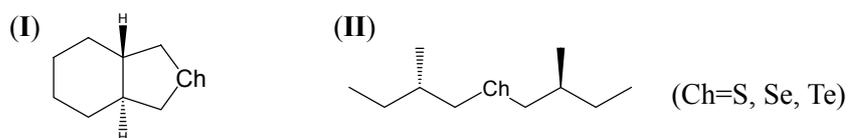


## 2P44

## 種々のカルコゲン化合物の吸収および円二色性スペクトルに関する理論的研究

(<sup>1</sup>首都大院理工・<sup>2</sup>CREST・<sup>3</sup>量子化学研究協会) ○本田康<sup>1,2</sup>・栗原篤史<sup>1</sup>・波田雅彦<sup>1,2</sup>・中辻博<sup>3</sup>  
honda@tmp.ac.jp

【はじめに】カルコゲン化合物はタンパク質などの生体内で重要な役割を果たす分子であり、その吸収および円二色性 (CD) スペクトルについては Laur らにより精力的に実験的研究が行われてきた<sup>1</sup>。我々は以前、さまざまなジカルコゲン化合物の吸収、CDスペクトルを計算し、精密な帰属と解析を行ってきた<sup>2</sup>。一方 (モノ) カルコゲン分子については、環状化合物として (-)-(S,S)-2-chalcogena-trans-hydrindan (**I**)、直鎖化合物として (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) chalcogenide (**II**) の吸収、CDスペクトルが実験的に測定されている<sup>1</sup>ものの、それらの吸収帯のcharacterはほとんど未帰属の状態である。そこで本研究では、これらの化合物の電子状態を SAC/SAC-CI法により計算し、実験スペクトルを再現した。また各吸収帯の帰属を与え、解析を行った。



【方法】環状化合物(**I**)はB3LYP/LANL2DZdpにより、直鎖化合物(**II**)はMP2/同基底関数により分子構造を最適化し、SAC/SAC-CI SD-R法により電子状態を計算した。基底関数には、カルコゲンにuncontracted LANL2DZ+分極関数+diffuse関数+Rydberg関数を、炭素にaug-cc-pVDZを、水素にD95を採用した。

【結果】図は (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) sulfide (化合物(**II**); Ch=S) の実験<sup>1</sup> および計算CDスペクトルである。この分子の構造は非常にフレキシブルであり、ある1つの構造が特に安定というわけではなく、図に示した6つの配座が安定して存在しうる。これらひとつひとつの配座についてCDスペクトルを計算すると(右側)、いずれも実験結果(左上)の傾向を再現しないことがわかった。そこで各配座のエネルギー差から求められるBoltzmann因子の重みをつけて、それぞれのCDスペクトルの平均スペクトルを計算した(左下)結果、計算結果は実験スペクトルの傾向を良く再現し、高精度で各吸収帯の帰属を行うことができた。環状化合物(**I**)や他の直鎖化合物の結果については当日発表する。

<sup>1</sup> P. H. A. Laur, In *Proceedings of the Third International Symposium on Organic Selenium and Tellurium compounds*; D. Cagniant, G. Kirsch, Ed.; pp 219 (Universite de Metz, 1979).

<sup>2</sup> J. Seino, Y. Honda, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* 110, 10053 (2006).

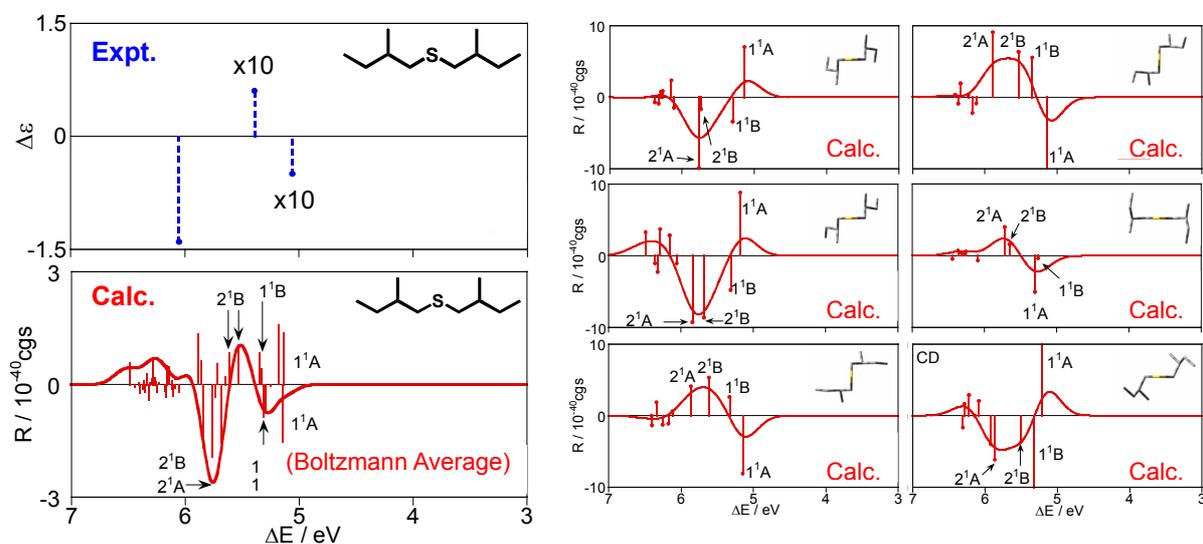


図 (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) sulfide の実験 CD スペクトル(左上)、および計算 CD スペクトル(左下および右)