

課題名(タイトル):

機能性分子の理論的研究

利用者氏名: ○中村振一郎(1)、佐藤済(1)、原田祐希(1)、坂本裕紀(1)

理研における所属研究室名: (1)科技ハブ産連本部 バトンゾーン研究推進プログラム 中村特別研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

金属錯体はこれまでに無数の結晶構造や物性が報告されており、これらの知見を元に様々な機能性分子・錯体が開発・実用化されてきた。

多くの金属錯体は、中心金属の種類や酸化数、配位子の種類といった属性により系統的な分類や物性の理解が可能である。このような分類が可能なのは、多くの金属錯体に於いて、酸化還元反応が配位子ではなく中心金属で優先的に起こるためである。しかし、この例外として、酸化還元活性な配位子を含む金属錯体群がある。これは、錯体における中心金属と配位子の価電子軌道の準位が近いために、配位子で優先的に酸化還元反応が起こりうる錯体群である。これらの錯体の電子状態、特に化学結合の特性や、磁性、光学特性について理解するには理論計算の活用が必須のものとなる。

このような化合物群に分類されるものとして、 PtL_2 (L は o -セミベンゾキノンジイミンもしくは o -ベンゾキノンジイミン)錯体が過去に報告されていた。この錯体は、図1に示すような結晶構造を持ち、白金原子が 3.01 \AA の距離をとった2量体のような構造をとっている。

この結晶の化学組成を考慮すると、ユニットセルに塩素を2原子含むことから、この白金錯体は単分子では1価のカチオンで不対電子を1つ持つことが期待される。一般的に白金は平面4配位構造で2価($Pt(II)$)の状態を取ることから、配位子は2つで合計して-1の電荷を取り、左右で非対称な電子状態を取ることとなる。

以上の形式電荷に関する考察から、この結晶の電子状態を記述する上で鍵となる下記の3点の疑問に答えることを目的として理論計算による考察を行った。

- (1) 白金原子間に、化学結合が存在するのか否か
- (2) この錯体の磁気的状態の決定(スピン1重項か、もしくはスピン3重項か)
- (3) 白金原子の酸化数の決定

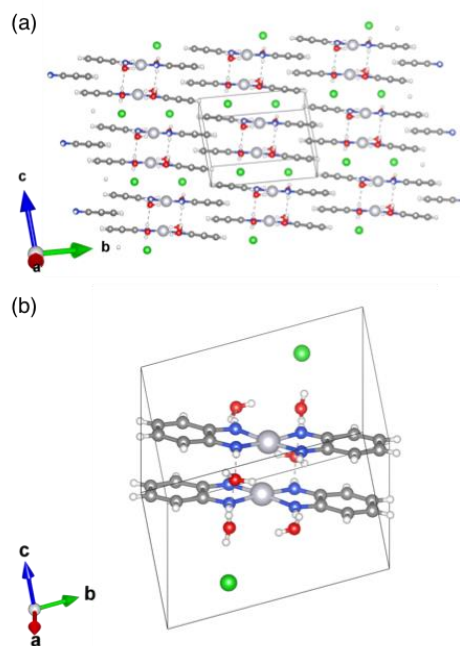


図 1 PtL_2 錯体の結晶構造。(銀、緑、赤、青、灰、白の球はそれぞれ白金、塩素、酸素、窒素、炭素、水素を表す。)

2. 具体的な利用内容、計算方法

計算には、結晶構造に対して周期境界条件を課した計算には Quantum ESPRESSO(pwscf)プログラムを、錯体のみを取り出した計算には Gaussian 16 プログラムを利用した。計算はいずれも密度汎関数理論に基づき、PBE 汎関数と Grimme の分散力補正を取り入れて計算を行った。

また、基底関数として pwscf での計算には PAW 法に基づく擬ポテンシャルと平面波基底を用い、Gaussian での計算には、白金には LanL2DZ 有効内殻ポテンシャルを、その他の原子には 6-31G(d,p)基底関数系を利用した。

3. 結果

まず、周期境界条件下で、計算手法(分散力補正の有無)とスピン状態(1重項、もしくは3重項)を決定するためにこれらの組み合わせを変えながら構造最適化計算を行った。その結果、2量体間の距離が3重項の場合は実験値よりも

0.6 Å以上長く伸びたのに対し、1重項の場合は0.1 Å以内の精度で再現したことから、この結晶構造は1重項であるとの結論に至った。加えて、分散力補正を行わない場合はc軸の格子の長さが実験値よりも0.8 Å程度長くなるのに対し、補正を取り入れた場合は0.1 Å程度の差で最適化構造が得られたことから、以降の計算には分散力補正を取り入れる必要があると判断した。

次に、この白金間での結合についての検討を行うため、白金間の距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。その結果を図2に示す。この結果によれば、白金原子間の距離が4.0 Å程度までは制限1重項での計算(図の紫色の線)がエネルギー的に安定であった。また、これ以上の距離になると、非制限1重項・三重項(同緑色・青色の線)の方がエネルギー的に安定であり、これは単量体間での結合が解離した電子状態を示している。以上を踏まえ、実験で得られた結晶構造(Pt間: 3.01 Å)では白金原子間には化学結合があると結論した。

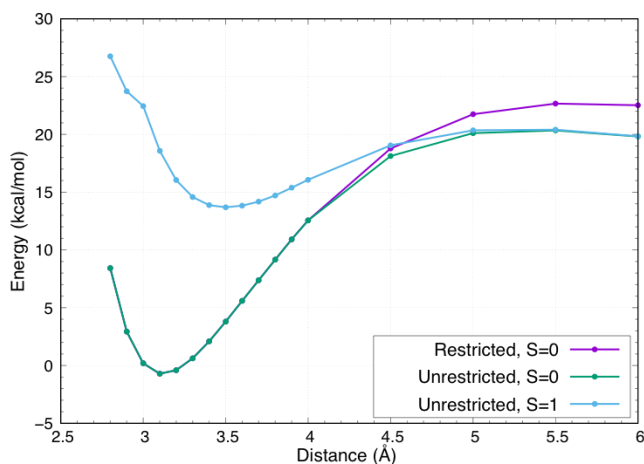


図2 Pt間の距離に対する2量体のエネルギー

最後に、自然結合軌道解析(NBO)を用いた電荷密度解析を行った。その結果、この白金原子は、6s軌道に電子を含んだ0価に近い酸化状態を持っていることが明らかとなった。また、これを踏まえて、HOMO/LUMO周辺の電子軌道を可視化したところ、白金原子同士で5d軌道・6s軌道による結合性軌道が見られた。この白金は5配位・四角錐型に近い電子状態をとっていることが明らかとなった。

4. まとめ

以上の考察から、Pt₂錯体の結晶構造では、Pt原子間で結合を形成し、5配位・四角錐型に近い電子状態をとっていることが明らかとなった。金属錯体の結合様式には様々なものが知られているが、このような5配位・四角錐型はニッ

ケル原子を中心とするものがメインで、全体として例が比較的少ない化合物群である。したがって、この結果は白金原子を中心とする錯体群の系統的理解に重要な意味を持つものとなる。なお、以上の結果については、現在論文投稿の準備中である。

5. 今後の計画・展望

白金を含む金属錯体は、平面4配位構造を取るものが多いが、空間的に空いたz軸方向において他の分子との相互作用を持つものが古くより知られている。例えば、1次元に並んだ状態で電気伝導特性を示すK₂Pt(CN)₄Br_{0.3}3H₂Oなどがよく知られた例である。近年においても、このような構造的特徴を持った新たな結晶構造が報告されている。これらの結晶の物性を理論計算で考察しながら系統的理解を得ることで、有用な触媒やデバイスへの応用可能性を探っていきたい。