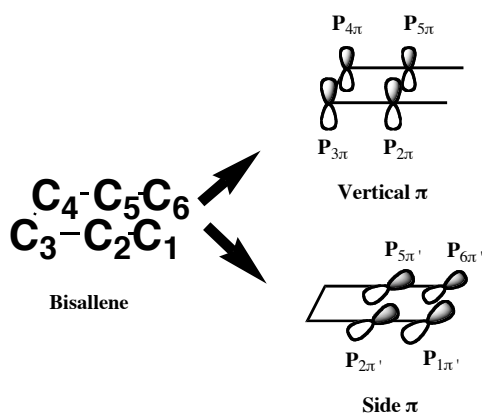


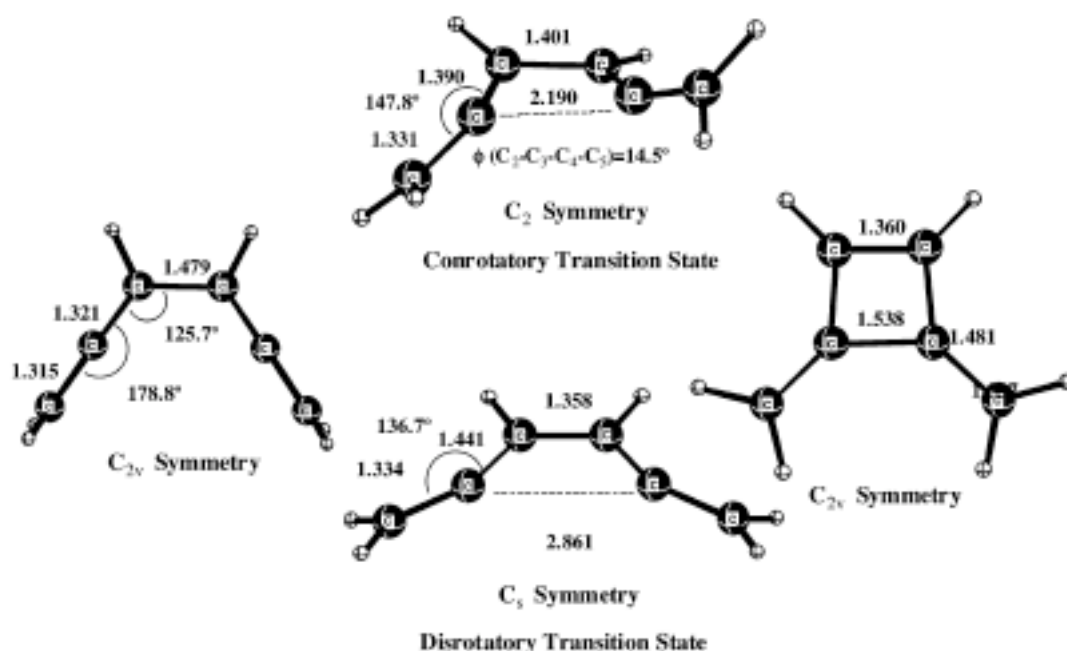
(岐阜大・工) ○酒井章吾

[序] ポリエンの電子環状反応は実験的にも理論的にも多くの研究がなされている。我々もブタジエン、ヘキサトリエン等の環化反応について理論計算よりその反応機構の特徴について明らかにしてきた。アレン基を含む bis(allene) の気相中での熱的反応により bis(methylene)cyclobutene がブタジエンと同様 Conrotatory の反応機構で生成されることが知られている。しかし、この環化反応機構に対しアレン基の役割については明確にされていない。特にアレン基の縦 π 軌道と横 π 軌道の働きに関しては明らかにされず、縦 π 軌道によりブタジエン類似物のように取り扱われてきた。本報告では CiLC-IRC 解析法によりこれらの軌道の相互作用、およびそれに至る機構について報告する。また、ビニルアレンについても取り扱った。



[計算方法] 反応の構造は 6-31G(d) 基底関数による CASSCF 計算により求め、反応機構の解析は CiLC-IRC 法を用いた。

[結果および考察] 反応物としての bis(allene) の Conrotatory および Disrotatory 反応径路における遷移状態、および生成物の構造は下図に示す。



Conrotatory の反応径路における遷移状態の特徴は環形成部分が反応物では平面 C_{2v} 対称性であるが遷移状態においてはブタジエン同様 14.5 度の二面角を持つことである。この二面角の最大値は 32 度になる。これは反応初期において C-C 結合の π 結合エネルギーの減少を最小減にするためだと考えられる。

次に Disrotatory および Conrotatory の反応径路に沿った各結合の重みを調べるために CiLC-IRC 計算を行いその結果を下図に示す。

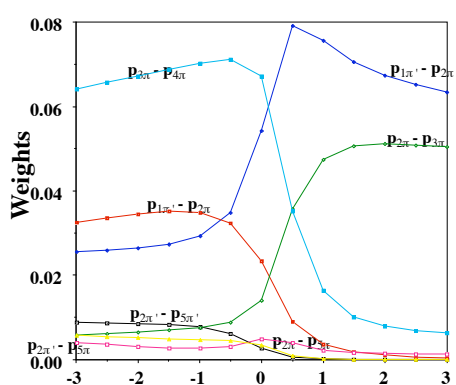


図 Disrotatory 径路における軌道の各結合相互作用の重み

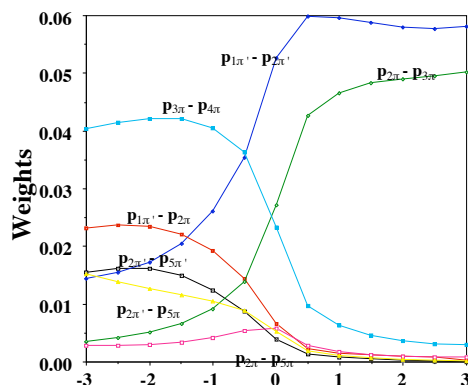


図 Conrotatory 径路における各結合相互作用の重み

Conrotatory 反応径路に関し遷移状態を中心にして C_2-C_3 (C_4-C_5) の π 結合と C_3-C_4 の π 結合の交換が見られる。一方、 C_2-C_5 の結合に関しては縦 π 同士の相互作用は縦 π と横 π の相互作用と同程度で reactants から遷移状態まで進行する。遷移状態近くで C_1-C_2 (C_5-C_6) の横 π 同士の相互作用が急激に減少し、これに対応して C_1 (C_6) の横 π と C_2 (C_5) の縦 π の相互作用が急激に増加する。このため、 C_2 と C_5 の横 π と縦 π の相互作用および横 π 同士の相互作用が増加し、横 π による相互作用が主な反応のドライビングフォースとなる。このように、ブタジエン様の相互作用は反応の初期過程で重要であり横 π の相互作用は反応の遷移状態から重要な役割を果たすことになる。すなわち、活性化エネルギーに対する重要な役割を果たしている。Disrotatory の反応径路に関しては C_2-C 生成に関する相互作用は非常に小さく、これは反応径路に沿った構造変化からの結果と一致する。また、ビニルアレンにおいて横 π と縦 π の相互作用が torquoselectivity (回転選択制) を決定する。