

# 化学反応機構のパターン化と分類に関する基礎理論

(ブタジエンとエチレンのディールスアルダー反応の共奏  
およびステップワイズ機構に関する理論的研究)

Theory on the classification of chemical reactions.  
(Theoretical Analysis of concerted and stepwise mechanisms of  
Diels-Alder reaction between butadiene and ethylene)

酒 井 章 吾  
Shogo SAKAI

Diels-Alder反応は有機化学における最も重要な反応の一つであり、その反応機構は最も活発に議論された反応である。この反応の代表的なものはブタジエンとエチレンの環化反応であり、共奏的反應機構と段階的反應機構があることが知られており、共奏的反應機構は段階的反應機構よりもわずかに、起り易い。本研究ではこの二つの反應機構に関し反應機構のパターン化およびその分類のため、量子力学に基づいた非經驗的分子軌道計算を行って調べた。反應の反應物、生成物、遷移状態の構造は精度の高く、段階的反應機構の状態を表現することが可能であるCASSCF分子軌道法を用いて求めた。また、エネルギーの計算にはCASSCF法にさらに高次の電子相関を摂動法で取り込む方法を用いた。本研究で最も重要である反應機構の解析には近年私が提唱し種々の反應機構の解析に使用し成果を上げているCiLC-IRC法を用いた。

## 1. 共奏反應機構

共奏反應機構において、この遷移状態が芳香族性を示すかどうか、古くから議論的になっているが、その決着はなかなかつかなかった。これは遷移状態での芳香族性の証明にはその $\pi$ 結合と $\sigma$ 結合の等価性を示さねばならないからである。しかし、これらはその構造から推測することが不可能であった。そこで、ケクレ型ベンゼンと芳香族型ベンゼンにおけるCiLC解析の表現の違いを示した。その結果、CiLC表現では各結合の典型的結合様式の集合として芳香族性を表現することを示した。これは芳香族性の新しい表現である。これを基にして、ブタジエンとエチレンの共奏型の反應をその反應径路の計算に沿って解析を行った。その結果共奏型の反應の遷移状態は芳香族性を示すことが明らかになった。これによりDiels-Alder型反應の長年議論の中心であった遷移状態の芳香族性に関し決着を付けることができた。

## 2. 段階的反應機構

この段階的反應機構は二つのステップから成立っている。すなわち、ブタジエンの一方の炭素とエチレンの一方の炭素が結合し、バイラジカルの中間体を生成し、次のステップでもう一方の炭素同士がカップリングにより結合生成が起るといものである。最

初のステップの遷移状態はすでに知られており、生成されるバイラジカル中間体はエチレン部分の一方の炭素上におけるラジカルとアリル型のラジカルとのバイラジカルとして知られていた。しかしCiLC-CIRC 解析においてアリル型ではなく2位の炭素位置におけるラジカルであることが明らかとなった。また、第2のステップの遷移状態はまだ見いだされていなかったが、今回、新しく見つけた。この遷移状態は完全な立体的静電力で支配されている遷移状態であることをCiLC解析により明らかにした。