

金属-配位子系における自己集合反応のための モデルハミルトニアン

○松村 祥宏¹, 井内 哲², 佐藤 啓文^{1,3}

¹京大院工, ²名大院・情報科学, ³京大 ESICB

ymat@iron.moleng.kyoto-u.ac.jp

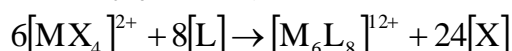
【Introduction】 分子の自己集合は構成分子が自発的に秩序だった構造に集合する動的過程であり, 生体系・物質系において重要である. 構成分子の化学的性質や溶媒が反応経路に及ぼす影響は, 反応を理解し制御するための有益な知見となる. 近年, 金属-配位子系の自己集合反応の時間発展が実験的に調べられている[1]. しかし, 実験では多種多様な中間体の平均化量を観測するため, 詳細な分子描像を得ることは難しい. そこで, 本研究では金属-配位子系における自己集合反応を簡便かつ適切に記述するためのモデルハミルトニアンを導入し, 理論的にアプローチする.

【Model Hamiltonian】 自己集合に用いられる典型的な配位子 L は, 図1に示すように化学的に2つの部位 X, Y に分割できる. X は金属 M との反応部位, Y は X を空間的に拘束する部位である. 本研究では, X と Y の間の電子的カップリングは微小であると仮定したモデルハミルトニアン H_{tot} を構築する.

$$H_{\text{tot}} = H_{M^{a+}} + H_{M^{a+}-X} + H_{M^{a+}-Y} + \delta H_{M^{a+}-X} + H_{L-L}$$

右辺の第一項は, 孤立金属イオン M^{a+} の項である. 第二項は M^{a+} と X の相互作用であり, 静電項, 電荷移動項, 交換反発項でモデル化する [2]. 第三項および第四項は $M^{a+} - Y$ 間の静電項, Y の存在による $M^{a+} - X$ 間の静電項の変調である. 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.

金属カプセル M_6L_8 の自己集合にアプローチする.



金属 M は Pd であり, X はピリジン, L は図1の三座配位子である. $H_{M^{a+}-X}$ の記述に4つのパラメータを用い, MX_4 の量子化学計算を再現するように決定した.

【Results】 基本的な配位子交換反応の反応物, 前駆体, 遷移状態のエネルギープロファイルを図2に示す. MX_4 と X の反応 ($A = X$) に関して, モデルと量子化学計算の結果を示している. 量子化学計算において, 構造決定・エネルギー計算は M06/LANL2DZ で行っている. 反応物からの相対エネルギーで比較すると, 遷移状態のエネルギーは, 0.2 kcal/mol の差であり, 両者の一致は良好である.

また, MX_4 と L の反応 ($A = L$) のモデル計算の結果も図2に示している. L 中の置換基を $R = H$ とした (図1). 前駆体および遷移状態の反応物からの相対エネルギー値は, $A = X$ の場合と比べて 1.5 kcal/mol 程度安定となった.

【References】 [1] Y. Tsujimoto, T. Kojima, and S. Hiraoka, Chem. Sci. 5, 4167, (2014). [2] S. Iuchi, J. Chem. Phys, 136, 064519, (2012).

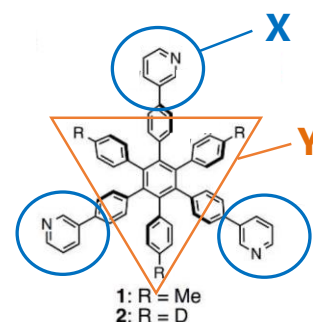


図1. 実験系の三座配位子 L

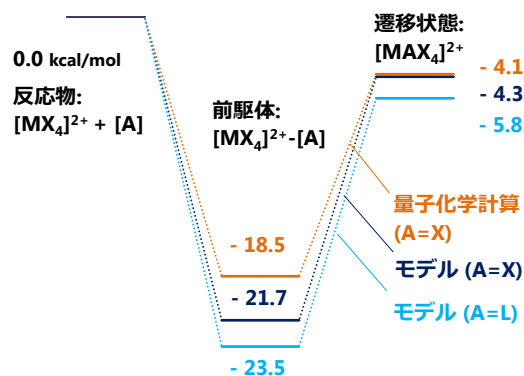


図2. 配位子交換反応のエネルギープロファイル