

結晶中における Ru(II)-SO₂ 錯体の異性化反応：配位子および結晶効果

(京大福井謙一研究セ) ○青野 信治、榊 茂好*

Influences of ligand and surrounding molecules on isomerization of ruthenium(II)-sulfur dioxide complex in crystal

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Shinji Aono and Shigeyoshi Sakaki*

【序】 d⁶ 金属の Ru(II) と SO₂ により構成される八面体型 Ru(II)-SO₂ 錯体 [Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)X]Y は、基底状態において SO₂ の S 原子が Ru(II) に配位した η¹ 型の安定構造 (GS 構造) を持つ。この結晶中に低温中で可視光を照射すると光異性化反応が起こり、GS 構造から O と S 原子が Ru(II) に配位した η² 型の準安定構造 (MS2 構造) および O 原子が配位した η¹ 型の準安定構造 (MS1 構造) へ変化する。光反応後に温度を上昇させ、逆に MS1 構造から MS2 構造へ、MS2 構造から GS 構造へ戻す事が可能であり、この錯体は分子デバイスとしての利用が期待されている (Scheme 1) [1]。

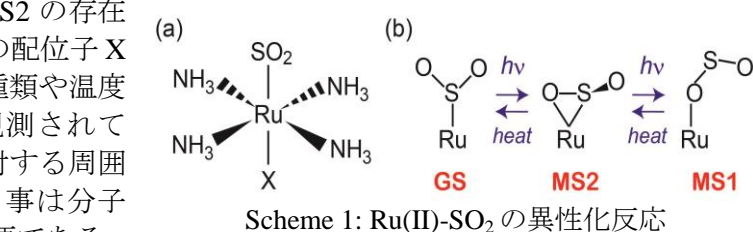
光異性化反応後の GS、MS1、MS2 の存在比は Ru(II)-SO₂ 錯体のトランス位の配位子 X の種類のみならず対イオン Y の種類や温度により大きく異なる事が実験で観測されている。従って、この異性化反応に対する周囲の分子からの影響を明らかにする事は分子デバイスの設計・制御の上でも重要である。

本研究では光異性化反応後の熱異性化過程について注目し、まず単分子レベルでのトランス位の配位子効果を調べる為に配位子 X が Cl、H₂O、pyridine の場合に対して遷移状態構造を最適化し、そのエネルギー変化を求め、気相中と水中での周囲の環境の違いについて比較・検討した。また X=pyridine、Y=2Cl・H₂O の場合に対して QM/MM 法を用いて遷移状態構造とポテンシャルエネルギー変化を求め、Ru(II)-SO₂ 錯体の異性化反応への結晶効果とその温度依存性を検討した。

【方法】 構造最適化およびエネルギー計算には B3PW91 汎関数による DFT 法を用いた。Ru の原子価電子には (311111/22111/411) 基底を用い、内殻電子は Stuttgart グループの ECP で置き換えた。また O、S、Cl 原子には 6-311G++(2df, 2pd) 基底、C、N 原子には 6-311++G** 基底、H 原子には 6-31++G** 基底を用いた。水中の溶媒効果は PCM 法により考慮し、結晶効果は周期境界条件に基づく QM/MM 法により取り入れた [2]。

本研究での QM/MM 法に基づく結晶中の構造決定は、次のような二段階で構築されている (Scheme 2)。反応中心以外の部分は MM 領域として点電荷と LJ 変数によるモデル化を行う。

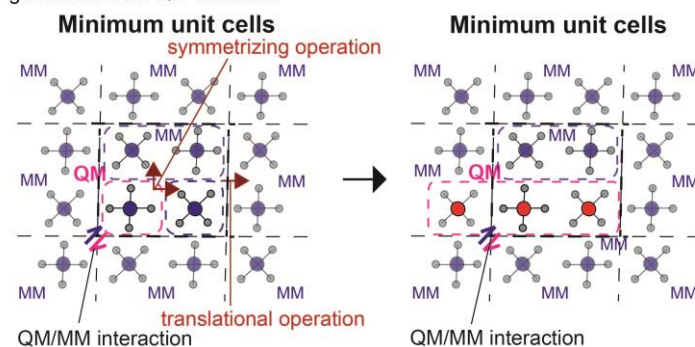
ここでは対称操作と格子ベクトルによる並進操作を用いる事で全結晶部分を再構成できる最小限の領域 (参照領域) を QM 領域として選び、計算された RESP 電荷を MM 領域に再分布させる事で自己無撞着に MM 領域の構造と点電荷を決定する [2]。得られた MM 領域を固定した条件下で、式(1)のエネルギー E_{crystal} が最少となるように反応中心部分の構造最適化を行う。

Scheme 1: Ru(II)-SO₂ の異性化反応

1. Modeling of MM crystal 2. Optimization of QM target

MM structures were self-consistently generated from QM structure.

MM structures were fixed.



Scheme 2: QM/MM 法による結晶中の構造決定

$$E_{\text{crystal}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + (E_{\text{ES}} + E_{\text{LI}}) \quad \text{式(1)}$$

ここで MM 領域を固定した条件下では MM 分子の内部エネルギーと MM-MM 間の相互作用エネルギーが一定であると見做すと、変化量 $\Delta E_{\text{crystal}}$ は反応中心 (QM 領域) の構造変化に伴う全結晶のポテンシャルエネルギーの変化量に相当する事になる。

[Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)(pyridine)] (2Cl · H₂O) の場合、単量体を QM 領域に選び、MM 領域は全て GS 構造、または全て MS1 構造であると仮定した 2 通りの MM モデルを構築した。その後、QM 領域には異性化反応を起こす単量体とそれに隣接する 2 分子からなる合計 3 分子を選び、MM 領域の構造と電荷分布を固定して、結晶中での構造変化とエネルギー変化 $\Delta E_{\text{crystal}}$ を計算した。本研究では、温度の違いは格子ベクトルの違いとしてエネルギー変化に反映されており、格子ベクトルは実験結果から引用した。

【結果】 気相中の GS → MS1 の異性化反応の構造変化では GS 構造と MS1 構造の間に MS2 構造が存在し、Ru と結合を作らない O 原子 (O_{free}) が面外に回り込むように移動する (図 1)。Ru と結合を作る O 原子 (O_{bond}) との距離 $r(\text{Ru}-\text{O}_{\text{bond}})$ が短くなり、S との距離 $r(\text{Ru}-\text{S})$ が長くなるが、それらは複雑な変化を示す事から、1 次元の反応座標としては距離の差 $q = r(\text{Ru}-\text{O}_{\text{free}}) - r(\text{Ru}-\text{S})$ が有用である。この特徴は気相中のみならず溶液中、結晶中でも共通である。



図 1: 気相中での異性化反応の構造変化 (配位子 X = Cl)

配位子 X が Cl、H₂O、pyridine の場合について、気相中でのエネルギー E_{gas} および水中での自由エネルギー ΔA の変化には、大きな配位子効果と溶媒効果が確認された (図 2)。

特に気相中ではトランス位の配位子 X が中性の H₂O や pyridine の場合は MS1 構造と GS 構造のエネルギー差は僅かであるのに対し、アニオン性の Cl の場合は MS1 構造が 10 kcal/mol 以上も不安定となる。この相違は配位子 X の種類による Ru-SO₂ 結合エネルギーの変化や X の電子供与・逆供与性や電荷の違い

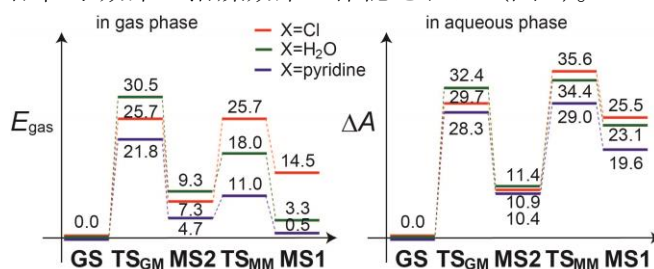


図 2: 気相中での E_{gas} および水中での ΔA の変化

によると考えられ、検討する必要がある。また水中では配位子 X の種類による自由エネルギー変化の違いは小さくなるが、X=H₂O、pyridine の場合でさえ MS1 構造が GS 構造よりも 20 kcal/mol 以上も不安定となり、エネルギー変化は気相中と大きく異なる。これは異性化反応に伴う内部エネルギーの変化だけでなく、反応中心と周囲分子との相互作用エネルギーの変化も重要である事を示唆する。結晶中でも同様のエネルギー差がみられる。

反応中心以外の結晶分子が全て GS 構造である場合と全て MS1 構造である場合は、水中の場合と同様に MS1 構造が GS 構造よりも大きく不安定化される事を示している (図 3)。特に MS2 構造と MS1 構造の間のエネルギー変化は周囲分子や温度に依存性がある。詳細は当日発表する。

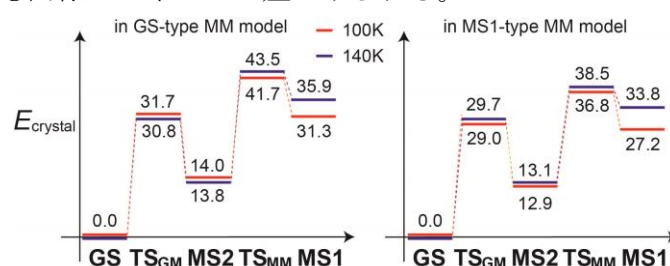


図 3: 結晶中での E_{crystal} の変化

[1] (a) A. Y. Kovalevsky, K. A. Bagley, and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9241; (b) A. Y. Kovalevsky, K. A. Bagley, J. M. Cole, and P. Coppens, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 140; (c) S. O. Sylvester, J. M. Cole, and P. G. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11860; (d) A. E. Phillips, J. M. Cole, T. d' Almeida, and K. S. Low, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1204.

[2] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77.