

## [Mg(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の構造に及ぼすクリスタルパッキングの効果

○崎山博史<sup>1</sup>, 伊藤美咲<sup>1</sup>, 三橋了爾<sup>2</sup>, 御厨正博<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> 学院大学 理工学部 環境・応用化学科 (〒669-1337 兵庫県三田市学園 2-1)

### 【緒言】

錯カチオン[M(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (M: 金属イオン, DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド) は *S*<sub>6</sub> 対称が安定であり[1], 多くの結晶中で疑 *S*<sub>6</sub> 対称の構造が見いだされているが[2], マグネシウム誘導体[Mg(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (図1)は, 結晶中で, 不安定なはずの *C*<sub>2</sub> 対称になっていた[3]。この理由を解明するために本研究では陰イオンに取り囲まれた[Mg(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> の構造最適化計算をおこない, 結晶構造が再現されることを見いだした。

### 【方法】

密度汎関数法(LC-BOP/6-31G)による構造最適化には GAMESS を用いた。半経験的方法(PM6)による構造最適化には MOPAC2012 を用いた。

### 【結果】

錯カチオン[Mg(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>について配座解析をおこなったが, やはり *S*<sub>6</sub> 対称の構造が最安定であった。[Mg(DMF)<sub>6</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の結晶中では, 錯カチオンは四つのテトラフェニルホウ酸イオンに囲まれていることから, 同様に四つのテトラフェニルホウ酸イオンに囲まれた状態で構造最適化をおこなったところ, 錯カチオンは *C*<sub>2</sub> 対称になり, 結晶構造中での構造上の特徴(伸びやねじれなど)が再現されていた(図2)。今回の結果は, イオン間の相互作用を考慮して精密に配座解析をおこなうことで, 結晶構造の予測ができるようになる可能性を示唆している。

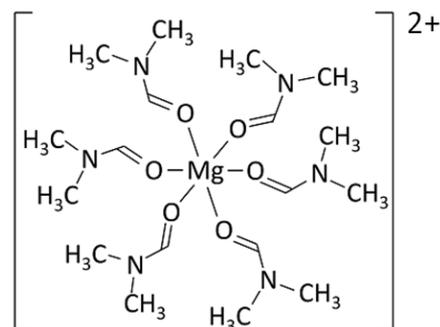


図1 [Mg(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> 錯カチオン

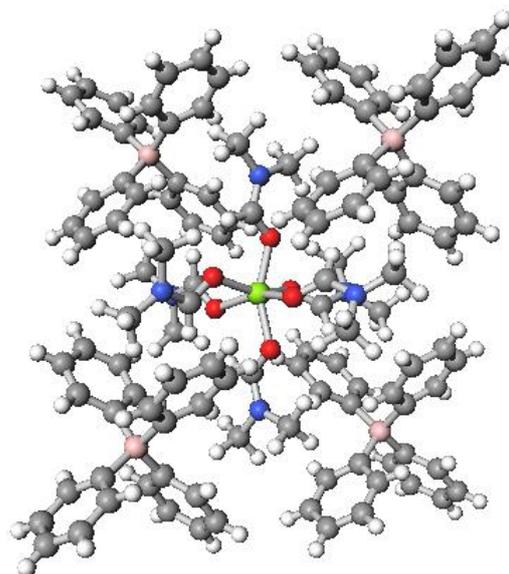


図2 [Mg(DMF)<sub>6</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>の最適化構造

### 参考文献

- [1] K. Abe, Y. Chiba, R. Yamaguchi, H. Sakiyama, *J. Comp. Chem. Jpn.*, 2013, **12**, 168-171.  
 [2] R. Suzuki, Y. Chiba, R. Yamaguchi, D. Yoshioka, M. Mikuriya, H. Sakiyama, *X-ray Struct. Anal. Online*, 2013, 29, 11-12, and references therein.  
 [3] M. Ito, R. Mitsuhashi, M. Mikuriya, H. Sakiyama, *X-ray Struct. Anal. Online*, in press.