

QM/MM 法による Ru(II)-SO₂ 錯体の結晶内異性化反応の理論的研究

(京大福井謙一研究セ) ○青野 信治、榊 茂好*

Isomerization of Ru(II)-sulfur dioxide complex in crystal;

Theoretical study with QM/MM approach

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

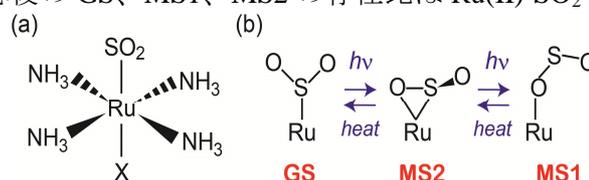
【序】 分子科学的にも結晶内での分子の振る舞いは興味深い。d⁶ 金属の Ru(II) と SO₂ から構成される八面体型錯体 [Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)X]Y は (X はトランス位の配位子、Y は対イオン)、基底状態において SO₂ の S 原子が Ru(II) に配位した η¹ 型の安定構造 (GS 構造) を持つ。この結晶に低温中で可視光を照射すると光異性化反応が起こり、GS 構造から S=O 結合が Ru(II) に配位した η² 型の準安定構造 (MS2 構造) および O 原子が配位した η¹ 型の準安定構造 (MS1 構造) へ変化する。光反応後に温度を上昇させる事により、逆に MS1 構造から MS2 構造へ、MS2 構造から GS 構造へ異性化させる事が可能であり、この錯体は分子デバイスへの応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 の種類や対イオン Y の種類や温度に大きく依存する[1]。従って、この反応に対するトランス位の配位子や、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、結晶中での遷移状態構造とポテンシャルエネルギー変化を求め、気相中、水中、結晶中の異性化反応を比較し、結晶効果を検討した。

【方法】 構造最適化には B3PW91 汎関数による DFT 法を用い、エネルギー変化は CCSD(T) 法で求めた。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 S 原子には 6-311G++(2df, 2pd)基底、C、N、O、Cl 原子には 6-311+G 基底、H 原子には 6-31+G 基底を用い、O、Cl 原子には diffuse 関数を加えた。水中の溶媒効果は 3D-RISM 法、結晶効果は周期境界条件に基づく QM/MM 法によって考慮した [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)。第一段階として反応中心以外の部分を点電荷と LJ パラメータを用いてモデル化した。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的に MM 領域の構造と点電荷を決定した [2]。第二段階として、このように定めた MM 領域を固定化し、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った。

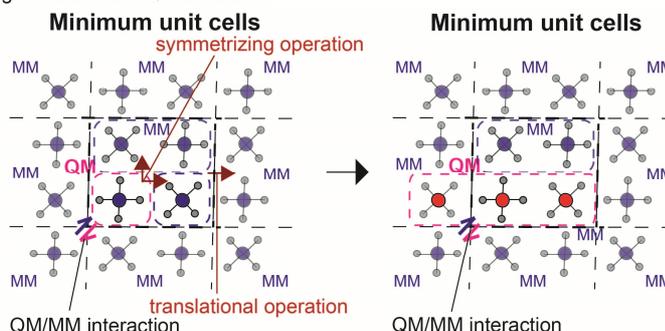
$$E_{\text{crystal}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + (E_{\text{ES}} + E_{\text{LJ}}) \quad (1)$$

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.



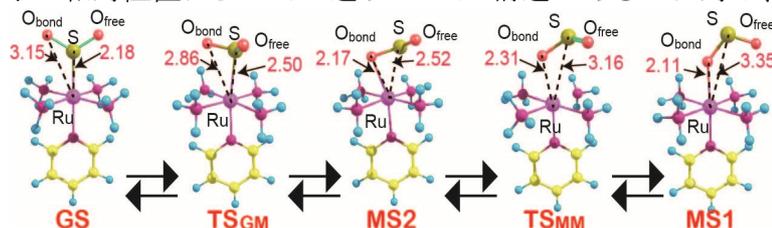
Scheme 2: QM/MM 法による結晶中の構造決定

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。

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)(\text{pyridine})](2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ の場合、第一段階として、単量体を QM 領域に選び、MM 領域は全て GS 構造、全て MS1 構造、全て MS2 構造であると仮定した 3 通りのモデルを構築した。第二段階として、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 つの単量体の合計 3 分子を選び、MM 領域の構造と電荷分布は固定した条件下で、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 1 (式(2))。本研究では、実験結果から 100K、120K、140K の格子ベクトルを引用した。

$$E_{\text{crystal}}^{\text{CCSD(T)}} \cong E_{\text{crystal}}^{\text{CCSD(T)}}(\text{QM: monomer}) - E_{\text{crystal}}^{\text{B3PW91}}(\text{QM: monomer}) + E_{\text{crystal}}^{\text{B3PW91}}(\text{QM: trimer}) \quad (2)$$

【結果と考察】 MS1 から GS への異性化反応では GS 構造と MS1 構造の間に MS2 構造が存在する。気相中と水中では O_{free} 原子の相対位置によって 2 通りの MS2 構造があるのに対し、結晶中では Cl 原子が NH_3 配位子間に存在する為、一意的に MS2 構造が定まる。比較の為、後者に対応する気相中での構造変化と、気相中、水中でのエネルギー変化を図 1 と図 2 に示した。



気相中のエネルギー E_{gas} 及び水中での自由エネルギー ΔA の変化は大きく異なり、またトランス位の配位子 X の種類によっても大きく異なる (図 2)。気相中において、トランス位の配位子 X が中性の H_2O 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 14 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によると考えられ、詳細な検討が必要である。

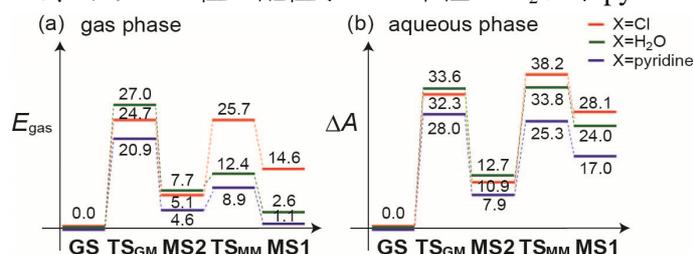


図 2: 気相中での E_{gas} および水中での ΔA の変化

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いが、 $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ 、pyridine の場合でさえ MS1 構造が GS 構造よりも 17 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、反応中心と周囲の分子の相互作用エネルギーの変化も重要であることを示唆する。

結晶中でも同様のエネルギー変化の相違が見られ、3 通りの結晶モデルいずれにおいても、MS1 構造が GS 構造よりも大きく不安定化する (図 3)。MS1 → MS2 のエネルギー障壁

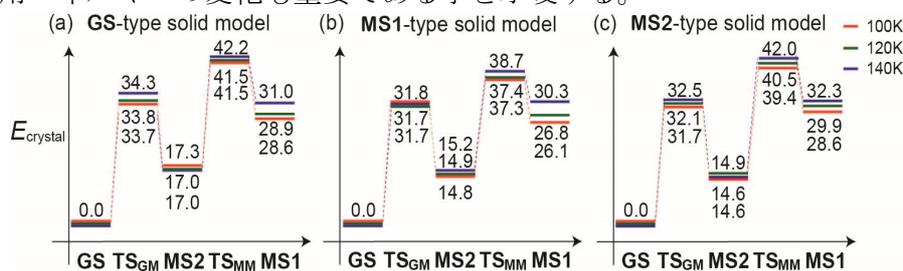


図 3: 結晶中での E_{crystal} の変化

は MS2 → GS の障壁より低く、この点は低温では MS1 から MS2 までの異性化しか起こらないという実験結果に一致する。前者は周囲分子や格子ベクトル(温度)にも依存し、温度上昇と共に障壁が低くなる点は MS1 → MS2 が起こり易くなる事を示唆する。詳細は当日発表する。

- [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.