

## 3P068

### ジカルコゲン誘導体の励起および円二色性に関する理論的研究

(首都大院理\*、京大院工\*\*) 清野淳司\*、本田康\*、波田雅彦\*、中辻博\*\*

#### [はじめに]

光学活性体では、右円偏光と左円偏光の吸収強度の差に起因して円二色性(CD)が起こる。CDはUVスペクトルに符号を与えるため、スペクトル吸収帯などに対してより有用な情報を与えるが、解析には経験と慎重さを要する。これを理論的に与えることができれば信頼性の高い解析が可能になるが、CDに関する精密な理論・計算による検討は現在少なく、信頼性の高い方法は未だ無い。

ジスルフィド結合はポリペプチドやタンパク質、他の生分子を構成する上で重要である。それゆえ、様々なジスルフィド化合物についての実験や計算による研究が数多く報告されており、また、ジスルフィド化合物のCDスペクトルは二面角 R-S-S-R と相関があることが知られている。また、硫黄を同族元素である Se や Te で置換した有機ジカルコゲン化合物 R-X-X-R (X=Se, Te) は様々な生物体系で見られるが、これらの化合物の量子化学計算による研究はほとんど見られない。しかし、これらを系統的に研究することは重要である。

そこで、本研究は環状ジカルコゲン化合物である bis-(2-methylbutyl)dichalcogenide(Ch=S, Se, Te) と非環状ジカルコゲン化合物である dichalcogenadecalin(Ch=S, Se, Te) について、SAC-CI 法による CD と励起に関する量子力学的解析を行い、実験値と比較することによってその精度を確かめ、また、これらの化合物の分子構造と CD スペクトルの関係についての検討を行うことを目的とする。

#### [理論および計算方法]

CD スペクトル強度(旋光強度)  $R_{ge}$  は次式で与えられる。

$$R_{ge} = \text{Im}[\langle \Psi_g | \mu_{ele} | \Psi_e \rangle \cdot \langle \Psi_e | \mu_{mag} | \Psi_g \rangle]$$

ここで  $\mu_{ele}$  は電気双極子モーメント、 $\mu_{mag}$  は磁気双極子モーメントである。基底状態・励起状態及び CD スペクトル強度  $R_{ge}$  の計算には SAC/SAC-CI 法を採用した。カルコゲンは、ECP-core とし、Valence Triple Zeta 基底に split させた分極関数と Rydberg 関数を加えて用いた。炭素については Dunning Double Zeta 基底セット+分極関数、水素については Dunning Double Zeta 基底セットを用いた。分子構造は前述の基底関数を用いて MP2 法により最適化した。

#### [結果と考察]

Fig1,2 に各化合物の UV スペクトル(左)と CD スペクトル(右)を示す。実線の縦棒は計算の UV と CD スペクトルの位置と強度を示す。但し Fig2 の ch=S ではスペクトルチャートが無いいため、破線の縦棒が実験のピーク位置と強度を示す。SAC-CI 法による励起エネルギーは実験の UV スペクトルをよく再現している。また、計算による CD スペクトル強度は、すべての化合物の第 1、第 2 ピークの位置、旋光強度の符号をよく再現している。以下にスペクトルを帰属・解釈するための詳細な議論を示す。

(A) CD スペクトルの第 1、第 2 ピークはカルコゲン間の lone-pair(n)  $\sigma^*$  励起と帰属できる。 $C_2$  対称性を持つ右手系の分子では、第 1 ピークは Symmetry B で正の旋光強度を持ち、第 2 ピークは Symmetry A で負の旋光強度を持つ、という経験的な  $C_2$ -rule が計算によって再現された。

(B)ピークの位置は S, Se, Te と重カルコゲンになるにしたがって、低エネルギー側にシフトしている。これは重カルコゲンでは結合性軌道と反結合性軌道がそれぞれ不安定化及び安定化するために、励起エネルギーが小さくなるためである。この現象は重カルコゲン化合物でのカルコゲン間距離の伸長とも対応している (S:2.08、Se:2.35、Te:2.72 )

(C) 環状化合物の第 1、第 2 ピークのエネルギー差は非環状化合物に比べて有意に大きい。この現象は環状化合物と非環状化合物の二面角 R-X-X-R の相違に起因すると考えられる。環状化合物の二面角は約 55° であるのに対し、非環状化合物では約 85° である。二面角が大きくなると  $n_a$  軌道のエネルギーは減少し、 $n_b$  軌道は増加する。これらの軌道はちょうど二面角が 90° のとき重なる。また、 $\sigma^*$  軌道は二面角に依存せず、ほぼ一定である。従って、90° に近い非環状化合物の  $n_a$   $\sigma^*$  励起と  $n_b$   $\sigma^*$  励起のエネルギー差は小さくなり、90° から離れている環状化合物のエネルギー差は大きくなると考えられる。

以上により SAC-CI 法による励起及び CD スペクトルは実験をよく再現していることが確かめられ、高精度の帰属を行うことができた。また、ジカルコゲン誘導体の分子構造と CD スペクトルの関係について合理的な説明を与えることができた。

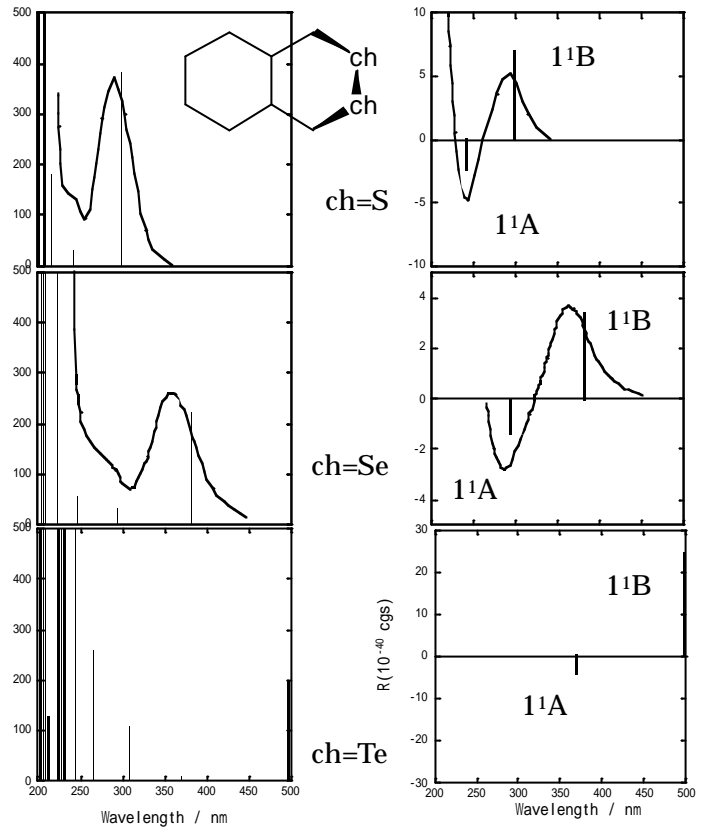


Fig1. dichalcogenadecalin(ch=S,Se,Te) の実験による UV(左),CD(右)スペクトルと SAC-CI 法による計算値

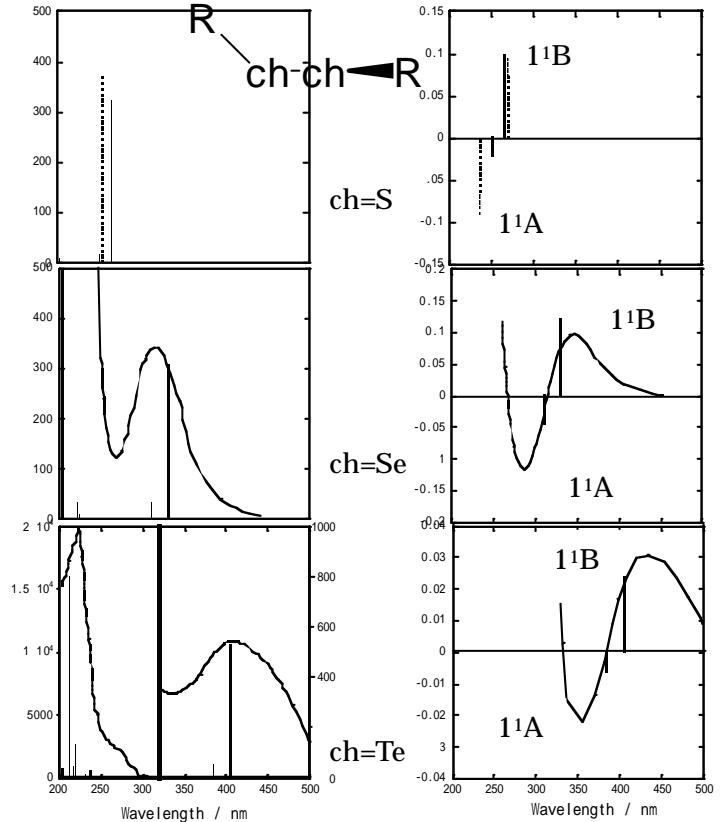


Fig2. bis(2-methylbutyl)dichalcogenide(Ch=S,Se,Te) の実験による UV(左),CD(右)スペクトルと SAC-CI 法による計算値