

2P111

[Pd₂L₄]⁴⁺かご型錯体の自己集合過程における溶媒効果の理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合文化**, FOCUS***)

○佐久間柚衣*, 増子貴子*, 平岡秀一**, 長嶋雲兵***, 立川仁典*

Theoretical study on a solvent effect of the self-assembly process with [Pd₂L₄]⁴⁺ cage complex

(Yokohama City Univ.* , The Univ. of Tokyo** , FOCUS***)

○Yui Sakuma*, Takako Mashiko*, Shuichi Hiraoka**, Umpei Nagashima***,
Masanori Tachikawa*

【序】 近年、自己集合性錯体の形成に関する研究は実験的に数多く報告されている[1-4]。しかしながら、これら自己集合体がどのように形成していくのかという形成メカニズムに関する研究[5-9]は実験的にも理論的にもほとんど行われていなかった。

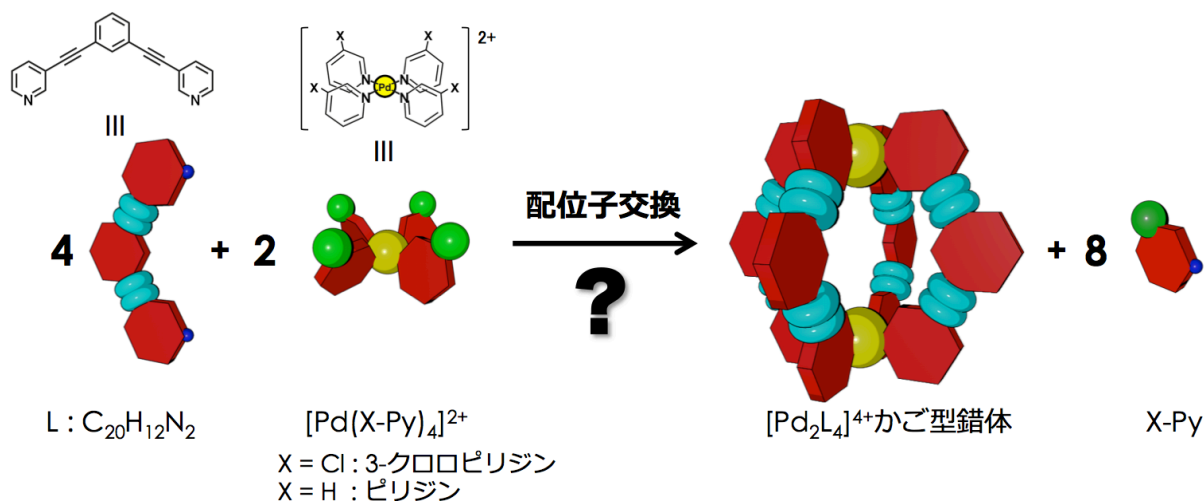


図 1. 二座配位子 L と [PdPy₄]²⁺ からかご型錯体 [Pd₂L₄]⁴⁺ を形成

図 1 に示したかご型錯体([Pd₂L₄]⁴⁺)は Hooley らの実験[1]により見出されている。平岡らは、金属錯体の自己集合過程を ¹H NMR により追跡する手法[5]を開発し、図 1 に示した平面四配位型錯体 [Pd(Cl-Py)₄]²⁺ と二座配位子 (L=C₂₀H₁₂N₂) から二核 Pd(II) かご型錯体 [Pd₂L₄]⁴⁺ を形成する自己集合過程を実験的に追跡した[7]。その結果、かご型錯体形成の最後の 2 つのステップ ([Pd₂L₄Py₂]⁴⁺ → [Pd₂L₄Py₁]⁴⁺ → [Pd₂L₄]⁴⁺) が律速段階であることを示唆した。しかしながら、反応速度が速いため全ての経路を実験的に追跡するのは困難である。また、これらの実験はすべて CH₃NO₂ 溶媒中で行われているため、溶媒効果の考慮が不可欠である。そこで本研究では、第一原理計算を用いて溶媒効果を考慮した計算を行うことでかご型錯体の自己集合過程における溶媒効果の影響を解明することを目的とした。

【方法】 計算手法は長距離補正を含む密度汎関数法である LC-OLYP 汎関数を用い、基底関数は Pd(II)には擬ポテンシャルである LANL2DZ、その他の原子には 6-31G(d)を用いて構造最適化計算および振動数解析を行った。溶媒効果は分極連続体(PCM)モデルを用いて、 CH_3NO_2 ($\epsilon = 36.6$)の溶媒効果を考慮した計算を行った。また、298.15K、1atm における自由エネルギーを用いて活性化エネルギーを算出した。プログラムパッケージは Gaussian 09 を用いた。また、単座配位子は簡単のため、Py を用いて計算を行った。

【結果と考察】 溶媒効果の有無による違いを比較するために、 CH_3NO_2 の溶媒効果を取り込んでいくつかの中間体に対して構造最適化を行ったところ、気相中とは異なる構造を形成することがわかった。特に、図 2 のように $[\text{Pd}_2\text{L}_1\text{Py}_6]^{4+}$ のような Pd(II)を 2 つもつ中間体は気相中とは大きく構造が異なり、 CH_3NO_2 溶媒中では気相中よりも Pd-Pd 原子間距離が 5.4 Å 縮まって、最終生成物のかご型錯体に近い構造を形成した。これは、溶媒和により金属原子間の反発が弱まったことと、溶媒中では双極子モーメントを増大させるような構造を形成するためだと考えられる。この結果から、かご型錯体の形成には溶媒効果が不可欠であると考えられる。そのため、自己集合過程における活性化エネルギーも溶媒効果を考慮して評価する必要がある。これらに関する詳細な議論は当日のポスター発表にて報告する。

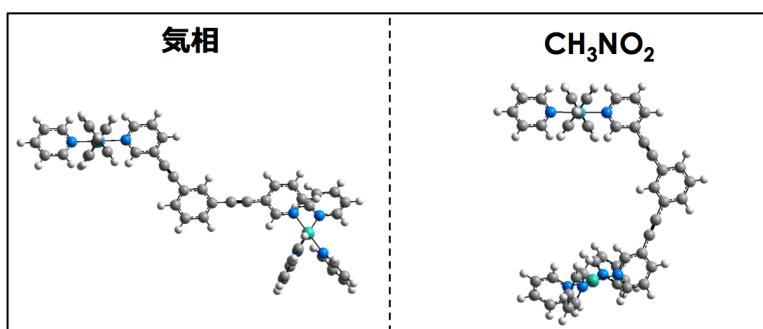


図 2. $[\text{Pd}_2\text{L}_1\text{Py}_6]^{4+}$ の気相と CH_3NO_2 溶媒中における安定構造の比較

- [1] P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.*, **46**, 4932 (2010). [2] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3295 (1998). [3] C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, **19**, 10890 (2013). [4] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **17**, 1652 (2001). [5] Y. Tsujimoto, T. Kojima, S. Hiraoka, *Chem. Sci.*, **5**, 4167 (2014). [6] M. Yoneya, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14401 (2012). [7] S. Kai, T. Kojima, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015** (submitted). [8] S. Kai, T. Kojima, Y. Sakuma, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015** (submitted). [9] A. Baba, T. Kojima, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7664 (2015).