

【序論】ニトロゲナーゼは化学的に不活性な窒素分子を温和な条件下で NH_3 に還元する酵素である。ニトロゲナーゼによる窒素分子還元反応機構は未解明な部分が多く、様々な遷移金属-窒素のモデル錯体を用いて研究が行われている。モデル錯体による窒素分子の活性化、すなわち窒素分子が還元される度合いは、窒素分子と結合するにとどまるものから窒素分子を触媒的に還元するものまである。遷移金属-窒素錯体（以下 $[\text{M}]-\text{N}_2$ ）における活性化の度合いは、実験的には N-N 間の結合距離や N-N 伸縮振動数をもとに見積もられている。しかし、同様のパラメータを持つものの水素との反応性が異なる錯体があり、これらを実験パラメータにより区別するのは困難である。本研究では、量子化学計算により水素との反応性の異なる錯体を定量的に区別できる指標となるものを検討した。

初めに $[\text{M}]-\text{N}_2$ の結合状態を見積もる上での diffuse 関数の必要性を吟味した。さらに Studtらにより提案された遷移金属錯体による N_2 活性化の分類[1]をもとに、Weak activation および Moderate activation に分類される錯体それぞれ 2 個ずつについて、 $[\text{M}]-\text{N}_2$ 間の結合状態を比較することで N_2 の活性化の要因を検討した。具体的には錯体の電荷分布、分子軌道および各軌道に割り当てられた電子数を解析した。本研究により M の被占 d 軌道から N_2 の π^* 軌道への π 逆供与の寄与の大きさが N_2 活性化に密接に関係していることを明らかにした。

【計算モデルおよび計算方法】図 1 に検討した錯体を示す。3, 4 については、置換基 R を矢印の右に示した置換基に簡略化した。1 の総電荷は +2, 他の錯体は 0 である。スピン多重度については、4 が 2, 他は 1 である。すべての計算に Gaussian03 プログラムを使用した。計算理論に B3LYP 法を用い、基底関数として金属原子には LANL2DZ を、他の原子には 6-31G* および 6-31+G* を用いた。最適化構造について、振動解析、Natural Population Analysis, Natural Bond Orbital analysis および分子軌道解析を行った。

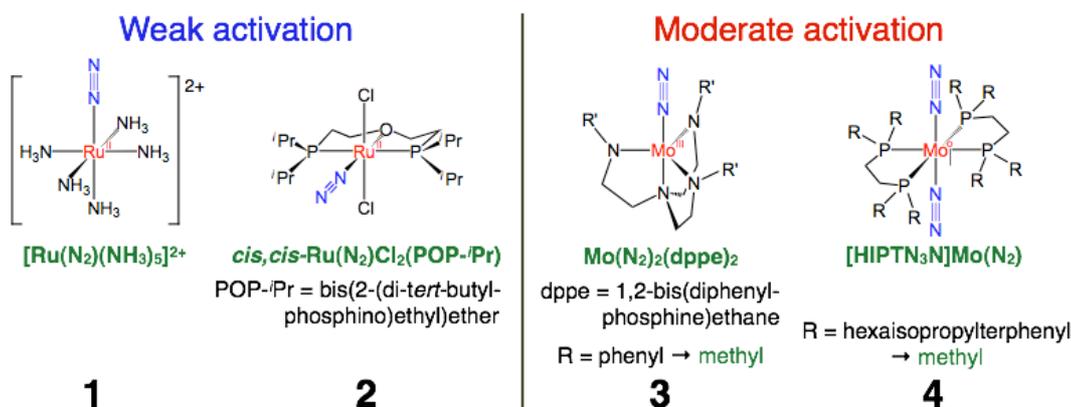


図 1. 検討した計算モデル。

【結果と考察】M- N_2 間距離 $d(\text{M}-\text{N}_2)$, N-N 間距離 $d(\text{N}\equiv\text{N})$, N-N 伸縮振動数 $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$, $[\text{M}]-\text{N}_2$ 間の結合エネルギー BE ($[\text{M}]-\text{N}_2$) および N_2 上の電荷分布の計算結果を表 1 に示す。diffuse 関数の有無は、構造パラメータ、 $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ および結合エネルギーにはあまり影響を

与えなかったが、N₂ 上の電荷分布を見積もる上では無視できない影響を与えた。これらから、[M]-N₂ 間の結合状態を見積もるのに diffuse 関数が必要であることが分かった。また、**3** や **4** のような活性化の度合いの大きな錯体は N₂ 上の電荷が負に大きく、N₂ 上の電荷が水素との反応性の異なる錯体を区別できる指標となることが示唆される。

表 1. 各錯体の最適化構造, N-N 伸縮振動数, [M]-N₂ 間の結合エネルギーおよび N₂ 上の電荷分布の計算結果 ()内は実験値

Complex	Basis sets	d(M-N ₂)/Å	d(N≡N)/Å	v(N≡N)/cm ⁻¹	BE([M]-N ₂)/kcal mol ⁻¹	Total Charge (N ₂)
1	6-31G(d)	2.006 (2.11)	1.114 (1.12)	2246 (2118 - 2167)	21.0	+0.09
	6-31+G(d)	1.997 (2.11)	1.115 (1.12)	2236 (2118 - 2167)	19.1	+0.09
2	6-31G(d)	1.922 (1.893)	1.120 (1.121)	2191 (2119)	26.6	+0.06
	6-31+G(d)	1.917 (1.893)	1.121 (1.121)	2179 (2119)	25.1	+0.04
3	6-31G(d)	2.046 (2.01)	1.134 (1.10)	2048 (1980), 2086 (2033)	34.2	-0.10
	6-31+G(d)	2.042 (2.01)	1.135 (1.10)	2027 (1980), 2069 (2033)	32.5	-0.15
4	6-31G(d)	2.023 (1.963)	1.135 (1.061)	2125 (1990)	27.0	-0.15
	6-31+G(d)	2.018 (1.963)	1.136 (1.061)	2104 (1990)	25.6	-0.17

図 2 は錯体 **2** における 6-31+G* 基底でのフロンティア軌道付近の軌道相関図である。図中、左が N₂ の結合していない錯体のフラグメント、右がフリーの N₂ 分子、中央が [M]-N₂ の分子軌道およびエネルギー準位を示している。他のどの錯体についても、[M]-N₂ 間の結合を強め、N-N 間の結合を弱める π 逆供与を示す分子軌道が HOMO ~ HOMO-2 間に存在することが分かった。各錯体における軌道相関図から [M] の HOMO と N₂ の LUMO とのエネルギー差 ΔE を求めた。さらに、N₂ の σ 軌道から M の空の d 軌道への σ 供与、および M の被占 d 軌道から N₂ の π* 軌道への π 逆供与により授受される電子数を計算した。これらの結果を表 2 に示す。表 2 より、活性化の度合いの大きな **3** や **4** では M から N₂ への π 逆供与の寄与が大きく、[M] の HOMO と N₂ の LUMO がエネルギー的に接近していることが明らかになった。これより [M] の HOMO と N₂ の LUMO との相互作用の大きさが π 逆供与の強さに影響を与えることが示唆される。

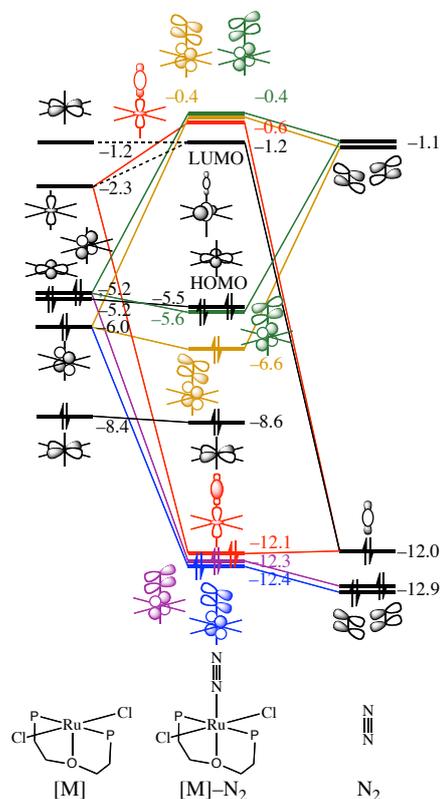


図 2. 錯体 **2** の軌道相関図. (単位: eV)

表 2. M-N₂ 間相互作用における電子の授受と HOMO([M])-LUMO(N₂) ギャップ

Complex	Basis sets	σ donation (a)	π back donation (b)	(a) - (b)	ΔE / eV
1	6-31+G(d)	0.292	0.260	0.032	12.7
2	6-31+G(d)	0.367	0.392	-0.025	4.0
3	6-31+G(d)	0.316	0.536	-0.221	1.9
4	6-31+G(d)	0.281	0.529	-0.248	2.7

[参考文献][1] Studt, F.; Tuzek, F. *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, 1278-1291.