

2E12

超分子ケージ中における aza-Cope 転移に関する理論研究

(理研 AICS) 大谷優介、秋永宜伸、中嶋隆人

Theoretical investigation of the aza-Cope rearrangement in
a supramolecular assembly

(RIKEN AICS) Yusuke Ootani, Yoshinobu Akinaga, Takahito Nakajima

【緒言】

超分子は複数の分子が共有結合以外の相互作用で集まってできる分子で、個々の分子では発現しない機能を持つことから近年注目されている。特に内部空間を持つケージ状の超分子錯体はその空間内で不安定な分子を安定化させたり、反応を促進させたりすることか知られており、様々な機能を持つ超分子の探索が行われている。

2009 年に Raymond らはケージ状超分子である M_4L_6 ($M=Ga^{3+}$, $L=1,5\text{-bis}(2',3'\text{-dihydroxybenzamido})\text{naphthalene}$) (図 1) を用いて aza-Cope 転移をエナンチオ選択的に起こすことに成功した [1]。

反応機構についても調べており、(1) ケージ中に分子が取り込まれる。(2) ケージ内で aza-Cope 転移が起こる。(3) ケージから分子が放出される。という 3つの段階で反応が進むということがわかっている [2]。

Raymond らは aza-Cope 転移前のプロキラル分子がケージに分子が取り込まれた段階(1)での安定性の違いがエナンチオ選択性の起源であると結論づけているが、aza-Cope 転移の段階(2)での反応性の違いについては調べられていない。そこで本研究ではケージ状分子 M_4L_6 が持つエナンチオ

選択性の起源を明らかにするためにケージ中での aza-Cope 転移の反応経路の分子軌道法計算を行った。

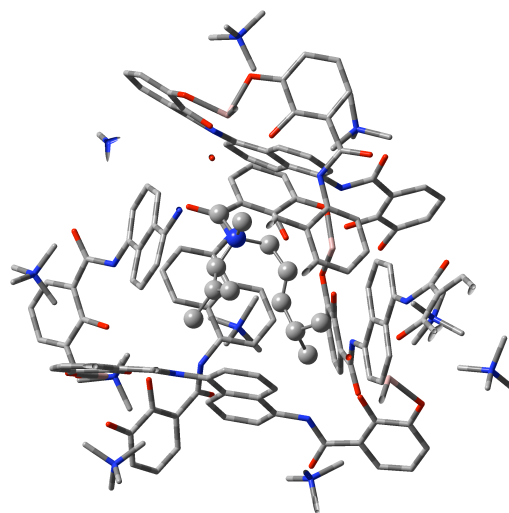


図 1 . M_4L_6
($M=Ga^{3+}$, $L=1,5\text{-bis}(2',3'\text{-dihydroxybenz-}$
 $\text{amido})\text{naphthalene}$)

【手法】

ケージ中での aza-Cope 転移の反応経路探索を行い、R 体と S 体の安定性、反応障壁を比較し、エナンチオ選択制の起源について検証を行った。エネルギー計算には ONIOM を使い、反応分子を高レベル領域とした。高レベル領域は B3LYP/Def2-SV(P) で計算し、ケージ分子と反応分子を QM 領域、カウンターカチオン(NMe⁴⁺)を MM 領域とした QM/MM で低レベル領域を表現した。低レベル領域の QM 計算は B97D/Def2-SV(P) で行い、MM 計算には OPLS-AA 力場を用いた。反応経路の探索には Nudged Elastic Band 法を用いた。すべての電子状態計算と反応経路解析は我々の研究チームで開発しているプログラム「NTChem」を用いて行った。

【結果と考察】

aza-Cope 転移前のプロキラル分子がケージ内に取り込まれた状態を反応物、ケージ内で aza-Cope 転移が起こった状態を生成物とし、構造最適化を行い、それらを繋ぐ反応経路を決定した。反応経路に沿ったエネルギーの変化を図 2 に示す。生成物、反応物ともに R 体の方が安定であることがわかる。特に反応物は R 体の方が S 体に比べて 11kcal/mol 安定であることから、R

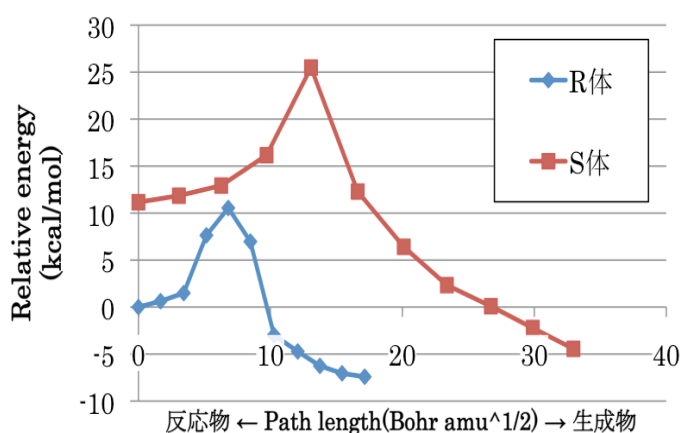


図 2. 反応経路にそったエネルギー変化。左端が反応物構造、右端が生成物。

体のプロキラル分子の方がケージ内に取り込まれやすいと考えられる。反応障壁は R 体で 11kcal/mol、S 体で 14kcal/mol であり、活性化エネルギーの点でも R 体で進行する方が有利である。図には反応の経路長も示してあるが R 体で進行する方が短い経路で進行しており、least motion reaction の点でも R 体で進行する方が有利であることがわかる。これらのことからケージ内では R 体の方が aza-Cope 転移が進行しやすいと言える。

反応物と生成物の安定性、反応障壁の高さからケージ状超分子 M₄L₆ の存在下では R 体の生成が優位に進行することが示唆された。当日はケージと反応分子の相互作用、エナンチオ選択制の起源について議論する。

【References】

- [1] C. J. Brown et al. J. Am. Chem. Soc. **131**, 17530 (2009).
- [2] D. Fiedler et al. J. Am. Chem. Soc. **128**, 10240 (2006).