

## 金属・配位子系における自己集合反応の理論研究

(京大院工\*, 名大院・情報科学\*\*, 京都大学 ESICB\*\*\*)

○松村 祥宏\*, 井内 哲\*\*, 佐藤 啓文\*,\*\*\*

## Theoretical study on self-assembly in metal-ligand system

(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.\*, Graduate School of Information Science, Nagoya Univ.\*\* , ESICB, Kyoto Univ.\*\*\*)

○Yoshihiro Matsumura\*, Satoru Iuchi\*\*, Hirofumi Sato\*,\*\*\*

【序論】自己集合では分子が自発的に組み上がっていき、一意的な分子集合体が高効率に生成する。これは生体系・ナノマテリアルに共通した現象である。集合体の構成要素となる分子の種類や溶媒環境が規定されたときに、どのような中間体を経て反応が進行していくのか、あるいは、進行しないのかを理解することが重要であるが、そのための枠組みは存在せず、現象の理解は未だ非常に限られている。特に多種多様で過渡的である中間体は実験による観測が困難なため、構成要素と最終生成物をつなぐ形成過程に関してはほとんどわかっていない。

自己集合に理論的にアプローチすることもまた容易ではない。秒から分スケールあるいはそれ以上の長時間スケールで起こる現象であるため、直接的な分子シミュレーション計算は実行できない。長時間スケールの問題に対しては、反応のエネルギー面を安定構造と遷移状態で特徴づけ、統計論に基づいて議論する方法が有効である [1]。しかし、自己集合系のような分子多体系では、エネルギー面が非常に複雑化し、こうしたアプローチも容易ではない。このような問題は、凝縮系における構造形成において一般的なものであり、挑戦的な課題である。

近年、東京大学の平岡グループは、金属-配位子系の自己集合反応における中間体の平均組成の時間発展を追跡する新たな実験手法を開発した [2]。構成分子の種類を様々に変えて、系統的に自己集合の時間発展が調べられており、理論と実験を突き合わせた議論が可能になってきている。

そこで、本研究では、Figure 1

に示す正八面体金属カプセルの自己集合反応を理論的に研究した [3]。配位子 L, Xともに反応部位はピリジン（基）なので、この系で起こる反応は基本的にはすべてピリジン交換反応といえる。それにもかかわらず、反応に関与する集合体によって反応が進む速度に違いが生じる結果が実験的に示唆されており、分子の多体効果が重要である。分子モデルを構築し、反応メカニズムを調べることで、そのような効果を分子論的に明らかにした。

【分子モデル】金属-配位子間の結合を適切に記述し、かつ、自己集合体の多数の構造のエネルギー計算を比較的簡便に実行するために、自己集合体のモデルハミルトニア

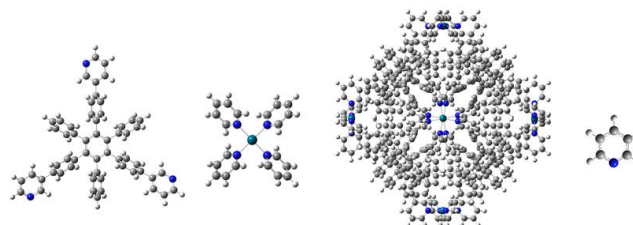


Figure 1: Self-assembly of octahedron coordination capsule,  $[M_6L_8]^{12+}$ . Tridentate ligand (L), Pd ion ( $M^{2+}$ ), Pyridine (X).

ン  $H_{\text{tot}}$  を導入した [4].

$$H_{\text{tot}} = H_{M^{a+}} + H_{M^{a+}-Y}^{\text{ES}} + H_{M^{a+}-y}^{\text{EX}} + H_{M^{a+}-y}^{\text{CT}} + H_{Y-Y} + H^{\text{Aux}}$$

右辺の第一項は、孤立金属イオン  $M^{a+}$  の項である。また、 $Y$  は配位子 ( $L$  または  $X$ ) を表し、 $y$  は  $Y$  中の反応部位であるピリジン (基) を表す。第二項は  $M^{a+}$  と  $Y$  の静電相互作用、第三項および第四項は  $M^{a+}-y$  間の交換反発項および電荷移動項である。第五項の配位子同士の相互作用および分子内相互作用には、古典力場 GAFF を用いる。第六項は補助関数であり、 $M^{a+}$  と配位子中の  $N$  原子間の短距離斥力を補正した。パラメータは、錯体  $[MX_4]^{2+}$  の量子化学計算を参照して決定した。

**【結果と考察】**  $[Pd_6L_8X]^{12+}$  の分子内配位子交換反応のエネルギープロファイルを Figure 2 に示す。また、各状態の構造における  $Pd^{2+}-N$  配位結合のトポロジーを Figure 3 に示している。配位子交換が起こる反応中心を抜き出したものである。そこで、 $N_X$ ,  $N_L$  はそれぞれ配位子  $X$ ,  $L$  由来の  $N$  原子であることを意味しており、破線は実線と比べて結合が弱く、結合距離が比較的長いことを表している。

Figure 2 のエネルギープロファイルは、**Prec 0** のエネルギーを基準にとったものである。Figure 3 に示すように、**Prec 0** は3つの  $N_L$  と1つの  $N_X$  と4配位している  $Pd^{2+}$  に対して、その他の  $N_L$  が比較的弱く配位している構造である。ピラミッド型に近い構造であるが、 $[Pd_6L_8X]^{12+}$  が有する分子内の拘束のためこの比較的弱く配位する  $N_L$  は  $N_X$  側に拘束される。これら  $N_L$  および  $N_X$  と対に位置する  $N_L$  の3つが関与する2通りの反応経路がみついている。Figure 2 において、**Prec 0** を基準に **TS 1L**, **Prec 1L** と左に進行する経路では、 $N_L$  同士が交換する。一方、**TS 1X**, **INT 1X** と右に進行する経路では、 $N_L$  と  $N_X$  が交換する。**TS 1X** と **INT 1X** は結合のトポロジーは変化ないが (Figure 3),  $Pd^{2+}-N_X$  の距離が  $0.36 \text{ \AA}$  増加している。**INT 1X** のエネルギーは  $24.9 \text{ kcal/mol}$  と比較的高いが、最終的な前駆体と考えられる安定な **Prec F** ( $-5.1 \text{ kcal/mol}$ , Figure 3) がみついている。

エネルギー障壁は、左に進行する経路よりも右の方が  $5.8 \text{ kcal/mol}$  大きく非対称である。最も基本的な過程  $[MX_4]^{2+} + [X] \rightarrow [MX_4]^{2+} + [X]$  は対称であり、障壁は  $17.4 \text{ kcal/mol}$  と、左に進行する経路よりさらに  $4.7 \text{ kcal/mol}$  小さい。このように、 $[Pd_6L_8X]^{12+}$  が有する分子内の拘束のために障壁が大きくなり、非対称になる。

**【参考文献】** [1] D. J. Wales, *Energy Landscapes*, Cambridge University Press (Cambridge) 2003. [2] S. Hiraoka, *Chem. Rec.*, **15**, 1144, (2015). [3] Y. Tsujimoto, T. Kojima, and S. Hiraoka, *Chem. Sci.*, **5**, 4167, (2014). [4] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.*, **136**, 064519, (2012).

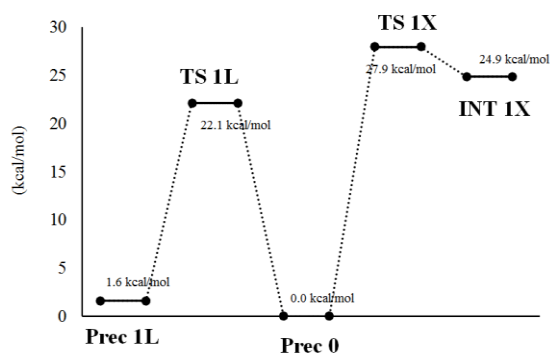


Figure 2: Energy profile of intra-molecular reaction process of  $[Pd_6L_8X]^{12+}$ .

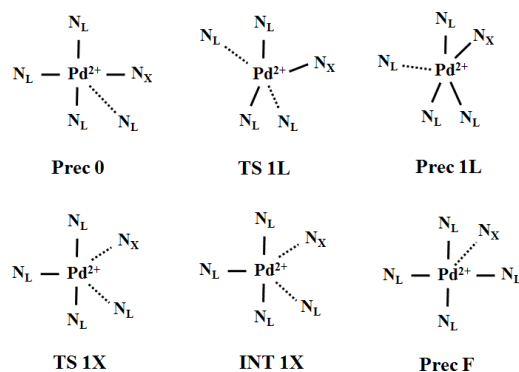


Figure 3: Topology of  $Pd^{2+}-N$  bond of reaction center in  $[Pd_6L_8X]^{12+}$ .