

有用な分子の設計と合成は分子科学の中心課題の一つであるが、その研究方法は現在急速に変化している。これまでは実験を主体とする試行錯誤的な方法に頼るところが相当に大きかったが、理論と計算による合理的な設計と効率的な合成が強く望まれている。理論と計算による新しい構造や結合あるいは機能をもつ分子の予測は実験のよき出発点になり、理論と実験の著しく高められた相乗効果を生み出す。特に、標的とする候補分子のコンピュータシミュレーションによる高速なスクリーニングは研究の能率

を大きく高める。理論と計算は実験結果の合理的な説明や解釈ばかりでなく、実験が難しい系にも容易に焦点を当てることができる。また、標的とする分子のさまざまな物性や分光データなどを前もって予測できる。

小さい分子の理論と計算は実験に匹敵するあるいはそれ以上に有力な方法となっている。しかし最近では、分子理論と計算方法の目覚ましい進展とコンピュータ性能の向上により、これまでとは比較にならないほど大きい分子の精度の高い量子化学計算が可能になってきている。また、簡略化したモデル

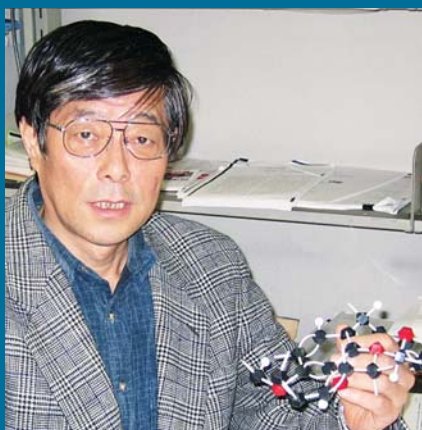
計算ではなく、実験の標的となる現実の系をそのまま扱えるようにもなっている。このために、ナノサイズの分子でも「理論と計算に先導された分子設計と合成」が現実のものになろうとしている。我々のグループでは、元素（特に高周期の元素）とナノ構造（フラーレンやカーボンナノチューブおよびナノ分子の柔構造と生体分子の内部空間）の特性を利用した分子設計を実験と共同で行っている。これらのうちから、高周期元素の多重結合と金属内包フラーレンを例として取り上げて、理論と計算の重要な役割を以下に述べる。

分子科学の最先端

大きい分子の量子化学計算

永瀬 茂

理論分子科学研究系
分子基礎理論第一研究部門



ながせ・しげる

1946年に大阪で生れる。1975年に大阪大学大学院博士課程を修了後、ロチェスター大学博士研究員、オハイオ州立大学博士研究員、分子科学研究所技官を経て、1980年横浜国立大学助教授、1991年同教授、1995年東京都立大学教授、2001年4月より現職。研究テーマは、分子の設計と反応の理論と計算。最近の一番の楽しみは暇を見つけては水泳することとTV鑑賞。

理論・計算と実験

エチレンやアセチレンに代表されるように、炭素は安定な多重結合を容易に形成して多種多様な構造や反応を提供している。ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛は炭素と同族の14族元素なので、類似の多重結合分子が合成できても不思議ではないが、長年の間夢の合成標的となっていた。古くは、高周期の元素は多重結合を形成しないとされた。しかし安定なケイ素-ケイ素二重結合が合成されて以来、高周期元素の二重結合の化学は爆発的に進展した。一方、高周期元素の三重結合は最近まで夢の合成標的として残っていた。

理論計算がもっとも得意とするところは、合成標的となる分子が果たして存在可能であるか、存在するならばどの程度安定でどのような反応性をもつのかなどを実験に先立って予測できることである。たとえば、アセチレン ($\text{RC}\equiv\text{CR}$) の骨格炭素を同族の高周期元素 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) で置換した $\text{RM}\equiv$

MR は、エネルギーの極小点に対応するが異性化反応や二量化反応を容易に起こしてしまう。そこで、この容易な異性化と二量化の原因を理論で明らかにすることにより、これらの反応を阻止するのに有用な置換基候補をコンピュータシミュレーションで予測した。ごく最近までに、理論予測した置換基あるいは類似の置換基を用いて、高周期14族元素のすべてのアセチレン類似体が合成されて単離されるに至っている。

ケイ素-ケイ素三重結合をもつ $\text{Ar}^*\text{Si}\equiv\text{SiAr}^*$ ($\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3)_2$) の計算例を図1に示す。アセチレンが直線構造をとるのは対照的に、 $\text{Ar}^*\text{Si}\equiv\text{SiAr}^*$ はトランスに折れ曲がった構造をとる。ここでは詳細は述べないが、トランスに折れ曲がった構造を何故とるのかの明解な説明を与えるのは理論の強みである。 $\text{Ar}^*\text{Si}\equiv\text{SiAr}^*$ は、 Ar^* 基の嵩高さのために三

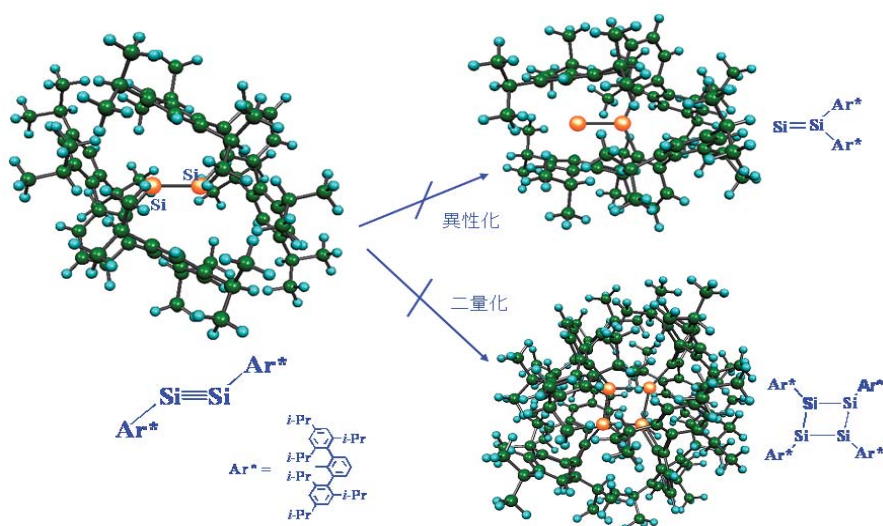


図1 Ar*Si≡SiAr*の構造および異性化と二量化

重結合の回りに 10° もねじれている。当然のこととして、もうすこし小さい置換基の設計が考えられる。しかし重要なことは、Ar*基の*iPr*をMeに置換すると 40° もねじれることである。また、Ar*基の*iPr*をHで置換すると 80° もねじれて、トランス折れ曲がり角度は 30° も増大してSi-Si結合距離は 0.25 \AA も伸張する。したがって、図1に示すAr*Si≡SiAr*の構造は、Ar*基の適切で微妙な立体的広がりやサイズのなせる業の集約である。図1に示すように、Ar*基の嵩高さはAr*Si≡SiAr*の異性化ばかりでなく二量化を見事に阻止する。しかし、Ar*基の*iPr*をMeに置換するだけで異性化も二量化も容易に進行してしまう。どのような立体的広がりやサイズの置換基が適切かを実験で検証を繰り返すのは多大な手間と時間がかかるが、理論計算の強みはこれらを容易にスクリーニングできることである。このためにも、サイズの大きい分子の精度の高い量子化学計算の汎用化が求められている。

大きい分子をどの程度の精度で理論計算できるかを示すために、幾つかの代表的な多重結合分子を取り上げてみる。たとえば、 $\text{Dis}_2\text{iPrSiSiSiSiPrDis}_2$ (Dis = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$)のSi-Si三重結合距離とトランス折れ曲がり角度(θ)の計算値はそれぞれ 2.075 \AA と 139.2°

であるが、これらはX線結晶解析のSi-Si = 2.062 \AA と $\theta = 137.4^\circ$ によく一致する。また、 $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2$)の計算値のSn-Sn = 2.677 \AA と $\theta = 126.5^\circ$ もX線結晶解析のSn-Sn = 2.668 \AA と $\theta = 125.2^\circ$ に非常によく一致する。同じことは遷移金属を含むときにも言える。遷移金属と典型元素の最初の三重結合例として合成された $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{GeAr}^*$ を図2に示す。計算値のCr-Cr = 2.169 \AA と $\angle\text{Cr-Ge-Ar}^* = 177.9^\circ$ は、X線結晶解析のCr-Cr = 2.167 \AA と $\angle\text{Cr-Ge-Ar}^* = 176.0^\circ$ に非常によく一致する。これらの例で、結合角の一致はすこしだけ悪いが、これは置換基が嵩高いために分子が結晶化する際にパッキング力で変形するからである。

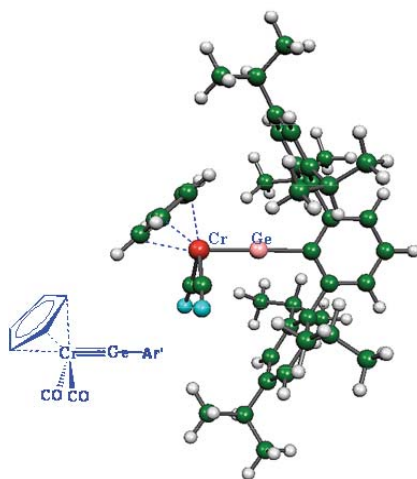


図2 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{GeAr}^*$ の構造

パッキング力が重要な働きをする例として、 $\text{Na}_2[\text{RGaGaR}]$ ($\text{R} = \text{Ar}^*, \text{Ar}'$)の構造を図3に示す。置換基のAr* ($= \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3)_2$)とAr' ($= \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2$)の違いは、Ar*では両翼のアリル環のパラ位に*iPr*があるだけである。X線結晶解析によると、 $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ のGa-Ga距離は 2.319 \AA と三重結合に匹敵するほど短いので大きな注目を集めた。分子サイズが大きいので、Ar*基をH、Me、Ph等で代用したモデル計算が数多く行われて、異常に短いGa-Ga距離の本性が議論された。しかし、モデル計算のGa-Ga距離はいずれも $0.1\text{-}0.2 \text{ \AA}$ もX線結晶解析の値より長い。そこで、 $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ をモデル化せずにそのまま構造最適化すると、Ga-Ga距離は 2.344 \AA まで短縮するが実験値より依然として 0.03 \AA だけ長い。この程度の不一致は理論計算の精度によると考えられるかもしれない。しかし、 $\text{Na}_2[\text{Ar}'\text{GaGaAr}']$ のGa-Ga距離の計算値の 2.342 \AA はX線結晶解析の 2.347 \AA と 0.005 \AA の精度で一致する。これは、結晶中では $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ は $\text{Na}_2[\text{Ar}'\text{GaGaAr}']$ よりも大きなパッキング力の効果を受けているからである。このことは、 $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ の最適化構造は C_2 対称をもつが、X線結晶構造は C_2 対称から大きくずれていることから支持される。このように理論計算とX線結晶解析のデータの違いを厳密に議論できるのは、大きい分子も高い精度で計算できるようになってきたからである。

理論予測構造と結晶構造が劇的に異なる例もある。たとえば、Ar'基の中心のアリル環のパラ位の水素を SiMe_3 で置き換えた置換基Ar'-4-SiMe₃ ($= \text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\text{-}4\text{-SiMe}_3$)をもつズのアセチレン類似体の4-SiMe₃-Ar'SnSnAr'-4-SiMe₃である。X線結晶構造では、Sn-Sn距離は 3.066 \AA でトランス折れ曲がり角度は 99.3° である。

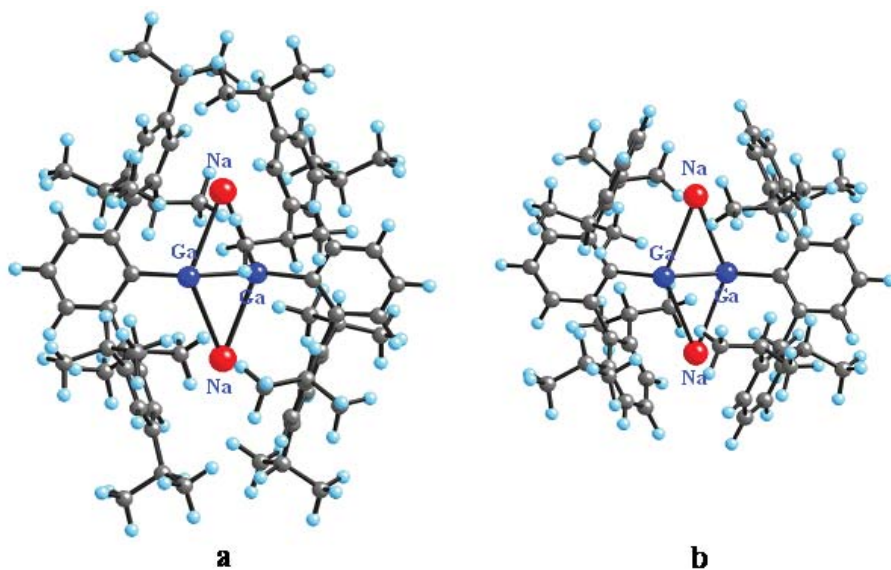


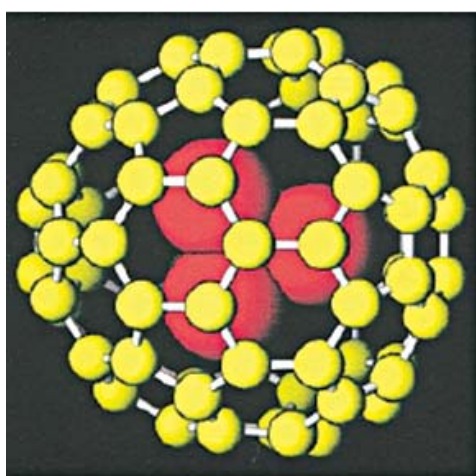
図3 (a) Na₂[Ar*GaGaAr*]の構造 (b) Na₂[Ar'GaGaAr']の構造

しかし理論計算では、X線結晶構造に対応する構造よりも、Sn-Sn距離が2.691 Åとはるかに短く折れ曲がり角度が124.9°の構造が安定である。このことは、ヘキサン溶液中で測定されたUV-vis吸収スペクトルは、理論計算で見いだされた構造をもちいることによりのみ再現できることから支持される。このためにも、溶液中での精度の高い量子化学計算の進展が望まれている。

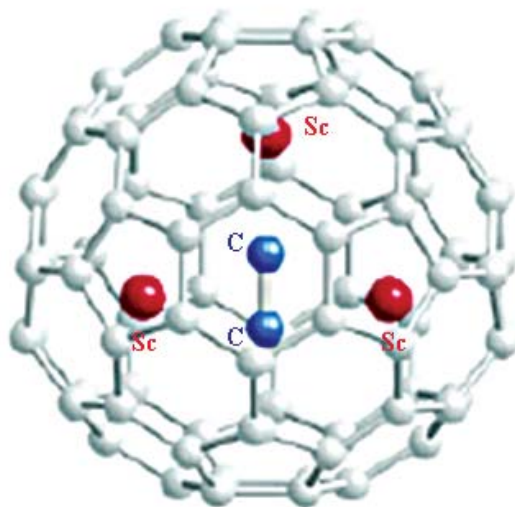
金属を内包したフラレーンは、金属からフラレーンへ1個あるいは複数個の電子移動が起こり、空のフラレーンには見られない特異な電子および磁気特性や反応性を示すので、材料科学的な応用はもとよりドラッグデリバリーとしての薬学や医学への利用など多方面から注目されている。このために、様々な研究が活発に展開されているが、金属内包フラレーン研究の基礎となる構造解明は長年の課題となっている。

シンクロトロンにより発生する強力なX線による粉末回折データを用いた、最大エントロピー法(MEM)とRietveld法を組み合わせたMEM/Rietveld解析は、金属内包フラレーンの構造決定の強力な手法として広く受け入れられている。Y@C₈₂ (@は内包を示す)の構造解析へ初めて適用されて以来、Sc@C₈₂、La@C₈₂、Eu@C₈₂、Gd@C₈₂、Sc₂@C₆₆、Sc₂@C₈₄、La₂@C₈₀、Sc₃@C₈₂、Sc₂C₂@C₈₄、Y₂C₂@C₈₂などの代表的な金属内包フラレーンの構造がMEM/Rietveld解析により次つぎと決定されて報告されている。

たとえばSc₃@C₈₂では、3個のSc原子はきわめて短いSc-Sc距離をもつSc₃三量体としてC₈₂フラレーンに内包された図4aの構造がMEM/Rietveld解析から決定されている。しかしながら理論計算では、この構造はエネルギー極小点でないばかりでなく、3個のSc原子はもとより2個のC原子もC₈₀フラレーンに内包された図4bのSc₃C₂@C₈₀構造がはるかに安定である。この理論予測を実証するために、アダマンチリデンカルベン付加体が合成され、その単結晶からX線構造解



a



b

図4 Sc₃C₈₂のMEM/Rietveld解析による構造 (a) と理論予測による構造 (b)

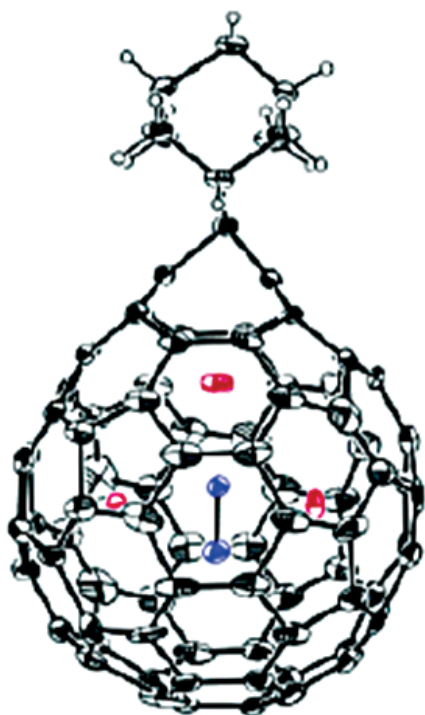


図5 Sc_3C_{82} のアダムチリデンカルベン付加体のX線単結晶構造

析がなされた。図5が鮮明に示すように、 Sc_3C_{82} であると長年の間疑いもなく信じられてきたが、 $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{C}_{80}$ であることが明白である。同様なことは Sc_2C_{84} でも見いだして、 $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{C}_{82}$ であることを理論計算と実験で明らかにした。これらは、理論計算と実験の密なインタープレイの重要性を指摘するものである。最近、 EuC_{82} や GdC_{82} は特別な例外として“異常”な構

造をもつとMEM/Rietveld解析から報告されているが、この構造も理論計算によるときわめて不安定であるばかりでなくエネルギーの極小点にも対応しない。理論計算とMEM/Rietveld解析の不一致に関して、「Obviously, the currently existing theoretical calculations are not at all enough to treat such systems as metallofullerenes. Further research and development of the well-refined theoretical methodology are highly required」という挑戦的な警告がだされたが、これは理論と計算の威力をあまりにも過小評価したものである。このことは、ごく最近のMEM/Rietveld研究では Sc_3C_{82} の構造は $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{C}_{80}$ で、 Sc_2C_{84} の構造は $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{C}_{82}$ であると訂正されていることから明らかである。

大きい分子の高精度計算

ここまでで述べた計算例は主に密度汎関数法によったものである。現在、密度汎関数法は相当に大きい分子の大規模計算を可能にしている。しかしこれまでに開発されている密度汎関数法の多くは、超分子、ゲスト-ホスト相互作用、分子認識、自己集合、生理活性、タンパク質の構造等できわめて重要な

非共有結合相互作用をうまく取り扱えないという致命的な欠点がある。他方、電子相関を取り込んだ分子軌道法は非共有結合相互作用もうまく取り扱えるが、分子が大きくなると計算負荷が急激に増大してしまうという問題がある。現在(あるいはこれから)のコンピュータでは、多数のCPUを用いて並列化計算することにより高速化が実現できる。しかし、分子軌道法では並列化計算が苦手である。このために、新しい理論と効率の高い並列アルゴリズムとプログラムの開発を行っている。これらのすべてを紹介できないが、たとえば分子軌道計算の基本であるHF (Hartree-Fock)法では、CPU数を1から16にすると計算速度が33倍になる超並列化を、タキソール分子($\text{C}_{47}\text{O}_{14}\text{NH}_{51}$)の6-31G(d)基底によるベンチマークで実現している。また、簡便に電子相関を取り込めるMP2 (second order Møller-Plesset perturbation)法では現時点で最高速の並列アルゴリズムとプログラムを開発している。精度のきわめて高い計算には、新しい量子モンテカルロ法等の開発を始めている。これらの汎用化によって、ナノサイエンス分野ばかりでなくバイオサイエンス分野の計算ターゲットが大きく広がることが期待される。

参考文献

- (1) 永瀬茂、平尾公彦、現代化学への入門「分子理論の展開」、岩波講座17、岩波書店(2002).
- (2) 高周期元素の多重結合の最近の計算例。N. Takagi and S. Nagase, *J. Organomet. Chem. (a special issue)*, **692**, 217 (2007). N. Takagi and S. Nagase, *Organometallics*, **26**, 469 (2007).
- (3) 金属内包フラーレンの構造と化学修飾の最近の総説。赤阪健、永瀬茂, *日本結晶学会誌*, **48**, 230 (2006). 若原考次、赤阪健、永瀬茂, *現代化学* (5月号), 51 (2006).
- (4) 高速MP2計算法。K. Ishimura, P. Pulay, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.*, **27**, 407 (2006). D. G. Fedorov, K. Ishimura, T. Ishida, K. Kitaura, P. Pulay, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.*, in press. K. Ishimura, P. Pulay, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.*, in press.