

ポリ塩化ビフェニル類の構造とフェニル基のねじれ角に対するポテンシャルの計算

(九大院理・九大総理工*) ○中垣 雅之 山本 典史* 野瀬 健 下東 康幸 関谷 博

〈序論〉ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、生体内のエストロゲン受容体に結合する内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) としてその物理化学的性質に興味をもたれている。しかし、全ての PCB がエストロゲン受容体に結合するわけではなく、塩素原子の置換部位や他の置換基の有無により受容体との結合性が大きく異なる。本研究では、4位に OH 基をもつ 8つの PCB 分子について、密度汎関数理論計算を行った。これらの分子はエストロゲン受容体に対しての結合性が異なることが実験的に明らかにされている[1]。しかしながら、分子間のどのような違いによってエストロゲン受容体に対する結合性が異なるかについては解明されていない。本研究においては、幾何構造と電荷分布の計算を行い、分子間の相違を比較した。さらに、エストロゲン受容体に対しての結合性の違いに PCB の 2 個のフェニル環のねじれ角が関係すると推定し、ねじれ角に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算し、塩素原子の置換位置によってポテンシャル形状がどのように変化するかについて検討した。

〈方法〉構造最適化及び振動数計算を行い、各分子の最安定構造を決定した。また、2つのフェニル環のねじれ角を 0° から 180° まで 20° 刻みで変化させ、制限付き構造最適化を行い、ねじれ角に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。Natural population analysis 法[2]を用いて各原子に電荷を分配することによって、最安定構造における電荷分布を求めた。全ての計算は密度汎関数法 B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。

〈結果と考察〉最安定構造における各分子のフェニル環のねじれ角を表 1 に示す。6 つの分子においてねじれ角は約 90° である。すなわち、2つのフェニル環が直交した場合が安定である。しかし、2,2',3',4',5'-CB-4-ol と 2',3,3',4',5'-CB-4-ol の最安定構造におけるフェニル環のねじれ角は、それぞれ 99.3° 125.6° であり、 90° より大きな値をとる。ねじれ角が塩素原子の置換位置に依存する原因を調べるために、ねじれ角に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。その結果を図 2 に示す。計算を行った 8 つの分子全てで平面構造 ($\theta = 0^\circ, 180^\circ$) が最も不安定である。しかし、ポテンシャルエネルギー障壁の大きさは、ビフェニルの 2,2',6,6' 位の原子の種類によって異なる。2,2',6,6' 位に複数の Cl 基をもち、Cl 基同士が隣接する分子では平面構造のポテンシャルエネルギー障壁が大きく、2,2',6,6' 位に Cl 基を 1 つしかもたな

い分子では障壁は小さい。

電荷分布計算の結果から、3位のCl基は他のCl基と異なり負電荷をもっている。また、振動数計算の結果、3位にCl基をもつ分子のOHの伸縮振動の波数は、他の分子より約 60cm^{-1} 小さい。この結果は、3位のCl基は隣接するOH基と分子内水素結合していることを示している。

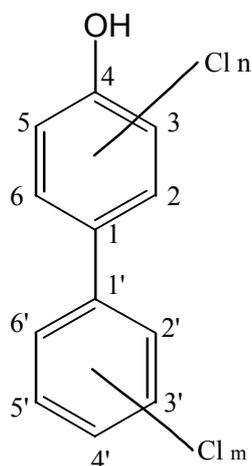


図1. PCB-4-olの構造

表1. 最安定構造における2つのフェニル環のねじれ角

PCBs	θ (degree)
2,2',3',4',5'-CB-4-ol	99.3
2,2',3',4',6'-CB-4-ol	90.9
2,2',3',5',6'-CB-4-ol	90.6
2,2',4',6'-CB-4-ol	90.7
2',3,3',4',5'-CB-4-ol	125.6
2',3,3',4',6'-CB-4-ol	90.1
2',3,3',5',6'-CB-4-ol	90.1
2',3,4',6'-CB-4-ol	90.2

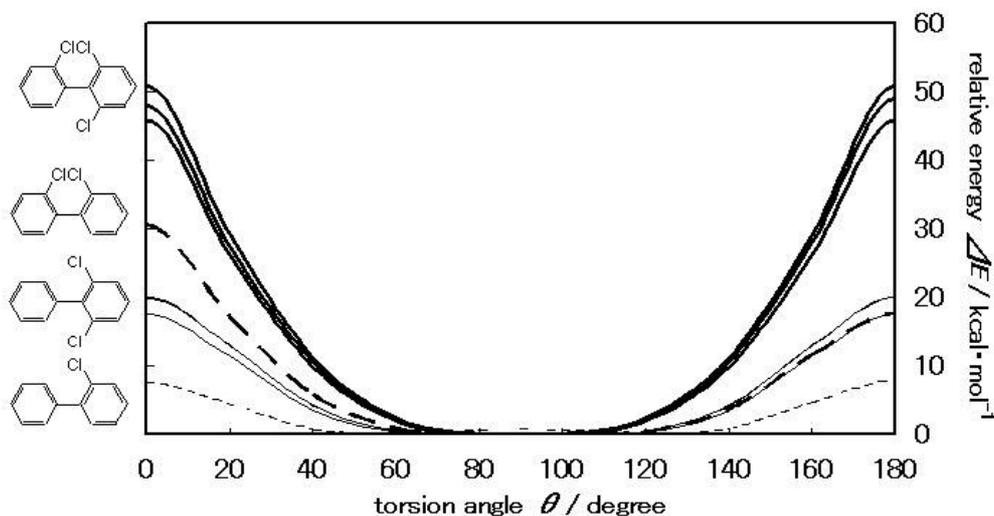


図2. ねじれ角 θ に対するポテンシャルエネルギー曲線

〈参考文献〉

- [1] K. Conner, K. Ramamoorthy, M. Moore, M. Mustain, I. Chen, S. Safe, T. Zacharewski, B. Gillesby, A. Joyeux, P. Balaguer, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 145 (1997) 111.
 [2] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.