

前期遷移元素多核錯体の金属核NMR化学シフト

Metal Nuclear NMR Chemical Shifts of Polynuclear Early Transition
Metal Complexes with Direct Metal-Metal Bonds

理 学 部 化 学 科 永 澤 明

Department of Chemistry, Faculty of Science

Akira NAGASAWA

The metal nuclear NMR chemical shift is strongly influenced by the formation of the metal-metal direct bonding in polynuclear complexes of early transition elements, Mo, W, and Nb, in addition to the factors such as the oxidation number of the metal center and the nature of the metal-ligand bond, which are dominant factors for the shielding in mononuclear metal complexes.

[1] はじめに

遷移元素がつくる化合物はその構造が多種多様で、色や磁性などの物理的性質ばかりでなく、反応性、解媒活性、機能性など化学的にも変化に富み興味深い^{1, 2)}。例えば、遷移元素は典型元素に比べるととりうる酸化数の範囲が広い。これまで知られている化合物中での遷移元素の形式酸化数をTable 1に示したが、第5族(旧VA族)元素は-3価から+5価、第6族(旧IVA族)元素では-2価から+6価までの酸化数をすべてとりうる。これは窒素以下の第15族(旧VB族)典型元素が+1、+3、+5価しかとらないのと対照的である³⁾。さらに第二、第三遷移系列の元素では、各酸化数に対応する多核クラスター構造(一分子中に複数個の金属原子を含み、橋かけ型配位子や金属原子間の結合で結びついているもの)の錯体をつくることが多い(Fig. 1)¹⁻³⁾。これらの錯体の多くは金属原子間に直接の共有結合を持つが、これは主にd軌道の重なりによる寄与が大きい結合である。したがって、Fig. 1にみられるように、d¹電子配置の金属原子間では原子あたり単結合が1個、d²電子構造の原子は単結合2個または二重結合1個ができることになる。金属原子間の直接結合

をもつこのような多核錯体は近年合成例が増えており、触媒や生体系の酵素と類似の機能をもつなど、新しい性質も知られるようになってきた。

また、金属原子と配位子の間に従来のような単純な配位結合ではなく、電子供与と逆供与が複合した多重結合をもつカルベン(carbene)錯体やカルビン(carbyne)錯体の研究も進展しつつある。これらは特に有機合成の試薬や原料としてその特異な反応性が注目されている^{7, 8)}。

[2] 金属核NMRについて

これら遷移元素の化合物、特に有機配位子との錯体において、有機化学と同様に¹Hや¹³C NMR(核磁気共鳴)を用いた研究が行われ、固相や溶液内での構造・電子状態・動的性質などに関する多くの知見を得てきた^{9, 10)}。しかし、すべての化合物が有機原子団を含むとは限らないし、遷移金属原子があるのだから、むしろその金属核のNMRが測定できることが望ましい。金属まわりの構造や電子状態に、より直接的に関連した情報が得られると考えられるからである⁹⁾。

対象とする金属元素に原子番号が質量数のどちらかが奇数の同位体があり、その化合物が反磁性

Table 1. Chemical and Nuclear Magnetic Properties of Transition Elements

Five rows for each element show, respectively from above : (1) Symbol of the element; (2) Lower and higher limit of of available oxidation numbers¹⁻³⁾; (3) Mass number of NMR-sensitive isotope (the underlined nucleus has a higher sensitivity [=the product of relative sensitivity of the nucleus and natural abundance] than that of ¹³C, and shaded has a lower resonant frequency than that of ²H^(c)); (4) Nuclear spin quantum number, +½(▲), and -½(▼); (5) Range of the chemical shifts (δ) ever observed⁴⁻⁶⁾.

Group ^{a)} Group ^{b)}	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	IB
<i>First</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
<i>Transition</i>	0/+4	-1/+5	-2/+6	-3/+7	-2/+6	-1/+5	-1/+4	+1/+4	0/+4
<i>Series</i>	<u>45</u>	<u>47/49</u>	<u>50/51</u>	<u>52</u>	<u>55</u>	<u>57</u>	<u>59</u>	<u>61</u>	<u>63/65</u>
	370	2500	6000	2000	3500	3000	20000	1300	1200
							▲		
<i>Second</i>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
<i>Transition</i>	0/+4	-3/+5	-2/+6	-1/+7	-2/+8	-1/+6	0/+6	+1/+3	0/+4
<i>Series</i>	<u>89</u>	<u>91</u>	<u>93</u>	<u>95/97</u>	<u>99</u>	<u>99/101</u>	<u>103</u>	<u>105</u>	<u>107/109</u>
	500	1250	4000	5500	4500	9000	12000	0	800
	▲						▼		▼▼
<i>Third</i>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
<i>Transition</i>	0/+4	-3/+5	-2/+6	-1/+7	0/+8	-1/+6	0/+6	+1/+7	-1/+5
<i>Series</i>	<u>138/139</u>	<u>177/179</u>	<u>181</u>	<u>183</u>	<u>185/187</u>	<u>187/189</u>	191/193	<u>195</u>	197
	1220		3450	6900	6900	5200		15000	
				▲		▲		▲	

Note: a) New IUPAC notation. b) Previous IUPAC notation. c) 15.35 MHz when ¹H resonates at 100.00 MHz.

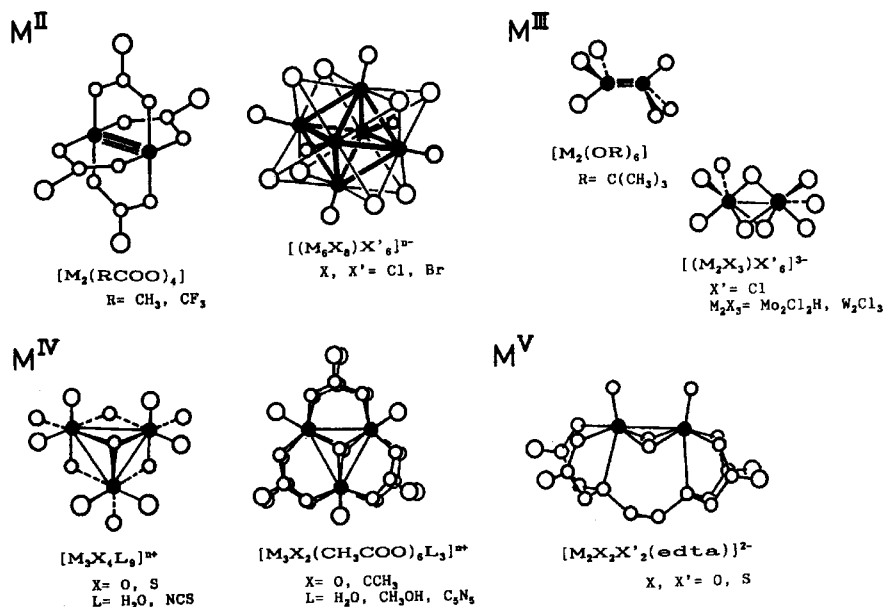


Fig.1. Examples of Multinuclear Molybdenum and Tungsten Complexes with Direct M-M Bond(s).

または反強磁性であれば不対電子のスピンの影響が少なく、金属核NMRが測定できるはずである。金属核NMRには、 ^1H や ^{13}C 核のNMRに比べて一般に化学シフト範囲が広く、構造や電子状態の小さな変化に敏感である、という利点があるにもかかわらず、一部の核種を除いて従来はあまり研究されていなかった。それは主に、感度が低くシグナルが得にくいいため測定が難しく、多量の試料と長時間を要するという実験上の理由からである。

実際に遷移金属核のNMRスペクトルを研究するとして、測定はどのくらい容易なものであろうか。Table 1には遷移元素の原子核の磁気的性質もあわせて示した⁴⁻⁶⁾。元素中の同位体の天然存在率に核のNMR感度をかけた値をとると、 ^{13}C より相対感度の良い核(質量数に下線のあるもの)も見受けられる。しかし、共鳴周波数の低い核種(例えば質量数に γ を付けた核など)を測定するには、低周波数用のプローブなど特殊な付属装置が必要となる。スピンの $\pm\frac{1}{2}$ の核種では一般にシグナルが鋭くカップリングなどが見やすい。化学シフトの広がりは一様に大きく、 δ 値で20000にも亘るものもある。この表からどの元素が核磁気共鳴の測定に好都合かがわかる。すなわち、相対感度が良く、周波数が高く、化学シフト幅が小さいものが観測しやすく、できれば核スピンの $\frac{1}{2}$ のものが情報量が多いので、望ましいということになる。従来、 ^{135}Pt の研究例が多いのにはこういう理由もあると思われる。

遷移金属核NMRの研究は最近の装置の進歩と共に盛んになり、化学シフトと化合物中の金属原子の酸化数、配位子の種類、構造との関係などが明かになりつつある。それらをまとめた成書や総説¹¹⁻¹⁹⁾もいくつかある。一般的な話は他の総説等に譲ることとして、金属核のNMRの化学シフトを決める要因にはどのようなものがあるとされているかをみておきたい。

化学シフトは、対象とする原子核が外部磁場を受けるとき、周りの電子によりどの程度遮蔽されているかの尺度(遮蔽定数)の関数である。数値としては対象物質内の原子核の遮蔽定数と基準物

質の遮蔽定数との差として定義される。すなわち化学シフトと遮蔽定数とは直線関係にある。その遮蔽定数は次のような要因で決まるとされている。

- (1) 対象原子の反磁性項 σ_d
- (2) 対象原子の温度非依存常磁性項 σ_p
- (3) 隣接原子の効果
- (4) 原子間電流
- (5) 外部電場の効果

このうち(1)と(2)は測定対象の原子自身の状態によるものである。(3)–(5)は分子内外の他の要因すなわち周辺の環境の影響であり、これについては ^1H や ^{13}C NMRでの詳細な研究がある。

周辺の環境の影響が同一であるとすると、化学シフトは(1)と(2)の要因に左右される。核磁気遮蔽を説明する一般式は、Ramsey²⁰⁾により提案された。

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

第一項は反磁性項²¹⁾と呼ばれ、球対称であるs軌道の電子密度が増大するとより正の値になる。

^1H の化学シフトは大部分がこの項の寄与であるとされている。すなわち電子密度が大きくなると、遮蔽が大きくなりシグナルは高磁場に移る。一般の反磁性の化合物で $\delta = -20 \sim +20$ 程度の範囲に化学シフトをもつ。

その他の核種、例えば ^{13}C や ^{19}F の核磁気遮蔽には第二項の寄与が無視できない。これは温度非依存常磁性項(TIP)と呼ばれ、p電子やd電子など原子核のまわりに対称でない分布をしよう電子による遮蔽である。

$$\sigma_p = C \cdot P \cdot (\Delta E)^{-1} \cdot \langle r^{-3} \rangle$$

この項は、第一次近似としては、電子分布の非対称性パラメーター P 、励起エネルギー (ΔE) の逆数、および軌道の広がりパラメーター(軌道半径の3乗 r^3 の逆数の関数)の積に依存し(比例定数 C)、符号は負である²²⁾。つまり、p電子やd電子の分布の対称性が低いほど、この項が大きな負の値をとり、反磁性項とは逆方向に化学シフトを動かすことになる。 ^{19}F では結合へのp軌道の寄与が大きいため、化学シフトの90%程度はTIPで決まるといえる。

遷移元素化合物ではd電子が存在するので、TIPにはp電子によるものとd電子によるもの双方がある。中辻¹⁷⁾による、いくつかの遷移元素化合物をモデルにした分子軌道計算の結果によれば、反磁性項は内殻s電子の寄与であるため、錯体の構造と配位子の種類だけにより決まる。一方、TIPが価電子の挙動と関連する量で、特に遷移金

属化合物ではまずd電子、ついでp電子の状態を反映している。

JamesonとGutowskyの計算によれば²²⁾、周期表の同一周期でも同族でも、原子番号の大きいものほど化学シフトの範囲が大きい。特に⁵⁹Coなどでは、理論的にも実験的にも紫外可視吸収の励起エネルギーと化学シフトのよい相関がみられ

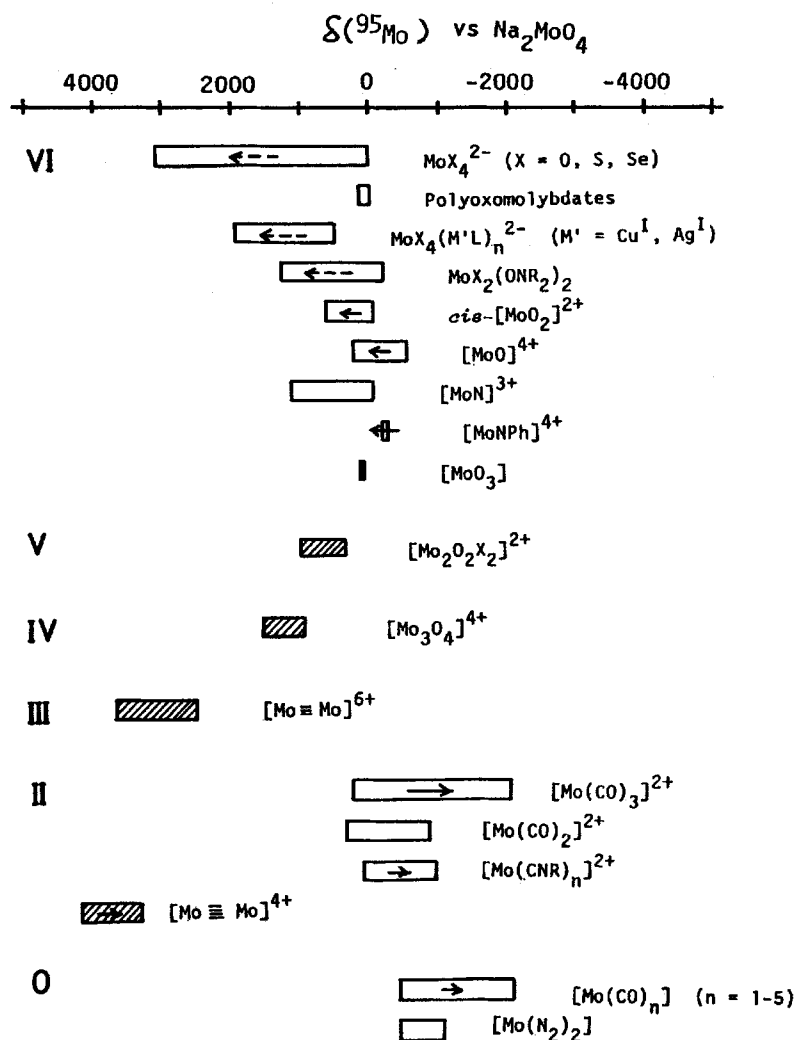


Fig.2. Formal Oxidation Number and ⁹⁵Mo Chemical Shift for Mo complexes.

□: Mononuclear or Polynuclear Complex with no direct Mo-Mo bond(s).

▨: Polynuclear Complexes with direct Mo-Mo bond(s).

[]: The frame of the complex is shown in the square brackets. The charge number, and the additional ligands, with which the metal becomes coordinatively saturated, are omitted for the simplicity.

Arrows show halogen (→ and ←) and chalcogen dependence (→ and ←) of the chemical shift on going Cl→Br→I and O→S→Se, respectively.

た^{23, 24)}。しかし、第二、第三遷移系列元素の化合物では、化学シフトはこう単純には説明できないといわれている^{16, 19)}。

[3] 前期遷移元素錯体のNMR

周期表の遷移元素ブロックの左半分、すなわち3～7族の元素群を、特に前期遷移元素 (early transition elements) と呼ぶことがある³⁾。これらの元素がつくる化合物には、遷移元素の化学的特徴が顕著にあらわれており、無機化学・錯体化学・有機金属化学などの立場から興味深い¹⁻³⁾。前期遷移元素化合物の金属核NMRは、⁵¹V、⁹⁵Mo、¹⁸³W、⁹³Nb、⁵⁵Mnなど相対感度のよい核で多く測定されている。対象となった化合物は、主に単核錯体または金属原子間結合のない多核錯体で反磁性のものである。

金属原子間に直接結合を持つ多核錯体での金属核NMRの知見はあまり多くないが、⁹⁵Moや¹⁸³Wなどの前期遷移元素錯体を対象とする測定結果によれば、化学シフトと電子状態・酸化数などとの相関は、単核錯体の場合と同列には論じられないことが示唆されている^{6, 12, 13)}。ところが後期遷移元素である白金の錯体などでは、¹⁹⁵Ptにこのような顕著な傾向はみられない⁶⁾。

[4] 多核錯体の⁹⁵Moと¹⁸³W NMR

金属核NMRの化学シフトの実例を示して、この傾向がどこまでの範囲で成立するのか、いかなる要因が働いているかを、⁹⁵Moとその同族の¹⁸³Wを例にして考察する。

4-1 金属原子間の直接結合形成の影響

金属原子間に直接結合のない化合物についての化学シフトとMoの形式酸化数の関係を示した (Fig. 2 の□)。この図に出てくる錯体の金属原子周りの配位子の種類は、ハロゲンやカルコゲン (酸素族元素、chalcogen) からカルボニルまで様々で錯体全体の電荷数や配位構造も同じではないが、全体として「金属原子の酸化数が高いほど低磁場シフト」という傾向が読

み取れる。なお、6価のポリモリブデン酸など多核の錯イオンが含まれているが、これらでは金属原子間に直接の結合はなく、金属原子ひとつひとつが孤立した単核錯体と同様に考えることができる。

一方、Table 2 には金属原子間に直接の結合を持つ (原子間距離から判断できる) 多核錯体での金属核NMRの化学シフトをあげた²⁵⁾。金属原子の酸化数が低くなるほど、金属間結合の結合次数が高いと考えられる。化学シフトはMoもWも高酸化数ほど、高磁場に移る傾向がある。これをMoについて単核錯体のデータと同一の図にすると (Table 2 の▨)、酸化数と化学シフトの関係は金属原子間結合のある場合とない場合で明らかに異なり、むしろ逆の傾向を示していることがわかる。これは、TIPの化学シフトへの寄与が大きくなった結果だと考えられる。金属間結合が形成されることによって主にd軌道の電子分布に不均等が生じ、単核錯体の位置から低磁場へ移るが、その程度は金属間結合の多重性が增大するほど大きくなると解釈できる。

さらに興味深いのは二種類の元素を含む多核錯体の場合である。この型の錯体では、金属原子間の直接結合ができると、その結合は極性をもち、電気陰性度の大きいほうに電子密度が高くなるはずである。 $[M_3(O)_2(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Br_2$ は4価の遷移金属元素 (M=MoまたはW) の三核錯体で三角形の骨格をもつが、3個の金属原子がすべてMoまたはWの錯体と、Mo 2個とW 1個などの混合ものがすべて合成されている。これらの4種の化合物での⁹⁵Moおよび¹⁸³WのNMRをみると、M₃の骨格内でMoを順次Wで置換する (M=Mo₃、Mo₂W、MoW₂、W₃の順に) に従い、¹⁸³Wおよび⁹⁵Moのシグナルとも低磁場に移る²⁵⁾。単結晶X線構造解析の結果によれば、骨格構造や単結合に相当する金属原子間距離に大きな差はないので、この化学シフトの違いは電子的要因によるものと考えられる²⁶⁾。上に述べた、「金属原子間結合のある多核錯体では低酸化数ほど低磁場シフトする」という経験則に照らして

考えると、この混合金属錯体中のMo原子はMo₃錯体中のMo原子(4 価)より幾分低酸化状態(3 価に近い)になっており、W原子はW₃錯体中のW原子より高酸化状態(5 価に近い)になっていることになる。言い替えば、電子がMo-W結合を通してWからMoへ流れ込んでいると考えることができる。この結果は、X線光電子分光によるMoとWのd電子の結合エネルギーの測定や²⁷⁾、一般に知られている元素の電気陰性度のデータと一

致する。金属核NMRの化学シフトが錯体の金属まわりの電子密度の指標としても使える例である。5 価のMoとWの二核錯体についても同様の測定結果が得られている²⁸⁾。

4-2 配位子の違い

—ハロゲンおよびカルボゲン依存性—
有機化合物では、炭素に結合したハロゲンをCl → Br → I と置換すると、¹³C化学シフトは高磁

Table 2. ⁹⁵Mo and ¹⁸³W Chemical Shifts for Polynuclear Mo and W Complexes with Direct Bond(s) between Metal Atoms.

Oxidation number	Compounds	δ (⁹⁵ Mo)	δ (¹⁸³ W)	Solvent	M-M dist./Å	Mode of M-M bond
II	[M ₂ (CF ₃ COO) ₄]					$\sigma, 2\pi, \delta$
	M ₂ = Mo ₂	4021 ^{a)}		THF	(2.21)	
	W ₂		6760 ^{b)}	THF	2.09	
	[[Mo ₂ (μ_3 -X ₃)]X' ₆] ²⁻					4 σ
X= Cl, X'= Cl	2928 ^{c)}		CH ₃ CN			
Br, Cl	3350 ^{c)}		CH ₃ CN			
	Cl, Br	2804 ^{c)}		CH ₃ CN		
III	[M ₂ {OC(CH ₃) ₃ }] ₂					$\sigma, 2\pi$
	M ₂ = Mo ₂	2645 ^{d)}		toluene		
	W ₂		4408 ^{e)}	toluene	2.22	
	[W ₂ (μ -Cl) ₃ Cl ₃] ³⁻		3539	CD ₃ CN	2.44	σ
IV	[M ₃ (μ_3 -O)(μ -O) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁴⁺					3 σ
	M ₃ = Mo ₃	1133 ^{f)}		HOTs(4M)	2.49	
	W ₃		1138 ^{e)}	HOTs(satd.)	(2.53)	
	[W ₃ (μ_3 -O)(μ -O) ₃ (NCS) ₃] ⁵⁻		2063	CH ₃ CN	2.54	3 σ
	[M ₃ (μ_3 -O) ₂ (μ -CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O) ₃] ²⁺					2 σ
	M ₃ = Mo ₃	1061		D ₂ O	2.77	
	Mo ₂ W	1224	848	D ₂ O	2.72	
MoW ₂	1360	897	D ₂ O	2.72		
	W ₃	1005		D ₂ O	2.74	
V	[M ₂ (O) ₂ (μ -O) ₂ (μ -edta)] ²⁻					σ
	(edta ⁴⁻ : ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate ion)					
	M ₂ = Mo ₂	609 ^{g)}		D ₂ O	(2.53)	
	MoW	877 ^{h)}	549 ^{h)}	D ₂ O	2.55	
	W ₂	798		D ₂ O	2.55	

Chemical shift data are cited from Ref.25, except those stated: a) P. B. Shehan, R. T. C. Brownlee, M. Kony, M. J. O'Connor, and A. G. Wedd, *J. Magn. Reson.*, 63, 343 (1985). b) D. J. Santure, K. W. McLaughlin, J. C. Huffman, and A. P. Sattelberger, *Inorg. Chem.*, 22, 1877 (1983). c) Ref.29. d) C. G. Young, M. Minelli, J. H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann, and J. Wachter, unpublished results cited in ref.12. e) M. Minelli, J. H. Enemark, and E. Kober, unpublished results cited in ref.12. f) S. F. Gheller, T. W. Hambley, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, M. R. Snow, and A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1527 (1983). g) K. Piepgrass, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1586 (1987). h) Ref.28.

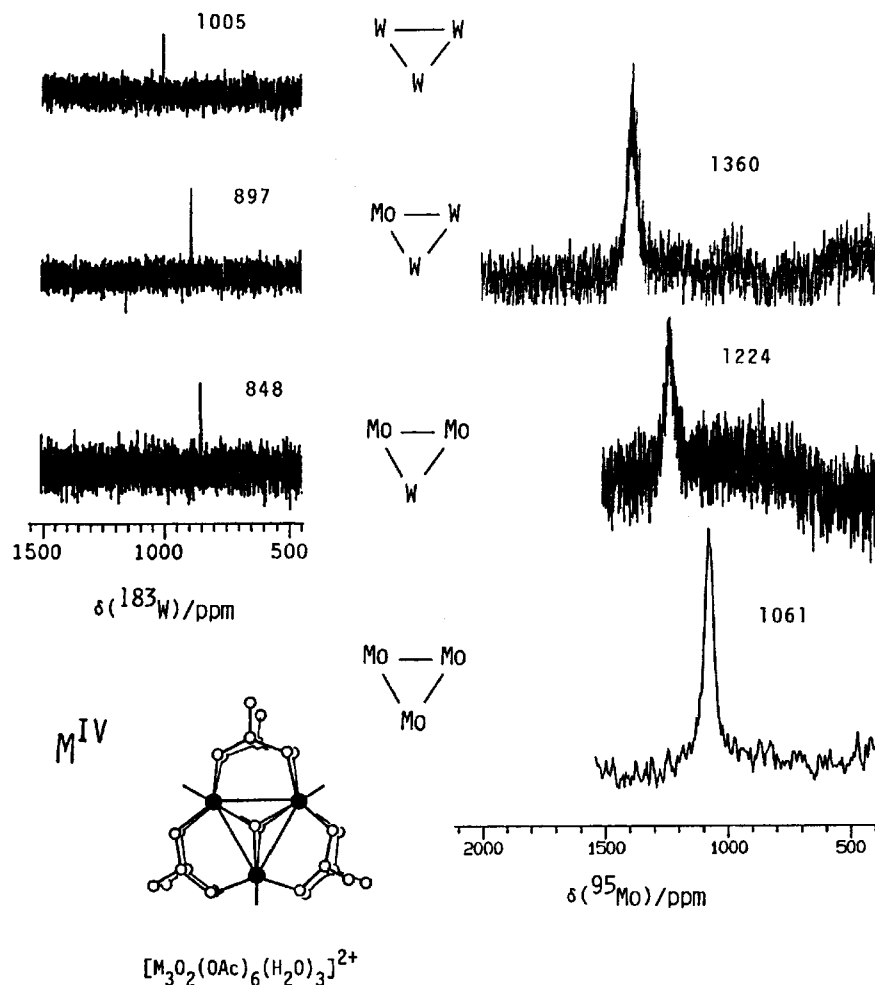


Fig.3. ^{95}Mo and ^{183}W FT-NMR Spectra of $[\text{M}_3(\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}_2$ in D_2O at $20-27^\circ\text{C}$ on Accumulation of 3000-60000 Transients²⁵⁾.

場に移行する。このように「ハロゲンの重原子で置換するほど高磁場シフトする」傾向を、正のハロゲン依存性(normal halogen dependence)という。炭素族やホウ素族など12族から16族の元素群はすべて同様の性質をもつ。一方、アルカリ金属や11族元素は重原子と結合すると逆に低磁場シフトし、逆ハロゲン依存性(inverse halogen dependence)を示す。また、カルコゲン元素(O → S → Se)を置換基としたときも概ね同様の傾向があり、正逆のカルコゲン依存性(chalcogen dependence)と呼ばれている。

遷移元素ではこれまで3~5族と11族元素には

逆、その他は正のハロゲン依存性があると言われてきた^{4, 6)}。この分類ではMoとWは後者に属する。しかし、実際に調べてみると低酸化数の化合物では正依存性であるが、酸化数6の金属原子を含む化合物では常に逆ハロゲン依存性、逆カルコゲン依存性を示し、この一般則に合わない(Fig. 2の矢印での表示を参照のこと)。これは、MoやWの場合には酸化数によってハロゲンやカルコゲン依存性が変わることを示している。

Moにはさらに、一つの化合物中に依存性が異なる2種のハロゲンをもつものがある²⁹⁾。2価のMo六核錯体 $[(\text{Mo}_6\text{X}_9)\text{X}'_6]^{2-}$ (XとX'は

ハロゲン、Fig. 1) では、Moが八面体を形成し、それぞれの面の上に3つのMoを架橋する形で8個のX、各頂点のMo上の中心から出る軸方向にはX'が6個配置している。Moはそれぞれが4本の金属原子間結合をもっている。これらの錯体の⁹⁵Mo NMR化学シフトをTable 3にあげた。[(Mo₆Cl₈)Cl₆]²⁻塩ではδ = 2928であるが、3つのMoに架橋配位したXをClからBrに換えるとδ = 3350となり逆依存性、単座配位子X'はClからBrにするとδ = 2804で正依存性を示す。どちらも同じMoと結合しているので、金属原子の酸化数ではなく、金属原子と配位子との結合の性質が化学シフトに大きく影響しているということになる。この場合三座架橋でπ結合性のハロゲンは逆、単座でσ結合性のハロゲンが正の依存性を示すという興味深い結果である。

4-3 MoとWの化学シフトの相関

中心金属を四面体形の配位構造をもつ6価のものとし、配位子をいろいろに変えたときの化学シフトを比べてFig. 4に示した³⁰⁾。横軸がMoだが、酸素は減りイオウが増えるにしたがってNMRシグナルは低磁場・低遮蔽へ移る。すなわち逆カルコゲン依存性である。同族元素であるWでも全く同じ傾向で、Moより化学シフトの範囲は大きく、

Gutowskyらの計算結果を裏付けた²²⁾。その化学シフトを縦軸にとると、直線関係が得られる(化学シフトの基準もMoではNa₂MoO₄であるのに対し対応する化合物Na₂WO₄である)。直線の勾配は1.7で、Wの化学シフトは対応するMoの化合物の化学シフトに1.7を掛ければ、予想できる。

一方、金属原子同士の結合を持つ多核錯体ではこの関係が成立しない。Table 2など既知のデータを基に比較してみると、この比は約1.0となる。

4-4 金属原子-炭素間の多重結合の効果

Youngら³¹⁾により報告されている6価タングステンを中心原子とするSchrock型カルビン錯体(化学シフトδ = +2526~+3613)や、最近、関野と佐藤により合成されたFischer型カルビンのタングステン(II)錯体(δ = -1365~-1583)³²⁾では、いずれも炭素とタングステン間に三重結合がある。同じ酸化数をもち金属原子-配位子間に単結合のみをもつ錯体(Fig. 2)と比べると、より低磁場に化学シフトがある。これも多重結合生成に伴う金属原子まわりのp電子やd電子分布の対称性の低下と関係があるといえよう。

[5] まとめ-¹⁹⁵Ptとの比較-

前期遷移元素である⁹³Nb核の化学シフトでは、

Table 3. ⁹⁵Mo NMR Chemical Shift of [(Mo₆X₈)X'₆]ⁿ⁻ in CD₃CN²⁹⁾.

Complex	δ vs Na ₂ MoO ₄ (in D ₂ O)	
[(Mo ₆ X ₈)Cl ₆] ⁿ⁻		
X ₈ = Cl ₈		2928
Cl ₇ S	3143	2488
Cl ₇ Se	3140	2684
Br ₈	3350	
Br ₇ S	3617	2791
[(Mo ₆ X ₈)Br ₆] ⁿ⁻		
X ₈ = Cl ₈		2804
Cl ₇ S	3007	2368

既に報告されているデータの大部分がニオブ5価の化合物で $\delta = -1500 \sim +1000$ 、さらに-1価や+1価の有機ニオブ錯体が $\delta = -2250 \sim -1300$ であった^{6, 33)}。最近、金属間直接結合をもつNbの二核錯体(ニオブの酸化数は+2, +3, +4価)が新た

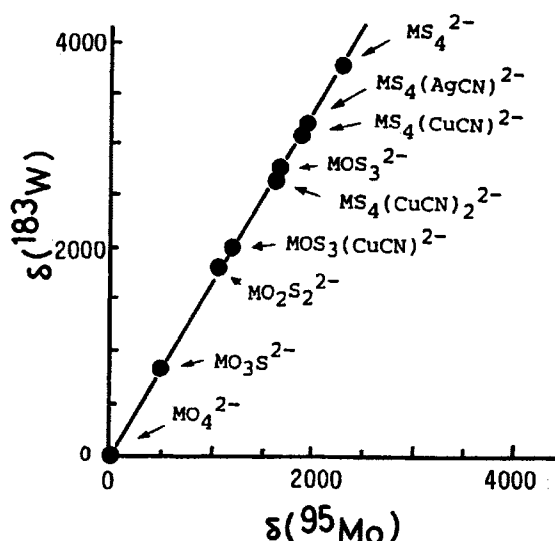


Fig. 4. A Relationship between ^{95}Mo and ^{183}W Chemical Shifts.

に測定され、やはり単核錯体と二核以上の錯体とは異なる傾向にあることがわかり、MoやWの錯体における知見を裏付けた³⁴⁾。これらの結果をまとめたのがTable 4である。この3種の前期遷移元素の錯体ではいずれもNMRシグナルが、

- (1) 同じ酸化数どうしてもは多核錯体のほうが単核錯体より非遮蔽(低磁場)側に移行する、
 - (2) 多核錯体どうしてもは金属原子の酸化数が低くなるほど非遮蔽(低磁場)側に移行する、
- という傾向が示されている。多核錯体でのNMR化学シフトにはd軌道の重なりにより形成される金属間結合が大きな影響を与えているとみることができる。

ところが、後期遷移元素である白金の化合物では、 ^{195}Pt と金属原子の酸化数との関係は、Fig. 5のようになり、必ずしも単核錯体と多核錯体は異なる傾向を示さない。また、 ^{195}Pt の化学シフトは配位子依存性が大きく、白金の酸化状態による変化を凌ぐほどである⁶⁾。

この違いは定性的には、以下のような考えかたで説明できるように思う。すなわち、前期遷移元素ではd電子殻が半充填状態であったり電子数が少ないなど、金属原子間結合や多重配位結合の生

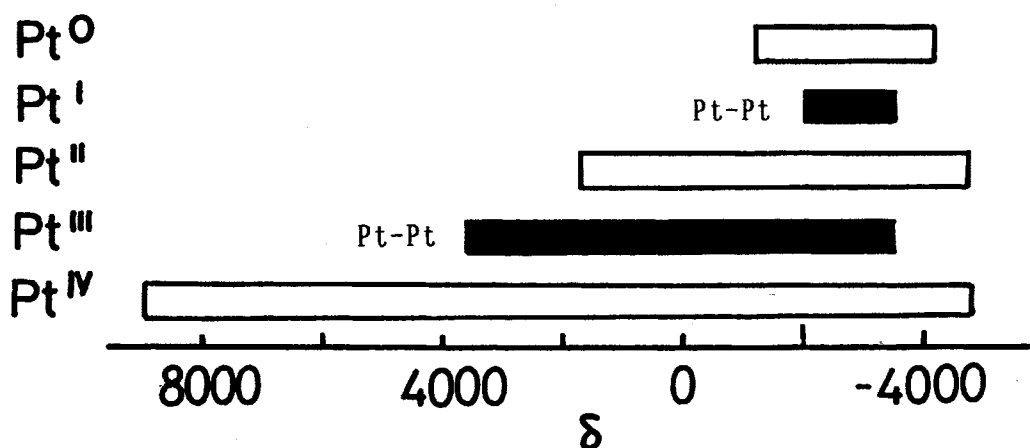


Fig. 5. Formal Oxidation Number and ^{195}Pt Chemical Shift Range for Platinum Complexes.

- : Mononuclear or polynuclear complex with no direct Pt-Pt bond(s).
- : Polynuclear complexes with direct Pt-Pt bond(s).

成に d 電子が関与しやすい環境にあり、それらの形成に伴う d 電子の不均等な分布が TIP の寄与を大きくする。一方、後期遷移元素では d 軌道は電子でほぼ満たされており、金属原子間や金属配位子間の結合への d 電子の関与が小さく (p 電子が関与する)、d 電子殻全体からみれば電子分布の不均等さは大きくなく、TIP も小さくなる。もちろん、この解釈は今後さらに実験的・論理的な知見を集積することにより正否が検証されなければならないが、この例でもわかるように金属核 NMR の情報は金属錯体の電子状態と密接に関連しているものである。将来は、金属核 NMR が非晶質や溶液内の無機化合物の構造解析や酸化状態の解明に大きな役割を果たせるのではないかと期待している。

文 献

- 1) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th edn., Wiley, New York, 1988.
- 2) N.N.Greenwood, A.Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon, Oxford, 1984.
- 3) G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McClevery (Eds.), "Comprehensive Coordination Chemistry", Vols.3-5, Pergamon, Oxford, 1987.
- 4) R.K.Harris, B.E.Mann, "NMR and the Periodic Table", Academic, London, 1978.
- 5) C.Brevard, P.Granger, "Handbook of High Resolution NMR", Wiley, New York, 1981.
- 6) J.Mason(Ed.), "Multinuclear NMR", Plenum, New York, 1987.
- 7) H.Fischer, P.Hoffmann, F.R.Kreissel, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, "Carbyne Complexes", Verlag Chemie, New York, 1988.
- 8) W. A. Nugent, J. M. Mayer, "Metal - Ligand Multiple Bonds", Wiley, New York, 1988, Chap.5.
- 9) E.D.Becker, "High Resolution NMR. Theory and Chemical Applications," 2nd Edn., Academic, New York, 1980.
- 10) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock, "Structural Methods in Inorganic Chemistry", 2nd Ed., Blackwell, Oxford, 1991.

Table 4. Range of Metal Nuclear NMR Chemical Shifts of Metal Complexes in Solution.

Frame of Complex	Number of d electrons	⁹³ Nb		⁹⁵ Mo		¹⁸³ W	
		Oxidatn. State	δ vs NbCl ₆ ⁻	Oxidatn. State	δ vs MoO ₄ ²⁻	Oxidatn. State	δ vs WO ₄ ²⁻
Polynuclear							
M≡M	d ⁴			+2	+3227- +4199	+2	+6760
(M≡M) _o	d ⁴			+2	+2368- +3617		
M≡M	d ³	+2	+2117	+3	+2620- +3624	+3	+3539- +4408
M=M	d ²	+3	-443- +1041				
M	d ²					+3.33	+4708
M-M				+4	+539- +1464	+4	+1005- +2063
M-M	d ¹	+4	-1010	+5	+320- +982	+5	+549- +2271
Mononuclear							
M	d ⁴	+1	-2250- -1300	+2	-2000- +200	+2	-2700- -4000
M	d ⁰	+5	-1200- +1000	+6	0- +3000	+6	-300- +300

- 11) 岩村秀, 塚田秀行, “NMR-総説と実験ガイド [I]”, 南江堂, 東京, 1983, pp.33-58.
- 12) M. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, *Coord. Chem. Rev.*, **68**, 169 (1985).
- 13) R.A.Grieves, J.Mason, *Polyhedron*, **5**, 415 (1986).
- 14) J.Mason, *Chem. Rev.*, **87**, 1299 (1987).
- 15) D.Rehder, *Coord. Chem. Rev.*, **110**, 161 (1991).
- 16) 宗像恵, 北川進, “高分解能NMR-基礎と新しい展開-”, 斎藤肇, 森島績編, 東京化学同人, 東京, 1987, pp.73-90.
- 17) 中辻博, *ibid*, pp.237-252.
- 18) J.Mason, *Polyhedron*, **8**, 1657(1989).
- 19) 宗像恵, 北川進, 柴田進, “多核NMR入門”, 講談社, 東京, 1991.
- 20) N.F.Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699(1950).
- 21) W. E. Lamb, Jr., *Phys. Rev.*, **60**, 817 (1941).
- 22) C.J.Jameson, H.S.Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1714 (1964)
- 23) R.Freeman, G.R.Murray, R.E.Richards, *Proc. Roy. Soc.*, **A242**, 455 (1957).
- 24) R.G.Kidd, *Ann. Report NMR Spectroscop.*, **10A**, 79 (1980).
- 25) A. Nagasawa, Y. Sasaki, B. Wang, S. Ikari, T. Ito, *Chem. Lett.*, **1987**, 1271.
- 26) B.Wang, Y.Sasaki, A.Nagasawa, T.Ito, *J. Coord. Chem.*, **18**, 45 (1988).
- 27) B.Wang, Y.Sasaki, S.Ikari, K.Kimura, T.Ito, *Chem. Lett.*, **1987**, 1955.
- 28) S. Ikari, Y. Sasaki, A. Nagasawa, C. Kabuto, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **28**, 1248 (1989).
- 29) M.Ebihara, K.Toriumi, K.Saito, *Inorg. Chem.*, **27**, 13 (1988).
- 30) S.F.Gheller, T.W.Hambley, J.R.Rogers, R.T.C.Brownlee, M.J.O'Connor, M.R.Snow, A.G.Wedd, *Inorg. Chem.*, **23**, 2519 (1984).
- 31) C.G.Young, E.M.Kober, J.H.Enemark, *Polyhedron*, **6**, 255 (1987).
- 32) M.Sekino, M.Sato, A.Nagasawa, *37th Symposium on Organomet. Chem. Jpn.*, Osaka, 1990, PA202.
- 33) H.Kawaguchi, Y.Inoue, K.Tatsumi, A.Nakamura, K.Tani, K.Miki, N.Kasai, A.Nagasawa, T.Ito, *41th Symposium on Coord. Chem. Jpn.*, Okayama, 1991, 1B15.
- 34) T.Kamada, A.Nagasawa, T.Ito, *28th Symposium on NMR Jpn.*, Tokyo, 1989, L34.