

## 3P105

遷移金属原子を含んだ巨大系のための IMiC-MO 法の拡張

(岐阜大工) ○宇田川太郎, 酒井章吾

Development of IMiC-MO method for 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。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(T or t)、隣接分子(A or a)、環境分子(e) (但し、大文字は IMiC 計算で取り扱う際、全量子力学的に、小文字は点電荷として取り扱うことを意味する)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の手法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  $d$  電子を有する系に適用した報告は無い。そこで本研究では、簡単な単核および複核遷移金属錯体をモデルとして、B3LYP法を用いた IMiC-MO 法により金属錯体を取り扱った。具体的には、遷移金属錯体を中心遷移金属と配位子とに分割して取り扱うことによる、中心遷移金属原子周囲の電子状態の変化を解析し、全系のエネルギーの再現性、および最適化構造について検討した。

【計算方法】 遷移金属錯体のモデルとして、Ti, V, Cr, Pt の単核および複核錯体を用いた。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。

【結果・考察】 図1に球状電荷解析(SCA)法[2]により求めた、種々の錯体における電子密度差  $\Delta\rho_0(R)$ 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挙動を示すことがわかった。これは中心金属原

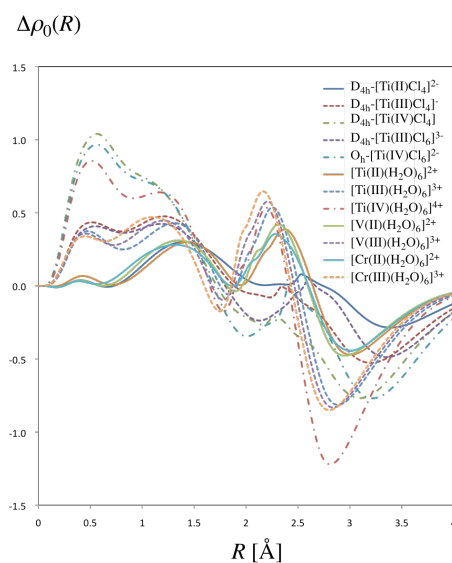


図1 種々の錯体における $\Delta\rho_0(R)$ の変化

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、配位子からの電子移動量に相当する  $\Delta\rho_0(R)$  は、IMiC-MO 法による全エネルギー評価の精度に直接影響すると考えられる。実際、エネルギー誤差は例えば  $[\text{Ti(II)}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  錯体では 5.1 kcal/mol と小さいのに対して、 $[\text{Ti(IV)}_2\text{Cl}_6]^{2+}$  錯体では 233.9 kcal/mol と非常に大きかった。

次に分割による大きなエネルギー誤差の原因を探るため、NAO の占有数を解析した。IMiC-MO 法では分割した個々の原子を目的原子とし、その全てについて (i) TA(e) 計算 (ii) T(a)(e) 計算 (iii) (t)A(e) 計算の 3 種類を計算し、全系のエネルギーを評価する [1]。遷移金属原子が目的原子の場合、TA(e) および T(a)(e) 計算に遷移金属原子が含まれる。全系中および、TA(e)、T(a)(e) 計算中における遷移金属原子の占有数を表 1 に示した。TA(e) 計算では遷移金属原子は価数に関係なく全系中の電子状態を良く再現しているのに対し、T(a)(e) 計算では IV 価錯体の場合に遷移金属原子の電子状態の再現性が極めて悪く、これが IV 価錯体の IMiC-MO 法によるエネルギー評価が難しい原因であることがわかった。そこで、全系における遷移金属原子の電子状態を SCA 法により解析したところ、 $[\text{Ti(IV)}\text{Cl}_6]^{2-}$  中で Ti 原子はほぼ  $\text{Ti}^{2+}$  として存在していることが示唆された。そのため、T(a)(e) 計算において、Ti 原子を  $\text{Ti(II)}$  として取り扱い全エネルギーを評価したところ、分割による誤差が -18.1 kcal/mol と改善された。つまり金属原子単体の電子状態を改善することで、IV 価錯体の全エネルギーも精度良く評価できると期待される。新しい方式については検討中である。

表 1. 各計算中における遷移金属原子の占有数

	$[\text{Ti(II)}\text{Cl}_4]^{2-}$		$[\text{Ti(IV)}\text{Cl}_6]^{2-}$		$[\text{Ti(II)}_2\text{Cl}_6]^{2-}$			$[\text{Ti(IV)}_2\text{Cl}_6]^{2+}$		
	whole(TA(e))*	T(a)(e)	whole(TA(e))*	T(a)(e)	whole	TA(e)	T(a)(e)	whole	TA(e)	T(a)(e)
$d_{xy}$	1.049	0.999	0.497	0.000	0.393	0.393	0.000	0.810	0.781	0.000
$d_{yz}$	0.120	0.000	0.497	0.000	1.026	1.028	1.000	0.582	0.596	0.000
$d_{zx}$	0.120	0.000	0.497	0.000	0.119	0.120	0.000	0.461	0.466	0.000
$d_{x^2-y^2}$	0.376	0.000	0.858	0.000	0.412	0.407	0.480	0.675	0.698	0.000
$d_{z^2}$	0.969	0.975	0.858	0.000	0.730	0.739	0.502	0.210	0.214	0.000

\*単核錯体では、TA(e) = whole

一方で IMiC-MO 法において各原子にかかる力は、TA(e) 計算中の目的原子にかかる力として計算される。TA(e) 計算においては、遷移金属原子の電子状態は、全系中の電子状態を適切に再現していることから、各目的原子にかかる力は適切に評価されていると期待される。図 2 に、横軸に通常の B3LYP 法による全系の構造最適化により得られた原子間距離、縦軸に IMiC-MO 法により最適化した原子間距離を示した。これらの原子間距離は非常に良く相関しており、IMiC-MO 法によって遷移金属錯体の各原子にかかる力が精度良く評価されていることがわかった。

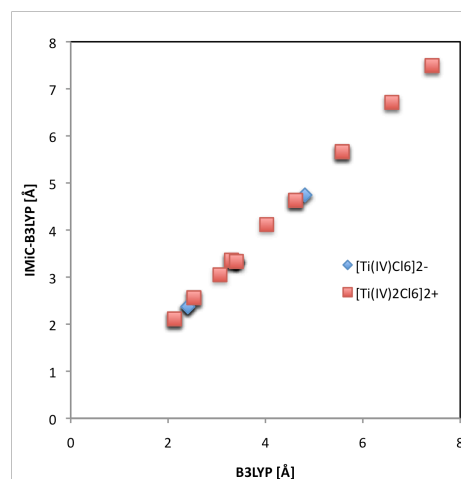


図 2 B3LYP法とIMiC-MO法による最適化パラメータの相関

【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] S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 305 (1980).