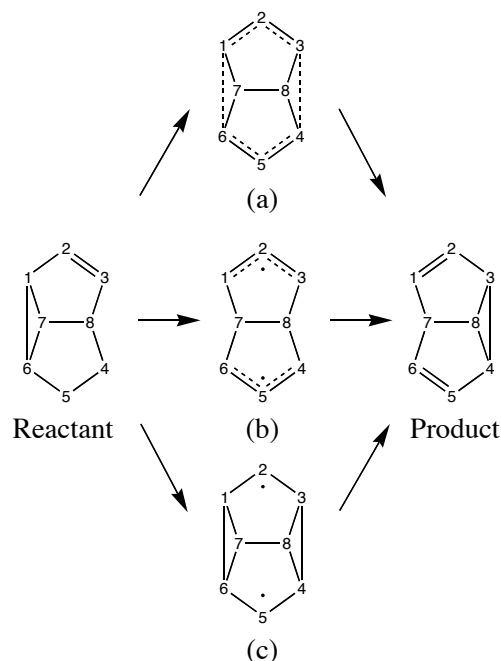


3P094 ブルバレン類のホモ芳香族性に関する理論的研究

(岐阜大院工) ○市川由佳 宇田川太郎 酒井章吾

<序論>

コープ転位反応は古くからそのメカニズムに関し多くの論争がある。すなわちこの反応経路に関し、3種類の状態が存在する可能性が指摘される。協奏的遷移状態を経る、ジアリルラジカルを経由する、バイラジカル状態を経由する状態である。舟形の1,5-ヘキサジエンのコープ転位反応に類似したブルバレン類における反応は、1,5-ヘキサジエンにおけるコープ転移反応よりも低い活性化エネルギーをもつことが知られている。また、この反応機構に関しても1,5-ヘキサジエンにおける転位反応と同様、3種類の状態(Scheme 1-(a), (b), (c))が存在する可能性が指摘される。協奏的遷移状態を経る反応においては、遷移状態構造におけるホモ芳香族性が反応機構に大きな影響を与えると考えられているが、詳細は明らかになっていない。



Scheme 1. The reaction path of the Cope rearrangement (semibullvalene)

そこで本研究では、遷移状態構造がホモ芳香族性を持つ可能性を指摘されている、セミブルバレン (Fig. 1(1))、バーバラレン (Fig. 1 (2))、さらに7,8位間の炭素原子上の水素を CH_2 基に置換した7,8-メタノセミブルバレン (Fig. 1 (3))を対象分子として、コープ転位反応の基底状態における反応機構を理論的に解明し、反応機構とホモ芳香族性の関連について明らかにすることを目的とした。また、励起状態についても解析を行った。

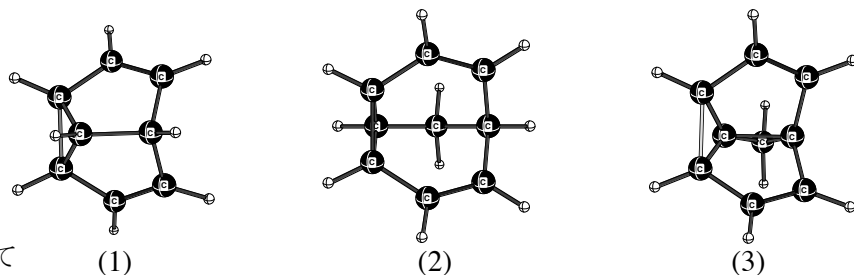


Fig.1 Object molecules in the present study

(1)semibullvalene, (2)barbaralane, (3)7,8-methanosemibullvalene

<計算方法>

各分子の基底状態と第一励起状態における安定構造は CASSCF(6,6)/6-31G*法により求めた。より正確なエネルギーを得るために求めた各構造に対して、CASSCF/6-311+G**, MRMP2/6-31G*, MRMP2/6-311+G**の手法によりエネルギーを再評価した。それぞれの分子の反応機構を明らかにするために、IRC 計算により求めた反応座標に沿った結合の生成または解裂について CiLC 解析法を用いて調べた。また、各状態での分子の芳香族性は、CiLC 解析法をもとにした Index of Deviation from Aromaticity(IDA)を用いて評価した。

<結果>

各分子の基底状態における転位反応のポテンシャルエネルギーを Fig.2 に示す。図中の値は、

CASSCF 法および MRMP2 法による結果を示した。CASSCF 計算によるとセミブルバレン(S)の C_{2v} 構造は遷移状態(TS)ではなく中間体(IM)であり、この転位反応は段階的であることがわかった。しかし、エネルギー差が非常に小さく、MRMP2 計算では C_s 対称性の遷移状態が安定化することで、 C_{2v} 対称性の中間体のエネルギーとの関係が逆転し、協奏的経路を取る可能性が示唆された。バーバラレン (B)は CASSCF、MRMP2 計算ともに協奏的に転位反応が進行した。一方、7,8-メタノセミブルバレン (M)の場合、CASSCF 計算では遷移状態が存在したが、MRMP2 計算では C_{2v} 対称性の中間体(M-IM)は遷移状態ではなく、最安定構造であった。

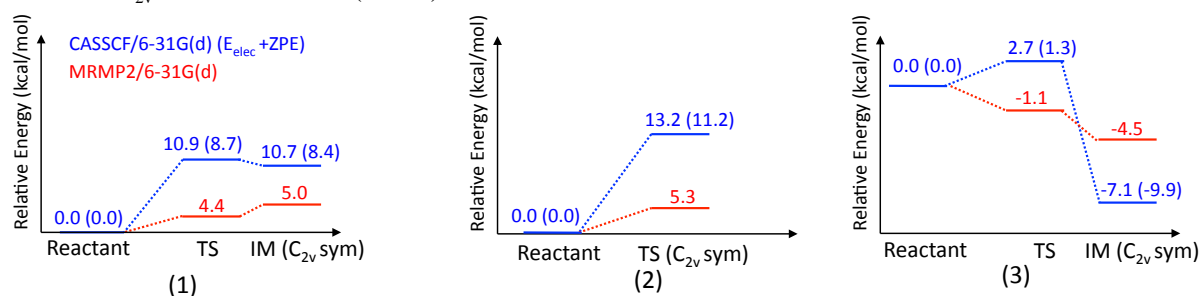


Fig.2 Potential energy diagram of the reactions of (1)semibullvalene, (2)barbaralane, (3)7,8-methanosemibullvalene. The units are kcal mol^{-1} .

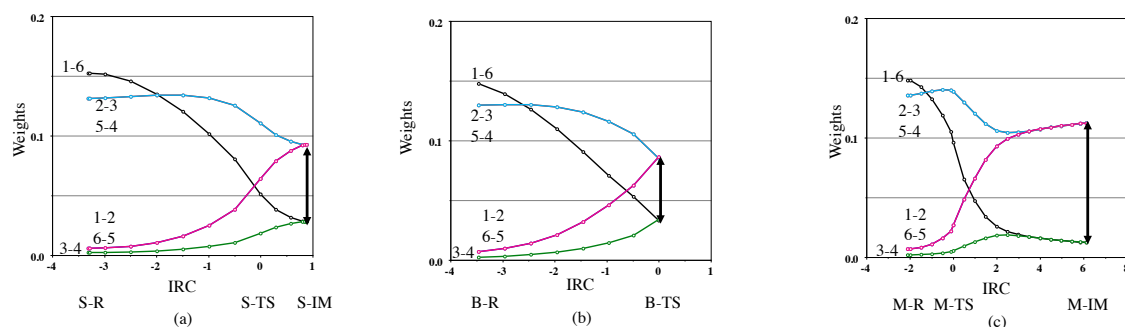


Fig. 3 Weights of Total Bonds by CiLC analysis in the ground state (a)semibullvalene (b)barbaralane (c)7,8-methanosemibullvalene

Fig.3 に、基底状態の転位反応についての CiLC 解析結果を示した。グラフにおける、x-y は x 原子と y 原子間の結合を意味している。セミブルバレン、バーバラレンの C_{2v} 構造(S-IM および B-TS)では、7,8-メタノセミブルバレンの C_{2v} 構造(M-IM)と比較して、2つのアリル基(C1-C2, C2-C3 および C6-C5, C5-C4)それぞれにおける π 電子の Weight と、アリル基間(C1-C6, C3-C4)における Weight の差が小さいことがわかる。この差が小さいほど電子が 6 つの炭素全体に非局在化していることを意味するため、ホモ芳香族性が強いと考えられる。つまり、セミブルバレンおよびバーバラレンの中間体、S-IM、B-IM は Scheme 1-(a)に示したホモ芳香族性を持った状態に近いと考えられる。さらに Fig. 3-(a)および(b)より、B-TS は S-IM よりも電子が非局在化しており、より強いホモ芳香族性を持つことが示唆された。

また第一励起状態においては、セミブルバレンとバーバラレンでは、アリル基間で電荷移動した状態が安定構造として存在し、7,8-メタノセミブルバレンでは、 C_{2v} 対称性の構造と一方のアリル基内で電子励起した状態の二つの安定構造が存在した。