

群論による正八面体型錯体の配座異性体書き出しと安定構造予測 (1)

ヘキサキス-メチルアミン錯体の場合

○崎山博史、脇克志

山形大学大学院理工学研究科(〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)

【緒言】

配位化合物の構造を決定している要因が詳しく分かれば、化合物の構造を自在に制御し、その性質をも制御することができる。我々は、配座解析をおこなうことで、配位化合物の構造予測をおこなってきたが[1], 配座異性体数が多い場合にそのすべてを漏れなく考えることは困難である。そこで今回、群論を用いて正八面体型錯体の配座異性体書き出しをおこない、安定構造を予測した。

【方法】

配座異性体の書き出しには、コンピュータ群論法 (computational group theory (CGT) method, CGT 法) [2]に基づくプログラム GAP[3]を用いた。

【結果】

計算対象として六つのメチルアミンを配位子とするニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]^{2+}$ を用いた。コンピュータ群論法を用いて 54 の配座異性体を求め、それぞれについて密度汎関数法による構造最適化をおこなうことで最終的に六つの配座異性体が得られた。最安定化構造は、予想外にも対称性が低い配座異性体(図1)であったが、ニッケル周りの六つの配位子がらせん状に配向することで配位子間の立体反発を避ける構造になっていることが分かった。配位子間相互作用は構造を決定する重要な要因の一つであるが、特に際立った引力的相互作用がない系で低対称のらせん構造が見つかった点が興味深い。

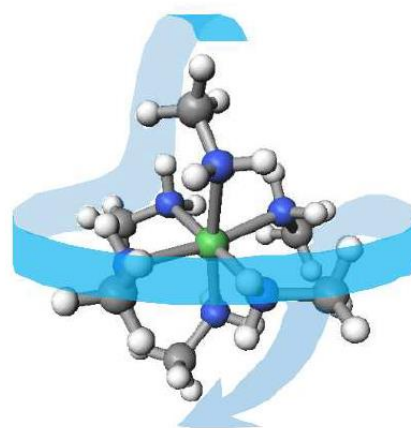


図1 ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]^{2+}$ の最安定構造。六つの配位子がらせん状に配向している。

参考文献

[1] K. Abe, Y. Chiba, R. Yamaguchi, H. Sakiyama, *J. Comp. Chem., Jpn.*, **2013**, *12*, 168.

[2] Derek F. Holt, Handbook of Computational Group Theory. In the series '*Discrete Mathematics and its Applications*', Chapman & Hall/CRC 2005, xvi + 514 p.

[3] The GAP Group, GAP -- Groups, Algorithms, and Programming, Version 4.7.4; 2014. (<http://www.gap-system.org>)