

2B10 トルエン二量体の分子間相互作用：高精度分子軌道法による解析

(産総研計算科学¹・産総研計測フロンティア²)

○都築誠二¹, 本田一匡², 内丸忠文¹, 三上益弘¹

【序】芳香族分子の分子間相互作用 (π/π 相互作用) はタンパク質や核酸などの生体分子の立体構造や結晶のパッキングに大きな影響を与えていると言われている。また、 π/π 相互作用は包摂現象や化学反応の選択性にも影響を与えることが知られている。ベンゼン二量体の構造や相互作用エネルギーは、 π/π 相互作用のモデルとして、実験および理論計算により盛んに研究されている。一方、フェニルアラニンなどのアミノ酸の π/π 相互作用のモデルとしてはベンゼン二量体よりもトルエン二量体の方が適切であると指摘されている。しかし、トルエン二量体の安定構造、相互作用エネルギーの大きさ、構造異性体間のエネルギー差など、トルエンの分子間相互作用の詳細についてはまだ十分に明らかになっていないことも多い。われわれはこれまでに、高精度の *ab initio* 分子軌道法計算によるベンゼン[1]、ナフタレン[2]、チオフェン二量体[3]の相互作用の解析を行ったが、今回はトルエン二量体の相互作用の解析を行ったのでその結果を報告する。

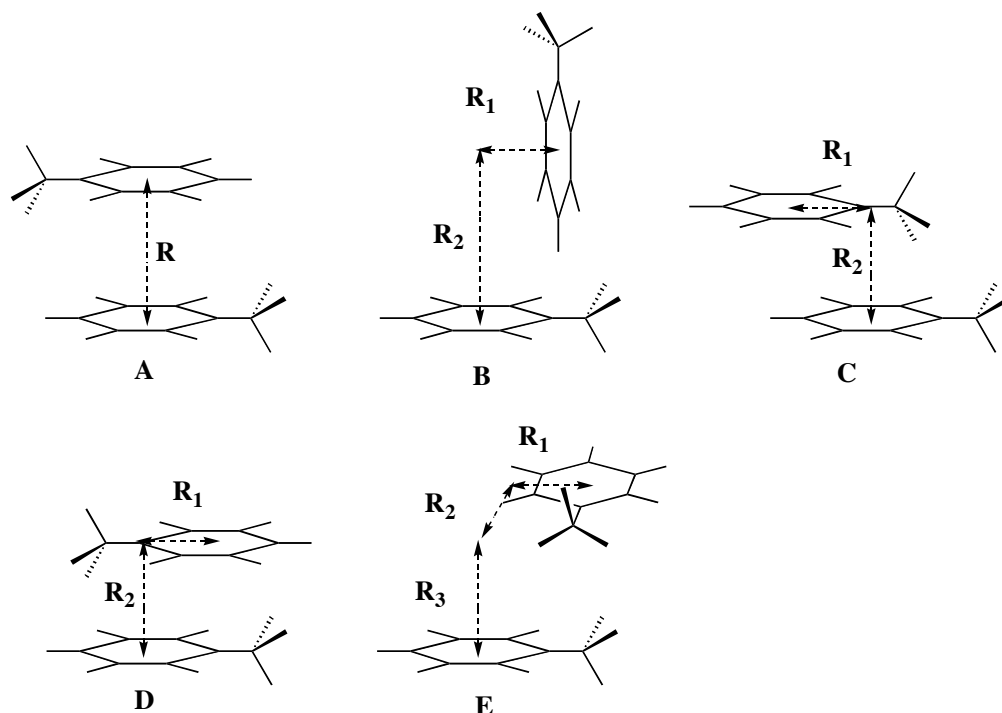
【方法】相互作用エネルギーの計算には Gaussian 98, 03 プログラムを使い、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。芳香族分子の相互作用では、分散力の引力への寄与が大きく、相互作用エネルギーの計算には分子の分極が十分に評価できる非常に大きな基底関数が必要である。また、精密な CCSD(T) 法と比べると MP2 法は芳香族分子間の引力を過大評価する。このため、芳香族分子の相互作用エネルギーを正確に計算するには basis set limit に近い非常に大きな基底関数を使い、CCSD(T) 法で電子相関を補正することが必要となる。しかし、このような計算はトルエン二量体でも容易でない。そこで、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 $[E_{\text{CCSD(T)}}]$ を推定した[1,2]。

【結果】図に示す 5 つの配置の二量体の相互作用エネルギー $[E_{\text{CCSD(T)}}]$ 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表に示す。5 つの配置の中では二量体 E (cross) が最も安定 (-3.90 kcal/mol) であった。二量体 C (parallel), D (anti parallel) の相互作用エネルギーは二量体 E よりも小さい (-3.35, -3.75 kcal/mol)。また、anti parallel 配置の方が parallel 配置よりも若干安定であった。一方、ベンゼン環の重なった二量体 A (sandwich) と二量体 B (T-shaped) の相互作用エネルギー (-2.32, -2.54 kcal/mol) は、二量体 C, D, E と比べるとかなり小さい。

表には HF 法で計算された相互作用エネルギー $[E_{\text{HF}}]$ と電子相関の相互作用エネルギーへの寄与 $[E_{\text{corr}} = E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{HF}}]$ も示した。 E_{corr} はほぼ分散力に対応する。二量体 B と比べ、ベンゼン環が平行な二量体 C, D, E の相互作用エネルギーが大きいのは、分散力による安定化の大きいことが原因である。また、二量体 A ではベンゼン環の距離が大きく、分散力による安定化の小さくなることも相互作用エネルギーが小さい原因になっている。分散力による二量体 D の安定化は二量体 C の場合よりも小さいが、相互作用エネルギーは二量体 D の方が若干大きい。これはトルエンの持つ双極子間の弱い静電相互作用が二量体 D

を安定化していることが原因と思われる。二量体 C, D よりも二量体 E が安定なのは、分散力による安定化の大きいことが原因と思われる。

ベンゼンでは T-shaped と slipped-parallel 二量体の相互作用エネルギーはほぼ等しい（約 -2.5 kcal/mol）。一方、トルエンでは二量体 B (T-shaped) よりもベンゼン環が平行な二量体 C, D, E の方が安定である。これはベンゼン環が平行な配置を安定化する分散力がトルエンではベンゼンの場合よりも大きいことが原因である。



Calculated interaction energies of toluene and benzene dimers (kcal/mol)

	R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	E _{HF}	E _{CCSD(T)}	E _{corr}
Toluene dimer (this work)					
A		3.8	4.47	-2.32	-6.79
B	0.0	5.0	1.02	-2.54	-3.56
C	1.8	3.5	5.04	-3.35	-8.39
D	1.6	3.7	3.70	-3.75	-7.45
E (R ₃ = 3.5 Å)	1.2	1.2	4.74	-4.02	-8.76
Benzene dimer [1]					
Sandwich		3.8	4.26	-1.48	-5.74
T-shaped		5.0	1.02	-2.46	-3.48
Slipped-parallel	1.8	3.5	3.66	-2.48	-6.14

【文献】

- [1] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 104.
- [2] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru and M. Mikami, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 647.
- [3] S. Tsuzuki, K. Honda and R. Azumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12200.