

ラマン光学活性分光法による溶液中のビナフチル誘導体の二面角の決定

青学大院・理工

○伊丹 瀬怜奈, 岡島 元, 坂本 章

Determination of dihedral angles of binaphthyl derivatives in solution by Raman optical activity spectroscopy

○S. Itami, H. Okajima, A. Sakamoto

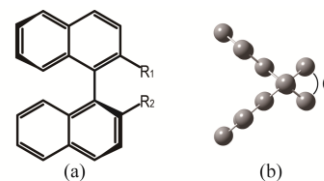
Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 1,1'-binaphthyl derivatives are used as catalysts for asymmetric reactions. Determination of the dihedral angle θ between the two naphthalene rings is important for revealing their catalytic mechanisms in solution. This study aimed to determine the θ values of these derivatives in solution by Raman optical activity (ROA) spectroscopy. As for 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate, the observed ROA spectrum is nicely reproduced by the quantum chemical calculations, while 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL) is not. The fully optimized structure of BINOL seems different from its real structure in solution. Then, we calculated its ROA spectra for partially optimized structures with various θ . It appears that the ROA bands at ~ 1370 and ~ 1580 cm^{-1} greatly depend on θ . By comparing this result with the observed spectrum, we determined the θ value of BINOL in methanol as $85\text{-}90^\circ$. Solvent dependence of θ is also discussed, since the ROA spectra of BINOL in different solvents change drastically.

【序】 1,1'-binaphthyl の誘導体(Fig. 1(a))は不斉触媒としてよく用いられている。これらの誘導体の不斉は、ビナフチル骨格の二面角 θ (Fig. 1(b))によって生じる。無置換の 1,1'-binaphthyl では、室温の溶液中で、 θ が容易に反転(ラセミ化)するが、2,2'位に置換基がついた誘導体では一定の θ をとる。溶液中での θ は結晶中と異なる可能性があるため、それらを調べることは 1,1'-binaphthyl 誘導体が溶液中で触媒として作用する機構を解明する上で重要である。これまでに、円二色性分光法^[1]や振動円二色性分光法^[2], ラマン分光法^[3]を用いて溶液中の θ について議論されてきた。また我々は、ラマン光学活性(ROA)分光法が多環不斉分子の絶対配置の決定に有用であることを示してきた^[4]。本発表では、ROA 分光法を用いた 1,1'-binaphthyl 誘導体の絶対配置, 特に θ の値, の決定について報告する。

【実験・計算】 測定や計算した試料を Fig. 1(a)に示す。1, 2, 3 はそれぞれ Sigma-Aldrich, 関東化学, 東京化成工業から購入した。S体とR体それぞれに対して、1のメタノール溶液(濃度 0.58 mol dm^{-3}), 2のTHF溶液(0.16 mol dm^{-3}), 3のエタノール溶液(0.16 mol dm^{-3})を調製し測定した。1については溶媒依存性を調べるために、THF溶液(0.58 mol dm^{-3})やアセトン溶液(0.58 mol dm^{-3})の測定も行った。

Raman 及び ROA スペクトルは、532 nm 励起の ROA 分光計(ChiralRaman, BioTools Inc.)を使用し、レーザー光強度を 100 mW, 測定時間を約 30 min として測定した。Raman・ROA



- (1): $R_1, R_2 = \text{OH}$
 (2): $R_1, R_2 = \text{PPh}_2$
 (3): $R_1, R_2 = \text{PO}_4\text{H}$ (bridge between R_1 and R_2)

Figure 1: (a) 1,1'-binaphthyl derivatives (S-form);

1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (1),
 2,2'-bis(diphenylphosphino)-
 1,1'-binaphthyl (2),
 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl
 hydrogen phosphate (3).

(b) Definition of the dihedral angle θ between naphthalene rings.

共通の係数で溶媒の成分を定数倍し、得られたスペクトルから差し引いた。

量子化学計算を用いて、各分子の構造最適化を行い、Raman・ROA スペクトルを予測した。溶媒効果を分極連続体モデル(PCM)によって考慮して、計算を行った。さらに、スペクトルの θ 依存性を調べるために、構造パラメーター θ だけを固定して **1** の部分構造最適化を行い、その構造での Raman・ROA スペクトルを予測した。全ての量子化学計算は B3LYP/6-31+G**レベルで実行した。計算振動数には、計算と実測 Raman バンドの波数を比較して求めたスケール因子(**1**, **2**: 0.982, **3**: 0.980)をかけた。

【結果・考察】 *S* 体の **1**, **2**, **3** の実測・計算 ROA スペクトルを Fig. 2 に示す。どれも 1370 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近に強い ROA 信号が観測される。これらは 2 つのナフタレンの環振動に帰属され、ビナフチル骨格特有の ROA バンドである。**3**(Fig. 2(c))では、これらの 2 つのバンドの ROA 強度が計算と実測でよく一致しており、溶液中での絶対配置が正確に計算できたと考えられる。**3** の最安定構造の θ と結晶中の θ は、 53° と 52.8° ^[5]である。架橋した分子である **3** は、溶液中で結晶中とあまり変わらない θ をとる。一方で、**1**, **2**(Fig. 2(a),(b))では、計算と実測であまり一致しておらず、計算された構造が実際と異なる可能性がある。

そこで、**1** に注目し、 θ を変化させて ROA スペクトルを計算した(Fig. 3)。 1370 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近の ROA バンドの強度は θ によって大きく変化する。この計算結果と実測(Fig. 2(a))との比較により、 θ は $85\text{--}90^\circ$ (メタノール溶液中)であると考えられる。この結果は、結晶中($\theta=75.3^\circ$ ^[6])とも、PCM まで含めた完全構造最適化($\theta=92^\circ$)とも異なる。**2,2'**位にヒドロキシ基を持つ **1** は、溶媒分子(メタノール)との局所相互作用により、 θ が決まると考えられる。

さらに、異なる溶媒中で *S* 体の **1** の ROA 測定をした結果(Fig. 4)、溶媒によって特に 1370 cm^{-1} 付近のピークの形状が顕著に異なることがわかった。メタノール中(Fig. 4(c))では、1 つの負のピークが観測されたが、アセトン、THF 中(Fig. 4(a),(b))では、2 つの負のピークが観測された。Fig. 3 との比較により、アセトンや THF 中での θ はメタノール中での θ より小さいことが考えられる。**1** のヒドロキシ基間の相互作用と、ヒドロキシ基-溶媒分子間の相互作用のバランスが、溶媒によって変化したのがその原因と考えられる。

【参考文献】 [1] C. Chuan-Fu, *et al.*, *Chin. J. Chem.*, **21**, 204 (2003), [2] V. Setnicka, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8931 (2001), [3] A. R. Lacey and F. J. Craven, *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 588 (1986), [4] 伊丹, 岡島, 窪田, 中野, 坂本, 日本化学会第 96 春季年会, 2F1-15 (2016), [5] S. K. Nayak, *et al.*, *Acta Cryst.*, **E64**, o256 (2008), [6] G. Zhang and Q. Li, *Supramol. Chem.*, **26**, 817 (2014).

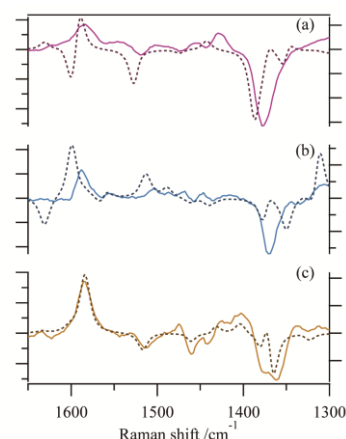


Figure 2: Observed (solid lines) and calculated (broken lines) ROA spectra of *S*-forms of **1** (a), **2** (b), and **3** (c).

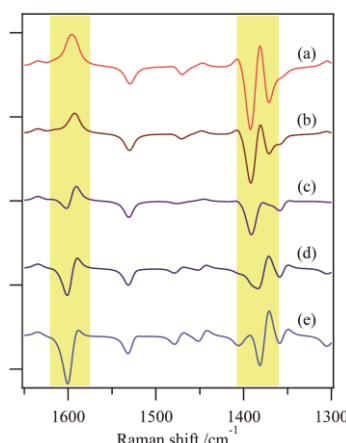


Figure 3: ROA spectra of *S*-forms of **1** calculated at $\theta = 80^\circ$ (a), 85° (b), 90° (c), 95° (d), and 100° (e).

The band shapes at ~ 1370 and $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (marked on the spectra) greatly depend on θ .

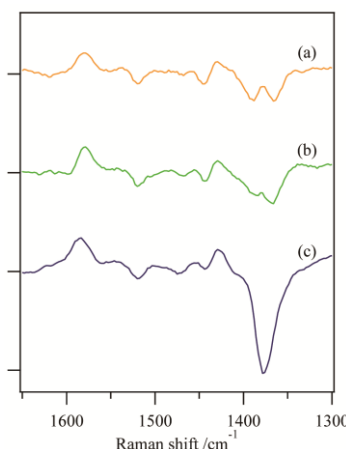


Figure 4: Observed ROA spectra of *S*-forms of **1** in acetone (a), THF (b), and methanol (c).