

1P120

励起及びカチオン状態のアセチレン三量体[2+2+2]反応機構の 理論的研究

(岐阜大院・工*, 岐阜大・工**) ○中田啓太*, 宇田川太郎**, 酒井章吾**

Theoretical study on the [2+2+2] reaction mechanism of cationic and excited acetylene trimer

(Gifu Univ.) ○Keita Nakada, Taro Udagawa, Shogo Sakai

【序論】

[2+2+2]反応はペリ環状反応の一つであり、 π 電子系の軌道相互作用により環化する反応である。Woodward-Hoffman 則によるとこの反応は熱的許容の協奏反応であるが、実際の反応においては、高温、高压の過酷な反応条件下でな

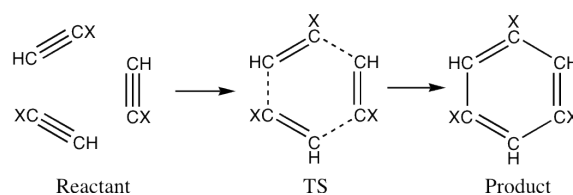


図 1. 協奏的反應機構

ければ反応が進行しない。一方で、アセチレン三量体カチオンの[2+2+2]反応は、容易に反応が起こることが実験的に報告されている。そこで本研究では、分子軌道法を用いて、中性及びカチオンのアセチレン三量体による[2+2+2]反応を理論的に解析した。また、電子励起状態における反応についても検討した。

【計算方法】

反応の生成物、遷移状態等は、CASSCF/6-311+G**法および B3LYP/6-311+G**法により求めた。また、エネルギー評価については MRMP2/6-311+G**法を用いた。CASSCF 計算における活性化空間は、反応に関与する π 軌道を取り込んだ。

【結果と考察】

1) アセチレン三量体

アセチレン三量体における協奏反応に関しては高いエネルギーを示し、その正確なエネルギー障壁、要因および反応機構については先に報告した^[1]。本報告においては段階反応について検討した。図 2 にアセチレン三量体の[2+2+2]反応における段階経路のエネルギー図を示す。鎖状状態への反応(im1→ts2→im2)における活性化エネルギー障壁は CASSCF 法で約 14kcal/mol であるが、MRMP2 法では ts2 のエネルギーは im1 より低くなった。一方で、鎖状三量体から環状になる経路(im2→ts6, im3→ts4)の二重結合の回転には高いエネルギーを要することが分かる。したがって、鎖状三量体構造からは、環を形成するよりも更なる鎖状状態を形成する経路の方が有利に進行すると考えられる。なお、協奏反応の活性化エネルギーは CASSCF 法で 76.69kcal/mol、MRMP2 法で 39.12kcal/mol であり、段階反応の方がエネルギー障壁は低い。

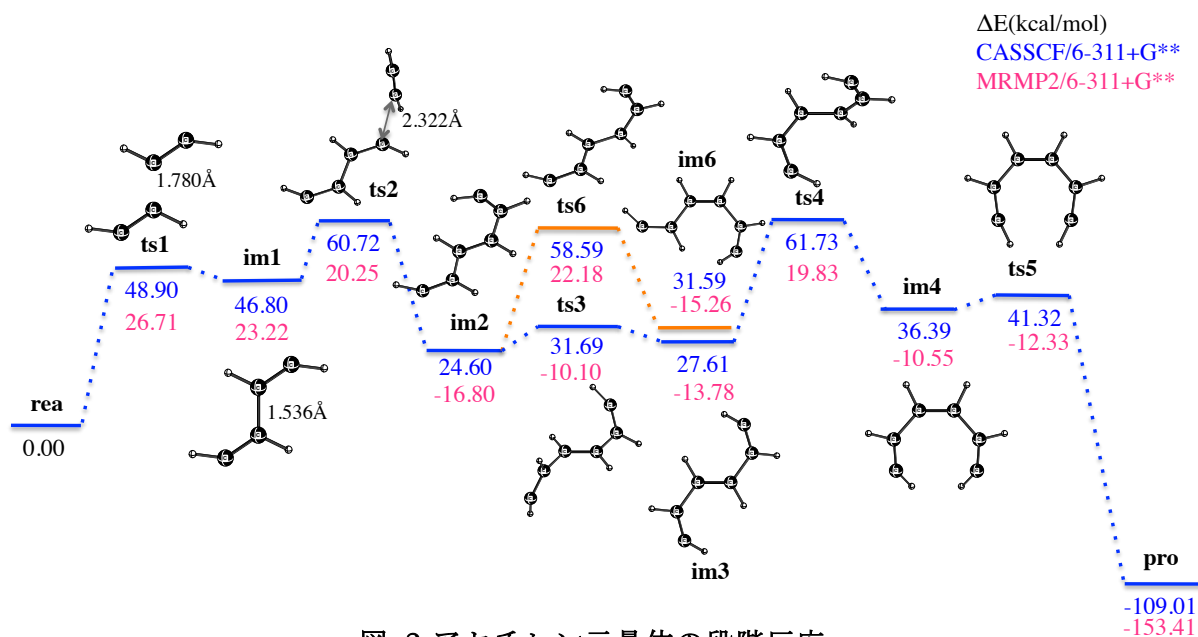


図 2. アセチレン三量体の段階反応

2) アセチレン三量体カチオン

アセチレン三量体カチオンの協奏的な環化による[2+2+2]反応(D_{3h})の活性化エネルギー ΔE は -3.39kcal/mol であり、低い値を示したが真の遷移状態ではなかった。そこで、段階反応を解析した。

図 3 にアセチレン三量体カチオンの[2+2+2]反応における段階経路のエネルギー図を示す。

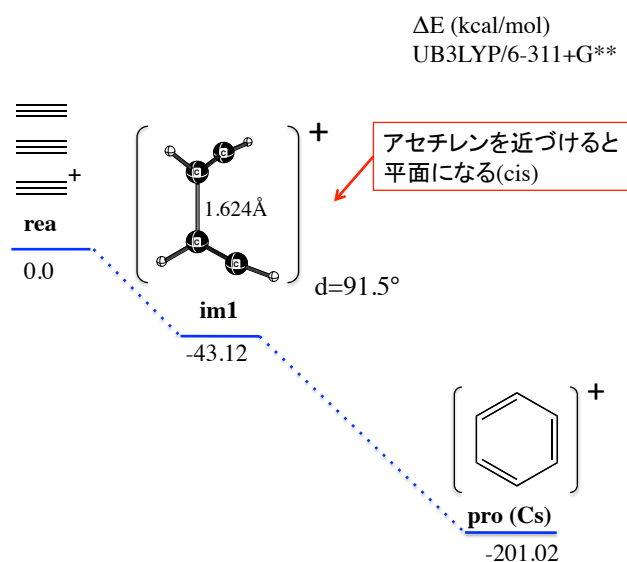


図 3. アセチレン三量体カチオンの段階反応

また、励起状態における反応機構についても解析した。

アセチレンカチオンに対するアセチレンの付加反応に関し、二量体の生成物の二面角は 91.5° であり、cis と trans の中間であるような構造となった。この二量体カチオンに対し、三分子目のアセチレンを近づけると、二量体部分は速やかに平面になり、二量体から三量体への経路は対称性 C_{2v} で進行した。二量体形成およびベンゼンカチオン形成のいずれの反応も障壁無しで進行し、ラジカルにおける反応性の高さを示す結果となった。

[1] S. Sakai, T. Udagawa, S. Kato, K. Nakada, *J. Phys. Org. Chem.*, **26**, 517 (2013).