

## 錯イオンの構造に関する分子力場計算と空間群制御

崎山 博史

山形大学理学部物質生命化学科(〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)

## 【緒言】

結晶の空間群（原子の並び方のパターン）を自在に制御できれば，圧電性や焦電性など対称性依存の性質を制御できる。図 1 に示すキラルなニッケル(II)錯体を結晶化させると，空間群  $C_2$ ，結晶点群  $C_2$  の極性結晶 (A) となり (図 2)，焦電性や二次の電気光学効果を示す[1]。

しかしながら，この化合物をクロロホルム中で煮沸した後同様に結晶化させると，空間群  $P2_12_12_1$ ，結晶点群  $D_2$  の無極性結晶 (B) となる。X 線結晶構造解析によって，結晶 A と結晶 B

では錯イオンの形が違っているが (図 1, 3)，何が原因でそうなったのかはよくわかっていない。そこで今回，二種類の結晶が得られた理由を明らかにすることを目的として，錯イオンのコンホメーション解析をおこなった。

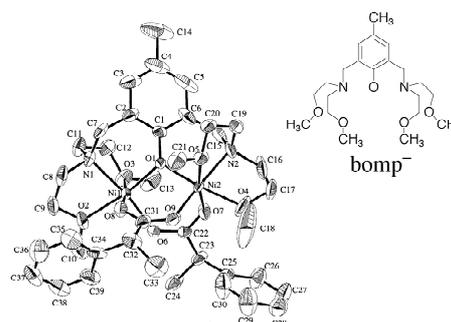


図 1. 極性結晶 A 中の錯イオン  $[\text{Ni}_2(\text{bomp})(\text{R-OCOCH}(\text{CH}_3)\text{Ph})_2]^+$ .

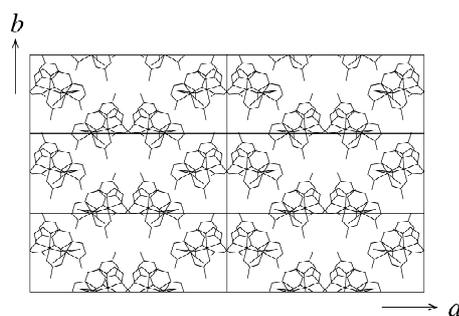


図 2. 極性結晶 A の  $c$  軸投影図. 対イオンなどは省略.

## 【方法】

分子力場計算には，ソフトウェア「Chem3D」を用い，「MM2」パラメータを用いた。金属周りのパラメータは錯体の構造が再現されるよう設定した。計算では，二核ニッケル(II)錯体 ( $[\text{Ni}_2(\text{bomp})(\text{S-OCOCH}(\text{CH}_3)\text{Ph})_2]^+$ ) の配位子 (bomp) 部分の  $p$ -メチル基を水素に置き換えた  $C_2$  対称の錯イオンを用いた。

## 【結果と考察】

本研究で対象となる二核ニッケル(II)錯体は、配位子 bomp に取り込まれた二つのニッケル(II)イオン間を二つのキラルなカルボン酸イオンが橋かけした構造となっている。計算では、配位子の四本の側鎖が  $C_2$  軸について右ねじれ (r) になる構造と左ねじれ (l) になる構造を考え、R 体および S 体のフェニルエチル基の回転を考えたところ、rR1 (IS1)、rR2 (IS2)、rR3 (IS3)、rS1 (IR1)、rS2 (IR2)、rS3 (IR3)の六種類のコンホマーが得られた。これらの中で rS1 (IR1)が最も安定なコンホマーであり、rR1 (IS1)が二番目に安定なコンホマーであった。

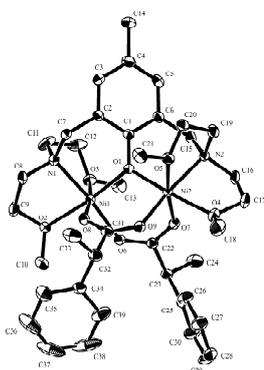


図3. 無極性結晶 B 中の錯イオン (S 体)

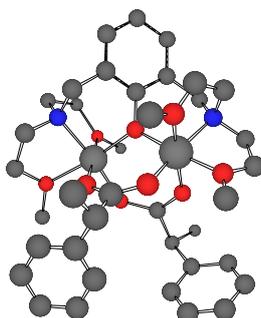


図4. 最安定化コンホマー rS1. 水素は省略

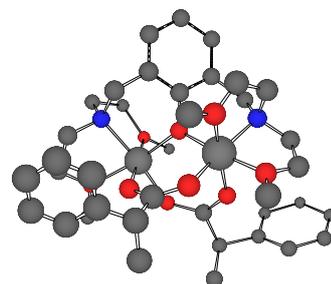


図5. 第二安定化コンホマー rR1. 水素は省略

今回の分子力場計算で得られた最安定化コンホマー (図4) は無極性結晶 B 中の錯イオン (図3) と非常によく似た構造であった。また、第二安定化コンホマー (図5) は極性結晶 A 中の錯イオン (図1) と似ていた。これらの結果から、合成段階で最初に得られた化合物は第二安定化コンホマーであり、これが極性結晶となること、また第二安定化コンホマーはクロロホルム中で煮沸することにより、最安定化コンホマーに変化し、これが無極性結晶になることが示唆された。今回の計算から、クロロホルム中での構造変化については十分説明できるが、合成段階で第二安定化コンホマーが生成する理由や第二安定化コンホマーと最安定化コンホマーがそれぞれ極性結晶と無極性結晶になる理由はまだ分からない。

## 【謝辞】

X線結晶構造解析では株式会社リガクの山崎幹緒博士にお世話になった。

## 参考文献

(1) H. Sakiyama *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 18-20.