

窒素系配位子による第一遷移系列金属二価イオンの配位子置換反応についての理論的研究

(岐阜大・地域科学部、名古屋市立大院・システム自然科学、名古屋大院・理)

○和佐田裕昭、和佐田(筒井)祐子、橋本智裕、舟橋重信

【はじめに】

第一遷移系列金属元素は金属タンパク質の活性中心などに存在している。また、工業的にもさまざまな触媒に利用されている。その触媒活性は、金属イオンの形成する配位結合の性質に依存する。配位化合物中の配位結合は、有機化合物の共有結合よりも弱い、純粋なイオン結合と異なって共有結合的な方向性がある。また、配位数や配位構造が変化しやすい特徴がある。特に、配位子によって電子配置が大きく変化する遷移金属イオンに対する配位化合物では、電子配置と配位環境の関係が複雑である。このため、配位構造の安定性や反応性を、金属の電子配置と配位環境との関係から調べるのが求められている。

第一遷移系列金属イオンは、一般の溶媒の中では二価または三価の高スピン状態にあり、配位座周辺にかさ高い基がない水やニトリルなどを配位子とする配位化合物の場合、六配位正八面体構造となることが多い。そして、溶媒中にある金属イオン溶媒和化合物では、第一配位圏で配位した溶媒分子と、第二配位圏以遠にあるバルクの溶媒分子とが常に交換している。これを溶媒交換反応と呼ぶ。

第一遷移系列金属イオン上での溶媒交換反応に関する研究の一環として、アンモニアおよびアセトニトリルのような窒素系配位子を持つ第一遷移系列金属イオン配位化合物に関して、非経験的分子軌道法を用いて解析することにした。反応経路上での高配位および低配位中間状態のエネルギーとポテンシャル面上での構造安定性の関係を議論する。また、安定性の中心金属イオン依存性と配位子依存性についても考える。いくつかの計算方法を用いて、遷移系列金属の配位子交換反応を扱うための適切な方法は何かを探る。

【方法】

第一遷移系列金属イオンの配位子交換反応に関して、窒素系の配位座を持つ分子が配位した場合の挙動を調べるために、アセトニトリルとアンモニアを配位分子とした。第一遷移系列金属イオンの五配位体、六配位体および七配位体を扱った。前述したように、配位座周辺にかさ高い基が存在しない場合、第一遷移系列金属イオン化合物は、六配位状態であるため、六配位状態を基準出発モデルとする。下記モデル反応式のように、会合的機構の場合は七配位状態を経由し、解離的機構の場合は五配位状態を経由する。したがって、五配位状態、六配位状態、七配位状態すべてについて、性質を検討する必要がある。



Mは第一遷移系列金属ならびにその両端に位置する金属(Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZn)である。配位子Lはアセトニトリルまたはアンモニアである。

各モデルを SCF、B3LYP、MP2 の各計算レベルで扱った。SCF および B3LYP レベルの扱いにおいては、最適構造に対して振動解析を実施した。基底関数としては、金属原子に対しては、Wachters [8s4p3d]/(14s9p5d)に 4p 関数を加えたものを、炭素と窒素に関しては、Huzinaga-Dunning の[4s2p]/(9s5p)に分極関数を加えたものを、水素に関しては[2s]/(4s)を使用した。

【結果と考察】

本稿では、アセトニトリル七配位体に関して述べる。七配位体の構造として pentagonal bipyramidal 構造 (PBP) または capped prism 構造 (CP) が知られている。今回私たちが扱った化合物では、Ti(II)と V(II)以外は SCF レベルでも MP2 レベルでも、PBP 構造になることが示された。私たちが以前に研究した水和物の場合は、Ni(II)以外で CP 構造であった。同様に以前に研究されたシアン化水素和物の場合は、T(II)と Co(II)以外が PBP 構造となった。アセトニトリル七配位体は、構造上は水和物よりもシアン化水素和物に類似しているといえる。より詳細には、Ca(II)以外で、アセトニトリル七配位体のアキシャル結合長が、シアン化水素和物の対応物より長くなり、エクatorial結合長は短くなる特徴がある。

MP2 レベルでの分子全体の基本的形状は、Cr(II)および Ni(II)以外では SCF レベルのものと類似している。ただし、中心金属の 3d 軌道から配位子の CN 三重結合軌道への逆供与に由来する結合長の短縮が起っている。Cu(II)と Ni(II)の七アセトニトリル和物は、SCF レベルで構造最適化を行うと、二個のエクatorial結合長が非常に長くなり、会合的性格は薄くなるように思われる。むしろ、解離的あるいは解離的交替機構の遷移状態とみなすことも可能である。これに対して MP2 レベルで構造最適化の結果は、対応するエクatorial結合長がかなり短くなり、会合的機構に対応するものを示す。例えば、Ni(II)の場合は 1.05Å ほど結合長が短くなる。Cu(II)と Ni(II)に関しては、MP2 レベルの取扱いが適切と思われる。

七溶媒和状態に関して、その構造がエネルギー極小構造、あるいは配位子交換反応の遷移状態に対応する構造であることが判明すれば、溶媒交換反応が会合機構で進む可能性を期待できる。エネルギー曲面上での性格、安定性を明らかにするために振動解析を行った。水和物の場合に見られたように、アセトニトリル和物の場合も、3d 電子の個数変化とともにエネルギー曲面上での性格が変化する。Ca(II)、Sc(II)、Ti(II)、Mn(II)および Co(II)の場合、七溶媒和状態が極小点となり、段階的な会合機構が可能であるといえる。また、V(II)、Cr(II)、Fe(II)および Ni(II)では、七配位構造は遷移状態に位置し、協奏的な会合機構が可能と考えられる。これらに対して、Cu(II)と Zn(II)の七アセトニトリル和物は、二次の遷移状態にあることが示された。したがって、Cu(II)と Zn(II)の場合には解離機構しか存在しないと予想される。しかし、上記したように Cu(II)では、MP2 レベルでの構造が会合的構造になるので、MP2 レベルでの振動解析によって性格を明確化すべきであるが、コンピュータの計算時間の問題から実行不能である。

七配位構造が遷移状態となるイオンに関して、遷移ベクトルを調べたところ、Cr(II)および Ni(II)についてはトランス攻撃が卓越していることが明らかとなった。これに対して、V(II)および Fe(II)についてはシス攻撃が優先している。

アンモニアが配位した化合物に関する結果および B3LYP を用いた場合との比較などについては、ここでは記述するスペースがないため当日説明する。