

- 金ハロゲン化物の幾何学構造と電子構造に関する量子化学計算 -

(お茶大院人間文化) 西村 智佳, 鷹野 景子

【序】化学的に安定な金(^{79}Au)が王水に溶解するという実験事実はよく知られているが、近年、中尾らにより、過剰ヨウ素存在下の有機溶媒系に金が溶解すること、さらに温度を上下させることによって金の溶解と析出を可逆的に繰り返し行えるという興味深い報告がなされた(1式) [1]。



2つの溶解系に共通しているのは、金が金ハロゲン化物(AuI_2^- , AuI_4^- , AuCl_4^-)の形で関与していることである。本研究では、金溶解系の解析の第一歩として、金の溶解に関わる金ハロゲン化物を中心に、その幾何学構造および電子構造について量子化学的観点から考察した。

金原子の相対論的効果を適切に記述する有効内殻ポテンシャル(Effective Core Potential: ECP)の検討については、すでに報告した[2]。2原子系 AuX の金原子に対して非相対論的 ECP を用いた計算では実験値との差が 0.3 程度であるのに対して、相対論的 ECP を用いた場合は、0.1 程度であった。

【計算対象と計算方法】金ハロゲン化物およびポリハロゲン化物 3原子系(X_3^- , AuX_2^- ; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)に対して MP2, CCSD(T), B3LYP による構造最適化計算および振動解析を行った。相対論的 ECP(Au: MWB60, I: LANL2DZ)を選択し、プログラムは GAUSSIAN98 を使用した。また、金ハロゲン化物およびポリハロゲン化物 5 原子系(X_5^- , AuX_4^- ; $\text{X}=\text{I}$)に対して MP2 および B3LYP による構造最適化計算および振動解析を行った。相対論的 ECP(SBKJC(d))を選択し、プログラムは GAMESS を使用した。

【結果および考察】3原子系において、直線型構造はエネルギー極小構造であった。金ハロゲン化物では金原子は中心に位置する。得られた結合長を Table1 に示す。2原子分子の場合と同様、実験値との差は 0.1 程度以下である。計算方法による差はそれほど大きくないが、B3LYP, CCSD(T), MP2 の順に実験値に近づく傾向が見られる。net charge(Natural Population Analysis: NPA)を Table2 に示す。MP2 と CCSD(T)の値は類似しており、B3LYP の値に比べて電荷の偏りの度合いが大きい。金ハロゲン化物では、ハロゲンの種類により電荷の偏りに違いが見られるのに対して、ポリハロゲンでは、net charge の値がいずれもよく似ている。金ハロゲン化物とポリハロゲンの net charge は、おおよそ $\text{X}(-0.75)\text{-Au}(+0.5)\text{-X}(-0.75)$ 、 $\text{X}(-0.5)\text{-X}(0.0)\text{-X}(-0.5)$ のように書ける。

()	Table1 3原子分子イオン 結合長				Table2 3原子分子イオン net charge (NPA)					
	MP2	B3LYP	CCSD(T)	exp.	MP2		B3LYP		CCSD(T)	
					center	margin	center	margin	center	margin
AuI_2^-	2.608	2.646	2.633	2.566 ³⁾	0.41	-0.70	0.23	-0.61	0.41	-0.71
AuBr_2^-	2.449	2.488	2.472		0.48	-0.74	0.31	-0.66	0.49	-0.74
AuCl_2^-	2.322	2.362	2.344		0.55	-0.78	0.39	-0.70	0.56	-0.78
I_3^-	2.988	3.031	3.023	2.922 ³⁾	0.04	-0.52	-0.09	-0.46	0.05	-0.52
Br_3^-	2.626	2.673	2.659		0.05	-0.53	-0.09	-0.46	0.06	-0.53
Cl_3^-	2.362	2.398	2.396		0.06	-0.53	-0.09	-0.46	0.07	-0.53

金ヨウ化物 5 原子分子イオンでは、4 つのエネルギー極小構造が得られた。原子の位置を番号で表わした模式的な構造を Fig.1 に示す。V 字型構造では、1 に金原子が位置する構造は得られず、2 に位置する構造が得られた。その他の構造では、1 に金原子が位置する構造で極小構造が得られた。MP2 では平面四角型(square planar)が、B3LYP では V 字型が最安定構造であった。計算方法により異なる結果が得られていることから、CCSD(T)による構造探索を現在行っている。また、ポリヨウ化物については、Fig.1 の平面四角型、V 字型、T 字型 3 つのエネルギー極小構造が得られ、MP2 および B3LYP とともに最安定構造は V 字型構造であった。

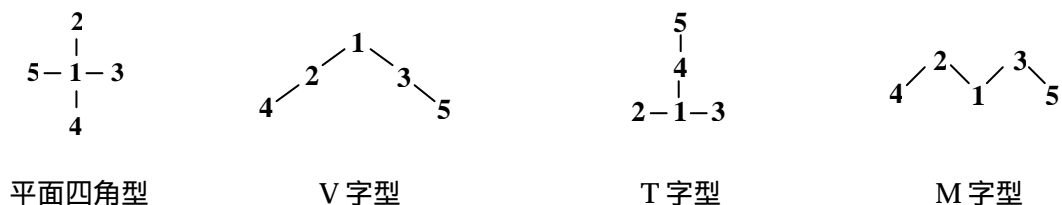


Fig.1

MP2により得られた構造パラメータ(結合長)および Mulliken chargeを Table3,4に示す。金ヨウ化物とポリヨウ化物の間で構造に類似性があるが、1-2 結合に注目すると、金ヨウ化物の結合長はポリヨウ化物に比べて 0.3 程度短い。また、金ヨウ化物とポリヨウ化物の電荷分布において、net charge のトポロジー的特徴(たとえば、正電荷の位置)が一致している点は、興味深い(Table4)。金は 1 価または 3 価の陽イオンになりやすいことが知られているが、安定な金ヨウ化物において、ポリハロゲン化物中の正電荷の位置と金原子の位置が一致している。金ハロゲン化物 V 字型構造において、金原子が 1 に位置する構造が得られず、2 に位置する構造のみが得られていることは、この電荷分布の特徴から説明できる。

イオン	構造	結合長 (Å)					
		1-2	1-3	1-4	1-5	2-3	2-4
AuI ₄ ⁻	T	1-2	2.610	1-3	2.911	1-4	2.838
	平面四角	1-2	2.690				
	V	1-2	2.634	1-3	3.144	3-5	2.831
I ₅ ⁻	M	1-2	2.622	2-4	3.356		
	T	1-2	2.956	1-4	3.260	4-5	2.779
	平面四角	1-2	2.966				
	V	1-2	3.085	2-4	2.857		

イオン	構造	Mulliken charge				
		1	2	3	4	5
AuI ₄ ⁻	T	0.19	-0.54	-0.54	0.21	-0.31
	平面四角	0.31	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33
	V	-0.53	0.30	0.21	-0.60	-0.38
I ₅ ⁻	M	0.30	-0.21	-0.21	-0.44	-0.44
	T	0.14	-0.50	-0.50	0.13	-0.26
	平面四角	0.71	-0.43	-0.43	-0.43	-0.43
	V	-0.44	0.09	0.09	-0.38	-0.38

References

- [1] Y. Nakao and K. Sone *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1996**, 897-898
- [2] 西村, 鷹野, 第 27 回情報化学討論会講演要旨集, 79 (2004)
- [3] Per H. Svensson, Jan Rosdahl, and Lars Kloo, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 305-311