

## 1C12 第一遷移系列六配位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) 上での水交換反応－

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

【はじめに】第一遷移系列金属イオン (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。配位化合物の基本反応としては配位子交換反応があるが、有機物の正四面体中心における求核置換反応と異なり、正八面体中心での反応であり、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。配位化合物の反応性を明らかにするには、配位子交換反応における配位結合の形成と開裂の過程における立体化学や結合配位子の効果を解析し、これらを支配して反応方向を決定する要因を明らかにする必要がある。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。

第一遷移系列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いる。(1) 式で示されるような溶媒交換反応は一般に、配位数が増加した中間状態を経る会合的機構が周期表の左側で、配位数が減少した中間状態を経る解離的機構が右側で進行し、「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、 $L=S$  の単一溶媒からなる第一遷移系列二価および三価イオンの溶媒和イオンの交換反応の反応機構は、会合的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。表 1 には三価の例を示す。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、 $d^2-d^8$  の間で大きく変化することが示す第一遷移系列金属三価イオンの七配位状態の安定性

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
$d$ electron	0	1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub> O	IM	IM	IM	TS	TS	IM	TS
NH <sub>3</sub>	IM	IM	IM	TS	SH	TS	

IM: エネルギー極小点, TS: 鞍, SH: 肩

された。この変化の原因は、Bader-Pearson の二次摂動論により説明され、 $d$  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が占有されることによる。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。

ところで、 $S \neq L$  の錯イオンでは、水交換反応の速度が錯イオンに配位している他配位子 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  $1.6 \times 10^3$ ,  $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、モノヒドロキシ錯体が  $1.2 \times 10^5$ ,  $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  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。OH<sup>-</sup> を Cl<sup>-</sup> で置き換えた Fe(III) イオンのモノクロ錯体について非経験的分子軌道法により決定した反応経路を図1に示す。Fe(III) イオンでは、共存配位子がない [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> の水交換反応では七配位の中間体を経由する *cis* 攻撃で反応が進むのに対し、モノクロ錯体では七配位遷移状態を経由し、*trans* 攻撃の遷移状態が *cis* 攻撃の遷移状態よりも 5.7 kcal/mol ほど安定であった。また、Cr(III) イオンでは共存配位子の有無によらず *cis* 攻撃七配位遷移状態を経由して反応が進むことから、イオンによっては共存配位子の存在により単一溶媒の

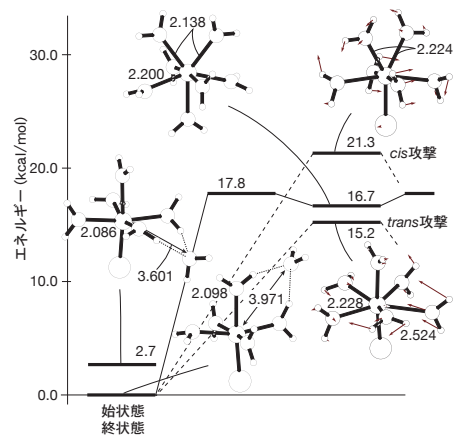
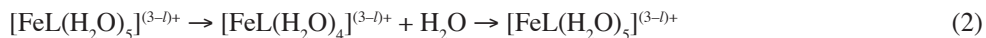


図1 [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> と [FeCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> の水交換反応の会合的経路。破線が Cl<sup>-</sup> 共存、実線が非共存。

溶媒交換反応と反応経路が異なることがわかった。また、この会合的経路。破線が Cl<sup>-</sup> 共存、実線が非共存。この水交換反応は *trans* 攻撃七配位中間体が低くエネルギーもほとんど共存配位子に依存しないのに対し、高い *cis* 攻撃七配位中間状態は窒素配位座の *p* 成分が多いと遷移状態になり、エネルギー的にも高くなることが示された。

本研究では、七配位中間状態の構造安定性が結合配位子に鋭敏である Fe(III) イオンについて、結合配位子存在下で七配位状態が不安定化するので重要になると考えられる解離的機構に対する結合配位子効果を調べ、会合的機構とも比較し、水交換反応の機構や立体化学に対する結合配位子の影響を明らかにしてゆく。

**【方法】** 解離的機構の結合配位子効果を解析するために、中心イオンと第一配位圏および侵入水分子からなる二つのモデル反応系



について、分光学的系列での位置が異なる L=H<sub>2</sub>O, 陰イオン Cl<sup>-</sup>, 中性 NH<sub>3</sub> について反応の立体化学を明らかにした。会合的七配位状態の構造安定性に対する結合配位子効果は Cl<sup>-</sup> > NH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O である。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 4*p* 関数を加えた Wachters の double-zeta 関数を用い、3*d* 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、陰イオン配位子の配位座原子には diffuse 関数を置き、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、MOPLOT および MOView を用いた。

**【結果および考察】** モデル反応系 (2) について、七配位での結合配位子効果が大きかった Cl<sup>-</sup> についての結果を示す。脱離位置としては Cl<sup>-</sup> の反対位および隣接位が考えられるが、[FeCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> で反対位の結合は、2.126 Å で、隣接位の 2.097, 2.118 Å よりも長く、結合エネルギーもそれぞれの結合について 44.8, 45.3, 47.9 kcal/mol であり 0.5 ~ 1 kcal/mol ほど低いにもかかわらず、反対位の脱離の遷移状態は隣接位からの脱離よりも 1 kcal/mol ほど低いことが明らかになった。これは、会合的七配位状態において、Cl<sup>-</sup> の隣接位における *trans* 攻撃が優先する結果と類似している。Fe(III) イオンにおける Cl<sup>-</sup> の隣接位の活性化に対する電子供与性の影響を電子論的にさらに議論する。