

2P130

分子内[2+2+2]反応機構に関する理論的研究

(岐阜大院・工¹、岐阜大・工²) 日江井純一¹、酒井章吾²

Theoretical study on the intramolecular [2+2+2] reaction mechanism

(Gifu University) Junichi Hiei, Shogo Sakai

<序論>

[2+2+2]反応はペリ環状反応の一つであり、アセチレンの三量化に代表される分子間[2+2+2]反応は、現在までに実験的、理論的に多くの研究がなされている。また近年では、分子内[2+2+2]反応についても実験、理論両面から注目されているが、その反応機構に関しては十分な理解が得られていない。そこで本研究では分子内[2+2+2]反応として、図1に示した周囲に付いた環の大きさが異なるトリシクロプロパシクロヘキサン(TPH)、トリシクロブタシクロヘキサン(TBH)からの開環反応をモデルとし、分子内[2+2+2]反応機構について理論的に解析を行った。なお、それぞれの系において、反応物には複数の構造異性体が存在するため、各構造異性体を反応物とする開環反応経路を全て求めた。

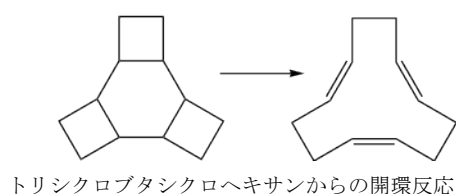
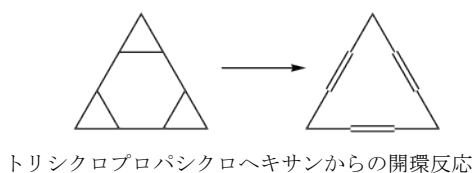


図1. 分子内[2+2+2]反応のモデル

<計算方法>

CASSCF(6,6)/6-31G*法を用いて反応物、生成物および遷移状態の構造を求め、得られた構造は振動数計算を行った。また、求めた遷移状態はIRC法により反応経路を確認した。

<結果・考察>

TPH および TBH は中央の六員環に付いた水素の向きによって構造異性体が複数存在するので、中央六員環の各炭素に図2に示すように番号を付けて、各異性体を(1,2) (3,4) (5,6) (各番号にはその炭素に付いた水素の向き、中央六員環に対して上向きなら u、下向きなら d の文字を入れる) として示す。例として図2に示した化合物は(u,d) (u,u) (d,d)として表される。

表1に TPH からの開環反応による活性化エネルギーおよび段階反応または非対称な協奏反応における結合切断位置を示す。表1から反応物における(u,d)又は(d,u)の数が増える場合、反応によって開裂する C-C 結合を形成している炭素に付いている水素が、中央六員環に対して反対の向きにある構造を多く持つ化合物ほど不安定となり、各構造異性体の中で最も安定な反応物からの相対エネルギー ΔE_r が大きくなる。また、そのような化合物からの反応の活性化エネルギーが小さくなるのがわかった。これは開裂する C-C 結合を形成している炭

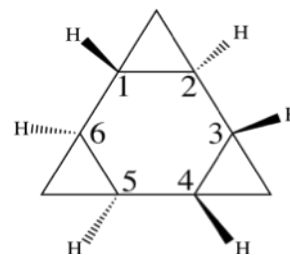


図2. TPH による例

素に付いている水素が、中央六員環に対して反対の向きにある場合の方が同じ向きにある場合に比べて、その結合をとりまく三員環のひずみが大きく、反応物が不安定化し、結合が容易に開裂するためだと考えられる。さらに、同じ数の(u,d) (d,u)を持つ構造異性体間では中

表1. TPHからの開環反応のデータ

反応物	反応物における(u,d)、(d,u)の数	$\Delta E_r^{a)}$	$\Delta E_a^{b)}$	最初に切れる結合
(u,d) (d,u) (d,u)	3	170.46	5.11 ^{d),e)}	(d,u)
(u,d) (u,d) (u,d)	3	124.13	0.44 ^{e)}	(u,d)
(d,d) (d,u) (u,d)	2	103.43	23.39 ^{c),e)}	(d,u)
(d,d) (u,d) (d,u)	2	101.79	7.33 ^{e)}	(d,d)
(d,d) (u,d) (u,d)	2	91.29	-	-
(d,d) (d,d) (u,d)	1	40.29	-	-
(d,u) (u,u) (d,d)	1	39.58	22.31 ^{d)}	(d,u)
(u,d) (u,u) (d,d)	1	38.86	16.46 ^{e)}	(u,d)
(d,d) (d,d) (d,d)	0	7.68	29.44 ^{e)}	(d,d)
(d,d) (u,u) (u,u)	0	0.00	50.29 ^{e)}	(u,u)

a) 反応物における各構造異性体の中で最も安定な反応物からの相対エネルギー(kcal/mol)

b) 活性化エネルギー(kcal/mol)

c) 協奏反応における活性化エネルギー

d) 段階反応における活性化エネルギー

e) TSが負の振動を複数持つ

[-]は構造が求まっていないことを表す

央六員環に対して同じ方向に向いている三員環の数が多いほど、また、C2-C3、C4-C5、C6-C1に付いた水素が中央六員環に対して同じ向きにあるほど不安定化していることがわかった。

次に、表2にTBHからの開環反応による活性化エネルギーおよび段階反応または非対称な協奏反応における結合切断位置を示す。表2からTBHからの開環反応はTPHからの開環反応に比べ、活性化エネルギーが高いことがわかった。これは三員環の方が四員環のよりも環

ひずみが大きく、中央六員環のC-C結合が容易に開裂するためだと考えられる。さらに反応物における構造異性体間のエネルギー差およびそれぞれの異性体からの反応における活性化エネルギーの大きさの違いは、TPHからの開環反応の場合と比べて小さいことがわかつ

表2. TBHからの開環反応のデータ

反応物	反応物における(u,d)、(d,u)の数	$\Delta E_r^{a)}$	$\Delta E_a^{b)}$	最初に切れる結合
(u,d) (d,u) (d,u)	3	48.10	-	-
(u,d) (u,d) (u,d)	3	21.68	39.10 ^{d)}	(u,d)
(d,d) (d,u) (u,d)	2	22.41	45.65 ^{d)}	(u,d)
(d,d) (u,d) (d,u)	2	20.71	43.33 ^{d)}	(u,d)
(d,d) (u,d) (u,d)	2	13.53	-	-
(d,d) (d,d) (u,d)	1	3.06	-	-
(d,u) (u,u) (d,d)	1	2.31	64.12 ^{d)}	(d,u)
(u,d) (u,u) (d,d)	1	0.53	56.78 ^{e)}	(u,u)
(d,d) (d,d) (d,d)	0	4.27	59.24 ^{e)}	(d,d)
(d,d) (u,u) (u,u)	0	0.00	60.28 ^{e)}	(d,d)

a) 反応物における各構造異性体の中で最も安定な反応物からの相対エネルギー(kcal/mol)

b) 活性化エネルギー(kcal/mol)

c) 協奏反応における活性化エネルギー

d) 段階反応における活性化エネルギー

[-]は構造が求まっていないことを表す

た。これは三員環の炭素骨格が常に平面で剛直なのに対して、四員環は平面からゆがむことができるため、開裂するC-C結合を形成する炭素に付いている水素の中央六員環に対する向きの違いから生じる環ひずみが小さいためだと考えられる。さらにTPHからの開環反応と同様に、同じ数の(u,d) (d,u)を持つ構造異性体間では中央六員環に対して同じ方向に向いている四員環の数が多いほど、さらにC2-C3、C4-C5、C6-C1に付いた水素が中央六員環に対して同じ向きにあるほど不安定化していることがわかった。