

分子内相互作用の理論解析 (名大院情) 山田健太, 古賀伸明

【序】 分子内相互作用は化合物の性質や機能に大きな寄与をしている。例えば遷移金属錯体触媒では、遷移金属が持つ d 軌道のためにアゴスティック相互作用など多様な相互作用が起こっている。このような相互作用を理論的に解析することによって、様々な分子系の電子論的特徴に対する知見を得ることができると考えられる。しかし、今まで定性的な解析はよく行われてきたが、電子の振る舞いが環境の影響を受け易く複雑性に富んでいること、それと同時に相互作用がない状態の定義が困難であることが原因で、定量的な解析は必ずしも満足いくほどには行われていない。分子間相互作用のように分子内相互作用を解析するようなエネルギー分割法に基づいた解析法（例えば[1]。Energy Decomposition Analysis、以下 EDA）では、後述するような欠点があるために新たな解析法が必要とされていた。そこで我々は、共鳴構造の電子状態を定義して、共鳴効果や超共役の非局在化の解析に用いられてきた、Mora[2]による解析法（Block-Localized Wavefunction、以下 BLW）に注目した。本研究では、性の相互作用だけにしか適用できなかったこの解析法を、水素結合のような性の相互作用の解析にも適用できるように一般化し発展させ（modified BLW、以下 mBLW）、chloroethylation に適用した結果について報告する。

【理論】 分子軌道をフラグメントに局在化させた上で最適化した電子状態（相互作用がない状態、mBLW）とそのような束縛条件がない電子状態（相互作用がある状態、natural）との差（式 1）を相互作用エネルギー E_{int} と考える。

$$E_{\text{int}} = E(\text{mBLW}) - E(\text{natural}) \quad (1)$$

前者の電子状態は、注目する分子軌道を、指定する基底関数を用いないで表すという条件の下で、系全体を最適化することによって求められる人為的なものであり、他方後者はそのような条件のない、全基底関数を用いて求められる自然的な電子状態である。したがって、求めるエネルギーはオブザーバブルな量ではないが、化学的かつ電子論的に有益な情報である。現状では、両者とも電子状態を求めるときの方法として Hartree-Fock 近似を採用している。

本研究とこれまでの手法の違いとして、相互作用がない状態つまりゼロ次の状態が異なることが挙げられる。例として EDA では、分子構造自体をフラグメント A、フラグメント B の 2 つに切断し、それぞれ最適化したものをゼロ次として相互作用エネルギーとする（式 2）。

$$E_{\text{int}} = E(A) + E(B) - E(AB) \quad (2)$$

この定義のため、上述したような EDA では分子内相互作用の解析の際に困難が生じる（図 1）。今、いくつかの原子で構成されるグループ i, j, k を考えて、 i - k 間の相互作用を解析したいとする。このとき EDA による解析では、 k をフラグメント A として、 i - j をフラグメント B として扱う必要があるため、 i - k 間の結合の他に j - k 間の結合も切断することになってしまう（図 1b）。すなわち、解析結果に、注目する i - k 間の相互作用以外の相互作用（この場合 j - k 間の相互作用）が含まれることになる。しかし、われわれの mBLW を使った解析では、EDA のように分子をフラグメントに分ける必要はなく、注目する分子軌道（この場合 i - k 間の相互作

用を含む軌道)だけを切ることによって(図1a)ゼロ次の状態をつくるので、解析したいi-k間の相互作用だけを得ることができる。

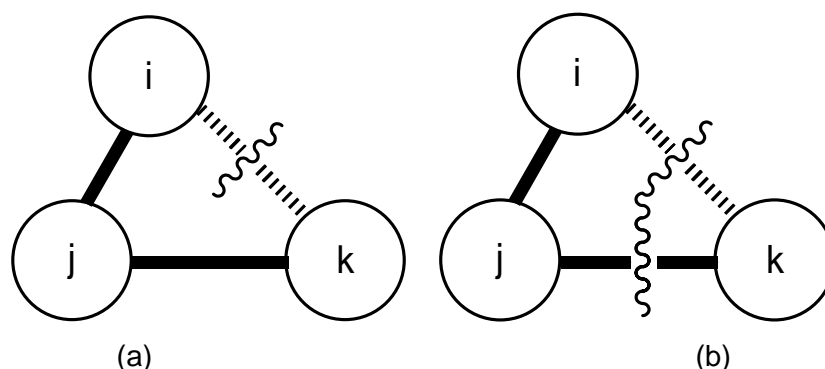


図1：mBLWでの相互作用の考え方(a)とエネルギー分割法の相互作用の考え方(b)。EDAでは、構造をフラグメントに分けるために、i-k間以外の余計な相互作用が含まれてしまう(b)。mBLWによる解析では、目的の分子軌道だけを切るために、i-k間の相互作用だけを考慮できる(a)。

【計算方法】適用例として chloroethyl cation ($C^1H_2Cl - C^2H_2^+$)のCl原子上の非共有電子対と C^2 原子上の空軌道との間の分子内相互作用に注目し、解析を行った。このときの chloroethyl cationの構造は、 $\angle C^2-C^1-Cl$ をいくつかの角度に固定した条件の下、それ以外の構造パラメータをRHF/6-31G(d,p)レベルで最適化して得られたものを使用した。

【結果・結論】まず角度 $\angle C^2-C^1-Cl$ を 55.0° から 5.0° ずつ 105.0° まで変えたとき、相互作用がどのように変化するかを調べた。 85.0° の場合の、mBLWによってつくられたCl原子に局在化した非共有電子対軌道を示す(図2)。この非共有電子対と C^2 上の空軌道の相互作用エネルギーは、式1から 14.59kcal/mol と計算された。また、角度の増加に伴い、相互作用エネルギーが滑らかに小さくなっていくという結果が得られた。これは、この解析法の妥当性を示していると考えられる。

これらの結果の詳細やその他の結果は当日報告する予定である。

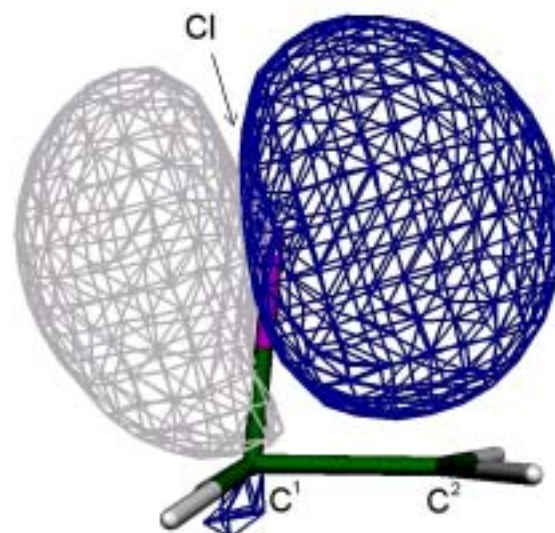


図2：mBLWによってつくられたCl原子上の非共有電子対軌道

【参考文献】

- [1] Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325
- [2] Mo, Y.; Gao, J.; Peyerimhoff, S. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5530.