

正十二面体対称性を有する超分子の分子モデル

末永 正彦

九州大学理学研究院化学部門, 〒 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

e-mail: alohascc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

(Received: July 20, 2003; Accepted for publication: November 7, 2003; Published on Web: December 24, 2003)

超分子は、水素結合や配位結合により自己集合を形成し大きな構造を形成しており、その分子モデルは、分子軌道法や分子力学を利用して構造を最適化しながら構築することが非常に困難である。本論文では、種々の超分子の中で特に正十二面体対称性を有する超分子のモデルの作成法について考察し、座標と結合情報を対称性を利用して作成する Perl のスクリプトを紹介した。座標の発生は、稜線に位置する部分構造の座標を次の三つの回転操作を組み合わせて変換して求めている。(1) Z 軸の回りの 72° の回転、(2) Y 軸の回りの 180° の回転、(3) Y 軸の回りの 2ϕ の回転 (2ϕ は、隣り合う二つの面のそれぞれの法線がなす角で 63.43495°) 一方、結合情報の発生は、全原子の番号付けを稜線部の部分構造の原子数をパラメータとして表現することにより、自動化することができた。

キーワード: 分子モデル, 正十二面体, 超分子, Perl

1 はじめに

分子の自己集合を巧みに利用して多面体のかご型超分子 [1, 2] を形成させる試みが近年盛んに行われており、このうち P. Stang によって合成された正十二面体の超分子 [3] (結合角 109.5° の三座サブユニットと結合角 180° の二座サブユニット間の配位結合により骨格を形成 Figure 1) は、その形の美しさだけでなく、その巨大な内部空洞の包摂挙動にも興味をもたれている。しかしながらこのような超分子の分子モデルの作成は、自己集合を形成するための結合が水素結合や配位結合であるため、分子軌道法や分子力学を利用して構造を最適化しながらモデルを構築することが非常に困難である。そこで、このような正十二面体の超分子の分子モデルの座標と結合情報を、稜線に位置する部分の構造から対称性を利用して作成するプログラムを Perl により作成した。

座標に関しては、もとなる座標を対称性に従って変換してやればよいが、結合情報を一義的に発生させるためには、稜線部の部分構造を構成する原子の数をパラメータとして全原子の番号付けを表現する必要が

ある。

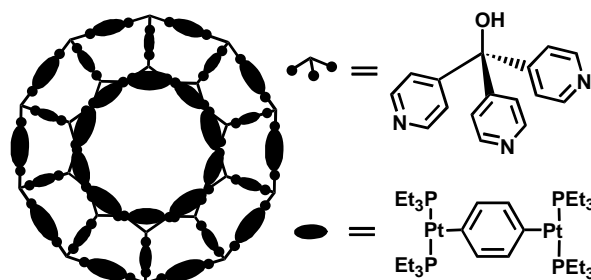


Figure 1. Supermolecule with dodecahedral symmetry

2 結合情報と座標の生成アルゴリズム

2.1 フラグメントの定義と番号付け

パラメータによる全原子の番号付けを説明するために、*p*-フェニレンを稜線部とし sp^3 炭素を頂点とした仮想的な分子を Figure 2 に示す。

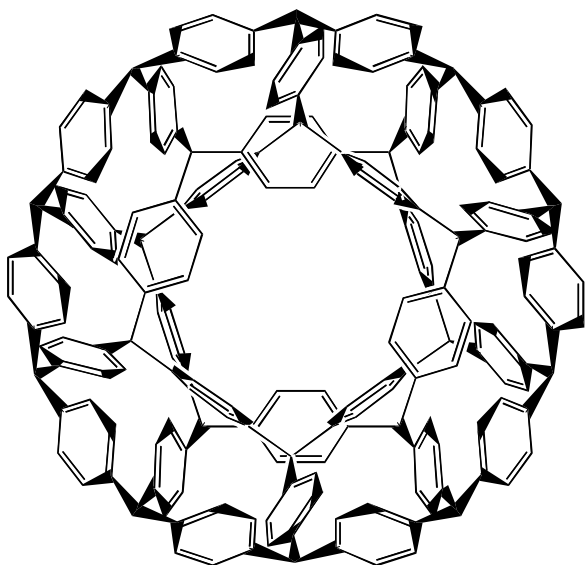


Figure 2. Virtual molecule with dodecahedral symmetry

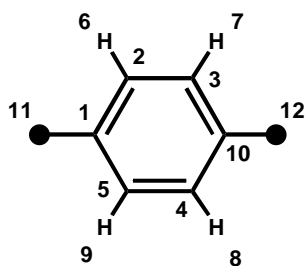


Figure 3. Numbering in the symmetrically unique fragment of the virtual molecule in Figure 2

稜線に位置する部分構造は Figure 3 に示す構造で、これをフラグメントと呼ぶことにする。すなわち、フラグメントは「正十二面体の稜線を構成する対称性の上で独立な部分構造とそれに直接結合している正十二面体の頂点となる 2 つの原子からなる部分構造」と定義できる。Figure 3 の例では、11 と 12 番の原子が正十二面体構造での頂点となり、残りが稜線部となる。番号付けの規則としては、稜線部の最小番号(1)と最大番号(10)を有する原子は頂点部と結合している。それ以外の番号付けは任意でよい。

フラグメントの構造を一般的に表現すると Figure 4 のようになる。ここでは簡単のため、2 から $k-3$ の番号は省略してある。フラグメントは頂点となる 2 つの原子も含めて k 個の原子から成っている。ただし、頂点となる二つの原子のうち $k-1$ 番は 1 番のみと、また k 番は $k-2$ 番のみと結合していなければならない。それ以外には制限はない。

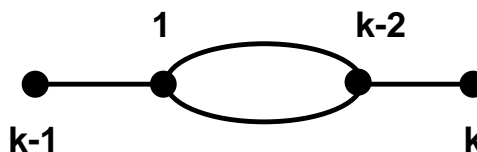


Figure 4. Numbering in generalized fragment

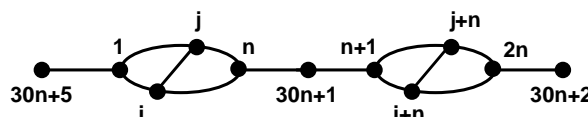


Figure 5. Numbering in two successive fragments

2.2 (フラグメントの原子数-2)をパラメータとした全原子の番号付けと結合情報

フラグメントの全ての原子を変換すると、頂点となる原子が重複してしまうため、フラグメントから頂点となる二つの原子を除いた構造(即ち Figure 4 の 1 番から $k-2$ 番までの原子の座標)をもとにして、正十二面体の対称性により稜線部(30個)を求め、その後頂点(20個)を求める方法をとった。この変換の順序にしたがい、全体の番号付けは Figure 6 から Figure 11 に示すように定義した。番号付けは、フラグメント内でのそれとは異なり、稜線部(1番から $30n$ 番)が終わった後、頂点部($30n+1$ 番から $30n+20$ 番)の番号を付けている。ここで n は、Figure 4 での $k-2$ を改めて n と表記したものである。図では簡単のため、頂点に直接結合した原子の番号と頂点の原子の番号のみを示した。

このように、すべての原子の番号が n をパラメータとして表現されることで、例えば Figure 5 のように 1 番から始まる構造の中で i 番と j 番に結合があった場合、次の $n+1$ 番から始まる稜線部の構造の中では、 $i+n$ 番と $j+n$ 番の間に結合があることになる。一般に $pn+1$ 番から始まる稜線部では $i+pn$ 番と $j+pn$ 番に結合がある。また、1 番は $30n+5$ 番と、 $n+1$ 番は $30n+1$ 番というように、頂点と稜線部の結合情報が固定されている。以上のような関係を基にして、全ての結合情報を部分構造から求めている。

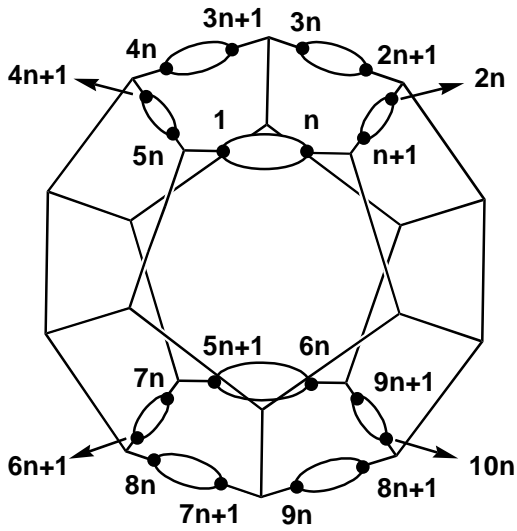


Figure 6. Numbering in edges (1)

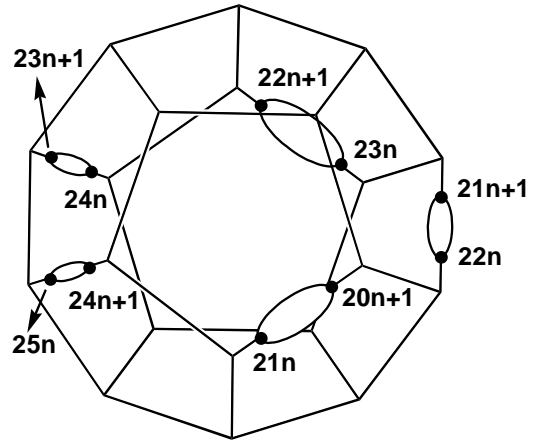


Figure 9. Numbering in edges (4)

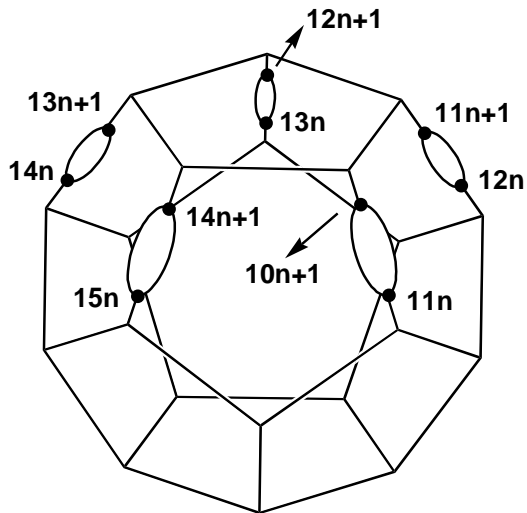


Figure 7. Numbering in edges (2)

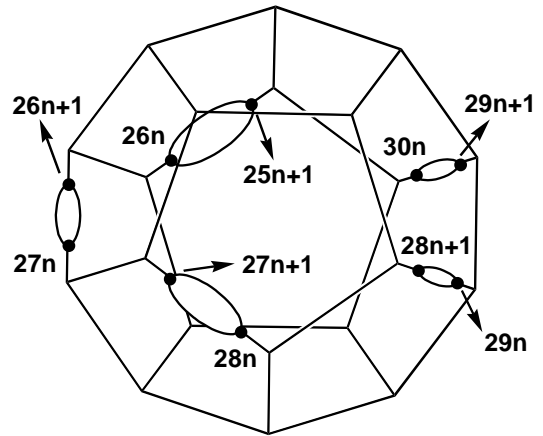


Figure 10. Numbering in edges (5)

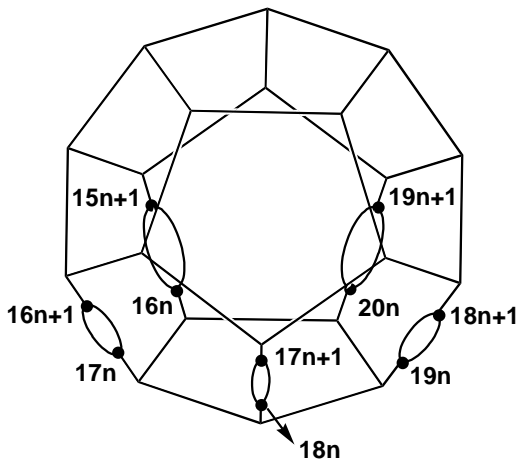


Figure 8. Numbering in edges (3)

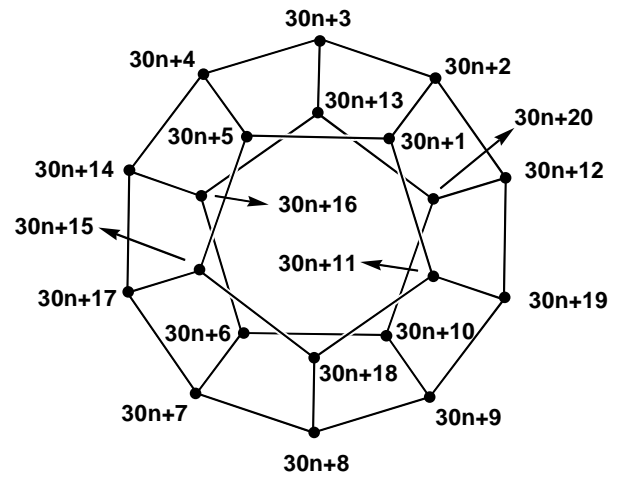


Figure 11. Numbering of vertices

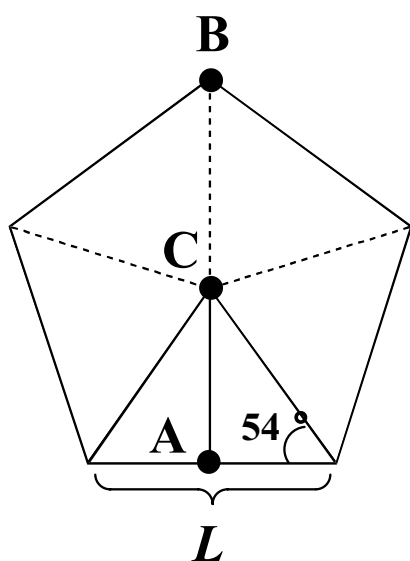


Figure 12. View along the normal at the center of face

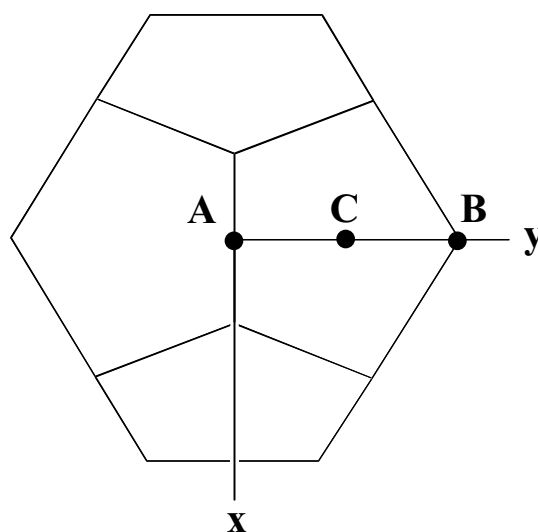


Figure 14. Definitions of θ and r (view along z axis) (cf Figure 13.)

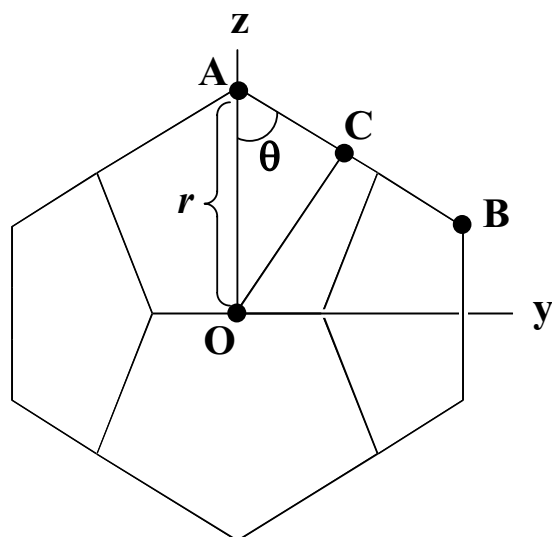


Figure 13. Definitions of θ and r (view along x axis)

2.3 座標変換に必要な角度と距離

座標変換を行うためには、正十二面体の隣接する二つの面がなす二面角 (2θ) と稜線の長さを L としたときの正十二面体の中心から稜線の中点までの距離 (r) を求めておく必要がある。これらの値をもとめるため点 A、B、C を Figure 12 に示したようにとる。点 A は稜線の中点で、点 B は点 A の対面にある頂点、点 C は面の重心である。稜線の長さを L とする。

Figure 12 より、線分 AC の長さは $(L/2) \tan 54^\circ$ である。また、 θ 、 r と点 A、B、C の関係は Figure 13 のようになり、 $\cos \theta = AC/r$ であるので、次の関係式が得られる。

$$\cos \theta = \frac{L \tan 54^\circ}{2r} \quad (1)$$

一方、点 A、B の座標はそれぞれ $(0, 0, r)$ 、 $(0, r, L/2)$ であることから、位置ベクトル AO と AB はそれぞれ $(0, 0, -r)$ と $(0, r, L/2 - r)$ の成分を持つ。従って、ベクトル AO とベクトル AB のなす角 θ と r の間には式 2 の関係が成り立つ。

$$\cos \theta = \frac{r - \frac{L}{2}}{\sqrt{r^2 + \left(r - \frac{L}{2}\right)^2}} \quad (2)$$

$L=1$ としたとき、式 1、2 より、 r についての四次方程式 (式 3) が得られる。

$$4r^4 - 4r^3 + (1 - 2 \tan^2 54^\circ)r^2 + (\tan^2 54^\circ)r - \frac{1}{4}(\tan^2 54^\circ) = 0 \quad (3)$$

二分法により、式 3 の正の実根を求めると、 $r = 1.3090169943495$ となり、これより $\theta = 58.282525888539^\circ$ となる。

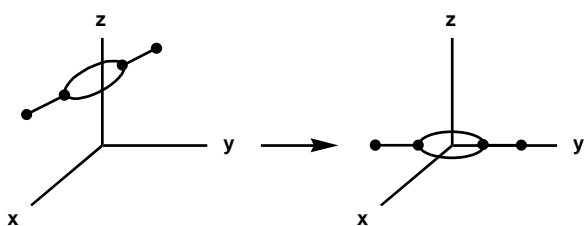


Figure 15. Translation of fragment onto the y axis

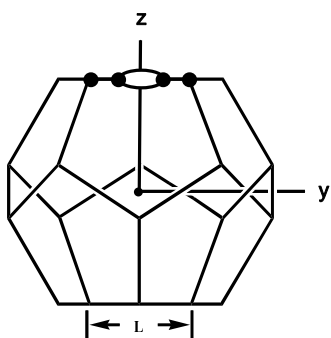


Figure 16. Fragment placed on an edge (view along x axis)

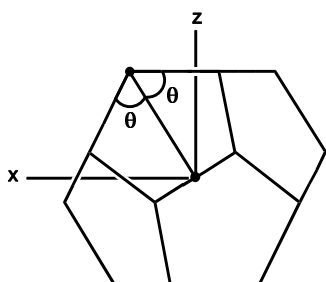


Figure 17. Fragment placed on an edge (view along y axis)

θ と r を求めるためにここで使用した座標系は、正十二面体型超分子の原子の座標を求めるために座標変換を行う際には使用しない。その場合には Figure 16 および Figure 17 に示すように、正十二面体の一つの面の重心を通る法線を z 軸とし、これに垂直で稜線の中点を通る直線が y 軸となるような座標系を用いる。

2.4 座標変換

フラグメントの座標を正十二面体の対称性に従って変換するためには、Figure 15 に示すように、まずフラグメントの両端の原子を結ぶ線分が y 軸上にありその中点が原点と一致するように変換することから始まる。

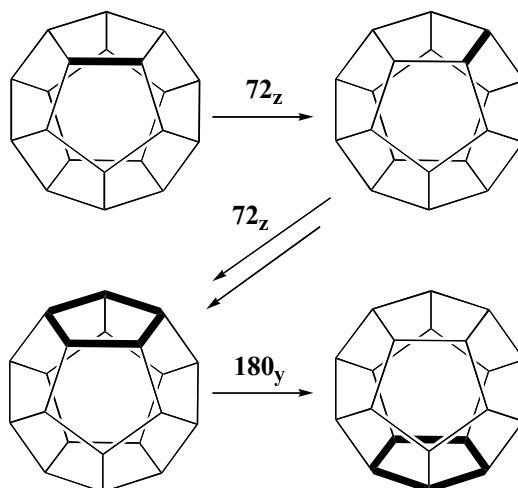


Figure 18. Ten edges of top and bottom faces

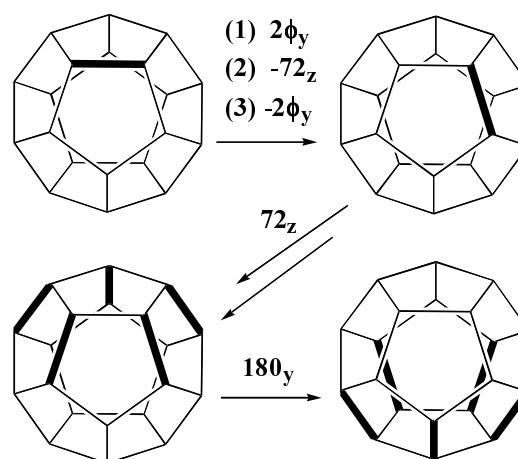


Figure 19. Ten edges of the lateral faces

次に x 軸方向に $(L/2)\tan 54^\circ$ 、 z 軸方向に $(L/2)\tan\theta\tan 54^\circ$ だけ平行移動する。ここで L はフラグメントの両端間の距離で、 θ は正十二面体の隣接する二つの面のなす二面角の二分の一の角度である。この変換でフラグメントの両端の原子を結ぶ線分は、Figure 16 に示すように、原点を中心とする正十二面体の一つの稜線に位置するようになる。

Figure 16 および Figure 17 の状態にあるフラグメントの座標を基にして対称性により、残りの稜線に位置するフラグメントの座標を求めていく。座標変換に必要な回転操作は、次の3つである。

- A. z 軸の回りでの 72° の回転
- B. y 軸の回りの 2ϕ の回転 ($\phi = 90^\circ - \theta$)
- C. y 軸の回りの 180° の回転。

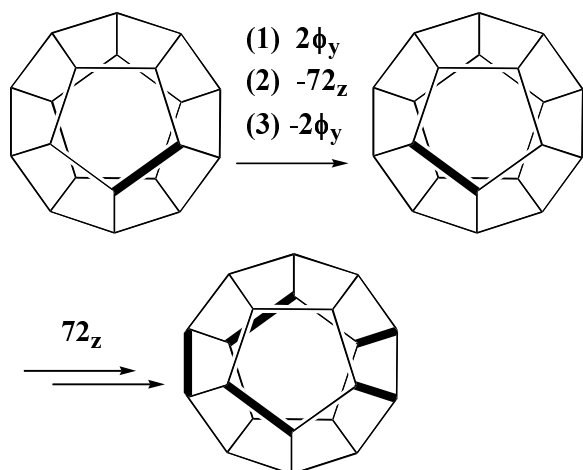
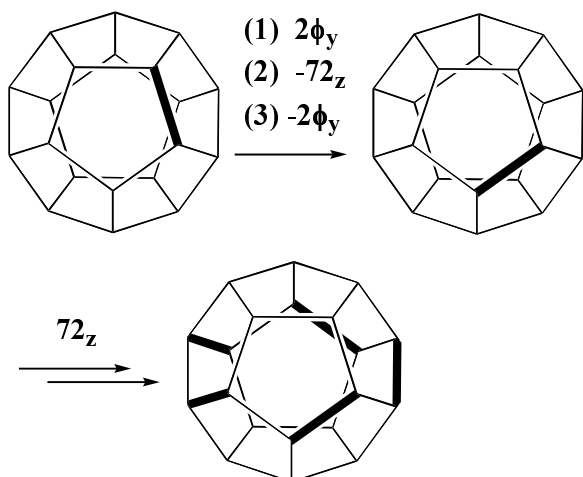


Figure 20. Ten edges in the equatorial part

一連の回転操作とそれによって求められる稜線部を太線で Figure 18、Figure 19 および Figure 20 に示す。

3 プログラムについて

3.1 概要

本プログラムは、フラグメントとなる構造の CC1 形式 (Cart Coords 1、デカルト座標フォーマット形式 1) で記述した座標と結合情報に独自の変更を加えたデータを読み込み、相当する正十二面体の座標と結合情報を CC1 形式のファイルとして出力するものである。本来の CC1 形式のファイルの一行目には、原子の個数が記述してあるが、本プログラムでは正十二面体

の頂点となる二つの原子を指定するため、一行目の原子の個数の後に、頂点となる二つの原子の番号を記述する (各数字の間にはスペースを入れる)。このように、頂点となる二つの原子の番号を指定する理由は、2.1 で述べたフラグメント内での番号付けの規則に合うような番号付けを自動化するためである。特に環状構造のあるフラグメントを作成したとき、 $k-1$ 番あるいは k 番と結合している原子が必ずしも 1 番あるいは $k-2$ 番にはならず、手作業による番号の付け直しが煩雑になるためこの付け直し作業を自動化した。

3.2 フラグメントと入力ファイルの作成法

Figure 2 の仮想的な正十二面体分子を例にとり、フラグメントの作成手順を示す。

目的のフラグメントはベンゼンの 1、4 位に炭素がついた構造なので、まず適当なモデリングソフトを使い *p*-キシレンをつくる。この例では、モデリングソフトとして CS Chem3D pro (Ver.3.5.1) を用いた。Automatic Rectification の機能をオンにしてモデルを作成すると番号付けがばらばらになるので、必ずオフにして行う。骨格ができたのち、全体を選択し Rectify により必要な水素原子を付け、構造最適化を行っておく。次に、二つのメチル基から水素原子を全て削除し、CC1 形式で保存する (List 1)。頂点となる原子は 7 番と 8 番であるが、それぞれベンゼン環の 2 番と 5 番に結合しており、フラグメント内の番号付けの規則にはまだ従っていない。

12							
C	1	-1.311127	0.452789	-0.073700	2	2	6 9
C	2	-0.269455	1.352295	-0.324265	2	1	3 7
C	3	1.044296	0.875320	-0.267105	2	2	4 10
C	4	1.311264	-0.461456	0.036011	2	3	5 11
C	5	0.269608	-1.359787	0.290390	2	4	6 8
C	6	-1.044189	-0.883636	0.229370	2	1	5 12
C	7	-0.536911	2.792343	-0.633347	1	2	
C	8	0.536316	-2.792343	0.633331	1	5	
H	9	-2.357712	0.793655	-0.123413	5	1	
H	10	1.882065	1.566544	-0.454956	5	3	
H	11	2.357712	-0.803452	0.082687	5	4	
H	12	-1.882004	-1.575363	0.414124	5	6	

List 1. Coordinates of the fragment (Figure 2) in CC1 format

CC1 形式のファイルの一行目に頂点となる二つの原子の番号を List 2 に示すように書くと、番号の付け替えが自動的に行なわれる。

12	7	8						
C	1	-1.311127	0.452789	-0.073700	2	2	6	9
C	2	-0.269455	1.352295	-0.324265	2	1	3	7

List 2. Serial numbers of two vertices are specified in the first line of the input file (cf List 1)

List 2 をファイル名 fragment.cc1 で保存し、Perl のスクリプト Dhcoor1.5 と同じフォルダー内に置く。Dhcoor1.5 を実行するとファイル Dhcoor.cc1 の中に結果が書き出される。List 3 には計算の結果生成される 320 個の原子の座標の一部が示されている。計算の途中経過は、標準出力に表示されるので、計算がおかしい時の手がかりとする。計算がうまく行かない場合は、頂点原子の入れ忘れなど、入力ファイルに間違いがある場合がほとんどである。

320								
C	1	4.002434	-1.416307	6.475376	2	2	3	305
C	2	4.834115	-0.691501	5.787631	2	1	6	9
C	3	3.162422	-0.704679	7.165766	2	1	4	5
C	4	3.155752	0.691753	7.171590	2	3	10	7

List 3. Result of the calculation (first few lines are shown)

4 応用例

本プログラムの応用例として、Figure 21 のような構成単位からできる正十二面体の超分子のモデルを示す。この超分子は、 sp^3 炭素に結合した 3 つの芳香族アミンの塩酸塩と環状五量体構造を持つ Decamethyl Cucurbit[5]uril の上端と下端に位置するそれぞれ 5 つのカルボニル基とがそれぞれ水素結合により錯体を形成することで構築されると考えられるが、単離・確認にはまだ至っていない。

Figure 23 は、Figure 22 のフラグメントからできる正十二面体型の超分子のモデルで、4480 個の原子からできている。尚、頂点に位置する原子の原子価が炭素のように 4 価の場合、本プログラムは 4 つ目の原子の座標を作成しないので、別のモデリングソフトで補ってやる必要がある。このモデルの場合、それぞれの頂点に水素原子を 1 個補っている。

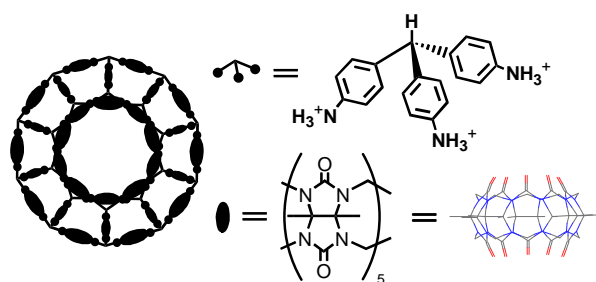


Figure 21. Supermolecule assembled from tris- (4-aminophenyl) methane trihydrochloride and decamethyl cucurbit[5]uril

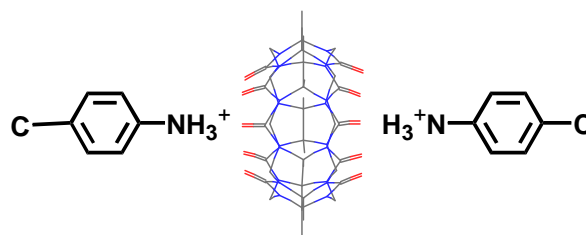


Figure 22. Fragment of the supermolecule in Figure 21

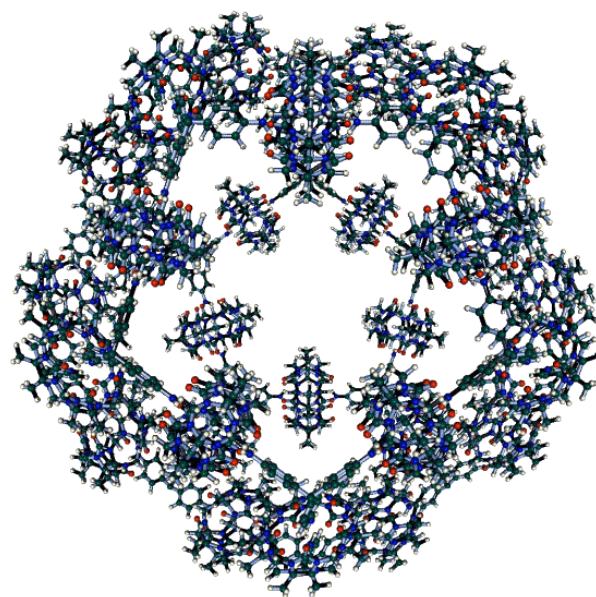


Figure 23. 3D model of the supermolecule in Figure 21

5 プログラムの配布

Perl のスクリプトおよびサンプルの座標データ等が、著者のホームページより無償でダウンロードできる。

<http://hb6.seikyounet.jp/home/zzzfelis/>

参考文献

- [1] S. Leininger, B. Olenyuk, and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **100**, 853-908 (2000).
- [2] L. R. MacGillivray and J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1018-1033 (1999).
- [3] B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10434-10435 (1999).

The Model of a Supermolecule with Dodecahedral Symmetry

Masahiko SUENAGA

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University
812-8581 Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka Japan
e-mail: alohascc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

The molecule given in Figure 2 shows dodecahedral symmetry. It is constructed with a symmetrically unique structure (Figure 3) which resides on the edge of the virtual dodecahedral skeleton. In order to generate all the coordinates, a symmetrically unique fragment structure is rotationally transformed in three ways : (1) 72 degree about z-axis, (2) 180 degree about y-axis and (3) 2ϕ about y-axis, where 2ϕ is the angle between two normals which run through the center of the two juxtaposing faces. In order to generate all the connectivity from the fragment structure, the numbering of the whole molecule should be expressed with a parameter related to the number of atoms in the fragment structure. In general, the fragment structure can be expressed as in Figure 4 and the numbering of all the atoms can be expressed with a parameter n ($=k-2$). This parametrization of the numbering made it possible to generate all the connectivity required for the construction of the dodecahedral structure.

A newly developed program was written in a script language, Perl. It takes the structural data of a fragment as an input and generates the structural data of the corresponding dodecahedronic molecule. This program is useful especially when the fragment structure contains a hydrogen bond or coordination bond. For such a molecule, molecular mechanics or the molecular orbital method cannot be fully utilized for the construction of the model.

Keywords: Molecular modeling, Dodecahedron, Supermolecule, Perl