

2P102

特異なイオン集合体を含む金錯体結晶の安定性に関する 理論計算による解析

(大阪大学) ○近藤雄大、山中秀介、林 祥生、北河康隆、川上貴資、井頭麻子、
今野 巧、 奥村光隆

Theoretical analysis on stability of Au complexes crystals containing peculiar ionic clusters

(Osaka Univ.) ○Yudai Kondo, Shusuke Yamanaka, Sachio Hayashi, Yasutaka
Kitagawa, Takashi Kawakami, Asako Igashira-Kamiyama, Takumi Konno, Mitsutaka
Okumura

【序】

通常、金属錯体の結晶では、プラス電荷を帯びた金属錯体とそのカウンターアニオンが交互に配置し、その安定性を担保している(図 1(a))。これに対し、最近今野らのグループでは、金属錯体のブロックと、カウンターアニオンのブロックが分離した、電荷分離型非クーロン支配型イオン性固体(NICS: 図 1(b))を提唱し、実際に合成している[1]。

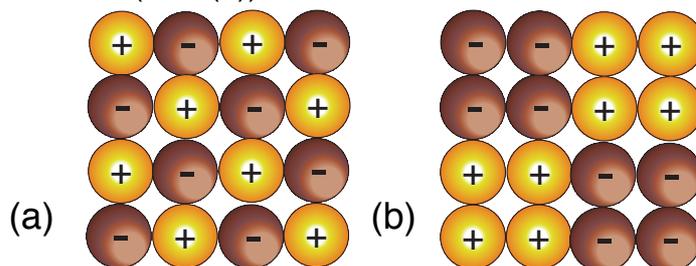


図 1 (a) 通常 of 金属錯体結晶 (b) 電荷分離型非クーロン支配型イオン性固体(NICS) の模式図

本研究では、最近今野グループによって合成された金錯体

$[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ を中心に、NICSのエネルギー論的解析を、量子化学計算に基づき行った。

【結果と考察】

$[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 中の最も大きいアニオンクラスターは図2に示す構造を持つ硝酸イオン10量体であり、B3LYP/6-31++G**計算から、その相互作用エネルギーは約2000kcal/molと算出された。一方、このクラスター周辺にはプラスイオンを持った錯体が存在し、図3(a)のように-3320kcal/molの安定化をもたらす。しかしながら金錯体間にも+2056kcal/molの反発相互作用(図3(b))があり、それを打ち消し安定となる為には金錯体-アニオンの非隣接相互作用(図3(c))も含めたバランスが必要である事が分かった。この安定化シナリオでは、硝酸イオンクラスター内は空洞であり、それ

により長距離クーロン引力の遮蔽が効かない事が重要となる。また、錯体錯体間、あるいは錯体アニオン間の相互作用も膨大で、隣接(硝酸)O-HC(錯体)などを擬水素結合として分子間力に含めればその相互作用エネルギーは、隣接間相互作用の10%程度にまで及ぶ。

また、最近、硝酸イオン内に水分子が存在する可能性が実験から示唆されており、この場合は状況がについても理論計算から考察を行う。

詳細は当日発表する。

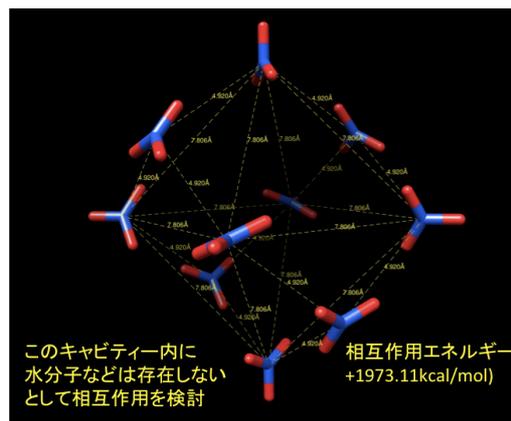


図 2 $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 中の硝酸イオン 10 量体の構造

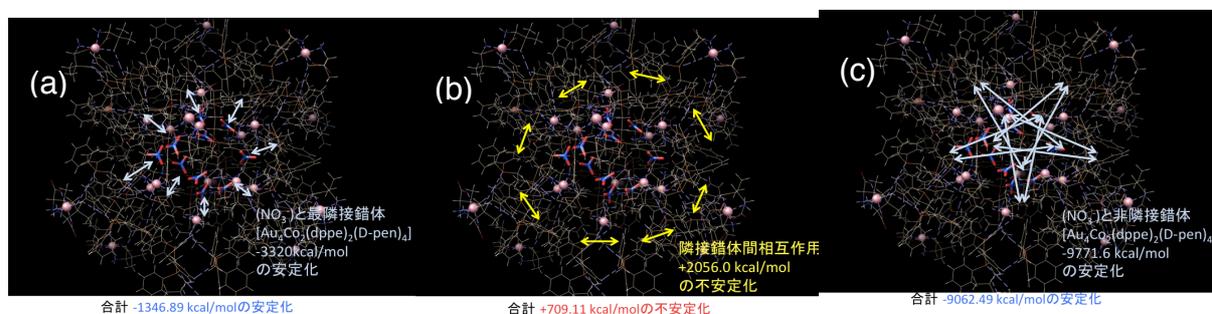


図 3 $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 中の相互作用 (a) 硝酸イオン-金錯体最隣接相互作用, (b) 金錯体間最隣接相互作用、(c) 硝酸イオン-金錯体非最隣接相互作用

【参考文献】

- [1] Raeun Lee, Asako Igashira-Kamiyama, Mitsutaka Okumura, and Takumi Konno, Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallosupramolecular Ionic Crystals
Bull. Chem. Soc. Jpn. 86, 908-920 (2013).