

「合成屋から見た計算化学」

埼玉大学理学部基礎化学科 藤原 隆司

fuji@chem.saitama-u.ac.jp

はじめに

最近のコンピュータの処理能力の高速化はこれまで不可能だった大きな分子の理論計算を可能にした。これまでは簡単な有機化合物でも計算時間が結構かかったが、最近では金属錯体でも比較的計算時間が短くてすむことに加え、ワークステーションなどコンピュータ本体も廉価になってきたこともあって量子化学計算を始めた日本の錯体化学研究者（室）も増えてきた感がある。演者は数年前から金属錯体の量子力学計算を始めているが、主な研究内容は金属錯体の合成・構造・反応性である。また演者は物理・数学は嫌いでどちらかといえば文系人間である。そういう意味で、量子化学計算は研究のツールの一つとして使っている立場の人間であり、今回の勉強会でも計算の専門家としてではなく、合成屋のツールとしてどのように使っているかを一ユーザーとして紹介をしたい。そういう立場から言えば、得られた実験結果の理論的解析ができ、さらに予測をたてることができれば合成屋にとっては充分であり、プログラムのチューニングや高速化への挑戦などは興味があるが深入りするときりがないので（時間もないので）敢えて行っていない（興味はあるが）。本日はあまり量子化学計算になじみのない方が（もう既に自分で手がけている方は別であるが）実際に文献を読んだりして、計算の部分が出てきてもとりあえず何をしているか、だいたいどこまで言えるのか程度をわかるようにしたいと思っている。もし興味がわいて、自分でもやってみようと思う方がいれば幸いである。もしかしたらあちこち誤りがあるかもしれないので、その時はご指摘頂きたい。

計算の実例はすべて Gaussian 社の *Gaussian98*, 03 を用いて計算した結果である。その他の量子力学計算プログラムも多数あるが、演者はほとんど使ったことがないのでそのあたりのことは詳しく述べないことにする。

計算方法と基底系

計算方法

一口に計算化学といってもいろいろあって、分子軌道法、密度汎関数法、分子力学法、分子動力学法などがある。分子軌道法はざっと言えば、Schrödinger 方程式に基づいて分子内の電子状態を計算し、分子のエネルギーや構造を求める方法である。そのうち ab initio 分子軌道法は Schrödinger 方程式を解く過程で全ての積分を省略せずに解く方法であり、semiempirical (半経験的) 分子軌道法は Schrödinger 方程式を解く過程で重要な積分項のみを取り入れ、原子やある典型的な分子の実験値 (イオン化ポテンシャル、電子親和力など) を積分計算の代わりにパラメータとして用いる方法である。Hartree-Fock 法 (以下 HF 法) は電子間の相互作用に起因するエネルギーの寄与を十分に取り込んでいないため、このような効果が重要な系ではいい結果が出ないことがある。密度汎関数法 (Density Functional Theory, 以下 DFT) は系の基底状態の全エネルギーが電子状態の汎関数 (汎関数 - 関数の関数) として表すことができるという数学的定理に基づいた方法である。分子中の電子の相互作用の効果を含むのでそのような効果が重要になってくる系では HF 法よりは精度の高い計算結果が得られる場合がある。金属錯体などは不対電子を含んでいるなど、電子の相関が結構重要であったりするので HF 法よりはこちらの方が好んで使われている (HF 法が良くないということではない)。最近好んで用いられている方法 (よく見かける) のが DFT のうち B3LYP である。これは Becke の 3 つのパラメータ形式の汎関数と Lee-Yang-Parr の汎関数を組み合わせたもので、それぞれの頭文字を組み合わせると B3LYP と表記しているのである。DFT は他にもいろいろある。

基底系 (基底関数)

基底関数とは理論計算を行うときに用いる、扱う系の分子軌道 (これらを組み合わせることで全電子波動関数を近似する) の数学的記述である。より大きな基底系は電子の空間における分布の記述に関する制限が少ないのでより精度よく軌道を近似することができる。

a 番目の分子軌道 ψ_a を原子軌道 χ_k の一次結合で表す。

$$a = \sum_{I=1}^N C_{aI}$$

N は原子軌道の総数である。原子軌道の組は基底関数系 (basis set) と呼ばれ、分子軌道計算を行なう際に入力データとして与えるものである。基底関数はその選び方により計算の精度が左右される重要な因子であり、通常 $\exp(-\zeta r^2)$ で表される GTO (Gaussian Type Orbital) の線形結合で表現される。基底関数の例を幾つか示す。STO-nG 系は最小基底関数系ともよばれ、最も精度の低い基底関数系であり、1 個の Slater Type Orbital (STO) を n 個の GTO の和である Contracted (短縮) GTO (CGTO) で近似する方法である。STO-3G などがよく用いられる。6-31G などは二倍原子価殻基底関数系であり、内殻には 6 個の GTO からなる 1 個の CGTO を、原子価殻には 3 個の GTO からなる CGTO と 1 個の GTO からなる CGTO の二つを準備する方法で、最外殻軌道は分子環境の変化に応じた軌道の変化が可能である。さらに軌道の変化を取り込む方法として、電子雲の歪みを表すために一つ軌道量子数の高い分極関数を重原子の原子価殻に取り込んだ 6-31G* (水素原子以外の重原子に d 関数を加える) や水素原子にも取り込んだ 6-31G** (水素原子に p 関数を加える) など、多種多様の基底関数が存在する。基底関数を大きくとることによって計算精度は向上するが、計算時間が基底数の 4 乗に比例して増大するといわれている。そのため対象分子の大きさ、得たい信頼度、計算時間などを考慮して最適の基底関数系を選択する必要がある。精度の低い基底系でも構造などがあっていれば良いのではあるが、レフェリーが "NO" というかもしれないのである程度は高い基底系を使った方が無難であろう。

これらの計算内容などを細かく述べることは誌面や時間、演者の理解度の関係でここではさける。各自参考書などをご覧頂きたい。

実例

以下に演者らが行っている研究の中で量子化学計算をおこなったものについていくつかを実例として紹介し、どのように結果などを使っているかを述べる。

1. 図1に示すジチオカルボキシラートは正負に分極している「分子内塩」型化合物である($(R_2N)_2C_2S_2$, 以下RLと表記). ジチオカルバミン酸イオン(dtc^-)と類似の部分構造を持つが, RL全体では無電荷のため, 錯体が興味深い性質を示すことが期待される. これまでいくつかの遷移金属錯体が合成され, 多様な構造をとることがわかってきた. ここではその配位子の結晶構造解析結果と量子化学計算の比較などについて説明する.

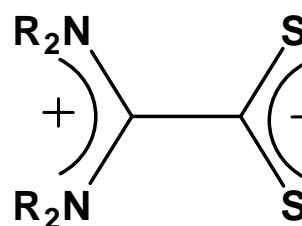


図1. 分子内塩型配位

構造最適化計算はB3LYP/6-31G*で行った. 結晶構造との比較を表に示す. よく一致していることがわかる. この化合物の大きな特徴はNCN面とSCS面が直交していることである. 計算結果もこの部分をよく再現している. NBO (Natural Bond Orbital) 解析の結果, イオウのローンペア電子がC-C結合の * 軌道 (電子は0.07個) に相互作用して 31.8 kJ mol^{-1} の安定化エネルギーをもたらしていることがわかった.

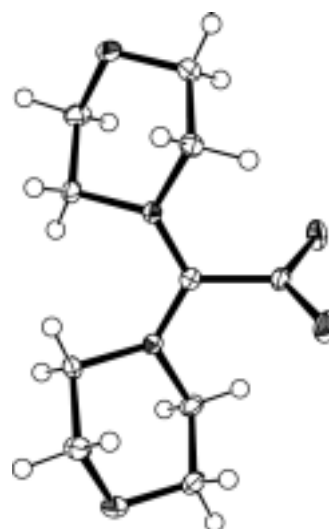


図2. 構造解析の結果

表. 実測値と計算値との比較

	実測値	計算値
C-S ()	1.67	1.73
C-N()	1.33	1.35
N_2C-CS_2 ()	1.51	1.49
S-C-S(deg)	131	131
N-C-N(deg)	123	121
$(N_2C)-(CS_2)$ (deg)	77	79

2. 1で紹介した分子内塩型配位子が種々の遷移金属錯体をつくり, 興味ある配位構造や性質を示すことを明らかにしてきた. なかでも特徴的な酸化還元挙動を示すルテニウム錯体(図3)の酸化還元化学種の溶存構造と電子状態につ

いて、量子化学計算の結果を含めて詳しく検討した。

Ru-RL 錯体は酸化側に 1 つ、還元側に 6 つの可逆な 1 電子酸化還元波を示す(図 4)。定電位電解で得られた酸化体(1.23 V で電解)の UV-Vis および EPR スペクトルから酸化体は Ru^{III} であることがわかった ($[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{RL})_3]^{3+}$)。2 電子および 6 電子還元が起こる電位(-1.23, -2.22 V で電解)での ^1H NMR, UV-Vis, EPR スペクトルから、配位子が 2 電子まで還元された化学種 ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{RL}^{2-})_3]^{4-}$ など) が生成していることが示唆された。これらの化学種の構造や電子状態を量子化学計算で推測した。Ru-S 距離や電荷密度分布から、酸化すると Ru^{III} になるが、還元しても Ru^{II} のままであることがわかった。一方、配位子は電子が入るごとに配位子の(NCN)-(SCS)間の二面角が減少し C-C 距離が小さくなるなど、C=C 二重結合性が増加することが示唆された。また、配位子間の構造の比較から電子は 3 つの配位子に非局在化していることが推定された。

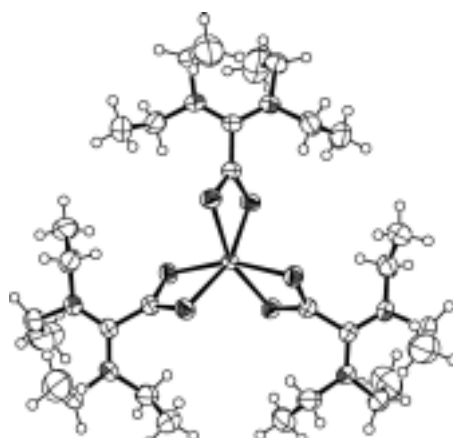


図 3 . RuEtL 錯体の構造

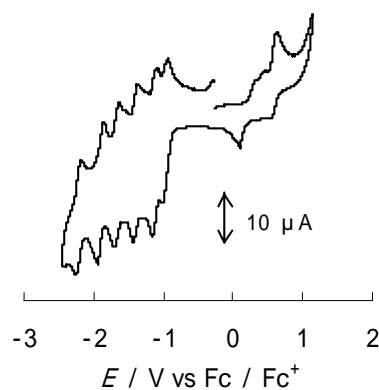


図 4 . RuEtL 錯体の CV

3 . ムギネ酸類はアルカリ土壌で鉄が不溶性水酸化物の形で存在するところに生育するイネ科植物が滲出する化合物である。ムギネ酸 (MA, 図 5) は鉄錯体を形成することで体内に取り込む働きをして

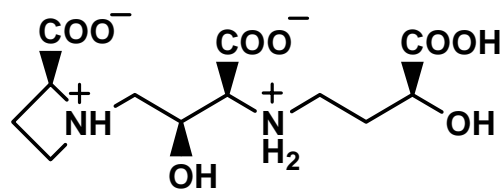


図 5 . ムギネ酸

おり、その鉄錯体の構造は明らかになっていない。そこで鉄錯体の構造を推定するために、類似の金属錯体とともに量子科学計算を行った。

MA 分子, MA イオン(-2, -3, -4), [Cu(MA)], [Co(MA)]⁻, および[Fe(MA)]⁻ について, HF/6-31G**//HF/6-31G** および B3LYP/6-31G**//B3LYP/6-31G** レベルでの量子化学計算を行った. ただし, [Fe(MA)]⁻ については Onsager モデルを用いて水和を考慮した計算も行なった.

HF/6-31G**レベルの構造最適化で得られた構造は銅,コバルト両錯体とも結晶で観測された構造とほぼ一致した. 一方, B3LYP/6-31G**レベルでは銅錯体で結晶構造と異なる配位構造を予測した. 鉄錯体は真空中ではひずんだ八面体 6 配位構造, 溶媒和モデルでも同様にひずんだ八面体 6 配位構造が予測された. また鉄錯体も B3LYP/6-31G**レベルでは同錯体と同様に真空中, 水和モデルともに三方両錐型 5 配位構造が最安定化構造であるという計算結果がでたことから, この系では HF/6-31G**レベルでの計算が適していると考えられる.

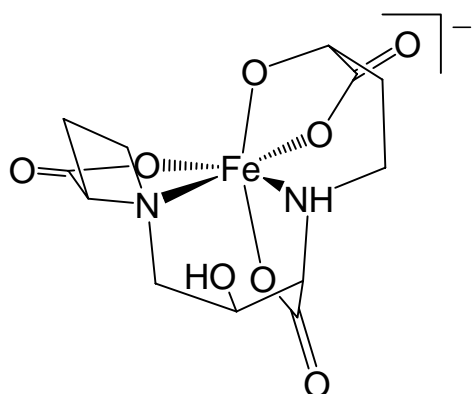


図 6 . [Fe(MA)]⁻ on HF/6-31G**

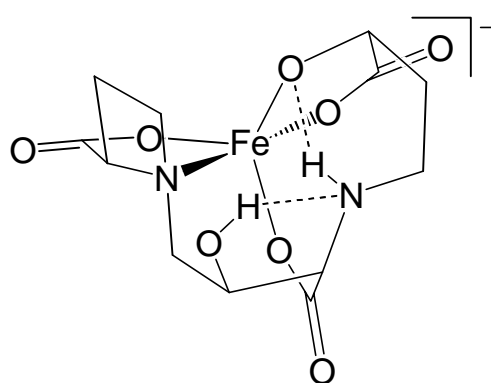


図 7 . [Fe(MA)]⁻ on B3LYP/6-31G**

参考文献 (書)

演者が読んでみた本をいくつかあげた. 興味のある方はご一読をおすすめする.

「分子軌道法」藤永茂著, 岩波書店

「改訂量子化学入門」(上, 下) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊著, 化学同人

「量子化学」(基礎化学選書)原田義也著, 裳華房

「原子・分子の密度汎関数法」 Parr, Yang 著, 狩野, 関, 吉田監訳, シュプリンガー・フェアラーク東京

「電子構造論による化学の探究」第二版, Foresman, Frisch 著, 田崎訳, ガウシアン社

(Gaussian のための参考書, Gaussian を使うなら必読, 通常の書店ではおいていないかも)

「有機化学のための分子モデリングワークブック」Hehre 他著, 幅田訳, CRC 総合研究所

(これは Spartan を使った本, 分子軌道や電荷密度分布などグラフィックが豊富)