

コール酸アミドによるアルコールの光学分割：  
密度汎関数法による格子エネルギーの計算と MP2 法との比較

○都築誠二<sup>1</sup>、本田一匡<sup>2</sup>、折田秀夫<sup>1</sup>、三上益弘<sup>1</sup>、油家一晃<sup>3</sup>、  
渡部 毅<sup>3</sup>、久木一朗<sup>3</sup>、藤内 謙光<sup>3</sup>、宮田幹二<sup>3</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所計算科学研究部門（〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1）

<sup>2</sup>産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門（〒305-8565 つくば市東 1-1-1）

<sup>3</sup>大阪大学大学院工学研究科（〒565-0871 吹田市山田丘 2-1）

【緒言】

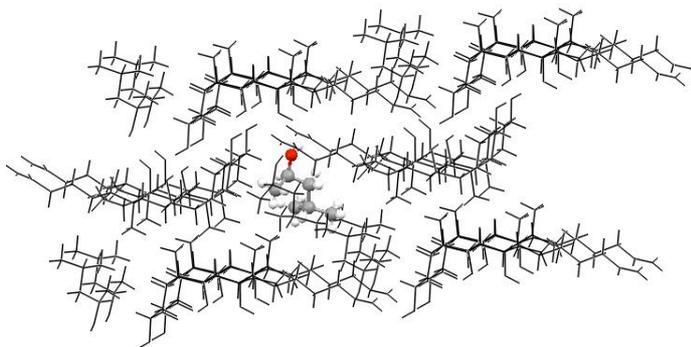
コール酸誘導体包接化合物はアルコールをキラル認識することが知られている[1]。しかし、光学異性体による結晶中のホストゲスト相互作用の違いとキラル認識の関係は明確ではない。我々は昨年  
の春季年会ではコール酸アミドの 2-ブタノール包接結晶におけるゲスト分子と周囲の分子との相互作用を ab initio 分子軌道法で計算し、光学異性体による相互作用エネルギーの違いを検討した。しかし、光学異性体による結晶構造の違いはホスト分子間の相互作用にも影響を与えるので、結晶構造の安定性の比較には、格子エネルギーの比較が重要と考えられる。そこで、今回は密度汎関数計算を行い、光学異性体による格子エネルギーの違いを検討した。

【方法】

密度汎関数計算には Dmol3 を用いた。PW91 functional と DNP 基底 (6-31G\*\*相当の分極関数付きダブルゼータ型数値基底) を用い、周期境界条件下で計算を行った。格子定数は固定し、原子の位置を最適化し、格子エネルギーを計算した。

【結果と議論】

計算された 2-ブタノール(1)、2-メチル-3-ヘキサノール(2)、4-メチル-2-ペンタノール(3)の S-体と R-体の格子エネルギー計算し、ゲスト 1 mol 当たりのエネルギーを比較したところ、1 では S-体が 0.8 kcal/mol、2 では S-体が 1.0 kcal/mol、3 では R-体が 4.6 kcal/mol 安定となり、実験から報告されている S-体と R-体の選択性を再現した。実験からは 1, 2, 3 の ee はそれぞれ 17, 19, 56 % と報告されているが、ee が大きくなるに従って、計算された格子エネルギーの差も大きくなっている。密度汎関数法では分散力が正確に評価できないが、計算された選択性は実験と比較的良く一致している。これは水素結合による静電力の寄与が大きいため密度汎関数法でも、MP2 法で計算される分子間相互作用エネルギーの大部分が評価できていることと、光学異性体の結晶構造が類似しているために分散力の誤差が相殺されていることが原因と思われる。



4-メチル-2-ペンタノール (R 体) の包接結晶の構造

【文献】

[1] K. Kato, K. Aburaya, Y. Miyake, K. Sada, N. Tohnai and M. Miyata, *Chem. Commun.*, 2003, 2872.