

ホルミル基修飾によるジフェニルヘキサトリエンの
結晶構造変化の予測

(産総研・ナノシステム¹, 産総研・電子光技術², 豊橋技科大学³)

小畑繁昭¹, 下位幸弘¹, 園田与理子², 後藤仁志³

Theoretical Prediction of Changes in the Crystal Structure of
Diphenylhexatriene Induced by Formyl Substitution

(NRI-AIST¹, ESPRIT-AIST², Toyohashi University of Technology³)

Shigeaki Obata¹, Yukihiro Shimoi¹, Yoriko Sonoda², Hitoshi Goto³

【はじめに】

ジフェニルヘキサトリエン (DPH) の結晶は, DPH にホルミル基を導入することで, 結晶内分子の積層間隔が狭くなり (図 1), 光環化付加反応を起こすようになる. [1] つまり, ホルミル基導入による結晶構造変化がこの反応をもたらすといえる. そのため, 分子内の化学修飾による分子性結晶の物性制御では, 化学修飾が及ぼす結晶構造変化を適切に評価することが重要である.

我々は, 有機化合物の分子構造から, そ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. [2, 3] 本研究では, 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 のホルミル基修飾による分子内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.

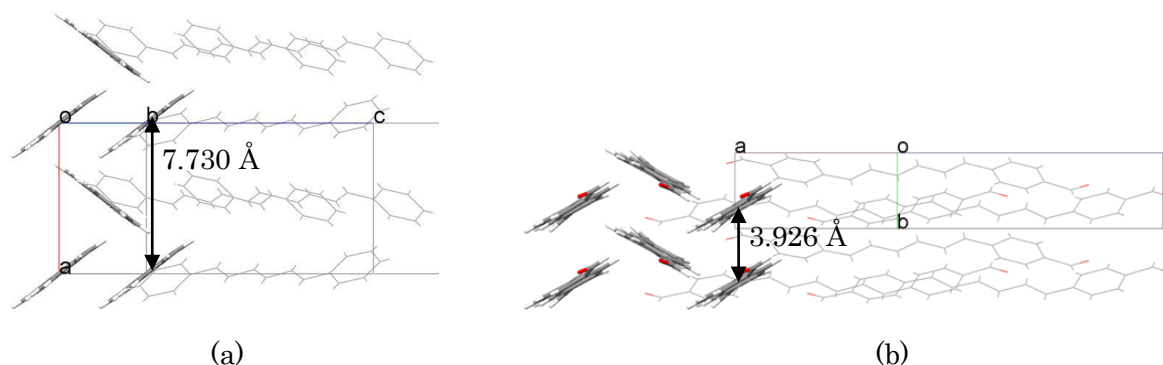


図 1 (a) DPH 結晶構造 (空間群: $Pbc1$) [4], (b) F-DPH 結晶構造 (空間群: $Pca21$) [1].

【方法】

結晶構造予測は, 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 $Pca21$ により試行結晶構造を構築した. 試行結晶構造は, 空間群 $Pca21$ 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, 結晶構造予測計算には分子力場 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結晶構造と 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と, F-DPH は最安定予測構造と, 15 分子の重原子位置における平均二乗差で 0.290 \AA , 0.445 \AA により一致した (図 2). DPH の最安定予測構造は, X 線結晶構造と似た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 \AA であった (図 3). また, DPH の最安定予測構造と 2 番目に安定な予測構造との結晶エネルギー差は 0.07 kcal/mol であった. F-DPH の結晶構造予測では, DPH の X 線結晶構造のような分子の積層間隔が広い結晶構造も創出されたが, 最安定予測構造よりも 9.46 kcal/mol 結晶エネルギー値が高く, 準安定な構造として評価された. DPH は, ホルミル基修飾により, 分子の積層間隔の狭い結晶構造を形成すると予測された. 本予測結果は実験事実と一致しており, 結晶構造予測法により, 分子内の構造変化がもたらす結晶構造変化を適切に評価できることが分かった.

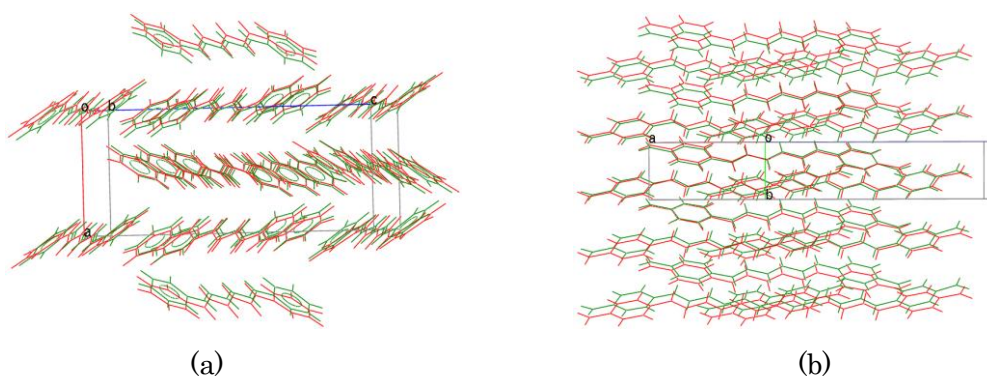


図 2 予測結晶構造(赤)と X 線結晶構造(緑), (a) DPH (RMSD: 0.290 \AA),
(b) F-DPH (RMSD: 0.445 \AA).

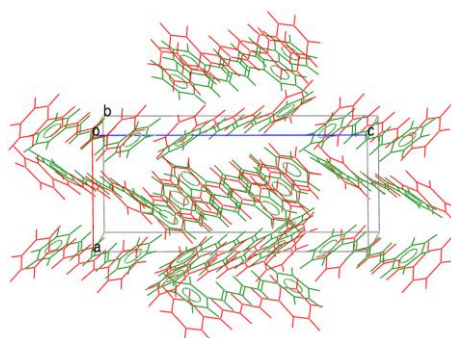


図 3 DPH の最安定予測結晶構造(赤)と X 線結晶構造(緑)(RMSD: 1.091 \AA).

【参考文献】

- [1] Y. Sonoda, M. Goto, T. Ikeda, Y. Shimoi, S. Hayashi, H. Yamawaki, M. Kanetsato, *J. Mol. Struct.* **2011**, *1006*, 366.
- [2] 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.
- [3] H. Goto, S. Obata, N. Nakayama, K. Ohta, CONFLEX 7; Conflex: Tokyo, Japan, 2012.
- [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] T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* **1996**, *5&6*, 490.