

1. メルドラム酸の酸性度の異常性

メルドラム酸(Meldrum's acid)はカルボニル基の α 位の酸性に基づく C-H 酸であるが、関連するカルボニル化合物に比べ異常に高い酸性を示し、これは例外であるとみなされてきてきた (図 1)。酸性度は C-H σ 空軌道への塩基電子の非局在化と考え空軌道の電子受容能に着目した。本研究ではフロンティア軌道(FMO)理論というカノニカル単一軌道では表現できない反応性を表現しうる我々が提案した新しい局在化軌道 (反応性軌道) を用い、一連のカルボニル化合物の α 位の C-H σ^* 空軌道の電子受容能を算出した。このような C-H σ^* 空軌道の電子受容能からは、メルドラム酸の酸

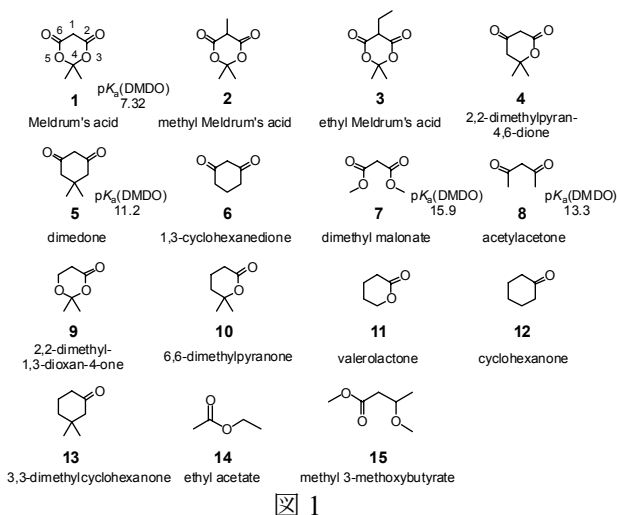


図 1

性は決して異常なものではなく、他のカルボニル基を有する C-H 酸も含めて例外ではなく期待できる性質であることがわかった[2]。

2. 反応性軌道 (Reactive Hybrid Orbital) の定義

本文フロンティア分子軌道論は反応性の指標

として用いられているが、軌道のカノニカル性のため反応中心に局在するわけではなく、官能基ないしは反応中心に局在化した反応性を必ずしも表現しない。そこで我々は、単一の混成分子軌道の形を持った反応性混成軌道 (Reactive Hybrid Orbital, RHO) と呼ばれる、局在しつつ反応性を記述する軌道を得るための手法を開発した[1]。電子受容性軌道 ϕ_{unoc} が空分子軌道の線形結合で (1) 式のように表現される時、この軌道のエネルギー

$$\phi_{\text{unoc}} = \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j \psi_j \right) / \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

準位は (2) 式のように評価される。ここで ϵ_j は

$$\lambda_{\text{unoc}} = \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j^2 \epsilon_j \right) / \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j^2 \right) \quad (2)$$

分子軌道 ψ_j のエネルギー準位であり、Hartree-Fock-Roothaan 方程式を解くことで得られるものである。 ϕ_{unoc} は原子軌道の線形結合 (LCAO) で (3) 式のように表現される。このうち、

$$\phi_{\text{unoc}} = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu} \quad (3)$$

反応中心 (ここでは A と表す) 上の寄与だけを抜き出せば (4) 式, サイト軌道密度 f_{unoc} と指数 ρ_{unoc}

$$\phi'_{\text{unoc}} = \sum_{\mu \in A} c_{\mu} \chi_{\mu} \quad (4)$$

をそれぞれ (5), (6) 式のように定義できる。

$$f_{\text{unoc}} = \langle \phi_{\text{unoc}} | \phi'_{\text{unoc}} \rangle \quad (5)$$

$$\rho_{\text{unoc}} = f_{\text{unoc}} / \lambda_{\text{unoc}} \quad (6)$$

$2f_{\text{unoc}}$ は、原子 A に属する ϕ_{unoc} 内の受容電子数に対応する。また ρ_{unoc} は Hückel 近似に基づいた超非局在化度 (superdelocalizability) に似た量となってい

*ohwada@mol.f.u-tokyo.ac.jp

る [2]。我々は式(2)中の d_j 値を ρ_{unoc} 値の最大化によって得た。ここで最大化にあたっては、 $1/\rho_{\text{unoc}}$ を Davidon-Fletcher-Powell 法によって数値的に最小化した。つまり、この新しい局在化空軌道は[反応軌道密度] / [軌道エネルギー]という値を最大にするように定義している。このように最適化された d_j によって式(2)で表現される ϕ_{unoc} を、特に空 RHO と呼ぶ。図 1 のカルボニル化合物の電子受容中心の反応性 (C-H σ^* 空軌道) を評価した。

3. 電子受容能と脱プロトン化エネルギー

DMSO 中の酸性は気相中の脱プロトン化エネルギーと相関がある。通常の LUMO (図 2A) と CH 結合部分を反応中心とする空 RHO 軌道 (B) を下図 (図 2) に示す。

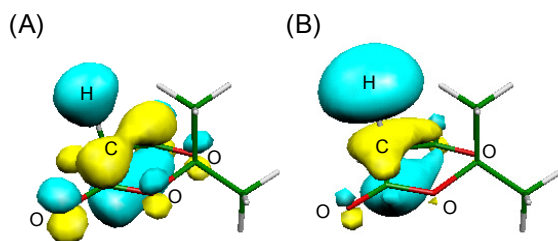


図 2

空 RHO 軌道はより反応中心に局在化しているのがわかる。LUMO エネルギーと脱プロトン化エネルギーをプロットすると図 3 の様にばらつきがある。特にメルドラム酸 **1** は一番低い LUMO エネルギーを持つわけではない。一方、脱プロトン化エネルギーは空 RHO の軌道エネルギー λ_{unoc} と相関があることがわかった (図 4)。**7, 8** は非環式カルボニル化合物であり、塩基による脱プロトン化の構造が基底構造から変化するため、脱プロトン化の遷移構造を活性構造と考えその構造に基づく空 RHO の軌道エネルギー λ_{unoc} を採用すると相関はさらに高くなった (図 4 参照)。以上の

ことからメルドラム酸の酸性度は他のカルボニル化合物と同様に予測可能な酸度であると提案する。

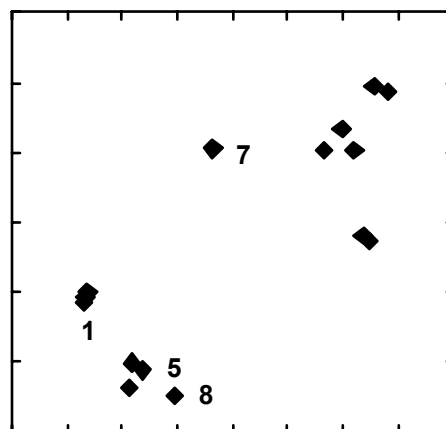


図 3 LUMO エネルギーと脱プロトン化エネルギーの関係

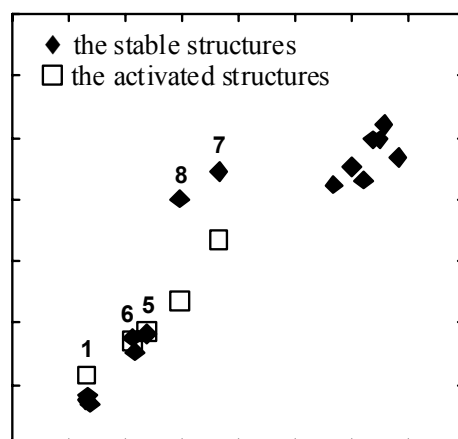


図 4 空 RHO エネルギーと脱プロトン化エネルギーの関係

参考文献

- [1] H. Hirao, T. Ohwada, J. Phys. Chem. A, 107, 2875-2881 (2003).
- [2] S. Nakamura, H. Hirao, T. Ohwada, J. Org. Chem., 69, 4309-4316 (2004).