

フェニルアラニン誘導体の単結晶が示す異方的な熱膨張現象の理論的解析

森竹 将之, 津江 広人

京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻

1 緒言

有機結晶の熱膨張は、分子の形状、分子配列、熱振動、分子間相互作用といった因子が複合的に関与する現象である。我々は、特に、分子間相互作用と有機結晶の熱膨張との関係について着目し研究を行った。

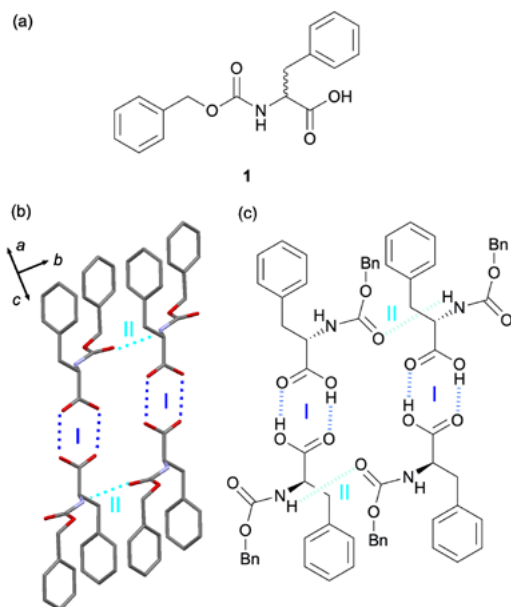


図 1 (a) フェニルアラニン誘導体 **1** の分子構造。(b)、(c) **1** の結晶中の一次元水素結合ネットワーク。青点線が OH/O 水素結合 (I) を、水色点線が NH/O 水素結合 (II) を表す。

フェニルアラニン誘導体 **1** (図 1 a) は、結晶中でカルボキシ基同士の OH/O 水素結合 (図 1 b, c の I) とアミド結合間の NH/O 水素結合 (図 1 b, c の II) により一次元の水素結合ネットワークを形成する。前者の水素結合は *R* 体と *S* 体の間で働くヘテロキラル

な相互作用であり、これによりカルボン酸の二量体が形成される。後者の水素結合は、*R* 体同士もしくは *S* 体同士に働くホモキラルな相互作用であり、これによりカルボン酸の二量体が一方方向に積層する。

同一の結晶中で働く二種類の水素結合について、その結合距離の温度変化と分子間相互作用との関係を明らかにすることは、分子間相互作用が有機結晶の熱膨張に与える影響を検討する上で意義深い。そこで我々は、化合物 **1** の結晶中での分子間相互作用の解析を行った。

2 実験

化合物 **1** の単結晶を調製し、100 K から 300 K の温度範囲を 20 K ごとに単結晶 X 線構造解析を行った。

実験的に決定された 100 K と 300 K の結晶構造について、計算化学アプリケーション Materials Studio を用いて、DFT-D 法により水素原子の位置の最適化を行った。この最適化を行った結晶構造から分子の座標を抽出し、Gaussian 16 にて MP2/aug-cc-pVDZ レベルでの分子間相互作用の解析を行った。その際、基底関数重なり誤差を counterpoise 法で補正した。さらに Gaussian 16 にて計算した単量体の電子密度から、Distributed multipole analysis [1] を用いてエネルギー分割計算を行った。

本研究での Gaussian 16 を用いた計算は、京都大学スーパーコンピュータシステムを用いて実施した。

表 1 100 K と 300 K における OH/O と NH/O 水素結合の分子間相互作用 (kcal mol⁻¹)

	全相互作用	静電力	誘起力	交換反発力	分散力
OH/O (100 K)	-17.17	-22.86	-19.41	27.35	-2.24
OH/O (300 K)	-20.63	-22.89	-22.15	26.65	-2.24
NH/O (100 K)	-19.20	-8.24	-5.19	14.15	-19.91
NH/O (300 K)	-19.16	-6.80	-3.77	9.25	-17.84

3 結果

水素結合 I と II の結合距離である O···O 間距離と N···O 間距離を測定し、その温度変化を図 2 に示した。水素結合 I と II の線膨張係数は、それぞれ $-2(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と $43(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。水素結合 I は結合長にほぼ変化が無い一方、II は正の熱膨張を示した。

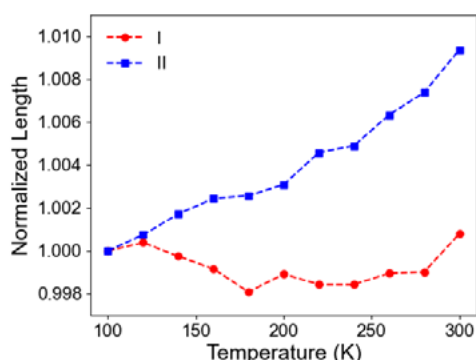


図 2 水素結合 I と II の結合距離の温度依存性

表 1 に分子間相互作用の計算結果を示す。100 K における全相互作用は、水素結合 I と II がそれぞれ $-17.17 \text{ kcal mol}^{-1}$ と $-19.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ と近い値を示した。しかし、I では静電力の寄与が大きいものに対して、II では分散力の寄与が大きく、それぞれの分子間相互作用の起源が異なっていた。

水素結合 I は、100 K から 300 K への温度上昇に伴って、全相互作用が $-3.44 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ安定化した。これは、温度上昇により誘起力が強くなったためである。一方、水素結合 II は温度上昇に伴う全相互作用の変化が $0.04 \text{ kcal mol}^{-1}$ と僅かであった。これは、引力が弱くなることによる不安定化を、斥力である交換反発力が弱くなることで打ち消したためである。

4 考察

エネルギー分割計算で得られた各分子間相互作用は、電荷間の距離 r に対する依存性が異なる。電荷間の静電力は r^{-1} 、電荷に対する誘起力は r^{-4} 、分散力は r^{-6} 、交換反発力は $e^{-\alpha r}$ (α : 定数) に比例する。したがって、 r が小さいときには交換反発力の変化が最も大きい。水素結合 I は静電力の寄与が大きい一方で、II は分散力の寄与が大きい。それぞれの分子間相互作用の起源の違いが熱膨張率の違いに寄与したものと考えられる。

5 結言

化合物 1 の結晶中の二種類の水素結合について、分子間相互作用の解析を行い、水素結合の結合距離と温度の相関について検討した。水素結合 I と II は、その全相互作用の大きさが近いものに関わらず、I の結合距離は温度に対してほぼ変化が無い一方、II は正の熱膨張を示した。本研究でのエネルギー分割計算から、水素結合 I では静電力が、II では分散力が主な安定化の要因であり、熱膨張率の違いは分子間相互作用の起源の違いが寄与したものと考えられる。

謝辞

本研究は、日本科学協会の笹川科学研究助成、京都大学スーパーコンピュータ共同研究制度(若手・女性研究者奨励枠)の支援を受けた。

参考文献

- [1] A. J. Stone, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, 1, 1128–1132.