

1A04

ベンゼン-アルカン系における CH/ π 相互作用エネルギーの決定 ～相互作用エネルギーと平均分極率との相関～

(東北大 院理) ○林 聖将、朴 宰佑*、風間隆希、三上直彦、藤井朱鳥
(産総研) 都築誠二

(* 韓国 浦項工科大学)

【序】CH/ π 相互作用は芳香環と C-H との間に働く弱い引力を指し、有機化合物の結晶構造や分子配向を説明するのにしばしば用いられる概念である。しかし引力の物理的起源や指向性の有無などその諸性質に関しては多くの論争があり、信頼性の高い基礎データが強く必要とされている。我々はこれまで、ベンゼン-炭化水素分子の二分子クラスターを CH/ π 相互作用のモデル系と見なし、様々なレーザー分光実験と高精度 *ab initio* 計算の連携により、CH/ π 相互作用の性質解明を行ってきた[1]。本研究においては、エタンからシクロヘキサンに及ぶ様々な分子サイズのアルカンとベンゼンとの結合エネルギー（すなわち相互作用エネルギー）を決定し、相互作用エネルギー値とアルカンの分極率との相関を検証することにより、CH/ π 相互作用の物理的本質を考察した。

【実験】ベンゼンとアルカン（エタン、プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、シクロヘキサン）をヘリウムに希釈し、混合ガスを超音速ジェット噴出させることにより、ベンゼン-アルカンの二分子クラスターを生成させた。ベンゼン側の S_1-S_0 6^1 準位を経由した二波長二光子イオン化スペクトルを測定した。親イオンチャンネル、フラグメントイオンチャンネルで同時にスペクトルを観測し、フラグメントイオンの出現エネルギーから、中性基底電子状態における相互作用エネルギーを逆算して決定した。

【計算】各クラスターに対して様々な初期構造を MP2/aug(d,p)-6-311G**レベルで最適化して、安定構造を探索した。更に各安定構造において CCSD(T)/basis set limit における相互作用エネルギーを Helgaker の外挿法で求めた。また零点エネルギー補正を MP2/aug(d,p)-6-311G**レベルにおける振動数を用いて行った。

【結果と考察】図1に計算により求められた各クラスターの最安定構造を示す。いずれの構造も芳香環面上にアルカン分子が乗り、芳香環とアルカン分子との相互作用によりクラスターが形成されていることが分かる。

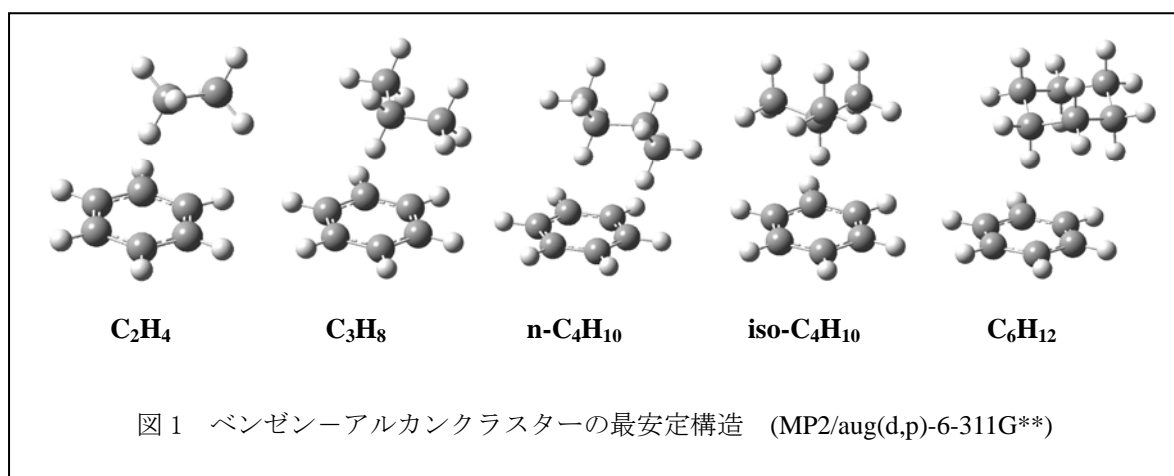


図2に実測と計算による相互作用エネルギー値の比較を示す。点線は傾き1の相関線であり、両者の完全な一致を示す。既報のベンゼン-メタンのデータ [2]と共に、今回得たベンゼン-アルカン系のプロットを行った。測定値と計算結果はメタン~プロパンではほぼ完全な一致を示し、CCSD(T)/basis set limit レベルの計算が CH/ π 相互作用を極めて良く再現していることを示している。分子サイズが大きくなるブタン~シクロヘキサンで 10~20%程度の相違が生じる。これは、(1)ベンゼン環上のポテンシャルが非常にフラットであり、わずかな配向の違いによる最安定構造の探索が困難となること、(2)フラグメント出現エネルギー測定による結合エネルギーの決定は、結合エネルギーの上限値を与えるものであり、分子サイズの増大により閾値におけるクラスターの解離が遅延するとエネルギーが過大評価される可能性があること、等、計算・実験の両者に理由が考えられる。

図3に実測した相互作用エネルギーとアルカン分子の平均分極率との相関を示す。メタン~ブタンにおいて極めて良い相関が見られる。直線によりゼロ分極率へ外挿を行い、分散力を相互作用エネルギーから除外すると、残余エネルギーは 0.24 kcal/mol と極めて小さい値となり、これは CH/ π 相互作用が分散力に支配されていることを示している。また、シクロヘキサンは相関から大きく外れるが、これはシクロヘキサンの分子サイズが大きいため、分散力に対して実効的となる(炭素)原子の数が限られるためであると考えられる。

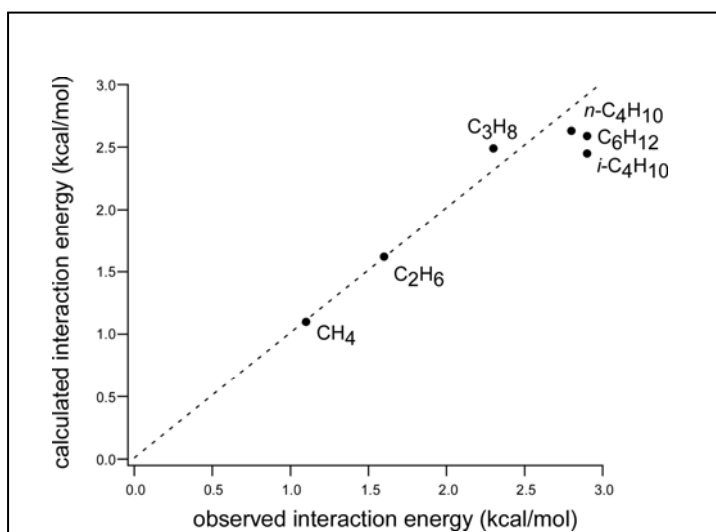


図2 ベンゼン-アルカンクラスターにおける相互作用エネルギーの実測値と計算値の比較

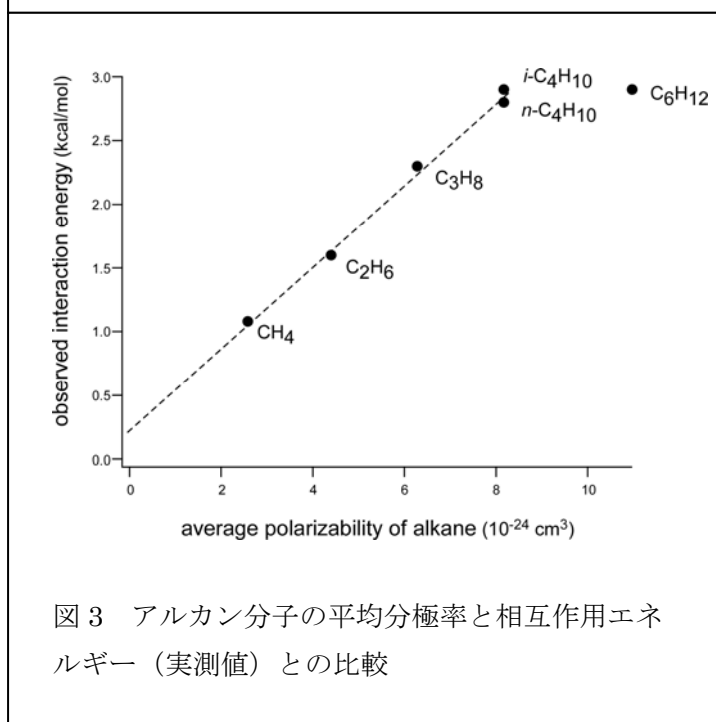


図3 アルカン分子の平均分極率と相互作用エネルギー(実測値)との比較

【参考文献】 [1] S. Tsuzuki and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2584 (2008).

[2] K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, and S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4397 (2006)