

3P118

配位不飽和 2 核錯体と気体分子の相互作用に関する理論的研究

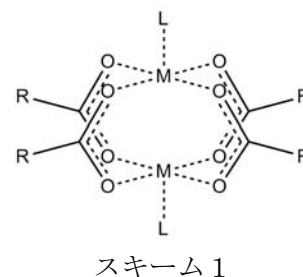
(京大福井謙一研究セ) ○土方 優, 榊 茂好

【緒言】

近年、金属イオンと有機配位子から構成される porous coordination polymers (PCPs) または metal organic frameworks (MOFs) と呼ばれる多孔性の物質群が新たなガス貯蔵材や分離材として注目されている。いくつかの PCP では open metal site (OMS) と呼ばれる配位不飽和金属部位を有している。この OMS は、気体分子との相互作用部位として働くことが示唆されており、OMS と気体分子との相互作用を明らかにする事は、その吸着能や分離能の制御に重要である。本研究では多くの PCP の構成単位である paddle-wheel 構造の OMS と気体分子との相互作用に注目し、様々な気体分子の相互作用エネルギー (E_b)、結合性、および電子構造の変化について理論計算から検討した。

【計算】

paddle-wheel 構造 (スキーム 1) では、カルボン酸配位子が金属イオン ($M = \text{Cu}$ または Ni) 二つを架橋し、その軸位の OMS に対し気体分子 (L) が相互作用する。このモデル構造の構造最適化は DFT 法 (M06L) で行い、相互作用エネルギーは MP2、MP4 (SDQ) 法で評価した。なお、Cu-L 間の距離 $r(\text{Cu-L})$ については、M06L ($r = 2.27 \text{ \AA}$) と MP2 法 ($r = 2.29 \text{ \AA}$) でほぼ同程度であることを確認した。



【結果と考察】

Cu-paddle-wheel 錯体 1 の場合、open shell singlet および triplet 状態をとり得るが (スキーム 2)、 $L = \text{CO}$ の場合のエネルギー差は極く小さい。これは、 L が主に Cu の $4p_z$ 軌道と相互作用し、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が相互作用にそれほど大きな影響を与えないためと考えられる。

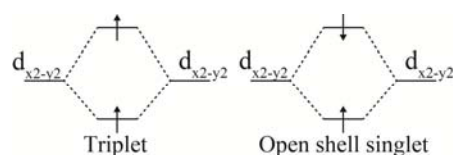


表 1 に示すように、triplet 状態における E_b は $\text{NO} \sim \text{N}_2 < \text{CO} \ll \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{NC}$ の順に大きくなり、電荷移動 (CT) の増大と共に E_b も増大する傾向が見られた。CO と CH_3CN はこの傾向から外れるが、これは配位する C または N 原子がそれぞれ正電荷および負電荷を帯びており、このため CO の場合にはカチオン性の Cu との静電安定化が減少し、 CH_3CN の場合には増大したためと考えられる。

表 1 Cu-paddle-wheel に対する E_b (kcal·mol⁻¹)

L	CO ^{b)}	CH ₃ CN	CH ₃ NC	NO	N ₂
E_b ^{a)}	5.8 (5.7)	11.4	13.4	2.9	3.4
$r(\text{Cu-L})$	2.267 (2.256)	2.193	2.174	2.292	2.394
L からの CT	0.213 (0.213)	0.125	0.222	-0.111	0.100

a) Counterpoise 補正した MP4 (SDQ) 法による L 一分子当りの安定化エネルギー

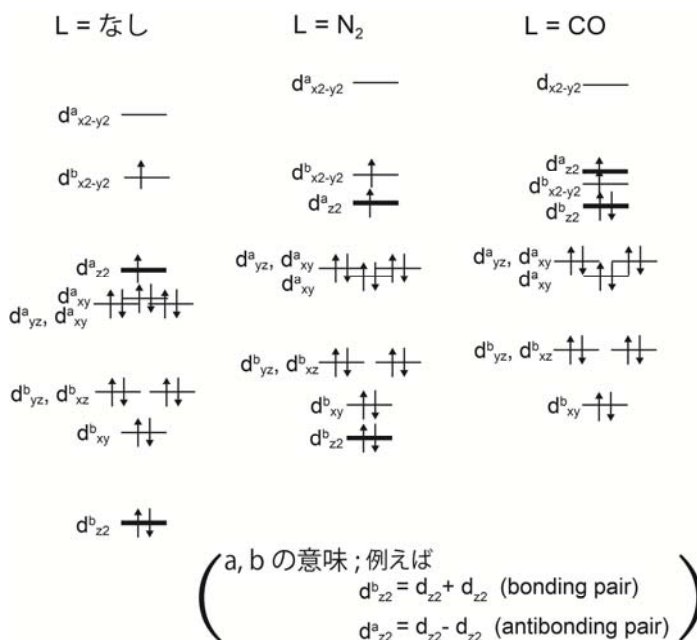
b) 括弧内は open shell singlet に対する値

一方、Ni-paddle-wheel 錯体 **2** では Ni が d⁸ 電子配置のため、closed shell singlet, open shell singlet, triplet, quintet 状態をとり得る (スキーム 3)。気体分子 L が存在しない場合は、triplet 状態が最安定であり、次いで singlet, quintet の順となった (表 2)。L = CO, CH₃NC の時は quintet 状態が最安定となり、L = N₂ の時には triplet 状態が最安定となった。

表 2 Ni-paddle-wheel(R=H)の M06L によるスピン状態の相対的安定性(kcal·mol⁻¹)

Spin state	2	2 (L = N ₂)	2 (L = CO)	2 (L = CH ₃ NC)
Closed shell singlet	+13.3	+20.1	+38.3	+35.4
Triplet	0.0	0.0	0.0	0.0
Quintet	+20.6	+3.7	-2.0	-10.5

このような気体分子 L に依存したスピン状態の違いは、L の配位による Ni の d_{z^2} 軌道の不安定化の程度の違いによるものと考えられる。L = N₂ と CO では d_{xy} , d_{yz} , d_{xy} 軌道に比べ d_{z^2} 軌道の不安定化が起こる (スキーム 3)。このため、L = N₂ では triplet と quintet 状態のエネルギーが小さくなり、L = CO の場合には d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$ のエネルギー準位が逆転し quintet 状態が安定となる。より共与性の大きな L = CH₃NC ではさらに、quintet 状態が安定となる。このように、気体分子の吸着によりスピン状態が変化することは興味深い。電子状態、相互作用、および Cu-paddle-wheel との比較などの詳細については当日発表する。



スキーム 3