

4P115

ジアザ[7]ヘリセンのラセミ化における置換基効果に関する理論的研究

(¹熊本大院自然、²山口大院理工)○濱本 信次¹, 重田 優輔¹, 上田 大樹¹, 荒江 祥永¹, 隅本 倫徳², 堀 憲次², 入江 亮¹, 藤本 斉¹

Theoretical study on substituent effect for racemization of diaza[7]helicenes

(¹Kumamoto Univ., ²Yamaguchi Univ.)○Nobutsugu Hamamoto¹, Yusuke Shigeta¹, Daiki Ueda¹, Sachie Arae¹, Michinori Sumimoto², Kenji Hori², Ryo Irie¹, Hitoshi Fujimoto¹

【緒言】

ヘリセンは芳香環が螺旋状に縮環した多環式芳香族化合物である。この分子はオルト縮環しているために末端の環同士が反発し捻れた構造となっており、これに起因した特有のキラリティーを有している。近年では、複素芳香族環がヘリセン骨格に取り込まれたヘテロヘリセンの合成も盛んに行われている。カルバゾールを含む π 共役系は、電子豊富なことから様々な有機材料へ応用されている。ヘリセンにおけるキロプティカル特性とカルバゾールにおける電子豊富さを兼ね備えたジアザ[7]ヘリセンは、新規 π 共役系物質としての応用が期待出来る。入江らは、フラン環が取り込まれたジオキサ[7]ヘリセン(O)の合成に成功し、この分子は室温で速やかにラセミ化することを報告した^[1]。この物質の密度

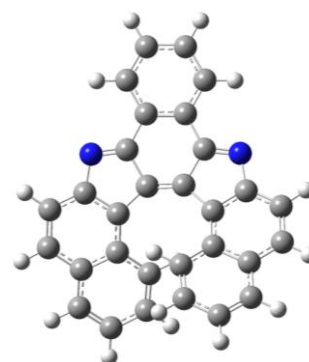


Fig. 1. ジアザ[7]ヘリセン(N)の構造

汎関数理論(DFT)法における異性化の活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger は、22.9 kcal mol⁻¹と計算された。この結果を基に、ヘテロ環の酸素原子を窒素原子にかえたジアザ[7]ヘリセン(N) (Fig. 1)の ΔG^\ddagger をDFT計算で評価すると、この物質においても異性化を起こすことを示唆する結果が得られた (Fig. 2)。本研究では、これらの物質の異性化のメカニズムとそれを制御するために導入すべき置換基を計算化学から精査することを目的とした。

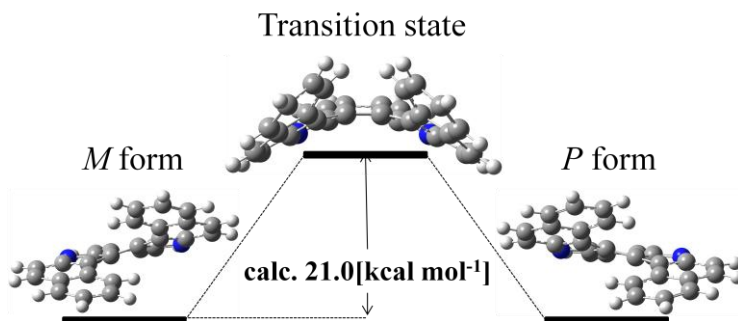


Fig. 2. ジアザ[7]ヘリセン(N)の異性化の ΔG^\ddagger

【実験】

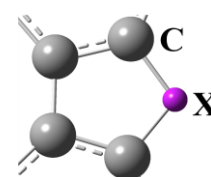
計算は Gaussian09 プログラムを使用した。全ての構造最適化及び各種物性評価には DFT 法を用いて計算した。汎関数には B3LYP を用い、基底関数には 6-311G(d, p)を用いた。

【結果と考察】

ジオキサ[7]ヘリセン(O)とジアザ[7]ヘリセン(N)に関して、異性化反応の反応解析を行った。ヘテロ環部分に着目すると、ヘテロ原子と炭素原子の結合

Table 1. ヘテロヘリセンの異性化の活性化自由エネルギーとヘテロ環部分の C-X 結合長

X	ΔG^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	C-X [Å]
N	21.0	1.298
O	22.9	1.369
NH	24.8	1.381



(C-X: X=O, N)において、N の場合には二重結合が存在するため C-X 結合が短くなっている。また、N のヘテロ環部分をピロール環に変えた化合物(NH)と O を比較すると、C-X 結合は NH の方が長くなっていることが分かった。 ΔG^\ddagger は、N が 21.0 kcal mol⁻¹、O が 22.9 kcal mol⁻¹、NH が 24.8 kcal mol⁻¹ とそれぞれ計算された。これらの結果より、C-X 結合が長いほど ΔG^\ddagger が大きくなっており、これは C-X 結合が伸びることによりヘリセンの末端部分の重なりが大きくなるためだと考えられる。ゆえに、ヘテロ環の C-X 結合が伸びるように置換基を導入すれば、ラセミ化を抑制することが出来ると考えられる。

ラセミ化制御のための置換基として、窒素原子上にトシル(Ts)基を導入したヘテロヘリセン(NTs)の異性化反応の反応解析を行った。この化合物では Ts 基の立体配座の異なる安定構造がいくつか考えられ、またその Ts 基の回転障壁は 10 kcal mol⁻¹ 以下であり、室温で容易にその立体配座を変化させていると考えられる。そこで、M

form として Ts 基の立体配座の異なる 10 種類の安定構造について計算を行い、ボルツマン分布を用いて粒子数の比を計算すると、室温(25 °C)で 95.8% の分子が最安定構造 Type 8 (Fig. 3)をとることが示された(Table 2)。この M form の最安定構造から P form への異性化を起こすときの遷移状態を求めると、 ΔG^\ddagger は 35.2 kcal mol⁻¹ となり、異性化を抑制出来る事を示唆する結果となった(Fig. 4)。NTs における C-X 結合の長さは 1.435 Å で NH よりさらに伸びており、先に示した傾向と一致している。その他の置換基導入によるラセミ化の活性化自由エネルギーの評価及び NTs における詳しい評価は当日報告する。

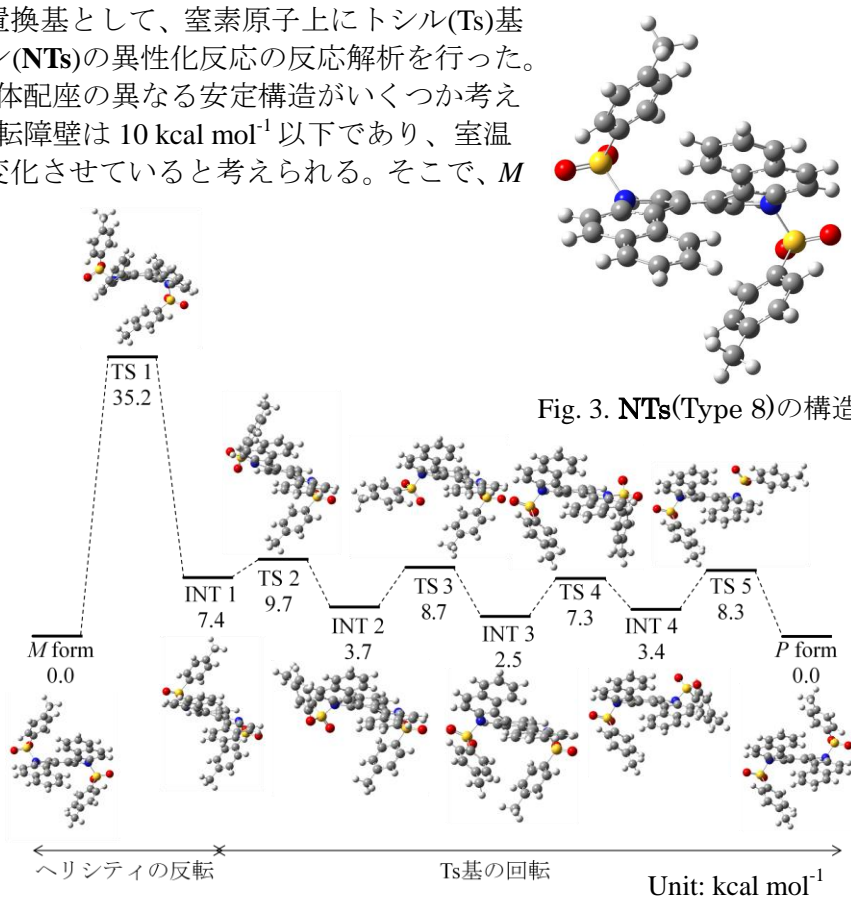


Fig. 4. NTs の異性化におけるエネルギーダイアグラム

Table 2. Ts 基の立体配座の違いによる自由エネルギー差(ΔG^\ddagger [kcal mol⁻¹])とボルツマン分布

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6	Type 7	Type 8	Type 9	Type 10
	2.4×10^{-2}	2.8×10^{-3}	1.3×10^{-7}	6.2×10^{-6}	1.2×10^{-2}	5.2×10^{-7}	8.3×10^{-10}	1.0	5.0×10^{-3}	3.8×10^{-5}
ΔG	2.2	3.5	9.4	7.1	2.6	8.6	12.4	0.0	3.1	6.0

ΔG^\ddagger : Type 8 を基準とした自由エネルギー差

【参考文献】

1. R. Irie, A. Tanoue, S. Urakawa, T. Imahori, K. Igawa, T. Matsumoto, K. Tomooka, S. Kikuta, T. Uchida, T. Katsuki, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1343.