

タイフーントリデンテンとサイクロントリデンテン

Quantum Chemical Study on Typhoon- and Cyclone-Tridentene

大前 貴之¹⁾

OHMAE Takayuki

要旨

2-トリデンテンと3-トリデンテンを構成する3本の直鎖 π 電子共役系を渦巻状に配置した系を、半経験的分子軌道法を用いて研究した。2-トリデンテンは中性の場合でも分子全体の π 電子共役系が閉殻を形成するイオンの場合でも、どちらも平面構造に最適化された。3-トリデンテンの中性系の最適化構造は得る事ができなかったが、ジアニオンは平面構造に収束し、ジカチオンは浅い椀状の構造に収束した。この結果から、3-トリデンテンのジカチオンの2つの対掌体が、立体選択的に対イオンとイオン結合する可能性が示唆された。

キーワード：Y字芳香族性、トリデンテン、渦巻状、対掌体、イオン液体。

Abstract

A system with three linear π -conjugated systems comprising 2-tridentene and 3-tridentene arranged in a spiral configuration has been studied using a semi-empirical molecular orbital method. For 2-tridentene, the neutral and ionic states characterized using closed shell π -conjugated systems in the molecule were optimized through a planer structure. For 3-tridentene, an optimized structure could not be obtained for the neutral system; however, the dianion converged to a planer structure, whereas the dication exhibited a shallow bowl-like structure. These results suggest that the two dication antipodes of 3-tridentene are stereo-selectively bonded with counter ions through ionic bonds.

Key words : Y-aromaticity, Tridentene, Spiral, Antipode, Ionic liquid.

1) 山口県立大学看護栄養学部

Department of Nutrition, Faculty of Nursing and Human Nutrition, Yamaguchi Prefectural University

1 緒言

Y字芳香族化合物の典型化合物の候補として我々によって提案された Fig. 1 の n-トリデンテンは、トリメチレンメタンの3個のメチレンをそれぞれ n 個の炭素原子からなる直鎖 π 電子共役系で置き換えた構造を持つ [1]。この化合物全体の π 電子共役系に閉殻条件 [2] を課すことで一般的に導かれた Y 字芳香族性の魔法数には、問題としている系の反応性の低下を予測する能力のあることが、量子化学的手法を用いた研究によって明らかにされた [3]。この検証のための分子軌道計算を行う際、我々は n-トリデンテンの3本の直鎖 π 電子共役系のすべての原子が同一平面上にあり、かつ放射状になる

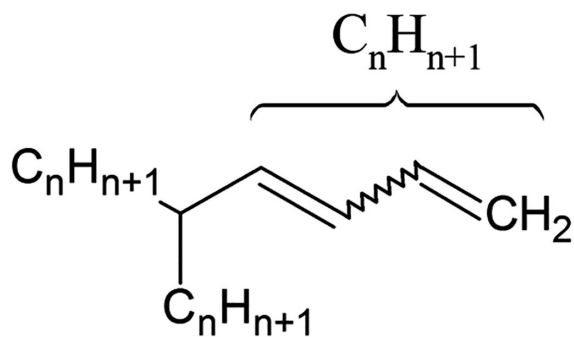


Fig.1 n-Tridentene

ように最適化構造を制限した。これは結合によって隣接しない π 電子間の相互作用を最小限に抑え、魔法数を導く際に用いたヒュッケル近似 [4] との整合性を保つためであった。しかしながら、この化合物を Y 字芳香族化合物としてだけではなく、イオン液体 [5] を形成する機能性分子イオンの候補として考える場合には、系を構成する3本の直鎖 π 電子共役系の様々な配置の検討が必要となる。

そこで本報では、Fig. 2 に示したように直鎖 π 電子共役系を渦巻状に配置した、2-トリデンテンと3-トリデンテンを半経験的分子軌道法によって検討した結果を報告する。これらの系の初期構造は平面構造としたが、構造最適化計算に際しては非平面構造も許容した。

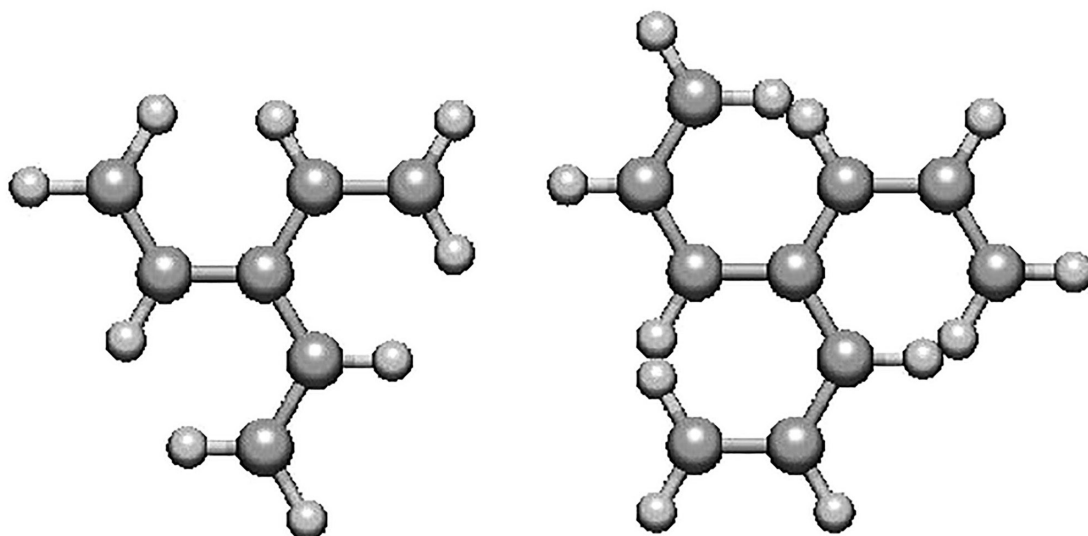
2 計算方法とモデル化合物

2-1 計算方法

モデル化合物の基底状態における構造最適化計算は、SCIGRESS MO Compact ver.1.0.0 Standard (富士通) の PM5 法 [6, 7] を用いて行い、分子構造に係る情報に加えて生成熱と MO データを求めた。

2-2 モデル化合物

モデル化合物としては Fig. 2 に示した直鎖共役



2-Tridentene

3-Tridentene

Fig.2 Tridentene with atoms arranged in a typhoon configuration.

系を左巻きの渦巻状に配置した2-トリデンテンと3-トリデンテンを取り上げ、系全体の π 電子共役系が閉殻を形成する絶対値が最小の荷電状態のイオンと中性分子を計算した。ここで、それぞれの系が閉殻を成す荷電状態の予測には、第1報で報告した魔法数を用いた。

3 結果と考察

3-1 2-トリデンテン

2-トリデンテンの最適化構造は、中性分子も π 電子共役系が閉殻を形成する ± 1 価のイオンもすべて C_{3h} の対称性を持つ平面構造であり、右巻きと左巻きの区別がないことが解った。最適化した2-トリデ

ンテンの分子構造と電荷分布を Table 1 に示した。ただし、原子の番号付けは Fig. 3 のとおりとした。

Table 1 に示したとおり、2-トリデンテンの Y 字構造の中心に位置する C(1) には、カチオンでは正の電荷が局在化し、アニオンでは負の電荷が局在化した。これは、Fig. 4 に示したように、2-トリデンテンのカチオンでは HOMO の節面が C(1) を横切って分子を二分するのに対し、アニオンでは HOMO の節面が C(2) を横切って動径方向に分子を二分するためであると考えられる。しかしながら、C(1) から C(2)、C(3) と動径方向の外側に向かって炭素原子をたどった時の電荷の量と符号の変化には、顕著な規則性は見られなかった。

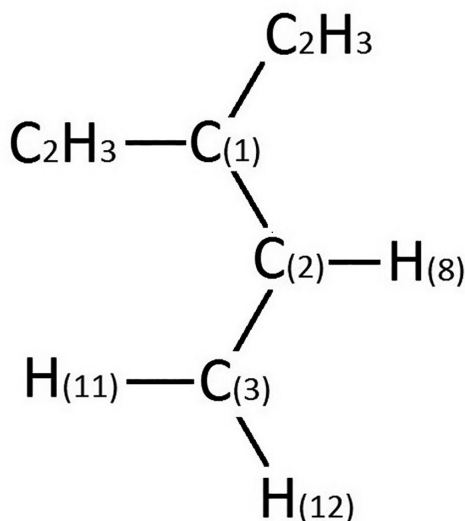


Fig.3 Numbering of atoms constituting 2-tridentene.

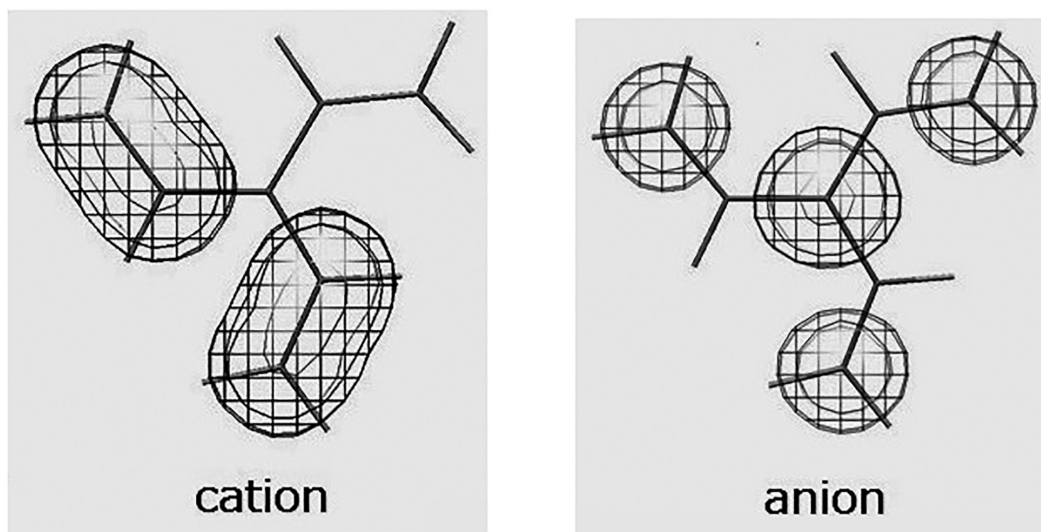


Fig. 4 Highest occupied molecular orbitals of 2-tridentene cation and anion.

Table 1. Structure of optimized 2-tridentene and charge distribution.

Charge : Neutral Heat of Formation : 64.56472kcal/mol					
Atom number : I	Bond length* , NA : I	Bond angle** , NB:NA:I	NA	NB	Atomic charge
1	0.000	0.000			-0.041
2	1.437	0.000	1		-0.126
3	1.328	126.4	2	1	-0.293
8	1.100	116.0	2	1	0.146
11	1.090	125.1	3	2	0.142
12	1.092	121.1	3	2	0.144
Charge : +1 Heat of Formation : 227.53462kcal/mol					
Atom number : I	Bond length* , NA : I	Bond angle** , NB:NA:I	NA	NB	Atomic charge
1	0.000	0.000			0.404
2	1.432	0.000	1		-0.344
3	1.337	125.9	2	1	-0.034
8	1.105	117.0	2	1	0.209
11	1.095	125.5	3	2	0.172
12	1.098	120.4	3	2	0.195
Charge : -1 Heat of Formation : 29.44415kcal/mol					
Atom number : I	Bond length* , NA : I	Bond angle** , NB:NA:I	NA	NB	Atomic charge
1	0.000	0.000			-0.468
2	1.424	0.000	1		0.092
3	1.335	128.9	2	1	-0.558
8	1.100	115.2	2	1	0.079
11	1.086	124.6	3	2	0.114
12	1.088	121.4	3	2	0.096

* : Angstroms, ** : Degrees.

3-2 3-トリデンテン

3-トリデンテンの中性分子は、Y字構造で最適化することができなかった。これに対して、3-トリデンテン全体の π 電子共役系が閉殻を形成するジアニオンは、 C_{3h} の対称性を持つ平面構造に最適化された。このことから、2-トリデンテンと同じく3-トリデンテンのジアニオンにも、右巻きと左巻きの区別がないことが解った。しかしながら、ジアニオンと同じく分子全体の π 電子共役系が閉殻を形成

するジカチオンの最適化構造は、炭素骨格が約1.048 Åの深さの窪みを持った浅い椀状の C_3 対称性を持つ構造であった。このことから、3-トリデンテンのジカチオンには、Fig. 5に示したタイフーンタイプとは逆向きの渦巻構造を持つサイクロンタイプの対掌体が存在することが解った。これらの計算結果は、対イオンの電気陰性度を適切に選択することで、3-トリデンテンの荷電状態と構造をコントロールできる可能性を示唆していると考えられる。なお

これ以降、凸の面を下にして置いた状態で左巻きのn-トリデンテンをn-タイフーントリデンテンと呼び、これとは逆に右巻きのn-トリデンテンをn-サイクロントリデンテンと呼ぶ。

最適化した3-トリデンテンの分子構造と電荷分布をTable 2に示した。ただし、原子の番号付けはFig. 6のとおりとした。Table 2に示したとおり、3-トリデンテンではY字構造の中心に位置するC(1)に分子全体の荷電とは逆の符号の電荷が局在化するという興味深い結果が得られた。これは、2-トリデンテンのイオンの場合とは逆に、3-トリデンテンにおいてはジカチオンのHOMOが動径方向に分子を二分するのに対し、ジアニオンのHOMOの節面がC(1)を横切るためであると考えられる。また、それぞれのイオンの電荷分布は、C(1)からC(2)、C(3)、C(4)と動径方向の外側へ向かって規則的に符

号を反転させた。この電荷分布の規則的な変化は、対イオンの電荷分布の対称性に依拠して3-タイフーントリデンテンと3-サイクロントリデンテンが選択的にイオン結合を形成する可能性を示唆していると考えられる。

さらに、3-タイフーントリデンテンのジカチオンの構造を平面に固定して最適化した計算結果から、Fig. 7に示した3-タイフーントリデンテンのジカチオンと3-サイクロントリデンテンのジカチオンの間の反転エネルギー ΔE を9.19kcal/molと見積もった。これはアンモニアの反転エネルギーの倍程度の大きさ[8]で赤外線エネルギーと同程度の値であることから、上記2つの対掌体の間の反転は、常温で容易に生じると考えられる。

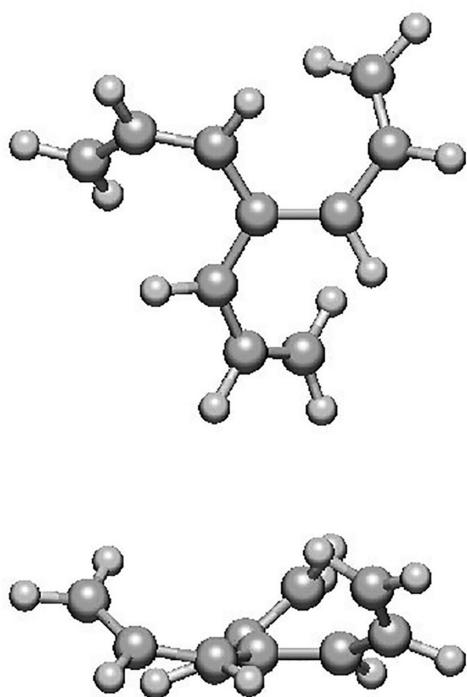


Fig.5 Optimized structure of dication for typhoon-type 3-tridentene.

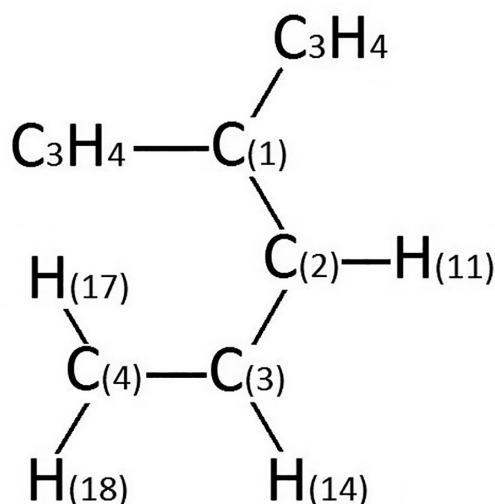


Figure 6. Numbering of atoms constituting 3-tridentene.

Table 2. Structure of optimized 3-tridentene and charge distribution.

Charge : -2 Symmetry : C3h Heat of Formation : 128.41922kcal/mol							
Atom number:I	Bond length* NA : I	Bond angle** NB : NA : I	Twist angle**	NA	NB	NC	Atomic charge
1	0.000	0.000	0.000				0.428
2	1.415	0.000	0.000	1			-0.596
3	1.387	133.3	0.000	2	1		0.146
4	1.347	135.6	0.000	3	2	1	-0.669
11	1.097	114.7	180.0	2	1	3	0.125
14	1.109	111.4	-180.0	3	2	1	-0.000
17	1.085	123.8	0.000	4	3	2	0.125
18	1.088	121.3	180.0	4	3	2	0.060
Charge : +2 Symmetry : C3 Heat of Formation : 520.17441kcal/mol							
Atom number:I	Bond length* NA : I	Bond angle** NB : NA : I	Twist angle**	NA	NB	NC	Atomic charge
1	0.000	0.000	0.000				-0.398
2	1.418	0.000	0.000	1			0.238
3	1.398	126.3	0.000	2	1		-0.355
4	1.350	127.1	-27.14	3	2	1	0.021
11	1.109	117.8	175.9	2	1	3	0.215
14	1.115	115.0	156.8	3	2	1	0.272
17	1.096	124.6	-5.453	4	3	2	0.173
18	1.104	120.6	179.5	4	3	2	0.237
Charge : +2 Symmetry : C3h Heat of Formation : 529.36920kcal/mol							
Atom number:I	Bond length* NA : I	Bond angle** NB : NA : I	Twist angle**	NA	NB	NC	Atomic charge
1	0.000	0.000	0.000				-0.363
2	1.418	0.000	0.000	1			0.248
3	1.396	134.4	0.000	2	1		-0.363
4	1.350	132.6	0.000	3	2	1	0.060
11	1.108	115.0	-180.0	2	1	3	0.187
14	1.116	112.5	-180.	3	2	1	0.253
17	1.096	126.3	0.000	4	3	2	0.167
18	1.104	119.9	-180.	4	3	2	0.235

* : Angstroms, ** : Degrees.

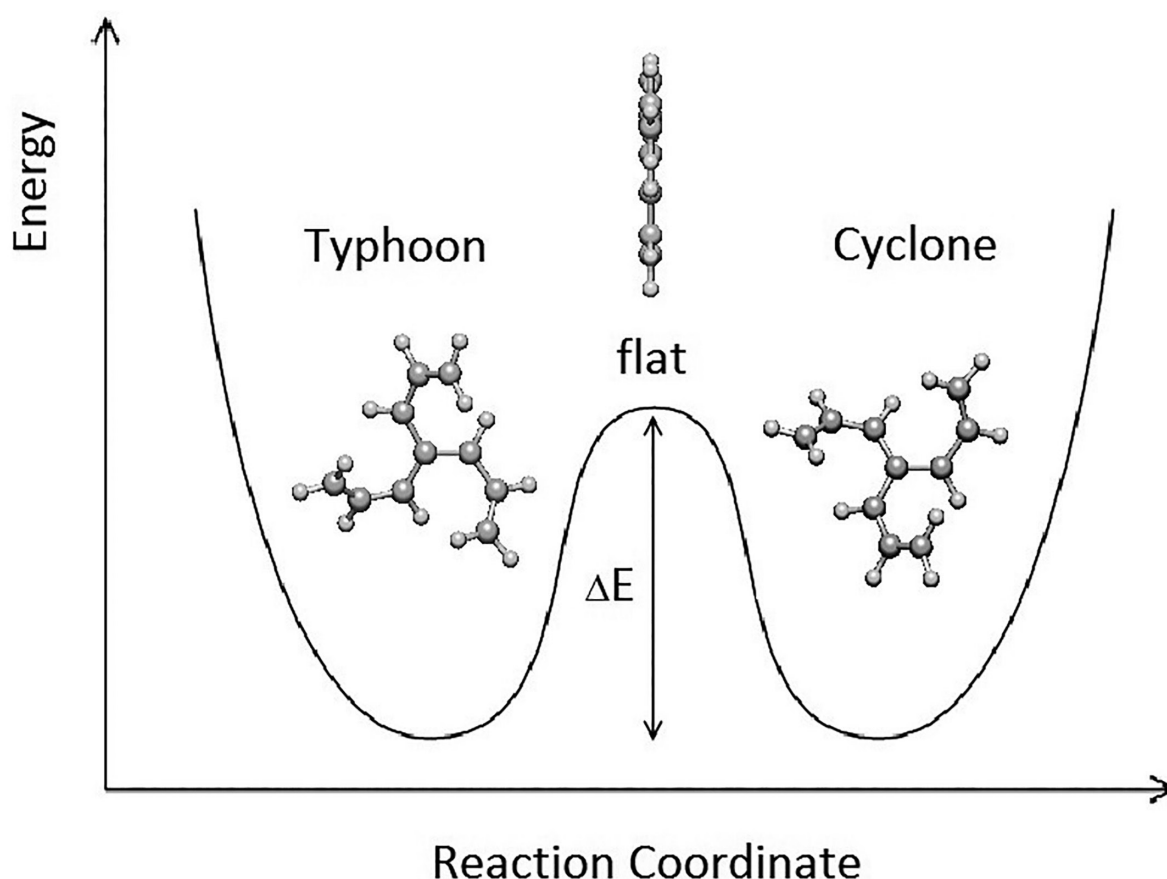


Fig.7 Double-well potential of 3-tridentene inversion.

4 結論

渦巻状に直鎖共役系を配置した2-トリデンテンと3-トリデンテンの半経験的分子軌道計算の結果から、我々は以下の結論を得た。

- (1) 渦巻状に直鎖共役系を配置した3-トリデンテンのジカチオンは浅い椀状の構造を持ち、凸の面を下に向けた時に、左巻きと右巻きの対掌体が存在する。
- (2) 最適化構造の電荷分布から、3-トリデンテンのジカチオンは対イオンの電荷分布の空間的な対称性に応じて、立体選択的に結合する可能性を持つ。
- (3) 3-トリデンテンを電気的に陽性な対イオンと共存させると、電荷移動によって平面構造を持つジアニオンを生じる可能性がある。
- (4) 3-タイフーントリデンテンのジカチオンと3-サイクロントリデンテンのジカチオンの反転エネルギー障壁は常温の熱エネルギー程度である。

なお今後は、3-タイフーントリデンテンと3-サイクロントリデンテンとイオン液体の形成を可能にする立体的な電荷分布を持つ対イオンの設計を検討する予定である。

謝辞

英文要旨の作成に際し、Crimson Interactive Pvt. Ltd. (Ulatu) の支援を受けたことを、ここに記して感謝する。

参考文献

- [1] 大前貴之, *Journal of Computer Aided Chemistry*, 19, 19-25(2018).
以下、この報文を第1報と呼ぶ。
- [2] 藤永 茂, “分子軌道法”, 岩波書店 (1980) pp.330-334.
- [3] 大前貴之, *Journal of Computer Aided Chemistry*, 20, 18-22(2019).

- [4] 菊池 修, “基礎量子化学”, 朝倉書店 (1997) pp.85-117.
- [5] 伊藤敏幸, 野上敏材, オレオサイエンス, 18, 165-174(2018).
- [6] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, 221-264(1989).
- [7] J. J. P. Stewart, MOPAC2002 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo(2001).
- [8] 木原寛, 内田希, 生田茂, “分子軌道法”, 大澤映二編, 講談社サイエンティフィク (1994)p.168.