

ジアジリンの熱分解反応に関する研究

分子研¹、筑波大²、Prince Edward Island 大³○崔隆基¹、永瀬茂¹、赤阪健²、Michael T. H. Liu³

1. 序

ジアジリンは 1960 年 Paulsen らによって報告されて以来、取り扱いの容易さや化合物の安定性などの理由によりカルベン生成の先駆物質として有機合成に幅広く用いられている。ジアジリンは光や熱によりカルベンと N_2 へ分解またはジアゾアルカンへの異性化がおきることが知られている (図 1)。熱分解反応メカニズムは、非常に短寿命の反応中間体の検出の難しさなどの理由により、過去に様々な研究が行われてきたにもかかわらずいまだに解明されていない。本研究は計算と実験とのインタープレイによりジアジリンの熱分解反応機構を明らかにするのを目指す。

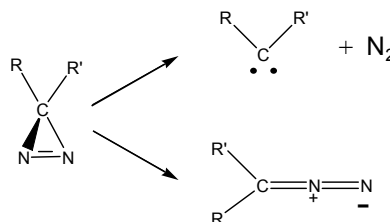


図 1

2. 方法

本研究では phenylchlorodiazirine(**1**), phenyl-*n*-butyldiazirine(**2**), 2-admantane-2,3'-[3H]diazirine(**3**) の熱分解反応を研究した。計算方法は B3LYP/6-31G(d)法を用いた。またジアゾアルカンへの異性化反応の遷移状態は多参照波動関数を用いないとうまく記述できないので MRMP(8,8)/CASSCF(8,8) 計算も並行して行った。

3. 結果

図 2 は **1** の熱分解反応のポテンシャルを表したものである。斜体の数字は MRMP(8,8)法によって得られたエネルギーで、その他は B3LYP 法で得られた値である。MRMP レベルでカルベンへの分解反応がジアゾアルカンへの異性化より 6.1kcal/mol 低いのが分かる。実際実験を行ったところカルベンが唯一の生成物として検出され、計算結果と良い一致を示している。**2** と **3** の結果及び考察は当日報告する予定である。

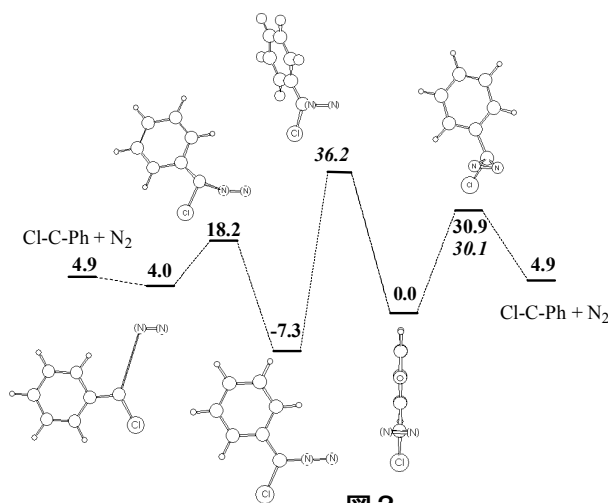


図 2

