

1A4b テトラヒドロフランのパッカリングに関する 理論化学的研究

(広島大理¹・広島大院理²・広島大QuLiS³)

○坂田修一¹・相田美砂子^{2,3}

1. 序論

テトラヒドロフラン (THF) は五員環複素環であり、パッカリングによる構造変化は

$$\tan P = \{(v_4+v_1)-(v_3+v_0)\} / \{2 \cdot v_2 \cdot (\sin 36^\circ + \sin 74^\circ)\}$$

で定義[1]される pseudorotation phase angle “P”によってモニターできる(Fig.1)。本研究ではパッカリングがどのような構造を経て起こるかを追跡し、そのときのエネルギー変化を明らかにする。

2. 計算手法と結果

ab initio MO法(HF/6-31G*)で安定構造・遷移状態の構造を求め、direct ab initio MD法(HF/6-31G*)を用いて構造変化を追跡した。使用したプログラムはそれぞれGaussian03, HONDOである。MO計算では二つの最安定構造と一つの遷移状態の構造が得られ(Fig.2, I・J・TS),その遷移状態の構造周辺のポテンシャル曲面が非常にフラットであることが分かった。また全エネルギー一定の条件でMD計算を行うことでパッカリングをモニターした。零点エネルギーに相当するエネルギーを与えたシミュレーションでは配座異性体間の交換は観測されなかった。パッカリングのオリジンと考えられる特定の基準振動モード($\omega=70.3 \text{ cm}^{-1}$)だけを励起させたシミュレーションでは交換が観測された。

Fig.1はPの変化とそのときの環の構造を示している。v=1では配座異性体間の交換が起きないが、v=3では交換が起きている。

Fig.2はPの変化に沿ったポテンシャルエネルギー変化を示しており、図中にはMO計算により得られたI・J・TSを示した。

3. 参考文献

[1] C. Altona and M. Sundaralingman, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 8205 (1972).

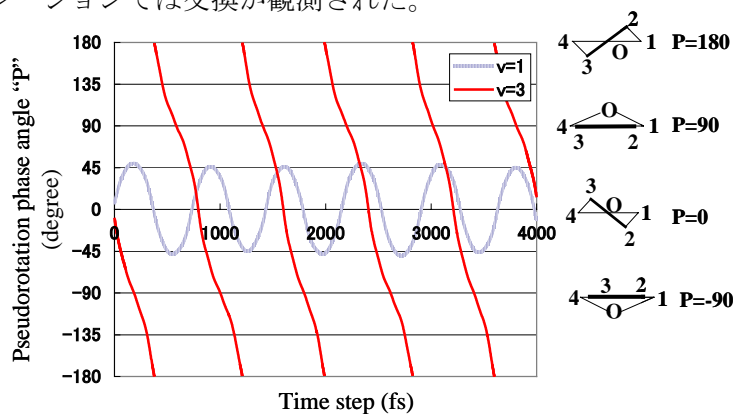


Fig.1

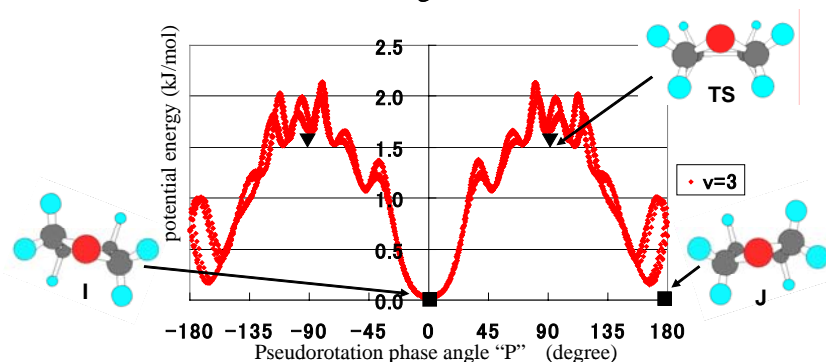


Fig.2