

2P113

量子化学計算に基づくエネルギー分割解析による  
カルコゲン相互作用の物理的起源の解明

(お茶大院人間文化創成科学, お茶大基幹研究院, JST-CREST)

○谷中あゆみ, 黒木菜保子, 森寛敏

Elucidation of physical origin of the chalcogen-bonding interaction by  
quantum chemical energy decomposition analysis

(Ochanomizu Univ., JST-CREST)

Ayumi Yanaka, Nahoko Kuroki, Hirotohi Mori

**概要** 分子内カルコゲン相互作用は、酸素・硫黄などのカルコゲン族原子間に働く特異的な相互作用である。しかしながら、カルコゲン相互作用の物理的起源は解明されていない。本研究ではカルコゲン相互作用の物理的起源を解明するために、量子化学計算に基づくエネルギー分割解析を用いてカルコゲン相互作用のエネルギー成分を評価した。また、分子内カルコゲン相互作用の強さを制御するための溶媒効果・置換基の調査を、量子化学計算を用いて行ったので併せて報告する。

**計算方法** 本研究では、初めに分子間におけるカルコゲン相互作用に着目して推進した。モデル化合物として $(\text{CH}_3)_2\text{X}_1(\text{X}_1 = \text{O}, \text{S})$ をドナー、 $\text{CH}_3\text{X}_2\text{Y}(\text{X}_2 = \text{O}, \text{S}, \text{Y} = \text{CN}, \text{Me})$ をアクセプターとした計8個のダイマーを扱い、ドナー—アクセプターの関係がO—O, O—S, S—O, S—Sとなるようなカルコゲン相互作用について計算を行った。各ダイマーの構造は図1に示す。これら8個のダイマーの初期構造について、MP2/aug-cc-pVTZ レベルでの量子化学計算を用いて、基底関数重なり合わせ誤差(BSSE)を考慮して構造最適化を行った。

続いて最適化構造を用いて、エネルギー分割解析(LMO-EDA)をMP2/aug-cc-pVTZ レベルで実施し、カルコゲン相互作用に主に働く成分、および最も相互作用し合うカ

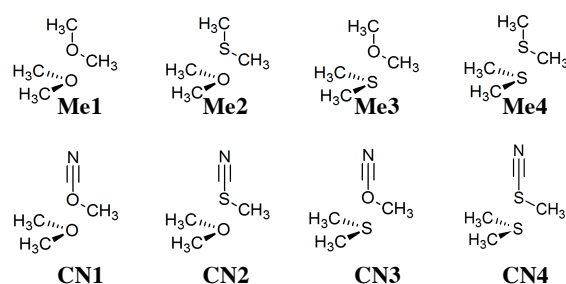


図1 分子間相互作用モデル化合物

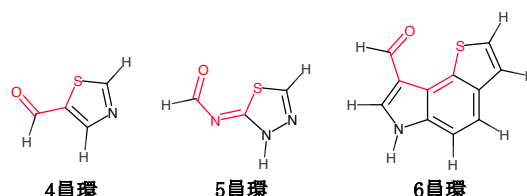


図2 分子内カルコゲン相互作用のモデル

ルコゲン原子の組み合わせについて調査した。次に、分子内カルコゲン相互作用について着目して推進した。4, 5, 6 員環を模した化合物に対して、ダイマーと同様 4 種類のカルコゲン相互作用について、B3LYP/cc-pVDZ レベルの量子化学計算で構造最適化を行い、最も相互作用が働くヘテロ環について調査した (図 2)。続いて溶媒効果を加えた条件で同様のレベルで構造最適化を行い、気相中と溶液中での相互作用の振る舞いについて比較した。最後に、3 種のヘテロ環に対してアクセプター側に置換基を導入し、同様のレベルの量子化学計算でカルコゲン相互作用への置換基効果を調査した。

**結果と考察** 分子間カルコゲン結合のダイマーモデルについてのエネルギー分割解析結果を表 1 に示す。各エネルギー成分と全エネルギーの比較により、分子間カルコゲン相互作用に分散力が大きく影響していることが分かった。また、S がアクセプターとして作用した方が、O がアクセプターとして作用する場合よりも相互作用していることが分かった。分子内カルコゲン結合の調査でも、全てのヘテロ環で S がアクセプターとなった系の方が相互作用していた。このことから、S がアクセプターとなることが、今回着目した 4 つのカルコゲン相互作用において重要であることが分かった。図 2 に示した分子内カルコゲン相互作用モデル系の検討では、4, 5, 6 員環型カルコゲン相互作用の相互作用エネルギーを比較した結果、5 員環モデルが最も相互作用が働く系であることが分かった。この事実は、溶媒効果を考慮した場合も定性的には変わらなかった。しかし定量的には、分子内カルコゲン相互作用は溶媒効果によって弱まることが示された。そのため、溶媒中での置換基検討の結果が重要となる。当日は、分子内カルコゲン相互作用についてさらに詳細に議論する。

表 1 分子間カルコゲン相互作用におけるエネルギー分割解析 (単位 kcal/mol)

	Me1(O-O)	Me2(O-S)	Me3(S-O)	Me4(S-S)	CN1(O-O)	CN2(O-S)	CN3(S-O)	CN4(S-S)
<b>E(elst)</b>	-3.4	-3.7	-4.8	-4.5	-4.2	-6.6	-4.0	-7.0
<b>E(exch)</b>	4.3	5.0	6.5	6.5	4.1	7.1	4.6	9.4
<b>E(pol)</b>	-0.9	-0.9	-1.4	-1.1	-0.9	-1.6	-1.0	-2.1
<b>E(disp)</b>	-3.2	-3.8	-4.2	-4.8	-2.8	-4.1	-3.3	-5.5
<b>E(total)</b>	-3.2	-3.5	-3.8	-3.9	-3.8	-5.2	-3.7	-5.2

## 参考文献

- [1] Y. Nagao, T. Hirata, A. Kakehi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3104.  
 [2] R. Gleiter, C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Koppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249

**謝辞** 本研究の推進にあたり、分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせていただきました。ここに感謝申し上げます。