

2, 2'-バイミダゾールを用いた 水素結合集積型金属錯体の電子状態 -遷移金属の種々の酸化状態における分子間水素結合ポテンシャル-

(九大院総理工) ○森寛敏・三好永作

【序】

2,2'-バイミダゾール (H_2BIm) は、金属との配位結合形成と同時に、プロトンを一つ脱離させ $HBIm$ を生成することで、 $N-H\dots N$ 型分子間水素結合による多量体を形成する (図 1). 近年, このような H_2BIm の性質を利用し, 集積型遷移金属錯体 $[Ni(II)(HBIm)_2]_n$ が合成された [1,2]. ここで, $HBIm$ 分子間に形成された水素結合ポテンシャル障壁は, 水素結合周辺の電荷分布に著しく依存する [3]. 従って, $HBIm$ 錯体に含まれる遷移金属を適切に選択することで, 量子融解状態を発現できる可能性があると考えられ, 現在, 種々の集積型 $HBIm$ 遷移金属錯体の合成が試みられている. 量子融解状態をもつ新しい金属錯体の分子設計を行うには, 遷移金属の種々の酸化状態における分子間水素結合ポテンシャルの形状を理論的に予測することが重要である. そこで本研究では, $HBIm$ 金属錯体の電子構造と水素結合ポテンシャルを *ab initio* 分子軌道法により解析し, 遷移金属の酸化状態と水素結合ポテンシャルの関係について検討した.

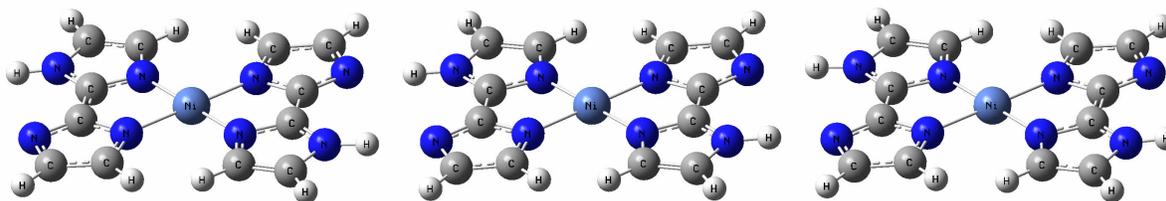


図 1 集積型錯体 $[Ni(II)(HBIm)_2]_n$ の一次元直鎖構造

【理論計算】

一次元直鎖 $HBIm$ 錯体のモデルとして, $[Ni(II)(HBIm)_2]_2 \cdot [Ni(II)(HBIm)_2]_3 \cdot [Ni(II)(HBIm)_2]_4$ の構造最適化・振動数解析を行った. $Ni(II)$ 導入を行う前にも, H_2BIm は相補的水素結合による一次元直鎖構造をもつことが知られている. そこで, $(H_2BIm)_2 \cdot (H_2BIm)_3 \cdot (H_2BIm)_4$ についても同様に構造最適化・振動数解析を行い, $Ni(II)$ 導入による分子間水素結合ポテンシャルの変化を解析した.

全ての計算は B3LYP 法で行った. 基底関数には CEP-31G に (d,p) 分極関数を加えたものを用い, C, N, Ni の内殻電子は有効内殻ポテンシャル (ECP: SBKJC) で置換した.

【結果・考察】

計算により得られた $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$, $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ ($n=2-4$) の1水素結合ユニット当たりの結合エネルギーを表1に示した. いずれの系においても, 結合エネルギーにはサイズ(n)依存性が認められず, ユニット間の協同的な効果はないことが分かる. また, $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ と $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ の結合エネルギーは, それぞれ約 25 kcal mol^{-1} , 16 kcal mol^{-1} と大きな違いがみられる. 更に, Ni(II) 導入による分子構造の変化の結果, $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ の相補的水素結合の二極小ポテンシャルの障壁高は, $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ よりも 11 kcal mol^{-1} も低下している (表2). これらの結果から, 「Ni(II) の導入が, 水素結合ユニットに集積型金属錯体の形成に必要な水素結合強度をもたせる」という重要な役割を担っていることが分かった.

では, Ni(II) 導入による水素結合の強化は, どのような要因により引き起こされるのであろうか? 表2に $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ と $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ の構造パラメータを示している. これらのデータは, Ni(II) により HBIIm の水素結合長が短くなり, 同時に水素結合角 ($\angle\text{N-H}\dots\text{N}$) が 180° に近くなることを示している. つまり, Ni(II) と HBIIm 間に形成されている配位結合の存在により, 水素結合がより直線的に配向できるようになるのである. このような構造変化により, $[\text{Ni(II)(HBIIm)}_2]_n$ は $(\text{H}_2\text{BIIm})_n$ より分子間水素結合を形成しやすい環境となり, 分子間水素結合が強まると考えられる.

現在 Ni(II) 以外の金属・酸化状態についても調査を進めており, 当日はそれらの結果も含めて量子融解状態の生成の可能性について議論する予定である.

表1 水素結合ユニットあたりの結合エネルギー / kcal mol^{-1}

n	2	3	4
$(\text{H}_2\text{BIIm})_2$	16.2	15.9	15.8
$[\text{Ni(HBIIm)}_2]_2$	25.8	23.5	-

表2 水素結合のパラメータ B3LYP/CEP-31G(d,p)

		$(\text{H}_2\text{BIIm})_n$	$[\text{Ni(HBIIm)}_2]_n$
結合長 / Å	N-H	1.04	1.06
	N...H	1.87	1.74
結合角 / deg.	N-H...N	164.1	169.5
ポテンシャル障壁 / kcal mol^{-1}		17.2	6.3

【参考文献】

- [1] M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. Umemoto, N. Nakanishi, K. Isobe, and K. Nakasuji, PNAS **99**, 4950 (2002).
- [2] M. Tadokoro and K. Nakasuji, Coord. Chem. Rev. **198**, 205 (2000).
- [3] H. Mori, H. Sekiya, E. Miyoshi, K. Mogi, and Y. Sakai, J. Phys. Chem. **119**, in press (2003).