

課題名 (タイトル) :

理論計算による超分子化学反応機構の解明

利用者氏名 : 大谷優介

所属 : 計算科学研究機構 量子系分子科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

超分子は複数の分子が共有結合以外の相互作用によって集まって構成される分子である。分子が秩序や配向をもって自己集合・組織化することによって個々の分子にはない触媒機能、分子認識機能などの新たな機能を発現する。近年、それらの機能を生かしたナノデバイスや、分子マシン、触媒などの開発がなされている。

2009 年に Raymond らはかご状超分子である Ga_4L_6 ($\text{L}=1,5\text{-bis}(2',3'\text{-dihydroxybenzamido})\text{naphthalene}$) を触媒として用いることによって aza-Cope 転移の反応速度を向上させることに成功した。また、 Ga_4L_6 は Δ 体と Λ 体が存在するキラル分子であるが、エナンチオピュアな Ga_4L_6 を用いることで aza-Cope 転移がエナンチオ選択的に、促進されることを見いだした。 Ga_4L_6 はその内部に分子を取り込み、その内部で反応を起こすことによって触媒機能、エナンチオ選択性を発現することがわかっているが、その詳細な機構については明らかになっていない。そこで本研究ではかご状分子 Ga_4L_6 が持つエナンチオ選択性の起源を明らかにするために Ga_4L_6 中での aza-Cope 転移の反応経路の分子軌道法計算を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Δ 体 Ga_4L_6 中での aza-Cope 転移の反応経路探索を行い、R 体と S 体の安定性、反応障壁を比較し、エナンチオ選択性の起源について検証を行った。エネルギー計算には QM/MM 法を用い、 Ga_4L_6 と反応分子を QM 領域、カウンターカチオン (NMe^+) を MM 領域とした。QM 計算は B97D/Def2-SV(P) で行い、MM 計算には OPLS-AA 力場を用いた。反応経路の探索には Nudged Elastic Band 法を用いた。すべての電子

状態計算と反応経路解析は利用者が所属する研究チームで開発しているプログラム「NTChem」を用いて行った。

3. 結果

aza-Cope 転移前のプロキラル分子が Ga_4L_6 内に取り込まれた状態を反応物、 Ga_4L_6 内で aza-Cope 転移が起こった状態を生成物とし、構造最適化を行い、それらを繋ぐ反応経路を決定した。反応物の構造では R 体の方が S 体に比べて 11kcal/mol 安定であり、R 体のプロキラル分子の方が Ga_4L_6 内に取り込まれやすいことがわかった。また、反応障壁は R 体で 11kcal/mol、S 体で 14kcal/mol であり、活性化エネルギーの点でも R 体で進行する方が有利である。これらのことから Δ 体 Ga_4L_6 内では R 体の方が aza-Cope 転移が進行しやすいと言える。

Ga_4L_6 が存在しない場合の反応経路と比較すると反応障壁に大きな違いは見られなかった。このことから Ga_4L_6 の触媒機能は分子を中に取り込み、aza-Cope 転移に優位な構造に拘束することによるものであることが示唆された。

4. まとめ

分子軌道計算から、かご状超分子 Ga_4L_6 のエナンチオ選択性、触媒作用の機構について調べた。エナンチオ選択性は反応物構造の安定性、反応障壁の違いによるものであり、 Δ 体 Ga_4L_6 内では R 体の反応が選択的に促進されることがわかった。また、触媒機能は分子を中に取り込み、aza-Cope 転移に優位な構造に拘束することによるものであることが示唆された。

平成 24 年度 RICC 利用報告書

平成 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. 大谷優介、秋永宜伸，中嶋隆人，“超分子ケージ中における aza-Cope 転移に関する理論研究”，分子科学討論会，東京，2012 年 9 月 19 日