

### 3P135 溶媒交換反応でのキレート効果についての理論的研究—Mn(II) イオンにおけるエチレンジアミンおよびプロパンジアミン交換反応

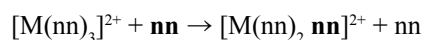
(名市大院・システム自然科学<sup>1</sup>、岐阜大学・地域科学<sup>2</sup>、名大院・理<sup>3</sup>)

○和佐田 (筒井) 祐子<sup>1</sup>、和佐田 裕昭<sup>2</sup>、舟橋 重信<sup>3</sup>

【はじめに】 錯体での配位子置換反応は有機物における求核置換反応に相当する基本的な反応である。有機物の求核置換反応が炭素を中心とする正四面体構造に対して起こり、その立体化学が詳細に研究されているのに対し、錯体の金属を中心とする六配位正八面体構造の置換反応の立体化学はそれほど進んでいない。これは、反応中心周囲の配位子の数が多いだけでなく、錯体の配位結合が有機物の共有結合に比べて弱く、とくに配位子が解離した状態を安定化しやすい極性溶媒中では置換反応が速やかで解析しにくいことによる。溶液内の錯体はキレート効果による安定化が期待できる多座配位子によるキレートであることが多い。

キレート効果による安定化は、主に二つの要因が提唱されている。キレート形成に伴う配位子数の減少によるエントロピーの増大を熱力学的キレート効果、片方の配位座が固定されることによる実効濃度の増加を速度論的キレート効果という。加えて錯体の構造に注目すると、キレート環形成にともなうひずみが活性化エンタルピーの増加の原因になることが指摘されてきた。

M<sup>2+</sup> 上でのジアミン nn を溶媒としたときの溶媒交換反応



では、ジアミンが五員環および六員環キレートを形成するエチレンジアミン(en)およびプロパンジアミン(tn)であるとき、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、およびNi<sup>2+</sup>での溶媒交換反応速度が単座配位子のプロピルアミンよりも減少し、活性化エンタルピーが増加して活性化エントロピーが負になる傾向がある。また、機構の交差がはっきりせず、いずれのイオンでも交替機構か解離的交替機構で反応が進むとされている。<sup>(1)</sup>

本研究では、配位子場の影響のないMn<sup>2+</sup>上でのenおよびtnを溶媒としたときの溶媒交換反応のキレート効果をアンモニア交換反応と比較しつつ非経験的分子軌道法により調べた。反応経路を明らかにし、キレート環形成にともなうひずみが溶媒和エネルギーおよび活性化エネルギーに及ぼす影響を考察した。

【結果】 以下にUHFによる結果を示す。基底関数はMnにWachtersの基底関数を用い、N、CおよびHにHuzinaga-Dunningのdouble-zeta関数を用いた。また、N上には分極関数を加えた。キレート環内の∠N-Mn-Nは[Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>に比べて小さく、六配位では[Mn(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>で74.8°、[Mn(tn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>で82.1°と正八面体構造の90°に比べてかなり小さい。配位数ごとの溶媒和エネルギーの変化を図1に示す。金属周辺の配位構造のひずみにもかかわらず[Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>よりもジアミン錯体で溶媒和エネルギーが低いのは、メチレンによる誘起効果で窒素の電子供与性が大きくなっているためであると考えられる。奇数の配位数では、ジアミン配位子の一つが配位座の片方が配位している。偶数配位数から奇数配位数

になるときの溶媒和エネルギー変化は、tn では en に比べて小さい。これは、六員環キレートによる配位構造がきわめて安定であるために、新たな配位による配位構造のゆがみが大きく影響することによって考えられる。七配位構造については、 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  および  $[\text{Mn}(\text{tn})_3\text{tn}^*]^{2+}$  (\* は片方のみの配位座で配位) が遷移状態であるのに対し、 $[\text{Mn}(\text{en})_3\text{en}^*]^{2+}$  ではエネルギー的に安定であるだけでなく中間体になる。 $[\text{Mn}(\text{en})_3\text{en}^*]^{2+}$  の七配位構造は

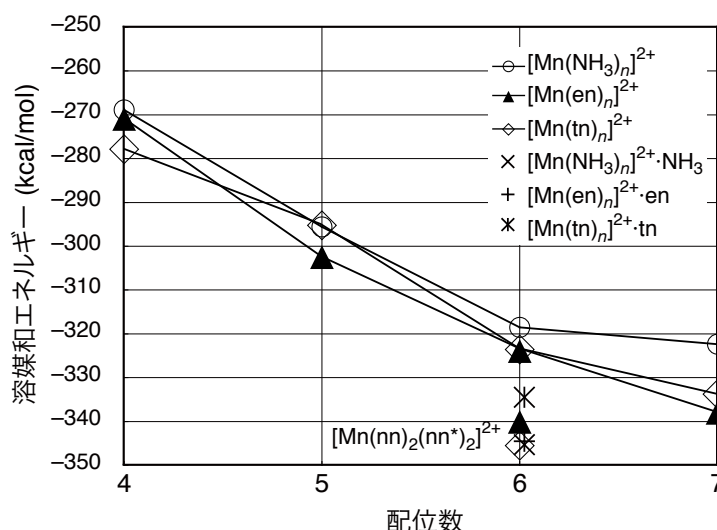


図1 配位数に対する溶媒和エネルギーの変化。\* はジアミンが単座で配位していることを示している。

$\text{en}^*$  の未配位の配位座が隣接する  $\text{en}$  のアミノ基に水素結合しているうえに、メチレン鎖のひずみが小さいために  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  や  $[\text{Mn}(\text{tn})_3\text{tn}^*]^{2+}$  のようなポテンシャル曲面上の鞍点には位置しないと考えられる。

エチレンジアミン交換反応の始状態、七配位中間状態、六配位中間状態を図2に示す。始状態  $[\text{Mn}(\text{nn})_3]^{2+} \cdot \text{nn}$  では侵入配位子が第二配位圏にあり、三回軸方向に二つのアミノ基に架橋したように配位している。プロパンジアミンでは侵入配位子は架橋配位しない。七配位中間状態は前述したようにエチレンジアミンに特有であり、 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  では会合的交替機構の遷移状態、 $[\text{Mn}(\text{tn})_3\text{tn}^*]^{2+}$  では六配位中間状態に至る遷移状態になる。ジアミンではさらに六配位中間状態  $[\text{Mn}(\text{nn})_2(\text{nn}^*)_2]^{2+}$  が形成され、始状態  $[\text{Mn}(\text{nn})_3]^{2+} \cdot \text{nn}$  と同程度ないしはそれよりも安定である (図1)。アンモニアの反応が会合的交替機構の遷移状態を経る一段階反応であるのに対し、ジアミンは六配位中間状態を経る多段階反応であり、キレートの開環ないしは閉環が律速段階になることが確認された。

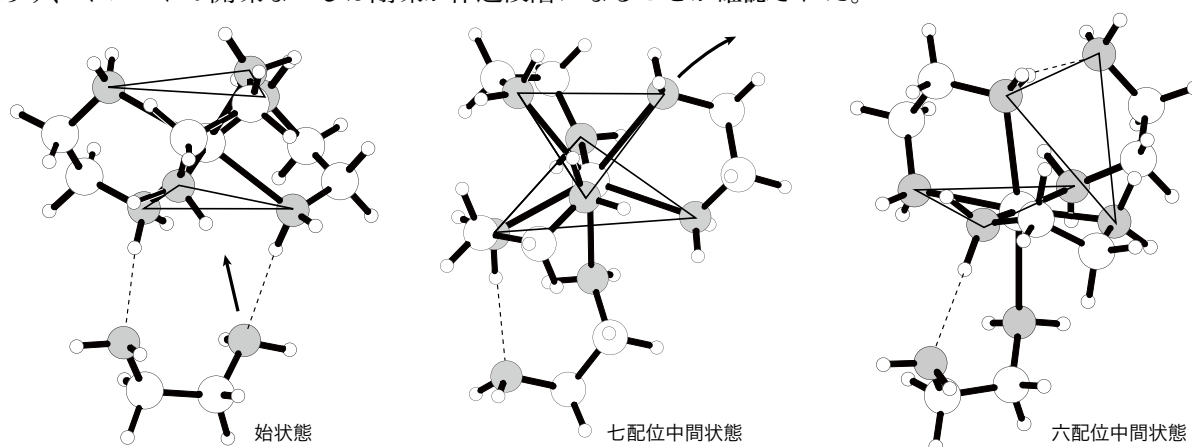


図2 エチレンジアミン交換反応における反応の始状態、七配位中間状態および六配位中間状態。三角形は正八面体配位構造における三回軸に垂直な二つの面をあらわしている。

## 参考文献

- 1 舟橋重信、「無機溶液反応の化学」、裳華房、1998 年