

金属錯体の分子構造シミュレーション - シアノ錯体について -

(愛知県立大・情報) ○田浦俊明、篠原奈都子

【序論】

金属錯体は、主に、配位子が2個金属イオンに結合した2配位のものから、8個結合した8配位のものまで存在し、様々な立体構造をとる。このうち、4配位と6配位のものについては、その構造異性性に関して、膨大な数の研究が行われており、どの構造が安定性かはほぼ明らかになっている。しかし、7配位の錯体については、どの構造異性体がどの程度安定か、またその理由は何かということについてはあまりよくわかっていない。そこで、本研究では、量子化学計算(密度汎関数法)による評価と配位子間の静電反発による安定・不安定の評価によって、7配位金属錯体の立体構造を考察した。用いた錯体はシアニ化物イオン(CN⁻)の7配位金属錯体である。

【方法】

異性体の安定性を求める評価方法として、以下に示す2つの方法を用いた。

[1] 配位子間の静電的な反発力による評価

静電的な反発力は、2配位子間の距離の逆2乗の総和($\sum 1/r^2$)によって求められる。配位子間の距離は近ければ、互いの反発力が大きくなる。反発力が大きくなれば、構造は不安定になる。したがって、 $\sum 1/r^2$ は小さいほど安定な構造であると判断できる。

[2] 量子力学的な評価

Gaussian09を用いた量子化学計算によって収斂した構造のもつエネルギー差から構造を推定する。しかし、異性体のもつエネルギー差は非常に微小である。その差を明瞭にするため、ボルツマン式を用いて異性体の存在比を算出する。

◇ ボルツマン式

$$P_h/P_l = \exp\{(E_l - E_h)/RT\}$$

P_h : 高エネルギーの異性体の割合,

P_l : 低エネルギーの異性体の割合

E_h : 高エネルギーの異性体のエネルギー

E_l : 低エネルギーの異性体のエネルギー

R: 気体定数, T: 絶対温度

【結果と考察】

ここでは、 $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ について得られた構造異性体の安定性の評価結果を示す。中心金属はレニウム (Re^{3+})、配位子はシアン化物イオン (CN^-)である。この金属錯体について、Gaussian09 を用いて得た最適化構造を図 1 に示す。左が五角両錐、右が面冠三角柱の錯体である。

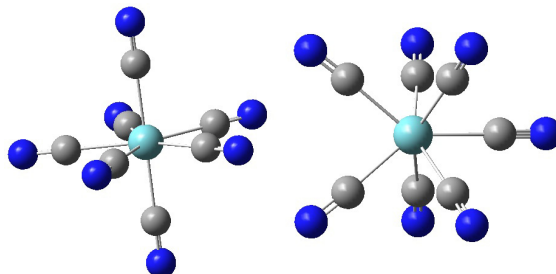


図 1 : $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ 錯体の構造異性体

計算方法には DFT/ B3LYP、基底関数は LanL2DZ を用いた。Vacuum は真空中で最適化した構造の結果、WaterOpt は水中 (IEFPVM) で最適化した構造の結果、WaterEnergy は真空中で最適化した構造について水中の条件 (IEFPVM) でエネルギー計算をした結果である。

・ 評価方法 [1] による結果

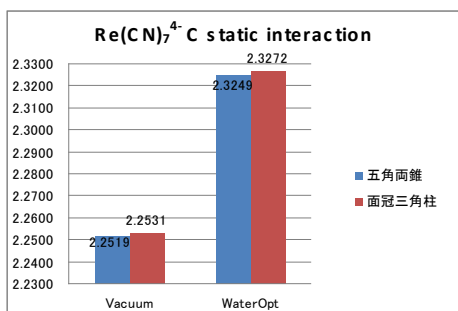


図 2 : 静電的な反発力 ($\Sigma 1/r^2$) による評価

・ 評価方法 [2] による結果

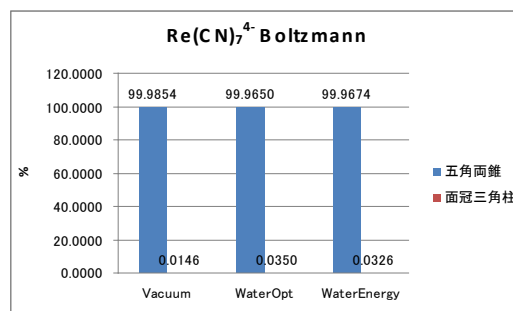


図 3 : 量子力学的な評価

[1]の結果 (図 2) より、 $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ に対して配位子間の静電的な反発力から評価をすると、真空中 水中どちらも五角両錐の反発力が面冠三角柱よりも小さく、安定な構造であると推定できる。一方、[2]の結果 (図 3) より、量子力学的な評価からも、真空中、水中問わず、五角両錐の存在率が面冠三角柱の存在率よりも圧倒的に高いことがわかる。したがって、Gaussian09 を用いた構造最適化計算によって得られた構造 (水中) が五角両錐と面冠三角柱だけであったことに加えて、[1][2]両方の結果の一致から、 $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ の異性体の中では五角両錐がもっとも安定な構造であると推定できる。X線結晶解析からも五角両錐の構造が安定であるという結果が得られている。

また、[1]の結果では異性体間に微小の差しかなかったが、[2]の評価からは異性体間に明らかな差が出ている。これより、この $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ には配位子間にはたらく静電的な力よりも量子力学的な力が強くはたらくているということも推測できる。