

1P123

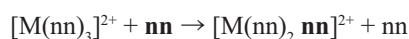
溶媒交換反応でのキレート効果についての理論的研究-Ni(II) イオン におけるエチレンジアミン交換反応

(名工大院・工¹、岐阜大学・地域科学²) ○和佐田 (筒井) 祐子¹、和佐田 裕昭²

【はじめに】配位子置換反応は錯形成反応などの錯体の合成にかかわる基本的な反応であり、有機化学における求核置換反応と比較して議論されている。錯体の六配位正八面体構造の置換反応の立体化学は、四面体中心の有機化合物の求核置換反応に比べて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ためだけでなく、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。第一遷移系列の二価および三価の六配位イオンでの溶媒交換反応などの、単座配位子による配位子置換反応が、周期表の左側で会合的交替機構、右側で解離的交替機構であることが機構の交差として知られていて、活性化体積などから推測されている。

配位化合物の大部分はキレート効果により安定化した多座配位子とのキレートである。キレート効果には二つの要因が指摘されている。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。加えてキレート環形成にともなう配位構造の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、速度論的キレート歪み効果と呼ばれている。

ジアミン nn を溶媒としたときの M^{2+} ($M = Mn, Fe, Co$, および Ni) 上での溶媒交換反応



について、ジアミンとして、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)、モノアミンとしてプロピルアミンの溶媒交換反応機構が検討されている。ジアミンの溶媒交換反応はモノアミンに比べて反応速度が減少し、活性化エンタルピーが増加し、活性化エントロピーが負になる傾向がある。また、いずれの活性化体積もゼロに近いか正の値に近く、機構の交差がはっきりしない。このことから、ジアミン交換反応は、脱離ジアミンの一つの配位座原子が解離して侵入ジアミンの一方の配位座原子が会合する交替過程が遷移状態であると推測されている。¹

これまでの研究では、比較的会合的な遷移状態が期待される Mn^{2+} 上で、 en および tn を溶媒としたときの溶媒交換反応の反応経路を非経験的分子軌道法により解析した。反応経路のエネルギーダイアグラムと en 交換反応経路の主要な定常点での構造を図1と2に示す。このように、ジアミン交換反応は脱離ジアミンの一つの配位座原子が解離して侵入ジアミンの一方の配位座原子が会合した六配位の中間体を経ることが示された。配位によりそれぞれ五および六員環のキレートを形成する en と tn では始状態と中間体の関係が異なる。 en では侵入配位子の配位座が配位して脱離していない七配位構造が中間体として得られるのに対し、 tn では遷移状態になる。また、ジアミンのキレート効果をアンモニア交換反応と比較して検討した。アンモニア七配位状態は遷移状態であるので、 en の七配位中間体は侵入配位子と隣接配位子の水素との間の水素結合により安定になる。反応中間体の高さは、 $tn <$

en < アンモニアの順に高くなり、活性化エンタルピーの関係と対応していた。

本研究では、比較的解離的な遷移状態が期待される Ni²⁺ について、解離的な五配位遷移状態を経由する反応機構を RHF および UHF 法により探索し、会合的機構との違いについて考察した。

【方法】 Ni²⁺ のモデルとして閉殻の Zn²⁺ による反応経路の探索を最初に行った。図 2 の Mn²⁺ の en 交換反応の始状態で示したように、第二配位圏の en は正八面体の配位構造の三回

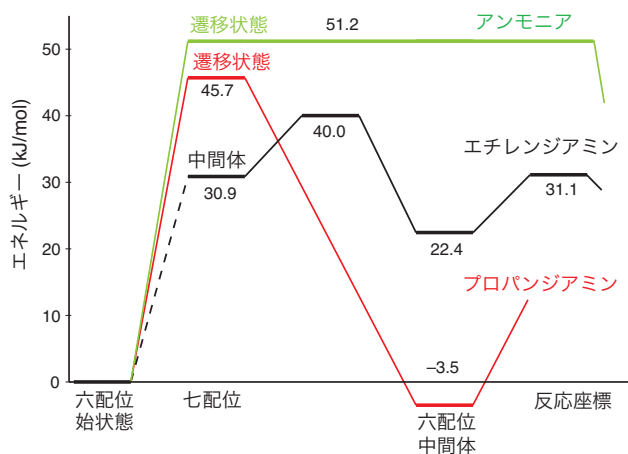


図 1 アミンを溶媒とする Mn²⁺ での溶媒交換反応における会合的機構のエネルギーダイアグラム

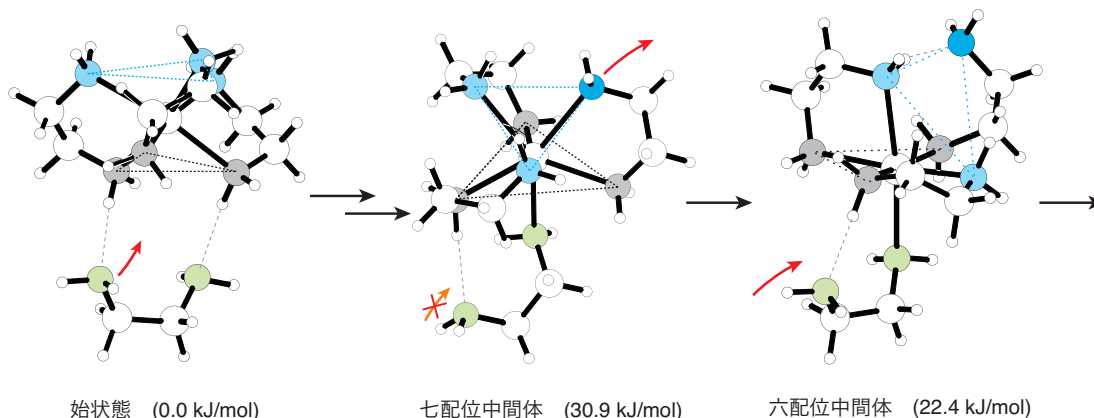


図 2 エチレンジアミン交換反応における反応の始状態、七配位中間状態および六配位中間状態。三角形は正八面体配位構造における三回軸に垂直な二つの面をあらわしている。

軸方向に位置するので、第二配位圏の en のアミノ基の非結合電子対は第一配位圏の二つの en のアミノ基と水素結合している。このため、残りの一つのまったく水素結合のない en の脱離は水素結合を開裂する必要がないうえ、第二配位圏の en の侵入の際に第一配位圏のキレート環構造の変化が小さく、反応障壁が小さいことが予想された。この en の第二配位圏の en に近接した配位座原子および反対側の配位座原子を脱離して、それぞれ *cis* および *trans* 脱離のモデルとした。

基底関数には Mn²⁺ ジアミン交換反応と同様に Zn²⁺ および Ni²⁺ には 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。すべての計算には、名古屋大学情報基盤センターの HX600 システムの Gaussian 03 を用いた。

【結果および考察】 Zn²⁺ による en 交換反応の解離的機構の反応障壁は 35.3 kJ/mol である。会合的交替機構がもっとも期待される Mn²⁺ の反応障壁は、40.0 kJ/mol である。このことから、Ni²⁺ の en 交換反応の解離的機構の反応障壁は会合的機構に比べて小さいこと、Ni²⁺ が解離的機構で反応が進むことが予想された。

参考文献

1. 舟橋重信、「無機溶液反応の化学」、裳華房、1998 年