

3B16 ベンゼン-ナフタレン、ベンゼン-アントラセンの分子間相互作用：高精度 ab initio 分子軌道法計算による解析
(産総研計算科学、産総研計測フロンティア)
○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、生体分子の構造、超分子の分子認識等にとって重要な相互作用であると言われている。しかし、相互作用の大きさや方向依存性などはまだ良く分かっていない点も多い。我々は以前にベンゼン[1]、ナフタレン[2]、チオフェン二量体[3]の相互作用の高精度 ab initio 分子軌道法計算による解析を報告したが、今回はベンゼン-ナフタレン、ベンゼン-アントラセンクラスターの相互作用の解析を行ったのでその結果を報告する。

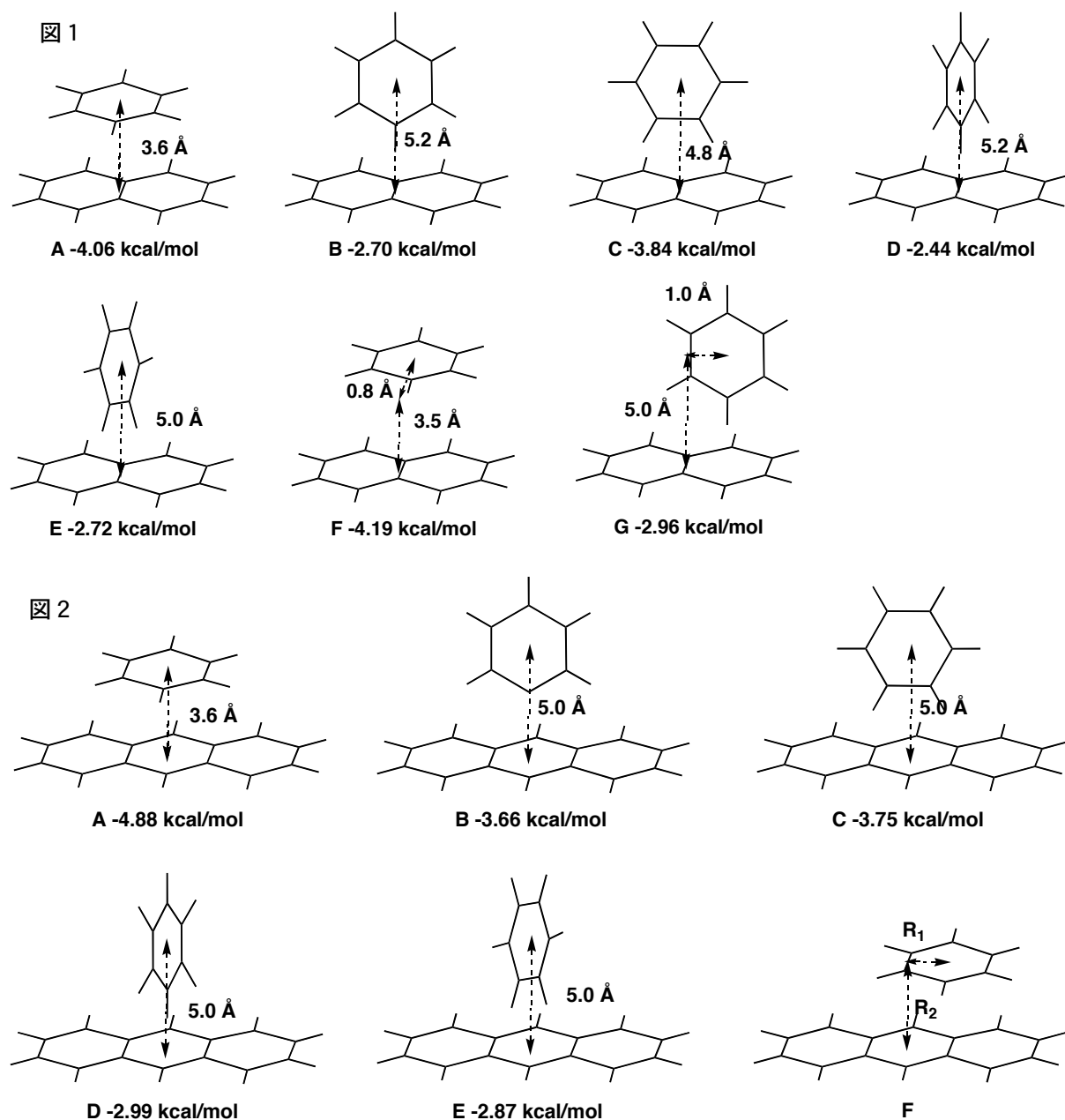
【方法】相互作用エネルギーの計算には Gaussian 98, 03 プログラムを使い、基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。計算される相互作用エネルギーの大きさは基底関数系依存性が大きい。また MP2 法はより精密な CCSD(T) 法と比べると引力を過大評価する。このため、basis set limit に近い基底関数系を使い MP2 法で計算した相互作用エネルギーに CCSD(T) 補正項を加えることで basis set limit での CCSD(T) レベルでの相互作用エネルギーを推定した。[2]

【結果】図 1 の 7 種の配置のベンゼン-ナフタレンクラスター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配置 F であった (-4.19 kcal/mol)。配置 A (-4.06 kcal/mol) と配置 F のエネルギー差はごくわずかであり、ポテンシャルエネルギー面が非常になだらかなことが分かる。また、4 種の T 字形の配置 (B-E) の中では配置 C が最も安定であった (-3.84 kcal/mol)。一方、他の 3 種の T 字形配置の相互作用エネルギーはかなり小さい。配置 C (T 字配置) は配置 F (平行配置) よりも若干不安定である (0.35 kcal/mol)。

同じ方法で計算されたベンゼン、ナフタレン二量体の相互作用エネルギーはそれぞれ -2.48, -5.73 kcal/mol なので[1,2]、計算されたベンゼン-ナフタレンクラスターの相互作用エネルギーはベンゼン、ナフタレン二量体の相互作用エネルギーの平均にほぼ等しい。ベンゼン二量体では T 字型配置と平行配置 (slipped-parallel) のエネルギーはほぼ等しい[1]。一方、ナフタレン二量体では平行配置 (slipped-parallel) は T 字型配置よりも約 1.4 kcal/mol 安定である[2]。T 字型配置と平行配置のベンゼン-ナフタレンクラスターのエネルギー差 (0.35 kcal/mol) はナフタレン二量体と比べるとかなり小さい。

次に図 2 に示す 6 種の配置のベンゼン-アントラセンクラスターの相互作用エネルギーの計算を行った。T 字型配置 (B-E) よりも平行配置 A の方が安定である。

現在、平行配置 F について計算を行っているが、配置 A よりも配置 F の方が 0.5 kcal/mol 程度さらに安定になることが分かっている。ベンゼン-ナフタレンクラスターではT字型配置と平行配置のエネルギー差はわずかであった。一方、ベンゼン-アントラセンクラスターでは平行配置の方がT字型配置よりもかなり安定である。



【文献】

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