

### 3P126 cucurbituril のカチオン捕獲に関する分子論的研究: 統計力学と量子化学によるアプローチ

(京大院工) ○城戸 健太郎、佐藤 啓文

【緒言】cucurbituril<sup>1a</sup>(以下 CUC, 図 1) は、6つのグリコールウリルをメチレン基で結んだ樽状の機能性分子である。上下に等価なカチオン捕獲部位(A, A')と、ベンゼンや THF などの有機分子を内包可能な内部空間(B)を持っている。A, A'にはアルカリ金属をはじめ、アルカリ土類や遷移金属などの多価カチオンも捕獲される<sup>1b</sup>。カチオンと有機分子が共存する場合は、Bに内包された有機分子がAとA'に捕獲されたカチオンで蓋をされた構造体となることが提案<sup>2</sup>されている。

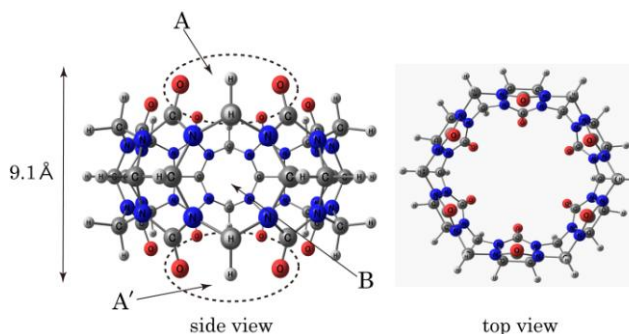


図 1 cucurbituril の化学構造。

一方で、結晶構造では2つのカチオンがA, A'にそれぞれに観測されている<sup>2</sup>が、溶液内ではカチオン交換が非常に速いため、カチオンの分布やその個数などの詳細はほとんど分かっていない。また同様の理由で、A, A'両方にカチオンが存在する状態の検証も難しく、AとA'の捕獲が互いに相関するかといった情報にも乏しい。

こうした現象は多くの分子が協奏的に関与する過程を含み、理論的な検討にはそうした多体の効果を考慮することが必須である。また、捕獲されるカチオンがバルクにも一定濃度で存在するため、溶液の塩濃度も少なからず影響すると考えられる。本研究では、統計力学と量子化学を結合した溶液内の化学過程を分子論的に議論可能な RISM-SCF 法<sup>3</sup>を用いて CUC の Na<sup>+</sup>捕獲を検討する。まず、得られた Na<sup>+</sup>の分布関数から A, A'に存在する個数を決定する。決定された個数を用いて結合定数を評価し、自由エネルギーの観点からも、A, A'の同時占有を議論する。

【方法】CUC とその Na<sup>+</sup>錯体の構造最適化は Hartree-Fock 法で行い、エネルギーは MP2 法によって評価した。すべての原子に TZV(d)基底関数を用いた。

溶媒は室温の硫酸ナトリウム水溶液とし、H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の3成分からなると見なした。塩濃度は 0.00M, 0.10M, 0.20M, 0.60M, 1.00M を検討した。水分子として水素の半径を 1.0 Åとした SPC モデルを、Na<sup>+</sup>には Aqvist のモデル<sup>4</sup>を採用した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンは点電荷を RISM-SCF 法(B3LYP/TZV(d))で決定し、L-J パラメータに GAFF<sup>5</sup>を用いた。同様に CUC の L-J パラメータにも GAFF を採用した。

分子 *i* の自由エネルギーを  $G_i$  として、結合の自由エネルギーを以下のように定義しておく。

$$\Delta G_1 = G_{\text{CUC}\cdot\text{Na}} - (G_{\text{CUC}} + G_{\text{Na}^+}) \quad (1)$$

$$\Delta G_2 = G_{\text{CUC}\cdot\text{Na}_2} - (G_{\text{CUC}\cdot\text{Na}} + G_{\text{Na}^+}) \quad (2)$$

(1)式は A, A'のどちらか一方に、(2)式は A, A'ともに結合した場合にそれぞれ相当する。

RISM-SCF 法では  $G_i$  は解析的に評価できる<sup>3</sup>。

【結果と考察】図 2 は CUC の酸素原子( $O_{cuc}$ ) 付近の  $Na^+$  の動径分布関数(RDF)である。濃度によらず存在する  $2.5\text{\AA}$  の鋭い第 1 ピークは、直接コンタクトした  $Na^+$  に相当し、濃度の増加によって、ピーク幅と高さがやや減少した。 $4.7\text{\AA}$  付近の第 2 ピークも高さが減少した。

領域 A, A' 近傍の空間的分布をさらに明確にするために、A 付近の 6 つのカルボニル基とそれに結合した N 原子(合計 24 原子)からの RDF を使って、 $Na^+$  の空間的な分布関数(SDF)を横川らの方法<sup>6</sup>によって構築した。

図 3 は A 付近の SDF である。CUC の対称性から A' 付近も同じ SDF が得られる。濃度によらず、 $Na^+$  は 6 つの  $O_{cuc}$  が作る円の中心の直上に分布しているが、濃度の増加によって高確率( $SDF > 2$  の領域)で見いだされる範囲は縮小し、 $1.00M$  では対応する領域はなかった。これらの分布は  $O_{cuc}$  との距離から、図 2 に示した RDF の第 1 ピークに相当し、その振る舞いも似ている。

また、各濃度で得た SDF を図 3 内に示すようなボックス内で積分し配位数を求めたところ、濃度に対して単調に増加したが、1 以下だった。従って、A は 1 つより多くの  $Na^+$  を捕獲しない。この結果と A' 付近の等価な分布と併せると、内部空間 B が  $Na^+$  によって蓋をされる描像は、適当であると言える。RDF の第 2 ピークの顕著な減少は、配位数の増加と分布の減少によって電荷密度が高くなり、 $Na^+$  間の反発が強くなるためと解釈できる。

自由エネルギーの観点から議論するために、 $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  を計算した。上記の知見を基に A に 1 つ配位した錯体を  $[CUC \cdot Na]$  と見なした。求めた  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  は  $0.00M$  のとき、それぞれ  $-5.36\text{kcal/mol}$ ,  $-2.05\text{kcal/mol}$  であった。前者は対応する実験値 $-4.71\text{kcal/mol}$ <sup>1b</sup> と良い一致を示した。つまり、A に捕獲される個数は 1 が妥当である。 $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  とともに負値であり、 $Na^+$  が十分な濃度の場合には、自由エネルギーからも A, A' とともに捕獲した状態が存在することを示している。

【参考文献】 [1] (a) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4484 (2005). (b) H.-J. Buschmann, E. Cleve, K. Jansen, A. Wego, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **40**, 117 (2001). [2] Y.-M. Jeon, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9790 (1996). [3] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2007). [4] J. Aqvist, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8021 (1990). [5] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004). [6] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **125**, 114102 (2006).

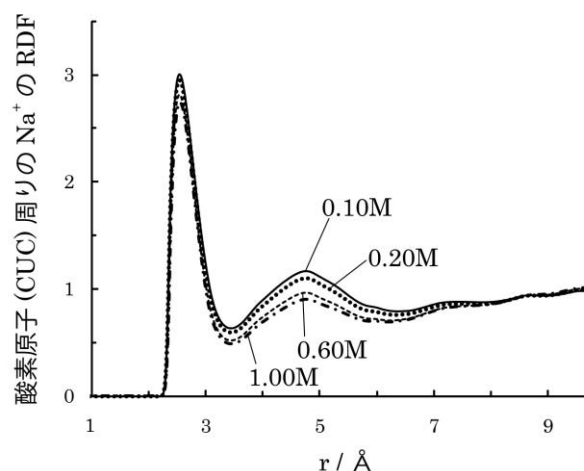


図 2  $O_{cuc}$  付近の  $Na^+$  の RDF。

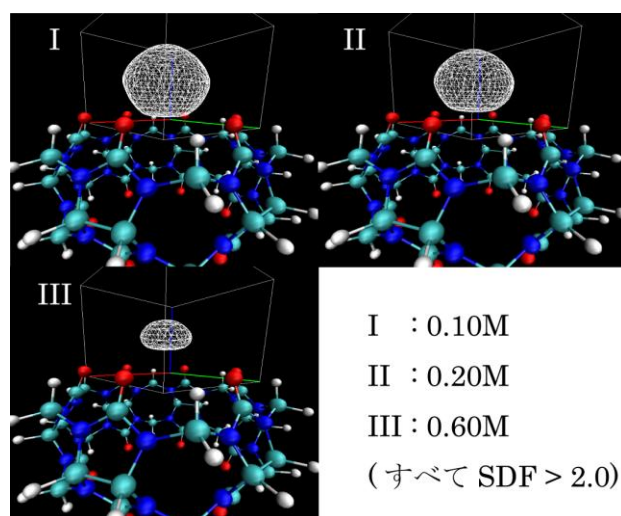


図 3 A 付近の  $Na^+$  の分布(白いメッシュ)。