

1P123

遷移金属原子を含んだ巨大系を取り扱うための IMiC-MO 法の拡張

(岐阜大工) 宇田川太郎, 酒井章吾

Application of IMiC-MO method to transition metal complexes

(Gifu University) Taro Udagawa, Shogo Sakai

【序論】 遷移金属原子は生体内において生体高分子と錯体を形成し、重要な生理機能を担っていることが知られている。また近年では、例えばハロゲン架橋錯体のような、多彩な興味深い物性を示す無機錯体にも注目が集まっており、様々な分野で盛んに研究されている。これら遷移金属錯体の興味深い物性の多くは、 d/f 電子の存在により引き起こされるが、それらは同時に理論化学計算による取り扱いを複雑にしている。このような系では、計算結果は初期分子軌道に強く依存する。また、生体内高分子錯体や集積型複核錯体などのような巨大系に対しては、従来の分子軌道法による直接的な扱いは現実的ではない。

近年我々は、系を分割することで系のエネルギーおよび各原子にかかる力を効率良く求めることが可能な Integrated Multicenter MO (IMiC-MO)法を開発してきた[1]。この手法では、全系を目的分子、隣接分子、環境分子の 3 つの領域に分割することで、効率良く巨大系を取り扱う。近年では様々な分割的手法[2]が提案されているが、それらの手法を遷移金属錯体に適用した例は少なく、特に電子状態が複雑となる少数の d 電子を有する系へと適用した報告は無い。本研究ではまず岩田により開発された球状電荷解析法[3]により、古典的酸化数と従来の電荷解析法、および実際の遷移金属錯体周囲の電子分布について明らかとし、金属錯体を分割法により取り扱う正当性を示した。そして種々の単核および複核錯体において d 電子の様々な占有状態を IMiC-MO 法で取り扱い、複雑な電子状態を持つ遷移金属錯体を解析した。

【計算方法】 遷移金属錯体のモデルとして、Ti, V, Cr, Mn, Pt の単核および複核錯体を用いた。中心金属原子の酸化数は、Ti は II~IV, V は II および III, Cr は II, Mn は I, Pt は II とした。構造はそれぞれの錯体の最も安定な電子状態において最適化した。全ての計算は(U)B3LYP 法で行い、遷移金属錯体に LanL2DZ、その他の原子には 6-31G を用いた。従来の(U)B3LYP 法により最適化した構造に対して IMiC-MO 法では、同じ計算方法/基底関数を用いてエネルギーを評価した。

【結果・考察】 図 1 に球状電荷解析法により求めた、種々の錯体における電子の平均密度差 $\Delta\rho_0(R)$ を示した。ここで、 $\Delta\rho_0(R)$ は遷移金属原子を中心とした半径 R の球表面の電子密度の、錯体形成による変化を表している。図より、遷移金属原子が異なっても酸化数の同じ錯体では良く似た $\Delta\rho_0(R)$ を示すことがわかった。これは中心金属原子が正に帯電することで、配位子の電子をより強く引きつけるためであると考えられる。また、IMiC-MO 法の手順では、遷移金属錯体の金属原子単体を目的分子として取り扱うため、配位子との電子移動量に相当する $\Delta\rho_0(R)$ が分割誤差に

直接影響すると考えられる。Ti(IV)錯体では、 $\Delta\rho_0(R)$ の最大値は他の錯体に比べ非常に大きいものに対して、Ti(II)錯体では全域に渡り $\Delta\rho_0(R)$ は非常に小さい。これはTi(II)原子周囲の電子状態が錯体形成により殆ど変化しておらず、+2のTi(II)原子様状態で存在していることを意味している。これら錯体中のTi(II)原子上の電荷はMulliken解析法では約0.86であり、よく知られているように従来の電荷解析法では遷移金属上の電荷を適切に表現できていないことがわかる。それよりも、古典的な酸化数から考えたモデルの方が非常に単純ながら静電場に対する近似として適していると考えられる。

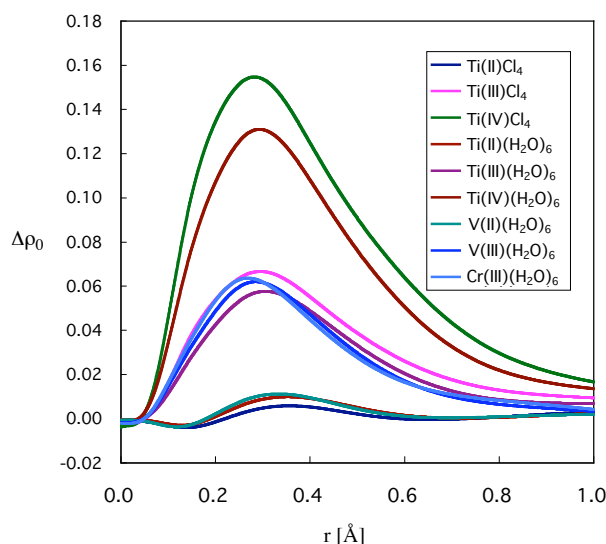


図1. 種々の遷移金属錯対における電子の平均密度差

次に、Ti, V, CrのIIおよびIII価の六水和物に対して、種々の電子配置を従来の(U)B3LYP法およびIMiC-(U)B3LYP法により計算した。

IMiC-MO法において目的の電子状態を取り扱うには、初期軌道の与え方が重要である。本研究では、分割した最小単位の系の密度行列から作成した各分割系に対する近似密度行列を基に各初期軌道を作成した。表より、中心金属原子の種類に関係なく、同じ価数の錯体においてはIMiC-(U)B3LYP法により取り扱ったことによるエネルギー誤差 ΔE は $\Delta\rho_0(R)$ から期待されたように同程度であり、全体的に精度よく全エネルギーを再現した。各電子配置間の相対エネルギーについても、(U)B3LYP法による結果を非常に良い精度で再現した。

表1. 種々の金属錯体六水和物におけるIMiC-MO法によるエネルギー誤差と各錯体間の相対エネルギー [kcal/mol]

	電子配置	$\Delta E(\text{Conv-IMiC})^a$	Relative Energy	
			(U)B3LYP	IMiC-(U)B3LYP
Ti(II)	$(d_{yz})^1(d_{zx})^1$	4.63	0.00	0.00
	3T_1 $(d_{xy})^1(d_{yz})^1$	4.68	1.91	1.85
	$(d_{xy})^1(d_{zx})^1$	4.63	1.99	1.99
	3T_2 $(d_{xy})^1(d_{z2})^1$	7.87	29.82	26.57
Ti(III)	$(d_{zx})^1$	-18.21	0.00	0.00
	2T_1 $(d_{yz})^1$	-18.28	1.93	2.01
	$(d_{xy})^1$	-18.22	1.98	2.00
V(II)	4A_2 $(d_{xy})^1(d_{yz})^1(d_{zx})^1$	-5.78	0.00	0.00
	4T_2 $(d_{yz})^1(d_{zx})^1(d_{x2-y2})^1$	-13.12	33.92	41.26
V(III)	$(d_{yz})^1(d_{zx})^1$	-17.99	0.00	0.00
	3T_1 $(d_{xy})^1(d_{yz})^1$	-18.20	2.42	2.63
	$(d_{xy})^1(d_{zx})^1$	-18.11	2.59	2.71
Cr(II)	5E $(d_{xy})^1(d_{yz})^1(d_{zx})^1(d_{z2})^1$	-2.44	0.00	0.00
	$(d_{xy})^1(d_{yz})^1(d_{zx})^2$	0.61	26.03	22.97
	3T_1 $(d_{xy})^2(d_{yz})^1(d_{zx})^1$	0.43	29.79	26.93
	$(d_{xy})^1(d_{yz})^2(d_{zx})^1$	0.95	29.79	26.41
Cr(III)	4A_2 $(d_{xy})^1(d_{yz})^1(d_{zx})^1$	-16.22	-	-

^a $\Delta E(\text{Conv-IMiC}) = E((\text{U})\text{B3LYP}) - E(\text{IMiC-(U)B3LYP})$

その他本研究で取り扱った全ての遷移金属錯体でIMiC-(U)B3LYP法は従来法による結果を精度良く再現し、IMiC-MO法により複雑な電子状態を持つ遷移金属錯体を取り扱えることが示された。

【References】 [1] S. Morita, S. Sakai, *J. Comp. Chem.*, **22**, 1107 (2001), S. Sakai, S. Morita, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8424 (2005), T. Udagawa, S. Sakai, *J. Comp. Chem.*, **32**, 2902 (2011). [2] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakao, M. Umebayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 701 (1999), M. Kobayashi, H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 7629 (2012). [3] S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 305 (1980).