

1P122

第一遷移系列金属二価イオンのアンモニア交換反応とメタノール交換反応の理論的比較

(岐阜大学・地域科学⁽¹⁾、名工大院・工⁽²⁾)

○ 和佐田裕昭⁽¹⁾、和佐田(筒井)祐子⁽²⁾、橋本智裕⁽¹⁾

【はじめに】

金属タンパク質や触媒反応などの反応中心に位置する第一遷移金属イオンの配位子交換反応は、周期表の左側では会合的反応機構で、右側に移るにしたがって会合的交替機構、交替機構、解離的交替機構、解離的機構というように反応機構が移り変わって行く。この変化を図1に模式的に示した。

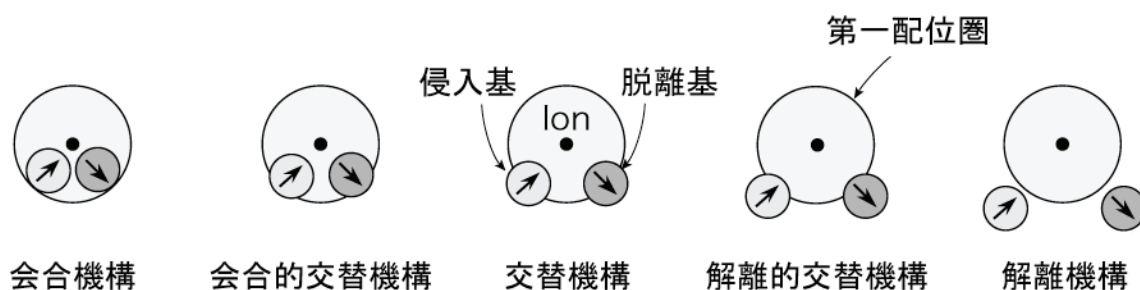


図1 配位子交換反応の反応機構の推移

反応機構の変化は、配位中心の遷移金属イオンの電子状態の違いによるものと推測されてきた。また、反応機構を配位子を変化させることで制御することについても興味をもたれ、実験的、理論的に研究がなされてきた。

我々はこれまでに水、シアン化水素、アセトニトリル溶媒中での遷移系列金属二価イオンの配位子交換反応を非経験的分子軌道法を用いて研究してきた。我々が注目したのは、第一遷移系列金属イオンの周辺に七個の配位子が配置した場合の電子状態が、反応機構の変化にどのように影響を与えるかである。溶媒中の遷移金属イオンの典型的な配位数は六であり、このような配位化合物において配位子交換反応が起こる場合、侵入基、脱離基を含めて七個の配位分子が金属イオン周辺に位置するからである。

我々がこれまで研究した配位化合物の七配位体の性質の概略をまとめたものを表1に示した。ここでの結果はUHFレベルの計算によって得られたものである。各七配位状態についてGRはエネルギー極小点、TSは遷移状態、TS2は二次の鞍点、SHは肩構造であることを意味している。×の構造については、現在のところ結果が得られていない。なお、先に発表したアセトニトリル交換反応に関する研究⁽¹⁾を通じて、MP2レベルでの取り扱いはUHFの場合と同様の傾向を与えることが示されている。

表 1 第一遷移系列金属イオン七配位体の安定性

	Ca(II)	Sc(II)	Ti(II)	V(II)	Cr(II)	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
<i>d</i> 電子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCN	GR	GR	GR	TS	GR	GR	GR	GR	TS	TS2	GR
CH ₃ CN	GR	GR	GR	TS	TS	GR	TS	GR	TS	TS2	TS2
H ₂ O	GR	GR	GR	TS	TS	GR	TS	TS	TS2	TS2	TS2
NH ₃	GR	GR	GR	TS	TS2	TS	SH	TS	×	×	×

本研究ではアセトニトリル交換反応の研究で得られた指針をアルコール交換反応とアンモニア交換反応の場合について適用する。モデルとしては、メタノールおよびアンモニアの第一遷移系列金属二価イオン配位化合物を取り上げる。前述したように、会合的反応機構における七配位中間状態の性質が配位子交換反応の反応機構を決定する要因と考えられるので、モデル配位化合物における中心金属イオンの電子状態に焦点をあてる。一連の研究を総合して、遷移系列元素イオンの七配位状態を安定化するための指針を明確化したい。

【方法】

モデル配位化合物の構造最適化には、RHF法、UHF法、B3LYP法およびMP2法を用いる。配位化合物の配位中心の金属イオンには、WachtersのDZ基底関数に4p関数を追加したものを使用する。配位子の炭素原子、窒素原子、酸素原子にはHuzinaga-DunningのDZP基底関数を、水素原子にはDZ基底関数を使用する。分子軌道法計算および結果の解析にはGaussian03、MolCat、VibAnal、MOPlotおよびMOVViewを使用する。

【結果と考察】

ポテンシャル面上での安定性に関して、Ca(II)からMn(II)までの第一遷移金属イオンとメタノールの配位化合物では、アンモニア配位化合物の場合と似た傾向がある。安定性の順番は、シアン化水素和物 > アセトニトリル和物 ≧ 水和物 > メタノール ≧ アンモニア和物のようになっている。σ反結合性軌道の軌道エネルギーを下げ、4s軌道エネルギーを押し上げる効果のある配位子を導入することにより、溶媒交換反応の反応機構を支配する七配位化合物を安定化できると予想される。また、イオン化ポテンシャルの大きい配位子の場合ほど系が安定化する傾向がある。

【参考文献】

(1) H. Wasada, Y. Wasada-Tsutsui, T. Hashimoto, S. Funahashi Int. J. Quant. Chem, vol. 109, 2208-2226 (2009).