

鉄化合物に対する密度汎関数法の信頼性に関する研究

(茨城大・理) ○野内哲也、落合 純、森 聖治

【序論】

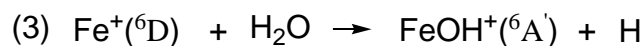
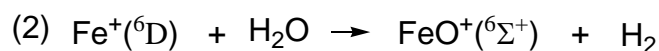
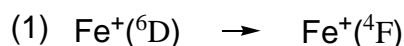
現在、密度汎関数法は、化学反応の研究に広く用いられている。特に鉄化合物に関しては、シトクロムP450 やヘモグロビン、生体模倣触媒などについて、密度汎関数法を用いた研究が数多く報告されている^[1]。一方、当研究室では、シトクロムP450 の持つ異性化能に注目し、プロスタグランジンH₂のトロンボキサンA₂への異性化反応機構^[2]及びプロスタサイクリンへの異性化反応機構^[3]について密度汎関数法を用いた検討を行っている。鉄錯体に用いられる汎関数や基底関数について系統だった検討が行われている一方^[4]、近年、M05 やM06 などの新たな密度汎関数法が開発され、相対論的量子力学計算手法も新たに開発されてきている^[5]。

そこで、我々は近年開発された汎関数を含めいくつかの密度汎関数法を用いて鉄化合物の信頼性について検討した。また、基底関数系の信頼性についても検討した。

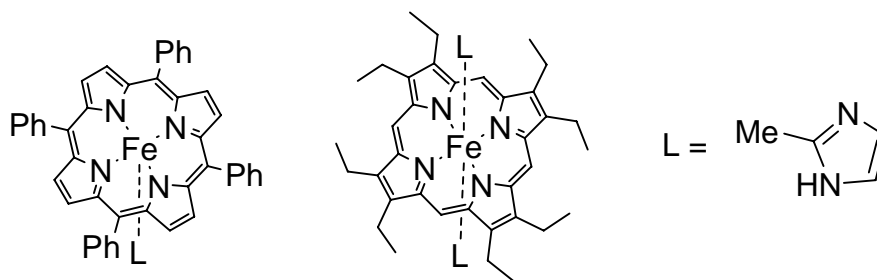
【計算方法】

汎関数として、B3LYP、B3LYP*、BHandHLYP、B3PW91、HCTH407、SLYP、BP86、最近開発されたTruhlarらのM05^[6]、M05-2X^[7]、M06^[8]、M06-2X^[8]も用いた。基底関数としてはFeにSDD、TZVP、cc-pVTZ-NR、cc-pVTZ-DK、cc-pV5Z-NR、cc-pV5Z-DK、また、basis set balanceを検討するため、その他の原子に 6-31G*、6-311+G*、cc-pVTZ、cc-pVTZ-DK、cc-pV5Z、cc-pV5Z-DK、cc-pV6Zなど様々な基底関数を用いた。計算プログラムは、Gaussian 03、NWChem 5.1を用いた。

以下に示すFe⁺を含む系のエネルギー変化を実験値と比較検討したほか、



以下に示すポルフィリン錯体を最適化し、X線構造解析の構造と比較検討した。



【結果】

式 (1)~(3)の変化に関する計算結果の主なものをいくつか以下に示す。

Method	$\Delta E(1)$	$\Delta E(2)$	$\Delta E(3)$
B3LYP/SDD	-2.4	-40.2 ^[a]	-33.6 ^[a]
B3LYP/TZVP	0.1	-33.7 ^[a]	-29.2 ^[a]
B3LYP/cc-pVTZ-NR	4.4	-35.6	-30.0
B3LYP/cc-pVTZ-DK(DK3FULL)	7.2	-35.1	-28.1
M05/SDD	13.5	-26.1 ^[a]	-20.5 ^[a]
M05/TZVP	7.9	-21.2 ^[a]	-18.5 ^[a]
M05/cc-pVTZ-NR	10.2	-22.3	-18.7
M05/cc-pVTZ-DK(DK3FULL)	11.6	-22.4	-17.7
M06/SDD	1.7	-28.1 ^[a]	-36.2 ^[a]
M06/TZVP	1.0	-28.4 ^[a]	-22.8 ^[a]
M06/cc-pVTZ-NR	2.4	-31.1	-24.3
M06/cc-pVTZ-DK(DK3FULL)	3.5	-30.5	-22.4
exptl.	5.8 ^[b]	-36.0 ^[c]	-30.4 ^[c]

[a] The 6-311+G* basis was used for H and O atoms.

[b] Elkind, J. L.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5736.

[c] Baranov, V.; Javahery, G.; Hopkinson, A. C.; Bohme, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12801.

鉄(I)イオンの計算において、cc-pVTZなどの基底関数が最もよいパフォーマンスを示した。汎関数の中では、M06が他のものと比較してもよい結果を示したが、水との反応では、B3LYP法とM06法がよい結果を示した。その他の鉄化合物の結果や詳細については当日発表する。

[1] (a) Kamachi, T.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4652. (b) Choe, Y.-K.; Nagase, S. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1600. (c) Mitani, M.; Inoue, M.; Yoshioka, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 296.

(d) Shaik, S.; Kumar, D.; de Visser, S. P.; Altun, A.; Thiel, W. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279.

[2] Yanai, T. K.; Mori, S. *Chem. Asian J.* accepted for publication.

[3] Yanai, T. K.; Mori, S. to be submitted.

[4] (a) Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 185. (b) Irigoras, A.; Fowler, J. E.; Ugalde, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8549. (c) Holthausen, M. C. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1505.

[5] Nakajima, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 847.

[6] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.

[7] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.

[8] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account* **2008**, *120*, 215.