

4P114

有機ホウ素化合物の光異性化反応に関する理論的研究

(九大先導研¹・名大院理²) ○糸山修平¹・塩田淑仁¹・安藤直紀²・深澤愛子²・山口茂弘²・吉澤一成¹

Theoretical study of photoisomerization of organic boron compounds

(IMCE, Kyushu Univ.¹, Nagoya Univ.²) ○ITOYAMA, Shuhei¹; SHIOTA, Yoshihito¹; ANDO, Naoki²; FUKAZAWA, Aiko²; YAMAGUCHI, Shigehiro²; YOSHIZAWA, Kazunari¹

【序】 ホウ素化チオフェン **1** (図 1 a) に光を照射すると、**1** のメシチル基上のメチル水素がチオフェン環 2 位の炭素へ [1,6]-シグマトロピー転位を起こし、その後 **1** は図 1 に示すような閉環化合物を与える。いっぽう、**1** の類似化合物であるホウ素化ジベンゾボレピン **2** (図 1 b) は、**1** とは異なり、光照射によって逆旋的な閉環反応を起こすことが報告されている¹。この **2** の反応は bora-Nazarov 環化と呼ばれるフォトクロミック反応であり、**2** の光異性体は熱によって容易に逆反応を起こす。

これらの 2 つの化合物はジアリールボラン骨格を共通に持つことから、同種の異性化反応を起こすと予想される。しかしながら、**1** では水素の転位による光異性化だけが起こり、**2** では bora-Nazarov 環化による光異性化だけが起こると報告されている。我々はこの現象に着目し、水素転位と bora-Nazarov 環化の 2 つの異性化経路における **1** の反応性の違いについて密度汎関数法を用いて理論的に考察した。

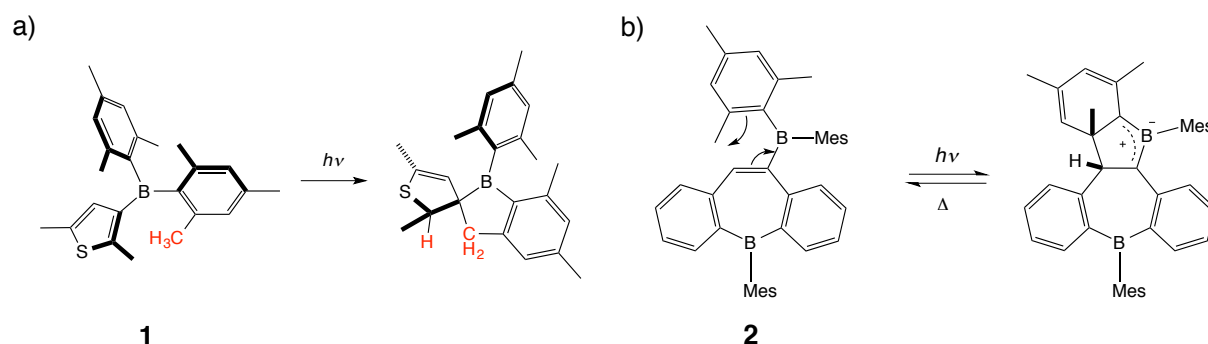


図 1. a) ホウ素化チオフェンの水素転位を伴う異性化と b) ホウ素化ジベンゾボレピンの bora-Nazarov 環化による異性化

【計算方法】 B3LYP 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。基底関数にはすべての原子に対して 6-31G*基底を用いた。スピン多重度は閉殻一重項、開殻一重項、三重項を考慮した。計算プログラムは Gaussian09 を用いた。

励起状態の計算は、基底状態の遷移状態から IRC 計算によって求めた経路上の構造をもとに TDDFT を用いた一点計算により求めた。

【結果】 図 2 に計算により明らかとなった水素転位を伴う異性化経路(図 2 a)と bora-Nazarov 環化による異性化経路(図 2 b)の基底状態のエネルギーダイアグラムを示す。

水素転位を伴う異性化経路は水素転位と閉環の 2 段階からなり、水素転位の過程では遷移状態が見られたが閉環の過程では遷移状態が見られなかった。この経路の遷移状態 TS σ と中間体 Int σ ではともに開殻一重項状態が最安定であった。Int σ の開殻一重項状態のスピン密度

について調べたところ、 $\text{Int}\sigma$ はチオフェン環上に非局在化したアリルラジカルを持ち、メシチル基上に非局在化したベンジルラジカルを持つビラジカルな構造をとっていた。 $\text{Int}\sigma$ のスピンの乗っている位置が閉環過程での結合部位に一致していることから、閉環過程ではラジカルカップリングを生じていることが明らかとなった。

Bora-Nazarov 環化は光過程の4電子ペリ環状反応であるから、この経路において**1**はウッドワード・ホフマン則に従って逆旋的に閉環する。この異性化経路では閉殻一重項の状態が最安定な経路であった。

基底状態に関してこれらの2つの経路の活性化エネルギーを比較すると、水素転位を伴う異性化の活性化エネルギーは56.1 kcal/mol、bora-Nazarov 環化による異性化の活性化エネルギーは87.4 kcal/molであり、水素転位に対してbora-Nazarov 環化が不利な反応であった。

これらの2つの異性化経路の計算結果をもとに各異性化経路の励起状態の計算を行った。励起状態では、水素転位を伴う異性化の活性化エネルギーは4.6 kcal/molであり、bora-Nazarov 環化による異性化の活性化エネルギーは30 kcal/molであった。励起状態においてもbora-Nazarov 環化は水素転位に対して不利な反応であった。

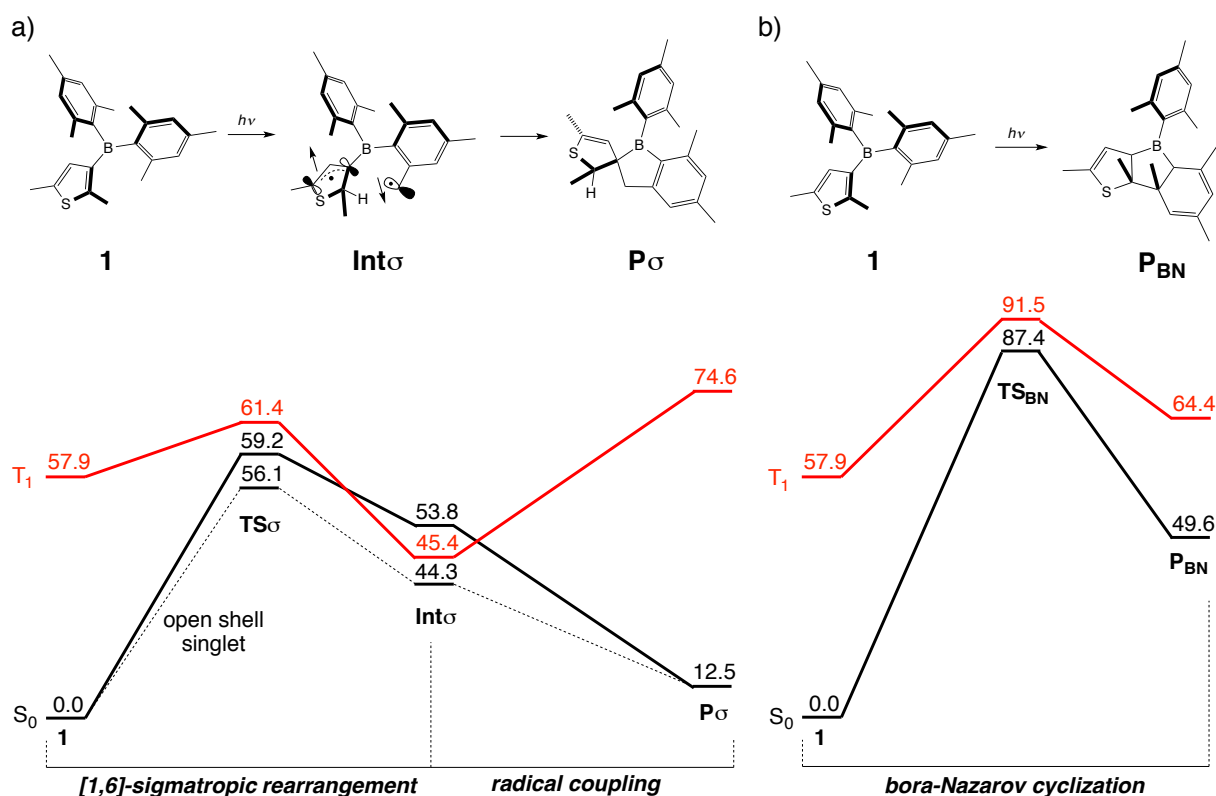


図2. a) 水素転位を伴う異性化過程と b) Bora-Nazarov 環化による異性化過程のエネルギーダイアグラム

【参考文献】

- 1) A. Iida, S. Saito, T. Sasamori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3760-3764 (2013).