

## 動的螺旋分子オルトフェニレン分子における溶媒和効果

<sup>1</sup>日女大理

○村岡梓<sup>1</sup>, 木脇洋音<sup>1</sup>

### Theoretical Study of Solvent Effects on Ortho-Phenylene Derivatives

○Azusa Muraoka<sup>1</sup>, Hirone Kiwaki<sup>1</sup>

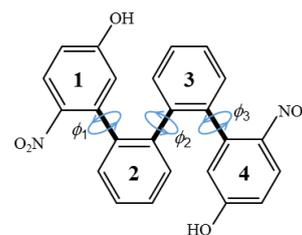
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Japan Women's University, Japan

**【Abstract】** *Ortho-phenylene* derivatives (OPs) have tightly packed *n*-phenylenes with  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions. Although OPs have high activation energy for helical inversion, these helices undergo rapid helical inversion in acetonitrile solution. The solvent effect on helical inversion was investigated by using density functional theory calculations with the polarizable continuum model. We found that the dihedral angles become small, i.e., the twist becomes strong, with an increasing dielectric constant, and the OPs may take the symmetric helical inversion pathway in solution.

**【序】** 螺旋分子は互いに鏡像関係にあるので分子鎖が左右どちらか一方の螺旋構造をとる。熱力学的によりどちらか一方の螺旋構造を安定となる、例えば、DNAやタンパク質などの生体高分子類は、静的螺旋分子と呼ばれる。これに対し、溶液中で螺旋反転が迅速に起こる性質を示す動的螺旋高分子がある。本研究で着目するオルトフェニレン誘導体分子は、アセトニトリルに溶かすと動的螺旋高分子の1つ<sup>[1]</sup>である。本研究では、現在までに我々が示した反応経路に基づいて溶媒効果を含めた螺旋反転反応のメカニズムを理論的に探索し、foldingに対する溶媒和効果の解明を目的とする。

**【計算手法】** オルトフェニレン誘導体分子 (OP 分子) は、フェニル基がオルト位で配位し、3つで1巻きの螺旋構造分子である (Fig. 1)。螺旋最小ユニットである4量体 OP 分子 (4-OP) に着目する。また、溶媒効果を考えるため Polarizable Continuum Model (PCM) を用いる。9種類の異なる値の誘電率 ( $\epsilon = 1$  (真空)、2.02 (シクロヘキサン)、4.7 (クロロホルム)、10 (ペンタノール)、15.6 (シクロヘキサノン)、20.5 (アセトン)、24.9 (エタノール)、35.7 (アセトニトリル)、78.4 (水)) の PCM を実行し螺旋反転活性化エネルギーを計算した。Gaussian 09 で、汎関数  $\omega$ B97XD、基底関数は 6-31G(d) を用いて計算を行った。

**【PCM を適用した各溶媒での螺旋反転反応エネルギー】** まず、オルトフェニレン誘導体 4-OP(H) について、UV-Vis スペクトル実験値と理論値を比較する事で適した汎関数を探索した。吸収領域、分子の対称性の観点から、分子間の弱い相互作用によってねじれが強くなる事より  $\omega$ B97XD/6-31G(d) を最適な汎関数とした<sup>[3]</sup>。この結果を踏まえて Fig. 1 のような末端に NO<sub>2</sub> 基を持つ4量体オルトフェニレン誘導体 4-OP(NO<sub>2</sub>) の構造最適化を行った。構造は、二面角は  $\phi_{1,3} \approx 64.8^\circ$ 、 $\phi_2 \approx 79.3^\circ$ 、平均面間距離は  $\approx 3.75$  Å で C<sub>2</sub> 対称性を持つ。この構造を9つの異なる比誘電率下で構造最適化を行った結果、誘電率が高いほど二面角が小さくなるつまりねじれが大きくなる (きつく) なり



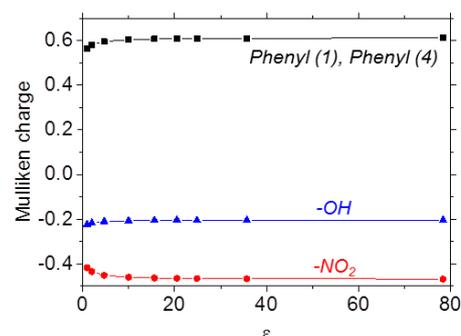
**Fig. 1.** Labelling of dihedral angles  $\phi_n$  ( $n = 1-3$ ) and arene units (1-4) of tetrameric *ortho*-phenylenes derivatives.

arene(1)と arene(4)の末端分子間が狭くなることがわかった。これは、誘電率が高くなると  $\pi/\pi$  スタッキングの影響により面間距離が狭まり、*van der waals* 力が強くなっていることが考えられる。Fig. 2 は、arene(1)-(4)のフェニル基、OH 基および NO<sub>2</sub> 基の Mulliken 電荷と比誘電率の関係を示す。arene(1)-(4)間の分極つまり双極子モーメントが誘電率の増加と共に強くなることを示している。一方、OH 基の Mulliken 電荷は溶媒によって影響を受けにくい。これにより、4-OP(NO<sub>2</sub>)の静電相互作用は、フェニル基間の双極子-双極子相互作用によって誘導されるファンデルワールス相互作用を強化し、比誘電率の増加と共に強い  $\pi-\pi$  スタッキングをもたらすことが考えられる。またこれらの溶媒効果は比誘電率 > 20 の溶媒で飽和した。

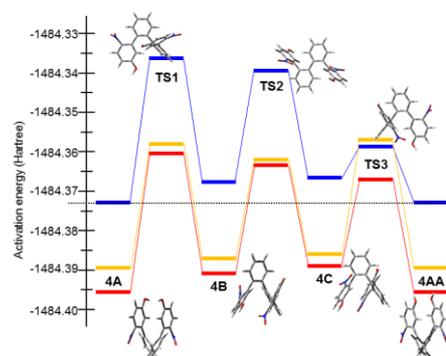
次に、4OP(NO<sub>2</sub>)分子の反転反応経路の溶媒和効果について考える。現在までに 4-OP(NO<sub>2</sub>)分子が取りうる局所安定構造と遷移状態を網羅的に探索し、 $\phi_1 \rightarrow \phi_2 \rightarrow \phi_3$  と段階的に反転するメカニズムを予測した。この反転反応経路に基づき、各誘電率下で、局所安定構造と遷移状態のエネルギーを求め、反転反応エネルギーを算出した。4A, 4B, 4C, 4AA は局所安定構造である。4A と 4AA は右巻き、左巻きの螺旋構造になっており、互いに反転構造になっている。これらは最安定構造である。この 2 つ最安定構造と局所構造 4B と 4C のエネルギー差は、誘電率が高いほどエネルギー差が大きい。Fig. 3 は、真空中とアセトニトリルの場合の反転経路を示す。アセトニトリル溶媒中の 4A-TS1-4B-TS2-4C に沿った経路は、真空中と比較してほぼ保存されている。しかし、4C-TS3-4AA 間のエネルギー挙動が特徴的である。真空中では、反転経路が非対称であるのに対して、アセトニトリル中における反転経路は対称に近いランドスケープになった。これは、遷移状態 TS3 に対する溶媒効果によるエネルギー寄与が、4A, TS1, 4B, TS2 および 4C のそれとは大きく異なることを示している。真空中で TS3 は、最初にアセトニトリル中で不安定化され、次いで構造最適化によって有意に安定化される。これは、遷移状態の TS3 が弱い相互作用によって著しく安定した開放螺旋構造を形成するためであると考えられる。つまり、極性溶媒が螺旋反転するための活性化エネルギーを下げるのがわかる。この値は、どの誘電率の極性溶媒でもほぼ近い値をとる。一方、非極性溶媒中では、極性溶媒の場合と異なり、対称な反転経路をとりその活性化エネルギーは  $\approx 90$  kJ/mol と高い。この値は、8-OP(NO<sub>2</sub>)についての実験的エネルギー障壁 88.3 kJ/mol に匹敵する。以上の結果から、溶媒中では右→左、左→右への反転が同様に進行し、螺旋反転を繰り返しやすくなると予想される。

#### 【参考文献】

- [1] B. A. G. Hammer, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2103.
- [2] C. S. Hartley, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, 646.
- [3] A. Muraoka, N. Fukabori, *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 693, 95
- [4] A. Muraoka, H. Kiwaki, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 487.



**Fig. 2.** Dependence of Mulliken charges of phenyl, OH and NO<sub>2</sub> groups of arene (1, 2) on the relative permittivity of the solvent.



**Fig. 3.** Energy diagram of the 4-OP step-by-step inversion reaction. (Blue line: *in vacuo*, yellow line: in acetonitrile with the structures *in vacuo* and red line: optimized in acetonitrile.) The structures for the stable and transition-states *in vacuo* are included.