

2P146

V字型二座配位子からなる Pd₂L₄ かご型錯体の自己集合過程に関する理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合**, 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 the Self-assembly Process of Pd₂L₄ Cage Complex with V-shaped Ditopic Ligand

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

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

【序】 自己集合性錯体の形成に関する研究[1-4]は実験的に数多く報告されているが、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[5-7]は実験的にも理論的にもまだ少ない。図1に示した平面四配位型錯体 [PdPy₄]²⁺ はピリジン(Py)と V字型二座配位子(L)の配位子交換により、Pd₂L₄ かご型錯体[1]に自己集合することが実験的にわかっている。最近平岡らは、金属錯体の自己集合過程を ¹H NMR により追跡する手法[8]を開発し、図1に示した平面四配位型錯体[PdPy*₄]²⁺(Py*: 3-chloropyridine)と V字型有機二座配位子(L: C₂₀H₁₂N₂)から Pd₂L₄ かご型錯体を形成する自己集合過程を実験的に追跡した。その結果、かご型錯体形成の律速段階が自己集合の最後の2つのステップ(Pd₂L₄Py*₂)⁴⁺ → [Pd₂L₄Py*₁]⁴⁺ + Py* と [Pd₂L₄Py*₁]⁴⁺ → [Pd₂L₄]⁴⁺ + Py*)であることが明らかになった。

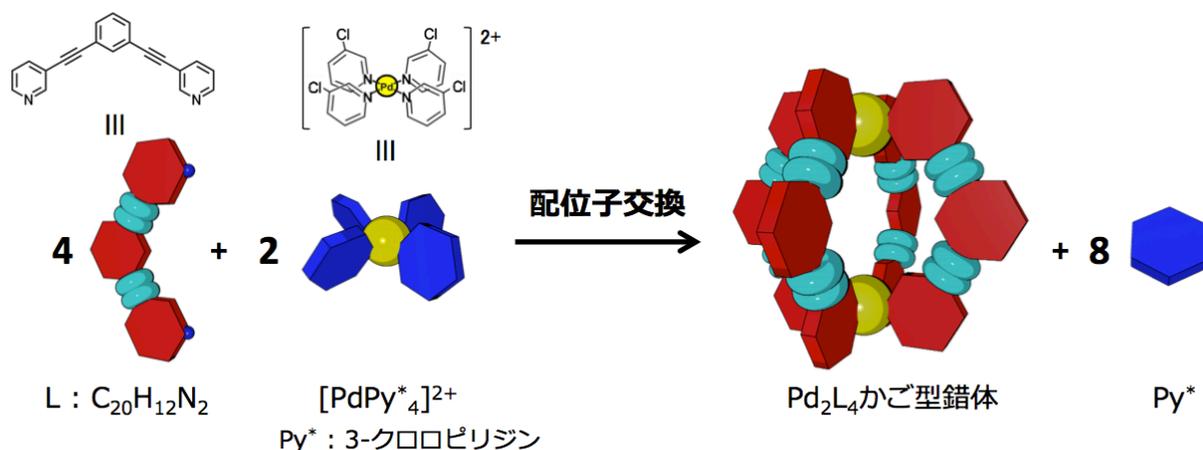


図1. 二座配位子 L と [PdPy₄]²⁺ から Pd₂L₄ かご型錯体を形成

しかしながら、かご型錯体形成までの全ての経路を実験的に追跡するのは困難である。そこで本研究では、Pd₂L₄ かご型錯体形成過程における活性化エネルギーについて密度汎関数理論(DFT)を用いて検討した。

【方法】 脱離する Py とパラジウム原子の距離、および、配位する L とパラジウム原子の距離に関する二次元のポテンシャルエネルギー曲面を作成することで、各配位子交換反応における活性化エネルギーを見積もった。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、基底関数はパラジウム原子には擬ポテンシャルである LANL2DZ、その他の原子には 6-31G(d)を用いた。溶媒効果は連続誘電体モデル(PCM)を用いて、 CH_3NO_2 ($\epsilon = 36.6$)の溶媒効果を考慮した。また、298.15 K、1 atm 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 Gaussian09 を用いた。なお、単座配位子は簡単のため、Py を用いて計算を行った。

【結果】 まず、自己集合の最後の 2 つのステップに着目した。最後から 2 つ前の中間体である $[\text{Pd}_2\text{L}_4\text{Py}_2]^{4+}$ は、L の配位する位置により 4 つの配座異性体が考えられるため、それら 4 つの異性体から $[\text{Pd}_2\text{L}_4\text{Py}_1]^{4+}$ に変換することを考慮して、最後の 2 つのステップの活性化エネルギー (ΔG_1 , ΔG_2) を求めた。その結果、 $\Delta G_1 = 18.3$ kcal/mol、 $\Delta G_2 = 17.7$ kcal/mol となり、計算値は実験値を定性的に

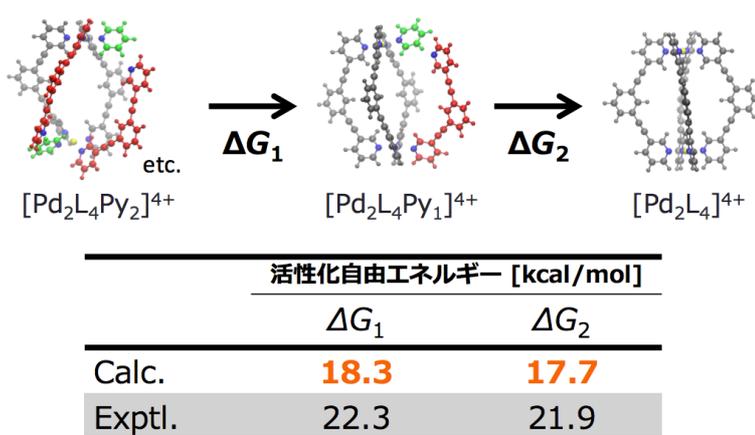


図 2. 自己集合の最後の 2 つのステップにおける活性化自由エネルギーと中間体の安定構造(赤: 片側配位の L、灰色: 両側配位の L、緑: Py、青: 窒素原子)

再現した(図 2)。また、これらの過程における遷移状態は、配位する L がねじれてかご型錯体の内側に入り込み、三方両錐型を形成することがわかった。

次に、自己集合の初期段階を解析するために、①自己集合の第一段階($[\text{PdPy}_4]^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{Pd}_1\text{L}_1\text{Py}_3]^{2+} + \text{Py}$)、②パラジウム原子が 2 つになる過程($[\text{Pd}_1\text{L}_1\text{Py}_3]^{2+} + [\text{PdPy}_4]^{2+} \rightarrow [\text{Pd}_2\text{L}_1\text{Py}_6]^{2+} + \text{Py}$)、③環を形成する過程($[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Py}_5]^{2+} \rightarrow [\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Py}_4]^{2+} + \text{Py}$)の活性化エネルギーを求めたところ、①18.1 kcal/mol、②15.7 kcal/mol、③19.1 kcal/mol となった。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。

- [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] A. Baba, T. Kojima, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7664 (2015). [8] S. Hiraoka, *Chem. Rec.* **15**, 1144 (2015).