

3Bp03

ナフタレン、アントラセン二量体の分子間相互作用と結晶構造： 高精度分子軌道法計算による π/π 相互作用の解析

(産総研計算科学、産総研物質プロセス)

○都築誠二、本田一匡、内丸忠文、三上益弘

【序】 π/π 相互作用は結晶中の分子の配列、核酸塩基のスタック、超分子の分子認識等にとって重要な相互作用と言われている。しかし、相互作用の大きさや方向依存性の原因など良く分かっていない点も多い。そこでこれまでに高精度の *ab initio* 分子軌道法計算によるベンゼン、チオフェン二量体の相互作用の解析を行ったが[1,2]、今回はナフタレン、アントラセン二量体の相互作用の解析を行ったのでその結果について報告する。また、ナフタレンの結晶がヘリンボーン構造となる原因についても考察した。

【方法】 相互作用エネルギーの計算には Gaussian 98 プログラムを使い、基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。basis set limit に近い基底関数を使った MP2 法での計算値に CCSD(T) 補正項を加えることで basis set limit での CCSD(T) レベルでの相互作用エネルギーを推定した。

【結果】 図 1 の 9 種の配置の二量体の相互作用エネルギーを分子間距離を変えて計算した。相互作用が最も大きくなった距離での相互作用エネルギーを図 1 に示した。最も安定であったのは二量体 E (slipped-parallel) であり(-5.73 kcal/mol)、二量体 B (cross) はわずかに不安定であった。二量体 A (sandwich), F (T-shape) は二量体 E よりもかなり不安定であった。計算された二量体の相互作用エネルギーはベンゼン二量体(-2.48 kcal/mol)の約 2.3 倍であった。引力の主要部分はベンゼン二量体の場合と同じく分散力であり、静電力の寄与は小さかった。ベンゼン二量体では slipped-parallel, T-shape 二量体のエネルギーはほぼ等しいが、ナフタレン二量体では slipped-parallel 二量体の方がはるかに安定であった。これはナフタレン二量体では slipped-parallel 構造を安定化する分散力の寄与がベンゼンの場合よりも大きいためである。また、sandwich 二量体が不安定なのは炭素原子の反発を避けるために面間距離が長くなり分散力による安定化が小さくなるためである。アントラセン二量体の場合も slipped-parallel 二量体(-9.60 kcal/mol)の方が T-shape 二量体(-6.33 kcal/mol)よりもはるかに安定であった。図 2 のように結晶中では最近接のナフタレン(2-3)は二量体の安定構造(slipped-parallel)と違い、slipped-tilt 構造となっている。最近接のナフタレン間の相互作用は -4.03 kcal/mol しかなく、slipped-tilt 構造は隣接するナフタレン間の相互作用を最も大きくする構造ではない。結晶中でナフタレンが slipped-tilt 構造となる原因を考察するために結晶中で隣接する 6 分子との相互作用を計算し、隣接する分子が平行となる仮想的な構造 (図 2 layer structure) の場合と比較した。計算された隣接する 6 分子との相互作用全体を比較すると結晶構造の方がはるかに安定であった。同一面内のナフタレン間の相互作用は水素の反発のために非常に

弱い。このため結晶中の分子間相互作用全体を大きくするように、結晶中では水素の反発をさけて slipped-tilt 構造となっているものと考えられる。

図 1

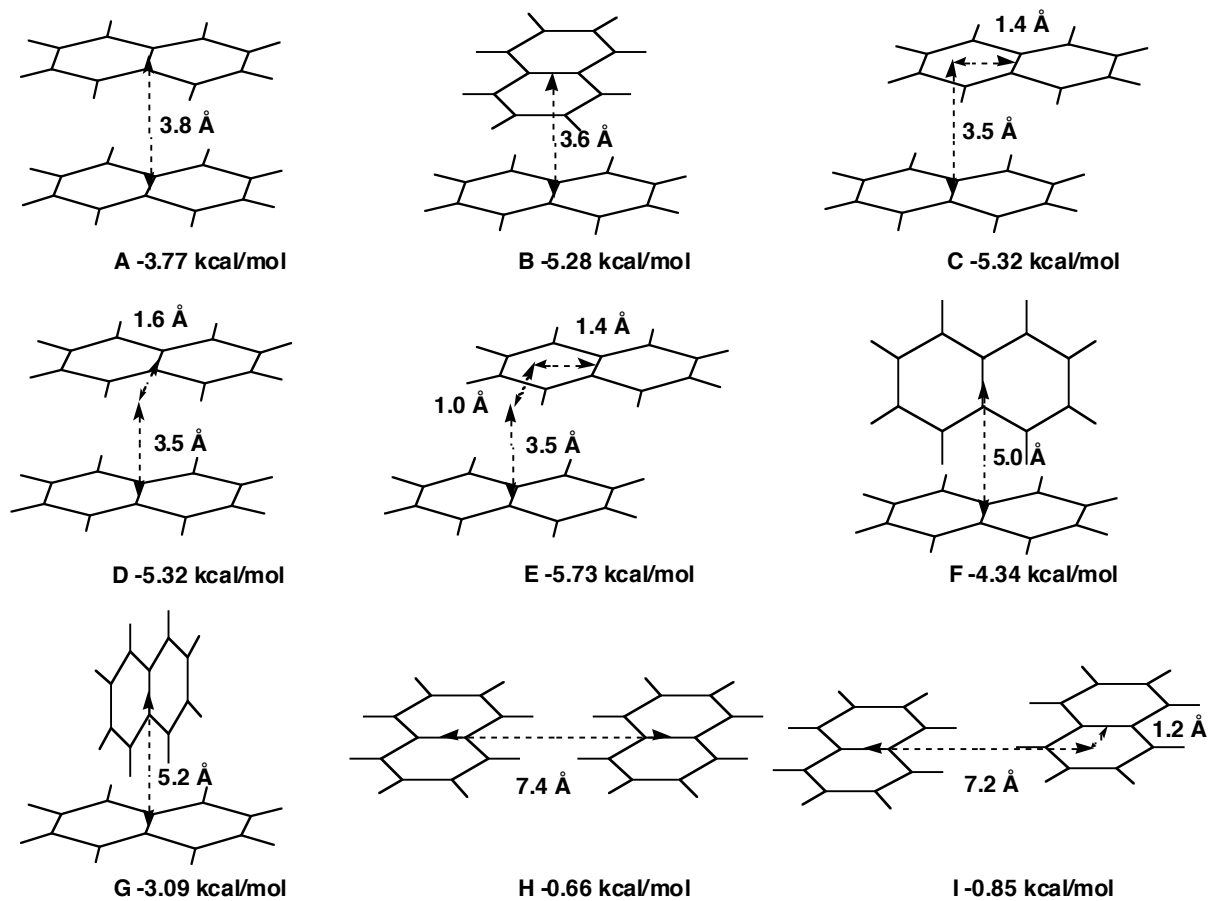
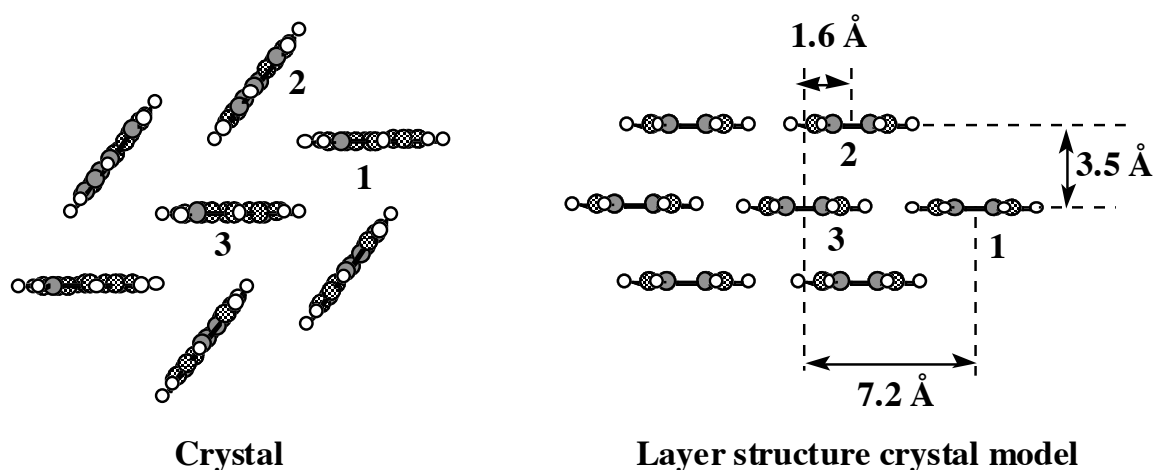


図 2



[References]

- [1] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 104.
- [2] S. Tsuzuki, K. Honda and R. Azumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12200.