

超配位構造の自動探索

松田 光希¹, 森田 啓嗣¹, 原 潤 祐²,○前田 理², 武次 徹也²¹北大理, ²北大院理

smaeda@mail.sci.hokudai.ac.jp

1. 序論

超配位構造を持つ化合物は、第3周期以降の元素について多く知られている。例えば、5塩化リンやペルヨージナンなどは、反応試薬として広く用いられている。近年では、中間体として超配位構造を持つ化合物の分子触媒としての利用にも期待が持たれている。

一方、第2周期の元素は超配位構造を形成しにくいことが知られている。そこで、5配位または6配位炭素化合物の探索が多く研究者によって行われてきた。例えば、金属または半金属の原子が5つ以上配位した構造が理論的に多く報告されている。また、 S_N2 反応の遷移状態に相当する骨格を安定構造として合成または観測した例が複数報告されている。単純な炭化水素についても、5配位または6配位化合物が理論的に予測されている。

超配位化合物は、他の化合物と同様にポテンシャルエネルギー曲面上の安定構造として予測することができる。与えられた化学組成について、どのような超配位構造を取りうるかを理論予測する場合、ポテンシャル面の大域的な探索が必要となる。このとき、ポテンシャル面上には超配位化合物以外の構造に対応する安定構造が膨大に存在する。このため、大域的な探索には非常に大きな計算コストがかかる。そこで本研究では、超配位原子を持たない構造が安定構造として存在しないモデル関数を開発し、その関数上で大域的な構造探索を実施した。これにより、超配位化合物の系統的な自動探索が実現した。

2. 方法

本研究では、ポテンシャルエネルギー曲面にペナルティ関数を追加したモデルポテンシャル (NNAC 関数) を開発した。NNAC 関数上では指定した配位数以下の原子しか持たない構造は不安定化され、指定した配位数以上の配位数の原子を持つ構造のみが安定構造となる。このため、NNAC 関数上の安定構造を系統探索することにより、望みの配位数の構造のみを効率よく得ることができる。NNAC 関数の詳細は当日報告する。

NNAC 関数上の安定構造探索は、人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いて行った。AFIR 法は、最安定構造のみでなく、安定構造を網羅的に自動探索することができる。AFIR 法による自動探索では、SCC-DFTB 法により電子状態計算を行った。全ての得られた構造は、(ペナルティ関数を除いた) 真のポテンシャルエネルギー曲面上で再最適化した。この再最適化計算は密度汎関数法により行った。

3. 結果

今回、 C_6H_6 、 $C_4H_6O_3$ 、および、 $C_{10}H_{10}$ の三つの化学組成について、5配位炭素を持つ化合物を自動探索した。例えば、 $C_4H_6O_3$ では5配位炭素化合物の安定構造が18個得られた。以下に、その一部を示す。これらは、過去に報告されている Bicyclo[1.1.1]pentane の誘導体であり、形式上、5配位炭素を二つ持つ。探索では、この組成で考え得る全ての誘導体得られており、この結果は本手法の網羅性を示している。加えて、 C_6H_6 において本手法の効率を、 $C_{10}H_{10}$ において炭化水素が取りうる超配位構造骨格について、それぞれ議論する。

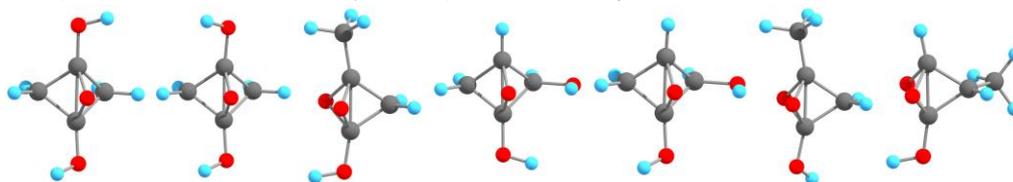


図. NNAC/AFIR 法で得た $C_4H_6O_3$ の超配位化合物構造