

[2+2+2]反応機構と芳香族性に関する研究

(岐阜大・工) ○武田敬太郎, 酒井章吾

<緒言>

[2+2+2]反応はペリ環状反応の1つであり、三量体の環化反応としてその有効性が期待される。本研究においては、アセチレン系の三量体の環化反応についてその反応機構を分子軌道理論に基づいた CiLC-IRC 法により解析を行なった。

<計算方法>

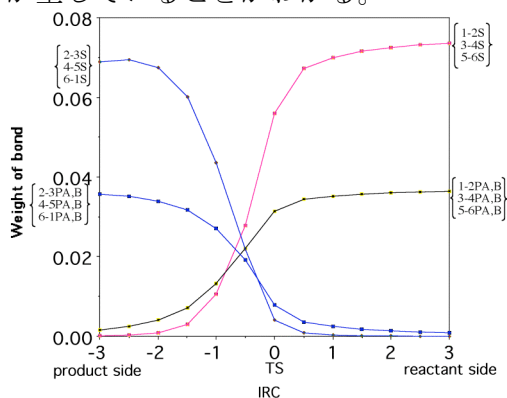
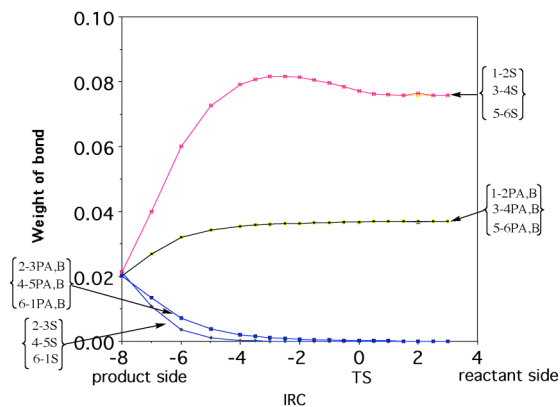
構造は全て Cs 対称性を持たせ、B3LYP/6-31G*レベルで求めた。CiLC 計算は B3LYP 法で求めた構造に対して CASSCF 計算を行ない、その CASSCF 空間で局在化させた軌道を使用して CI 計算を行うことにより実行した。この操作を IRC に沿って行なう事で CiLC-IRC 解析を行なった。また、芳香族性に関しては先に我々が提案した、IDA(Index of Deviation from Aromaticity)を用いた。IDA=Ds+Dp+Gsp ここで Ds は各結合における Singlet coupling の平均値からのズレの平均、Dp は各結合における Polarization の平均値からのズレの平均、そして Gsp は各結合における Singlet coupling と Polarization の差の平均値を示す。

<結果及び考察>



- (i) アセチレン系の π' (横 $\pi : \sigma$) 軌道のみ解析
- (ii) アセチレン系の π 軌道のみ解析
- (iii) アセチレン系の π 及び π' (横 $\pi : \sigma$) 軌道の全空間を用いた解析

以上の結果を図 1-3 に示す。図中の a-b S 及び a-b PA,B は a-b 結合間の Singlet coupling 及び、Polarization の項の重みを示す。図 1 には π' (σ) 結合のみの解析結果を示してあり、遷移状態を過ぎた -0.5 付近でアセチレン分子内の π' 結合と分子間の σ 結合生成との結合交換が起こっている。図 2 の π 結合の解析結果をみると -8 のところで三量体のベンゼン環の π 結合が生じていることがわかる。

図 1 CiLC-IRC 解析結果[π' (σ)軌道]図 2 CiLC-IRC 解析結果[π 軌道]

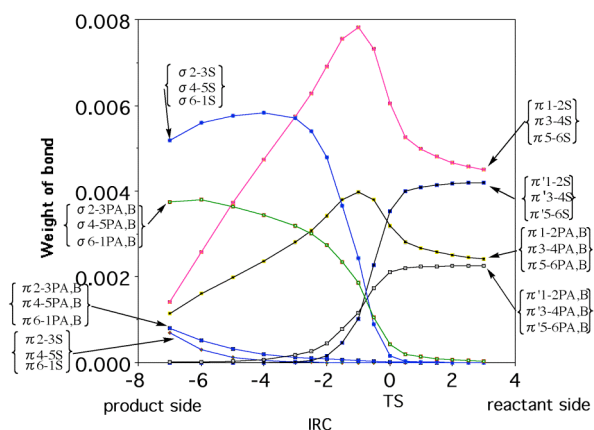


図3 CiLC-IRC 解析結果[$\pi'(\sigma)$ & π 軌道の全空間]

図3には $\pi'(\sigma)$ 軌道及び、 π 軌道の全空間を解析した結果を示してある。 $\pi'(\sigma)$ に関して図1と比較すると、 $\pi'(\sigma)$ 軌道のみの場合には-0.5付近で結合の入れ替わりが起きているのに対し、 $\pi'(\sigma)$ 及び π 軌道の場合には-1と-0.5の間で結合の入れ替わりが起きている。

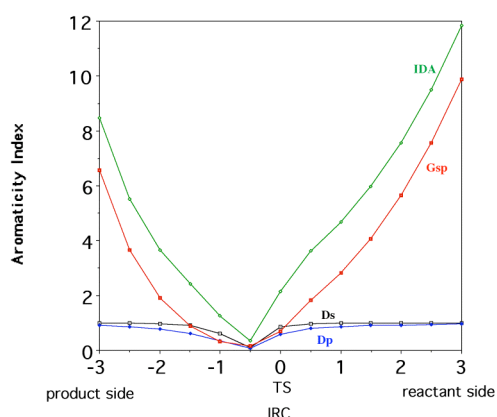


図4 $\pi'(\sigma)$ 軌道の芳香族性

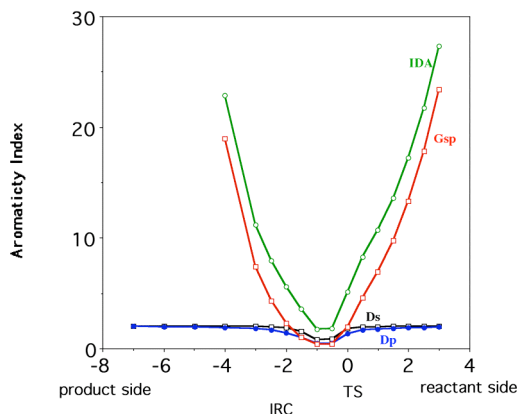


図5 $\pi'(\sigma)$ & π 軌道全空間中の $\pi'(\sigma)$ 軌道の芳香族性

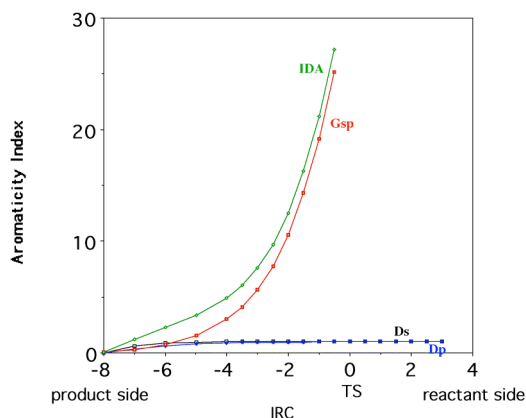


図6 π 軌道の芳香族性

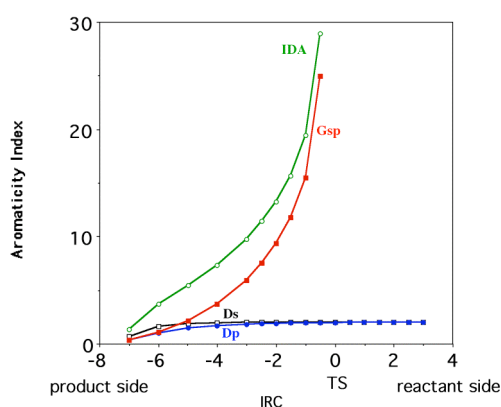


図7 $\pi'(\sigma)$ & π 軌道全空間中の π 軌道の芳香族性

図4-7はIDAの解析に基づいた芳香族性を示している。IDAの値が芳香族性からのずれを示しており、その値が小さいほど芳香族性が強いことを示している。 $\pi'(\sigma)$ 軌道の芳香族性(図4)は-0.5のところで最も芳香族性が強くなっているが、図5では-1と-0.5との間で最も芳香族性が強くなっている。これは先の結合交換の位置と一致しており、またこのペリ環状反応が協奏的機構で進行していることがわかる。 π 結合の芳香族性に関しては、 π 軌道のみと $\pi'(\sigma)$ 及び π 軌道の全空間を考慮した場合とでは大きな変化はみられなかった。 $[2+2+2]$ 反応機構における置換基の影響についても、同様に解析を行ない調べた。