

2P137

非常に長い C-C 単結合を有する DSAP の構造に対する分散力・環境の効果
(北大院総合化学¹、北大院理²) ○黒田悠介¹、小林正人²、武次徹也²

Theoretical study on dispersion and environmental effects on the structure of DSAP
with an ultralong C-C single bond

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

○Yusuke Kuroda¹, Masato Kobayashi², Tetsuya Taketsugu²

【緒言】ヘキサフェニルエタン(HPE)は一般に立体障害が大きく不安定でありラジカル開裂を起こす。しかし、フェニル基を繋げることでラジカル開裂を抑え、安定な化合物として単離することができる。ピラセン骨格を有するジスピロビス(10-メチルアクリダン)誘導体(DSAP、図 1)は HPE 類縁体であり、河合・鈴木らによってその合成と X 線結晶構造解析の結果が報告されている^[1-3]。これによると最小ユニットセルは 4 分子で構成されており、HPE のエタン部分に相当する C-C 単結合(赤線部)が最長で 1.771 Å

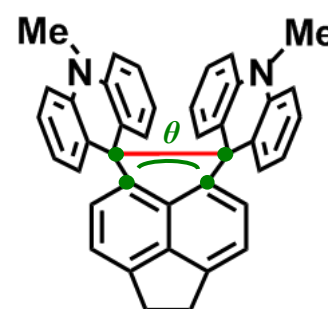


図 1. DSAP の構造

(93 K)と一般的な C-C 単結合長 1.54 Å に比べ非常に長い。昇温させると 233 K でユニットセルを構成する分子数が 4 から 2 へと変化する相転移が起こり、C-C 単結合長は 413 K で 1.791 Å まで伸長することがわかった。さらに、DSAP は温度の変化に応じて結晶の色が無色から赤色へと可逆的に変化することから、スイッチング機能性分子としても注目されている^[3]。

河合らは、B3LYP 汎関数を用いた単分子系に対する DFT 計算を行い、C-C 結合長が 1.772 Å と実験値に非常に近い結果を得ているが^[2]、この計算にはいくつかの問題がある。まず、(1) DSAP は 2 つのアクリダン環が向かい合う構造をとり分子内 π - π 相互作用(分散力)が構造に寄与すると考えられるが、B3LYP 汎関数では分散力が考慮されない。次に、(2)ユニットセルを構成する 4 分子の DSAP

表 1. DSAP 結晶(93 K)の単位格子に含まれる 4 分子の C-C 結合長とねじれ角 θ ^[2]

	C-C結合長[Å]	θ [°]
Eclipsed1	1.771(3)	-3.4
Eclipsed2	1.758(3)	9.4
Twisted1	1.712(2)	23.4
Twisted2	1.707(2)	24.7

は、それぞれ C-C 単結合長とねじれ角 θ (図 1 参照)が異なる(表 1)。C-C 結合長は θ が小さい eclipsed 構造で最長となるが、 θ が大きい twisted 構造では C-C 結合長は 1.71 Å 程度と短く、結晶構造を考慮しなくてはこれらの長さの差を説明することはできない。本研究では、分散力の補正法も含む様々な汎関数を用いてこの C-C 結合長を見積もり、また結晶構造における周辺分子の影響を ONIOM 法により考慮した計算を行い、これらの効果が分子構造に与える影響を調べた。

【計算手法】まず、cc-pVDZ 基底関数と様々な DFT 汎関数を用いて、DSAP 単分子の構造最適化計算を行った。周辺分子を考慮する ONIOM 法の計算では、ユニットセル中の各分子を high layer (DFT)、その周辺 6 分子を low layer (PM6 または PM6-D3)として取り出して計算を行

った(図 2)。Low layer の構造は、H 原子以外は実験で得られている結晶構造に固定した。

【結果】単分子の構造最適化計算により得られた C-C 結合長を表 2 に示す。C-C 結合長は、汎関数に大きく依存することがわかる。具体的には、B3LYP では実験の eclipsed1 構造と同程度の長い C-C 結合長が得られたが、HF 交換項の割合が増えた BHandHLYP や M06-2X では 1.70 Å 程度と短くなった。長距離の HF 交換項が 100%となる LC-BLYP では、1.662 Å とさらに短く見積もられた。対照的に、HF 交換項を含まない PBE では 1.79 Å まで長くなり、BLYP では結合が開裂した。また、B3LYP と PBE に対し D3 法により分散力の効果を補正すると、補正なしの結果よりも C-C 結合長は短くなった。予想通り、分子内 π - π 相互作用が、結合長に大きく寄与することが確かめられた。

ONIOM 法により周辺分子の効果を考慮した構造最適化計算の結果を表 3 に示す。D3 法による結果では、中心分子だけでなく周辺分子との相互作用にも分散力補正が考慮されている。いずれの汎関数を用いた場合も、周辺分子の効果を考慮することにより、単分子よりも結合長が長くねじれ角が小さい eclipsed と、その逆の twisted の構造が定性的に再現できていることがわかる。周辺分子の効果と分散力を同時に考慮した B3LYP-D3 計算により、実験結果の C-C 結合長が良く再現できることがわかった。一方、ねじれ角 θ の大きさに関しては、実験結果と最大で 10° 程度の大きな差があり、検討の余地がある。

現在、周期境界条件を課した擬原子軌道を用いた結晶構造の計算、ならびに色調変化をはじめとする物性と構造の関係についても検討を進めている。これらの進捗に関しては、当日のポスターにて報告する。

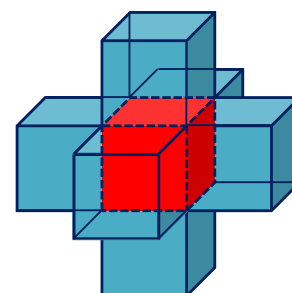


図 2. 周辺分子を考慮した ONIOM 計算の模式図. High layer の 1 分子(赤色)に、青色で示した 6 分子の low layer を含めて計算を行った。

表 2. 単分子 DSAP の構造最適化計算による C-C 結合長の計算法依存性.

Functional	C-C結合長[Å]
BLYP	2.757
PBE	1.790
PBE-D3	1.779
B3LYP	1.772
B3LYP-D3	1.750
BHandHLYP	1.707
M06-2X	1.704
CAM-B3LYP	1.707
LC-BLYP	1.662

表 3. 周辺分子の効果を ONIOM 法により考慮した構造最適化計算による C-C 結合長とねじれ角 θ

	B3LYP		B3LYP-D3		PBE		PBE-D3	
	結合長[Å]	θ [°]	結合長[Å]	θ [°]	結合長[Å]	θ [°]	結合長[Å]	θ [°]
Eclipsed1	1.781	-14.7	1.771	-14.9	1.802	-15.1	1.809	-14.5
Eclipsed2	1.785	14.9	1.766	17.5	1.808	15.6	1.803	17.1
Twisted1	1.766	20.0	1.745	21.8	1.780	20.6	1.771	21.8
Twisted2	1.758	21.0	1.739	22.5	1.771	21.7	1.762	22.5

[1] H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, T. Inabe, T. Suzuki, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2256.

[2] H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2008**, *25*, 5780.

[3] T. Takeda, H. Kawai, R. Herges, E. Mucke, Y. Sawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3693.