

らせん分子の内部構造反転における反応経路の理論研究

(東大院・工¹, 理研²) ◦村岡梓¹, 太田英輔², 牛山浩¹, 福島孝典², 山下晃一¹, 相田卓三^{1,2}

【序】 近年、炭素-炭素不飽和結合による π 共役系化合物は、有機 EL ディスプレイや有機太陽電池など、有機エレクトロニクス分野の発展とともに益々重要視され、新規の π 電子系骨格を有する分子の創製が盛んに検討されている。例えば、ベンゼン環がパラ位で連結したパラフェニレンオリゴマー・ポリマーはしばしば高い発光特性や電荷輸送特性を示すことから、多くの誘導体が合成されている。一方、ベンゼン環をメタ位で連結した誘導体は、ランダムコイル状の構造とらせん構造を取り得ることから、その動的コンフォメーション挙動について多くの研究がなされている。これらに対し、意外なことに、オルトフェニレン誘導体に関しては、これまでに分子量の小さなオリゴマーの合成がごくわずかに報告されているにすぎない。最近我々は、独自のオルトフェニレン骨格構築法を開拓し、サイズが規定され、末端に種々の置換基を有するオリゴオルトフェニレン誘導体 (OOP, 図 1) の合成に成功した。これら誘導体の構造と動的コンフォメーション挙動を詳細に検討した結果、その多くがタイトならせん構造を形成しながらも、溶液中で迅速ならせん反転を繰り返していることを見出した^[1,2]。本研究では、比較的小さなオリゴマーを対象とし、その安定構造とらせん反転反応経路の動的な性質に関して主に理論的側面から検討したので報告する。

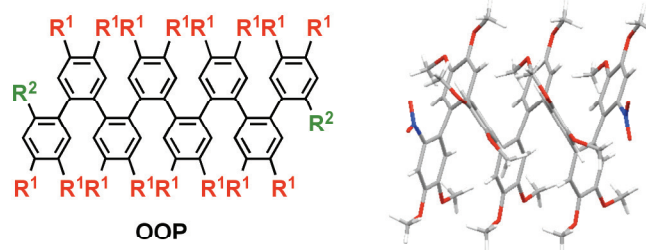
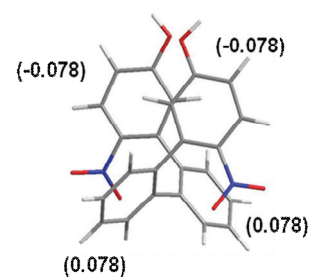


図 1 OOP 8 量体の結晶構造

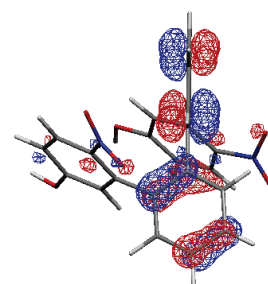
【計算】 Gaussian 03 を用いて、(OOP)_n (n = 2–4) 分子の安定構造の推定と遷移構造の探索を行った。計算レベルは密度汎関数法 DFT 計算 B3LYP/6-31G(d) レベルである。

【結果と考察】 図 1 には、単結晶 X 線解析によって得られた (OOP)_n (n = 8) の分子構造を示した。OOP 分子は結晶中で、ベンゼン環 3 つで 1 巻きの堅いらせんを形成していることがわかる。このらせん構造の詳細を解析するため、単純化したモデル化合物 (図 2(a)) について量子化学計算を行った。括弧内の数字は Mulliken の電荷分布を示している。

まず初めに、2 量体においては 89.1° のねじれ構造を持つことが示された。3 量体においても同様に、各ベンゼン環が 62.4° でねじれた構造が安定構造として得られた。これらの小さな誘導体では、図 1 に示す 8 量体の構造とは対照的に、ベンゼン環が向かい合う構造を持たない、つまりらせん構造をとらない。4 量体に



(a) 安定構造



(b) HOMO 分子軌道

図 2 OOP 4 量体の幾何構造

ついて計算を行うと、各面間距離 3.7 Å、面間 $\approx 108^\circ$ のねじれの構造が得られる。ここで、隣り合う面間の角度が 2 量体と 3 量体の場合に比べて大きくなるのは、 π 電子の静電反発により開いた構造が優先するためと考えられる。

図 2(b) に 4 量体の最高被占有分子軌道 (HOMO) を示す。HOMO の軌道係数は主に中央の 2 つのベンゼン環に局在していることがわかる。この構造はどのような動的挙動を示すのか。想定される安定構造と遷移構造を網羅的に探索し、エネルギー的に比較した。図 3 には 4 量体における想定反転経路を示す。括弧内は、C-C 結合の回転角 (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) の値である。まず、準安定構造は 7 つ存在した。これらの構造は、最安定構造 (図 2(a)) のねじれ構造を (0, 0, 0) とするとき、すべてのベンゼン環がねじれ構造 (0° 若しくは 180°) になっている。これらのエネルギー差は 0.46 kcal/mol と大変小さい。それに対し遷移構造は、必ず 2 つのベンゼン環が平面構造 (90°) を保有する。これらについて、変遷経路を考えてみると、図 3 に示すように、4 つのベンゼン環のうち外側にあるベンゼン環をはじめに回転する 2 経路 (— 線, — 線) が最もエネルギー的に効率よく変遷すると考えられる。このときの活性化エネルギーは ≈ 14.6 kcal/mol である。

図 2(a) のように向かい合ったベンゼン環を持つ構造では、 π 電子間の反発が存在するため、構造転移に要する活性化エネルギーは低くなる。実際、2 量体と 3 量体の場合、構造転移に要する活性化エネルギーはそれぞれ 20.5, 20.3 kcal/mol と 4 量体の場合よりバリアが高い。

OOP を一電子酸化したカチオンラジカル分子ではらせん反転が抑制されることが実験的に見出されている^[1,2]。計算においてもカチオンラジカル状態の場合、向かい合う面間距離が 3.5 Å と中性分子より小さくなっている。このことは、

HOMO から π 電子を取り去ることによって、 π 電子間の反発力が弱くなり、らせん構造が中性状態にくらべて安定化されたものと考えられる。

【結論】 4 量体の構造は、複数の準安定な遷移状態を経て内部反転することが考えられる。しかしその動きは速く各遷移状態間が平均化されて現れているものと予測でき

る。以上のことより、OOP 分子のらせん構造は、集団的にらせん反転するのではなく、C-C 結合が 1 つずつ回転することにより、数個の遷移状態を経てらせん反転を起こすことが示された。

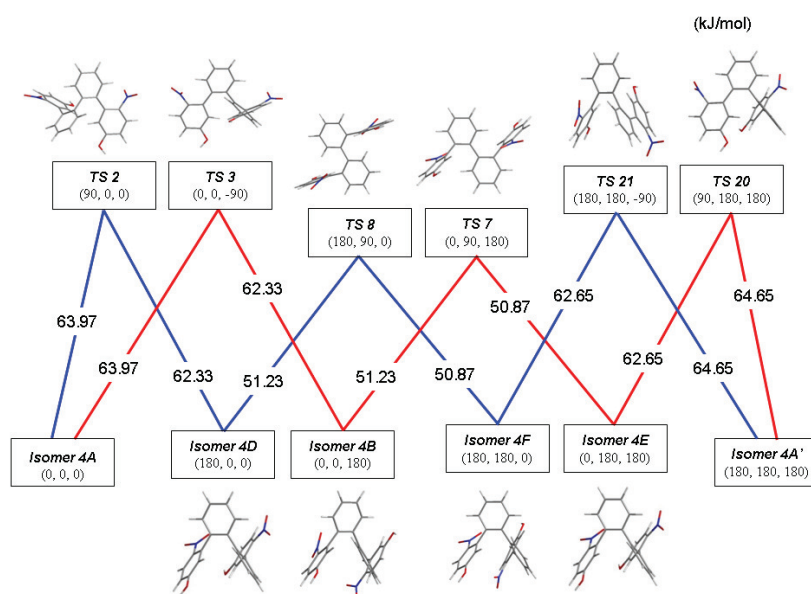


図 2 OOP 4 量体の反転反応経路

[1] E. Ohta, H. Satoh, A. Kosaka, T. Fukushima, M. Yamasaki, K. Hasegawa, T. Aida, *Polym. Prep. Jpn.* **2009**, *58*, 2C24.

[2] T. Aida *et al.*, **2009**, *submitted*.