

d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体と水の相互作用の理論的研究(<sup>1</sup>京大福井謙一研究セ) ○青野 信治<sup>1</sup> 榊 茂好<sup>1\*</sup>

【序論】 金属錯体の化学性質、化学反応を知る上で中心金属の電子状態を知る事は極めて重要である。特に d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体は、配位子の作る平面上の d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 軌道エネルギーが配位子との電子反発によって高くなり、8つの電子は残る4つのd軌道を占有する事が一般に知られている。古くから、この配位子平面に直交する d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の方向での中心金属と他分子との相互作用について理論研究が行われており、水分子との相互作用は最も重要なものの1つと考えられてきた。

d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体が全体として正電荷を持つ場合、z 軸上の水分子は O 原子を中心金属へ向けた構造 (O 配向) をとる事が実験、理論研究から示唆されている<sup>1</sup>。例として [Pt(pyridine)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 結晶などが挙げられるが、これは水素結合が電子的に富んだ領域と正に誘起された部位の静電相互作用に由来するという一般的理解に反しない。一方、全体で中性電荷となる金属錯体の場合、過去の MP2 計算によれば、水分子の H 原子が電子不足の d<sup>8</sup> 中心金属へ向いた構造 (H 配向) がエネルギー的に優位であると予測されており、これは一般的理解とは逆方向の水素結合を意味する。この存在は近年、実際に trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(N-glycine) · H<sub>2</sub>O 結晶における中性子散乱実験で立証された<sup>2</sup>。

これらの実験、理論研究を踏まえて、本研究では正および中性電荷を示す d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体のモデル系として、Pt<sup>2+</sup>を中心金属とした [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> と trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(N-glycine) の錯体に対し、その z 軸上の水分子との相互作用について気相中での2つの配向の違いを明らかにする。更に d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の影響を調べるため、電子分布の広がり小さい Pd<sup>2+</sup> を中心金属とした系に対しても同様に、水分子の2つの配向における相互作用の違いを比較、検討する。また周囲の環境が与える影響についても焦点を置き、3D-RISM-SCF 法によって水溶媒中での振る舞いの違いを検討した。

【計算方法】 金属錯体と z 軸上の水1分子を QM 領域として扱い、水の2つの配向に関して次のように参照構造を決めた。O 配向では水の O 原子が z 軸上に存在するように、また H 配向では H 原子と O 原子が z 軸上に位置するように束縛条件を加えた上で、M06-2X 汎関数による DFT 計算を行い、構造を最適化した。Pt は 60 個の内殻電子を、Pd は 28 個の内殻電子を Hay-Wadt ECP に置き換えた LANL2TZ(ℓ) を基底関数に選び、残る原子は 6-31++G\*\* 基底を用いた。これにより得た金属錯体と水分子の内部座標は固定し、中心金属と水の O 間の距離を変化させる事で気相中のエネルギーおよび水溶媒中の自由エネルギーの振る舞いを調べた。基底関数は水の O と配位子の Cl に aug-cc-pTVZ を、残る配位子に cc-pTVZ を用いて MP2 計算を行い、BSSE を補正した。

3D-RISM-SCF 計算については、溶質の電子密度から溶媒平衡分布を定める際に、溶質周囲の静電ポテンシャルを求める必要があるが、本研究では (1) 式のように溶質周囲の領域では波動関数から直接計算を、溶質から遠く離れた領域では点電荷近似計算を行い、swithing 関数 Sw(x) の導入によって2つを滑らかに繋げる事で、対応する Fock 行列を計算した。

$$V_{es}(\mathbf{x}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \left[ Sw(\mathbf{x}) \int d\mathbf{r}' \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{x}|} + \{1 - Sw(\mathbf{x})\} \sum_a \frac{Q_{\mu\nu}^a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{x}|} \right] \quad (1)$$

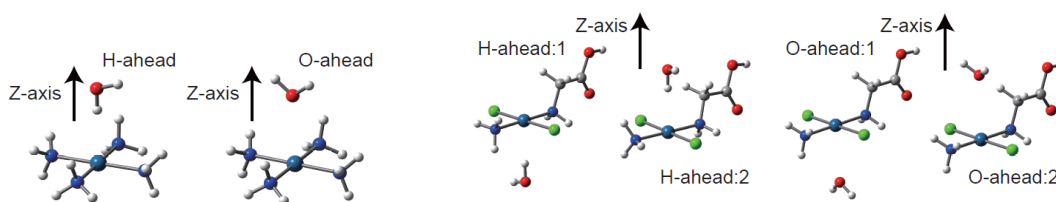


図 1 : [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 及び trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(N-glycine) 錯体に対する水の配向性

【結果】 Pt 錯体と水分子の相互作用系に対して得られた H 配向と O 配向の参照構造を図 1 に示す。Glycine 錯体では glycine 部分が面外方向に存在するため、z 軸方向についても 2 つの水の相対位置を考えた。この参照構造に対して、H 配向における解離状態を基準 0 にとった気相中のエネルギー変化は図 2 の通り、水の 2 つの配向構造で大きく異なる結果を得た。まず正に帯電した tetra-ammine 錯体では O 配向の結合エネルギーが Pt で -12.2、Pd で -13.7 kcal/mol と H 配向に比べて非常に大きな安定化を持つ。一方、中性の glycine 錯体では H 配向の結合エネルギーが Pt で -4.2、Pd で -2.7 kcal/mol と O 配向より優位な構造となる事が示され、先の結晶構造で見られる水の配向性に一致する。また Pt、Pd 錯体での結合エネルギーを比較するため、H 配向と O 配向に対して中心金属と水の O 間距離が 3.1、3.4 Å の構造を参照にし、Localized MO エネルギー分割法<sup>3</sup>を用いて表 1 の結果を得た。

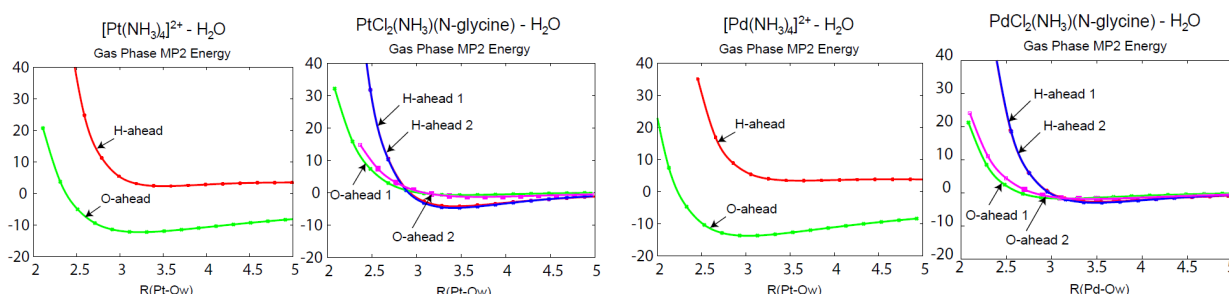


図 2 : 気相中における Pt 及び Pd 錯体と水のエネルギー変化

赤 : H 配向 1、緑 : O 配向 1、青 : H 配向 2、紫 : O 配向 2。 エネルギー基準 0 は H 配向の解離状態。単位 : kcal/mol

中心金属、電荷に依らず、総じて MP2 分散項 (DISP) は H 配向の方が O 配向よりも約 4 kcal/mol の安定化を引き起こしており、また tetra-ammine 錯体における O 配向の大きな結合エネルギーは静電項 (ES) に起因する事が分かった。Glycine 錯体の H 配向では分極項 (POL) および電荷移動項 (CT) の安定化も起こっているが、分散項による寄与が大半を占める。また Pd の  $d_{z^2}$  軌道が Pt 錯体よりも広がり小さい事により、交換反発項 (EX+REP) の不安定化は小さいが、分数值は予想に反して同程度であった。

表 1 : 相互作用エネルギー成分

|        | Pt-ammine 錯体  |        | Pd-ammine 錯体  |        |
|--------|---------------|--------|---------------|--------|
|        | H 配向          | O 配向   | H 配向          | O 配向   |
| ES     | +3.7          | -13.3  | +6.4          | -14.0  |
| EX+REP | +5.9          | +5.2   | +3.6          | +3.2   |
| POL+CT | -3.1          | -2.8   | -2.7          | -2.7   |
| DISP   | -4.2          | -0.8   | -3.7          | +0.0   |
|        | Pt-glycine 錯体 |        | Pd-glycine 錯体 |        |
|        | H 配向 1        | O 配向 1 | H 配向 1        | O 配向 1 |
| ES     | -3.9          | -3.8   | -1.1          | -4.3   |
| EX+REP | +6.8          | +6.0   | +4.3          | +3.8   |
| POL+CT | -2.4          | -1.3   | -1.5          | -1.0   |
| DISP   | -4.9          | -1.3   | -4.4          | -0.6   |

水溶液中での自由エネルギー変化の比較を図 3

に示すが、気相中 tetra-ammine 錯体においてエネルギー的に不利であった H 配向は、10 kcal/mol 程度の溶媒和自由エネルギーの相対的安定化によって、Pt 錯体の第一溶媒和圏の z 軸方向において同程度に起こり得るという結果が得られた。溶質電荷や溶媒和構造変化などの詳細について発表当日に話す。

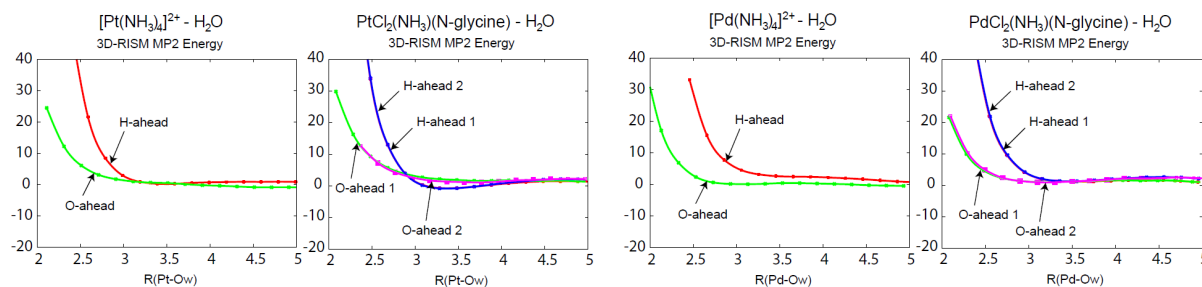


図 3 : 水溶液中での Pt 及び Pd 錯体と水の自由エネルギー変化

赤 : H 配向 1、緑 : O 配向 1、青 : H 配向 2、紫 : O 配向 2。 エネルギー基準 0 は H 配向の解離状態。単位 : kcal/mol

[1] : J. Kozelka, J. Berges, R. Attias, J. Fraita, Angew. Chem. **2000**, 112, 204.

[2] : S. Rizzato, J. Berges, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka, Angew. Chem. **2010**, 49, 7443.

[3] : P. Su, H. Li, J. Chem. Phys. **2009**, 131, 014102.