

2P139 NgPtCO (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe) に関する理論的研究

(北大院理) 小野 ゆり子, 武次 徹也

【序】基底状態において $3d^{n-2}4s^2$ の電子状態を持つ遷移金属原子は不活性であるが、この遷移金属原子に原子及び原子団を付加すると、本来不活性であった遷移金属原子の反応性が增大する現象が目ざされている[1]。この活性化された金属原子の反応性は非常に富んでおり、その反応対象は開殻原子にとどまらない。van der Waals 力よりも大きな相互作用を以て希ガス原子と結合する遷移金属原子は極めて限られているが[2]、特定の遷移金属元素でなくても遷移金属カルボニル化合物中の活性化された遷移金属原子は希ガスと van der Waals 力以上の相互作用により化学結合を生じる可能性がある。既にハロゲン原子を含む KrCuF, KrCuCl 分子の存在が Gerry らにより実験的に確認されている[3]。またハロゲンを含まない化合物についても NgNiCO, NgNiN₂, NgCoCO(Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe)化合物の存在の可能性が指摘され、ab initio 法、DFT 法を用いた構造及び振動数予測が報告されている[4,5,6]。特に ArNiCO, ArNiN₂, ArCoCO 化合物について DFT 法により算出された振動数は、アルゴンマトリックス中で測定された NiCO, NiN₂, CoCO 化合物の振動数に近く、算出された結合エネルギーを併せて考察すると、希ガス遷移金属カルボニル化合物、希ガス遷移金属ニトロシル化合物が存在する可能性は非常に高い。本研究では Ni と同族の重元素である Pt を含む NgPtCO 化合物(Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe)について計算を行ったので報告する。

【計算】NgPtCO(Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe)分子に対し DFT 法(mpwpw91)を用いて基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)補正を含む構造最適化及び振動数解析を行った。計算は量子化学計算パッケージ Gaussian03 を用いて行った。基底関数は C, O, He, Ne, Ar, Kr については aug-cc-pVTZ、Xe については aug-cc-pVTZ-pp を使い、Pt には Stuttgart/Köln 有効内殻ポテンシャルを用いた。

【結果と考察】得られた構造を Table 1 に示す。PtCO 分子と希ガス(He, Ne, Ar, Kr, Xe)との零点補正と基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)補正を行った結合エネルギーはそれぞれ 1.80, 0.78, 6.23, 9.50 及び 15.3 kcal/mol と算出された。また希ガスが化学結合する能力はイオン化ポテンシャルが増大しようとする傾向、すなわち原子半径が小さくなるとともに減少し、化学的な活性は周期表の並びでは族の下方へ移るにつれ大きくなる傾向があると考えられているが He 化合物については BE(He-PtCO) > BE(Ne-PtCO)となり、常識から考えられる傾向から外れる結果となった。同様の傾向は 1988 年 Frenking らによる NgBeO(Ng=He, Ne, Ar)の研究において最初に理論予測が報告され[7]、また最近 NgNiCO, NgNiN₂ (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe)の理論的研究の中でも同様の現象が予測されると報告されている[4,5]。次に最適化構造より得られた PtCO と ArPtCO の振動数、PtCO の光源変調型マイクロ波分光器(mmW)[8]、フーリエ変換マイクロ波分光器(FTMW)[9]、赤外吸収分光(Ar-matrix IR)[10]、光電子分光法(PE)[11]による実験値を Table 2 に示す。mmW による PtCO の分子定数は FTMW で報告されているものと良く一致している。mmW による Pt-C-O 振動は 420cm^{-1} であり IR(Ar-matrix)による研究で報告されている値 916.8cm^{-1} と大きく異なっている。山崎らは IR(Ar-matrix)により報告されている ν_2 は $2\nu_2$ に相当する可能性があるとして指摘している[8]。一方 mpwpw91 計算による PtCO 分子における $\nu(\text{PtCO})$ は Ar が PtCO と結合することにより 400.5cm^{-1} から 440.6cm^{-1} へ約 10% 青方遷移する。ArPtCO 分子の $2\nu_2$ の計算値は 881cm^{-1} であり IR(Ar-matrix)で検出されたと推定される $2\nu_2$ は ArPtCO 分子に帰属することが推定できる。Ar 以外の希ガス化合物における振動数解析結果を Table 3 に示す。ArPtCO 分子と同様に $\nu(\text{PtCO})$ が大きくシフトする現象が予想される。次に Natural Population Analysis により対象分子中の各原子における各軌道の電荷を見積もった。結果を Table 4 に示す。Ar-PtCO 分子における Ar-Pt 間の結合は Ar の電子の一部が Pt の 4d, 5s 軌道に流れ込むことにより生成する。

Table 1. Equilibrium bond lengths (in Å) for PtCO and Ng-PtCO (Ng = He, Ne, Ar, Kr and Xe) and the binding energies for Ng-PtCO including zero-point vibrational energy corrections and counterpoise (CP) corrections, calculated by MPWPW91 methods.

	$r(\text{NgPt})$	$r(\text{PtC})$	$r(\text{CO})$	BE_e	BE_0	BE_e^{cp}	BE_0^{cp}
PtCO	–	1.767	1.159	–	–	–	–
He-PtCO	2.018	1.781	1.158	3.09	2.84	2.05	1.80
Ne-PtCO	2.561	1.770	1.159	1.23	1.12	0.88	0.78
Ar-PtCO	2.538	1.786	1.159	7.04	6.78	6.54	6.29
Kr-PtCO	2.605	1.794	1.159	10.21	9.92	9.78	9.49
Xe-PtCO	2.706	1.803	1.158	15.93	15.69	15.58	15.34

Table 2. Harmonic frequencies (in cm^{-1}) for PtCO and Ar-PtCO calculated at the MPWPW91 level. Experimental fundamentals for PtCO by mmW [8], FTMW[9], matrix isolation method [10] and PE [11] are also given.

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PtC})$	$\nu(\text{PtCO})$	$\nu(\text{NgPt})$	$\nu(\text{Ng-PtCO})$	Method	Ref.
PtCO	2052.2	598.5	400.5	–	–	mpwpw91	This work
Ar-PtCO	2051.5	584.3	440.6	153.1	63.4	mpwpw91	This work
PtCO	–	600	420			mmW	[8]
PtCO	–	605	–			FTMW	[9]
PtCO	2052	581	917			Ar-matrix IR	[10]
PtCO	2040	550	360			PE	[11]

Table 3. Harmonic frequencies (in cm^{-1}) for Ng-PtCO (Ng = He, Ne, Kr, and Xe) calculated at the MPWPW91 level.

	$\nu_1(\text{CO})$	$\nu_3(\text{PtC})$	$\nu_2(\text{PtCO})$	$\nu(\text{NgPt})$	$\nu(\text{Ng-PtCO})$
He-PtCO	2059.7	590.9	439.0	362.0	144.2
Ne-PtCO	2053.0	599.0	418.6	99.5	52.1
Kr-PtCO	2048.8	575.3	439.4	129.6	56.8
Xe-PtCO	2048.0	563.5	431.6	123.0	50.7

Table 4. Natural atomic orbital populations in valence orbitals and net charges (Q) for PtCO and ArPtCO derived from natural population analyses for MPWPW91 results.

	PtCO		ArPtCO	
	Natural Electron Configuration	Q	Natural Electron Configuration	Q
Ar	–	–	[core]3s(1.98)3p(5.90)3d(0.01)	0.105
Pt	[core]6s(0.98)5d(9.13)	–0.096	[core]6s(1.01)5d(9.18)	–0.181
C	[core]2s(1.14)2p(2.29)3s(0.02)4p(0.02)	0.522	[core]2s(1.17)2p(2.28)3s(0.02)4p(0.02)	0.506
O	[core]2s(1.71)2p(4.68)3d(0.03)4p(0.01)	–0.426	[core]2s(1.71)2p(4.69)3d(0.03)	–0.430

【参考文献】

- [1] 樋口容子・山北奈美・今城尚志、分子構造討論会要旨 **3P071** (2004).
- [2] J. V. Burda, N. Runeberg, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 635(1998).
- [3] J. M. Michaud, S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *Inorg. Chem.* **43**, 3871 (2004).
- [4] Y. Ono, T. Taketsugu, *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 85 (2004).
- [5] Y. Ono, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6035 (2004).
- [6] Y. Ono, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5464 (2004).
- [7] G. Frenking, W. Koch, J. Gauss, and D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8007, (1988).
- [8] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 150 (2004).
- [9] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9659 (2001).
- [10] L. Manceron, B. Tremblay, M. E. Alkhani, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3750 (2000).
- [11] B. Chatterjee, F. A. Akin, M. Moskovis, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7234 (1973).