

# コニフェリルアルコールラジカルの分子軌道解析に 対する適切な計算モデルと基底関数\*

重 松 幹 二\*\*  
正 本 博 士\*\*

## Suitable Calculation Model and Basis Set for Molecular Orbital Calculation of Coniferyl Alcohol Radicals

Mikiji SHIGEMATSU and Hiroshi MASAMOTO

### Abstract

Suitable calculation model and basis set for molecular orbital calculation of coniferyl alcohol radicals were confirmed. The geometry, and the atomic charge and the spin density at optimum conformations of the neutral and cationic radicals were investigated in various combinations of calculation model and basis set. It was concluded that the suitable method for both coniferyl alcohol radicals was UB3LYP/6-31G\* even with UB3LYP/6-311+G\*\*.

**Key Words:** Molecular Orbital Calculation, Coniferyl Alcohol Radical, Atomic Charge, Spin Density, Density Function Theory, Lignin

### 1. 緒 言

植物細胞壁の1/4~1/3を占める高分子であるリグニンは、モノリグノール (*p*-クマリルアルコール、コニフェリルアルコール、シナビルアルコール) のラジカルカップリング反応によって生成する。リグニンは多様な結合様式をとるためその反応過程の詳細が興味あるところであるが、反応が速いため実験で追跡することは困難である。また、酸性条件下ではラジカルモノマーの  $O_4$  と酸溶液中の  $H^+$  が強く親和してカチオンラジカルになると予想される。このとき  $C_8$  の電荷が負から正に反転するため、負電荷である中性ラジカルの  $O_4$  との反応が都合良くなり、 $\beta$ -エーテル結合の生成が容易となると推察される。また、これらの逆反応とみなすこともできる分解反応の解析は、バイオマス利用の面からも重要である。

近年、反応進行時や最安定構造のエネルギー計算からのリグニン重合反応機構の推定が試みられている<sup>(1-3)</sup>。

本研究では、コニフェリルアルコールのラジカル重合反応を解析する前段階として、分子軌道計算における計算モデルと基底関数の影響を調べ、適切な計算方法を確認することを目的とする。

分子軌道計算法の概要を以下に示す<sup>(4-5)</sup>。半経験的分子軌道法とは、Hartree-Fock 方程式を解く際に経験的パラメータを使用して計算量を大幅に減少させるもので、大きな分子を取り扱うのに有効である。反面、計算精度に問題が生じることも多いため、パラメータの最適化により MNDO, AM1, PM3, PM5, RM1 と進化を遂げている。非経験的分子軌道法 (*ab initio* MO 法) とは、Hartree-Fock 方程式を解く際に物理定数以外の実験値を全く用いず数学的に計算する方法である。経験値を含まないため半経験的分子軌道法よりも良い結果を得ることが多いが、計算量が大きいため長い計算時間が必要であり、大きな分子には適用し難い。*ab initio* MO 法の

\* 平成19年5月31日受付

\*\* 化学システム工学科

中で最も汎用される Hartree-Fock (HF) 法は、電子相関 (分子中の電子同士が相互作用によって避けあう効果) を平均化しているため閉殻基底状態以外では精度が低下する。これは電子相関を考慮した Møller-Plesset (MP) 摂動法へと改良されているが、HF 法よりもさらに計算量が大きくなるため小さな分子にしか適用できない。最後に密度汎関数法 (DFT 法) は、電子密度関数を変化させて波動関数やエネルギーを求める方法であり、電子相関が考慮されているとともに計算量も HF 法と同程度なため、近年適用事例が多い。

上述の理論モデルと組み合わせて、分子軌道を基底関数によって数学的に記述する必要がある。計算量と精度のバランスが良いため汎用される 6-31G\* とは、内殻軌道を 6 つの Gaussian 関数で、原子価軌道を 3 つの Gaussian 関数の線形結合と 1 つの Gaussian 関数で表現し、さらに d 軌道の分極関数を加えたものである。また、関数形の精度を上げるため水素原子にも分極関数を加えた 6-31G\*\*, アニオンなど電子が遠距離まで広がることを考慮した 6-31+G\*, 原子価関数をさらに追加した 6-311G\* などを用いられる。本研究で用いた最大の基底関数は 6-311+G\*\* である。なお、本研究はラジカル状態を解析するため、不対電子を扱うことができる非制限計算法 (各計算モデルの先頭に U で表記) を用いた。

## 2. 計算方法

最適構造の抽出および分子軌道計算は、Wavefunction 社製 Spartan '04 Full Ed. を用いて行なった。以下に解析手順を示す。

### 2.1 半経験的分子軌道法による最適分子構造抽出

ソフトウェア中の分子作成ツールを用い、コニフェリルアルコールラジカルを作成した。分子構造と炭素原子の番号定義を Fig.1 に示す。次に、回転可能な結合軸 ( $C_1-C_7$ ,  $C_3-O_3$ ,  $C_9-O_9$ ,  $O_9-H_{O9}$ ,  $O_4-H_{O4}$ ) を変化させた様々な初期構造を発生させ、半経験的分子軌道法 (UMNDO 法, UAM1 法, UPM3 法) による立体配座解析を行い、数十種の候補を抽出した。そして、各計算法における最小エネルギー構造をその最適構造とした。

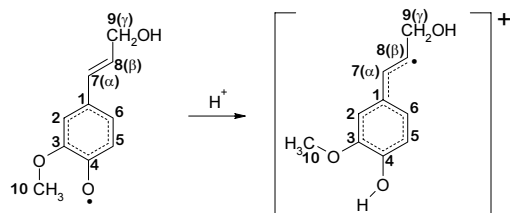


Fig.1 Definition of the carbon numbers of coniferyl alcohol radicals. Left, neutral radical; right, cationic radical produced in acidic condition.

## 2.2 非経験的分子軌道法および密度汎関数法による電子状態解析

UPM3法によって得られた候補を初期構造とし、さらに Hartree-Fock 法 (UHF 法) および密度汎関数法 (UB3LYP 法) によって構造最適化を行なった。いずれも種々の基底関数 (3-21G, 6-31G\*, 6-31+G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*\*, 6-311+G\*\*) と組み合わせ、それぞれの計算方法において得られた最小エネルギー構造を最適構造とした。そして、分子軌道法によって得られた最小エネルギー構造に対して、Mulliken 電荷, ESP 電荷, スピン密度を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 中性ラジカルおよびカチオンラジカルの最適構造

Fig.2に、各計算法によって得られた中性ラジカルおよびカチオンラジカルの最適構造を示す。いずれの計算方法においても、結合距離や結合角に大きな違いは見られず、ほぼ同様の分子骨格を得た。しかし水酸基やメトキシル基の方向に違いが見られ、ねじれ角に対する計算精度の違いが現われるようである。

半経験的分子軌道法である UMNDO, UAM1, UPM3法においては、メトキシル基の方向に相違が見られる。これはこれらの計算方法の精度が低いことを表している。特に中性ラジカルでは  $O_3-O_4$  間の電荷反発が過小評価されているためか、UMNDO, UPM3法ではメトキシル基の方向が他の計算方法とは全く異なる。UHF および UB3LYP 法では、 $O_3-O_4$  間の電荷反発に起因して  $C_{10}$  が  $O_4$  に対してシス方向を向いており、妥当な最適構造が得られていると考えられる。カチオンラジカルにおいては、いずれの計算方法でも  $O_3-H_{O4}$  間の静電引力が反映しており、 $C_{10}$  が  $O_4$  に対してトランス方向を向く妥当な最適構造が得られた。

基底関数の違いによる最適構造の影響はほとんど見られない。僅かに中性ラジカルにおいて水酸基である  $O_9$  の方向に違いが見られるが、 $C_7$ ,  $C_8$  近傍の静電ポテンシャルの見積りの違いが影響していると思われる。

### 3.2 電子密度およびスピン密度

Fig.3に、各計算法によって得られた中性ラジカルの Mulliken 電荷, ESP 電荷, スピン密度を示す。ラジカルカップリング反応を生じる  $C_5$ ,  $C_8$ ,  $O_4$  原子に着目すると、いずれの計算法および基底関数を用いても、定性的には同じ結果が得られた。即ち、 $C_5$ ,  $C_8$ ,  $O_4$  は負電荷を帯び、スピン密度はこれら 3 つの原子上で大きな値を示す。これらは、 $\beta$ -エーテル結合に至る  $C_8-O_4$ 、クマラン構造に至る  $C_5-C_8$ 、レジノール構造に至る  $C_8-C_8$ 、5-5 結合に至る  $C_5-C_5$  カップリングにおいて、電荷反発が生じることを示している。なお、 $C_1$  および  $C_3$  のスピン

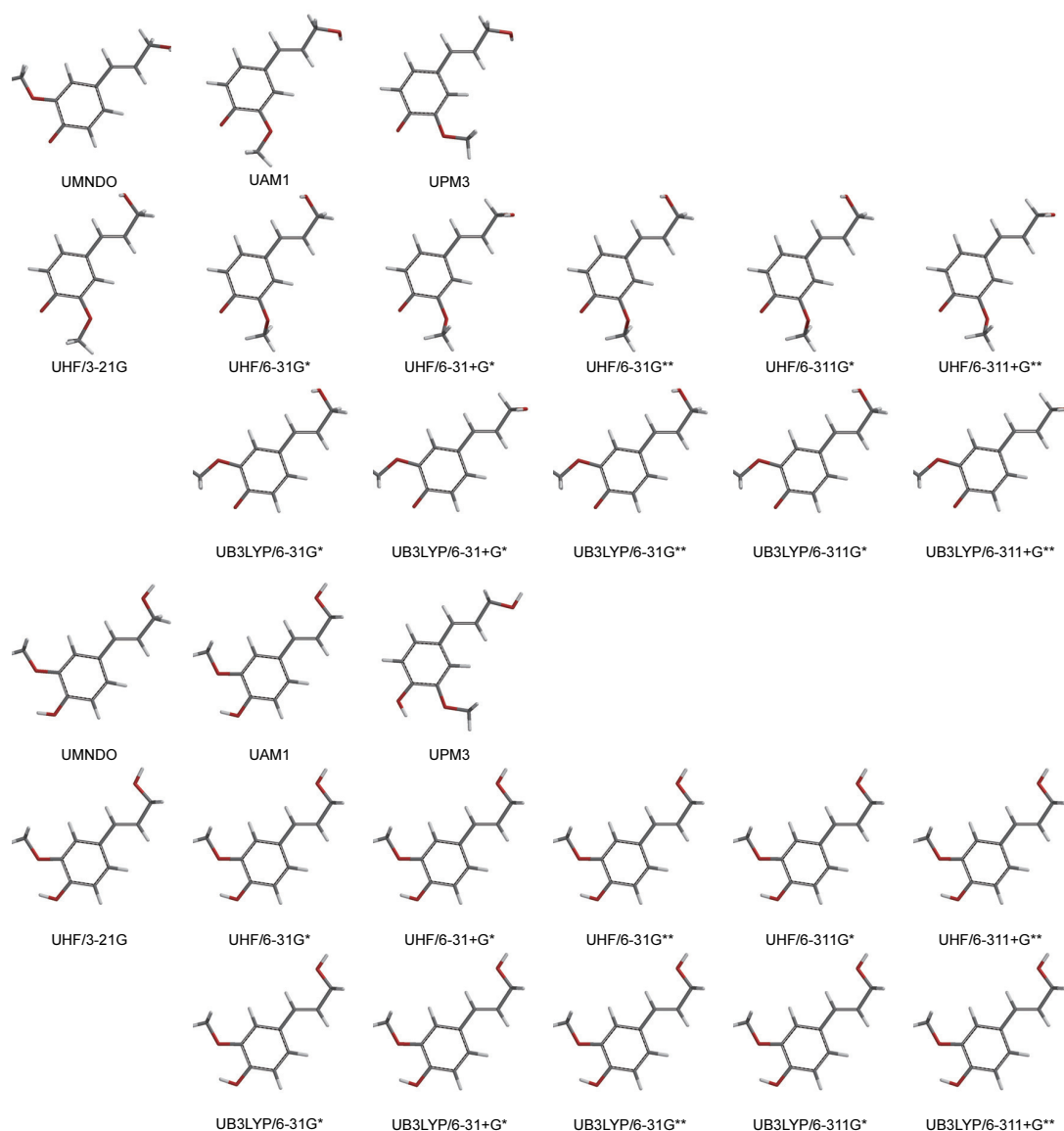


Fig.2 Geometries of optimum conformers of coniferyl alcohol radicals determined by various combinations of calculation model and basis set. *Top group*, neutral radicals; *bottom group*, cationic radicals.

密度も大きな値を示すが、これらは立体障害のため反応しない。

定量的に各計算法を比較した場合、半経験的分子軌道法および UHF 法では大きな負のスピ密度を示す原子が見られる。これは、分子中に過剰に存在するはずの  $\alpha$  電子がこれらの原子上では  $\beta$  電子よりも欠乏していることになり、現実を反映していないと考えられる。その原因は、半経験的分子軌道法では外殻電子のみを解析し

ていること、UHF 法では電子相関を考慮していないことによると思われる。そして、この現象はパラメータや基底関数を高度にしても改善されていない。一方、電子相関を考慮する UB3LYP 法ではこれが改善されており、信頼おける結果となっている。UB3LYP 法の中で基底関数の影響を見ると、大きな違いは見られない。これらの結果より、基底関数を高度にするよりも、電子相関を考慮した UB3LYP 法を採用することが重要であること

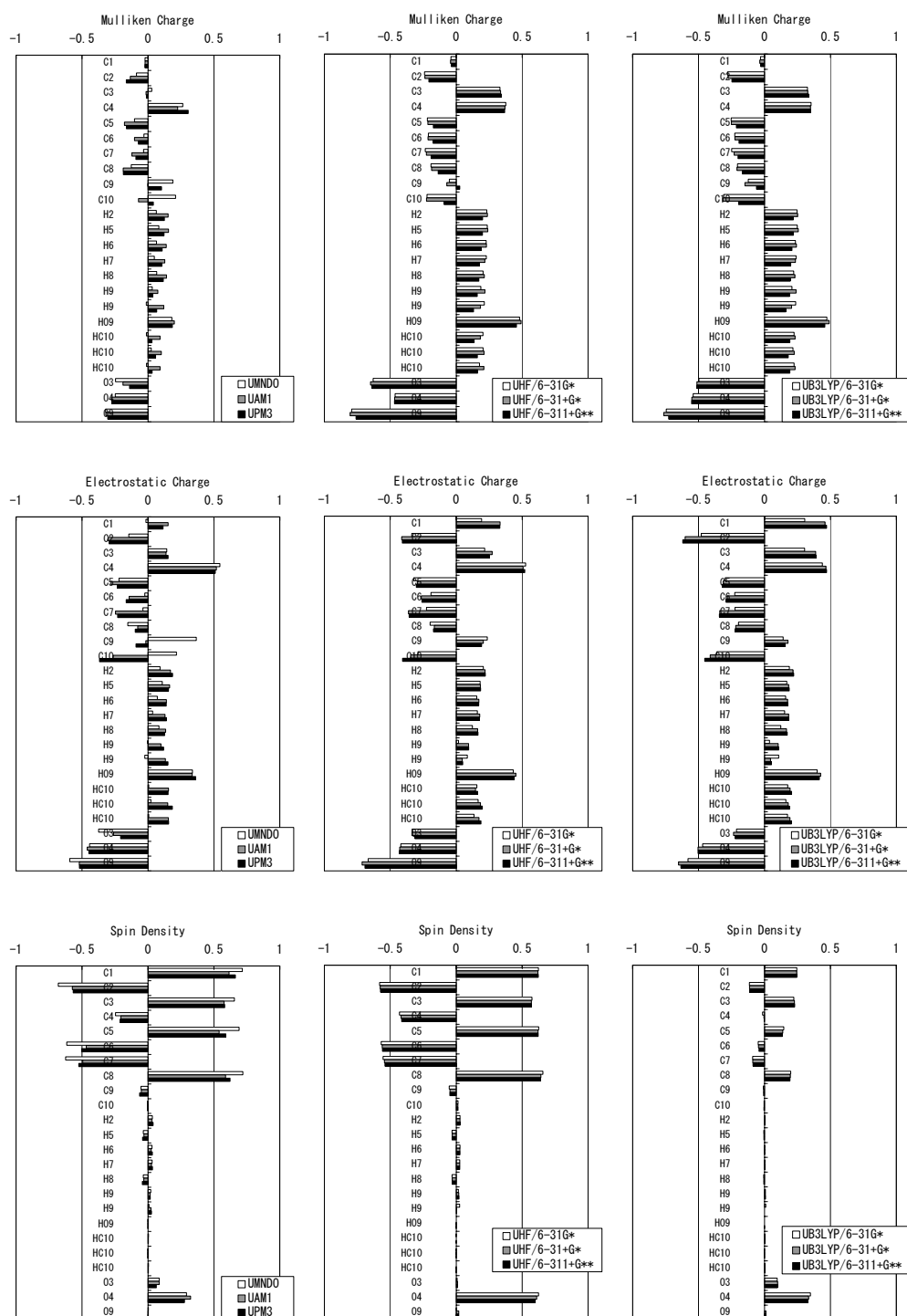


Fig.3 Mulliken charge, electrostatic charge and spin density at each atom of neutral coniferyl alcohol radicals determined by various combinations of calculation model and basis set.

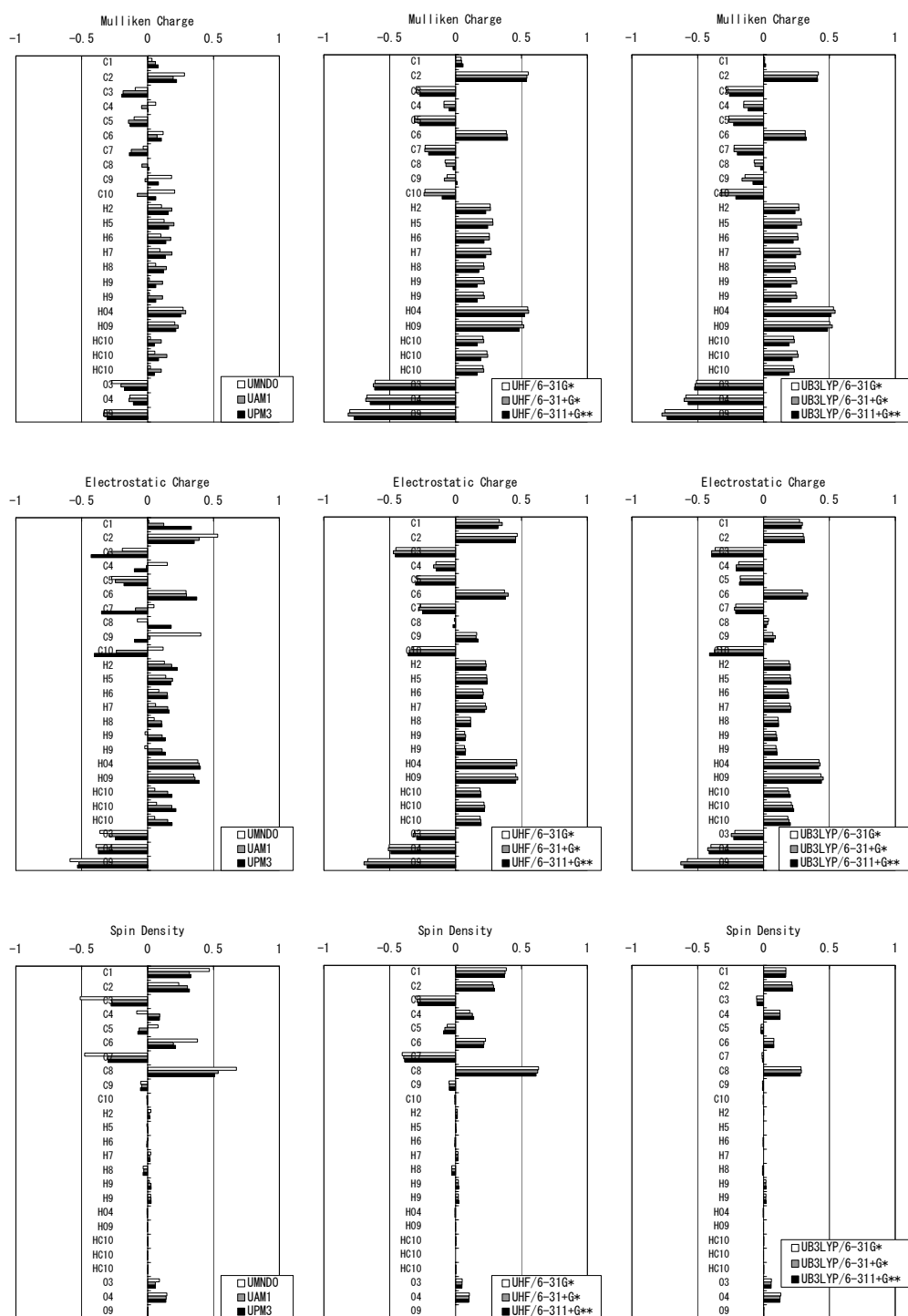


Fig.4 Mulliken charge, electrostatic charge and spin density at each atom of cationic coniferyl alcohol radicals determined by various combinations of calculation model and basis set.

がわかる。

Fig.4に、各計算法によって得られたカチオンラジカルの Mulliken 電荷、ESP 電荷、スピン密度を示す。全体の傾向は、中性ラジカルと同様に UB3LYP 法において適切な結果が得られた。ここでもやはり基底関数の影響は小さい。したがって、分極関数を加えたり原子価関数を改良したりするような基底関数の高度化には、大きな効果は期待できない。

上記結果より、コニフェリルアルコールラジカルの分子軌道解析には UB3LYP 法が適切な計算法であることがわかった。そして、計算精度と計算時間のバランスを考慮した場合、UB3LYP/6-311+G\*\*と同等の精度が得られる UB3LYP/6-31G\*による解析が適切であると判断される。

### 3.3 ラジカルカップリング反応機構の予測

中性ラジカルとカチオンラジカルを比較した場合、前者では  $C_8$  の負電荷がやや大きいのに対し、後者ではほぼ電荷が解消されていることが大きく異なる。 $O_4$  はいずれにおいても負電荷であるため、中性ラジカル同士では  $C_8-O_4$  に電荷反発が生じ、中性ラジカルーカチオンラジカルでは電荷反発が小さいことになる。

カチオンラジカルの場合、反応が起こりえる  $C_5, C_8$  の中では  $C_8$  のスピン密度が高く、 $C_5$  では消失している。この結果は、カチオンラジカルでは  $C_8$  でしか反応しないことを示している。しかし、カチオンラジカル同士の反応は分子全体の電荷反発のため生じ得ない。酸性条件下では一部がカチオンラジカル状態になるため、比較的  $C_8-O_4$  のラジカルカップリング反応が起きやすくなることが予測される。実際、pH の低下とともに  $\beta$ -エーテル構造の収率が高くなることが報告されており<sup>(6)</sup>、実験と計算の結果は良く一致する。

## 4. 結 論

コニフェリルアルコールラジカルの分子軌道解析には UB3LYP 法が適切な計算法であることがわかった。計算精度と計算時間のバランスを考慮した場合、UB3LYP/6-311+G\*\*と同等の精度である UB3LYP/6-31G\*による解析が適切であると判断された。

## 謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金 (No. 17380103) によって行なわれた。

## 参 考 文 献

- (1) Shigematsu, M., Kobayashi, T., Taguchi, H., Tanahashi, M. (2006) Transition state leading to  $\beta$ -O' quinonemethide intermediate of p-coumaryl alcohol analyzed by semi-empirical molecular orbital calculation: J. Wood Sci. 52: 128-133.
- (2) 伊藤直人, 正本博士, 重松幹二, 岸本崇生 (2006) リグニンの  $\alpha$  位水酸基の生成と脱離に関する分子軌道解析: 第51回リグニン討論会講演集: 130-131.
- (3) ■口良輔, 正本博士, 重松幹二 (2006) レジノール構造の生成に関する分子軌道解析: 第51回リグニン討論会講演集: 132-135.
- (4) J. B. Foresman, ■. Frisch 著, 田崎健三訳: 電子構造論による化学の探求(第二版): ガウシアン, 1998, ISBN0-9636769-8-9.
- (5) 堀憲次, 山本豪紀著: Gaussian プログラムで学ぶ情報化学・計算化学実験: 丸善, 2006, ISBN4-621-07714-7.
- (6) N. Terashima, R. H. Atalla (1995) Formation and structure of lignified plant cell wall - Factors controlling lignin structure during its formation: 8th Internat. Symp. Wood and Pulping Chem: 69-76.