

ひずみをもった金属錯体の量子化学計算－炭酸イオンがキレート配位した八面体型コバルト(III)錯体の構造最適化－

(愛知県立大学情報科学部)

○田浦 俊明*、小林 友和、舘 佳奈子

1. はじめに

コバルト 3 価の錯体は d 電子が 6 個あり、配位子がコバルト(III)イオンに単座で結合するときには正八面体構造となる。しかし、キレートで配位すると、配位角が立体的な制約を受けるため正八面体からひずんでくる。このひずみは、炭酸イオンがキレートで配位したコバルト(III)カルボナト錯体で著しく、その影響は錯体の構造全体に現れる。結果として、スペクトルや反応性が変化する[1]。本研究では密度汎関数計算 (DFT 計算) および拡張ヒュッケル分子軌道計算 (EHMO 計算) をもちいて各種コバルト(III)カルボナト錯体の構造の最適化を行った。この結果を X 線構造解析のデータと比較し、これらの量子化学計算がひずみをもつコバルト(III)錯体の構造予測に適用できるかどうか検証した。

2. 計算方法

本研究では DFT 計算には B3LYP 密度汎関数法をもちいた。構造の最適化はすべての原子に対して 6-31G* を基底関数としておこなった。DFT 計算にはガウシアン社の Gaussian98 および Gaussian03 パッケージソフトウェア (hp Compaq d330 ST, Intel(R) Pentium(R) 4 CPU 2.66GHz で実行) を使用した。また、EHMO 計算には Hoffmann によって開発されたプログラム FORTICON8 (QCPE517) を SUN ワークステーション (Sun-Blade-1000; sparc; sun4u) でコンパイルし、実行した。

3. 結果と考察

炭酸イオン (CO_3^{2-}) がコバルト(III)イオンにキレートで配位すると、O-Co-O 結合角は 90 度ではなく、立体的な制約のため 70 度とかなり小さくなる。これに対して、コバルト(III)錯体は安定な八

面体構造をとろうとするためにひずみを生じ、コバルト(III)イオン周りの構造および錯体の反応性に影響が現れる。構造に対する影響のひとつはトランス効果である。例えば、 $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$ では Co-O 結合のトランス位にある Co-N の結合距離には顕著な影響はあられないが、O-Co-O のトランス位にある N-Co-N 角は大きな影響を受け、90 度より大きくなる ($\sim 94^\circ$)。また、炭酸イオンの脱離反応はこの N-Co-N 結合角 ($\angle \text{N-Co-N}$) の大きさを変化させることで制御できる[2]。

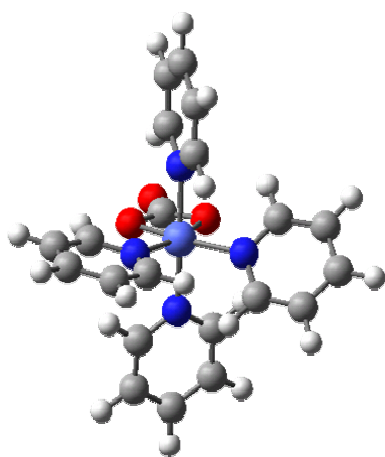
ここでは、まず、DFT 計算により、種々のコバルト(III)カルボナト (N_4) 錯体の構造最適化を行い、特に O-Co-O のトランス位にある $\angle \text{N-Co-N}$ に注目して X 線構造解析の結果と比較した。計算に用いた錯体は $[\text{CoCO}_3(\text{en})_2]^+$ (1), $[\text{CoCO}_3(\text{tren})]^+$ (2), $[\text{CoCO}_3(\text{cyclen})]^+$ (3), $[\text{CoCO}_3(\text{tet-b})]^+$ (4), $[\text{CoCO}_3(\text{py})_4]^+$ (5), $[\text{CoCO}_3(\text{bpy})_2]^+$ (6), $[\text{CoCO}_3(\text{phen})_2]^+$ (7) であり、配位子 en, tren, cyclen, tet-b, py, bpy, phen はそれぞれ ethylenediamine, tris(2-aminoethyl)amine, 1,4,7,10-tetraazacyclododecane, 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, pyridine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline の略号である。これらの錯体について行った構造最適化の結果を表 1 に示す。

表 1. 最適化構造の N-Co-N 結合角 ($^\circ$)

錯体	計算値 (DFT)	実測値
(1)	103	95
(2)	86	88
(3)	106	103
(4)	104	100
(5)	102	101
(6)	94	93
(7)	96	96

*taura@ist.aichi-pu.ac.jp

配位した炭酸イオンのトランス位にある \angle N-Co-N は X 線構造解析の結果をよく再現している。また、構造全体を見ても計算結果 (DFT) と実測値 (X 線) は良く一致している。これらの錯体のうち (5) は N-Co-N 結合角が大きく ($\sim 102^\circ$)、 CO_3^{2-} 以外に 4 個の嵩高いピリジン環があるため他の方法では予想しにくい構造であるが、きわめて良い一致を示した。この DFT 計算は 2 ~ 3 の異なった初期値に対しても同じ最適化構造を与える。



錯体 (5) の最適化構造

さらに、錯体 (5) : $[\text{CoCO}_3(\text{py})_4]^+$ については、 \angle N-Co-N (\angle O-Co-O の対角) を変化させてそれぞれの構造に対するポテンシャルエネルギーの計算も行った。計算方法は DFT 法と EHMO 法を使用した。基本になる構造には X 線解析のデータもちい、 \angle N-Co-N を 80° から 120° まで変化させ、それぞれの構造に対するエネルギーを求めた。図 1 に \angle N-Co-N (θ) に対するポテンシャルエネルギー曲線を示す。

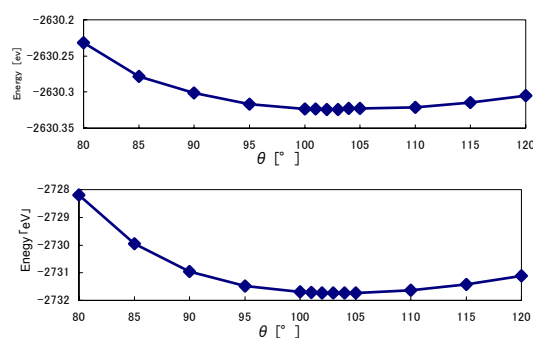


図 1. ポテンシャルエネルギー曲線 (DFT 計算 : 上、EHMO 計算 : 下)

これら曲線のミニマムはいずれの場合も DFT 計算による最適化構造の値 102° にほぼ等しい。また、この図は、錯体 (5) の \angle N-Co-N がミニマムより小さい時、エネルギー変化は急であることを示している。配位子に (5) と同じく嵩高い芳香環を持つ錯体 (6) と (7) ではこの傾向は逆になっており、(5) の方が配位子の接近による反発は大きい。したがって、 \angle N-Co-N には d 電子が関与する electronic な効果とともに配位子の立体的な効果が強く影響していると考えられる。

このように、特に (5)、(6) と (7) の錯体については DFT 法、EHMO 法のいずれも炭酸イオンがキレート配位する際に、ひずみ効果の現れる \angle N-Co-N (\angle O-Co-O の対角) について実測値 (X 線) に近い値を与える。

4. おわりに

これらの結果より、DFT 計算による構造最適化および EHMO 計算による角度の最適化は構造にひずみをもつコバルト (III) カルボナト錯体の研究にも有効であることが分かった。ただし、DFT 計算ではキレート配位子にエネルギー差の小さな配座異性がいくつかある場合、計算がうまく収斂しない。また、単純な構造の錯体でもひずみの効果を過大評価することがあり、計算には精査と工夫が必要である。

参考文献

- [1] R. J. Dobbins, G. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5104 (1970).
- [2] T. Taura, *Inorg. Chim. Acta*, 158, 33 (1989).