

## シクロブタンとその誘導体におけるキラル動的過程

(総研大) 廣田榮治

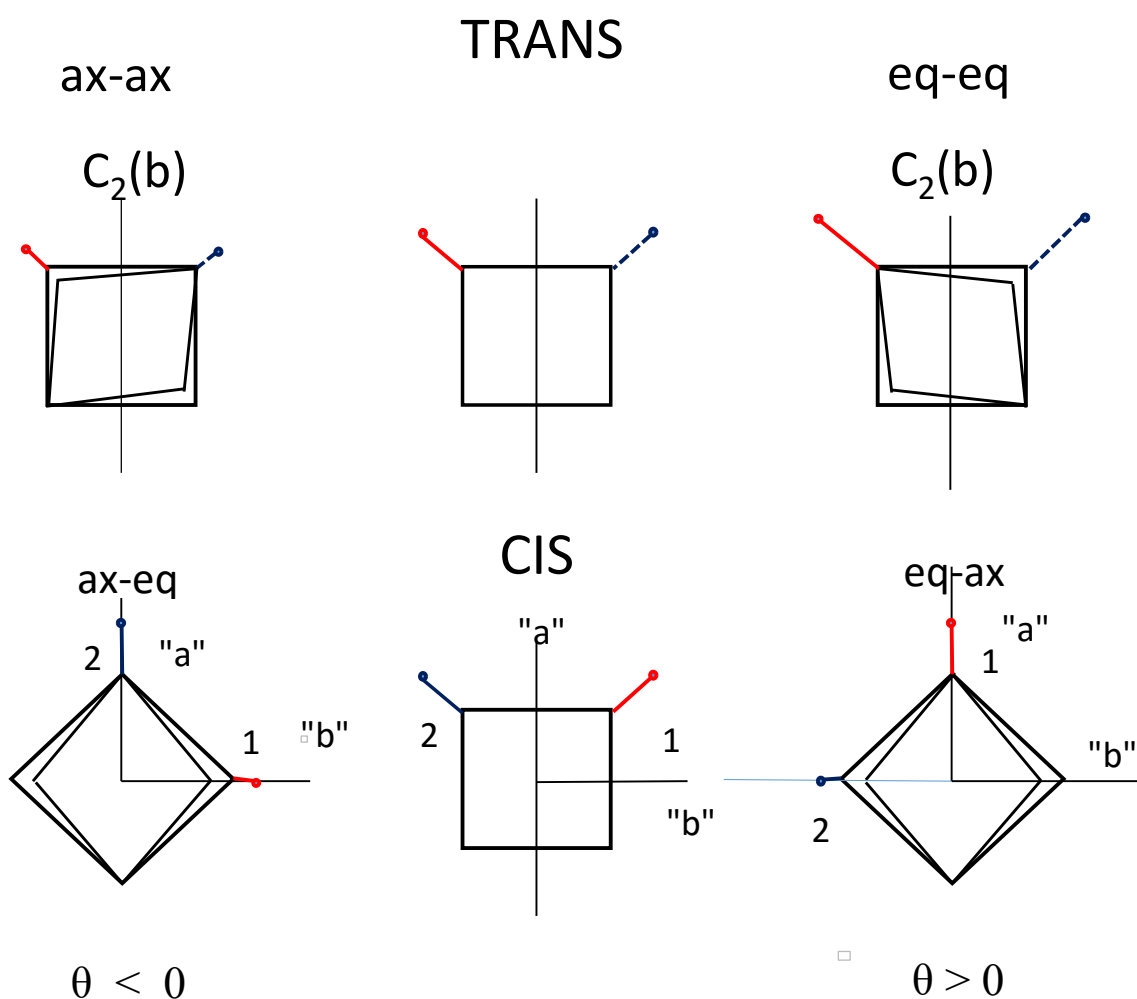
Chiral dynamical processes in cyclobutane and its derivatives  
(Graduate Univ. Advanced Studies) Eizi Hirota

[序] 昨年 (2015 年) 日本化学会第 95 年会において以下のことを報告した。1904 年 Lord Kelvin は「geometrical figure or group of points」を鏡に映したとき、実体と鏡像を重ね合わせることができないものを *chiral* と定義した。この定義は現在に至るまで広く受け入れられているが、量子力学が出現する 20 年前に提出されており、分子の量子論的挙動に対して“拡張あるいは修正”が必要である。エナンチオマーが“安定に”存在しているという Hund のパラドックスはその典型的な一例であり、前回 Hund の説明に沿って、二極小ポテンシャル(double minimum potential: DMP)を導入し、パリティなどの問題を解決した。さらに Kelvin の定義にある実体と鏡像の“関係”を物理学的な操作に対応させる試案を提出した。今回は、低波数あるいは大振幅運動をもつ分子、とくにシクロブタンとその誘導体を取り上げ、分子キラリティを動的観点から議論する。

## [低波数、大振幅運動と反転]

(1) “反転” 「アンモニア分子の反転」というとき、鏡映(reflection)を指すことが多い。鏡映 reflection  $\sigma$  と反転 inversion  $i$  は鏡映面に垂直な軸まわりの 2 回回転  $C_2$  で結ばれる： $\sigma = i \times C_2$ 。アンモニアは DMP の典型例である「反転運動(reflection)」をしているが、キラルではない。N 原子を中心核とするアミン  $NH_2X$  やイミン  $NHXY$  の多くも平面であり、キラルではない。これらに対し P を含むものは非平面で、多くのキラル分子が期待される。

(2) 分子内回転 前回 1,2-二置換エタン誘導体： $CH_2X-CH_2Y$  の回転異性体 *gauche* のキラリティを、*trans* の影響が全く無視できるものとして、論じた。*Gauche* エナンチオマー I から同 II へは、*cis* 配置を通過する内部回転がもっともエネルギー障壁の低いパスと考えられる。一方 Kelvin の定義に従って reflection を施すと、II と類似の配座 III に達する。II と III は 2 個のメチレン基の 2 個の水素を区別しなければ、全く等価である。しかし reflection はメチレン基の 2 個の C-H の交換を含むので、この操作でのパスの詳細は明らかではないが、電子エネルギー程度の高いポテンシャル障壁を通過することは明らかである。換言すれば、II と III はこのような高い障壁で隔てられている。置換基 X, Y のサイズが大きき *cis* 配置のポテンシャル山が電子エネルギーに匹敵する場合を除けば、通常内部回転障壁は電子エネルギーより一桁低く、エタン誘導体の *gauche* エナンチオマーは、極低温などの特殊な環境下を除けば、単離



されない

(3) 環パッカリング この運動を行う典型例は炭素4原子からなる環状分子：シクロブタンである。パッカリングは「アンモニア反転」と似ており、シクロブタン自身はキラルではない。ところが1,2置換体 *cis* はキラルである。我々は1,2-d<sub>2</sub> (重水素二置換体) をマイクロ波分光法で研究し、*trans* は2種類のアキラル分子から成り立つが、*cis* はキラル対であることを見出した (上図)。パッカリングトンネル分裂は86.21 MHz である。1,1,3,3-d<sub>4</sub> 種では34.47 MHz であり、置換基が大きくなれば安定なキラル分子がえられる。これら分子にも Kelvin の reflection 操作が適用されるが、内部回転の場合と同様、3,4位メチレン基の2個のC-H結合の交換を含む。最近 Bach ら [Chem. Rev. DOI 10.1021 (2016)] は、オレフィン2分子の [2+2] 光誘起環化付加反応が部位、立体さらにキラル選択性に優れていることを報告している。これらの反応の基本にはシクロブタン環があり、パッカリングを通じて反応の基本特性が保持されていると考えられる。

[考察：今後の課題] 特異な内部運動、キラル分子系の対称性、超対称性、L, R に第3のメンバーを加えた系の可能性、parity violation (PV)のキラル分子への影響等。