

## ねじれた二重結合の化学



研究ノート

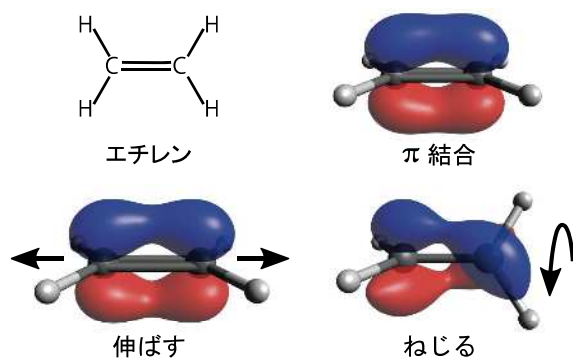
平尾 泰一\*

Studies on a Twisted Double Bond

Key Words : Bond theory, Radicals, Isomerization

## はじめに

突然だが、ここで読者にはエチレンの二重結合を頭に描いて頂きたい (図1)。1つ目の思考実験として二重結合を伸ばす操作を行ってみる。両端の炭素原子が離れるにしたがい $\pi$ 結合が弱まり、2つの炭素ラジカル (ピラジカル) へと解離することが容易に想像できる。それでは2つ目の操作として、二重結合をねじる操作を考えてみる。この場合も徐々にp軌道の重なりが失われ、90度にねじれた時点で完全に $\pi$ 結合が解離したピラジカルになるだろう。それでは各操作において始点と終点の間に当たる中間点では二重結合はどのような性質・機能をもつだろう? 後者のねじる操作に関して、この問いに答えてくれるのが Bistricyclic Aromatic Enes (BAE) と呼ばれる化合物群のツイステッド型異性体である。

図1 エチレンの $\pi$ 結合と2種の結合操作

\* Yasukazu HIRAO

1979年1月生まれ  
 京都大学大学院 工学研究科 分子工学  
 専攻博士後期課程 (2007年)  
 現在、大阪大学 大学院理学研究科 化学  
 専攻 構造有機化学研究室 講師  
 博士(工学) 専門/有機化学  
 TEL : 06-6850-5385  
 FAX : 06-6850-5387  
 E-mail : y-hirao@chem.sci.osaka-u.ac.jp

BAEは、2つの三環式芳香族ユニットを中央の環で二重結合によって繋いだ分子骨格をもつ (図2)。この化合物は中央の炭素-炭素二重結合の周辺が極めて混雑するため、より一般的な Overcrowded Ethylene (過密エチレン) という名称で呼ばれることもある。そして、この混雑がもたらす立体反発を避けるための構造的操作の違いによって、フォールデッド型と本稿の話題の中心であるツイステッド型という二種の配座異性体が生まれる。BAEの研究は100年以上前にも遡り、当初発見された誘導体は主にサーモクロミズムについて深く議論がなされ、それは熱を加えることにより、明色から暗色へと変化するというものであった。このクロミック挙動は、外部刺激によって配座異性化が進行して、その電子構造を大きく変化するために起こるといことが今日では明らかになっている。BAEは、巨視的な刺激をそのまま分子特性に変換できることから、数多くの注目を集め、センサーや記憶装置などへの応用が現在も進行中である。また、2016年にノーベル化学賞を受賞したフェリंगाは、その大きな構造変化に着目し、光照射によって一方向にのみに回転する光駆動型分子モーターの鍵骨格として活用している。

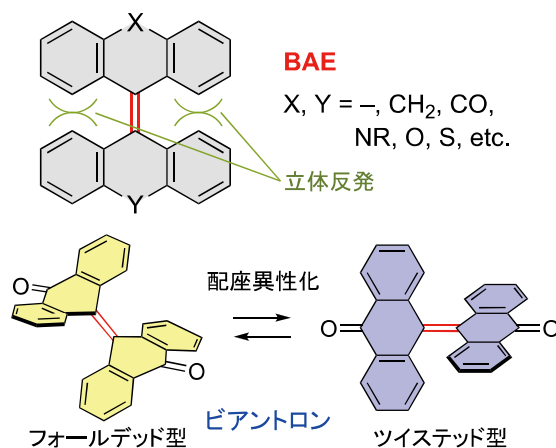


図2 BAEの構造とピアントロンの配座異性化

今回の研究ノートでは、BAEの中でも最も古くから研究がなされているビアントロン (図2) について、筆者らが最近単離に成功したツイステッド型異性体に関する研究成果を2つ紹介する。初めに紹介するのは、ツイステッド型の構造的特徴である中央の大きくねじれた二重結合に宿る特異な電子構造についてである<sup>1)</sup>。もう一つの話は、ツイステッド型が示す新奇な溶媒粘度感応機構についてである<sup>2)</sup>。ビアントロンは1909年にMeyerによって合成がなされ、熱や光、そして圧力によって黄色から緑色へと変わるクロミズムが報告された。このクロミズムは、フォールデッド型からツイステッド型への“過渡的”な配座異性化によるものである。ただし、この二つの異性体のエネルギー差は大きく、ツイステッド型がフォールデッド型に対して、 $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ も不安定な位置に存在している。そのためツイステッド型の単離はこれまで報告されておらず、その構造と電子状態の詳細は不明であった。

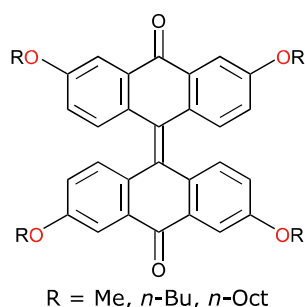


図3 アルコキシ基を導入したビアントロン誘導体

### ねじれた二重結合がもたらす電子構造

最近、筆者らはビアントロンの周縁部分にアルコキシ鎖を導入した誘導体 (図3) において、フォールデッド型とツイステッド型のエネルギー差が限りなく小さくなることを見出した。詳しくは原著論文に譲るが、アルコキシ基の導入によって異性体間のエネルギー差が小さくなり、溶液中では両異性体が平衡状態で存在していた。さらにアルコキシ基の炭素鎖の延長によってツイステッド型が固相において最安定配座となった。その結果、ビアントロンを母骨格とするBAEでは初めてツイステッド型を単結晶として単離することに成功した。X線構造解析の結果、中央の炭素-炭素結合は結合長  $1.429 \text{ \AA}$ 、ねじれ角  $57.33^\circ$  であり、これまで報告されているツイステッド型BAEの中では最も長い二重結合であった (図4a)。筆者らが最も驚いたことは、固体試

料を用いた電子スピン共鳴 (ESR) 測定において、三重項種に由来するスペクトルが明瞭に現れたことであった (図4b)。この三重項種は、中央のねじれた二重結合を形成するスピン対が室温から  $100^\circ\text{C}$  程度の熱によっても解離したために生じたものである。つまりツイステッド型ビアントロンのねじれた二重結合は、結合的相互作用が弱まった中間解離状態にある。この三重項の生成量の温度依存性をボルツマン分布の式から評価したところ、ねじれた二重結合の結合相互作用エネルギー (一重項状態と三重項状態の差) は一般的な二重結合よりも一桁小さく、 $23.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と計算された (図5a)。この成果は、ねじれた二重結合がもつビラジカル性を実験的に捉えた最初の例である。

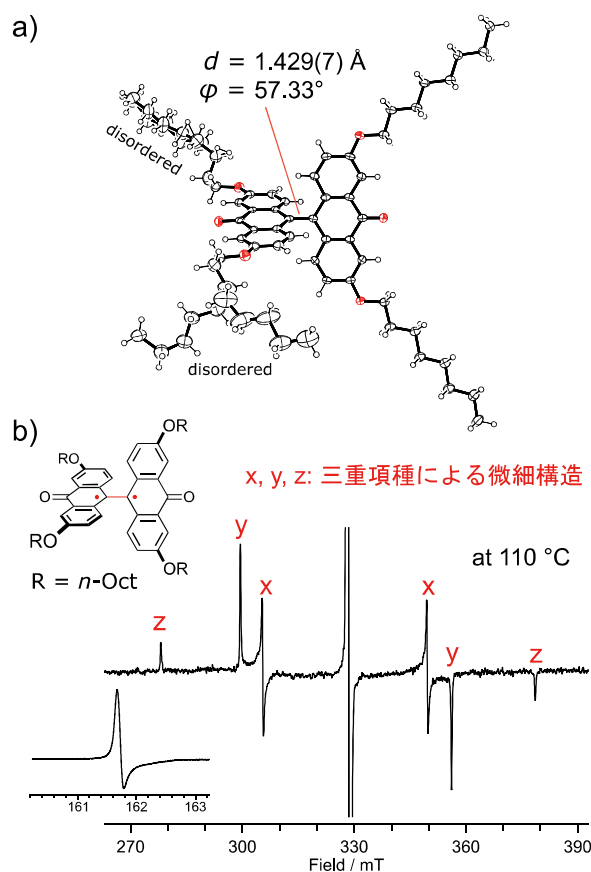


図4 ビアントロン誘導体の a) X線結晶構造、b) 固体 ESR スペクトル (挿入図: 半磁場領域における  $\Delta M_s = \pm 2$  の禁制遷移)

### ねじれた二重結合がもたらす機能

ツイステッド型ビアントロンの中央二重結合は中間解離状態にあるため、いわばトーションバーのような“ばね”に例えることができる。この柔軟性は、溶液中における二重結合周りのねじれ運動に由来す

る NMR 信号の幅広化からも確認することができた。この時、ツイステッド型ビアントロンは、溶媒分子の集団の影響を受けながらねじれ運動をしていることになる。これを実証したのが異性化平衡の溶媒粘度依存性の発見であった。当時、筆者は指導学生と共に合成したアルコキシ置換のビアントロン誘導体の異性化平衡を検証するため、様々な溶媒に溶かした際の溶液色を観察していた。ある時、ジメチルスルホキシドやジフェニルエーテルといった粘性の溶媒に溶かした時だけ色が暗色になり、溶液中のツイステッド型の割合が増加することに気がついた。筆者らは 36 種もの溶媒に溶解させた際の平衡定数を吸光スペクトル測定から評価し、得られた値と種々の溶媒パラメーターとの相関を調査した。その結果、溶媒の粘性係数と最も大きな相関を示し、溶媒粘度が高くなるにつれてツイステッド型に平衡が傾くことを明らかにした。

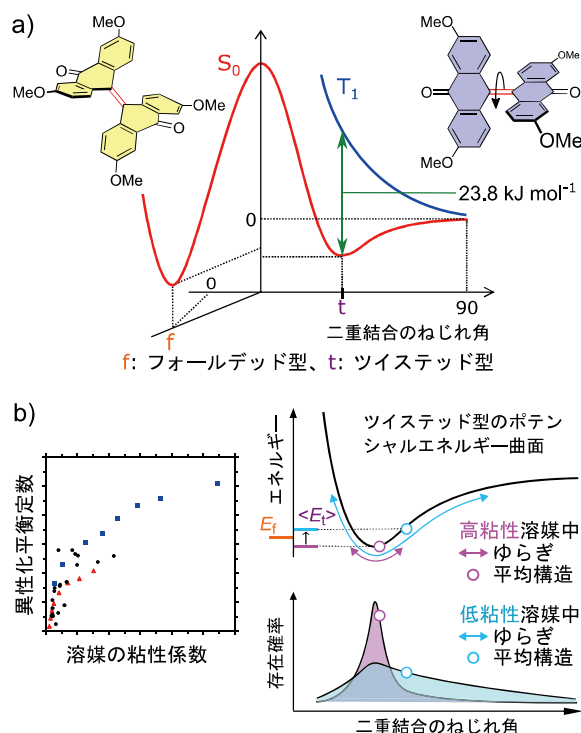


図5 a) ビアントロン誘導体の配座異性化とポテンシャルエネルギー曲面、b) 溶媒の粘性係数と異性化平衡定数との相関関係およびツイステッド型の溶媒粘度に対する応答機構の模式図

溶媒の粘度に応じて異性化反応の平衡定数、つまり異性体間のエネルギー差が変化するメカニズムはまだ不明なところが多い。しかし筆者らは、ツイステッド型が非常に浅い非調和ポテンシャル曲面上をねじれ運動していること、そのねじれ角は統計分布

で表されること、そしてエネルギー準位は統計平均で表すことができることを提案している。この場合、高粘度の溶媒中では粘性抵抗によってねじれ運動が抑えられ、基底状態に近いねじれ角をもつ分子が占める割合が大きくなる (図 5b、ピンク色線)。逆に粘度が低い溶媒中では、大きなねじれ角をもつ高エネルギー状態の分子まで存在確率が広がるため、その平均エネルギーは上昇する (図 5b、水色線)。ちなみにフォールデッド型はねじれ角を横軸とした場合、調和ポテンシャルとなるため、このような効果は発現しない。以上の統計熱力学的考察から、ツイステッド型のみがもつ粘度依存性のエネルギー準位が原因となって、異性体間エネルギー差に変動が生まれるという仮説が導かれた。この溶媒粘度感応機構は世界で初めての報告例であり、ピラジカル性を帯びたねじれた二重結合がもつ画期的な機能のひとつである。

## おわりに

本稿では、ツイステッド型ビアントロンを通してねじれた二重結合の電子構造と機能を紹介してきた。二重結合をねじったらどうなるか? という化学に携わるものならば誰でも思いつくような疑問に実験的に答えを出せたことは研究者冥利に尽きる経験であった。結合も頭も捻 (ねじ・ひね) って化学結合の本質を今後も追求していきたい。

## 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、大阪大学大学院理学研究科化学専攻の久保孝史教授、西内智彦助教、濱本洋輔氏、伊延穂波氏、および研究室の全てのメンバーの協力に支えられたものであり、深く感謝いたします。とりわけ、濱本洋輔氏と共に溶媒粘度依存性の発見とツイステッド型異性体の単離ができたことは氏の弛まぬ努力のおかげです。ここに記して感謝いたします。本研究の一部は、科学研究費基盤研究 C (18K05079) の支援を受けて行われたものであり、感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Hamamoto, Y.; Hirao, Y.; Kubo, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 4729.
- 2) Hirao, Y.; Hamamoto, Y.; Nagamachi, N.; Kubo, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 12209.