

# 4P123 (Z)-1, 2, 4, 6 – Heptatetraene とそのヘテロ置換体の電子環化反応はペリ環状反応または擬ペリ環状反応？

(岐阜大工) ○ 酒井章吾

(序) (z)-1, 2, 4, 6 – Heptatetraene とそのヘテロ置換体である (2Z)-2, 4, 5-Hexatrienal, (zZ)-2, 4,5-Hexatrien-1-imine の熱的環化反応機構に関し、図-1 に示すようなペリ環状遷移状態を経る反応機構と擬ペリ環状遷移状態を経る反応機構が提案されており、どちらの遷移状態（反応機構）を経るかに関して多くの議論がなされているが、未だ定まっていない。

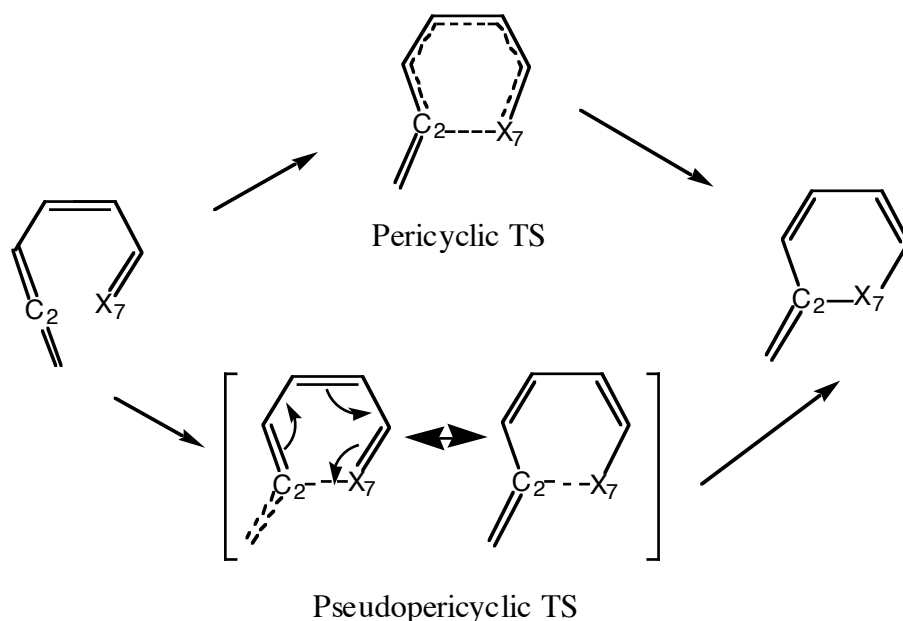


図-1. (z)-1, 2, 4, 6 – Heptatetraene 類のペリ環状反応および擬ペリ環状反応のモデルすなわち、ペリ環状逆旋的電子環化機構と7位のヘテロ原子のノンペアによる求核反応機構である。この反応機構に関し上記の3つの化合物の環化反応機構について *ab initio* 分子軌道法に基づいた CiLC-IRC 解析を行い調べる。

(計算方法) *ab initio* 分子軌道法を用いて反応の各平衡構造を求めた。特に CASSCF MO, Density Functional 法を用いた。基底関数としては 6-31G(d)を使用した。反応機構の解析には CiLC-IRC 法を用いて行った。CiLC-IRC 法の手順は次のとおりである。

- (1) 反応に関与していると考えられる軌道の全空間において CASSCF 計算を行う。
- (2) CASSCF 計算の後、CASSCF 空間においてユニタリー変換を行い局在化軌道を求める。この求められた局在化軌道は原子軌道様の軌道になっている。
- (3) 求められた局在化軌道空間内で **determinante** レベルでフル CI を行う。この結果、電子状態は分子の原子軌道様の軌道に対する電子の占有状態で表す事ができる。

CiLC 解析法は各配置で1つの結合をシングレットカップリング項と分極項で表されるものとする。すなわち、各配置の中で、隣り合わせの軌道間が同じスピン同士の結合（トリプレットカップリングと呼ぶ）に線を入れた場合、ある特定の結合の部分とその他の部分に分か

れる配置が存在する。この配置をその結合に対するシングレットカップリング項と呼ぶ。また、その軌道間で、一方の軌道に電子が偏った形の配置が存在し、これをその結合の分極項として取り扱う。

用いたプログラムとしては GAUSSIAN03, および GAMESS を使用した。

### (結果および考察)

(z)-1, 2, 4, 6 - Heptatetraene の環化反応に沿った CiLC-IRC の結果を図-2 に示す。

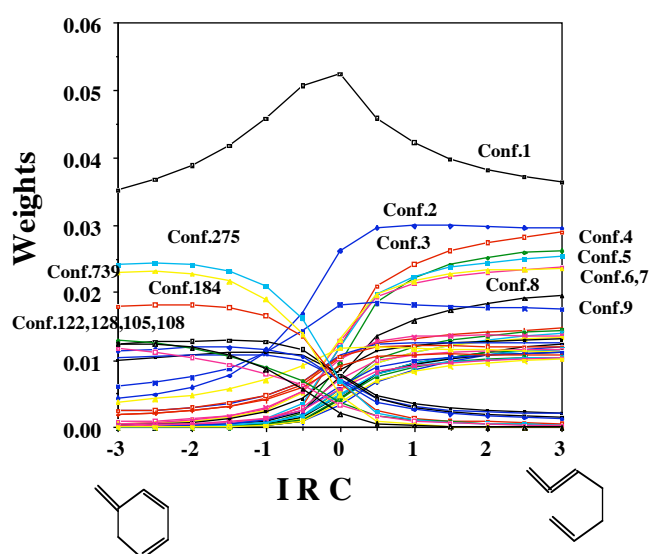


図-2 CiLC-IRC 解析

この CiLC 解析から最も特徴的なものは Conf.2 ( $C_1-C_2$  の結合に関するシングレットカップリング項) が Reactant 側 ((z)-1, 2, 4, 6 - Heptatetraene) から遷移状態近くまでほとんど変化が見られない。また同様に、Conf. 9 ( $C_1-C_2$  の分極項)も遷移状態に向かって幾分増加している。これは、反応の前半、reactant から遷移状態まで、 $C_1-C_2$  の  $\pi$  結合はほとんど反応に関与していない事が明らかである。それに対し Conf.3 ( $C_6-C_7$  の結合に関するシングレットカップリング項) は Reactant 側から遷移状態に向かって減少が見られる。また、同様に Conf.6 および Conf.7 (それぞれ  $C_4-C_5$  結合、 $C_2-C_3$  結合のシングレットカップリング項) も Reactant 側から遷移状態に向かって減少が見られる。すなわち、反応の前半では  $C_2$  から  $C_7$  のケクレ型  $\pi$  結合の減少が見られる。また、遷移状態から閉環反応側に対し、Conf. 275, Conf.184 はそれぞれ  $C_5-C_6$  および  $C_3-C_4$  のシングレットカップリング項に対応し、Conf. 739 は  $C_1-C_2$  および  $C_2-C_7$  のシングレットカップリング項がカップルしたものである。これらは  $C_2-C_7$  の  $\sigma$  結合の生成と  $C_1$  から  $C_6$  のケクレ型  $\pi$  結合の生成を示すものであり、(z)-1, 2, 4, 6 - Heptatetraene の閉環反応は逆施的に起こっている事が解る。この反応のより詳細な反応機構、およびヘテロ原子の場合の反応機構については当日発表する。