

分子カプセルの動的挙動と内包ゲスト分子の影響

(分子研) ○李 秀栄、永瀬 茂

序. 有機合成化学の進歩に伴い、高度な分子認識能を示す人工ホストとして、単純な平面的環状ホストのみならず、より複雑な立体構造をもつ分子カプセルが合成されるようになった。現在、多様な機能性を有する分子カプセルが数多く設計されている。また、閉じた包接空間を有する分子カプセルをもちいて、分子認識、不安定中間体、及び新たな超分子的機能の研究が盛んに行われている。

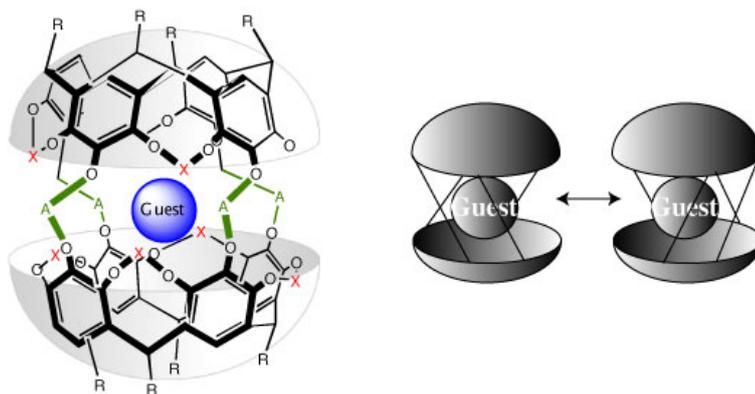


図 1: カーセランド (左) と Twistomer interconversion (右)

ゲスト分子を取り込んだカーセランド (カルセプレックス) は、高いゲスト認識能を示す分子カプセルの典型的な例である。ゲスト分子のサイズや形の微小な変化により、カルセプレックスの形成や安定性は大きく変化する。最近、カルセプレックスの動的挙動のゲスト分子に対する依存性が実験により検討されている。カルセプレックスは、Twistomer interconversion (TWI) (図 1) を行っていることが知られている。¹実験結果は、ゲスト分子の種類により TWI のエネルギー障壁が顕著に変化することを示唆する。²(Table 1)

表 1: TWI のエネルギー障壁 (実験値)¹⁻³

Encapsulated guest	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
pyrazine	11~12
1,4-dioxane	11.8
DMSO	13.6
2-butanonol	12.6
1,4-thioxane	16.5

カルセプレックスの高い分子認識能の要因として、立体的要因 (ホスト分子であるカーセランドの骨格の堅さ) と電子的要因 (ホスト-ゲスト間の非共有結合性相互作用) とが考えられるが、詳細は未だ十分明らかでない。本研究では、カルセプレックスにおける TWI のゲスト依存性に着目し、量子化学計算によりその本質に迫る。

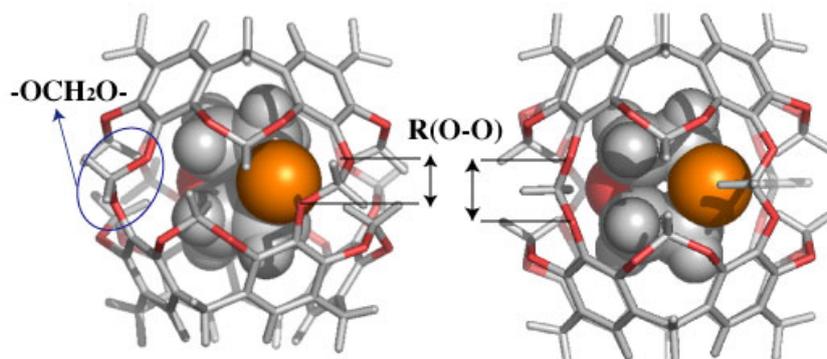


図 2: 安定構造 (左) と遷移状態モデル (右)

Transition state for TWI. カルセプレックスは、上下のボウル状部分が twist した D_4 対称の構造をもつことが知られている。**TWI** の遷移状態としては、上下のボウル状分子をつなぐメチレン鎖が 1 本ツイストしたものから 4 本ツイストしたものまで様々な構造が考えられる。遷移状態を厳密に求めることは困難であるため、本研究では、AM1 法での考察に基づき、メチレン鎖が 4 本ツイストした C_4 対称性をもつ構造を遷移状態の一つのモデルとして考える。

1,4-dioxane vs 1,4-thioxane. 表 1 に示すように、1,4-thioxane を内包したカルセプレックスの **TWI** のエネルギー障壁は、1,4-dioxane を内包する場合に比べて 4kcal/mol ほど高くなる。1,4-thioxane の分子サイズが 1,4-dioxane に比べてやや大きいことから、エネルギー障壁の増加は立体的要因によるものと考えられる。図 2 に、PW91PW91/3-21G による、1,4-thioxane を内包したカルセプレックスの安定構造及び遷移状態モデルの最適化構造を示す。包接空間の大きさの指標として、図中に示した $R(O-O)$ に着目する。ゲスト分子を内包しない空の状態での $R(O-O)$ は、安定構造と遷移状態モデルに対して、それぞれ 1.50Å、2.26Å となっている。このことから、包接空間が遷移状態モデルで大きくなっていることを見て取れる。1,4-dioxane を内包したカルセプレックスでの $R(O-O)$ は、安定構造と遷移状態のどちらにおいても、空のものからわずかに 0.01Å 長くなっている。一方、1,4-thioxane を内包した場合、遷移状態モデルの $R(O-O)$ の変化は小さいものの、安定構造の $R(O-O)$ が空のものに比べて 0.05Å も長くなっている。これは、分子サイズの影響が主に安定構造に対して効いていることを示す。従って、1,4-thioxane の内包による立体的効果は、**TWI** のエネルギー障壁を小さくする傾向にあると考えられる。これらの結果は、**TWI** のゲスト分子依存性で電子的要因が重要であることを示唆する。

安定構造-遷移状態モデル間のエネルギー差に対して得られた PW91PW91/3-21G の計算結果は、1,4-dioxane と 1,4-thioxane のいずれの場合でも、ゲスト分子の内包がエネルギー差を 3~4 kcal/mol 小さくすることを示す。ゲスト分子とホスト分子間の相互作用としては、CH/ π 、CH/O、CH/S などの非共有結合性相互作用が考えられる。カルセプレックスの **TWI** がゲスト分子の微小な違いに敏感に影響される要因は、安定構造と遷移状態モデルにおける非共有結合性相互作用の違いにあると考えられる。高精度モデル計算の結果を含め、非共有結合性相互作用の詳細について報告する予定である。

参考文献

- [1] Chapman, R. G.; Sherman, J. C. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1962.
- [2] Chapman, R. G.; Sherman, J. C. J. Org. Chem. 2000, 65, 513.
- [3] Kurdistani, S. K.; Robbins, T. A.; Cram, D. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1259.