

分子内相互作用の理論解析 3

(名大院・情報科学) ○山田健太、古賀伸明

【序】

われわれは分子内相互作用を定量的に解析するために、これまで modified BLW(mBLW)法を開発してきた。これまでにクロロエチルカチオン ($C^A H_2 Cl - C^B H_2^+$) のCl原子上の非共有電子対と C^B 原子上の空軌道との間の分子内相互作用や、エタンがとる重なり型とねじれ型の両配座における、 σ_{C-H} 結合性軌道とそれとビシナルの関係にある σ_{C-H}^* 反結合性軌道間での電荷移動相互作用、ならびに、 σ_{C-H} 軌道とそれにビシナルな σ_{C-H} 軌道との間の交換相互作用の解析を行ってきた。このような比較的小さな分子に対する解析結果から、われわれの方法を使用した分子内相互作用の解析は妥当性があることを示してきた。そこで、今年度はd軌道があらわに分子内相互作用に関係する、遷移金属を含んだ系における相互作用の解析を行った。

本研究では、そのd軌道を含む分子内相互作用を持つ系として、チタン化合物 $[TiA_2(CH_2B)]^+$ を採用した。具体例として $A=H$ 、 $B=CH_3$ のときに考えられる、Ti- C^α 結合周りの配座を下に示す(図1)。この例で考えると、安定化に寄与するTi上の空d軌道と $C^\beta-H$ 結合軌道間の相互作用の大きさと、不安定化に寄与するTi-H結合軌道と $C^\alpha-H$ 結合軌道間の相互作用の大きさの大小によって、重なり型配座をとるかねじれ型配座をとるか変わってくるのがわかる。

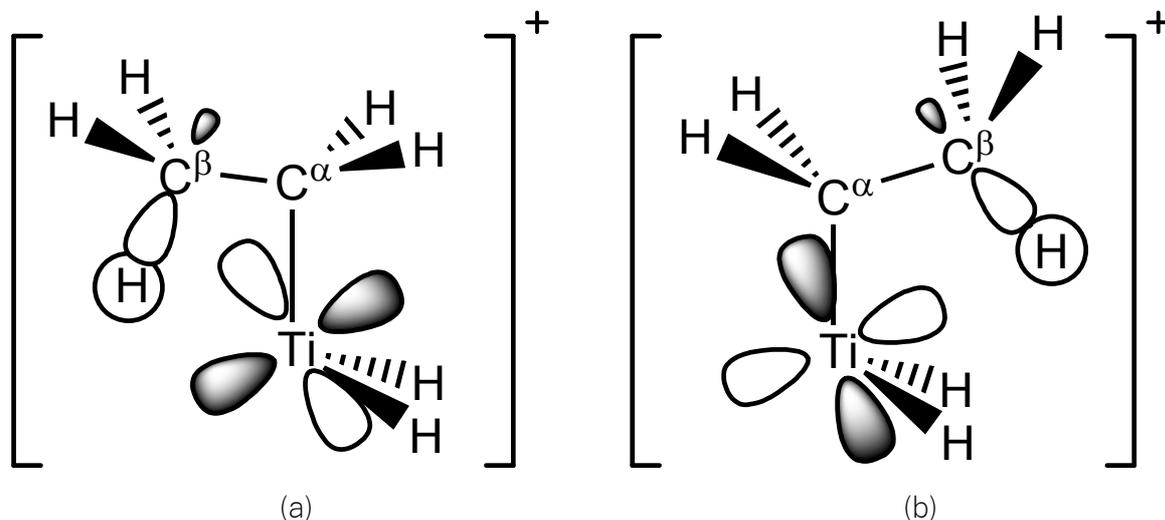


図1: $TiH_2(C_2H_5)^+$ において取りえるTi- C^α 結合周りの配座の例;
(a)重なり型配座と(b)ねじれ型配座

そこで、具体的にそれぞれの相互作用がどれだけの大きさをもつか見積もるために、mBLW法を用いた解析を行ったので、その結果について報告する。

【理論】

電荷移動(CT)相互作用を止めてフラグメント上に分子軌道が局在化している電子状態を求

める方法である、mBLW 法で構造最適化したとき（相互作用がない状態、*fictitious*）のエネルギーと、そのような束縛条件を課さない電子状態で構造最適化したとき（相互作用がある状態、*natural*）のエネルギーの差（式 1）を相互作用エネルギー E_{int} と考える。ただし現状では、電子状態の計算方法として Hartree-Fock(HF)近似を採用している。

$$\begin{aligned} E_{int} &= E(natural) - E(fictitious) \\ &= E(HF // HF) - E(mBLW // mBLW) \\ &= \{E(HF // HF) - E(mBLW // HF)\} + \{E(mBLW // HF) - E(mBLW // mBLW)\} \\ &= E_{ct} + E_{def} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで $E(A//B)$ は、方法 B で最適化した構造において、方法 A で求めた電子エネルギーを表し、 E_{ct} は電荷移動相互作用エネルギー、 E_{def} は変形エネルギーである。また、mBLW 法における最適化構造（mBLW 構造）は、CT 相互作用が系に存在しないときの最も安定な構造であり、この構造で求められる交換相互作用エネルギーには、HF 構造で求まるものと異なり、CT 相互作用とのカップリングによる寄与が含まれていないと考えられる。

mBLW 法で求められる電子状態は、系の構造をフラグメント化するようなことをせずに、指定する基底関数を用いないで注目する分子軌道を記述するという拘束を課したうえで、構造全体に対して最適化することによって求めたもので、架空の電子状態といえることができる。他方、HF 法で求められる電子状態は、そのような拘束条件のない、全基底関数を用いて求められる自然な電子状態である。したがって、この解析で求まるエネルギーはオブザーバブルな量ではないが、もともと実験的にも理論的にも定量的に求めることが難しい情報であり、化学的かつ電子論的に有益なものであると考えられる。

【計算方法】

RHF/6-31G(d,p)法ならびに mBLW/6-31G(d,p)法を用いて、A として H や Cl など、B として H や CH₃ などを使った組み合わせに対し構造最適化を行い、その最適化構造を用いて、チタン化合物の分子内相互作用を解析した。また、mBLW 法の計算時間は基底関数の数に大きく依存する。そこで、Ti や Cl の 2p 軌道までの内殻電子を ECP に置き換え、同様の解析を行い、6-31G(d,p)の場合に対し、計算時間と結果について比較した。

【結果・結論】

RHF/6-31G(d,p)法による最適化構造は、1)A=B=H と 2)A=H、B=CH₃ の場合、それぞれ Ti -C^α結合周りに関して、ねじれ型配座、重なり型配座となった。置換基 A の電子吸引性や供与性の電子的効果について、置換基 B の局所的な立体配座による分子内相互作用の大きさの変化についての結果、そして、各配座における分子内相互作用の解析結果の詳細は当日報告する予定である。

さらに、われわれの方法の基底関数依存性について、エタンの分子相互作用の解析を例にして検討した結果を報告する予定である。