

分子内相互作用の理論解析 2

(名大院・情科) ○山田健太、古賀伸明

【序】

われわれはこれまで分子内相互作用を定量的に解析するために、modified BLW (mBLW) 法を開発してきた。昨年度、chloroethyl cation ($C^A H_2 Cl - C^B H_2^+$) のCl原子上の非共有電子対と C^B 原子上の空軌道との間の分子内相互作用を、このmBLW法によって解析した結果を発表した。今年度は、chloroethyl cationにみられるような非共有電子対と空軌道の相互作用ではなく、より複雑だと考えられる結合性軌道と反結合性軌道との分子内相互作用を解析するために、エタンの配座解析を行った。

エタンがとる代表的な配座には重なり型配座とねじれ型配座があるが、これらのエネルギー差はおよそ3kcal/molであり、後者の方が安定である。最近、このエネルギー差の主因が、 σ_{C-H} 軌道からそれとビシナルな σ_{C-H}^* 軌道への電荷移動相互作用であると報告があった(図1) [1, 2]。そこで行われているNBO法による解析では、電荷移動相互作用を止めた電子状態を、理想よりも不安定な状態として計算するために、その結果として電荷移動相互作用を大きく見積もってしまうと考えられる。そこで、NBO解析による結果と比較するために、mBLW法を用いて、エタンの両配座における分子内相互作用を解析したので、その結果について報告する。

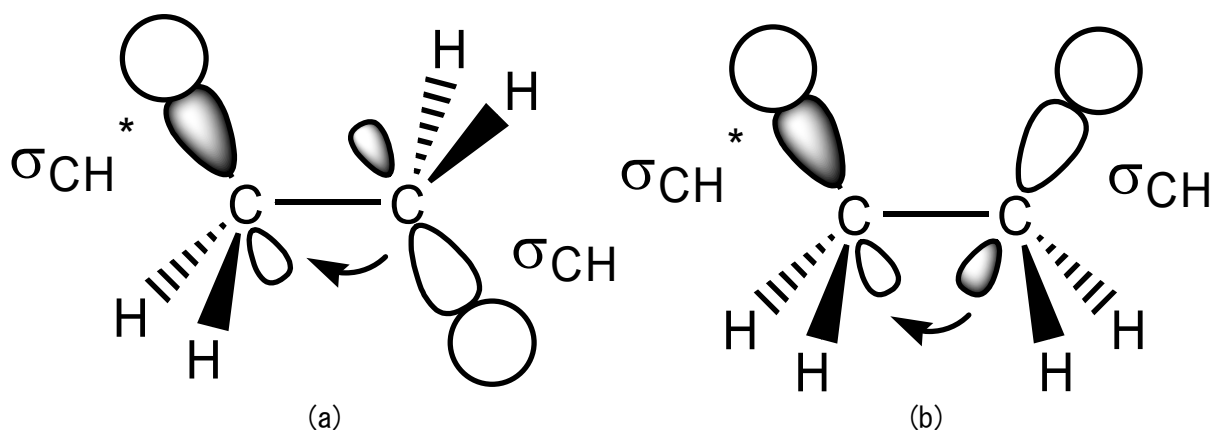


図1：エタンにおける、 σ_{C-H} 軌道から σ_{C-H}^* 軌道への電荷移動相互作用

(a)ねじれ型配座、(b)重なり型配座

【理論】

電荷移動相互作用を止めてフラグメントに分子軌道が局在化している電子状態を求める方法である、mBLW法で構造最適化したとき(相互作用がない状態、fictitious)のエネルギーと、そのような束縛条件を課さない電子状態で構造最適化したとき(相互作用がある状態、natural)のエネルギーの差(式1)を相互作用エネルギー E_{int} と考える。ただし現状では、電子状態の計算方法としてHartree-Fock近似を採用している。

$$\begin{aligned}
E_{int} &= E(\text{natural}) - E(\text{fictitious}) \\
&= E(\text{HF} // \text{HF}) - E(\text{mBLW} // \text{mBLW}) \\
&= \{E(\text{HF} // \text{HF}) - E(\text{mBLW} // \text{HF})\} + \{E(\text{mBLW} // \text{HF}) - E(\text{mBLW} // \text{mBLW})\} \\
&= E_{ct} + E_{def}
\end{aligned}
\tag{1}$$

ここで $E(A//B)$ は、方法 B で最適化した構造において、方法 A で求めた電子エネルギーを表し、 E_{ct} は電荷移動相互作用エネルギー、 E_{def} は変形エネルギーである。

mBLW法で求められる電子状態は、指定する基底関数を用いずに注目する分子軌道を記述するという条件を課して、系全体で最適化することによって求めたもので、架空の電子状態といえる。他方、HF法で求められる電子状態は、そのような束縛条件のない、全基底関数を用いて求められる自然な電子状態である。したがって、この解析で求ま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と考えられる。

【計算方法】

重なり型配座では D_{3h} 対称性、ねじれ型配座では D_{3d} 対称性の制約のもとで、RHF/6-31G(d, p) ならびに mBLW/6-31G(d, p) 法を用いて構造最適化し、これらの構造を用いて、エタンの分子内相互作用を解析し、その配座解析を行った。

【結果・結論】

まず RHF 法で最適化した構造を用いて、重なり型配座とねじれ型配座の電荷移動相互作用の解析を行った。後者の配座の場合の、mBLW法によってつくられた C-H 結合に局在化した結合性軌道を示す (図 2)。この $\sigma_{\text{C-H}}$ 軌道と、これにビシナルの $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 軌道との電荷移動相互作用は、6つの C-H 結合からそれぞれ起こっており、それらをすべて足し合わせた電荷移動相互作用エネルギー E_{ct} は、(式 1) から -14.75 kcal/mol と計算された。

次に、ねじれ型配座について、mBLW構造を RHF構造と比較すると、C-C結合は伸び、C-H結合は縮むとともに、 $\angle \text{C-C-H}$ は広がるという結果が求まった。これらは、電荷移動相互作用がない状態で期待される構造的特徴と一致している。

これらの、ねじれ型配座における結果の詳細と、もう一方の重なり型配座における結果の詳細や NBO 解析と比較した結果などは当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] V. Pophristic, L. Goodman, *Nature* **411**, 565 (2001)
- [2] Weinhold, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4188 (2003)

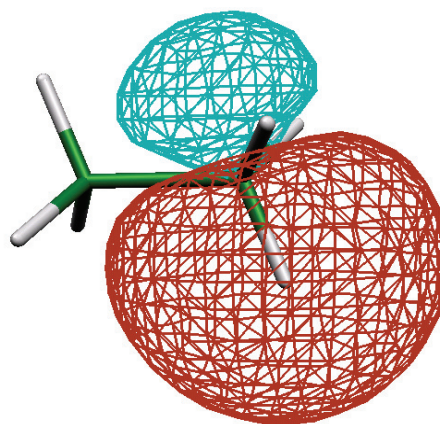


図 2 : mBLW法によってつくられた、ねじれ型配座におけるエタンの C-H 結合を示す $\sigma_{\text{C-H}}$ 軌道