

## 半経験的分子軌道計算による大環状フェニルアゾメチンの構造解析

成澤俊明\*<sup>1</sup> 芳賀敬史\*<sup>2</sup> 坂本純一\*<sup>2</sup> 松本利彦\*<sup>3</sup>

## Structural analysis of macrocyclic phenylazomethines using semi-empirical MO calculation

Toshiaki Narusawa\*<sup>1</sup> Takashi Haga\*<sup>2</sup> Junichi Sakamoto\*<sup>2</sup> Toshihiko Matsumoto\*<sup>3</sup>

## Abstract

The optimized structure and the heat of formation of a newly synthesized cyclic 1, 3 - phenyleneazomethine hexamer (1,9,17,25,33,41-hexaaza[2.2.2.2.2.2]metacyclophanehexene, Cm6) or its analogues were calculated using semi-empirical molecular orbital method (MOPAC) in order to predict the stability of each conformation. Among the several isomers, the Cm6 having a chair-shaped conformation where nitrogen atoms located at the outside of the ring was estimated to be the most stable one. Indeed, in the synthetic experiment, it was formed selectively with a high yield. The possibility for the formation of an analogical macrocycle, having both meta site of each phenyl group connected with the same kind of atom (nitrogen and nitrogen, or carbon and carbon), was also discussed. Additionally, [2] catenane composed of two molecules of the Cm6 was also discussed. Moreover, 1,3-phenyleneazomethine macrocycles of more than three units except for a tetramer were found to form from the view point of the heat of formation, although the hexamer was observed as a sole compound.

## 1. 緒言

アゾメチン重合体は耐熱性に優れ微細な加工操作が可能なことから絶縁性のデバイス材料を指向しての研究<sup>1),2),3)</sup>が進められてきたが、開発目標がナノメートルサイズの機能性構造体に進展してきたことから、分子レベルで加工できるアゾメチン材料が必要になってきている。このような状況を背景に全く新たな合成法の開発によりフェニルアゾメチンの大環状体が高収率で合成できるようになったこと<sup>4)</sup>からその基礎物性解析の研究<sup>5),6),7),8),9)</sup>が進められている。

本論では、新規化合物である6ユニットのフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチン1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza [2. 2. 2. 2. 2. 2] meta - cyclophanehexene (図1)の構造異性体および構造類似体の分子構造を網羅的に想定し、半経験的分子軌道計算により環形状と分子生成熱とを予測した。そ

の結果に基づいて、大環状フェニルアゾメチンの構造異性体にどのような多様性があり得るかについて考察した。

また、大環状フェニルアゾメチン類似体の可能性を探るため、フェニル基のメタ位に結合する原子が互いに同一種である大環状フェニルアゾメチン cyclic 1, 3 - phenylenemetylidynenitrilo - 1, 3 - phenylenenitrilomethylidyne trimer (図2)や2つの6ユニット大環状フェニルアゾメチンが組み合ったカテナン1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza [2. 2. 2. 2. 2. 2] metacyclophanehexene [2] catenane (図3)についても環形状と生成熱とを予測した。

また、大環状フェニルアゾメチンの合成実験では6ユニット体のみが高収率で得られている<sup>8)</sup>ことから、3ユニット体から12ユニット体に至る一連の環状構造体(図4)について環形状と生成熱とを予測し、6ユニット構造以外の構造類似体の可能性について検討した。

\*1 東京工芸大学ナノ化学研究センター客員研究員

\*2 東京工芸大学大学院工学研究科工業化学専攻

\*3 東京工芸大学教授

## 2. 計算

### 2-1. 計算方法

多種類の大規模分子の分子軌道計算を網羅的に行うため、計算時間が短い半経験的分子軌道計算を実施した。半経験的分子軌道計算プログラムには WinMOPAC V3.9 に搭載の MOPAC2002<sup>10)</sup>を使用した。分子構造の三次元形状について検討するための描画プログラムには WinMOPAC V3.9 に搭載されている可視化機能<sup>11)</sup>を使用した。半経験的分子軌道計算に於けるパラメーター毎の計算値の違いを把握するため、6 ユニットのフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチンおよびその構造異性体、構造類似体の半経験的分子軌道計算には AM1 法<sup>12)</sup> および PM5 法<sup>13)</sup> を用いた。

環サイズ類似体の検討には、分子構造の違いによる生成熱予測値の違いが明瞭な PM5 法を用いた。計算機は Dell 社製 Workstation PWS670 (3.60GHz CPU, 2.00GB RAM) を使用した。

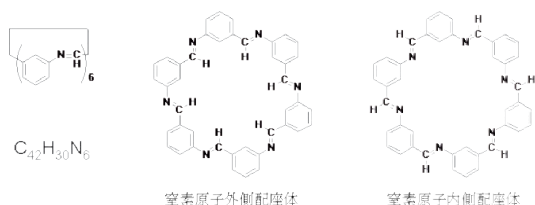


図 1 1,9,17,25,33,41-Hexaaza [2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene の化学式、示性式および構造式

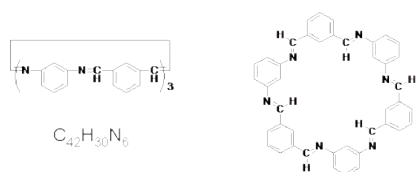


図 2 Cyclic 1,3-phenylenemethylidene-1,3-phenylenenitrilomethylidyne trimer の化学式、示性式および構造式

図 3 1,9,17,25,33,41-Hexaaza [2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene [2] catenane の化学式と示性式



図 4 n 個のフェニルアゾメチンユニットを含む大環状フェニルアゾメチンの化学式と示性式

### 2-2. 計算対象

#### 2-2-1. 計算対象の基本構造の設定と互変異性構造の検討

合成・構造解析の研究成果<sup>8)</sup>に基づいて、6 ユニットのフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチン 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza[2.2.2.2.2.2]metacyclophanehexene (ab 型 6 ユニット pam、図 1、表 1) の内、窒素原子が環の外側に配座する構造 (ab 型 6 ユニット pamo) の椅子型 (No.1-2) を計算対象の基本構造とした。そして、ボート型、平板型の構造 (No.3-6) について計算し椅子型と比較した。

次いで、6 個のフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチンの立体配座の多様性が可能か否かについて検討するため、窒素原子が環構造の内側に位置する配座構造 (ab 型 6 ユニット pami、No.7-12) の椅子型、ボート型、平板型について計算して外側配座構造と比較した。

#### 2-2-2. 大環状フェニルアゾメチンの構造類似体に関する検討

フェニル基のメタ位に窒素原子と炭素原子が結合している 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza[2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene (図 1) を ab 型 6 ユニット pam と呼ぶことに対応させて、フェニル基のメタ位に同一の原子種 (窒素原子と窒素原子、ないし炭素原子と炭素原子) が結合している cyclic 1, 3 - phenylenemethylidene-1, 3 - phenylenenitrilomethylidyne trimer (図 2) を aa 型 6 ユニット pam と呼んで区別し、椅子型、ボート型、平板型のそれぞれについて計算して基本構造と比較した (表 2)。

6 ユニットのフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチンについては、更なる複雑形状の可能性について検討するため、2 個の環が互いに組合ったカテナン 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza[2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene [2] catenane の内、窒素原子外側配座体 (ab 型 6 ユニット pamo [2] catenane) および窒素原子内側配座体 (ab 型 6 ユニット pami[2]catenane) について計算した (図 3、表 3)。

表 1 1, 9, 17, 25, 33, 41 - Hexaaza [2. 2. 2. 2. 2] metacyclophanehexene の構造異性体とその計算方法

No.	略称	窒素原子配座	初期形状	計算法
1	ab 型 6 ユニット pamo	外側	椅子型	AM1
2				PM5
3			ボート型	AM1
4				PM5
5			平板型	AM1
6				PM5
7	ab 型 6 ユニット pami	内側	椅子型	AM1
8				PM5
9			ボート型	AM1
10				PM5
11			平板型	AM1
12				PM5

表 2 Cyclic 1, 3 - phenylenemetylidynenitrilo - 1, 3 - phenylenenitrilomethylidyne trimer の構造異性体とその計算方法

No.	略称	初期形状	計算法
13	aa 型 6 ユニット pam	椅子型	AM1
14			PM5
15		ボート型	AM1
16			PM5
17		平板型	AM1
18			PM5

表 3 1, 9, 17, 25, 33, 41 - Hexaaza [2. 2. 2. 2. 2] metacyclophanehexene [2] catenane の構造異性体とその計算方法

No.	略称	窒素原子配座	初期形状	計算法
19	ab 型 6 ユニット pamo [2] catenane	外側	椅子型	AM1
20				PM5
21	ab 型 6 ユニット pami [2] catenane	内側		AM1
22				PM5

### 2-2-3. 大環状フェニルアゾメチンの環サイズの異なる類似体の検討

これまでの大環状フェニルアゾメチンの合成実験<sup>8)</sup>において、なぜ6ユニット体が生成するかについて検討するとともに、ユニット数の異なる環構造創製の可能性を探るため、3ユニットから12ユニットからなる大環状フェニルアゾメチン構造(図4)の内、窒素が外側に配座した構造を想定して計算を試みた(表4)。ここでは3ユニットから6ユニットま

表 4 3-12 ユニットからなる大環状フェニルアゾメチンの窒素原子配座と計算方法

No.	略称	窒素原子配座	初期形状	計算法
23	ab 型 3 ユニット pamo	外側	平板型	PM5
24	ab 型 4 ユニット pamo			
25	ab 型 5 ユニット pamo			
6	ab 型 6 ユニット pamo			
26	ab 型 7 ユニット pamo			
27	ab 型 8 ユニット pamo			
28	ab 型 9 ユニット pamo	内側	不定形	
29	ab 型 10 ユニット pamo			
30	ab 型 11 ユニット pamo			
31	ab 型 12 ユニット pamo			
32	ab 型 3 ユニット pami			
33	ab 型 4 ユニット pami			
34	ab 型 5 ユニット pami	不定形		
12	ab 型 6 ユニット pami			
35	ab 型 7 ユニット pami			
36	ab 型 8 ユニット pami			
37	ab 型 9 ユニット pami			
38	ab 型 10 ユニット pami			
39	ab 型 11 ユニット pami			
40	ab 型 12 ユニット pami			

で(No.23-25, No.6)の計算においては、初期構造として平板型を選んで計算を行い、環形状の可能について検討した。7ユニット以上の構造(No.26-31)については作図上初期構造を特定できなかったため、不定形の初期構造から計算を行った。

同様に、3ユニットから12ユニットからなる大環状フェニルアゾメチン構造で、窒素原子が内側に配座した構造を想定して計算を試みた。この場合も3ユニットから6ユニットまで(No.32-34, No.12)は平板型を初期構造として計算し、7ユニット以上の構造(No.35-40)においては不定形の初期構造から計算を行った。

なお2ユニットのフェニルアゾメチンからなる環構造は初期構造を作図できなかったため計算を割愛した。作図できない理由は、分子内ひずみが過大なためと考えられる。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 6 ユニット大環状フェニルアゾメチンの互変異性構造

##### 3-1-1. 窒素原子の配座位置による構造の多様性

6 ユニットのフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチン 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza[2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene で、窒素原子が環構造の外側に位置する構造について、椅子型(基本構造)とボート型、平板型の最適化構造の内 構造差が明瞭な PM5 法による計算結果を図 5-7 に、AM1 法、PM5 法による生成熱予測値を表 5 の No.1-6 に示す。

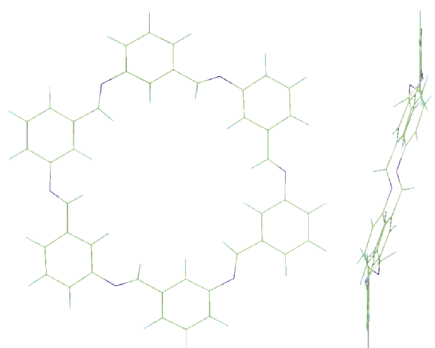


図 5 〈No.2〉 ab 型 6 ユニット pamo 椅子型 PM5

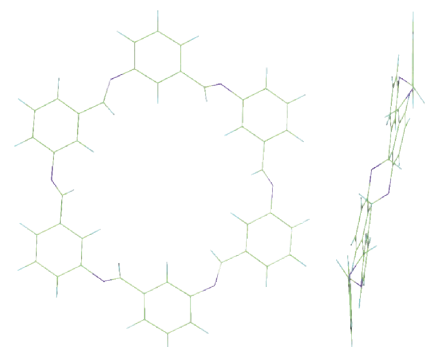


図 6 〈No.4〉 ab 型 6 ユニット pamo ボート型 PM5

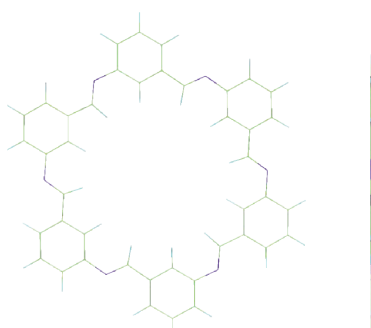


図 7 〈No.6〉 ab 型 6 ユニット pamo 平板型 PM5

同様に、窒素原子が環構造の内側に位置する構造について椅子型、ボート型、平板型を初期値とする最適化構造を図 8-10 に、生成熱予測値を表 5 の No.7-12 に示す。

窒素原子が環構造の外側に位置する配座構造の椅子型、ボート型 (No.1-4) と窒素原子が環構造の内側に位置する配座構造の椅子型、ボート型 (No.7-10) との比較で、窒素原子外側配座の方が生成熱予測値が 0.5-1.9 kcal/mol 小さい値を示している。窒素原子が外側配座の方が構成原子同士の排除体積効果が小さいために安定な構造になっていると考えられる。

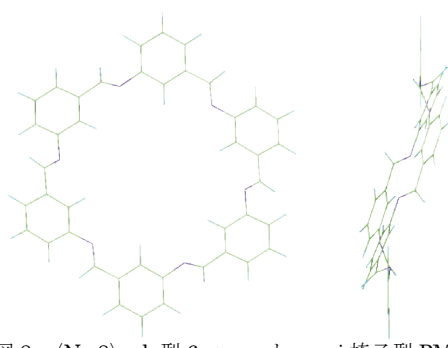


図 8 〈No.8〉 ab 型 6 ユニット pami 椅子型 PM5

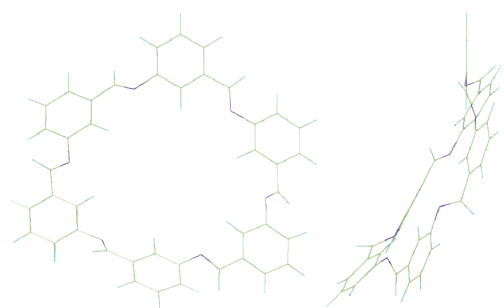


図 9 〈No.10〉 ab 型 6 ユニット pami ボート型 PM5

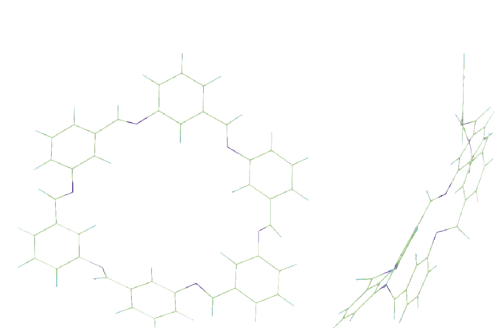


図 10 〈No.12〉 ab 型 6 ユニット pami 平板型 PM5

表5 1,9,17,25,33,41-Hexaaza [2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene 構造異性体の生成熱予測値

No.	略称	窒素 原子 配座	生成熱予測値 (kcal/mol)					
			AM1			PM5		
			椅子型	ボート型	平板型	椅子型	ボート型	平板型
1	ab 型 6 ユニット pamo	外側	312.2					
2						281.3		
3				312.5				
4							282.4	
5					314.7			
6								288.0
7	ab 型 6 ユニット pami	内側	314.1					
8						282.4		
9				314.4				
10							282.9	
11					314.4			
12								282.9

表6 Cyclic 1,3-phenylenemethylidynenitrilo-1,3-phenylenenitrilomethylidyne trimer 構造異性体の生成熱予測値

No.	略称	生成熱予測値 (kcal/mol)					
		AM1			PM5		
		椅子型	ボート型	平板型	椅子型	ボート型	平板型
13	aa 型 6 ユニット pam	311.3					
14					279.2		
15			311.7				
16						279.7	
17				313.4			
18							279.2

表7 1,9,17,25,33,41-Hexaaza [2.2.2.2.2.2] metacyclophanehexene [2] catenane 構造異性体の生成熱予測値

No.	略称	窒素 原子 配座	生成熱予測値 (kcal/mol)					
			AM1			PM5		
			椅子型	ボート型	平板型	椅子型	ボート型	平板型
19	ab 型 6 ユニ ット pamo [2] catenane	外側	622.1					
20						558.1		
21	ab 型 6 ユニ ット pami [2] catenane	内側	627.5					
22						564.2		

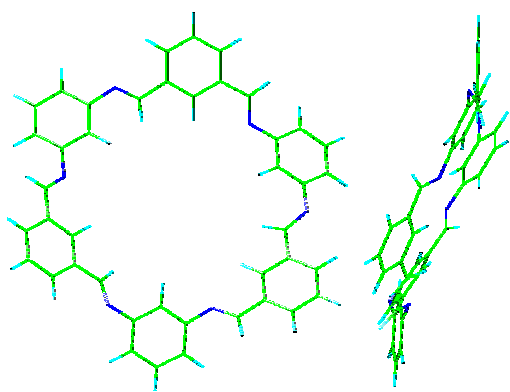


図 11 〈No.14〉 aa 型 6 ユニット pam 椅子型 PM5

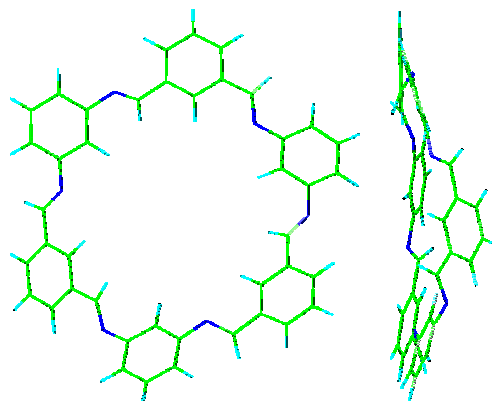


図 12 〈No.16〉 aa 型 6 ユニット pam ボート型 PM5

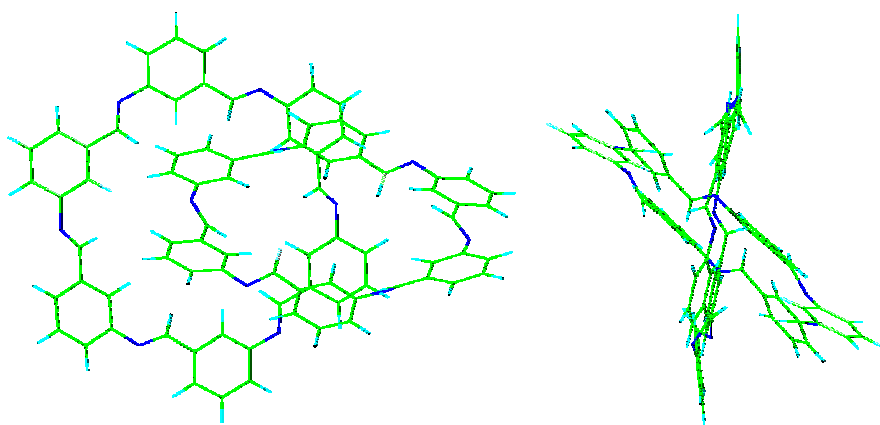


図 13 〈No.20〉 ab 型 6 ユニット pamo 椅子型 [2] catenane PM5

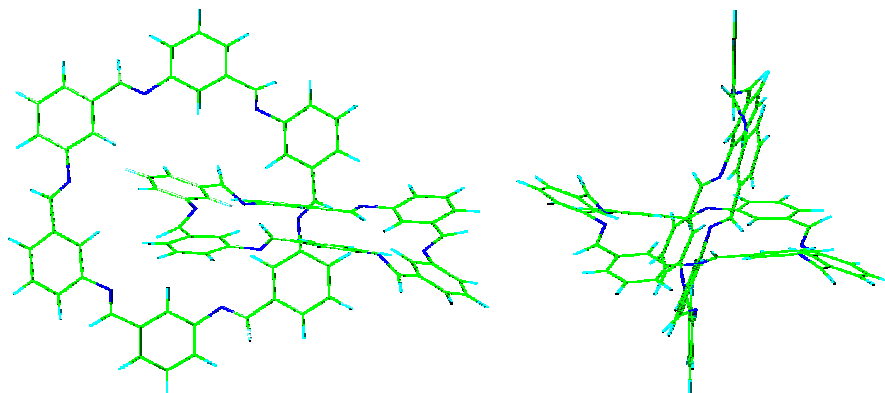


図 14 〈No.22〉 ab 型 6 ユニット pami 椅子型 [2] catenane PM5

### 3-1-2. 大環形状の屈曲による構造の多様性

椅子型とボート型の間での構造互換におけるエネルギー障壁のひとつと考えられる平板型の生成熱予測値を、椅子型、ボート型のそれぞれの生成熱予測値と比較すると次のことがわかる。

- ・ 窒素原子が外側配座の場合、平板型の生成熱予測値が AM1 法では 2.2-2.5 kcal/mol (0.7%程度)、PM5 法で 5.6-6.7 kcal/mol (3%程度)高い。
- ・ 窒素原子が内側配座の場合、AM1 法、PM5 法ともに椅子型、ボート型、平板型の間でほとんど差がない。

以上の結果から、窒素原子外側配座では、椅子型とボート型が互いに独立して存在できる可能性があると考えられる。しかし、窒素原子内側配座においては椅子型とボート型が独立して存在できる可能性は低いと考えられる。窒素原子が内側配座の場合、椅子型とボート型が共存できるような条件下においては、椅子型、ボート型、および平板型が共存するなり、それら3つの構造を含む幾つかの構造の間で互換変形しつつ存在する可能性があると考えられる。

### 3-1-3. 6 ユニット大環状フェニルアゾメチンの互変異性のまとめ

表5に示す窒素原子配座と環屈曲による異性体の全てにおいて、窒素原子外側配座の椅子型構造で生成熱予測値が小さい。しかも、その状況は AM1 法、PM5 法とも同一の傾向を示している。このことは、合成された6ユニットの大環状アゾメチンが窒素原子外側配座の椅子型構造であること<sup>8)</sup>の理由のひとつであると考えられる。

なお、互変異性体構造間における生成熱予測値の差はわずかであることから、実験条件によっては窒素外側配座・椅子型の環構造に加えて他の異性体が存在する可能性もあり得ると考えられる。

また、表5のNo.6から、最適化構造が初期構造の平板型を保持している場合の生成熱予測値は椅子型、ボート型の生成熱予測値より明らかに高いことから、平板型ないし平板型に近い構造が、椅子型 ⇄ ボート型互変を妨げるエネルギー障壁のひとつになっていると考えられる。一方、窒素原子配座が内 ⇄ 外で互変するプロセスを予測するためには、さらなる検討を要する。

### 3-2. 大環状フェニルアゾメチンの構造類似体に関する検討

#### 3-2-1. aa 型構造体

フェニル基のメタ位に窒素原子と炭素原子が結合している ab 型(基本型)と、フェニル基のメタ位に同一種の原子(窒素原子と窒素原子ないし炭素と炭素原子)が結合している aa 型とは、出発原料が異なるものの、原理的にはいずれも合成可能で、生成物はよく似た分子構造を持つと考えられる。そこでこの aa 型の椅子型、ボート型、平板型の分子構造を想定して、それぞれについて計算した。生成熱の予測値を表6に、椅子型とボート型を初期値とする最適化構造を図11,12に示す。

これらの結果と ab 型構造の対応する結果との比較では、aa 型の生成熱予測値は、計算法 (AM1, PM5)、環の屈曲形状 (椅子型、ボート型、平板型)、および窒素原子配座 (内側、外側)によらず、対応する ab 型の生成熱予測値と比較して小さい。

椅子型とボート型についての比較では、3 kcal/mol (1%)程度小さく、最適化構造 (図11,12)は基本の ab 型と同等の安定な形状を示している。これらの検討結果から、実験的に aa 型を合成できる可能性は高いと考えられる。

#### 3-2-2. カテナン構造

2個の6ユニット大環状フェニルアゾメチン 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza [2. 2. 2. 2. 2. 2] meta - cyclophanehexene からなるカテナンの内、椅子型で窒素原子が外側配座および内側配座の2種類について、PM5 法により構造を最適化した結果を図13, 14に、AM1 法および PM5 法によって求めた生成熱予測値を表7に示す。

表7に示すカテナンの生成熱予測値の1/2(大環1個あたりの生成熱予測値)を対応する大環状フェニルアゾメチンの単体構造と比較すると、窒素原子外側配座の場合、AM1 では 1.2 kcal/mol (0.4%)、PM5 では 2.25 kcal/mol (0.8%)それぞれ小さく、窒素原子内側配座の場合 AM1 では 0.35kcal/mol (0.1%)、PM5 では 0.3 kcal/mol (0.1%)それぞれ小さい。これらの結果から、合成実験の条件によってはカテナン実現の可能性はあると考えられる。特にカテナン化による生成熱減少効果が大きいと予測される窒素原子外側配座体ではカテナン実現の可能性が大きい

いと考えられる。

カテナンの形状については、図 13, 14 とともに 2 つの大環形が特異な角度で交差していることがわかる。この交差角は環相互の水素結合、電磁気力、排除体積効果等によって特徴付けられていると考えられる。

### 3-3. 大環状フェニルアゾメチンの環サイズの異なる類似体

窒素原子外側配座体についての計算結果を図 15-17, 表 8 /No.23-31 に示す。なお、相当する 6 ユニット体のデータは図 7, 表 5,8/No.6 の通りである。窒素原子内側配座体は、同様に図 18-20, 表 8/No.32-40 に示す。6 ユニット体は図 10, 表 5,8/No.12 の通りである。なお、6 ユニットより大きい環の最

適化構造では環の変形が進むだけであることから図示を割愛した。

ユニット数の増加に伴って生成熱予測値は単調に増加するが、ユニット数の増加に伴う 1 ユニットあたりの生成熱予測値の推移を示す図 21 では、3 ユニット体で 1 ユニットあたりの生成熱予測値が最も小さく、4 ユニット体で最大値を示し、5 ユニット以上では、1 ユニットあたりではほぼ一定の値を示すことがわかる。

なお、図 21 において窒素原子外側配座の 6 ユニット体で平板型を初期値とする最適化構造で生成熱予測値が大きい。この状況について考察するため、この図に窒素原子外側配座、窒素原子内側配座双方の椅子型とボート型を初期値とする最適化構造の生成熱予測値を描き加えて比較した結果、窒素原子

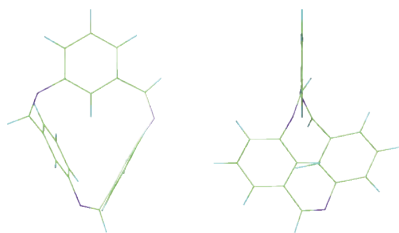


図 15 〈No.23〉 ab 型 3 ユニット pamo 平板型 PM5

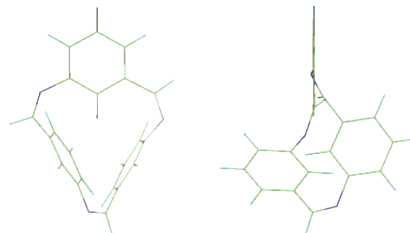


図 18 〈No.32〉 ab 型 3 ユニット pami 平板型 PM5

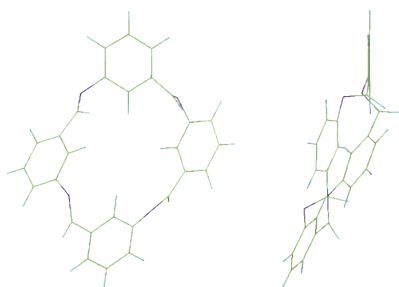


図 16 〈No.24〉 ab 型 4 ユニット pamo 平板型 PM5

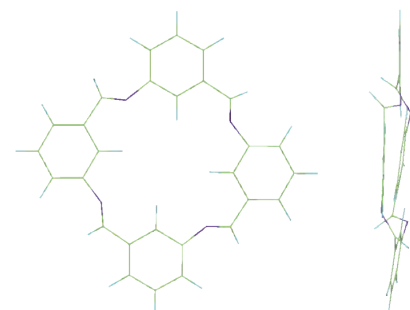


図 19 〈No.33〉 ab 型 4 ユニット pami 平板型 PM5

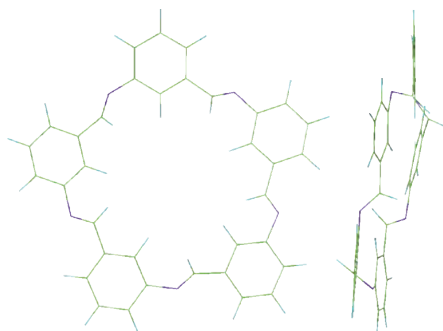


図 17 〈No.25〉 ab 型 5 ユニット pamo 平板型 PM5

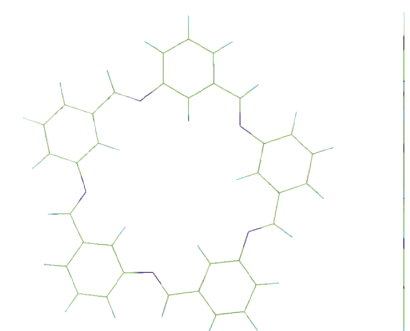


図 20 〈No.34〉 ab 型 5 ユニット pami 平板型 PM5



外側配座の方が環の屈曲による生成熱予測値の変化は大きく、安定な椅子型構造をとることにより最も低い生成熱を示すと予測された。

一方、図 15, 18 に示す 3 ユニット体は、窒素原子配座の内外の区別の無い独特な捩れ構造を形成して安定化しているという特異な状況がみられる。また、4 ユニット体において 1 ユニットあたりの生成熱予測値が最も高いことについては、平板型の初期構造から計算がスタートして図 16, 19 に示す湾曲の小さい椅子型に収束しており、最適化されてもなおひずみが吸収されにくい構造であることがわかる。このことから 4 ユニット体は特異的に生成熱の高い構造であると考えられる。

合成実験で 6 ユニット体が優先的に生成することについては、異なるユニット数を持つ構造の形成に際して環形成ひずみが増大するなどの理由は考え難く、フェニルアゾメチン連鎖が剛直であるため、立体幾何学的な理由により 6 ユニット連鎖体が更に鎖を延長する反応に比べて 6 ユニットの大型形状を形成する反応が起きやすいためではないかと考えられる。しかし生成熱予測値からは、合成方法によっては 6 ユニット環以外の環形成の可能性も否定できない。

表 8 3-12 ユニットからなる大環状フェニルアゾメチンの窒素原子配座と生成熱予測値

No.	略称	窒素原子配座	生成熱予測値 (kcal/mol)	
			PM5 平板型	
23	ab 型 3 ユニット pamo	外側	134.9	
24	ab 型 4 ユニット pamo		208.9	
25	ab 型 5 ユニット pamo		241.5	
6	ab 型 6 ユニット pamo		288.0	
26	ab 型 7 ユニット pamo		334.0	
27	ab 型 8 ユニット pamo		373.3	
28	ab 型 9 ユニット pamo		421.4	
29	ab 型 10 ユニット pamo		465.9	
30	ab 型 11 ユニット pamo		515.5	
31	ab 型 12 ユニット pamo		559.5	
32	ab 型 3 ユニット pami		内側	134.9
33	ab 型 4 ユニット pami			207.4
34	ab 型 5 ユニット pami	240.6		
12	ab 型 6 ユニット pami	282.9		
35	ab 型 7 ユニット pami	326.4		
36	ab 型 8 ユニット pami	372.1		
37	ab 型 9 ユニット pami	424.0		
38	ab 型 10 ユニット pami	466.1		
39	ab 型 11 ユニット pami	515.0		
40	ab 型 12 ユニット pami	561.3		

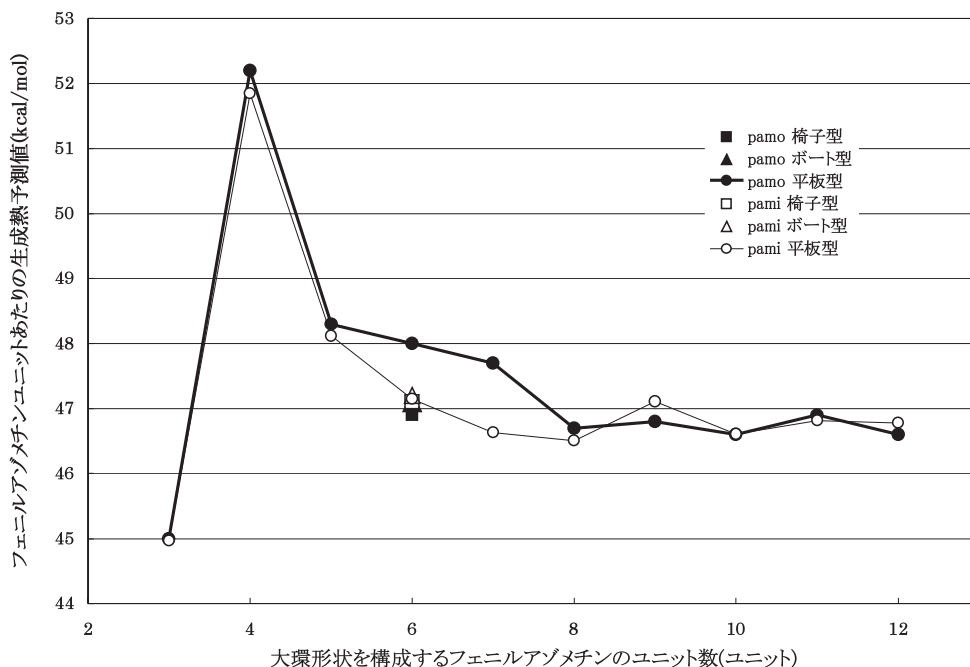


図 21 窒素原子配座と構成ユニット数の異なる大環状フェニルアゾメチンの 1 ユニットあたりの生成熱予測値

#### 4. 結論

新規合成化合物であるフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチンおよびその構造異性体、構造類似体の分子構造を網羅的に想定し、半経験的分子軌道計算を行って分子構造と生成熱を予測、大環状フェニルアゾメチンの構造異性体と構造類似体創製の可能性について検討した。その結果、6ユニットのフェニルアゾメチンからなる大環状フェニルアゾメチン 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza [2. 2. 2. 2. 2. 2] metacyclophanhexene については、窒素原子外側配座の椅子型構造が互変異性体である窒素原子内側配座やボート型などの構造に比べて生成熱予測値が低いことがわかった。

この検討結果は、合成されている6ユニット大環状フェニルアゾメチンが窒素原子外側配座の椅子型構造であることの理由のひとつになっていると考えられる。さらに、大環状フェニルアゾメチン類似体であるフェニル基のメタ位の原子が同一種の大環状フェニルアゾメチン cyclic 1, 3 - phenylene - metylidynenitrilo - 1, 3 - phenylenenitriolomethylidene trimer や2つの6ユニット大環状フェニルアゾメチンが組み合わさったカテナン 1, 9, 17, 25, 33, 41 - hexaaza [2. 2. 2. 2. 2. 2] metacyclophanhexene [2] catenane 実現の可能性が予測された。また、合成実験では6ユニットの大環状構造だけが確認されているが、3ユニット体から12ユニット体に至る一連の環形状と生成熱の予測値からは、4ユニット体を除く3ユニット以上の大環状体実現の可能性が推測された。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社富士通研究所基盤技術研究所 松浦東主管研究員ならびに富士通株式会社先端科学ソリューション本部計算科学技術センター 高橋篤也課長より計算方法に関する多くの有益なアドバイスを頂きましたので、謝意を表します。本研究は文部科学省学術フロンティア推進事業（平成13年度～平成17年度）による私学助成を得て行われた。

#### 引用文献

- 1) S.Tastuura, W.Sotoyama, K.Motoyoshi, A.Mastuura, T.Hayano and T.Yoshimura, Appl. Phys. Lett. Vol.62, No.18, 2182-2184(1993).
- 2) T.Matsumoto, F.Yamada and T.Kurosaki, Macro - molecules, Vol.30, No.12, 3547-3552(1997).
- 3) T.Matsumoto, T.Matsuoka, Y.Suzuki K.Miyazawa, T.Kurosaki and T.Mizukami, Macromolecular sym - posia 2003 Conference Record, 199, 83-96(2003).
- 4) T.Haga, M.Tanaka and T.Matsumoto, 6th China - Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, P-33 (2004).
- 5) T. Matsumoto, International Conference on New Concepts in Nano-Science and Technology(2004).
- 6) T. Matsumoto, T. Matsuoka, M. Tanaka, and T. Haga, 40th International Symposium on Macromolecules (MACRO 2004), P1.1-110(2004).
- 7) 芳賀敬史, 田中雅之, 松本利彦, 第13回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議(2004).
- 8) 芳賀敬史, 田中雅之, 松本利彦, 第54回高分子年次大会, 2Pc019 (2005).
- 9) T. Haga, J. Sakamoto, T. Narusawa, T. Matsumoto, M. Fukuda. International Symposium on New As - pects of Macro and Cyclic Molecular Chemistry, A Novel Macrocyclic Molecule for Nanocolumn Archi - tecture, P08 (2005).
- 10) J. J. P. Stewart, MOPAC2002 1.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan(2003).
- 11) WinMOPAC V3.9, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan(2004).
- 12) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985).
- 13) J. J. P. Stewart, MOPAC2002 1.0 Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan(2001).