

量子化学と統計力学による分子認識の理論的研究：

カリックスアレンを例に

(京大院工¹、京大福井セ²) ○城戸健太郎¹、佐藤啓文¹、榎茂好^{1,2}

【緒言】カリックスアレン¹は、ホスト-ゲスト相互作用によって分子認識を行う代表的な人工分子骨格である。原子/分子性のカチオンやアニオンをはじめ、中性分子の認識も可能な誘導体の開発も盛んに行われている。

簡単な誘導体の一つであり、原子/分子性カチオンを認識する 25,26,27,28-テトラメトキシカリックス[4]アレン(以下、カリックス

アレン)²は、カチオンサイズが大きくなると認識を行うコンフォマーが変化する。小さなリチウムやナトリウムイオンでは cone 型だが、比較的大きなカリウムや銀イオンでは partial-cone 型と呼ばれるコンフォマーになる(Fig.1)。しかしながら、ナトリウムとカリウムイオンの間で何故その変化が起きるのか、分子論的な起源は明らかにされていない。

本研究では分子性液体の積分方程式理論(RISM)と量子化学を組み合わせた方法(RISM-SCF-SEDD³)を採用し、その解明を試みた。我々は多成分溶液への拡張を RISM 部分に施すことで、塩濃度が設定できる電解質溶液の取り扱いを可能にした。従って、自由エネルギーに対する塩の影響が検討できるばかりでなく、分子認識の描像を得るために必要なカチオンやアニオンによる溶媒和についての知見を得ることができる。

【方法】アルカリ金属イオンとの結合定数 K_{ascn} を、複合体形成の平衡定数の対数として定義する。このとき、あるカチオンについて cone の partial-cone に対する結合定数の差を次のように導入する。

$$\Delta K_{\text{ascn}} = K_{\text{ascn}}(\text{cone}) - K_{\text{ascn}}(\text{partial-cone})$$

ΔK_{ascn} は認識するコンフォマーを示す指標になる。その符号が正ならば cone の認識が有利であり、負ならば partial-cone による認識を表す。熱力学的に複合体形成の自由エネルギー差 ΔG との間に

$$K_{\text{ascn}} = \Delta G / (2.303RT)$$

の関係が成り立つので、 ΔG を 3 つの寄与、すなわち気相中の自由エネルギー差 ΔG^{gas} 、電子の再配置エネルギー ΔE 、溶媒和自由エネルギーの差 ΔG^{solv} に分ければ、 ΔK_{ascn} はこれらの cone の partial-cone に対する差の和として表せる。

$$\Delta K_{\text{ascn}} = (\Delta \Delta G^{\text{gas}} + \Delta \Delta E + \Delta \Delta G^{\text{solv}}) / (2.303RT).$$

構造最適化には Hartree-Fock (HF)法を、エネルギー評価には MP2 法をそれぞれ採用した。C, H, O 原子の基底関数は TZV(d,p)、アルカリ金属には 6-311+G(d)をそれぞれ用いた。RISM は誘電率補正された方程式(DRISM)を採用し、KH closure によって解いた。溶液は 298.15K で、クロ

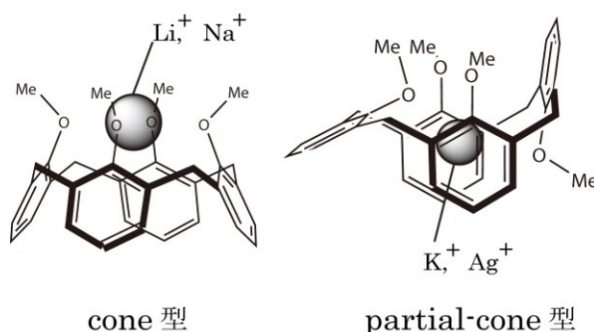


Fig.1 カリックスアレンのコンフォマーと認識

ロホルム(比誘電率 = 4.8)と 1.0 mM の過塩素酸のナトリウムまたはカリウム塩からなる。

【結果と考察】 Table 1に結合定数と ΔK_{ascn} 、その要素を記した。括弧内の値は錯体形成に伴う双極子モーメントの変化量をDebye単位で表したものである。ナトリウムイオンの結合定数は、 $\Delta K_{ascn} > 0$ であり、cone によって認識される。他方で、カリウムイオンの ΔK_{ascn} は負であり、partial-cone による認識を意味する。この結果は、

実験による観測²と一致した。イオン種の違いが何故生じるかを知るために、分割された自由エネルギーに注目する。 $\Delta\Delta G^{gas}$ はどちらのイオンに対しても正で、カリウムイオンの方が10 kcal/mol大きく、coneがpartial-coneに比べ、気相中での錯体形成が不安定であることを示す。この状況は、溶液中では大きく変わる。大きな双極子モーメントを持つ錯体が溶媒和による安定化を得るために、 $\Delta\Delta G^{solv}$ は負値をとる。 $\Delta\Delta E$ が相対的に小さいので、どちらのコンフォーマーが認識を行うかは、 $\Delta\Delta G^{gas}$ と $\Delta\Delta G^{solv}$ のバランスで決まると結論できる。ナトリウムイオンは、気相中の錯体形成にコンフォーマー間の差があまりないため、溶媒和による安定化($\Delta\Delta G^{solv}$)によってconeが認識する。カリウムイオンではこの関係は逆転し、cone錯体の不安定性が大きく、溶媒和の安定化を上回る。

アルカリ金属の溶媒和を表す動径分布関数(RDF)をいくつかのサイトについてFig.2に示した。点線は1,3-ジメチル-2-メトキシベンゼン(DMB)のものである。DMBは内側と外側が区別できず、認識能はない。いずれも点線(錯体形成後)は、実線(錯体形成前)より著しく低い。これは、錯体内部に存在するカチオンとの強い静電的な反発によって、二つ以上のカチオンを捕獲できないことを意味している。O2やC_{B1}のRDFでは、実線の第1ピークの位置は、破線よりも左にシフトした。その位置は、錯体中での金属までの距離と一致した。これらのピークは、内側に存在する、すなわち認識されたカチオンに相当する。C_{B2}のRDFにある実線の第1ピークは、破線のそれよりも高いが、それらの位置は等しい。これは、Fig.1に示した構造の上部より下部の方がカチオンの存在確率が高いことに対応し、カチオンが下部から内部へアクセスすることを示唆している。

Table 1 結合定数(M⁻¹)とその寄与(kcal/mol)

	K _{ascn}		ΔK _{ascn}	
	cone	partial-cone		
Na ⁺	32.94 (2.82)	30.24 (0.41)		2.70
K ⁺	19.36 (5.33)	22.95 (1.31)		-3.59
	ΔΔG ^{gas}	ΔΔE	ΔΔG ^{solv}	ΔΔG
Na ⁺	3.63	0.54	-7.86	-3.69
K ⁺	13.83	0.69	-9.63	4.90

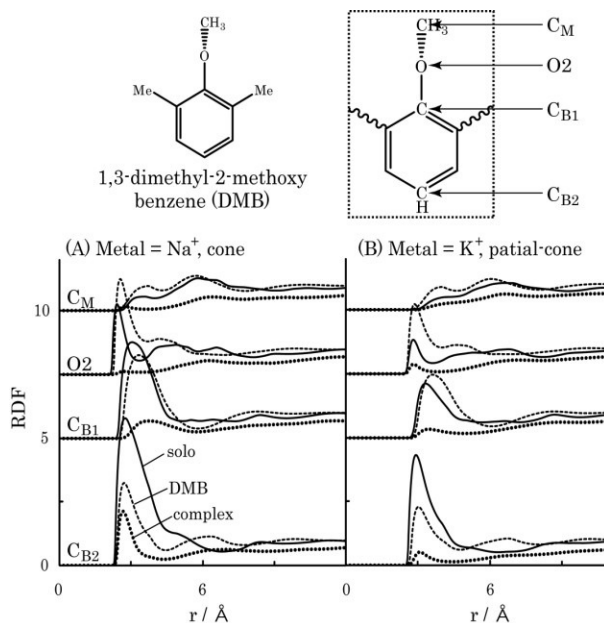


Fig.2 cone と partial-cone 近傍の RDF(一例)。

【参考文献】 [1] A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **97**, 1713 (1997). [2] K. Iwamoto, A. Ikeda, K. Araki, T. Harada, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **49**, 9937 (1993). [3] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2008).