

ポリイソシアニドのらせん構造に関する理論的研究

越智紀章、長谷陽子、沢邊恭一

名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

【序論】 ポリイソシアニド $(-C=NR)_n$ は安定ならせん配座をとることが知られており、その構造を明らかにするため様々な測定が行われてきた。たとえば、振動円二色性 (VCD) スペクトル等の結果からポリイソシアニドは P 体 (右巻き) と M 体 (左巻き) の 2 種類のらせん構造をもつことが示されている¹⁾。しかし、実験的には局所的な構造はおろか測定された VCD スペクトルが P 体と M 体のどちらに帰属されるかも不明であった。そこでスペクトルの同定や構造に関する知見を理論計算で説明することが期待されるが、計算対象が巨大な高分子であるため半経験的方法か *ab initio* elongation 法²⁾ のような特殊な計算方法を用いる必要がある。一般にらせん高分子は主鎖の長さは n が 200 以上と非常に長いため、主鎖の中央部分の構造はモノマーを基本単位とした周期構造に近くなる。したがって、単純に炭素鎖の短い分子をモデルとした場合、ポリマー末端部の構造が中央部の構造に強く影響し、実際のらせん高分子の構造は再現されない。そこで、我々は簡便な手続きをすることで小さなモデル分子を用いて、らせん高分子の IR や VCD スペクトルの解釈といった定量的計算を可能とする計算プロシージャを考案した。

【方法】 ここで提案する計算プロシージャは、ポリマーを構成するモノマーの構造がすべて同じになるように制限して構造最適化をすると、主鎖中央部の構造が比較的小さなサイズでも実際の周期構造に近い構造に収束するという予想に基づいた。このような擬似的な周期構造の制限をしたモデルを Constrained Model とする。

まず、半経験的方法で構造変数をすべて Free にした Free Model を用いて、主鎖中央部の構造が収束するまでサイズを拡張し、そのときの中央部の構造を周期構造とみなす (Fig. 1(a))。次にすべての構成モノマーの構造変数を Link させた

Constrained Model で、主鎖構造が Free Model で得られた主鎖中央部の収束構造と一致するまでサイズを拡張する (Fig. 1(b))。こうして半経験的方法で得られたサイズのモデルを用いて、*ab initio* MO 法によって改めて構造最適化し、主鎖中央部に関連する IR や VCD 計算を行う。

本研究ではらせん高分子としてポリフェニルイソシアニド $(-C=NPh)_n$ を取り上げ、PM3 法および B3LYP 法による計算を Gaussian03 でおこなった。なお、B3LYP 計算の基底関数は主鎖 (CN) に 6-31G(d)、側鎖 (Ph 基) に 6-31G を採用した。なお、Constrained Model の Link された変数を持つ Z-matrix は Ruby スクリプトにより生成した。

【計算結果】 PM3 法の Free Model では、30 量体で中央部の構造が収束した。Constrained Model では 4 量体から 6 量体モデルまでは構造変化が大きいですが、8 量体以降は中央部の構造変数が緩やかに一定値へ収束した (Table 1)。30 量体では Free Model と Constrained Model の中央部構造はよく一致した。なお、Constrained Model では 30 量体と 8 量体における主鎖骨格の巻き数がわずかに 0.01 の誤差で一致しており、8 量体モデルで十分にらせん配座を再現していると判断した。

そこで、B3LYP 法でも 8 量体 Constrained Model を用いれば良いことになるが、PM3 法の結果が

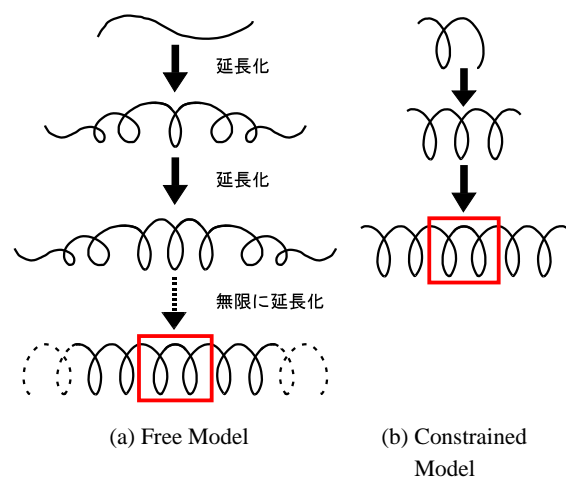


Fig.1 考案した計算プロシージャ

定性的に正しいかどうかを確認するため、10量体モデルで8量体から大きく変化するかどうかを調べた。Table 1 に示すように、8量体から10量体モデルに延長化しても構造や巻き数は誤差範囲内で収束している。したがって、B3LYP法でも8量体 Constrained Modelで、主鎖中央部の構造が長いらせん高分子の構造に収束していると考えられる。

次に8量体の Constrained Model を用いて IR と VCD スペクトルを B3LYP法で計算し、らせん高分子(-C=NPhCOOMe)_n の実験値と比較を行った。らせん高分子は炭素鎖にキラリティーを持つため、P体とM体は主鎖骨格に由来するVCDが観測される。したがって、主鎖骨格の振動に信頼性があればVCDスペクトルの帰属を行うことができる。主鎖中央部分のC-CおよびC=Nの伸縮振動の計算値は1646 cm⁻¹となった(スケールファクターとして0.9614を用いた)。この計算値はIR吸収の測定値1647 cm⁻¹とよく一致する。したがって、8量体 Constrained Modelで中央部の主鎖骨格が計算できたといえる。VCDの測定値において、1640 cm⁻¹付近のピークは主鎖骨格の振動によって誘起されたCDである。そこで、P体とM体についてVCDスペクトルの計算値と測定値を1640 cm⁻¹付近で比較すると、Fig. 3のようにP体とM体に帰属することができた。このように、今回提案した計算プロシージャは既存のパッケージソフトへ新たにプログラムを組み込む必要のない簡便な方法であり、らせん高分子のらせん配座予測に適用できることが示された。

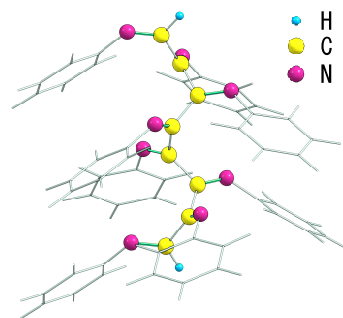
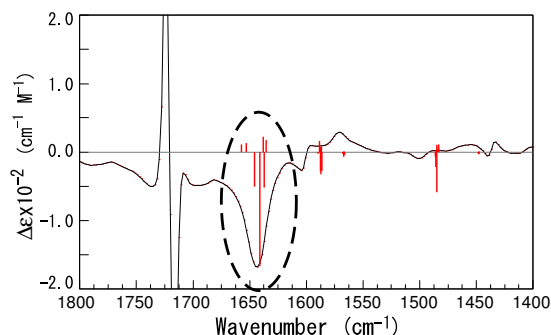


Fig.2 8量体の Constrained Model

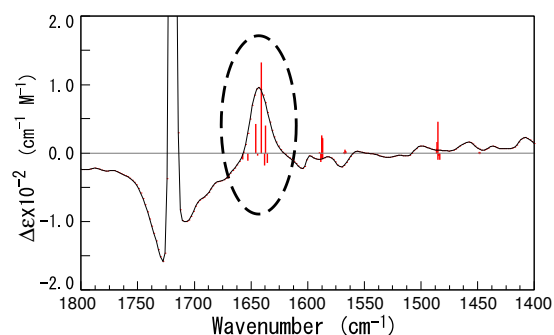
Table1 Free Model と Constrained Model による炭素鎖中央部の最適化構造

Model/計算方法	モノマー数	C-C	C-C-C	C-C-C-C	巻き数
		原子間距離 (Å)	角度 (°)	二面角 (°)	
Free Model/PM3	30	1.499	118.2	79.9	3.68
Constrained Model/PM3	4	1.490	114.7	68.9	3.91
	6	1.496	117.3	78.7	3.70
	8	1.497	117.6	79.2	3.69
	10	1.498	117.8	79.4	3.69
	30	1.499	118.1	79.8	3.68
Constrained Model/B3LYP ^{a)}	4	1.520	112.2	81.4	3.53
	6	1.526	114.0	85.0	3.47
	8	1.527	114.4	85.2	3.47
	10	1.528	114.6	85.7	3.47

a) 基底関数は主鎖 (CN) には 6-31G(d)、側鎖 (Ph) には 6-31G を用いた。



(a) P体に帰属されたVCD



(b) M体に帰属されたVCD

Fig.3 VCDスペクトルの実測値(実線)と計算値(赤の縦棒)

1) M. Ishikawa, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7448.

2) たとえば Y. Kurihara, Y. Aoki, A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 10303.