

遷移金属錯体の分子シミュレーション

Molecular Simulation on Transition-Metal Complexes

理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室 北川 宏

背景と目的

プロトン移動は燃料電池の電極反応、触媒による二酸化炭素還元反応、光合成など、水、酸素、二酸化炭素が関与する酸化還元反応において鍵となる役割を果たしている。プロトン伝導体は燃料電池やセンサーに広く利用されており、特に燃料電池の能力を大きく左右する枢要部材であるため、活発に研究されている。当研究室では、新たなプロトン伝導体として、遷移金属錯体が連続した格子や鎖状構造を形成した配位高分子に着目し、合成と物性評価を進めてきた。配位高分子は規則的に配置された細孔を有し、細孔の形状・サイズを制御可能であるため、ガス分離・吸蔵、高選択性触媒などへの応用が期待されている。

図 1 は当研究室で開発した新規配位高分子 $[(dach)Pt(bpy)Br]_4(SO_4)_4 \cdot 28H_2O$ (dach: cyclohexanediamine, bpy: 4, 4'-bipyridine) の結晶構造である。Pt は 2 価と 4 価の混合原子価状態にあり、Br を介して交互に並んだ 1 次元鎖

を形成している。鎖間は bpy で結合されており、正方形の断面を有するチューブが a 軸方向に伸びている。チューブ内には bpy のみが露出した疎水的な環境になっており、水分子が充填されている。このような状況は、高速な水分子輸送が理論的に予想されているカーボンナノチューブと類似している。

一方、Pt に結合した dach が正方形の頂点に位置しており、dach の立体障害のためにチューブ間にも空隙が存在する。チューブ間の空隙には、水分子に加えて対イオンである硫酸イオンが存在している。また、dach のアミノ基が露出しているため、チューブ間と比較して極性の高い環境になっている。

この配位高分子の空隙には水分子と硫酸イオンしか含まれておらず、一見したところプロトン供給源が存在しないように思える。それにもかかわらず、 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 台に達する高いプロトン伝導度を示す。プロトン供給源を特定するため、結晶中に含まれる各水素の脱離しやすさを第一原理計算により求め、代表的な酸性分子と比較した。

方法

X 線構造解析で得られた結晶構造はディスオーダーを含んでいるため、Material Studio を用いて図 2 のようなディスオーダーを含まず最も立体障害の小さいモデル構造を作成した。Firefly ver. 8.0.1 に装備された B3PW91 ハイブリッド汎関数によりモデル構造を最適化した。水による溶媒和効果は連続誘電体モデルで取り入れた。Pt と Br の基底関数としてそれぞれ Stuttgart RSC 1997 ECP と Stuttgart RLC ECP を用い、他の元素には 6-31+G(d) を適用した。

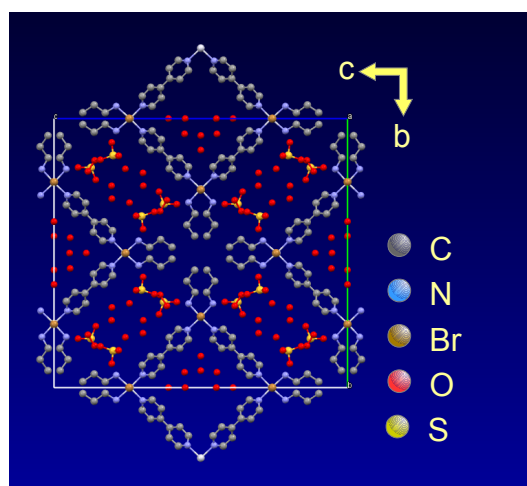


図 1 : $[(dach)Pt(bpy)Br]_4(SO_4)_4 \cdot 28H_2O$ の結晶構造の a 軸投影図。水素は省いている。

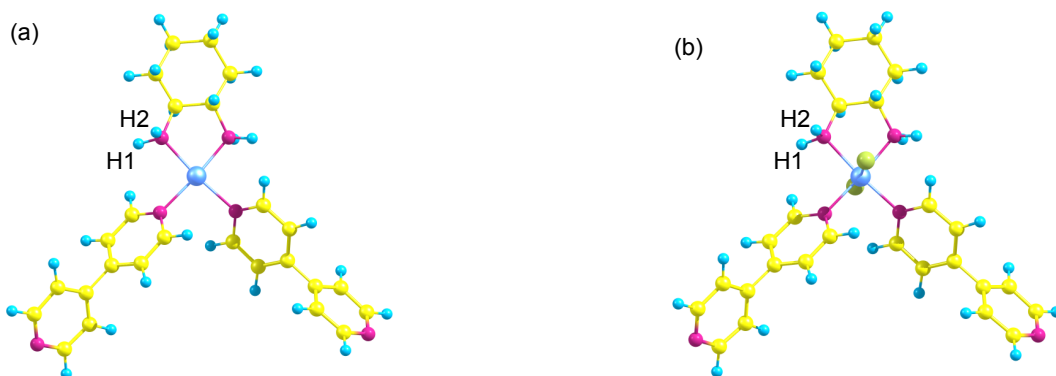


図2：プロトン脱離エネルギーの計算に用いたモデル構造。黄、水色、紫、黄緑、青銀色はそれぞれ炭素、水素、窒素、酸素、白金を表す。各モデル中で、H1、H2はそれぞれ dach のアミノ基のエカトリアル水素とアクシヤル水素である。(a) $(dach)Pt^{II}(bpy)_2$. (b) $(dach)Pt^{IV}Br_2(bpy)_2$

以上の計算から求めたプロトン脱離前後のエネルギー変化から、次式にしたがってプロトン脱離エネルギー ΔE を求めた。



ここで、 $HA(aq)$ 、 $A^-(aq)$ はそれぞれプロトン脱離前後のモデル構造である。

結果と考察

計算から得られた ΔE を表 1 に示す。 ΔE が小さいほどプロトンが脱離しやすく、強い酸性を示すと期待される。実際に、塩酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、硝酸などの強酸は 70~140 kJ/mol と小さい。2 価の白金に結合した dach のアミンは imidazole と同程度の ΔE であり、プロトン供給源としての効果は小さいと予想される。一方、4 価の白金に結合した場合、dach の ΔE は炭酸と同程度であり、比較的強い酸性を示すと考えられる。このようにアミンが酸として作用するのは、白金への電荷移動によってアミン上の電子密度が低下し、プロトンとの結合エネルギーが低下したためだと考えられる。本研究によって、プロトン供給源としてアミン類が利用できることが判明し、プロトン伝導性配位高分子を開発するための新たな戦略が見出された。

表 1: 代表的な酸に対して計算した水中でのプロトン脱離エネルギー (ΔE).

Molecule	ΔE	Molecule	ΔE	Molecule	ΔE
HCl	70.7	CH ₃ SO ₃ H	151	C ₆ H ₅ OH	236.3
CF ₃ SO ₃ H	107.5	H ₂ CO ₃	178.3	imidazole	253.0
H ₂ SO ₄	130.6	$(dach)Pt^{IV}Br_2(bpy)_2$:H1	185.4	$(dach)Pt^{II}(bpy)_2$:H2	258.8
HNO ₃	139.0	$(dach)Pt^{IV}Br_2(bpy)_2$:H2	197.4	$(dach)Pt^{II}(bpy)_2$:H1	266.3
C ₆ H ₅ SO ₃ H	150.2	CH ₃ COOH	207.9		