

4P117 [M=CH₂]⁺ (M=Cr,Mn,Fe) の解離曲線に関する理論的研究

(三重大工) ○桂田武治, 車匡史, 勝田直樹, 佐藤寛之, 三谷昌輝, 吉岡泰規

【序】近年、生体内における遷移金属酵素の触媒反応が注目されている。例えば、ミトコンドリア内膜に存在する電子伝達系のシトクロム *c* 酸化酵素は、反応中心の Fe および Cu により、酸素分子を水分子に還元する。また、光合成系の光化学系 II の反応中心には Mn₄ クラスタが存在し、水分子を酸素分子に酸化する。このような遷移金属酵素の反応中心は周囲のアミノ酸残基や水分子と配位しており、反応機構を理論的に解明するには遷移金属と有機分子の結合を適切に記述する必要がある。そこで本研究では、1 価の遷移金属陽イオン (Cr⁺, Mn⁺, Fe⁺) とメチレン (CH₂) との解離曲線を例として、DFT 法の有用性および基底関数依存性を検討した。

【方法】計算手法としてハイブリッド型 DFT 法である B3LYP 法を適用し、基底関数として遷移金属には LanL2DZ 基底と Wachters の DZ 基底および Ahlrichs らの VDZ 基底を、炭素原子と水素原子には 6-31G* 基底を用いた。分子に C_{2v} 対称性を仮定して構造最適化を行い、解離曲線を計算した。得られたテトララジカル系の非制限波動関数をスピン射影し、解離エネルギーを求めた。HF 法と DFT 法の比較から電子相関の効果を検討し、LanL2DZ 基底と Wachters の DZ 基底および Ahlrichs らの VDZ 基底の比較から有効内殻ポテンシャルの影響を検討した。

【結果・考察】Table 1 に、[Cr=CH₂]⁺ の平衡核間距離および解離エネルギーを示す。HF 計算の解離エネルギーは 25 kcal/mol (Wachters) と 10 kcal/mol (LanL2DZ, Ahlrichs) であり、65±7 kcal/mol の実験値を大幅に過小評価する。B3LYP 計算の解離エネルギーは 75 kcal/mol (Wachters) と 55 kcal/mol (LanL2DZ, Ahlrichs) であり、実験値と比較できる値を与える。したがって、遷移金属と炭素の結合を適切に表すには、電子相関が重要であることが分かる。

基底関数依存性に関しては、Wachters の DZ 基底と LanL2DZ 基底および Ahlrichs らの VDZ 基底の結果に差異がみられ、Cr⁺ の基底状態の電子配置は、前者で 3d⁴4s¹、後者で 3d⁵ となる。したがって、Wachters の DZ 基底は [Cr=CH₂]⁺ には適さないことが示唆される。

Table 1. Equilibrium bond distance R_e (Å) and dissociation energy D_e (kcal/mol) for $S=3/2$ state of [Cr=CH₂]⁺.

Configuration Basis Method	⁶ Cr(3d ⁴ 4s ¹)+ ³ CH ₂ (³ B ₁) Wachters DZ		⁶ Cr(3d ⁵)+ ³ CH ₂ (³ B ₁) LanL2DZ		⁶ Cr(3d ⁵)+ ³ CH ₂ (³ B ₁) Ahlrichs VDZ	
	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e
UHF	1.999	28.8	2.516	10.7	2.480	10.0
PUHF		25.1		10.9		9.6
UB3LYP	1.869	75.3	1.866	55.8	1.843	55.4
PUB3LYP		74.6		55.0		54.9
Exp.	1.96	65±7				

また、LanL2DZ 基底と Ahlrichs らの VDZ 基底の結果には顕著な差がないことから、有効内殻ポテンシャルは全電子計算の結果に大きな影響を与えないと考えられる。

Figure 1 に、B3LYP/LanL2DZ 計算による $[\text{Cr}=\text{CH}_2]^+$ の解離曲線を示す。 $S=3/2$ の解離曲線をスピン射影して $S=5/2$ と $S=7/2$ の成分を取り除くと、 $R(\text{Cr}-\text{CH}_2)=9.0\text{\AA}$ で 2.9 kcal/mol 、 $R(\text{Cr}-\text{CH}_2)=1.866\text{\AA}$ で 2.7 kcal/mol のエネルギー低下がみられた。

また、 $\langle S^2 \rangle$ の値が $R(\text{Cr}-\text{CH}_2)=9.0\text{\AA}$ での 5.76 から $R(\text{Cr}-\text{CH}_2)=1.866\text{\AA}$ での 4.47 へと 1.29 ほど減少していることから、 Figure 2 に示すように Cr の d_{z^2} 軌道と CH_2 の P_z 軌道の間で σ 結合が形成され、 π 型の d_{xz} 軌道と p_x 軌道の電子はラジカルとして残っていると考えられる。すなわち、極小点ではテトララジカル系からビラジカル系に移行しており、 Cr^+ と CH_2 の結合は単結合であると予測される。なお、 $[\text{Mn}=\text{CH}_2]^+$ および $[\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$ の計算結果は当日発表する。

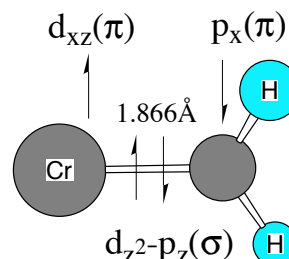


Figure 2 Biradical spin structure for fully optimized $[\text{CrCH}_2]^+$.

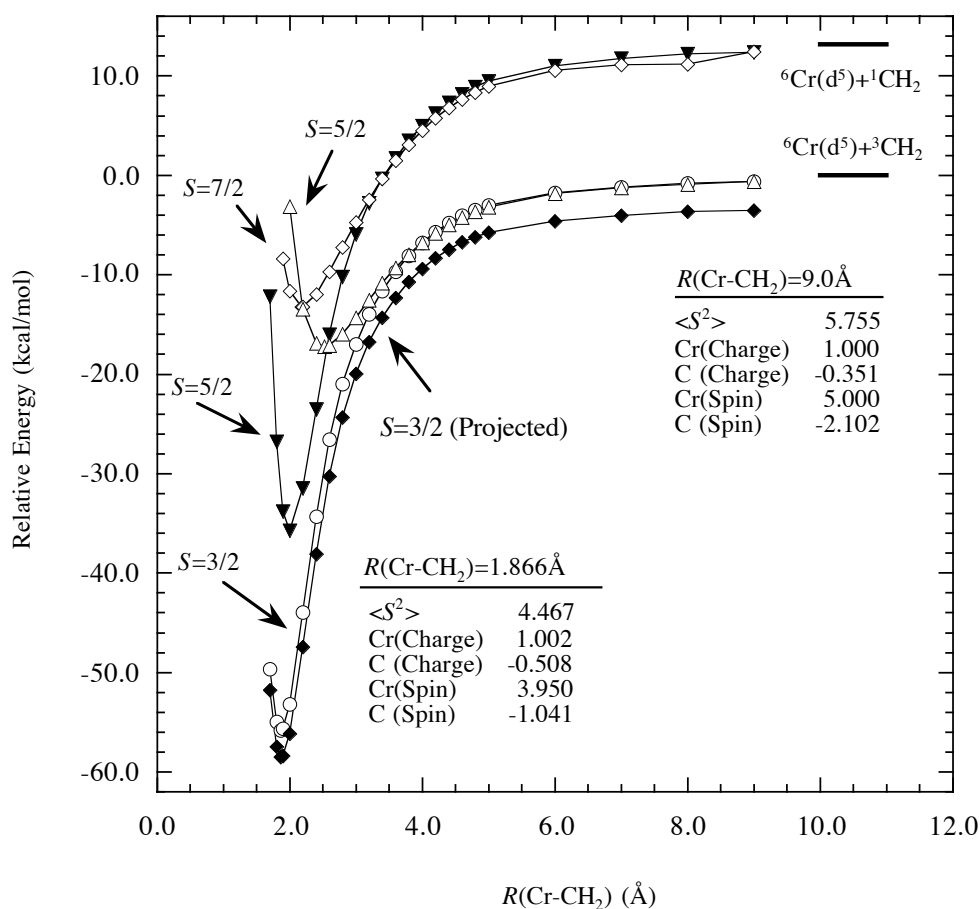


Figure 1. Potential energy curves for $[\text{CrCH}_2]^+$ calculated by UB3LYP/LanL2DZ method.