

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Intercalation of
Metal Complexes by a Clay(粘土への金属錯体の
インターカレーションに関する理論的研究)

学位論文内容の要旨

1. 緒 言

粘土鉱物はシリケートとアルミネートの4面体と8面体が2次網目状に連結した層構造を持つ層状無機化合物の一種である。粘土鉱物には格子内の金属イオンの同形置換により種々のタイプが存在する。イオン交換容量(CEC)を持つタイプのモンモリロナイトやサボナイトは負に帯電しているために陽イオンを静電的に吸着する。一方、タルクやバイロフェライトのようなCECを持たない粘土も存在する。これらのタイプは電荷を持たないにもかかわらず、堅固な積層構造を形成している。

最近、実験により平面的で大きな配位子を持つ金属錯体が粘土表面上に立体規則的な吸着をすることが見出されてきた。特に、光学異性体を持つ $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ や $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$ の金属キレートが粘土に吸着するときには、その最大吸着量がラセミ混合物と一方の型の光学異性体(エナンチオマー)のみの場合とでは約2倍量の違いがあることがわかってきた。このような顕著な吸着量の相違は他のイオン交換材料では現れず、粘土に特有の現象であり、粘土鉱物を吸着担体とした光学分割や不斉合成法への道を開くものと考えられる。上に述べた立体選択的吸着の起こる原因としては、粘土表面上で金属錯体同志が立体選択的な相互作用をしているためとみなされる。しかし、実験から錯体間の相互作用の詳細を明らかにするのは困難である。

本研究の目的は、粘土への金属錯体の吸着を理論的に研究することにより、吸着した分子間に働く立体選択的な相互作用を明確にし、さらに、粘土表面上における不斉識別のメカニズムを理解することである。

2. 方 法

次のような順序で研究をおこなった。

(1) 粘土の電子状態の計算

粘土のモデルとしてシリケート層($[\text{SiO}_4]^{4-}$)および、アルミネート層($[\text{AlO}_4]^{5-}$)が2次元網目状に連結したクラスタとした。クラスタの電子状態をHartree-Fock法(基底関数STO-3G)によって計算した。クラスタの有効電荷はクラスタの周囲の静電ポテンシャルエネルギーを再現するように最小二乗法によって決定した。算出したクラスタの有効電荷を表1に示す。

(2) 粘土と金属錯体との吸着エネルギーの計算

金属錯体は配位子間の相互作用を無視して、分子軌道法(ab initio法)により各原子のマリケン電荷を算出し有効電化とした。金属錯体と粘土の吸着エネルギーは遠距離静電エネルギー、および近距離エネルギー(ファンデアワールス力と電子反発力の和)で算出した。

(3) モンテカルロシミュレーション

粘土への金属錯体の吸着熱平衡分布はモンテカルロ-メトロポリス法を適用して算出した。粘土の平面には周期境界条件を適用した。粘土のクラスタモデルとして40個の $[\text{SiO}_4]^{4-}$ と8個の $[\text{AlO}_4]^{5-}$ をユニットセルに選んだ。吸着モデルを図1に示す。この系が温度300Kで熱平衡に達した後、10万回モンテカルロシミュレーションを試行して系の平均吸着エネルギーを算出した。また、この系の自由エネルギーから安定な配置を求める。さらに水溶媒における吸着のシミュレーションには、水を距離に依存する誘電率をもつ連続体として扱った。

表1 シリケートシートの有効電荷

Atom	effective charge	cluster
Si	1.241	
O	-0.6027	
H	0.2658	
Al	0.9726	
Si	0.9959	
O	-0.6043	
H	0.2883	

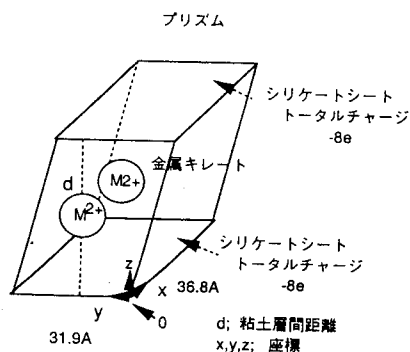
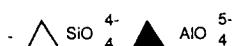


図1 吸着モデル

3. 結果

(1) 4面体層に吸着した単体の金属キレートのモンテカルロシミュレーション

$[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ 1個の金属キレートを粘土の4面体層間にインターカレートさせた場合を理論的に解析した。粘土の層間距離を10Å-20Å変化させて金属キレートの吸着エネルギーを算出した。温度300Kにおける熱平衡分布の解析の結果、粘土の層間距離11Åの時が最も安定な吸着エネルギーを持つことがわかった。この結果はX線回析の実験から得られた11.3Åと一致している。また、金属キレートは層間距離や水分子の存在に依らず、 C_3 軸を4面体層の面に垂直にして配向していることがわかった。このことも、電気二色性の実験結果と一致する。金属キレートの吸着安定位置は配位子の上下端の3つの水素原子が4面体層の上下層の六角形の穴の中心に位置していることがモンテカルロシミュレーションにより推定された。

(2) 金属キレートのラセミ混合物、およびエナンチオマーの粘土への吸着相互作用のモンテカルロシミュレーションによる比較

$[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ 金属キレートの粘土への吸着を水溶媒を含む系で調べた結果を以下に示す。図2に水溶媒中の2つの金属キレート間距離に対する自由エネルギーを示す。ラセミ混合物ではエナンチオマーの場合より約4Åの距離だけ両錯体が近づいた位置で安定な自由エネルギーを持つ。また、相互作用エネルギーはラセミ混合物の方が約2KJ/mol安定である。 $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ の粘土への吸着ではラセミ混合物の方がエナンチオマーよりも安定な吸着をすることが理論的にも明らかになった。この系の安定吸着位置のxy平面図を図3に示す。この図により、ラセミ混合物ではエナンチオマーよりもコンパクトな会合体を作って吸着していることがわかる。配位子間のファンデアワールス力が安定な錯体の会合体の形成に寄与している。

$[M(bpy)_3]^{2+}$ 金属キレートに対しても同様なシミュレーションをおこなった。図4に自由エネルギーを示す。このキレートの場合は、ラセミ混合物、エナンチオマー共に錯体間距離が約9.3Åの位置で自由エネルギーが最小となり、両者の吸着の差異は見出せなかった。2個の錯体間の平均相互作用エネルギーは $[M(phen)_3]^{2+}$ の方が $[M(bpy)_3]^{2+}$ よりも約50KJ/mol安定である。このように配位子の形状に依存した錯体間の相互作用の相違を明らかにした。

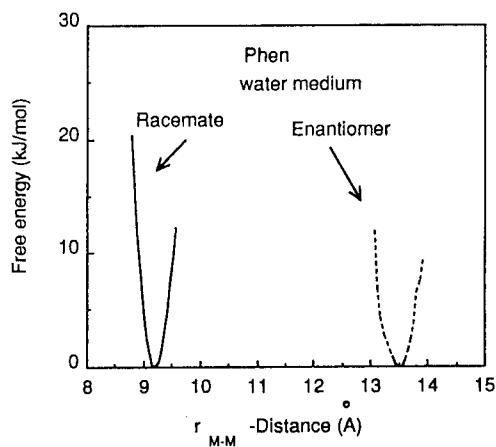


図2 自由エネルギー $[M(phen)_3]^{2+}$

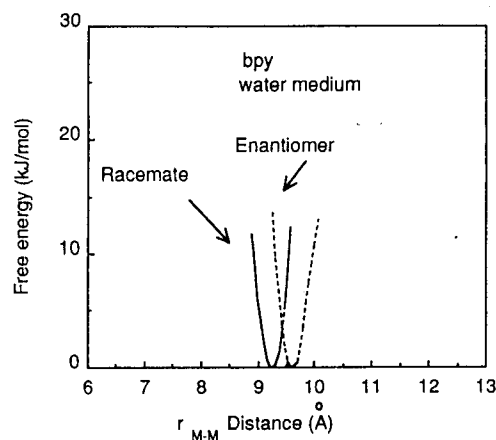
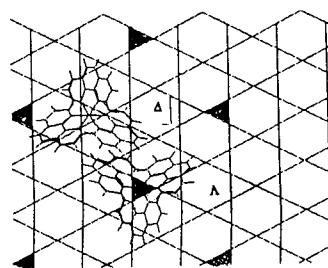
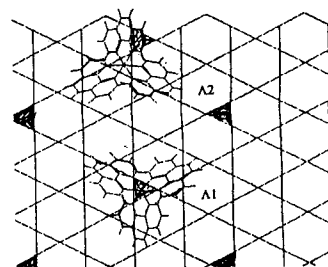


図4 自由エネルギー $[M(bpy)_3]^{2+}$



a) ラセミ混合物



b) エナンチオマー

図3 $[M(phen)_3]^{2+}$ の安定位置
xy-平面

(水溶媒)

4. 結論

本研究では、初めて粘土-錯体系へ統計力学的方法を適応し、金属錯体の粘土への吸着構造を理論的に解析した。その結果、吸着分子間の相互作用における立体化学的効果を定量化することができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 引 地 邦 男

副 査 教 授 加 藤 重 樹 (京大・理)

副 査 助 教 授 河 村 雄 行

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Intercalations of Metal Complexes by a Clay

(粘土への金属錯体のインターカレーションに関する理論的研究)

粘土鉱物は2次元層状の無機高分子であり、広い表面積や触媒作用のために古くから吸着剤、触媒等に用いられてきた。1つの層は、シリケートの4面体層とアルミニオートの8面体層が重なり合った構造をとっている。層は負に荷電しており、この電荷を相殺するために層間に陽イオンが吸着している。層間の陽イオンは、容易に他の陽イオンと置換することができる。このように層状化合物の層間に、外から別の分子が入り込むことをインターカレーションと呼ぶ。

最近、光学活性な金属錯体が粘土鉱物にインターカレートする時に、錯体間に著しい立体選択的な相互作用が働くことが見いだされた。例えば、 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-phenanthroline) の場合、ラセミ混合物の飽和吸着量は純粋なエナンチオマーに比べて2倍も大きい。このことは層間で錯体がラセミ対をつくってエナンチオマーよりもコンパクトな吸着状態になっていることを推定させる。このようにラセミ混合物とエナンチオマーで吸着量が異なることは粘土に特有の性質であり、ほかのイオン交換体では見ることができない。粘土の層間で吸着した錯体の相互作用の詳細、あるいはその相互作用において果たす粘土面の役割等について種々の実験がなされてきた。しかし、粘土が微細な結晶としてしか得られずX線構造解析のような手法を使うことができないことなどもあって、今までのところ明確な結論は得られていない。

本論文は、上で述べたような光学活性な金属錯体が粘土層間にインターカレートした系を理論的に調べることを目的としている。熱平衡状態における錯体の吸着構造を求め、錯体間の相互作用の詳細を明らかにしようとした。その結果、インターカレートした $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ や $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) において、

粘土面上で錯体が立体選択的な相互作用をすることが導かれた。

本論文は、次の順序で述べられている。

(1) まず、粘土の電子状態を明らかにするために、粘土のモデルとしてシリケート層 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) とアルミネート層 ($[\text{AlO}_4]^{5-}$) が2次元網目状に連結したクラスターをとりあげ、その電子的性質を、Hartree-Fock法を用いた分子軌道法によって調べた。

(2) 次に、クラスターにイオンが近づいた時のポテンシャルエネルギーを同様な分子軌道法によって求め、相互作用における静電気力の寄与、分極の影響などを調べた。その上で、ポテンシャルエネルギーを再現するようにクラスターの有効電荷を定めた。

(3) 熱平衡状態における粘土への金属錯体の吸着状態を、モンテカルロ・メトロポリス法を適用して調べた。即ち、適当な距離をおいて向かい合った2個のクラスターの間に1個または2個の錯体分子を置き、300 Kにおける系の熱平衡分布を求めた。ここでクラスターと金属錯体の相互作用エネルギーは、有効電荷間のクーロンエネルギーと Lennard-Jones 型の近接エネルギーの和で表されたとした。錯体とクラスターとの平均の相互作用エネルギー、系の最安定構造、自由エネルギーなどを求めた。

(4) その結果、1個の $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ や $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ について得られた錯体の最安定構造は、粘土層間距離や錯体の配向等において実験的に得られてる吸着構造をよく再現していることがわかった。

(5) 次に、ラセミ対あるいはエナンチオマー対の錯体をクラスター間に置いて同様な計算を行った。それによると、 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ ではラセミ対は錯体がコンパクトな会合体を形成するのに対して、エナンチオマー対ではゆるい会合体を形成することが導かれた。計算で求められた安定な吸着構造から、クラスターのシリケート面においては向かい合った錯体の配位子がラセミ対の場合ではちょうど鍵と鍵穴のようにかみ合っているのに対して、エナンチオマー対では配位子が立体的障害によって反発しあうことが解った。一方、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ではラセミ対とエナンチオマー対では、微細な点では吸着構造に違いはあるが、両者ともにコンパクトな会合体を形成していることが導かれた。これは、bpyの配位子はphenと異なり立体的な反発が小さいためであることが解った。これらの結果は、実験事実とよく一致している。

以上、本研究は粘土に吸着した光学活性金属錯体間の立体選択的な相互作用の詳細を理論的に明らかにしたものである。層状化合物へのインターカレーションにおける立体化学的な効果を初めて統計力学的に取り扱った点で評価される。研究結果は既に日本粘土学会誌(2報)、アメリカ粘土学会誌(1報)およびアメリカ化学会誌(1報)に掲載されている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。