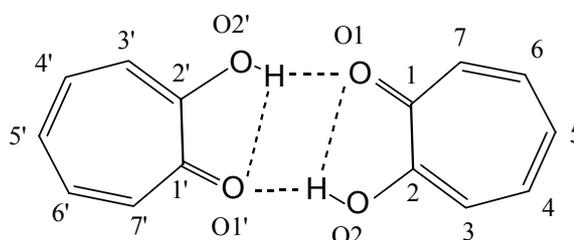


DFT 計算によるトロポロン二量体における水素移動

(京大院理) ○今城文雄

【序】 結晶状態でトロポロンは分子内と分子間の二重水素結合による右図のような二量体を形成している (空間群 $P2_1/c$, $Z=4$)¹。固体 NMR の測定²⁻⁴ から固体状態での分子運動として、分子の自己拡散、水素移動、 180° 反転 (π -flip) の存在が認められているが、個々の運動の詳細な情報については不明である。全体として報告されている活性化エネルギーは 24-6 kcal/mol であって、類似した構造をもつ化合物の自己拡散に要するエネルギー (>40 kcal/mol) に比べてかなり小さい。そこで、基礎的データとしてトロポロン二量体自体の水素移動について、その機構とエネルギーを DFT 法により求めたところ、類似構造のカルボン酸二量体とは著しく異なった挙動を示すことがわかった。計算結果を基にして固体状態でのトロポロンの分子運動について新たな機構を提案する。



【方法】 分子構造とエネルギーは Gaussian 98 を用いて DFT 法 (B3LYP/6-311++G**) により求めた。固体状態における分子間ポテンシャルエネルギーとしては MM2 分子力学計算における van der Waals エネルギーと電荷エネルギーのみを考慮した。

【結果と考察】1. 水素移動. 基底状態 (GS) と遷移状態 (TS) のエネルギーを表 1 に示した。

表 1. トロポロン二量体のエネルギー (E), 零点エネルギー (ZPE), 相対エネルギー (ΔE , $\Delta(E+ZPE)$)

| 構造の 対称性 | 状態 | E (hartree) | ΔE (kcal/mol) | ZPE (hartree) | $\Delta(E+ZPE)$ (kcal/mol) |
|------------|----|------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------|
| C_i | GS | -841.81140 | 0.0 | 0.22946 | 0.0 |
| C_s | GS | -841.78846 | 14.4 | 0.22755 | 13.2 |
| D_2 | TS | -841.79619 | 9.5 | 0.22617 | 4.8 |
| C_1 | TS | -841.78833 | 14.5 | 0.22195 | 12.4 |
| D_{2h} | TS | -841.78620 | 15.8 | 0.22734 | 9.8 |
| C_{2v} | TS | -841.77662 | 21.8 | 0.21983 | 20.5 |

二量体の最安定構造の対称性は X 線結晶解析と同じく極めて平面に近い C_i であった。水素移動の遷移状態はカルボン酸二量体で多く見られる対称性の高い D_{2h} ではなく、二つの芳香環が直交に近い (83°) D_2 であった。ただし、完全に直交した C_{2v} は著しく高エネルギーな状態である。水素移動の遷移状態はこの D_2 構造以外に一つの分子間水素結合を維持したまま芳香環がねじれ、二つの芳香環が電荷分離した形の構造が存在することがわかった。ポテンシ

ル上での遷移状態は C_1 であるが、実際には二つの芳香環が直交した C_s である。この水素移動機構では片一方の芳香環のみが π -flip することになる。

トロポロンの二量化エネルギーは BSSE を考慮すると 5.3 kcal/mol となり、カルボン酸に比べ 1/3 程度の大きさしかなかった。これはトロポロンが単量体でも分子内水素結合により安定化することに起因している。

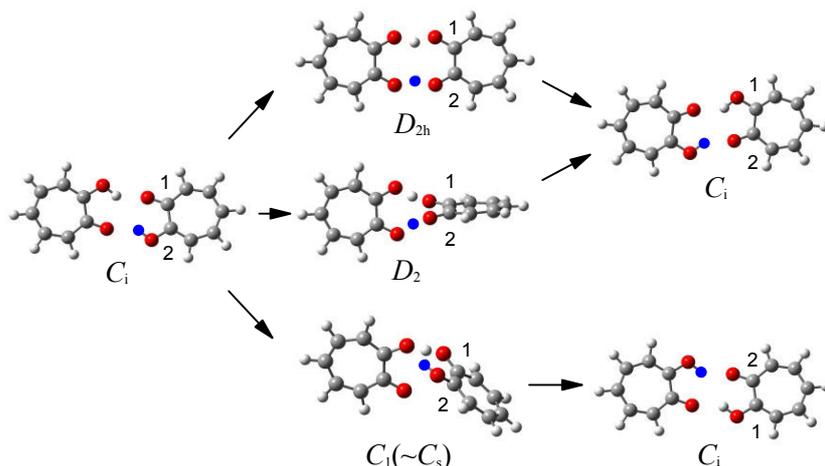


図 1. 水素移動の機構

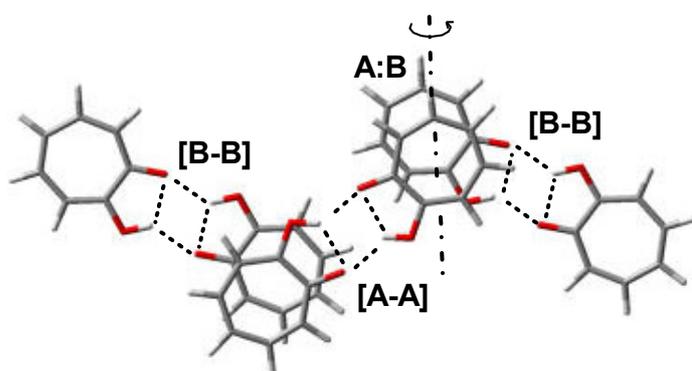


図 2. 結晶内での分子配置

表 2. 固体状態でのトロポロンの分子運動

| | 自己拡散 | π -flip | 水素移動 | 構造変化 ^a |
|----|--------|----------------|------|-------------------|
| 1. | 等価サイト | × | × | [A-A]→[A-A] |
| 2. | 等価サイト | ○ | ○ | [A-A]→[A'-A'] |
| 3. | 非等価サイト | ○ | × | [A-A]→[B-B] |
| 4. | 非等価サイト | × | ○ | [A-A]→[B'-B'] |
| 5. | なし | ○ ^b | ○ | [A-A]→[A-A'] |
| 6. | (置換) | ○ ^c | × | A:B→B:A |

^a A,B は非等価なサイトを表し、(') は原子の交換を表す。

^b 片側のみ。 ^c 擬 2 回軸まわりの回転。

運動 6 について、剛体モデルを用いて A:B 間の相互回転などを考慮した分子間ポテンシャルを計算したところ、その障壁は二量化エネルギーを含めても 61 kcal/mol 程度であった。分子間のより精密な最適化を行えば容易に実験値に近い値になると考えられる。

2. 固体中での分子運動. X 線結晶解析と固体 NMR から表 2 に示した内の分子運動 1-4 の存在が提案されている。結晶構造の要請から非等価なサイトへの自己拡散は水素移動か π -flip が必要となる。今回の計算結果を基にすると、水素移動を伴うが二量体の片一方だけが π -flip する分子運動 5 と上下に芳香環が重なった二分子 A:B (図 2 参照) が擬二回軸のまわりに 180°回転する分子運動 6 の存在が考えられる。分子運動 5 と 6 は実質的には分子の自己拡散を伴わないので、分子運動 1-4 よりも有利であると考えられる。実際、分子運動 5 に必要なエネルギーは二量体に関しては実験値よりも十分に小さい。また、分子

1. H. Shimanouchi and Y. Sasada, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 81 (1973).

2. N. M. Szeverenyi, A. Bax, and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2579 (1983).

3. A. Detken, H. Zimmermann, U. Haeberlen, and Z. Luz, *J. Magn. Reson.*, **126**, 95 (1997).

4. Z. Gan and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9444 (1998).