

# 非常に長い C-C 単結合を有する化合物における分散力及び環境効果

(北大院総合化学<sup>1</sup>、北大院理<sup>2</sup>) ○黒田悠介<sup>1</sup>、小林正人<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup>

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)は単離可能なヘキサフェニルエタン(HPE)類縁体である[1, 2]。HPEのエタン部分に相当する C-C 単結合(赤線部)は、X線結晶構造解析から最長で 1.771 Å (93 K)と見積もられており、一般的な C-C 単結合長(1.54 Å)より非常に長い。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たが[2]、この計算には2つの問題点がある。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  $\pi$ - $\pi$  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) DSAP の結晶のユニットセルは4分子で構成されており、それぞれ C-C 単結合長とねじれ角  $\theta$  (図1参照)が大きく異なる(表2参照)。本研究では、分散力の補正法も含む様々な汎関数を用い、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って、これらの効果が DSAP の分子構造に与える影響を調べた。

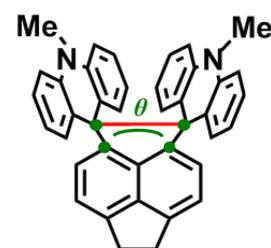


図1. DSAP の構造

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1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 では実験で最長の C-C 結合長を示す eclipsed1 構造と同程度の長さが得られたが、HF 交換項の割合が増えた汎関数では結合長は短く見積もられた。対照的に、HF 交換項を含まない汎関数では結合長は長くなり、BLYP にいたっては結合が開裂した。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 結合長は短くなり、分子内  $\pi$ - $\pi$  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。

表1. 単分子 DSAP の構造最適化計算での 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
M06-2X	1.704
LC-BLYP	1.662

次に 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2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で、結合長が長くねじれ角が小さい eclipsed 構造と、その逆の twisted 構造が定性的に再現できている。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。

表2. 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  $\theta$

	B3LYP		B3LYP-D3		PBE		PBE-D3		実験値[2]	
	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]
Eclipsed1	1.781	-14.7	1.771	-14.9	1.802	-15.1	1.809	-14.5	1.771(3)	-3.4
Eclipsed2	1.785	14.9	1.766	17.5	1.808	15.6	1.803	17.1	1.758(3)	9.4
Twisted1	1.766	20.0	1.745	21.8	1.780	20.6	1.771	21.8	1.712(2)	23.4
Twisted2	1.758	21.0	1.739	22.5	1.771	21.7	1.762	22.5	1.707(2)	24.7

[1] H. Kawai et al., *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 2256.

[2] H. Kawai et al., *Chem. Eur. J.* **2008**, 25, 5780.