

フェニレン分子の螺旋反転反応機構の解明

(明治大・理工) ○村岡 梓

Helical inversion reaction pathways for tetrameric *o*-phenylene oligomers

(Meiji Univ.) ○Azusa Muraoka

【序】 生体高分子の有する螺旋構造が生命の機能・発現のキーとなっていることから、螺旋構造を有する分子や高分子の合成、その物性について注目が集まっている。螺旋分子の原子同士の相互作用を計算し、生体分子全体の働きを解明するためには、分子動力学の導入が必要である。

螺旋構造を持つオルトフェニレン誘導体分子 (図 1, 以下 OP 分子) は、UV-Vis 法[1], 円偏光二色性分光法, *ab initio* 計算[2] によって、反転障壁エネルギーが、他の螺旋分子が数 kcal/mol に対し ≈ 15 kcal/mol と大きいにもかかわらず、タイトな螺旋構造を形成し溶液中で迅速な螺旋反転を繰り返す事を報告されている。OP 分子は、 π - π 相互作用によって高密度に組織化し、含まれる多数の電子の再配置を繰り返しながら構造変遷する「螺旋分子」であるといえる。OP 分子が有する様々な基礎物性 (光学活性モード) を電子論的に解明できれば、電子を操作することで特異的な螺旋反転を制御可能となり、新規有機物性などへの応用がのぞめる。しかし、OP 分子が示す螺旋反転の詳細な反応経路についてわかっていない。本研究は、DFT 計算を用いて OP 分子の螺旋構造の基本最少構造である 4 量体 (以下 4-OP) の螺旋反転反応経路の解明を目的とする。

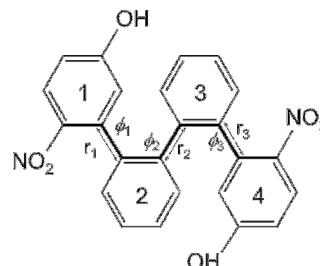


図 1 4-OP 分子の幾何構造

【4 量体オルトフェニレン誘導体】 計算は Gaussian 09 を用いて B3LYP/6-31G(d) レベルで実施した。4-OP 分子の最安定構造は、二面角 $\phi_{1,3} \approx 71.5^\circ$, $\phi_2 \approx 84.7^\circ$ 。平均面間距離 $\approx 3.70\text{\AA}$ 、隣接するフェニレン間の平均 C-C 結合距離は $\approx 1.50\text{\AA}$ の螺旋構造を形成する。この構造は、Hartly らによって報告されている *o*P(H)⁴ 分子とも大変近い[1]。

【4-OP 分子の反転反応経路】 反転反応経路を考えるために、4-OP 分子が取りうる局所安定構造と遷移状態を網羅的に探索した。隣接する芳香環間の二面角 ϕ_n すなわち 3 つの C-C 結合を回転させる。最安定構造を $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (0, 0, 0)$ と示す。RR は、 $(0, 0, 0)$ 構造配置から 1 つの芳香環だけを 180° 回転させた初期構造を意味する。R は、隣接する芳香環間の二面角が 180° というねじれ構造ではない初期構造を示す。例えば、構造 (R, 0, 0) は、 $(0, 0, 0)$ から ϕ_1 のみ、つまり最近傍同士の芳香環 1, 2 が、 180° (平面状) になるように初期構造を設定した。最適化すると、 $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (174^\circ, 115^\circ, 118^\circ)$ の遷移状態を示す。最安定構造 $(0, 0, 0)$ から ϕ_1 のみ 180° 回転させた初期構造は (RR, 0, 0) である。(RR, RR, RR) は、芳香環 1, 2, 3 が 180° 回転したことを示し $(0, 0, 0)$ の反転構造に対応する。このような初期構造の元、最適化した結果、8 個の局所安定構造と 22 個の遷移状態をみつけた。22 個の遷移状態構造は二面角 $\phi_n \approx 175^\circ$ という、隣接する芳香環同士のねじれが解けた構造を含む。そして 8 個の局所安定構造の二面角は $\phi_n \approx 100^\circ$ のねじれ構造である。最安定構造は、右巻きまたは左巻きの構造をもつ $(0, 0, 0)$ と (RR, RR, RR) である。すべての局所構造は 0.4-0.5 kcal/mol の活性化エネルギーを持つ。また、22 個の遷移状態は 10-32 kcal/mol の活性化エネルギーを持つ。NO₂ 基を保有する芳香環 1, 3 が近接する構造 (0, RR, R) や (-R, RR, 0)、構造 ($\pm R, \pm R, \pm R$), ($\pm R, \pm R, 0$), ($\pm R, 0, \pm R$) および $(0, \pm R, \pm R)$ というように、芳香環同士のねじれが解けた 2 つの二面角を含む構造は、隣接する芳香環同士によって立体障壁が大きいと安定化しない。

上記の構造の活性化エネルギーの結果に基づき、2つの反転反応経路の可能性を考える。まず一つは、 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 を同時に回転することで反転をおこす経路である。この時、 $\approx 40\text{kcal/mol}$ と高い活性化エネルギーを必要とすることから、4-OP分子は右から左巻きへ一度に変換すること難しい。

次に、複数の遷移状態を経由して段階的に反転する反応経路を考えると、3つの異なる反応経路が識別できる。最安定構造から最初に ϕ_2 を回転させた場合、すなわち構造(0, R, 0)から始めると、活性化エネルギーは $\approx 18\text{kcal/mol}$ である。

これに対し、最初に ϕ_1 , ϕ_3 から回転させると(構造(R, 0, 0), (0, 0, -R)), これらの活性化エネルギーは 15.3kcal/mol と好ましい。従って4-OP分子は、協奏的に反転を起こすことより、図2(赤線)に示すように $\phi_1 \rightarrow \phi_2 \rightarrow \phi_3$ と段階的に反転するメカニズムに基づく事が予測される。立体障壁は芳香環同士及び置換基によって引き起こされるので、T1(R, 0, 0)とT3(RR, RR, -R)の活性化エネルギーはほぼ等しい。

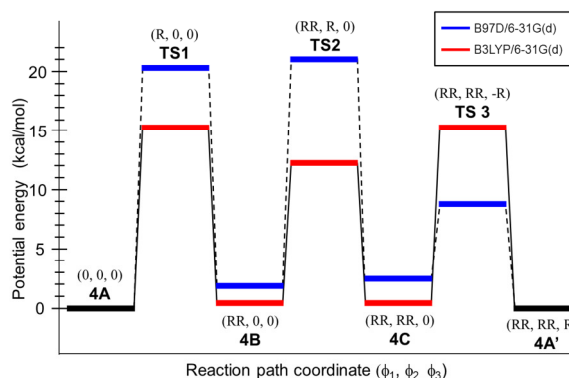


図2 DFT, DFT-D 計算による4-OP分子の反転反応経路

【 π - π スタッキング間の相互作用の考慮】OP分子が螺旋構造を保有するために重要な π - π スタッキングの弱い相互作用を考慮するため、B97D汎関数でDFT-D法を用いて計算した。図2にB97D/6-31G(d)レベルの4-OP分子の反転反応経路(青線)を示す。B3LYPとB97Dの2つの計算法による活性化エネルギーを比較する。局所構造の構造4Bと4Cは、B97Dの方が $\approx 2\text{kcal/mol}$ 大きい。二面角は $\phi_1 \approx 58.0^\circ$ で、B3LYPの構造とほぼ同じである。また、B97Dによる $4A \rightarrow TS1 \rightarrow 4B$ および $4B \rightarrow TS2 \rightarrow 4C$ の活性化障壁は、B3LYPより $\approx 5\text{kcal/mol}$ 高い。これらは、構造4A及び構造4Bは芳香族間の弱い相互作用によって安定化されることを意味している。しかし、経路 $4C \rightarrow TS3 \rightarrow 4A'$ の活性化エネルギーは著しく低い反転経路が推定できる。これは、B97Dによって計算された遷移状態TS3が著しく弱い相互作用によってB3LYPの遷移状態TS3の構造とは明らかに異なる、螺旋が開いた螺旋を形成するためである。

【結論】DFT法を用いて4-OP分子の反転反応経路に着目した。4-OP分子が協奏的に反転するには、 40kcal/mol の高い活性化エネルギーを有することが判明した。しかし、複数の遷移状態を通過し、より低い活性化エネルギーで段階的に構造を変化させる反応経路であると結論付けた(図3)。また、DFT+D計算の結果、T1とT3の活性化エネルギーが対称ではないことから、4-OP分子の反転の速度論とダイナミクスは、右 \rightarrow 左、左 \rightarrow 右への反転に違いがある事が示唆できる。

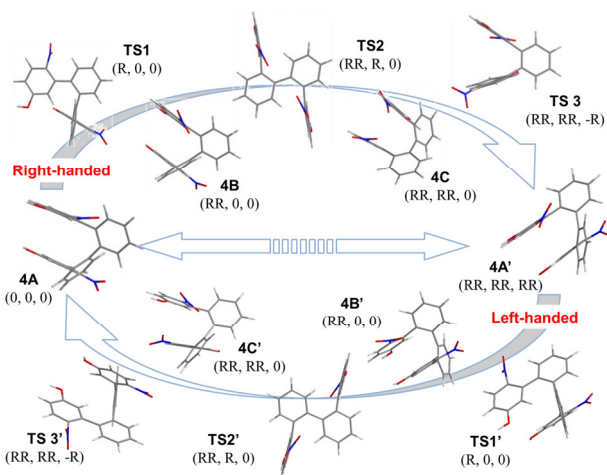


図3 螺旋反転反応経路

【謝辞】 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻 山下 晃一教授, 牛山 浩准教授に感謝します。

[1] S. M. Mathew, J. T. Engle, C. J. Ziegler, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 6714. [2] E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nature Chem.* **3** (2010) 68. [3] A. Muraoka, *Chem. Phys. Lett.*, *in press* (2013).