

## 高精度 *ab initio* 分子軌道法計算による CH/ $\pi$ 相互作用の解析： CH/ $\pi$ 相互作用と水素結合の性質の違い

(産総研・計算科学、東北大学院理)

○都築誠二、藤井朱鳥、内丸忠文、三上益弘

【序】C-H 結合と $\pi$ 電子系の間働く弱い引力である CH/ $\pi$ 相互作用は、OH/ $\pi$ 、NH/ $\pi$ 相互作用などと同様に弱い水素結合であり、分子集合体の構造形成にとって重要な相互作用と言われている。このため、結晶のパッキングの制御や超分子の分子認識に CH/ $\pi$ 相互作用を利用することがしばしば試みられている。しかし、CH/ $\pi$ 相互作用は弱く、解析が容易でなく、その性質（引力の原因、相互作用の強さや方向依存性）は十分に分かっていなかった。高精度の *ab initio* 分子軌道法によるモデル分子の CH/ $\pi$ 相互作用の解析を行ったところ、酸性度の小さな飽和炭化水素の CH/ $\pi$ 相互作用の性質は通常の水素結合とは全く異なることが分かった。また、メタンと芳香族分子のクラスターの分光測定もこの結果を支持した。これらの結果について報告する。

【方法】相互作用エネルギーの計算には Gaussian 03 プログラムを使った。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。MP2 法で aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) 基底関数系を使って計算した相互作用エネルギーから Helgaker の方法を使い、MP2 法での basis set limit での相互作用エネルギー ( $E_{\text{total}}$ ) を推定し、これに CCSD(T) 補正項 [=  $E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{MP2}}$ ] を加え、CCSD(T) 法での basis set limit での相互作用エネルギーを推定した。[1,2]静電エネルギー ( $E_{\text{es}}$ ) はモノマーの分子軌道計算から得られた distributed multipole の間のクーロン相互作用として計算した。

【結果】表1にベンゼンとメタン、エチレン、アセチレン、クロロフォルムの全相互作用エネルギー ( $E_{\text{total}}$ )、静電エネルギー ( $E_{\text{es}}$ )、電子相関の寄与 ( $E_{\text{corr}}$ , ほぼ分散力に対応) を示す。いずれの場合も引力の大部分は分散力であり、静電力の寄与は小さい。特に酸性度が小さく C-H 結合が活性化されていないメタン、エチレンでは静電力の寄与はきわめて小さい。一方、C-H 結合の酸性度が大きいアセチレンやクロロフォルムでは静電力の引力への寄与が大きくなっている。メタンと種々の芳香族分子の相互作用エネルギーは、芳香族分子の分極率の増加に伴って大きくなる。この結果も CH/ $\pi$ 相互作用

表1 相互作用エネルギーの内訳 (kcal/mol)

	$E_{\text{total}}$	$E_{\text{es}}$	$E_{\text{rep}}$	$E_{\text{corr}}$
ベンゼン-メタン	-1.47	-0.19	1.21	-2.50
ベンゼン-エチレン	-2.23	-0.38	1.80	-3.64
ベンゼン-アセチレン	-2.88	-1.70	1.60	-2.78
ベンゼン-クロロフォルム	-5.75	-2.01	3.09	-6.82
ベンゼン-水	-3.02	-1.86	1.07	-2.23
水-水	-4.80	-6.65	3.20	-1.35

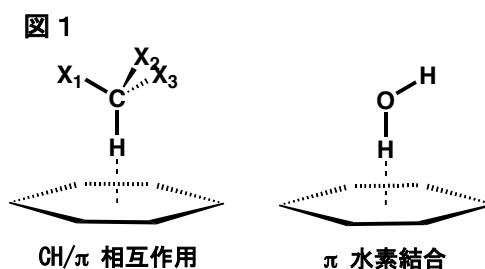
用の引力の原因が分散力であることを支持する。また、電荷移動力が CH/ $\pi$ 相互作用の引力に重要であるという主張もあるが、クラスターの電荷分布の計算は電荷移動がきわめて小さいことを示している。

一般に水素結合が生成すると X-H 伸縮振動は低波数シフトする。水の二量体、ベンゼン-水クラスターではそれぞれ 84, 23  $\text{cm}^{-1}$  の低波数シフトが報告されている。また、ベンゼン-アセチレンクラスターでも 22  $\text{cm}^{-1}$  の低波数シフトが報告されている。[3]一方、ベンゼン-メタンクラスターでは低波数シフトはわずか 5  $\text{cm}^{-1}$  である。極めて小さな波数シフトは飽和炭化水素の CH/ $\pi$ 相互作用の性質が通常の水素結合と異なることを示す。小さな波数シフトは電荷移動力などの軌道間の相互作用の引力への寄与が小さいことを示唆している。

$\pi$ 水素結合クラスターでは芳香環の電子励起スペクトルは単独の芳香環と比べ高波数シフトする。一方、ベンゼン-希ガスクラスターなどの van der Waals クラスターでは低波数シフトする。ベンゼン-アセチレン、ベンゼン-クロロフォルムクラスターでは電子励起スペクトルは高波数シフトするが、[3]ベンゼン-メタンクラスターでは電子励起スペクトルは低波数シフトする。[2]電子励起スペクトルも活性化されていない CH/ $\pi$ 相互作用の性質が水素結合とは異なり、van der Waals クラスターに近いことを示している。

**【水素結合と CH/ $\pi$ 相互作用の性質の違い】**表1に水の二量体の相互作用エネルギーの内訳も示したが、通常の水素結合では引力の大部分は静電力である。方向依存性の大きな静電力の寄与が大きいため水素結合は強い方向依存性を持つ。酸性度が大きく活性化されたアセチレンやクロロフォルムの CH/ $\pi$ 相互作用では静電力もかなり引力に寄与しており、相互作用の性質は $\pi$ 水素結合に似ている部分がある。一方、活性化されていない CH/ $\pi$ 相互作用の性質は水素結合とは全く異なる。引力の大部分は分散力であり、静電力の寄与は非常に小さい。このため、活性化されていない CH/ $\pi$ 相互作用は非常に弱く、相互作用エネルギーの方向依存性はきわめて小さい。

CH/ $\pi$ 相互作用(図1)の構造は $\pi$ 水素結合とよく似ている。しかし、アセチレンやクロロフォルムのような酸性度の大きな例外的な一部の C-H 結合を除いた、大部分の CH/ $\pi$ 相互作用は弱く、方向依存性のきわめて小さな相互作用である。水素結合が分子集合体の配列制御において重要なのは強い方向依存性が原因である。大部分の CH/ $\pi$ 相互作用は方向が小さく、分子集合体の構造制御で重要な働きをしているとは考えにくい。構造的な定義からは CH/ $\pi$ 相互作用は水素結合と呼べるかもしれないが、相互作用の性質や分子集合体の構造制御における役割を議論する際には、CH/ $\pi$ 相互作用を水素結合と考えることは適切でない場合が多いと思われる。



## 【文献】

- [1] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and A. Fujii, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 10163.
- [2] S. Morita, A. Fujii, N. Mikami and S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 10583.
- [3] A. Fujii, S. Morita, M. Miyazaki, T. Ebata and M. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2652.