

## オルトフェニレン誘導体がおこなすらせん反転挙動

(明治大・理工<sup>1</sup>, 東大院・工<sup>2</sup>) ○村岡 梓<sup>1</sup>, 牛山 浩<sup>2</sup>, 山下 晃一<sup>2</sup>

**【序】** 生体分子の代表例である DNA 分子やアミロース分子、タンパク質の  $\alpha$  ヘリックス構造など、生命の発現に大きく影響する分子はらせん構造を描く。これらの分子が持つ、右巻きないしは左巻きを有する幾何構造や、らせん構造が生み出す性質について大きく注目を浴びてい

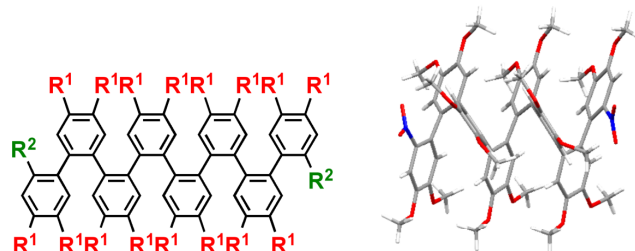


図1 オリゴオルトフェニレン 8 量体の結晶構造  
( $R^1 = \text{MeO}$ ,  $R^2 = \text{NO}_2$ )

る。本研究で着目しているオリゴオルトフェニレン誘導体は、複数のベンゼン環が隣同士の炭素がオルト配置で連結したらせん構造である。図1は、単結晶 X 線解析によって得られたオリゴオルトフェニレン誘導体である。この分子は、結晶中で、ベンゼン環が3つで1巻きの堅いらせんを形成し、2つの芳香環が $\pi$ 平面を向い合わせる形である $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用を持つ<sup>[1, 2]</sup>。ベンゼン環同士を連結させる反応が難しいために、実験・理論<sup>[3, 4]</sup>両面ともに研究例が少ないが、近年、Ohta らがサイズ規定したオルトフェニレン骨格構築法を開拓し、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、また、カチオン分子のらせん反転速度は、中性分子よりも450倍遅いことを明らかにした<sup>[1]</sup>。そこで、我々は単結晶 X 線解析で構造がわかっている8量体を対象とし、その安定構造とらせん反転反応経路の動力的な性質に関して理論的側面から検討したので報告する。

**【計算方法】** Gaussian 09 を用いて、オルトフェニレン誘導体分子の安定構造の推定と遷移構造の探索を行った。手法は密度汎関数法 DFT 計算, B3LYP/6-31G(d)レベルで計算を行った。

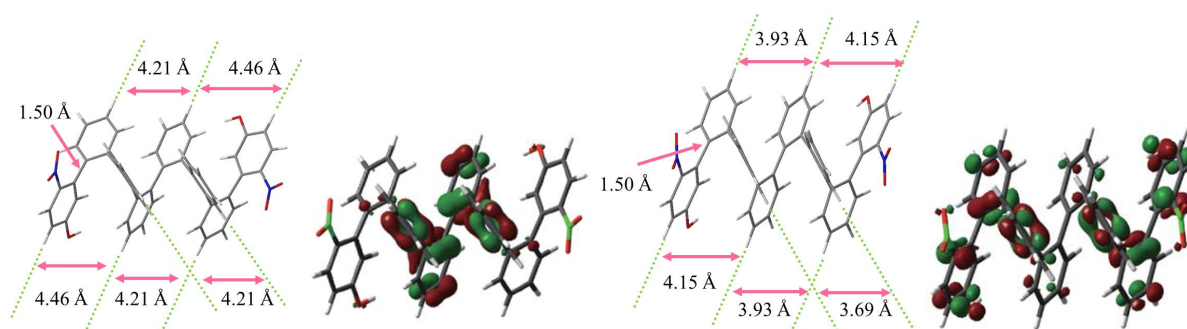
**【結果】** オルトフェニレン誘導体のらせん構造の解析するため、 $R^1 = \text{H}$  (図1) に単純化したモデル化合物オルトフェニレン誘導体について量子化学計算を行った。図2(a)に、8量体のオルトフェニレン誘導体中性分子の構造を示す。8量体は、らせん構造を有する最小構造である4量体を2つ結合した構造になる。この幾何構造は、各面間距離 4.31 Å, 面間  $\approx 109.5^\circ$  のねじれの構造を持つ。ここで隣り合う面間の角度が4量体(面間  $\approx 67.9^\circ$ ) の場合に比べて大きくなっており、これは、 $\pi$ 電子の静電反発により面間距離が開いた構造を優先するためと考えられる。また、8量体の High Occupied Molecular Orbital (HOMO) は中央の4つのベンゼン環に局在化していることがわかる。

では、らせん構造を持つ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。現在までに4量体における反転経路は、複数の準安定構造と遷移状態を経て、最もエネルギー的に効率よく内部反転す

ることがわかっている<sup>[5]</sup>。最安定構造（各面間距離 3.70 Å，面間  $\approx 67.9^\circ$ ）と 0.46 kcal/mol と大変小さいエネルギー差を持つ準安定構造が 4 つ存在し，これらの構造はすべてのベンゼン環がねじれ構造になっている。それに対して，遷移構造は，like-planer に結合する 2 つのベンゼン環を必ず保有する。8 量体においては，7 つの準安定構造と 8 つの遷移構造を経て反転することがわかった。この遷移構造は，4 量体と同様に like-planer に結合する 2 つのベンゼン環を必ず保有する。その活性化エネルギーは， $\approx 17$  kcal/mol と 4 量体とほぼ同じである。

オルトフェニレン誘導体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<sup>[1]</sup>。計算においてもカチオンラジカル状態の場合，面間  $\approx 123^\circ$  とねじれの構造が持ち，向かい合う面間距離が 3.97 Å と中性分子より  $\approx 0.34$  Å 小さくなっている（図 2(b)）。このことは，HOMO から  $\pi$  電子を取り去ることによって， $\pi$  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。カチオン分子の Single Occupied Molecular Orbital (SOMO) は分子全体に電荷が分布していることからわかる。従って，中性分子に比べて，高密度に含まれた電子間に働く静電反発が抑えられているからと考えられる。そして，カチオン分子のらせん反転反応経路は，カチオン分子のらせん反転反応経路は，オルトフェニレン分子の中央に位置する C=C 結合回転させるとき活性化エネルギーが著しく小さい。これは中性分子と比べても著しく小さい。

以下のようにまとめることができる。8 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分かった。4 量体での結果も合わせて，オルトフェニレン誘導体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唆された。



(a) 中性分子

(b) カチオン分子

図 2 8 量体オルトフェニレン誘導体分子の分子構造

[1] E. Ohta, H. Satoh, A. Kosaka, T. Fukushima, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nature Chem.*, **3**, 64 (2010).

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

[3] J. He, J. L. Crase, S.H. Wadumethrige, K. Thakur, L. Dai, S. Zou, R. Rathore, C.S. Hartley, *J. Am. Chem. Sci.*, **132**, 13848 (2010)

[4] C. S. Hartley, J. He, *J. Org. Chem.*, **75**, 8627 (2010).

[5] 村岡，太田，安藤，福島，牛山，相田，山下，分子科学討論会 2009 名古屋; A. Muraoka, S. Ando, E. Ohta, T. Fukushima, T. Aida, H. Ushiyama, K. Yamashita *PACIFICHEM 2010*;