

第一遷移系列金属イオンアンモニア配位体における配位子交換反応

(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⁾

第一遷移系列元素は、第二および第三遷移系列の対応元素と比べて地球上に比較的多く存在する。また、酵素の活性中心になるなど興味深い対象である。第一遷移系列元素の特徴は、原子価 d 軌道の広がり小さいなどの原子価 d 軌道の特異性に由来すると考えられる。これは、第二および第三遷移系列元素の場合と全く異なって、内殻（例えば、第二遷移系列元素の場合には、 $4d$ 価電子軌道の内側に存在する $3d$ 内殻電子軌道）に d 電子が存在しないからである。このため、第一遷移系列元素を含む配位化合物では、配位子との結合、安定な酸化状態やスピン多重度などの様々な性質が、第二、第三遷移系列元素の対応化合物と異なる場合が起こってくると考えられる。

本研究で対象としている第一遷移系列元素のイオンを中心とする溶媒和化合物の溶媒交換反応の性質について取り上げてみると、次のような傾向があることが知られている。すなわち、周期表の左方に位置する第一遷移系列元素イオンを中心とする溶媒和化合物では会合的機構で溶媒交換反応が起こり、周期表の右方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。下図はこの変化の様子を模式的に示したものである。

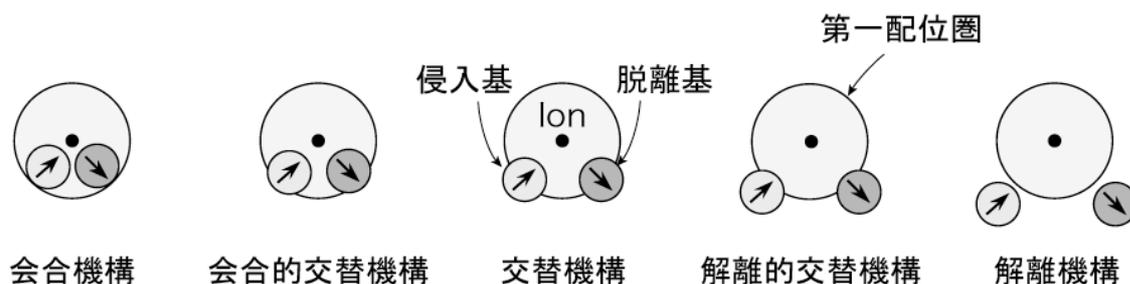


図 配位子交換反応の反応機構の推移

本研究では、第一遷移系列元素イオンの溶媒和化合物の溶媒交換反応の反応機構を解明するための一環として、アンモニア交換反応を取り上げ、第一遷移系列元素の二価カチオンの六アンモニア和物におけるアンモニア交換反応を、非経験的分子軌道法を用いて扱う。

我々のこれまでの研究によって詳細な知見が得られている水交換反応の場合、会合的機構の進行の可否を決定しているのは、歪んだ五角両錐構造をした七配位状態である。そこで、

中心金属イオンに七個のアンモニア分子が配位したモデル化合物を設定する。モデル化合物を取り扱う手順は、(1) 各モデル化合物の七配位構造を決定し、(2) その構造がポテンシャル曲面上でどのような性質を持つかを調べ、(3) 電子状態との関係を明らかにするといったものである。モデル配位化合物の構造決定には、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、Gaussian09、MolCat、VibAnal、MOPlot および MOView を使用する。

下表には、これまでの研究で得られた各種の七配位モデル化合物の性質の概略をまとめた。各七配位モデル化合物について、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する。×のものについては、現在までのところ七配位状態の構造が得られていない。

表 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
CH ₃ OH	GR	GR	GR	TS	TS2	TS	×	×	×	×	×
NH ₃	GR	GR	GR	TS	TS2	TS	SH?	TS	×	×	×

七配位モデル化合物のポテンシャル面上での安定性に注目すると、シアン化水素和物 > アセトニトリル和物 ≧ 水和物 > メタノール和物 ≧ アンモニア和物という順番で、安定性が変化する傾向が見て取れる。昨年度の研究によって、前周期第一遷移系列元素イオンのメタノール和物に関する結果が確定したことにより、この傾向が一層明確となった。

アンモニア和物が不安定なのは、配位原子が酸素から窒素に変わること、 σ 反結合性軌道の軌道エネルギーが高くなり、中心原子の 4s 空軌道の軌道エネルギーとのエネルギー差が小さくなるため、遷移密度が生じる場合には、七配位状態が水和物の場合よりも不安定化するためと考えられる。また、上表では、Fe(II) を中心とするアンモニア七配位化合物は肩構造であるとしたが、これに関しては現時点ではやや不明確なので、七配位構造に関する検討を重ねる必要がある。

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