

3-アザシクロヘプタトリエンにおける 1,5-シグマトロピー転位の DFT/B3LYP 計算に基づく反応経路解析

佐竹恭介, クリス・コルドニエ, 岡本秀毅, 木村 勝

岡山大学大学院自然科学研究科, 岡山大学アドミッションセンター

(〒700-8530 岡山市津島中3丁目1-1)

緒言： シクロヘプタトリエン系において熱許容な 1,5-シグマトロピー水素転位反応による異性化はこれまでに広く実験的, 理論的に検討されてきた。我々は, シクロヘプタトリエンの窒素類縁体である 3-アザシクロヘプタトリエン (4*H*-アゼピン) 誘導体 **1** の合成法を見だし, その反応性を検討する過程で **1** が比較的容易に 2-アザシクロヘプタトリエン (3*H*-アゼピン) 誘導体 **4** に異性化することを見いだした。この異性化の過程の解析を試みた結果を報告する。

計算法： 7-メトキシ-4-フェニル-4*H*-アゼピン (**1**) には 1,5-水素移動で関連付けられる 7 個の異性体が存在し, それらに至る 7 個の遷移状態を考えることができる。これら異性体および遷移構造の初期座標は Chem3D に組み込まれた AM1 計算により得た。得られた初期座標を基に Gaussian03 あるいは Gaussian98 プログラムパッケージを用いて B3LYP/6-31G(d,p) レベルの計算により構造最適化を行い, アゼピン異性体の構造, 遷移状態の構造およびそのエネルギー値を得た。

結果： 4*H*-アゼピン (**1**) は熱力学的に不安定な **2** に異性化し次いで速い反応により安定な 3*H*-アゼピン (**3**) に至る。さらに最も安定な 3*H*-アゼピン (**4**) に異性化することが示唆される。従って **1** から **4** への異性化反応は k_1, k_3 を律速とする逐次反応で解析可能であることがわかった。さらに, 化合物 **1** から **3** への異性化については熱禁制とされる 1,7-シグマトロピー水素転位(TS4) についても考慮したところ 1,5-シグマトロピー水素転位に比べて 30 kcal/mol 以上不安定な遷移状態であることが示唆された。

