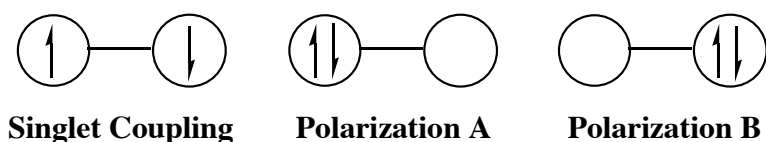


<序論>

[2+2+2]反応はその代表反応としてアセチレンからベンゼンを生成する三量体の環化反応として知られており、その有用性が期待されている。アセチレン三量化反応は、1866年に Berthelot によって熱的な反応が発見されて以来、理論的、実験的に多くの研究がされている。Woodward-Hoffmann 則によれば、この反応は典型的な熱的許容の[2+2+2]環状付加反応であり、協奏的反應機構で進行するペリ環状反応である。しかしながら、実際には、反応は極めて発熱的であるにもかかわらず、400°C超の高温という厳しい条件化でも収率が非常に低いことが知られている。これは、反応における衝突確率が低いことに加え、遷移状態におけるエネルギー障壁が非常に高いためであると考えられる。アセチレン三量化反応の反応機構を理論的に解析する試みは多く報告されている。その大部分は D_{3h} 対称性を有する遷移状態を経る反応機構を取り扱い、一部において用いる計算手法及び基底関数によっては、 D_{3h} 対称の遷移状態では反応座標に沿った振動と共に非常に小さな虚の振動を示すことが報告されている。この D_{3h} 対称の遷移状態における小さな虚の振動は、反応機構に本質的な影響をしないとされてきた。本研究においては、より正確な反応機構を検討するためこの反応における機構を取り扱った。また、置換基の導入による反応機構の影響についても調べた。一置換アセチレンとしては置換基 $X=NO_2, F, Cl, CN, COH, NH_2, OH, OCH_3$ を取り扱った。

<計算方法>

計算手法として B3LYP, MPW1K, MP2, CCSD(T), CASSCF 法を、基底関数には、6-31G*, 6-311G*, 6-311+G**, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ を用いた。CASSCF 計算では、アセチレンの反応面上の π 電子を取り入れた 6 電子 6 軌道及び、全 π 電子を取り入れた 12 電子 12 軌道により計算を行った。また、反応機構の解析には CiLC-IRC 法を用いた。CiLC 解析法では、1つの結合を以下の3つの項で表すことにより、反応に沿った電子状態の変化を詳細に解析する。



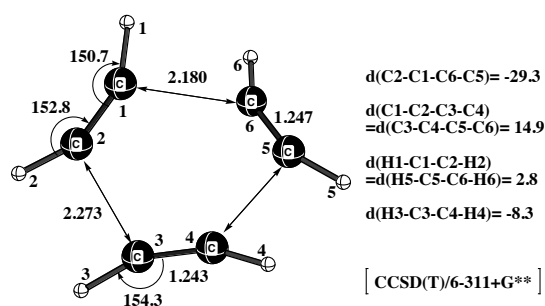
<結果と考察>

アセチレン三量化反応の各種計算方法における遷移状態の対称性及び、活性化エネルギーを Table 1 に示す。B3LYP 法においては、基底関数の拡大に伴って対称性が不規則に変化している。また、MPW1K とは遷移状態の対称性が異なり、DFT 法では用いる汎関数によって異なる対称性の遷移状態を与えるため、繊細な反応機構の解析には適した手法ではないと考えられる。一方、

Table 1. 各計算方法における遷移状態の活性化エネルギー及び、対称性

計算方法	基底関数	活性化エネルギー [kcal/mol]	対称性
B3LYP	6-31G*	42.09	D _{3h}
	6-311+G**	48.73	C ₂
	cc-pVTZ	47.79	D _{3h}
	aug-cc-pVTZ	47.97	D _{3h}
MPW1K	6-31G*	45.07	C ₂
	6-311+G**	49.30	C ₂
MP2	6-31G*	44.85	D _{3h}
	6-311G*	44.32	C ₂
	6-311G**	45.38	C ₂
	6-311+G**	44.23	C ₂
CCSD(T)	6-31G*	50.65	D _{3h}
	6-311+G**	51.63	C ₂
CASSCF(6, 6)	6-31G*	68.63	D _{3h}
	6-311G*	70.65	D _{3h}
	6-311+G**	73.49	D _{3h}
CASSCF(12, 12)	6-31G*	71.41	D _{3h}
	6-311G*	73.67	D _{3h}
	6-311+G**	76.69	D _{3h}

間は C2-C3, C4-C5 間より約 0.1Å 短く、段階的要素を持った非同期な遷移状態であると考えられる。IRC 計算の結果、この特異的な C₂ 対称の遷移状態を有する反応機構は、従来考えられていた

Fig.1 遷移状態構造 (C₂対称)

MP2 法では基底関数の拡大に伴い、遷移状態は D_{3h} から C₂ 対称へと変化しているが、C₂ 対称に収束していることがわかる。より高精度な CCSD(T)法においても基底関数の拡大により遷移状態は C₂ 対称となることがわかった。また CASSCF 法では全ての基底関数において遷移状態は D_{3h} 対称となった。これらの結果から、この系においては、MP2、CCSD(T)法による動的電子相関の寄与が大きく、十分に拡大された基底関数を用いることで C₂ 対称の真の遷移状態が得られると考えられる。Fig.1 に C₂ 対称の遷移状態構造を示す。Fig.1 から、C1-C6

3つの C...C 間の σ 結合が平面上で同時に生成する協奏反応機構ではなく、非同期に 3つの σ 結合が生成する Asymmetric な協奏反応機構である事を明らかとした。この C₂ 対称の反応機構をより詳細に解析するため CiLC-IRC 解析を行った結果を Figs.2, 3 に示す。Figs.2, 3 より、この反応ではアセチレン分子内の π 結合の開裂と分子間の σ 結合の生成が全て 0(TS)~0.5 の間で起こり、最初に 1つの C...C

間(C1-C6 間)の σ 結合が生成し、その後わずかに遅れて残り 2つの C...C 間(C2-C3, C4-C5 間)の σ 結合が同時に生成する非同期な協奏反応機構であることがわかった。

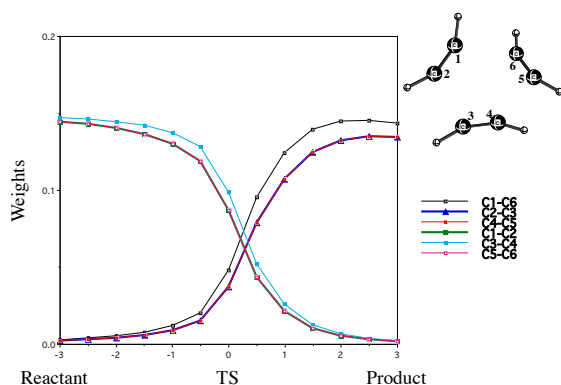


Fig.2 CiLC解析(TOTAL Weights)

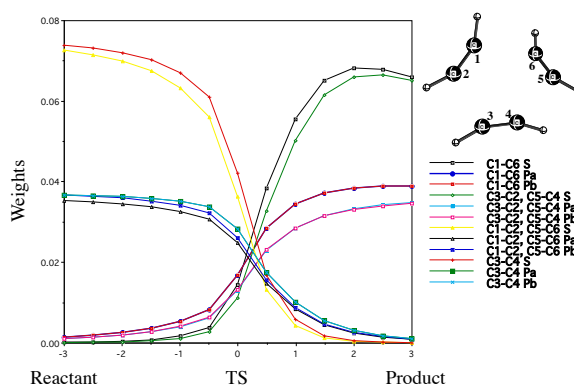


Fig.3 CiLC解析(Singlet coupling, Polarization A, B)

また、一置換アセチレン三量化についても系統的に解析を行い、置換基により協奏反応機構が、Symmetric、又は Asymmetric な反応機構に変化することを明らかとした。