

【緒言】 周辺共役 10 π 電子系芳香族である Cycl[3.2.2]azine は、電子不足複素環であるピロリンに電子過剰複素環であるピロールが2つ縮環したユニークな C_{2v} 構造を有し、芳香族性に関する理論解析の対象となっている[1]。一方、その反応性に関して、ピロール環の電子過剰状態を反映するのかそれとも周辺 10 π 電子系芳香族化合物としての安定性を反映するのか、合成化学上の見地からも興味深い化合物である。本報告では、親電子試薬 5-cyano-4-methylthiomaleimide と Cycl[3.2.2]azine, Benzo-cycl[3.2.2]azines, 6-dimethylamino-cycl[3.2.2]azines との反応を試み、その反応性を明らかにするとともに、母核である Cycl[3.2.2]azine および一連の新規化合物の電子スペクトルに関して分子軌道計算を行った。

【合成および計算手法】 Cycl[3.2.2]azine (**1a**)の合成は既報[2]で行い、これを 5-cyano-4-methylthiomaleimide と酢酸中で8時間加熱還流することで、目的とする 4-([2.2.3]cyclazin-1-yl)-2,5-dioxo-1H-pyrrole-3-carbonitrile (**2a**)が得られた。同様なスキームに従い、(**2b**), (**2c**), (**5a-5d**)を合成した。

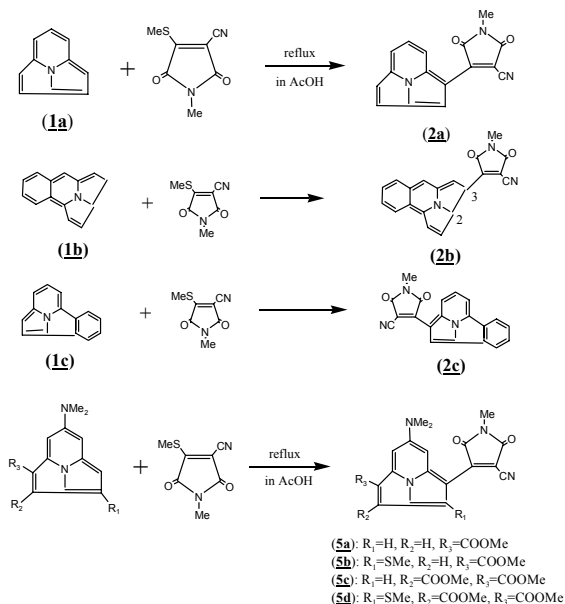


Fig.1 cycl[3.2.2]azine と 5-cyano-4-methylthiomaleimide との反応

構造最適化は DFT(B3LYP)/cc-pVDZ で行い、得られた構造に対して TD-DFT(B3LYP)/6-31+G*, SA(State-Averaged)-CASSCF(8,8)/ANO-s, MS(Multi-State)-CASPT2/ANO-s による垂直遷移エネルギー計算を、Gaussian 98, MOLCAS ver.5.4 を用いて行った。

【結果および考察】

5-cyano-4-methylthiomaleimide との反応が進行したことから、Cycl[3.2.2]azine は周辺 10 π 電子系を構成しつつも、求核試薬としてのピロール部の反応活性を保持していることが示唆される。Cycl[3.2.2]azine の吸収スペクトルに関する分子軌道計算は Ghosh らによる variable-PPP 計算による報告のみであり[3]、彼らの計算では可視部第一吸収帯の帰属がなされていなかった。MS-CASPT2/ANO-s による本計算の結果、この吸収は $1^1B_2(\pi(4b_1) \rightarrow \pi^*(4a_2); f=0.0088)$ への励起に対応すると推定される。さらに TDDFT(B3LYP/6-31+G*)により、Cycl[3.2.2]azine およびその新規誘導体の $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギー計算を行い、実測値との比較を行った。TDDFTの詳細は当日報告する。

Table 1 SA-CASSCFおよびLS-MS-CASPT2によるCycl[3.2.2]azineの励起状態の帰属

State	SA-CASSCF			LS-CASPT2			MS-CASPT2 ΔE	expl. ΔE loge
	ΔE	f	$\langle x \rangle^2$	ΔE	ω	Lshift		
$1^1A_{1g}(S_1)$			-53.64	0.72	0.3			
$2^1A_{1g}(\pi-\pi^*)$	5.63	2×10^{-6}	-53.70	4.33	0.71	0.3	4.13	
$3^1A_{1g}(\pi-\pi^*)$	6.14	0.0057	-53.40	5.53	0.71	0.3	5.38	
$4^1A_{1g}(\pi-\pi^*)$	6.55	0.30	-53.60	5.22	0.70	0.3	5.73	3.05 3.6 4.41 3.8
$1^1B_2(\pi-\pi^*)$	3.75	0.088	-53.46	2.98	0.72	0.3	2.92	5.56 4.6
$2^1B_2(\pi-\pi^*)$	5.88	0.0036	-53.85	4.50	0.70	0.3	4.61	
$3^1B_2(\pi-\pi^*)$	6.54	0.189	-53.76	5.39	0.71	0.3	5.44	
$4^1B_2(\pi-\pi^*)$	7.69	0.123	-63.51	5.81	0.70	0.3	5.89	

【参考文献】

- [1] T.Kurihara, A.Kerim and A.Ohta, *J.Heterocyclic.Chem.*,31,929 (1994)
- [2] Y.Tominaga, Y.Shiroshita, T.Kurokawa et al, *J.Heterocyclic.Chem.*, 26,477 (1989)
- [3] B.Ghosh,D.Ghosh,A.Das Gupta and N-K.Das, *J.Indian.Chem.Soc.*,70,693 (1993)