

$^{55}\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ (X= H, F, Cl, Br, I, CH₃) の

NMR 化学シフトに関する理論的研究

北堀 歩、清野 淳司、本田 康、波田 雅彦

首都大学東京理工学系 (〒192-0297 東京都八王子市南大沢 1-1)

【緒言】

核磁気遮蔽定数()は、共鳴核近傍の化学的環境を反映して決定される、その核に固有の値である。この化学的環境による値の変化は、化学シフト として観測される。化学シフトは、[= σ (基準物質) (対象物質)] と表される。遮蔽定数 は、核の周りの電子密度に依存するから、少なくとも部分的には近傍の原子の電気陰性度と相関する。しかし、電気陰性度で説明できるのは遮蔽定数 の一部であり、他にさまざまな効果に関係する。また、重原子核を計算する場合、もしくは共鳴核に重原子が隣接する場合は、共鳴核近傍の電子状態を正確に記述するために相対論の考慮が必要となる。本研究では、重原子を含む化合物の核磁気遮蔽定数及び NMR 化学シフトについて報告する。種々の Mn カルボニル錯体の ^{55}Mn -NMR 化学シフトを計算して実験値との一致を確認した後、Mn 錯体の電子状態と化学シフトの関係を考察する。また、相対論効果が磁気遮蔽定数にもたらす影響と、化学シフトへの影響も考察する。

【方法】

本研究での対象分子は、 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ (X= H, F, Cl, Br, I, CH₃)である。Fig.に分子構造を示す。分子構造の最適化及び NMR 計算は、MP2/6-311G(d,p)、HF/6-311G(d,p)レベルで行われた。全ての計算は、Gaussian03 プログラムを用いて行われた。

【結果】

Table に、 ^{55}Mn -NMR 化学シフトの MP2 法による遮蔽定数の計算値と $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ を基準とした NMR 化学シフトを示す。X=H~I に関しては電気陰性度(F > Cl > Br > I > H) に対応した、実験値の低磁場シフトを理論値に再現できた。Mn 遮蔽定数に対する反磁性項と常磁性項の寄与を観測すると、化学シフトは主に常磁性項の寄与によって決定されることが分かる。非相対論的計算を行ったところ、下記の通り重ハロゲン(Br, I)に関しては実験値との誤差が見られた。そこで、現在相対論的計算を行っており、当日は相対論効果が化学シフトへもたらす影響についても報告する予定である。

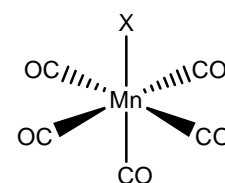


Fig : $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$
(X=H,F,Cl,Br,I,CH₃)

Table : ^{55}Mn magnetic shielding constant and NMR chemical shift with MP2 method (ppm)

	σ_{dia}	σ_{para}	σ_{total}	$\delta(\text{calcd.})$	$\delta(\text{exptl.})^1$
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	1906.45	- 4707.53	- 2801.08	0	0
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{F}$	1907.78	- 7150.37	- 5242.59	2441.51	
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	1904.55	- 6330.70	- 4426.15	1625.07	1626
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	1904.11	- 6147.61	- 4243.50	1442.42	1470
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$	1904.09	- 5591.17	- 3687.08	886.00	1145
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$	1903.28	- 5089.81	- 3186.53	385.45	365

(参考文献) 1 : R.G.Kidd and R.J.Goodfellow "The Transition Metals" in "NMR and the Periodic Table" ,R.K.Harris and B.E.Mann, Eds, Academic Press ,NY ,1978,Ch.8