

量子化学計算を用いた Pt 錯体の ^{195}Pt -NMR のケミカルシフト予測(トヨタ自動車¹, 豊田中研²) ○石倉舞子¹, 白井聡一², 杉本剛¹, 大庭伸子², 佐藤直希¹, 加藤仁志¹, 諸星圭¹Prediction of ^{195}Pt -NMR chemical shift in Pt complex by ab initio calculation.(Toyota Motor Corp.¹, Toyota Central R&D Labs., INC.²) ○Maiko Ishikura¹, Soichi Shirai², Tsuyoshi Sugimoto¹, Nobuko Ohba², Naoki Sato¹, Hitoshi Kato¹ and Kei Morohoshi¹.

【序】 燃料電池電極触媒や排気ガス浄化用触媒において希少金属である Pt が使用されている。その使用量の低減を図る上で、触媒製造過程における Pt 薬液中に含まれる Pt 錯体の構造解明が重要である。Pt 錯体の構造解析の手段として、IR、MS、XAFS、 ^{195}Pt -NMR 等が挙げられる。このうち ^{195}Pt -NMR は、特別な前処理なく非破壊で測定でき、かつ配位子の種類による感度の差が小さいため、溶液中に混在する Pt 錯体の解析に有用と考えられる。しかしながら、関連する錯体の既存データが乏しいため、ピークの帰属に量子化学計算の活用を検討している。重原子である Pt のケミカルシフトの高精度計算には相対論的効果の考慮が重要だが、相対論的量子化学計算は一般的にコストが高く系統的検討を行うには長時間の計算が必要となる。そこで本研究では、非相対論的計算の活用を図り、その計算条件を探索した。

【計算の詳細】 Cl^- 、 Br^- 、 H_2O 、 NH_3 および NO_2^- を配位子とする 11 種の Pt 錯体について、密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT) を用い、核磁気遮蔽定数 σ を GIAO (Gauge-Invariant Atomic Orbitals) 法を適用して計算した。ケミカルシフト δ は、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の σ を基準として求めた。基底関数系として Pt に SARC-ZORA、それ以外の原子に 6-31+G(d) を用いた。構造最適化と δ の計算は、同じ汎関数及び基底関数系を用いて行った。計算には量子化学計算ソフト Gaussian09 を使用した。ここでは、次の 2 点について評価した。

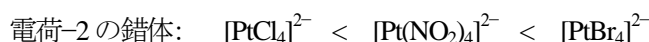
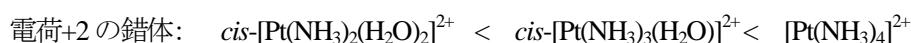
- ① 汎関数依存性を調べるために、先行研究¹⁻⁴⁾で使用された B3LYP、B3PW91、PBEPBE を用いて計算を行った。溶媒和モデルとして CPCM を使用し、水の影響を考慮した。
- ② 溶媒和モデルに対する依存性を調べるために、CPCM、IEFPCM、SMD を用いて $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 及び $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の計算を行った。その際の汎関数には B3LYP を使用した。

【結果および考察】 ① σ は汎関数によって数百～数千 ppm のオーダーで変化し、非常に大きな汎関数依存性を示した (Table 1)。これらの σ に基づいて計算した δ を Table 2 に示す。Pt(IV) 錯体についてはいずれの汎関数を用いても実験値をほぼ定量的に再現できたのに対し、Pt(II) 錯体の δ は実験値とは大きく異なり、汎関数による差も大きい。そこで定性的な傾向が合っているのか調べるために、Pt(II) 錯体の δ についてそれぞれの $\delta([\text{PtCl}_4]^{2-})$ からの差を比較した (Table 2 括弧)。その結果、3 種類の汎関数のうち B3LYP と B3PW91 では計算値と実験値とに比較的良い相関がみられたが、実験値に近い錯体同士では序列を誤って評価する場合

Table 1. Pt(IV) および Pt(II) 錯体の ^{195}Pt 核磁気遮蔽定数 σ (ppm) の計算値

complex	B3LYP	B3PW91	PBEPBE
Pt(IV)			
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$	-4882	-4406	-3445
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	-1706	-1232	-572
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	-110	+336	+693
Pt(II)			
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-4047	-3227	-2304
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	-3092	-2356	-879
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$	-2421	-1692	-1211
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	-2726	-2013	-1269
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	-1714	-1071	-475
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	-1750	-1117	-808
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1487	-813	-264
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	-1222	-327	+658

が見受けられた。錯体として同じ電荷を有する Pt(II)錯体同士を比較すると、 δ の序列は



となり実験と一致した。よって、電荷の異なる錯体が混在していなければ、計算を用いてピークの帰属は可能と考えられる。

Table 2. Pt 錯体の ^{195}Pt NMR ケミカルシフト δ (ppm) の計算値^a および実験値^b

complex	B3LYP ^a	B3PW91 ^a	PBEPBE ^a	Exptl. ^{a,b}
Pt(IV) $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$	+3176	+3173	+2873	+3300
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	0	0	0	0
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	-1595	-1568	-1265	-1860 ^c
Pt(II) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2341 (+955)	+1995 (+871)	+1732 (+1425)	-1567 (+47)
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	+1386 (0)	+1124 (0)	+307 (0)	-1614 ^c (0)
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$	+716 (-670)	+460 (-664)	+639 (+332)	-1980 (-366)
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+1020 (-366)	+781 (-343)	+697 (+390)	-2070 (-456)
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	+8 (-1378)	-161 (-1285)	-97 (-404)	-2187 (-573)
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	+44 (-1342)	-115 (-1239)	+236 (-71)	-2214 (-600)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-219 (-1605)	-420 (-1544)	-308 (-615)	-2576 (-962)
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	-484 (-1870)	-905 (-2029)	-1230 (-1537)	-2615 ^c (-1001)

^a括弧内はそれぞれの $\delta([\text{PtCl}_4]^{2-})$ からの差 ^b参考文献[5] ^c本研究において実測

② $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ では溶媒とモデルによる σ の変化がほぼ無いのに対し、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ では SDM を用いた場合に大幅に高磁場側に振れた (Figure 1)。Pt(II)錯体は平面四配位構造をとり、分子面の上下の空間が空いている (Figure 2)。そのため Pt と溶媒が接する状態にあり、溶媒とモデルの違いが強く現れた可能性がある。Autschbach らは、第一原理分子動力学を用い、Pt(II)錯体の水和構造を精密に考慮した計算を行うことにより実験値に近い δ が得られることを指摘している。^[6,7] このことから、予測の精度をさらに向上するには、相対論的効果の考慮に加え、錯体近傍の水分子をあらわに扱うモデルを用いる必要があると考えられる。

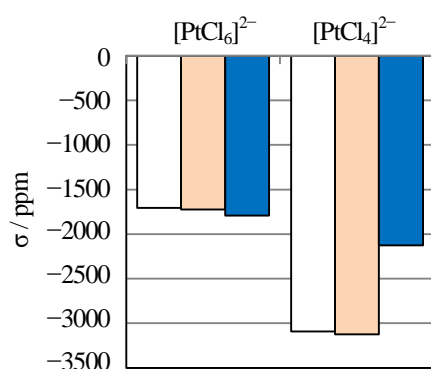


Figure 1. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ と $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の磁気遮蔽定数 σ の計算値の溶媒とモデル依存性 (汎関数は B3LYP, 溶媒とモデルは □: CPCM, ■: IEFPCM, ■: SDM)

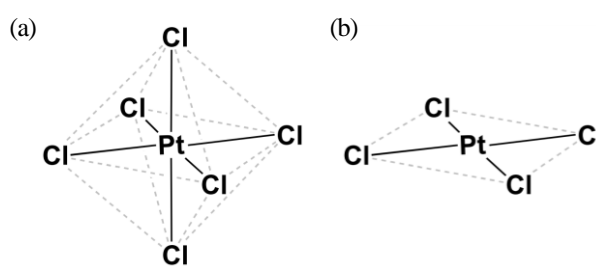


Figure 2. Pt 錯体の分子構造 (a) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

【参考文献】 [1] Tzipis, A. C.; Karapetsas, L. N. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5409. [2] Pawlak, T.; Marek, R. *et al. J.Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 3909. [3] Davis, J. C. *PhD Thesis* University of St Andrew, **2013**. [4] 河村俊秋, 修士学位論文 首都大学東京, **2014**. [5] Levason, W.; Pletcher, D. *Platinum Metals Rev.* **1993**, 37, 17. [6] Truflandier, L. A.; Sitter, K.; Autschbach, J. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1723. [7] Truflandier, L. A.; Sitter, K.; Autschbach, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3472.