

講演題目・1,4-ペンタジエンにおける 分子キラリティ

¹総研大, ²上智大理工

○廣田榮治¹, 久世信彦², 川嶋良章²

Molecular Chirality in 1,4-Pentadiene

○Eizi Hirota¹, Nobuhiko Kuze², Yoshiyuki Kawashima²

¹ Graduate University for Advanced Studies, Japan

² Department of Pure and Applied Chemistry, Sophia University, Japan

【Abstract】 1,4-Pentadiene (14pd) has two symmetry planes in its potential surface (PES), which has two equivalent potential minima of skew-skew or skew-skew' rotational isomers. The present study discussed internal-rotation dynamics of 14pd to clarify its molecular chirality, by observing rotational transitions in these potential minima, combined with *ab initio* calculated PES. Eight potential minima: 4 CS (cis-skew), two SS (skew-skew), and two SS' (skew-skew'), are divided in an A_1 symmetry group consisting of three members, a B_1 group with two members, an A_2 one involving only one member, and finally a B_2 group with two members, and among them the two groups of B_1 and B_2 symmetry are responsible for the chirality of the 14pd molecule, and it is interesting to note that the “enantiomers” may be represented by two mutually independent sets of symbols: RR, RL, LR, and LL.

【序】 われわれは、以前 1,4-pentadiene (14pd) には 3 種の回転異性体 : SS skew-skew (2), SS' skew-skew' (2), CS cis-skew (4) が存在することを報告した [1]。括弧内の値は等価な異性体の数であり、これらを取り巻く *ab initio* ポテンシャル図 (PES) は [1] の Fig.2 に示されている。本研究は、異性体間の遷移 (相互作用) を考慮し、ポテンシャル極小点を、対称性を援用して整理、検討し、14pd のキラル動的挙動を解明することを目標とした。この解析には、上記 [1] Fig.2 の 2 個の内部回転角を $\pm 120^\circ$ 拡張し、隣接する Fig.2 と等価な部分を、中心部分と同時に考慮する必要があった。

【方法 (実験・理論)】

まず回転スペクトルの観測を、高い回転状態に拡張することを試みた。もっとも安定な異性体 SS は双極子モーメントが小さく、高い状態についての情報を得ることが難しかったので、測定は CS についてのみ行った。この異性体では、基底状態 (GS) に加えて内部回転励起状態 : a1, a2, b1 における回転スペクトルがすでに観測されている [1] ので、これら状態の high- J スペクトルの検出を試みた。ところが GS では $J \sim 40$ 、励起状態では $J \sim 30$ を超えると“剛体回転体モデル”では予測が著しく困難になることが分かった。また a3, a1b1 などのより高い励起状態のスペクトルは帰属困難であった。そこで、PES 全体を、対称性を考慮して、解析することとした。エネルギー行列 \mathbf{H} は以下 (次ページ) の通りである。SS は最安定系であるので、その対角エネルギー Δ_0 はゼロにとることができる。d, f, g, r は異性体間の遷移確率に関する項 (相互作用) を示す。Ab initio calculation で、もっとも低い異性体最低点から測った中間のポテンシャル山は f : 935, g : 525, r : 844 で、d は 1300 程度である (in cm^{-1})。 (遷移確率は、云うまでもなく、ポテンシャル山が高いほど小さい。)

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c} \text{CS1} \quad \text{CS2} \quad \text{CS3} \quad \text{CS4} \quad \text{SS1} \quad \text{SS2} \quad \text{SS'1} \quad \text{SS'2} \\ \left| \begin{array}{cccccccc} \Delta_a & & d & & f & & & g \\ & \Delta_a & & d & f & & g & \\ & & \Delta_a & & & f & g & \\ & & & \Delta_a & & f & & g \\ & & & & \Delta_0 & & r & r \\ & & & & & \Delta_0 & r & r \\ & & & & & & \Delta_b & \\ & & & & & & & \Delta_b \end{array} \right|
 \end{array}$$

14pd の系は点群 C_{2v} に属する。実際 CS, SS, SS' ごとにユニタリー変換を施すと、それぞれ

CS: I-1 (A_1), I-2 (B_1), I-3 (A_2), I-4 (B_2)

SS: II-5 (A_1), II-6 (B_1)

SS': III-7 (A_1), III-8 (B_2)

のように、既約され、エネルギー行列は

$$\begin{array}{c} A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{array} \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} \text{I-1} & \text{II-5} \\ \Delta_a + d & \sqrt{2}f \\ & \Delta_0 \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cc} \text{I-2} & \text{II-6} \\ \Delta_a - d & \sqrt{2}f \\ & \Delta_0 \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cc} \text{I-3} & \\ \Delta_a + d & \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cc} \text{I-4} & \text{III-8} \\ \Delta_a - d & -\sqrt{2}g \\ & \Delta_b \end{array} \right| \end{array} \begin{array}{c} \left| \begin{array}{c} \text{III-7} \\ \sqrt{2}g \\ 2r \\ \Delta_b \end{array} \right| \\ \\ \\ \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right| \end{array}$$

となる。

【結果・考察】

上記 4 個の対称種のうち分子キラリティに重要なのは B_1 , B_2 である[2]。したがって、各エナンチオマーは 2 組の記号、計 4 種：RR, RL, LR, LL で表される。これらは従来みられなかった新しい事象で、そのキラル基本特性の解明や応用開拓などは、今後の興味ある課題である。また類似あるいはより高い次元の分子系のキラリティへの研究展開、一般化への体系構築は今後の大きな課題である。

【参考文献】

[1] E. Hirota *et al.* *J. Phys. Chem. A* **117**, 9753 (2013).

[2] E. Hirota, *Proc. Jpn. Acad. Ser.B*, **93**, 841 (2017).