

# 1016 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 総括報告

○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)

4-アミノ-3-ヒドロキシ酪酸銅(II)は、銅原子3個をもつ奇数電子系錯体である。さらに、不斉炭素原子3個を含む48原子系の環状錯体であるため、半経験的分子軌道法にとっても容易い計算対象とはいえない。本報告では、UHF近似に基づくAM1法およびPM5法を用いた構造最適化計算の結果を総括し、求められた結果の妥当性を考察した。また、ADF密度汎関数法で求められた結果との比較・考察を行った。

**結果と考察** この錯体は不斉炭素原子3個を含む環状錯体であることから、4種類の異性体が存在する。この4種類すべてに対応する最適化幾何構造を求め、その結果を表1に示した。X線結晶解析の結果から、SSR体とRRS体が対になった結晶配置をとっていることが明らかになっている。RRR体およびSSS体と比較して、SSR体とRRS体が低エネルギーになっており、妥当な計算結果が得られていることが分かる。

表1 エネルギー計算結果

	生成熱/kJ mol <sup>-1</sup>		Bond Energy LDA/eV
	PM5 法	AM1 法	ADF
SSR 体	-1745.88745	-1744.30765	-287.7982
RRS 体	-1745.88739	-1744.30765	-287.8045
RRR 体	-1735.22572	-1707.05624	-287.6394
SSS 体	-1735.22483	-1707.05624	-287.6305

非経験的方法に基づく結果との比較考察を目的として、ADF密度汎関数法による計算も併せ行った。AM1法で求められた幾何構造を初期構造として用いることにより、4種類の異性体すべてについて構造最適化計算の収束構造を求めることができた。結果は表1に示した。SSR体およびRRS体が低エネルギーとなっており、半経験的方法の結果と一致する結果が得られた。電子状態計算から求められる物理化学量の一例として、SSR体の基準振動数計算の結果を表2に示した。CO環外伸縮振動数の実測との一致が改善されている。

半経験的な方法は、数値的な精度で非経験的方法に劣る点があるとはいえ、妥当な結果を与えていることが分かる。遷移金属を含む配位化合物の電子状態計算に対して、UHF近似に基づく半経験的方法は、十分信頼できる結果を与えると結論することができよう。また、半経験的方法で求められた最適化構造を初期構造として用いることがADF計算の効率化に役立ったことから、半経験的方法は、非経験的計算のプリプロセッサとして大変有用であることも明らかとなった。

表2 基準振動数計算結果

実測値/cm <sup>-1</sup> (帰属)	計算値/cm <sup>-1</sup>		
	PM5 法	AM1 法	ADF
1575 (CO 環外伸縮)	1825, 1829, 1843	2044, 2047, 2056	1575, 1581, 1588
1393 (CO 環内伸縮)	1341, 1349, 1356	1576, 1579, 1582	1191, 1211, 1255
1223 (NH <sub>2</sub> はさみ)	1459, 1465, 1465	1695, 1696, 1697	982, 991, 956