

# 軌道相互作用における対称性の解析的研究

Symmetrical Analysis on the orbital interactions

(Theoretical analysis of the Cope rearrangement of 1,5-hexadiene and phenyl derivatives)

酒 井 章 吾

Syogo Sakai

1, 5-ヘキサジエンの転移反応はその中心の遷移状態における対称性により反応機構が異なることが知られている。また、この反応は古くから知られているが置換基等の実験条件において目まぐるしく変化するためカメレオンのような反応として知られている。この条件による劇的な結果の変化の多くの反応機構モデルが提唱されている。しかしこの反応機構を明確に説明できる機構モデルが出るには至っておらずこの本質はほとんど明らかにされていなかった。そこでこの反応機構の違いの本質を知るため、先に我々が反応機構の解析に非常に有効な方法として提唱している分子軌道論に基づいたCiLC-IRC法を用いてこの問題に適応した。CiLC解析法は量子力学に基づいた計算を行いその結果をより直感的な概念で理解するための有効な方法であり、基底状態のみならず励起状態にも応用できることから、現在もいろいろな現象への適用がこころ見られている。これを運動エネルギーゼロで定義した反応径路に沿って行ったものがCiLC-IRCである。これを1, 5-ヘキサジエン誘導体のコープ転移に適応した結果は以下の通りである。

1, 5-ヘキサジエンとその1および2フェニル置換体のコープ転移の機構についてCASSCF法および(U)B3LYP汎密度関数理論を用いて研究した。1, 5-ヘキサジエンの反応に関しそのC<sub>2h</sub>対称面のポテンシャル面に対しCiLC解析を行った。その結果芳香族性の遷移状態、バイラジカル中間体に対し特徴的な電子状態を示すことが明らかになった。また芳香族性的遷移状態とバイラジカル中間体の間に新しい遷移状態があることをも明らかにした。一方、芳香族性遷移状態とビスアリル状態間においては電子的遷移状態が無いことをも示した。芳香族的遷移状態とバイラジカル中間体の領域がCiLC解析により明確に示すことができ、これを定義した。C<sub>2h</sub>対称性断面の付近において、フェニル置換体の反応が芳香族型遷移状態を経由する場合とバイラジカル中間体を経由する場合を明確に分類することができた。これらの分類、解析、および計算結果は1, 5-ヘキサジエンのフェニル置換体において計算値と実験値が見事に一致することからも支持された。このように我々の提案し導入したCiLC-IRC解析法はコープ転移の反応機構の問題に対しても有効な手段であることを示した。