

第一遷移系金属イオンの配位子交換反応における結合配位子効果に関する理論的研究 – Fe(III) 上での交換反応における窒素配位座の影響 –

(名工大院工¹, 岐大地域², 名大院理³) ○和佐田 (筒井) 祐子¹, 和佐田 裕昭², 舟橋 重信³

【はじめに】

第一遷移系金属イオン (Sc~Cu) の配位化合物は生体内の機能性タンパク質の活性中心に位置し、結合状態やその活性の発現機構の解析が待たれている。配位化合物は、正八面体構造が重要であり、正四面体を基本骨格とする有機物と異なった結合形式や構造を有していて、反応の立体化学や方向性については未知の部分が多く興味深い。金属イオンの水交換反応は、もっとも単純な配位子交換反応であるだけでなく、様々な配位子交換反応が類似の反応機構を経ることが実験から予想されること、また、水溶液中で進行する他の配位子交換反応と競合する反応であることから、その反応機構の解明は配位化合物の反応を制御する上でのキーポイントになっている。

第一遷移系の二価および三価イオンは、水溶液等で六配位正八面体の溶媒和構造をとることが知られており、(1) 式で示されるような溶媒交換反応は一般に周期表の左側で会合的機構、右側で解離的な機構で進行し、「機構の交差」と呼ばれている。



(M=Sc~Cu, $m=2$ または 3 , S は溶媒分子)

これまでの溶媒交換反応に関する研究から、単一溶媒が溶媒和したイオン上での交換反応の反応機構は、表 1 に示されるように会合的機構の中間状態である七配位状態の構造安定性に支配されていることが示された。また、七配位状態の構造安定性は、同じ溶媒について比較すると、電荷によらず中心イオンの d 電子配置に依存していて、 d^2 - d^3 、 d^7 - d^8 の間で大きく変化することが示された (表 1 および 2 の行)。この変化の原因は、 d 電子の増加にともなう配位結合の結合次数の減少と、七配位を六配位に変形するモードに関する軌道の占有にともなう Bader-Pearson の二次摂動論の結果とから説明される。さらに、同じ中心イオンについても溶媒の電子供与性が高いときには構造安定性が低下することから、溶媒の電子供与性の高さに反応機構が支配されていることが示された (表 1 および 2 の列)。

表 1 第一遷移系金属二価イオンの七配位状態の構造安定性

	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d 電子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ CN	IM	IM	IM	TS	IM	IM	IM	IM	TS	TS2	IM
H ₂ O	IM	IM	IM	TS	TS	IM	TS	TS	TS2	TS2	TS2
NH ₃	IM	IM	IM	TS	TS2	TS	sh	TS			

表 2 第一遷移系金属三価イオンの七配位状態の構造安定性

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
d 電子数	0	1	2	3	4	5	6
H ₂ O	IM	IM	IM	TS	TS	IM	TS

IM: 極小点, TS: 鞍点, TS2: 二次の鞍点, sh: 肩

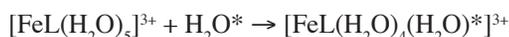
ところで、配位溶媒分子 S の一部が他の配位子 L に置き換わった $[MLS_5]^{m+}$ 型の錯イオンでは、水交換反応の速度が配位子 L の電子供与性に依存していることが知られていて、結合配位子効果と呼ばれている。とくに、鉄 (III) やクロム (III) のアクア錯体とモノヒドロキシ錯体では、アクア錯体がそれぞれ 1.6×10^2 , $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、モノヒドロキシ錯体が 1.2×10^5 , $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ でありモノヒドロキシ錯体の方が数 100 ~ 数 1000 倍反応速度が速く、反応機構も解離的になることが知られている。しかし、この反応の立体化学は実験的には明らかになってはいない。六配位正八面体構造を有する配位化合物の配位子交換反応では、侵入配位子の隣から配位子が脱離する *cis* 攻撃と、中心イオンの反対側から脱離する

trans 攻撃が考えられる。アクア錯体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の水交換反応では七配位の中間体を経由するのに対し、 OH^- を Cl^- で置き換えたモノクロロ錯体 $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ では七配位遷移状態を経由して反応が進むことが明らかになった。また、*cis* 攻撃の遷移状態は *trans* 攻撃の遷移状態と比較して 5.7 kcal/mol ほど不安定であることから、単一溶媒で優先的に起こっていた *cis* 攻撃よりも *trans* 攻撃が起こりやすいことがわかった。

本研究では、電荷の影響がない場合の結合配位子の効果を電子論的に明らかにするために、電氣的に中性で水よりも電子供与性が高いアミンやニトリルを結合配位子としたときの水交換反応の反応経路を解析する。

【方法】

水交換反応の反応機構が会合的中间状態の安定性に大きく支配されていること、また、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の水交換反応は会合的機構で反応が進むことから、会合的機構の配位子効果を解析する。中心イオンと第一配位圏および侵入水分子からなるモデル系



について、配位座 N の混成が異なるアミンおよびニトリルのモデルとして $\text{L}=\text{NH}_3$ および HCN について反応の立体化学を明らかにした。また、六配位始状態および会合的機構の七配位中間状態のポテンシャル面上での安定性および配位安定化エネルギーを調べた。基底関数としては、中心イオンに 2 個の 4p 関数を加えた Wachters の double-zeta 関数を用い、3d 関数を triple-zeta とした。配位子には、Huzinaga-Dunning の double-zeta 関数を用い、分極関数を加え、UHF レベルで電子状態を計算した。配位安定化エネルギーについては、BSSE 補正を行った。分子軌道法計算には Gaussian 98 を、結果の解析には、MOLCAT、MOPLLOT および MOView を用いた。

【結果および考察】

NH_3 を結合配位子としたときの六配位 Fe(III) イオン $[\text{FeNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ の水交換反応の始状態 $[\text{FeNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ 、 H_2O はエネルギー極小構造であり、侵入水分子と中心イオンの距離 $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ は 3.875 Å である (図 1a)。会合的経路の *trans* 攻撃では $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ が 2.307 Å の中間体 (図 1c) が存在し、反応の方向に対応するモードは 101.2 cm^{-1} であり、六配位始状態に対して、15.1 kcal/mol だけ高い。この中間体に至る遷移状態 (図 1b) の $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ は 2.491 Å、始状態に対する高さは、15.2 kcal/mol であり、中間体は浅い極小である。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ では $\text{Fe}-\text{O}_{\text{enter}}$ は 2.209 Å、水交換反応に関与する振動モードは 148.5 cm^{-1} であるので、今回得られた反応中間体は構造的にやや解離的であるといえる。一方、*cis* 攻撃の反応経路には、中間体は存在しない。七配位状態の構造安定性に対する結合配位子効果は $\text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ であり、電子供与性だけではなく電荷の効果が大きい。HCN との比較、および電子供与性の寄与に関する電子論についてさらに議論する。

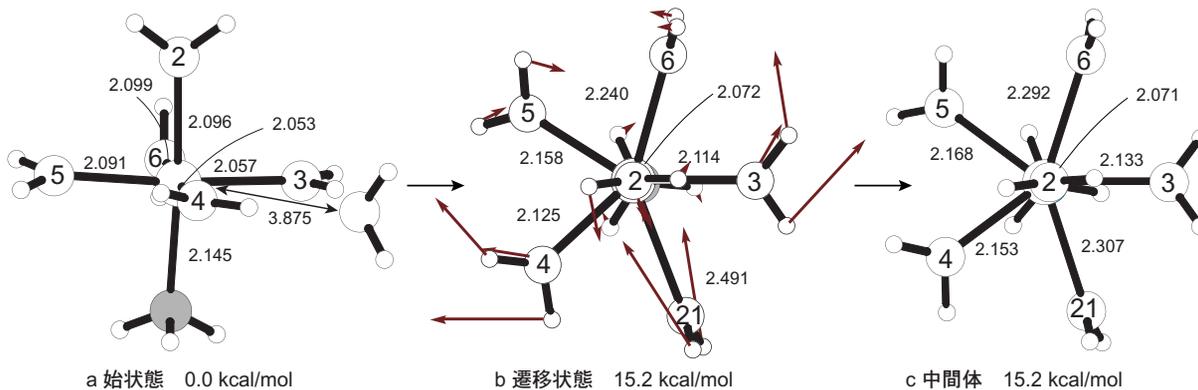


図 1 $[\text{FeNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ の水交換反応の *trans* 攻撃の経路上での構造