

1002 半経験的 UHF 近似による 4-アミノ-3-ヒドロキシ酪酸銅(II)三核環状錯体の構造最適化計算

○ 鈴木 哲*、猪俣芳栄、渡邊亮介、木山雅博、F. S. ハウエル
上智大学理工学部化学科(〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7 番 1 号)

奇数電子系である 4-アミノ-3-ヒドロキシ酪酸を配位子とする銅三核環状錯体について、UHF計算に基づいた最適化構造を求め、RHF計算の結果と比較した。

計算方法および結果 WinMOPAC 3. 5のAM1およびAM1dパラメーターセットを用いて、UHF近似による表記化合物の構造最適化計算を行った。自動構造最適化計算の収束構造を図1に示す。この構造は、X線結晶解析で求められた構造とよく対応している。

この構造の妥当性を検証する目的で基準振動解析を行った(図2)。すべて正の振動数を与えることから、この構造はポテンシャル局面の極小に位置する実在可能な構造であるといえる。1500-2000 cm^{-1} 付近に位置する2組の強い遷移の振動モードは、短波数遷移が環の一边を構成するC-O結合の伸縮振動、長波数遷移が環から突き出したC-O結合の伸縮振動に帰属することができる。

HOMO および LUMO 分子軌道近傍におけるMOエネルギー準位ダイアグラムを、RHF計算の結果とともに、図3に示した。UHF計算の結果は、安定な化合物に共通する閉殻構造型のMOエネルギー順位を与えているのに対して、RHF計算の結果はラジカル型のMOエネルギー順位を与えている。

これらの結果から、奇数電子系の配位化合物については、いわゆるROHF計算は妥当な結果を与えないと結論される。

*上智大学共同研究員

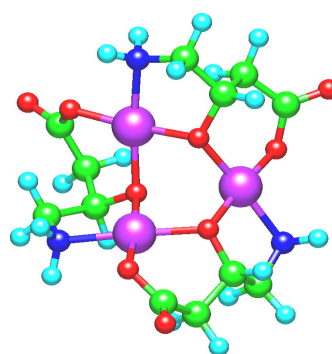


図1

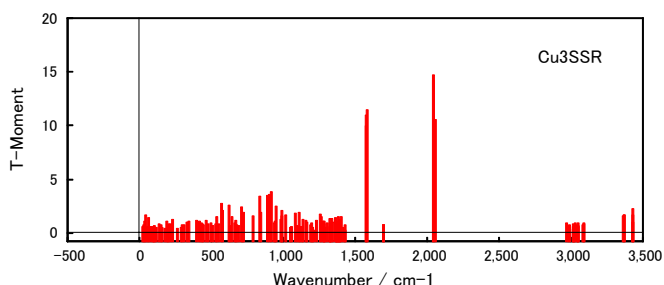


図2 基準振動解析



図3 MOエネルギーダイアグラム