

化学修飾による有機結晶構造の変化とその予測

○小畑繁昭¹, 下位幸弘¹, 園田与理子², 後藤仁志³

¹産総研 ナノシステム研究部門, ²産総研 電子光技術研究部門,

³豊橋技術科学大学大学院

【はじめに】

有機分子性結晶の性質は、結晶を構成する分子の種類や構造、および結晶内配置に依存する。そのため、構成要素となる有機分子とその結晶構造を設計することで、結晶の性質を制御できると考えられる。しかし、有機分子の構造変化が結晶構造形成に与える影響を考慮し、望む結晶構造を設計することは容易ではない。そこで我々は、有機化合物の結晶構造を予測する計算化学手法の開発を進めている[1, 2]。本研究では、ジフェニルヘキサトリエン (DPH) とホルミル置換 DPH (F-DPH) に対し結晶構造予測法を適用し、DPH に対するホルミル基の化学修飾による分子構造変化が結晶構造形成に及ぼす影響について考察した。

【DPH と F-DPH 結晶構造】

F-DPH の結晶構造は、DPH の結晶構造に比べ、分子の積層間隔が狭く、DPH 結晶構造では $7.730 \text{ \AA} (=a)$ であるのに対し、F-DPH 結晶構造では $3.926 \text{ \AA} (=b)$ を示す (図 1)。このため、F-DPH 結晶は積層する F-DPH 分子間において光付加環化反応を起こす[3]。この環化反応は DPH 結晶では観測されず、結晶中の分子配列がその反応性を左右しているといえる。

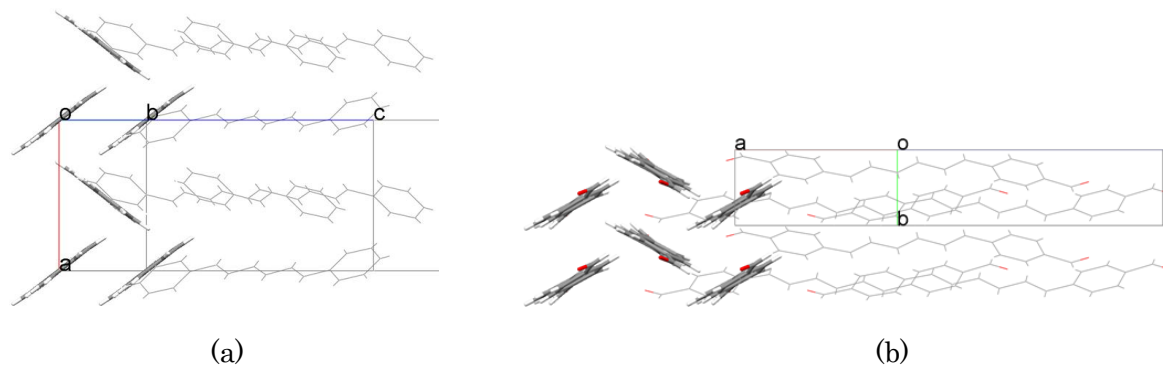


図 1 (a) DPH 結晶構造 (空間群: $Pbca$) [4], (b) F-DPH 結晶構造 (空間群: $Pca2_1$) [3].

【方法】

結晶構造予測は分子力場を用いて行った。まず、気相中における単分子の構造最適化を行い、その後、x 軸, y 軸, z 軸それぞれで 30° 刻みにより分子を回転させ、複数の配向を生成し、それらを非対称単位として、空間群 $Pca2_1$ により試行結晶構造を構築した。試行結晶構造は、空間群 $Pca2_1$ の下、分子の並進・回転、および格子の大きさを最適化し、得られる最適化結晶構造の結晶エネルギーに基づいて、予測される結晶構造を考察した。なお、分子力場は MMFF94[5]を用いた。

【結果と考察】

DPH, F-DPH の結晶構造予測により創出された予測構造と DPH, F-DPH の X 線結晶構造をそれぞれ比較したところ, DPH は結晶エネルギーにおいて 2 番目に安定な予測構造 (Table 1, Rank 2) と, F-DPH は最安定予測構造 (Table 2, Rank 1) と, 15 分子の重原子位置における平均二乗差で 0.290 Å, 0.445 Å により一致した. DPH の最安定予測構造 (Table 1, Rank 1) は X 線結晶構造と似た結晶内分子配置を示したが, X 線結晶構造との平均二乗差は 1.091 Å であった. また, X 線結晶構造と比べ積層間隔の狭い DPH 結晶構造 (Table 1, Rank 13, 19) と積層間隔の広い F-DPH 結晶構造 (Table 2, Rank 13) も創出されたが, これらは最安定予測構造よりも, それぞれ, 3 kcal/mol, 9 kcal/mol 結晶エネルギー値の高い準安定な構造として評価された. 本結晶構造予測結果は, DPH に対するホルミル基の化学修飾による分子構造変化が, 結晶内分子の積層間隔を狭くさせることを示しており, これは実験事実と一致している.

Tabel 1. Predicted crystal structures of DPH.

Rank ^a	Crystal Energy (kcal/mol)	Volume (Å ³)	Lattice Length (Å)		
			a	b	c
1	0.00	1529.1	8.716	8.747	20.055
2	0.07	1527.0	10.163	8.069	18.621
13	2.92	1530.9	12.130	4.746	26.595
19	3.19	1547.2	28.183	11.787	4.657
Exp.		1382.2	7.730(2)	9.881(2)	18.096(3)

^a The predicted crystal structures were ranked based on their crystal energies.

Tabel 2. Predicted crystal structures of F-DPH.

Rank ^a	Crystal Energy (kcal/mol)	Volume (Å ³)	Lattice Length (Å)		
			a	b	c
1	0.00	1647.5	13.254	4.154	29.925
13	9.46	1773.6	31.272	6.822	8.314
Exp.		1469.2(17)	12.562(10)	3.926(2)	29.79(2)

^a See the footnote in Table 1.

【文献】

- [1] 小畑繁昭, 後藤仁志, 日本コンピュータ化学会春季年会, **2010**, 1001.
- [2] H. Goto, S. Obata, N. Nakayama, K. Ohta CONFLEX 7; Conflex: Tokyo, Japan, 2012.
- [3] Y. Sonoda, M. Goto, T. Ikeda, Y. Shimoi, S. Hayashi, H. Yamawaki, M. Kanetsato *J. Mol. Struct.* **2011**, *1006*, 366.
- [4] T. Hall, S. M. Bachrach, C. W. Spangler, L. S. Sapochak, C. T. Lin, H. W. Guan, R. D. Rogers *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1541.
- [5] Halgren, T. A. *J. Comp. Chem.* **1996**, *5&6*, 490.