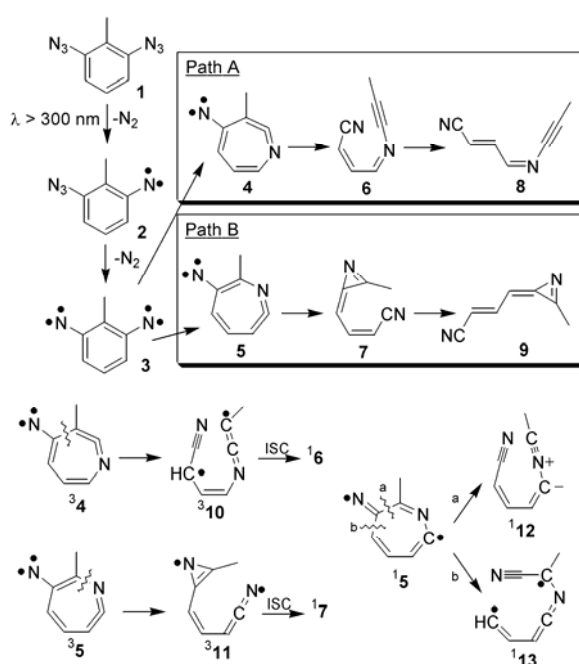


スピン 5 重項アリルジナイトレンの環拡張 / 開環反応生成物の電子構造と励起状態に関する理論的研究

(阪市大院理) 杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

【序論】ジアジド化合物への光照射により生成する *m*-phenylenedinitrene は、典型的な基底 5 重項状態をとる有機分子であり、その電子構造は主に ESR により研究が行われてきた[1]。近年、ジアジドの光分解に伴う FT-IR および UV-vis スペクトルの時間変化から、ジナイトレンの反応性について興味深い実験結果が報告され、ナイトレン中間体の化学が新たな展開を見せている。1,3-Diazido-2-methylbenzene (1)の光照射 2 分後から 11 分後にかけて測定された UV-vis 差スペクトルは 500 nm より長波長の領域に、時間経過と共にレッドシフトする特徴的な吸収帯を示し(図 1 の Band I, II)、この吸収帯シフトは実験的にはアジド基を 1 個持つモノナイトレン 2 から窒素分子が脱離してジナイトレン 3 が生成する反応に対応すると説明された[2]。一方我々は MRMP2 法による 2 および 3 の励起状態計算をすでに報告しているが、band I はスピン 3 重項モノナイトレン 2 の第一励起状態に帰属し得るものの[3]、3 の第一垂直励起状態はむしろ band I より短波長側 (409 nm) にある[4]。すなわち、実験で観測された吸収帯シフトは直接的には 3 の生成を意味しない。しかしアリルモノアジドの光分解ではこのような長波長吸収帯は観測されないこと、3 と類似の構造を持つ他の高スピンジナイトレンやトリナイトレンを光生成する反応でも同様の長波長吸収帯が観測されていることから、band II が高スピンアリルナイトレンの光反応に特徴的な中間体由来すると考えることには合理性があり、帰属を明らかにすることで未知の部分が多い高スピンアリルナイトレンの反応性についての理解が深まると考えられる。FT-IR 実験と DFT 計算から、この反応の最終生成物は 1 重項アセチレン 6, 8 及びアジリン 7, 9 であることが報告されている。これらの生成物とモノナイトレンの異性化反応からの類推により、7 員環骨格を持つモノナイトレンを経由する二種類の反応経路 A, B が提案されているが、中間体 4 及び 5 は短寿命であると予想されており、実験的検出の報告はない(Scheme 1 [2])。また、path A と path B の生成物量の比はおおよそ 10:1 であることが分かっている。今回、我々は 4, 5、及び報告された実験条件下において生成する可能性が高いと考えられる開環反応中間体を含む 6 ~ 13 の化合物について、基底及び励起状態計算を行い、実験スペクトルの長波長吸収帯が説明可能であるかを理論的に検討した。

Scheme 1



【計算手法】4 と 5 は CASSCF(10,10)/cc-pVDZ、6 ~ 9 は B3LYP/cc-pVDZ、10, 11 は CASSCF(12,12)/cc-pVDZ、12, 13 は CASSCF(14,13)/cc-pVDZ でそれぞれ構造最適化を行い、励起状態計算には、4 と 5 は MRMP2(12,11)/cc-pVTZ、6 ~ 9 は SAC-CI SD-*R*/cc-pVTZ、10, 11 は MRMP2(12,12)/cc-pVDZ、12, 13 は MRMP2(14,13)/cc-pVDZ 法を用いた。

【結果と考察】一般に、アリルモノナイトレンの環拡張反応生成物は7員環に4個の二重結合が存在するために非平面構造を持つことが知られている[5]。4 および 5 の 3 重項状態の構造はこれに近く、(n,π) 3 重項を形成している。一方、4 および 5 の 1 重項状態は、図 1d 中に示すように、ナイトレン窒素と環内部の三価炭素の面内 p 軌道に不対電子が局在した、(n,n) 1 重項ジラジカルである。この特異な 1 重項状態において、7 員環内の二重結合数は 3 個となり、平面構造を有している。4 と 5 のどちらにおいても 1 重項状態の方が上述の 3 重項状態よりもエネルギーが低く、基底状態で 1 重項である。我々の MRMP2 計算によれば、 $^1\mathbf{4}$ の第一励起状態への垂直遷移は 2.11 eV ($\lambda = 588$ nm) で起こり、幅広い band II の高エネルギー側の端に近い(図 1d)。また、 $^3\mathbf{10}$ は 4 の 3 重項状態の開環反応で生成するピラジカルであるが、その第一垂直励起エネルギーは 1.77 eV ($\lambda = 700$ nm, 図 1e) で band II の λ_{\max} とほぼ一致する。計算された他の分子は、 $\lambda > 500$ nm の領域に吸収帯が存在しないか実験では吸収が観測されていない $450 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ の領域に吸収帯を持つため、実験スペクトルを再現しない。 $^1\mathbf{4}$ と $^3\mathbf{10}$ はともに path A で生成する化合物であるので、band II の出現は path A を通ってジナイトレン 3 が分解していく反応に対応する可能性がある。現時点では UV-vis 以外の実験データに乏しいため、より正確な議論を行うためには band II が観測される時間領域での FT-IR 測定などの今後の実験研究による検証が必要である。

【参考文献】

- [1] Wassernam, E.; Murray, R. W.; Yager, W. A.; Trozzolo, A. M.; Smolinsky, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5076-5078.
- [2] Chapyshev, S. V.; Tomioka, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2075-2089.
- [3] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・工位 第 87 回日本化学会春季年会 3PC-003 (2007).
- [4] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2257-2260.
- [5] Karney, W. L.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1378-1387.

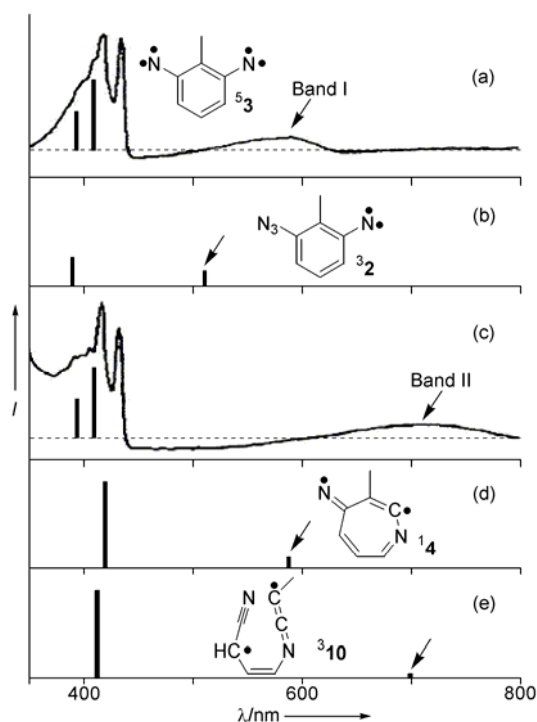


図 1. 光照射(a) 2 分後、(c) 11 分後の UV-vis 差スペクトルと(a) $^5\mathbf{3}$ 、(b) $^3\mathbf{2}$ 、(d) $^1\mathbf{4}$ 、(e) $^3\mathbf{10}$ の MRMP2 理論スペクトル