

## カゴ状パラジウム二核錯体の自己集合反応についての DFT 計算

(京大工<sup>1</sup>・京大院工<sup>2</sup>・京大福井センター<sup>3</sup>) ○市川雄大<sup>1</sup>・東雅大<sup>2</sup>・佐藤啓文<sup>2,3</sup>  
 DFT Calculation for the Self-Assembly Reaction of a Caged Dinuclear Palladium Complex  
 (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>3</sup>*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Yudai Ichikawa,<sup>1</sup>  
 Masahiro Higashi,<sup>2</sup> Hirofumi Sato<sup>2,3</sup>

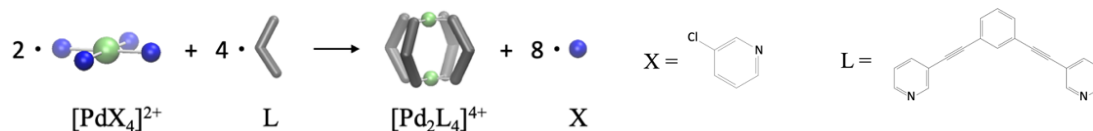
Self-assembly has attracted attention as useful reactions that form characteristic steric structures, and one such reaction is the formation of a caged dinuclear palladium complex in which four ditopic ligands, 3,3'-(1,3-phenylenediethynyl)bis[pyridine], are coordinated to two palladium (II) ions (the figure below). Although this is a relatively simple system consisting of six molecules, it is quite difficult to clarify the detailed mechanism due to 25 possible intermediates even with fewer components than the cage.

In a previous study, a stochastic reaction model following the master equation was developed to reproduce the experimental results and to reveal the major reaction pathways. In this study, the pathway was analyzed by DFT calculations using PCM. As a result, the free energies of the intermediates in nitromethane solution decreased with the progress of the ligand substitution reaction. This is consistent with the results of previous studies. On the other hand, in the gas phase, the destabilization due to electrostatic repulsion between the two palladium(II) ions was greater, indicating the importance of solvation effects.

**Keywords :** Self-assembly, DFT calculation, PCM, Solvation effect

自己集合反応は、特徴的な立体構造を形成する有用な反応として注目されており、その一つに、四つの二座配位子 3,3'-(1,3-フェニレンジエチニル)ビス[ピリジン]が二つのパラジウム(II)イオンに配位して、カゴ状のパラジウム二核錯体が形成される反応が知られている<sup>1)</sup>(下図)。これは、6つの分子から構成される比較的単純な系であるが、カゴ状錯体より構成分子が少ないものだけでも25種類の間体が考えられるため、詳細なメカニズムを明らかにすることは非常に難しい。

先行研究では、マスター方程式に従う確率論的な反応モデルが開発されており、実験結果を再現するとともに主要な反応経路が明らかにされた<sup>2)</sup>。本研究では、PCMを用いたDFT計算によってこの経路の解析を行った。その結果、ニトロメタン溶液中では、配位子置換反応の進行に伴って中間体の自由エネルギーは減少した。これは先行研究の結果と一致する。一方で、気相中では2つのパラジウム(II)イオン間の静電反発による不安定化の方が大きいことから、溶媒和効果が重要であることが分かった。



- 1) S. Kai, V. Marti-Centelles, Y. Sakuma, T. Mashiko, T. Kojima, U. Nagashima, M. Tachikawa, P. J. Lusby and S. Hiraoka, *Chem. – Eur. J.*, 24, 663 (2018)
- 2) S. Takahashi, Y. Sasaki, S. Hiraoka and H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 6341-6347 (2019)