

化学反応と軌道対称性からの擦れに関する理論的研究

Theoretical studies on the chemical reactions and the deviation from the orbital symmetry rule

酒井省吾
(Shogo SAKAI)

芳香族性は現代有機化学において非常に重要な概念であるが、理論的な基準が明確に定義されていない。芳香族性のよく知られた定義は環状共役化合物とそれに対応する非環状共役化合物の π 共役エネルギーの差として知られている。

この概念から π Huckel 分子軌道法を基に $(4n+2)\pi$ 則が生まれた。この HMO 理論を用いた芳香族性の概念は解りやすく、これを基により正確な数値の基準が出された。しかし、これらの改良を含めて HMO 理論に基づいているため、非平面分子やより複雑な分子にこの概念・方法を適用するのはしばしば困難な場合がある。最近、Schleyer らは核磁気共鳴の化学シフトに対する遮へい効果を基にした芳香族性に対する指標として nucleus independent chemical shift(NICS)を提唱した。NICS の値は芳香族性と反芳香族性の分類法としては適当であるが、その定量性に関してはしばしば問題が在る。

我々は最近 *ad initio* 分子軌道法を基にした CiLC 解析法を用い、ベンゼンの芳香族性を特徴づけた。これに基づき6員環化合物の π 型共役化合物の芳香族性を報告した。この定義をさらに拡張し一般的な環状化合物の芳香族性に対する新しい指標を定義し、この指標の有効性について $(4n+2)\pi$ 則について検討した。また、この新しい指標をいくらかのペリ環状反応の遷移状態に対し応用し反応と芳香族性に関し新しい知見を得た。

計算には *ad initio* 分子軌道法を用いた。芳香族性の解析のための各結合に対し CiLC 解析法を用いた。CiLC 解析法の手順は次の通りである。

- (1) 取り扱う軌道（通常 π 軌道）の全空間において CASSCF 計算を行う。
- (2) CASSCF 計算の後、CAS 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 ($p\pi$) 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 Full 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わすことができる。
CiLC 解析法では各配置で一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。

一つの環状に対する芳香族性の指標として次のような定義を行う。

- (1) 環を構成する各結合の電子状態は等価で在ること。
- (2) 各結合においてシングレットカップリング項と分極項が等価になること。

以上の2つの条件からの擦れを芳香族性からの擦れとして表す。(1)については当然であり、(2)は共鳴安定化を示す。このような条件で以下の様な指標として表す。

$$IDA = D_s + D_p + G_{sp} \quad (1)$$

$$D_s = \left(\sum_{i=1}^n \frac{|S_i - S_{av}|}{S_{av}} \right) / n \quad (2)$$

$$D_p = \left(\sum_{i=1}^n \frac{|PA_i - P_{av}| + |PB_i - P_{av}|}{2P_{av}} \right) / n \quad (3)$$

$$G_{sp} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{|S_i - PA_i| + |S_i - PB_i|}{2S_i} \right) / n \quad (4)$$

S_i : weight of the singlet coupling term for the i -th bond

S_{av} : average of the weights of the singlet coupling terms for all bonds

PA_i, PB_i : weights of the polarization terms for the i -th bond

P_{av} : average of the weights of the polarization terms for all bonds

n : number of bonds in the ring

C_nH_n の環状化合物の指 \textcircled{R} IDA を求めた結果 $(4n + 2) \pi$ 則との間に見事な一致を見いだした。