する実験値と理論値の相関



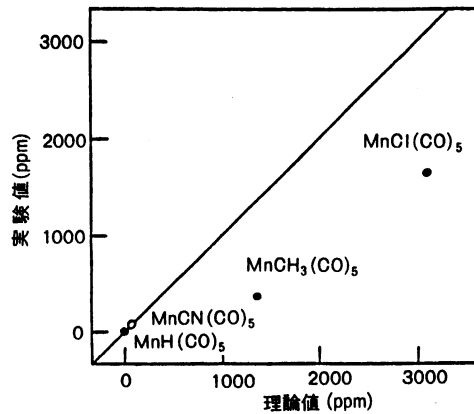
白丸は実験値がないことを意味する。

図 9.4  $^{63}\text{Cu}$  化学シフトに対する実験値と理論値の相関



白丸は実験値がないことを意味する。

図 9.2  $^{109}\text{Ag}$  化学シフトに対する実験値と理論値の相関



白丸は実験値がないことを意味する。

図 9.5  $^{55}\text{Mn}$  化学シフトに対する実験値と理論値の相関

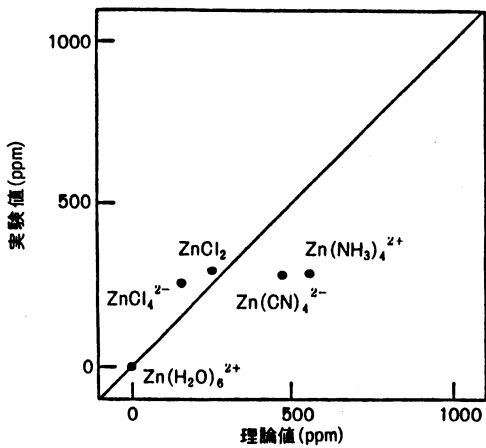


図 9.3  $^{67}\text{Zn}$  化学シフトに対する実験値と理論値の相関

後述するように、Mn 錯体と IB, IB 族金属錯体で化学シフトの電子的機構がまったく異なることになっている。

#### 9.1.6 Cd, Ag, Zn, Cu 錯体の

##### 金属核化学シフトの電子的機構

量子化学的に得られた理論データと普通の実験データとの違いは、われわれ量子化学者はその波動関数をもっているということである。この波動関数の中には、化学シフトがなぜかくかくしかじかの値になるかという秘密が隠されており、これを探ることによって、化学者にとってより有用な指導原理を導きだすことが可能になる、まず、IB, IB 族金属の化学シフトについて、その可能性を探ってみよう。

表 9.1 からまずわかることは、化学シフトが

表 9-2 金属の遮へい定数の常磁性項に対する金属の原子軌道(AO)の寄与 (ppm)<sup>a)</sup>

リガンド	Cu		Zn		Ag		Cd	
	p	d	p	d	p	d	p	d
(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	—	—	-195	-54	-240	-171	-291	-124
F <sub>4</sub>	—	—	—	—	-633	-489	—	—
Cl	-210	-4486	—	—	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	—	—	-316	-128	-494	-540	-604	-52
Cl <sub>4</sub>	-305	-553	-373	-101	-851	-491	-723	-166
(CN) <sub>4</sub>	-290	-1360	-343	-335	-538	-925	-864	-687
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-165	-2475	—	—	-248	-390	—	—
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	-420	-309	—	—	—	—
Me <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	-992	-68
MeEt	—	—	—	—	—	—	-958	-71
Et <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	-923	-74
Me(OMe)	—	—	—	—	—	—	-656	-101
(OMe) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	-460	-125
Me(SMe)	—	—	—	—	—	—	-850	-56
(SMe) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	-766	-38
主な寄与	d		p		p, d		p	

a) 金属のs軌道の寄与は0である。

主として常磁性項に対する価電子MOの寄与の変化によって決まっていることである。反磁性項は値自体は大きい、その変化が小さく化学シフトへの寄与は小さい。したがって、まず常磁性項を研究することが大切であり、反磁性項についてはあとで特長を述べる。表9-2と表9-3では、表9-2の遮へい定数の常磁性項を、金属の原子軌道の寄与とリガンドの寄与に分けて示した。ただし、表9-3のリガンドの寄与は小さく、主に表9-2に示した金属のp-AOとd-AOの寄与によって化学シフトが決まっていることが見てとれる。金属のs-AOの寄与は、それが角運動量をもたないから、零である。

表9-2をもう少し詳しく調べると、CdとZn錯体ではp軌道の寄与が大、Cu錯体ではd軌道の寄与が大、Ag錯体では両者の寄与はいずれも重要で、どちらか一方とはいえない、ということがわかる。この知識は、金属種による化学シフトの機構の違いを理解する上で極めて大切である。

では、このようなp軌道、d軌道の寄与はどのような電子的機構によって生じるのであろうか。まず、Cd, Zn, Ag, Cu原子は基底状態で $d^{10}s^1 \sim 2p^0$ という電子配置をもっていること、完全に電子のつまった(すなわち、閉殻の)p, d軌道は、空の軌道と同様、常磁性項に寄与しないこと、表9-2の結果は主に価電子MOの寄与であることを確

表 9-3 金属の遮へい定数の常磁性項に対するリガンドの寄与 (ppm)

リガンド	Cu	Zn	Ag	Cd
(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	—	-67	-62	-60
F <sub>4</sub>	—	—	-37	—
Cl	-1	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	—	-13	-13	-12
Cl <sub>4</sub>	-24	-27	-30	-27
(CN) <sub>4</sub>	-41	-50	-49	-53
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-15	—	-23	—
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	-57	—	—
Me <sub>2</sub>	—	—	—	-29
MeEt	—	—	—	-36
Et <sub>2</sub>	—	—	—	-42
Me(OMe)	—	—	—	-30
(OMe) <sub>2</sub>	—	—	—	-32
Me(SMe)	—	—	—	-29
(SMe) <sub>2</sub>	—	—	—	-28

認しておこう。もし分子中の金属が完全に原子と同じ電子配置をもっていたらこれらの軌道の寄与は生じない。したがって、p軌道の寄与というのは、結合生成によって、リガンドから金属の空のp軌道に電子が流入することによって、また、d軌道の寄与というのは、d軌道の結合への参加によって、d軌道からリガンドへ電子が流入し、d軌道がもはや閉殻ではなくなるために生じる寄与である。図9-6にこのような電子的機構の概念図を示したが、筆者らは、この電子機構をそれぞれ

p機構, d機構と呼んでいる。いかえると, p機構ではリガンドからの電子供与によって金属のp軌道に入った電子の角運動量, d機構では金属からの逆供与によってd軌道に生じた空孔(ホール)のつくる角運動量が, NMR法によって観測されていると考えることができる。p機構とd機構とでは電子の流れがまったく逆であることにも注意しよう。もちろん結合生成に伴う金属の原子軌道の混成も大切であるが, それも, 上の二つの電子移動の結果生じるものと考えることができる。特に混成の変化はリガンドの数の変化と関係している。

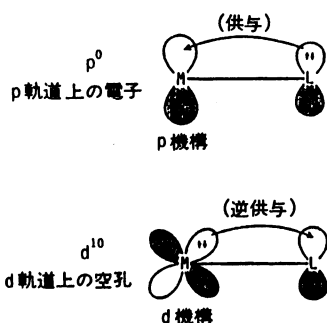


図 9・6 IB(Cu, Ag), IIB(Zn, Cd) 族の金属 M の化学シフトの電子的機構である p 機構と d 機構の概念図

この電子的機構の知識から, p機構が重要な金属では, 電子供与性のリガンドの方が大きな磁気遮へい定数を与えるであろうこと, d機構の重要な金属では, 電子吸引性のリガンドの方がより大きな磁気遮へい定数を与えるであろうことが予想される。このことと, 先の金属の違いによる p, d機構の相対的重要性の知識とを用いると, 表 9・4 にまとめた重要な結論が得られる。

表 9・4 金属の磁気遮へい定数に対する電子的機構とリガンドの役割

金属	主な機構	核磁気遮へい定数を大きくするリガンドの電子的性質
Cu	d機構	電子吸引性
Cd, Zn	p機構	電子供与性
Ag	p機構とd機構	電子供与性 (p機構) 電子吸引性 (d機構)

まず, <sup>63</sup>Cu 化学シフトについては, d機構の方が p機構よりずっと重要である。このことは, Cu 錯体形成における Cu の遷移金属的性格を示している。さらに, このことは, Cu の化学シフトは

配位子の数が同じであれば, リガンドの d 電子吸引性が大きくなるにつれて大きくなることを示している。実際, Kitagawa と Munakata<sup>9)</sup> は最近多数の銅錯体について <sup>63</sup>Cu の NMR を測定し, Cu 化学シフトがリガンドの π 電子受容能に比例して大きくなることを報告している。

つぎに <sup>113</sup>Cd 化学シフトについては, p機構の方が d機構より重要である。したがってリガンドの π 電子供与性が大きいほど, <sup>113</sup>Cd 化学シフトは大きくなると予想される。実際, CdL<sub>2</sub> 型の錯体を調べると, 表 9・1 からわかる通り, 化学シフトの順番は,



の順であり, これは π 電子の与えやすさの目安となる Hammett の共鳴型 σ 定数 (σ<sub>R</sub>) の順<sup>11)</sup>と一致している。CdL<sub>2</sub> 錯体では, Cd の混成は主に sp 混成であるが, CdL<sub>4</sub> 錯体では sp<sup>3</sup> 混成に sd<sup>3</sup> 混成がかなり混合することが予想される。実際, 表 9・2 からわかるように 4 配位型の方が 2 配位型より d機構の寄与が増えているのはこのためである。Zn 錯体についても p機構の方が d機構より大きく, Cd 錯体の場合と同様の変化が期待されるが, 計算結果が少なく, 明快な傾向を見いだすことはできない。

最後に Ag 錯体については, p機構と d機構の大きさは同程度であり, したがって, <sup>109</sup>Ag 化学シフトに対するリガンドの効果もより複雑になると思われる。実際, 表 9・2 に見られる通り CN のように d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-p<sub>x</sub> 結合を容易につくり金属の d 電子吸引性の強いリガンドでは Ag(CN)<sub>4</sub> に見られるように d機構の寄与が大変大きくなっているし, Cl のように π 電子を供与しやすいリガンドでは, AgCl<sub>4</sub> に見られるように, p機構の寄与が大きくなっている。

では, 金属によるこのような機構の差はどうして生じるのであろうか。可能な一つの見解は, 金属原子のエネルギー準位から得られる。図 9・7 には, IB 族 (Cu, Ag) と IIB 族 (Zn, Cd) の金属イオンのエネルギー準位を示した<sup>12)</sup>。これらの金属の場合, s-AO は金属-リガンド結合の生成に重要である。中性状態ではこれらの金属の ns 準位の位置は近い。そこで図 9・7 では ns 準位を共通にとって示した。いま p-s 準位の差と d-s 準位の差に注目すると, Cu<sup>+</sup> では d-s 準位差は p-s 準位差

の半分であり、Cuのd軌道はp軌道よりも容易に金属-リガンド結合に混入しうることがわかる。これに対してZn<sup>2+</sup>とCd<sup>2+</sup>では、逆に、p-s準位差の方がd-s準位差よりも小さく、p軌道の方が

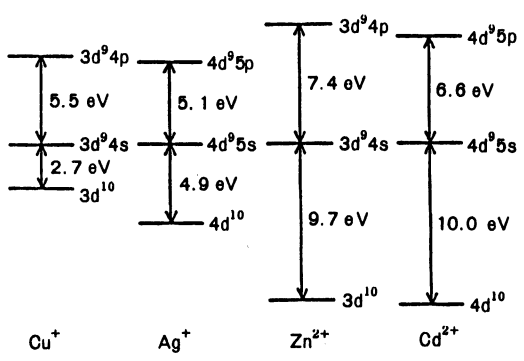


図 9.7 Ib(Cu, Ag), IIb(Zn, Cd) 金属イオン(孤立系)のエネルギー準位 (d<sup>9</sup>s<sup>1</sup>配置のエネルギーを基準にとって示した)

d軌道よりもM-L結合に参加しやすいことがわかる。Ag<sup>+</sup>では、p-s準位差とd-s準位差は同程度である。このように、IB, IIb族金属におけるp機構とd機構の相対的重要性は、その金属原子に固有の性質として理解される。

9.1.7 Mn錯体における

<sup>55</sup>Mn化学シフトの電子的機構

<sup>55</sup>Mn化学シフトの電子的機構は上記のIB(Cu, Ag), IIb(Zn, Cd)金属のそれとはまったく異なる。表9.1から、Mnの磁気遮へい定数は、他の金属のそれに比して格段に大きく、主に常磁性項の価電子項によっていることがわかる。表9.5で、この常磁性項をMnのs, p, d軌道の寄与、リガンドの寄与に分けたが、これからd軌道の寄与が圧倒的に大きいことがわかる。

Mnは原子状態でd<sup>5</sup>s<sup>2</sup>の電子配置をもち、その

表 9.5 Mn(CO)<sub>5</sub>L錯体におけるMn金属の遮へい定数の常磁性項に対する金属の原子軌道とリガンドの寄与

錯体 <sup>a)</sup>	Mn <sup>b)</sup>		リガンド		
	p	d	CO <sub>5x</sub>	4×CO <sub>eq</sub>	L
Mn(CO) <sub>5</sub> H	-129	-12983	10	30	4
Mn(CO) <sub>5</sub> CN	-75	-13138	7	24	3
Mn(CO) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-106	-14385	9	27	-2
Mn(CO) <sub>5</sub> Cl	1	-16276	8	24	3

a) Mn(CO)<sub>5</sub>L  
b) Mnのs軌道の寄与は0である。

d殻は開殻である。したがってd軌道はMn-L結合に強く関与している。図9.8に、Mnのd軌道のスケッチを示した。いまMn(CO)<sub>5</sub>LのMn-L結

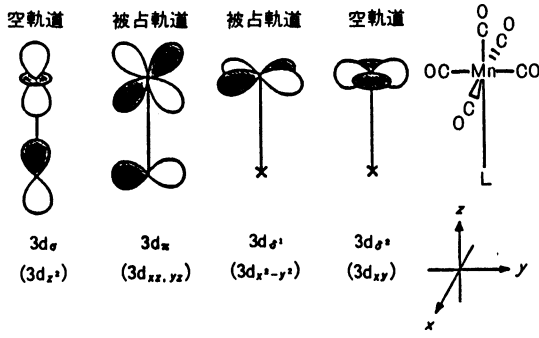


図 9.8 Mn(CO)<sub>5</sub>L系におけるMnの3d軌道

合をz軸にとると、3d<sub>z</sub>, 3d<sub>0</sub>軌道は主として被占軌道に属し、3d<sub>σ</sub>, 3d<sub>σ'</sub>軌道は空軌道に属する。このことは定性的な議論から容易に導びかれ、Grayの論文<sup>13)</sup>に説明されているので省略する。表9.6には、表9.5のd-AOの寄与をさらに分解し、これらの軌道の寄与を示した。この表から、3d<sub>σ</sub>と3d<sub>π</sub>軌道が化学シフトにはほぼ50:50の寄与をして、他の軌道の寄与は大変小さいことがわかる。このことは、つぎに述べるように、大変理にかなったことなのである。

Mnのように重要なd軌道が占有軌道と空軌道に分かれているときには、(9.5)式に示した2次摂動論の表現が解析に便利である。この式では、常磁性項は、いくつかの遷移による寄与の和として表現される。図9.8に示したd軌道から四つのd-d遷移A<sub>2</sub>(3d<sub>σ1</sub>→3d<sub>σ2</sub>), B<sub>2</sub>(3d<sub>σ1</sub>→3d<sub>σ0</sub>), E(3d<sub>π</sub>→3d<sub>σ0</sub>), E(3d<sub>π</sub>→3d<sub>σ2</sub>)が生じるが、まずB<sub>2</sub>という対称性の遷移はこの和に寄与しない。理由は角運動量演算子lの対称性がA<sub>2</sub>(l<sub>x</sub>)またはE(l<sub>x</sub>, l<sub>y</sub>)であるためである。さらに図9.8を見ると、d<sub>σ</sub>軌道はいずれもリガンドLの位置で係数が零であり、この軌道はリガンドLの化学シフトにはあまり関与しない。したがって、Mn(CO)<sub>5</sub>L錯体の<sup>55</sup>Mn化学シフトは主に3d<sub>π</sub>→3d<sub>σ</sub>遷移によっていることがわかる。3d<sub>σ</sub>軌道と3d<sub>π</sub>軌道がほぼ50:50の寄与をしているのはこのためである。

以上の解析からMn(CO)<sub>5</sub>L系の<sup>55</sup>Mn化学シフトは、リガンドLが3d<sub>π</sub>MOと3d<sub>σ</sub>MOに与える影響を整理すれば体系化できることがわかる。図9.9を使って説明しよう。3d<sub>π</sub>軌道は最高被占軌

道 (HOMO) の近傍にあり, この軌道における  $3d_{\pi}$  軌道の係数は, リガンド L の  $\pi$  電子供与性が大きいほど, すなわち<sup>13)</sup>,

$$\text{CN} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{Cl} \quad (9 \cdot 9)$$

の順で大きくなる。つぎに  $3d_{\sigma}$  MO であるが,

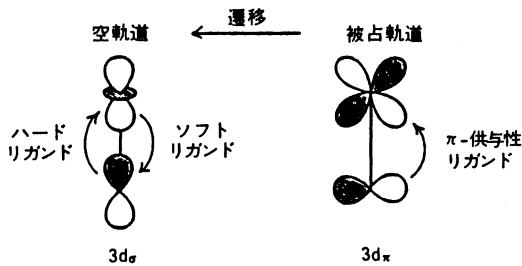


図 9・9 Mn(CO)<sub>5</sub>L 系における Mn の化学シフトに重要な寄与をする分子軌道間の遷移

この軌道は空軌道中にあり, この軌道中の  $3d_{\sigma}$  AO の係数は,  $3d_{\sigma}$  とリガンドとの相互作用が大きいほど非局在化して小さくなる。Mn(CO)<sub>5</sub><sup>+</sup> は典型的なソフトな (柔らかい) ルイス酸であるから<sup>14)</sup>, この非局在化は, L がソフトであるほど起こりやすい。したがって,  $3d_{\sigma}$  の係数が大きくなるためには, L がハードなほど有利であり, したがって,

$$\text{H}^- \sim \text{CN}^- < \text{CH}_3^- < \text{Cl}^- \quad (9 \cdot 10)$$

の順となろう。上記の二つの順の公約数は (9・9) 式に示される順序であり, 実際, 表 9・6 に見られる通り理論値はこの順に並んでいる。図 9・5 から実験値もしかりである。上の議論で, 空軌道での順序を論じるのに, ソフト・ハードの概念を使ったが, その理由はこの概念が化学相互作用に基づく摂動論的な概念であり, 静的な概念ではないために, 空軌道の性質を論じるのにより便利であるからである。なお, Mn(CO)<sub>5</sub>L における Mn 原子は,  $3d^5 \cdot 4s^0 4p^{0.2}$  という電子配置をもち,  $4s$  電子はほとんど完全にリガンドに流れている。Mn

の電荷は +1.4 ~ +1.8 であり, 形式電荷の +1 より大きい。

### 9・1・8 反磁性項

表 9・1 に見られる通り, 反磁性項の化学シフトへの寄与は小さい。その理由はこの項が主として内殻電子の寄与によっており, 内殻電子状態は, 多少分子が変わってもほとんど同じだからである。Flygare と Goodisman<sup>15)</sup> は反磁性項はよい近似で次式の形に書けることを示した。

$$\sigma_A^{\text{dia}} = \sigma_A^{\text{dia}}(\text{free atom}) + \frac{e^2}{3mc^2} \sum_{B(\neq A)} \frac{z_B}{R_{AB}} \quad (9 \cdot 11)$$

ここで  $\sigma_A^{\text{dia}}(\text{free atom})$  は自由原子の反磁性項<sup>16)</sup>, B は A 以外の核,  $R_{AB}$  は核間距離である。筆者らは以前の報告<sup>4)</sup> の中で反磁性項が, パスカル則に似た

$$\sigma_A^{\text{dia}} = \sigma^{\text{dia}}(A) + \sum_L n_L \sigma^{\text{dia}}(L) \quad (9 \cdot 12)$$

の形で書けることを示したが, (9・11) 式と (9・12) 式は本質的に同じ内容である。(9・12) 式で  $\sigma^{\text{dia}}(L)$  はリガンド L に割当てられた寄与,  $n_L$  はリガンド L の数である。このように, 反磁性項は錯体の構造と配位子の種類だけで決まる量であり, 価電子の挙動など化学的な情報なしに決まってしまう。もちろん化学シフトはこのような無味乾燥な量ではない。それは主に常磁性項にその起源を負っており, 本章で説明した通り, 価電子の挙動を実に見事に反映する化学的な量なのである。

### 9・1・9 おわりに

本稿では金属の化学シフトが単に分析化学的な価値にとどまらず, 錯体や有機金属化合物の結合や電子状態を理解する上でも重要な観測量であることを示そうと努めた。とくにこの性質は d 電

表 9・6 常磁性項に対する Mn の 3d 軌道の寄与の解析 (ppm)

錯 体	3d 軌道の寄与 <sup>a)</sup>									
	3d <sub>σ</sub>		3d <sub>π</sub>		3d <sub>xy</sub>		3d <sub>yz</sub>		和	
	値	シフト	値	シフト	値	シフト	値	シフト	値	シフト
Mn(CO) <sub>5</sub> H	-2669	0	-5313	0	-2453	0	-2548	0	-12983	0
Mn(CO) <sub>5</sub> CN	-3009	340	-5272	-41	-2262	-191	-2595	47	-13138	155
Mn(CO) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-3295	626	-5988	675	-2460	7	-2641	93	-14384	1401
Mn(CO) <sub>5</sub> Cl	-4361	1692	-6865	1552	-2318	-135	-2732	184	-16276	3293

a) 図 9・8 に示した座標系では次の対応となる:  $3d_{\sigma} = 3d_{z^2}$ ,  $3d_{\pi} = 3d_{xz}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz} = 3d_{xy}$ ,  $3d_{yz} = 3d_{yz}$ 。



子, ついでp電子の挙動を敏感に反映していることを示した. ここで用いた量子化学の方法論は, 特にCd錯体の例でも見られたように, 信頼度が高く, 化学シフトを定量的に計算によって予測するのに利用することができる. さらに, その結果を量子化学的直観に基づいて解析していけば, 化学シフトがなぜある一定の規則性を示しているのかを理解したり, 予言したりすることを可能にする概念やモデルに到達できることも示そうと努力した. この二つの側面, 定量性と概念, は理論化学がそれによって化学に貢献することのできる二つの大切な側面であり, この小論によって読者にそのあたりの感じが多少なりとも伝われば, その目的はほぼ達せられたものといえる.

最後に, 本稿の下地となった研究を展開する上で, 熱い討論をした共同研究者, 三菱製紙の遠藤一央氏, 現在広島大学の諫田克哉氏に御礼申し上げる.

#### 文 献

- 1) R. G. Kidd, R. J. Goodfellow, "NMR and the Periodic Table", R. K. Harris, B. E. Mann, ed., p. 195, Academic Press, Inc., New York (1978).
- 2) R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **A10**, 1 (1980).
- 3a) A. Carrington, A. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper and Row (1963) [山本修, 早水紀久子, 山梨総一郎訳, "化学者のための磁気共鳴入門", 培風館 (1970)].
- 3b) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Harper and Row (1963) [益田義賀, 雑賀亜規訳, "磁気共鳴の原理", 岩波書店 (1966)].
- 3c) H. F. Hamerka, "Advanced Quantum Chemistry", Addison-Wesley, Boston (1965).
- 3d) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村登, 諸熊奎治, "量子化学入門", 下巻, 化学同人 (1969, 1983).
- 4a) H. Nakatsuji, K. Kanda, K. Endo, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4653 (1984).
- 4b) H. Nakatsuji, T. Nakao, K. Kanda, 出版予定.
- 5) K. Kanda, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5888 (1984).
- 6) H. Nakatsuji, in "Comparison of *Ab Initio* Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules", R. J. Bartlett, ed., p. 409, D. Reidel Pub. Co., Reidel (1985).
- 7) J. A. Pople, J. W. McIver, N. S. Ostland, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2960 (1968); R. Ditchfield, D. P. Miller, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **53**, 613 (1970); H. Nakatsuji, K. Hirao, H. Kato, T. Yonezawa, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 541 (1970).
- 8) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3728 (1974).
- 9) H. Tatewaki, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4339 (1979); *J. Compt. Chem.*, **1**, 205 (1980); Y. Sakai, H. Tatewaki, S. Huzinaga, *ibid.*, **2**, 100 (1981); **3**, 6 (1982).
- 10) S. Kitagawa, M. Munakata, *Inorg. Chem.*, **23**, 4388 (1984).
- 11) P. R. Wells, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **6**, 111 (1968).
- 12) C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", vol. 2, 3, National Bureau of Standard; Washington D. C. (1971).
- 13) H. B. Gray, E. Billig, A. Wojcicki, M. Farona, *Can. J. Chem.*, **41**, 1281 (1963).
- 14) 山本明夫, "有機金属化学", 裳華房 (1982).
- 15) W. H. Flygare, J. Goodisman, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3122 (1968).
- 16) R. A. Bonham, T. G. Strand, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3447 (1964); G. Malli, S. Fraga, *Theor. Chim. Acta*, **5**, 275 (1966); G. Malli, C. Froese, *Int. J. Quantum Chem.*, **1S**, 95 (1967).