

遷移金属錯体の電子状態と
金属核NMR化学シフトの電子メカニズム
京都大学工学部 杉本 学・中辻 博

1. はじめに

NMR法は、弱い磁場をかけた時に生ずる電子状態の歪を利用したユニークな分光法である。そこで得られる最も重要な情報の一つ、化学シフトは、実験的には主に分析のための数値として利用されている。しかし、この物理量は核近傍での電子状態を鋭敏に反映しているので、観測値の持つ意味を正しく把握できれば、新たな情報を引き出すことができる。近年、金属核のNMRが大変盛んに利用されている。本稿ではその化学シフトの電子メカニズムに関する量子化学的アプローチを紹介し、遷移金属核ではどのような電子的因子が重要かを解説したい。

化学シフトの電子的意味を理解するための指導原理は、化学シフトに対する(1)共鳴核自身の反磁性電流、(2)共鳴核自身の常磁性電流、(3)共鳴核に隣接した原子上に現れる、反磁性または、常磁性電流、の3つの寄与を考えることにある。¹⁾ 例えばHの場合、(2)の効果は0であるので、(1)と(3)が化学シフトを決めている。有名なベンゼンの環電流効果は(3)に属する。²⁾ 遷移金属の化学シフトでは、大きい角運動量を持つd軌道が結合に関与するために、(2)の常磁性項の寄与がかなり大きくなり、典型元素にはない特徴を持っている。

本稿では、我々が研究してきた様々な金属核 (Cu, Ag, Zn, Cd, Mn, Mo, Ti, Nb, Sn)⁵⁻¹⁴⁾ の化学シフトの電子的メカニズムを、特にMo^{7,8)}、Nb⁹⁾を中心に紹介する。Cu, Ag, Zn, Cd, Mnについては、既に中辻による詳細な総説⁵⁾があるので参照されたい。また、実験、理論の両面で古くから興味を持たれてきたCo, Rh¹⁵⁻¹⁷⁾についても簡単に紹介する。我々以外の研究として、近年、ab initio法によるこの分野の研究は、第3周期元素を中心に展開されており、³⁻⁴⁾ 金属核に関する研究は極めて少ない。

2. 金属核化学シフトの理論的解釈^{18,19)}

化学シフト δ は $\delta = \sigma_{ref} - \sigma$ で定義される。 σ を磁気遮蔽定数といい、反磁性項 σ^{dia} 、常磁性項 σ^{para} という二つの項からなっている。 σ^{dia} 、 σ^{para} は、

$$\sigma^{dia}_{tu} = \langle 0 | \sum (r_k^2 \delta_{tu} - r_{kt} r_{ku}) | 0 \rangle \quad (1)$$

$$\sigma^{para}_{tu} = \sum \langle 0 | \sum L_{kt} | n \rangle \langle n | \sum L_{ku} / r_k^{-3} | 0 \rangle / (E_n - E_0) \quad (2)$$

と表される。ここでt, uはx, y, z方向、 L_{kt} は角運動量、 $|0\rangle$ 、 $|n\rangle$ は基底状態、励起状態を表す。実験では主に溶液中の試料を測定するので、等方性項をとって化学シフトを計算する。

共鳴核Mに対する反磁性項はFlygare-Goodismanの式²⁰⁾

$$\sigma^{dia} = \sigma^{dia}(M: \text{free atom}) + \sum 9.393 * Z_L / R_{ML} \quad (3)$$

によって計算することができ、この項からの化学シフトへの寄与は配位子の核電荷 Z_L 、配位子と共鳴核との距離 R_{ML} によって決まることがわかっている。

常磁性項は、核の周りでの電子の軌道運動を表現するものである。分子軌道法的な概念では、これは占有軌道から被占有軌道への遷移として理解される。(図1) この項の変化を定性的に議論する

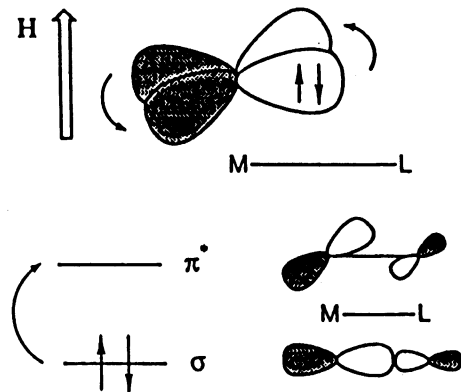


図1. 常磁性項 σ^{para} の物理的意味

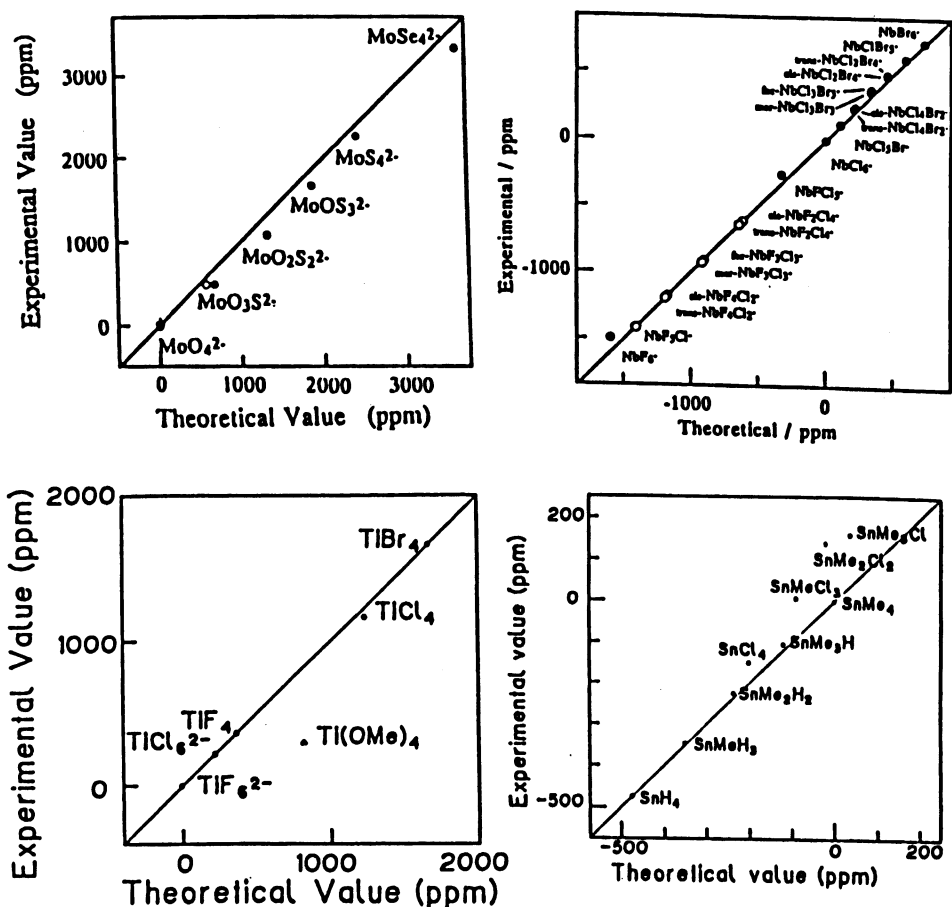


図2. (a) Mo, ⁷¹ (b) Nb, ⁹¹ (c) Ti, ¹³¹ (d) Sn, ¹⁴¹ 錯体の金属核化学シフトに対する実験値と計算値の相関。○は、実験値がないことを意味する。

時には、配位子の電子雲膨張系列や分光化学系列の順序をもとにすることがある。寄与する遷移は磁気双極子遷移と呼ばれるものであり、光学許容な遷移とは選択律が異なる。⁸⁾

3. 実際の研究例

(a) 計算値と実験値の比較

計算値が実験値をどの程度再現しているかを示そう。図2にMo, Nb, Ti, Sn-化学シフトの結果を示した。実験値が溶液中で観測されていることを考えると、実験をよく再現しているといえよう。計算結果の信頼性は、 σ^{para} を正しく計算することにかかっている。一般に計算に適切な基底関数を用いていれば、Hartree-Fock近似で良好な結果が得られている。結合の性質や配位数がかなり異なる場合には、この近似では再現性が非常に悪いこともある。

(b) Mo化学シフト^{7,8)}

Moは、遷移金属の中でも比較的データの豊富な核である。我々はその中で特に4配位の $\text{MoO}_4-n\text{X}_n^{2-}$ ($n=0-4$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)に注目した。表1に計算した磁気遮蔽定数とそれを反磁性項と常磁性項に分けた結果を示した。Moのような遷移金属では、表に示されているように σ^{para} の値がかなり大きく負になる。化学シフトは、配位子を $0 \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$ と順に置換するにしたがって、一様な低磁場シフトを示している。 σ^{dia} 、 σ^{para} の変化の傾向を見ると、前者は僅かに低磁場シフト、それに対して後者は MoSe_4^{2-} で3550ppmと大きく低磁場シフトする傾向を示しており、 σ^{para} が化学シフトを決めていることがわかる。

また、core MOとvalence MOの σ^{para} に対する寄与を見ると、後者によって σ^{para} の大きさが決まっていることがわかる。 σ^{para} を各原子軌道の寄

表 1. $\text{MoO}_4-n\text{X}_n^{2-}$ ($\text{X}=\text{S, Se}; n=0-4$) における、Mo-化学シフト、磁気遮蔽定数、反磁性項 σ^{dia} 、常磁性項 σ^{para} の寄与。

molecule	diamagnetic term σ^{dia}				paramagnetic term σ^{para}				σ	chemical shift δ^a	
	core	valence	total	shift	core	valence	total	shift		total	calc.
MoO_4^{2-}	3968	195	4163	0	-172	-5429	-5601	0	-1438	0	0
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	3958	190	4148	15	-34	-6236	-6269	668	-2121	683	497
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	3948	185	4132	31	122	-6933	-6810	1209	-2801	1367	1066
MoOS_3^{2-}	3938	180	4117	46	306	-7728	-7422	1821	-3305	1867	1654
MoS_4^{2-}	3928	175	4102	60	505	-8443	-7938	2337	-3835	2397	2258
MoSe_4^{2-}	3928	169	4097	66	668	-9820	-9152	3550	-5055	3616	3339

表 2. Mo σ^{para} への金属と配位子の原子軌道の寄与。

molecule	Molybdenum ^{a)}			Ligand				σ^{para} total
	p	d	total	O	S	Se	total	
MoO_4^{2-}	-703	-4862	-5565	-8.9			-35	-5601
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	-679	-5566	-6264	-8.7	-1.1		-26	-6269
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	-661	-6127	-6793	-8.0	-0.8		-18	-6810
MoOS_3^{2-}	-671	-6746	-7413	-7.7	-0.5		-9	-7422
MoS_4^{2-}	-700	-7236	-7936		-0.4		-2	-7938
MoSe_4^{2-}	-656	-8489	-9145			-1.5	-6	-9151

与に分けてみると(表2)、明らかにMoのd軌道の寄与が重要である。(Moのs軌道の寄与は角運動量が0だから常に0であり、表に示されていない。)従って、Mo-化学シフトにはMoのd軌道が関与するvalence MO、すなわちMoと配位子の結合に関与する軌道が重要であると結論できる。

では、どのような電子状態の変化が化学シフトに反映されているのであろうか?分子軌道のエネルギー準位をもとに考察しよう。これらの錯体の分子軌道を図3のように並べてみると、空軌道の反結合性軌道 $4d\sigma^*$ 、 $4d\pi^*$ のエネルギー準位が一樣に、しかも大きく変化していることに気付く。他の軌道の準位は、あまり変わっていない。この $4d\sigma^*$ 、 $4d\pi^*$ 軌道が配位子の違いを最もよく反映しているのである。一方、先の表1、表2の結果は

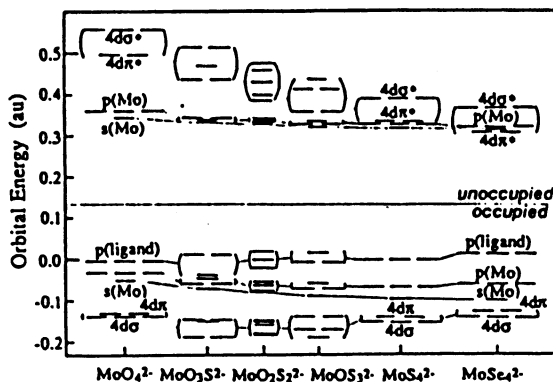


図 3. $\text{MoO}_4-n\text{X}_n^{2-}$ ($\text{X}=\text{S, Se}; n=0-4$) の分子軌道エネルギー準位。

占有軌道 $4d\sigma$ 、 $4d\pi$ 軌道の重要性を意味している。よって、 $4d\sigma$ 、 $4d\pi \rightarrow 4d\sigma^*$ 、 $4d\pi^*$ の遷移が σ^{para} を決めていると考えることができよう。この内のいくつかの遷移は磁氣的に許容である。更に励起状態の寄与の大きさは、励起エネルギー ΔE によって支配されていると思われる。なぜならば、 $0 \rightarrow S \rightarrow \text{Se}$ の置換と共に $4d\sigma^*$ 、 $4d\pi^*$ が安定化することで ΔE が減少することが予想されるが、これは σ^{para} の変化に対応しているからである。

化学シフトがこの励起エネルギー ΔE に依存しているならば、(2)式より、

$$\delta = \alpha / \Delta E + \beta \quad (4)$$

の関係が示されよう。

そこで、我々はSAC/SAC-CI法^{21,22)}によってこれらの錯体の励起状態を計算した。^{8,23)}分子がTdであれば、角運動量の対称性は T_1 、従って T_1 状態への遷移が磁氣的許容遷移である。 T_1 状態は、光学禁制であり、しかも遷移の性質からいって実験的には観測不可能であろうから、理論的にこのような励起状態を計算することを考えた。SAC/SAC-CI法は大変信頼性の高い方法である。この点については他の文献を参照されたい。^{23,24)}

化学シフトの計算からは、磁氣的許容なd-d*遷移の内どれが重要かは結論できないが、振動論の式から、エネルギー的に低い状態の寄与が大きいと考えられる。この様な条件を満たす遷移として、

表3. $NbX_n-eY_n^-$ ($X, Y=F, Cl, Br; n=0-6$)における、Nb-化学シフト、磁気遮蔽定数、反磁性項 σ^{dia} 、常磁性項 σ^{para} の寄与。

molecule	diamagnetic term σ^{dia}				paramagnetic term σ^{para}				magnetic shielding σ		chemical shift δ^a	
	core	valence	total	shift	core	valence	total	shift	total	calc.	expt. ^{b)}	
NbF_6^-	3939.3	193.2	4132.6	149.8	-477.4	-1303.8	-1781.2	-1748.0	2351.4	-1598.2	-1490	
NbF_5Cl^-	3969.1	188.2	4157.3	125.1	-476.6	-1524.2	-2000.7	-1528.5	2156.6	-1403.4	---	
$trans-NbF_4Cl_2^-$	3998.9	183.4	4182.2	100.2	-474.8	-1765.8	-2239.9	-1289.3	1942.3	-1189.1	---	
$cis-NbF_4Cl_2^-$	3998.9	183.3	4182.1	100.3	-480.4	-1777.5	-2257.9	-1271.3	1924.2	-1171.0	---	
$mer-NbF_3Cl_3^-$	4028.6	178.5	4207.1	75.3	-480.7	-2053.9	-2534.6	-994.6	1672.5	-919.3	---	
$fac-NbF_3Cl_3^-$	4028.7	178.4	4207.1	75.3	-487.3	-2060.1	-2547.4	-981.8	1659.6	-906.4	---	
$trans-NbF_2Cl_4^-$	4058.3	173.9	4232.2	50.2	-480.1	-2363.7	-2843.7	-685.5	1388.5	-635.3	---	
$cis-NbF_2Cl_4^-$	4058.4	173.8	4232.1	50.3	-488.2	-2365.6	-2853.7	-675.5	1378.4	-625.2	---	
$NbFCl_5^-$	4088.1	169.2	4257.2	25.2	-486.6	-2696.8	-3183.5	-345.7	1073.7	-320.5	-258	
$NbCl_6^-$	4117.7	164.6	4282.4	0.0	-481.8	-3047.4	-3529.2	0.0	753.2	0.0	0	
$NbBr_6^-$	4510.9	156.4	4667.3	-384.9	-422.7	-4215.2	-4637.9	1108.7	29.4	723.8	735	

$NbX_6-nY_n^-$ ($X, Y=F, Cl, Br; n=0-6$)でのNb-化学シフトに注目し、その電子の因子を明らかにしようと試みた。

磁気遮蔽定数の解析をした結果を表3に示す。反磁性項と常磁性項の寄与を比較してみると、 σ^{dia} は4133-4667ppmの範囲内の値を取っているが、 σ^{para} は-1748から-4638ppmと非常に大きく変化している。この時、 σ^{dia} はF→Cl→Brの順に高磁場シフト、 σ^{para} は低磁場シフトに寄与しており、やはり σ^{para} の寄与が重要である。また、 σ^{para} は主にvalence MOの寄与で決まっており、原子軌道の寄与ではNbのd軌道がこの項を支配している。つまり、Nb化学シフトでもNbのd軌道からなる結合軌道が化学シフトに関与しているのである。

正八面体錯体での分子軌道準位の変化を見ても

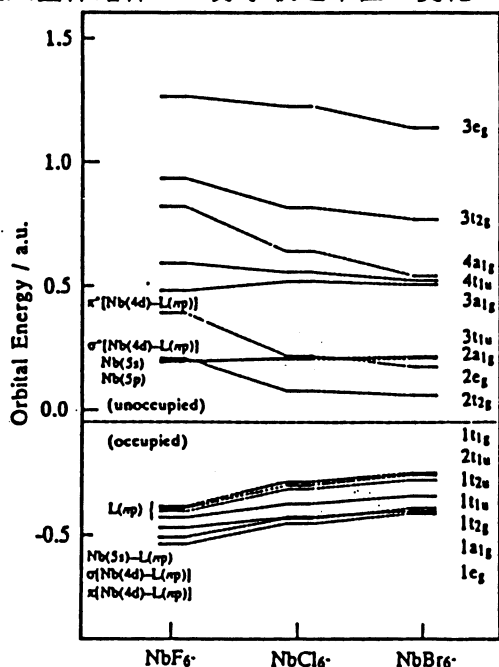


図7. $NbX_6-nY_n^-$ ($X, Y=F, Cl, Br$)の分子軌道エネルギー準位

ると(図7)、占有軌道は全て配位子がよりソフトになるほど不安定化、非占有軌道は余り準位の変化しないものもあるが、全体としてはエネルギー的に安定化している。特にMo錯体と同様、エネルギー的に低い反結合性軌道 $2t_{2g}, 2e_g$ が大きく変化しているので、結合性軌道 $1t_{2g}, 1e_g$ から反結合性軌道 $2t_{2g}, 2e_g$ への遷移エネルギー ΔE がNb化学シフトを決める重要な因子であると推察される。

次に電荷分布と化学シフトとの相関を調べてみよう。図8には、NbのNet chargeと化学シフトの相関を示した。Nbの周りの電子数の増加と共に化学シフトが低磁場シフトしており、両者の間には直線的な相関があることがわかった。

軌道相関図で図8の相関について考察しよう。

(図9)配位子のnp軌道はF→Cl→Brの順にエネルギー的に不安定になっており、順に錯体の結合性軌道-反結合性軌道間のエネルギー差が減少している。これはNbのd軌道と配位子のp軌道間の相互作用が重なり大きさに依存しているからであり、結合がこの順で弱くなることにも対応している。一方、電子分布の変化は、配位子のnp軌道

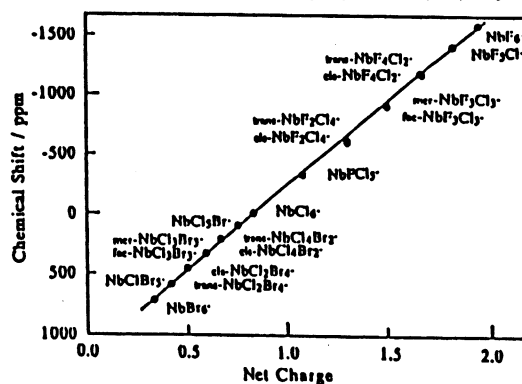


図8. $NbX_n-eY_n^-$ ($X, Y=F, Cl, Br; n=0-6$)における、Nb-化学シフトとNb net chargeの関係。

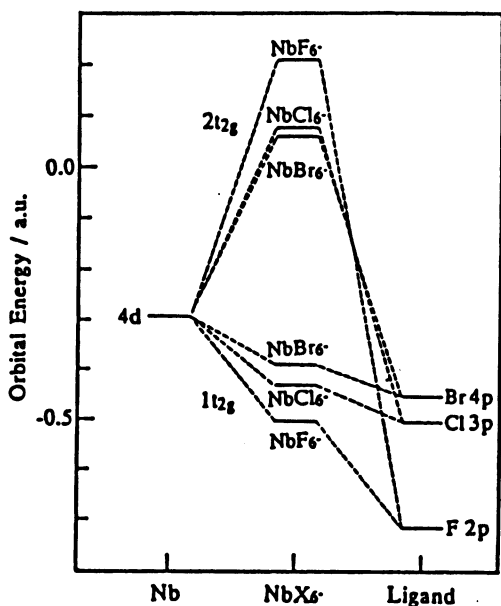


図9. NbX_6^- ($X=F, Cl, Br$)の軌道相関図

準位がNbの4d軌道に近づいてくるために、結合性軌道に占めるNbの割合が徐々に増えて来ることで説明できる。つまり、ここでみられたIHDは、化学シフトが ΔE の変化とNbの周りの電子密度の変化に対応していること、配位子がソフトになるほど振動に対する安定化エネルギーが大きくなることを反映している。

(d) Mn^{11} 、 Ti^{13} 化学シフト

Mo, Nb等と同じ様に、原子の基底状態で開殻のd軌道を有するMnとTiの化学シフトは、 $\sigma^{p \rightarrow r}$ に対するd軌道の大きな寄与によって決まっている。これも、d-d遷移として理解され、その励起エネルギーが化学シフトを決めている。

(e) Cu, Ag, Zn, Cd化学シフト^{10, 12)}

これらの金属では、原子の電子配置が $d^{10}s^{1-2}p^0$ である。計算の結果、化学シフトは $\sigma^{p \rightarrow r}$ の寄与によって決まることがわかった。 $\sigma^{p \rightarrow r}$ に対するs電子の寄与は0であるから、配位子の電子吸引効果によるd hole、もしくは配位子からの電子供与による、p電子の寄与の何れかが化学シフトを支配する。どちらがみられるかは、金属イオンのエネルギー準位に依存することが示された。例えば、Cuの場合、より強い電子吸引基ほど、大きな化学シフトを生じ、Zn, Cdでは、配位子が電子供与

的であるほど化学シフトが大きい。詳細については、総説⁵⁾を参照されたい。

(f) Sn化学シフト¹⁴⁾

$d^{10}s^2p^2$ の電子配置を持つSnは、 $\sigma^{p \rightarrow r}$ に対するp軌道の寄与によって化学シフトが決まっている。我々は、 SnH_4-nMen 、 $SnMe_4-nCl_n$ 等の分子を検討したが、後者で配位子の置換によって化学シフトがU字形の変化をするという興味深い結果が得られている。この系での化学シフトは、主として $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移エネルギーによるが、U字型の変化はp電子配置とのかねあいによる。

(g) Co, Rh化学シフト¹⁵⁻¹⁷⁾

Freemanらは6配位Co錯体の化学シフトと $1/\Delta E$ とに良好な直線関係が存在することを示した。¹⁵⁾これはd-d遷移が最低励起状態であり、本来光学的に禁制(かつ磁氣的許容)であるが、vibronic couplingにより光学許容となったために、観測されたものである。後の研究では、直接配位する配位子が第2周期元素のものと、第3周期元素のものとは、同一の直線にのらないことが指摘された。Bramleyら¹⁶⁾やJuranic¹⁷⁾は、Co, Rh化学シフトを定性的に説明するには、(2)式の分母に相当する配位子場分裂の大きさだけではなく、分子の変化を表すパラメーターの導入が必要であることを示している。

4. まとめ

本稿では、様々な金属錯体での金属核化学シフトの電子メカニズムを、特に開殻のd軌道を持つearly transition metal、Mo, Nbの化学シフトを中心に言及してきた。Mo, Nbで特徴的なのは、化学シフトがd-d遷移エネルギーの大きさを反映しているという点である。この時、観測する核近傍での電子数の増加に従って、化学シフトは低磁場側に移る。d軌道が開殻であるCu, Ag, Zn, Cdではd holeの生成、または空のp軌道への電子の流入を考慮することが重要である。Co, Rhでは、同じ開殻のd軌道を持つMo, Nbなどとは異なった電子メカニズムで化学シフトが決まるように思われる。

我々の研究では、一つの金属について配位子の

種類が限定されており、完全に電子メカニズムを明らかにしたとは言いがたい。しかし、このような理論的な方法による系統的な研究は、金属核化学シフトの理解に大きな指針を与えるものと考えている。

(文献)

- (1) J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A239, 541, 550(1957).
- (2) A. Carrington and A. D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, 1967.
- (3) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, and M. Shindler, NMR Basic Principles and Progress, 23, 165, (1990).
- (4) J. R. Van Wazer, C. S. Ewig, and R. Ditchfield, J. Phys. Chem. 93, 2222(1989).
- (5) 中辻 博、現代化学増刊11 高分解能NMR、斉藤肇、森島績編、東京化学同人
- (6) H. Nakatsuji, In Comparisons of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment. State of the Art. 409(1985), R. J. Bartlett ed., D. Reidel.
- (7) H. Nakatsuji, M. Sugimoto, Inorg. Chem. 29, 1221(1990).
- (8) H. Nakatsuji, M. Sugimoto, and S. Saito, Inorg. Chem. 29, 3095(1990).
- (9) M. Sugimoto, M. Kanayama, and H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. in press.
- (10) H. Nakatsuji, K. Kanda, K. Endo, and T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. 106, 4653(1984)
- (11) K. Kanda, H. Nakatsuji, and T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. 106, 5888, 1984.
- (12) H. Nakatsuji, T. Nakao, and K. Kanda, Chem. Phys. 115, 25(1987).
- (13) H. Nakatsuji and T. Nakao, Chem. Phys. Lett. 167, 571(1990).
- (14) H. Nakatsuji, T. Inoue, T. Nakao, Chem. Phys. Lett. 167, 111(1990).
- (15) R. Freeman, G. R. Murray, and R. E. Richards, Proc. Roy. Soc. A242, 455(1957).
- (16) R. Bramley, M. Brorson, A. M. Sargeson, and C. E. Schaffer, J. Am. Chem. Soc. 107, 2780(1985)
- (17) N. Juranic, J. Am. Chem. Soc. 110, 8341(1988)
- (18) 宗像 恵、北川 進、柴田 進、多核NMR入門-状態分析へのアプローチ、講談社サイエンスティフィク、1991.
- (19) J. Mason, Chem. Rev. 87, 1299(1987).
- (20) W. H. Flygare and J. Goodisman, J. Chem. Phys. 49, 3122(1968).
- (21) H. Nakatsuji and K. Hirao, J. Chem. Phys. 68, 2035(1978).
- (22) H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362(1978); 67, 329, 334(1979).
- (23) H. Nakatsuji and S. Saito, J. Chem. Phys. 93, 1865(1990).
- (24) H. Nakatsuji, Reports in Molecular Theory, in press.
- (25) R. G. Kidd, Ann. Rep. NMR Spectr., 10A, 1(1980).