

1. はじめに

[2.2.3]シクラジン(**1a**)は、周辺共役化合物である[10]アヌレンの中心を窒素原子で架橋した C_{2v} 空間対称性を有し、芳香族性に関するトポロジカル解析のモデルとして用いられてきた [1]。Hueckel 則によると、この分子は芳香族安定性を示すことが予想される。

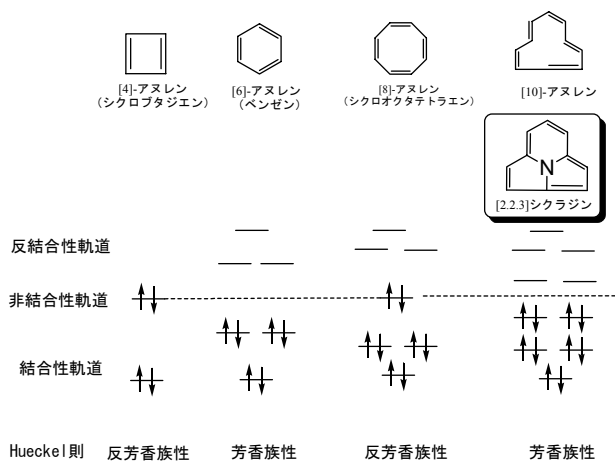


図1 単環性共役ポリエンの π 電子軌道とHueckel則に基づく芳香族性の分類

ところで、電子不足型複素環であるピリジンに電子過剰型複素環であるピロールが二つ縮環したそのユニークな分子構造は、ピロール環部が未だ電子過剰状態としての反応性を示すのか、それとも周辺 10π 電子系芳香族化合物としての高い電子非極在化状態を反映した反応性を示すのか、合成化学上の見地からも興味を持たれる。

我々は、(**1a**)の新規合成法[2]を見だし、親電子試薬 5-cyano-4-methylthiomaleimide と各種[2.2.3]シクラジン誘導体との反応を試み、対応する新規誘導体(**2a**, **2b**, **2c**, **5a-5d**)を合成した。この結果から、(**1a**)は周辺 10π 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。一連の化合物は可視部にシクラジン環に由来する強い $\pi-\pi^*$ 吸収帯を有しており、その帰属に興味を持たれたため、分子軌道計算に基づく理論的解析を試みた。

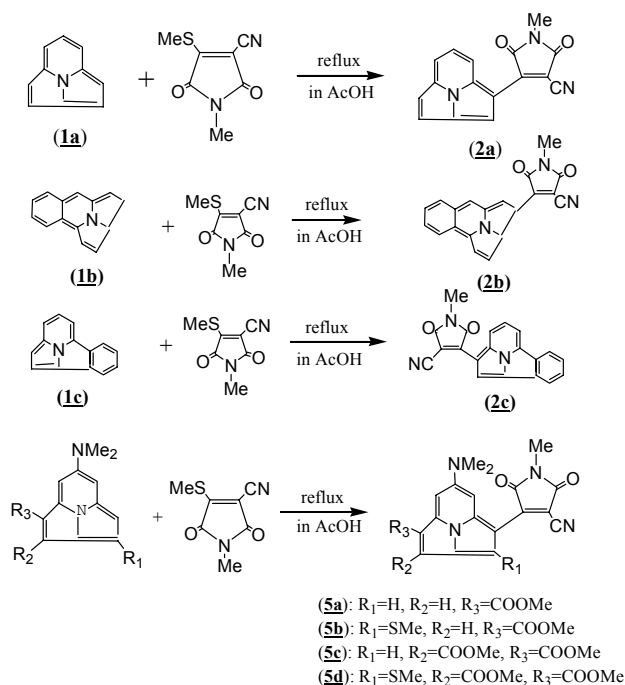


図2 新規シクラジン誘導体の合成スキーム

2. 計算手法

(**1a**, **2a**, **2b**, **2c**, **5a-5d**)の構造最適化はDFT(B3LYP)/cc-pVDZで行い、 $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギーはTDDFT(B3LYP/6-31+G*)により算出した。

[2.2.3]シクラジン(**1a**)の $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギーは別途MS-CASPT2計算で見積もった。フロンティア軌道近傍のCAS(10,8 : 0044 : $a_1 b_2 a_2 b_1$)と、Rydberg軌道(6 b_1)上位 π 軌道(7 b_1)を考慮したCAS(10,10 : 0046 : $a_1 b_2 a_2 b_1$)の二通りの選択を行い、 $\pi-\pi^*$ 励起状態 (A_1, B_2) に対して4状態平均CASSCF、さらにMS-CASPT2計算を行って最終的な状態エネルギーを求めた。基底関数は、ANO-S (C, N, 0 [3s2p1d]/H[2s]) に Kaufman らの (8s8d8d) \rightarrow [1s1p1d] diffuse 基底関数を電荷重心に加えたものを用いた。

TD-DFT 計算には Gaussian98, CASSCF および CASPT2 計算には MOLCAS ver.5.4 を用いた。

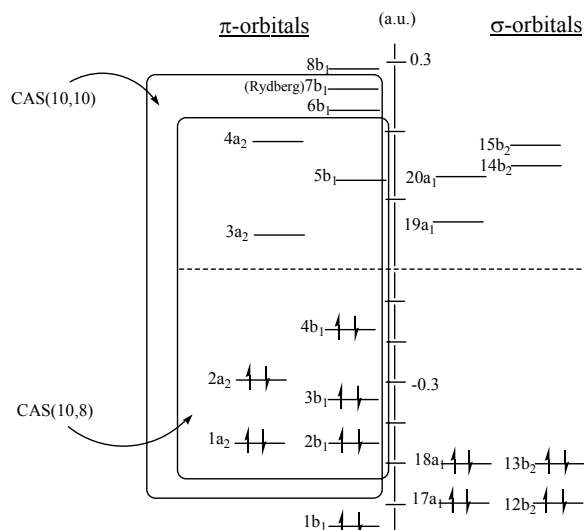


図3 [2.2.3]シクラジンのフロンティア軌道群のエネルギーレベル (RHF/cc-pVDZ)

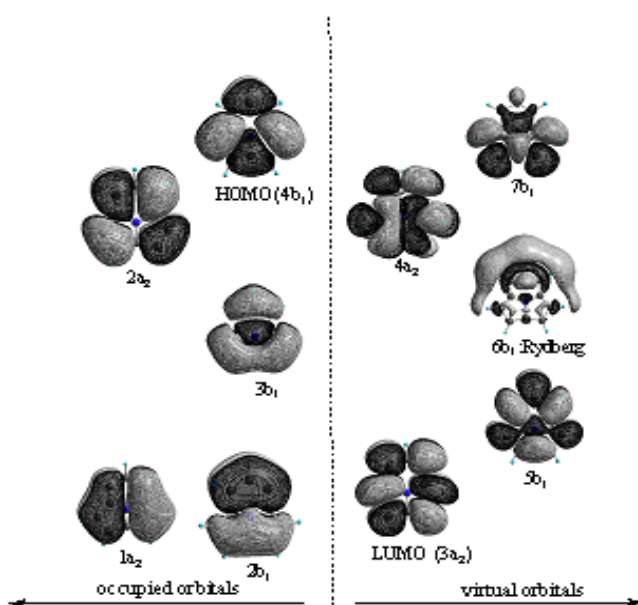


図4 [2.2.3]シクラジンのフロンティア軌道周辺の分子軌道図

3. 結果及び考察

3.1 各種誘導体の電子スペクトル(TD-DFT)

エタノール中室温での電子スペクトル測定の結果、各種誘導体は可視領域に強い一本の π - π^* 吸収を有する。TD-DFT 計算では、[2.2.3]シクラジン(1a)の振動子強度が異常に小さく算出された。

表1 [2.2.3]シクラジン誘導体の $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収波長(実験値およびTDDFT)

| entry | TDDFT (vacuum) | | weights of main configurations | experiment (in EtOH) | |
|-------|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| | $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ | oscillator strength | | $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ | $\log \epsilon$ |
| 1a | 364 | 0.05 | 0.65(H->L) | c.a. 420 ^b | c.a. 3.6 ^b |
| 2a | 473 | 0.38 | 0.61(H->L) | 513 | 4.52 |
| 2b | 519 | 0.39 | 0.61(H->L) | 562 | 4.33 |
| 2c | 494 | 0.47 | 0.62(H->L) | 541 | (insoluble) |
| 5a | 561 | 0.39 | 0.62(H->L) | 614 | 4.33 |
| 5b | 633 | 0.17 | 0.64(H->L) | 590 | 4.18 |
| 5c | 580 | 0.36 | 0.62(H->L) | 624 | 4.37 |
| 5d | 635 | 0.15 | 0.65(H->L) | 592 | 4.19 |

3.2 [2.2.3]シクラジン(1a)の電子スペクトル (MS-CASPT2)

[2.2.3]シクラジン(1a)の可視～紫外領域の主ピークは3本(3.05, 4.41, 5.56) (eV)で、各ピークにショルダーらしき副吸収が観測された。これらの帰属に関して、Ghosh らの variable- β PPP 計算による報告があり、第2主吸収ピークから順に、3.97(4.29), 4.75(4.52), 5.29(5.08) (計算値(実験値))と同一されている[3]。この報告では、[2.2.3]シクラジン(1a)の色彩を決定している $S_1 \leftarrow S_0$ 励起の帰属が不明な上に、各励起状態の性格に対する詳細な解析もなされていない。計算の信頼性にも疑問が残る。

MS-CASPT2/ANO-Sによる本計算の結果、第1吸収ピークは $1^1B_2(\pi(4b_1) \rightarrow \pi^*(4a_2))$: $f=0.0088$ への励起に対応し、Ghosh らの 3.97eV のピークはショルダーを同一したものと考えられる。他のピークおよびショルダーの帰属に関する詳細も併せて報告する。

表2. [2.2.3]シクラジンの基底状態および低位の価電子励起状態 (SA-CASSCF/MS-CASPT2: 基底関数 ANO-S, active space (0046:a1b2a2b1) levelshift=0.3)

| State | SA-CASSCF | | | LS-CASPT2 | | MS-CASPT2 | | expl. | |
|---------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------|-----------------|------------|------------|------------|----------------|
| | ΔE | f | $\langle x^2 \rangle$ | ΔE | ω Lshift | ΔE | ΔE | ΔE | loge |
| $1^1A_1(g_s)$ | | | -53.64 | 0.72 | 0.3 | | | Our work | |
| $2^1A_1(\pi-\pi^*)$ | 5.63 | 2×10^{-6} | -53.70 | 4.33 | 0.71 | 0.3 | 4.13 | 3.05 | 3.6 (shoulder) |
| $3^1A_1(\pi-\pi^*)$ | 6.14 | 0.0057 | -53.40 | 5.53 | 0.71 | 0.3 | 5.38 | 4.41 | 3.8 |
| $4^1A_1(\pi-\pi^*)$ | 6.55 | 0.30 | -53.60 | 5.22 | 0.70 | 0.3 | 5.73 | 4.41 | 4.6 (shoulder) |
| $1^1B_2(\pi-\pi^*)$ | 3.75 | 0.088 | -53.46 | 2.98 | 0.72 | 0.3 | 2.92 | 3.04 | 3.66 |
| $2^1B_2(\pi-\pi^*)$ | 5.88 | 0.0036 | -53.85 | 4.50 | 0.70 | 0.3 | 4.61 | 4.29 | 3.86 |
| $3^1B_2(\pi-\pi^*)$ | 6.54 | 0.189 | -53.76 | 5.39 | 0.71 | 0.3 | 5.44 | 4.52 | 3.74 |
| $4^1B_2(\pi-\pi^*)$ | 7.69 | 0.123 | -63.51 | 5.81 | 0.70 | 0.3 | 5.89 | 5.08 | 4.57 |

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)