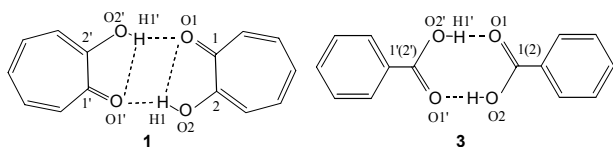


1. 序

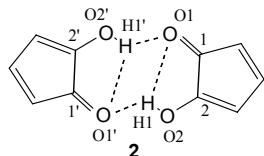
トロポロン **1** は安息香酸 **3** などのカルボン酸と同様、結晶状態で分子間水素結合により二量体構造をとっているが、同時に分子内水素結合も存在



する二股の水素結合が特徴となっている [1]。

固体 NMR 法により測定された **1** の分子間水素移動の活性化エネルギーは 7~12 kcal/mol であって [2]、**3** の 1.1 kcal/mol に比べて著しく高い。多次元固体 NMR 法からは固体中でのトロポロンの主たる分子運動は分子拡散であり、これに結晶構造を保つために水素移動や芳香環全体の 180 度反転( $\pi$ -flip)の組合せが伴うと考えられた[3]。実験で得られた活性化エネルギーはいずれの組合せでも 23kcal/mol 程度であり、構造の類似したナフタレンなどの分子拡散の活性化エネルギー 20kcal/mol と同程度ではあるが、 $\pi$ -flip を伴うとすれば小さすぎると考えられる。そこで DFT 計算によりトロポロン二量体における水素移動の機構を調べたところ、単純な同時二重水素移動ですら遷移状態で2つの芳香環の大きなねじれを伴うほか、一つの芳香環のみの  $\pi$ -flip を伴う新たな水素移動機構が存在することがわかった[4]。

本研究では共役 1,2-ジケトンエノール二量体として新たに反芳香族的性格を有する 2-ヒドロキシシクロペンタジエノンのエノール **2** を含め、分子間水素移動の遷移状態における分子構造のねじれの原因について DFT 計算を基にして検討した。



2. 計算

分子構造とエネルギーは Gaussian 03W を用いて DFT 法 (B3LYP/6-311++G\*\*) により求めた。

3. 結果と議論

**1** と **2** の分子間水素移動における構造変化と基

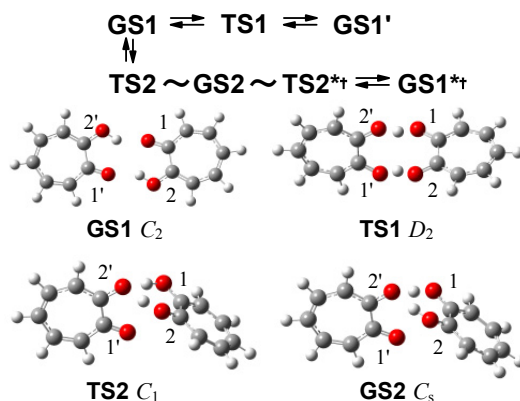


図 1. 二量体 **1** における構造変化と GS および TS の分子構造

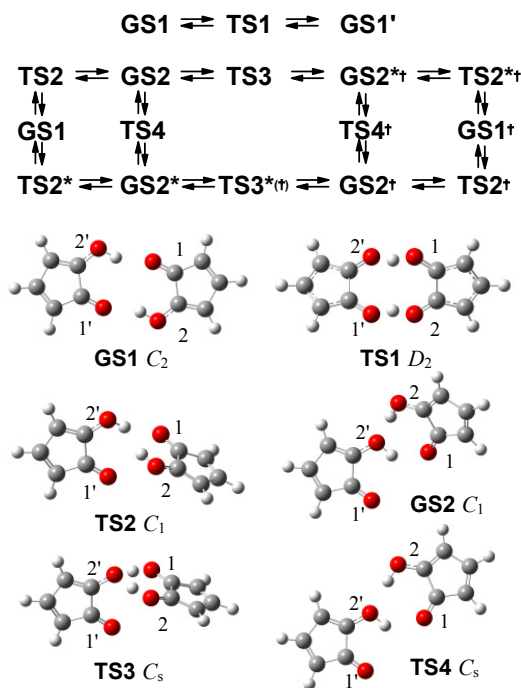


図 2. 二量体 **2** における構造変化と GS および TS の分子構造

底状態(GS)と遷移状態(TS)の分子構造をそれぞれ図 1 と 2 に、**3** を含めた各構造のエネルギーを表 1 に示した。図中の構造名の添字 ”\*”, ”†”, ”’” はそれぞれ元の構造の鏡像構造、片側の環が $\pi$ -flip した構造、同時二重水素移動後の構造を表す。な

\*imashiro@kuchem.kyoto-u.ac.jp

表 1. 二量体 1-3 のエネルギー  $E$ , 相対エネルギー  $\Delta E$ , 零点エネルギーを含めた値  $\Delta(E+ZPE)$

構造名	対称性	$E$ (hartree)	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta(E+ZPE)$ (kcal/mol)
<b>1</b>	<b>GS1</b>	$C_2$	-841.81143	0.0
	<b>GS2</b>	$C_s$	-841.78854	14.4
	<b>TS1</b>	$D_2$	-841.79625	9.5
	<b>TS2</b>	$C_1$	-841.78840	14.4
	<b>TS3</b>	$D_{2h}$	-841.78623	15.8
<b>2</b>	<b>GS1</b>	$C_{2h}$	-686.88024	0.0
	<b>GS2</b>	$C_1$	-686.87643	2.4
	<b>TS1</b>	$D_2$	-686.85060	18.6
	<b>TS2</b>	$C_1$	-686.87211	5.1
	<b>TS3</b>	$C_s$	-686.85294	17.1
<b>3</b>	<b>GS1</b>	$C_{2h}$	-841.92260	0.0
	<b>TS1</b>	$D_{2h}$	-841.91227	6.5

お  $D_{2h}$  平面構造は虚の振動を二つもっている。

**2** は常温では不安定な化合物ではあるが、本計算によれば二量体安定構造 **GS1** は平面であって、**1** と同様二股の水素結合をもつことがわかった。ただし、結合交替が大きく、NICS 値 (+15.2) から反芳香族的であることが認められた。

**2** の  $\pi$ -flip を伴わない、同時二重水素移動における構造変化は **1** と類似していて、遷移状態 **TS1** は二つの環が互いに大きくねじれた  $D_2$  構造であった。**1**, **2** の **GS1**, **TS1** および  $D_{2h}$  平面構造の仮想的遷移状態 (**1** では **TS3**, **2** では **TS5**) における水素移動に関与する分子構造パラメータを相当する **3** の値と共に表 2 に示した。**1-3** の最安定構造 **GS1** は (ほぼ) 平面であるが、分子間の水素結合角 O1-H1'-O2 の値は大きく異なっている。すなわち、**1**, **2** では O1-H1'-O2 が直線配置から著しくずれている。このずれは  $D_{2h}$  平面構造の仮想的遷移状態ではほとんど解消されない。ところが、ねじれた構造の **TS1** では 15 度程度のずれに収まっている。**3** の **TS1** における O1-H1'-O2 は平面構造であってもほぼ直線であることから、**1**, **2** の **TS1** における分子構造のねじれは水素結合の直線性への指向に由来するものであると考えられる。

**1**, **2** の **GS1** において分子間水素結合が直線から大きくずれているにもかかわらず、平面性を保っているのは、分子間水素結合距離が **3** よりもずっと長く、分子内水素結合による安定の方が重要となっているからであると考えられる。このことは、**1**, **2** の二量化エネルギーの値 (5.9 および 8.9 kcal/mol) が **3** の値 (16.4 kcal/mol) よりもずっと小

表 2. 二量体 1-3 の同時二重水素移動に関与する分子構造パラメータ

構造名	原子間距離/Å					
	C1-C2	C1-O1	C2-O2	O1-O2'	O1-O2	
<b>1</b>	<b>GS1</b>	1.481	1.246	1.325	2.735	2.606
	<b>TS1</b>	1.475	1.285	1.285	2.385	2.697
	<b>TS3</b>	1.473	1.280	1.280	2.327	2.733
<b>2</b>	<b>GS1</b>	1.546	1.215	1.326	2.772	2.953
	<b>TS1</b>	1.594	1.262	1.262	2.382	2.972
<b>3</b>	<b>GS1</b>	-	1.230	1.323	2.664	-
	<b>TS1</b>	-	1.272	1.272	2.410	-

構造名	水素結合角/deg		平面間角度/deg		
	O1-H1'-O2'	O1-H1-O2	OCCO planes	carbon rings	
<b>1</b>	<b>GS1</b>	148.4	110.1	9.9	10.4
	<b>TS1</b>	166.1	93.6	62.1	79.6
	<b>TS3</b>	153.4	102.0	0.0	0.0
<b>2</b>	<b>GS1</b>	158.7	103.7	0.0	0.0
	<b>TS1</b>	164.8	94.0	51.2	60.3
<b>3</b>	<b>GS1</b>	179.7	-	-	0.0
	<b>TS1</b>	177.2	-	-	0.0

さいことから支持される。

**1** と **2** での **TS1** と **GS1** の相対エネルギーの差は **2** の方が著しい。これは **2** の **TS1** において結合交替がうまく働かず、エネルギーが高くなることによると考えられる。

片側の環の  $\pi$ -flip を伴う水素移動機構に関して、**2** では **1** と同様な **TS3** を通過する機構が存在するが、**1** とは異なって途中に安定な **GS2** 構造が存在する。そして、ここからは **TS3** 以外に平面構造である **TS4** を通り、最終的に片側の環が一回転して元の **GS1** に戻ってしまう活性化エネルギーの低い過程が可能であることがわかった。**1** においても **2** の **GS2** ( $C_1$ ) に相当する安定構造が考えられるが、**1** の **TS2** からの IRC 計算によれば **TS2** から直接 **GS1** へ移行することが示され、必要としないことが確認された。

- [1] H. Shimanouchi and Y. Sasada, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 81 (1973)
- [2] K. Takegoshi and K. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9747 (1993); A. Detken, et al., *J. Magn. Reson.*, **126**, 95 (1997).
- [3] R. G. Larsen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 9844 (1995); Z. Gan and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9444 (1998).
- [4] 今城 分子構造総合討論会 2003 4Pp018 (2003).