

### 3740. シグマトロピー転位

$\sigma$  結合の開裂を伴い遷移状態として安定な 6 電子共役状態の中間体を経る転位反応です. 転位する位置をつけて, 図 1, 2 に示すように名前が付けられます.

#### [3,3] シグマトロピー転位

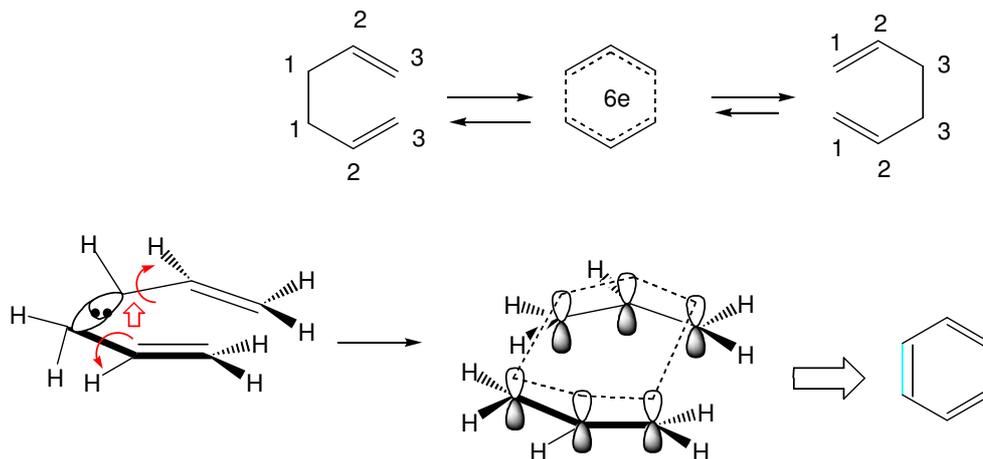


図 1. [3,3] シグマトロピー転位

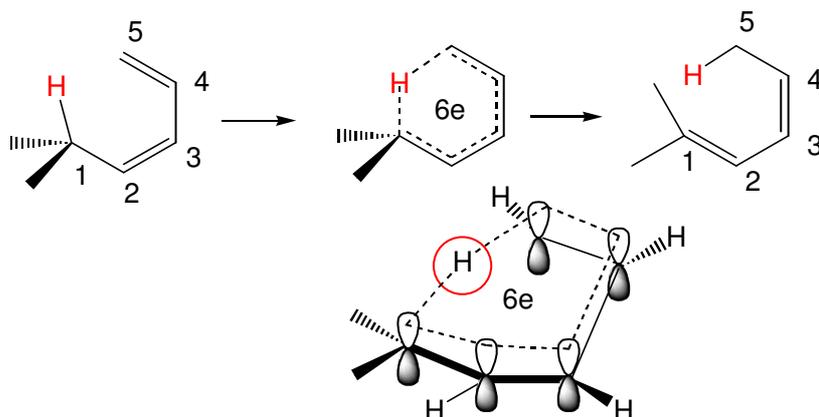


図 2. [1,5] シグマトロピー転位

環状 6e 共役の安定性の起因は芳香族性です. 概念的に説明すると, 環状に共役する電子の最低エネルギー準位の分子軌道に入る電子の運動エネルギーが 0 となります. そのため, 共役状態は安定化です. 余談ですが, 4e 系では最低エネルギー準位の分子軌道に入る電子の運動エネルギーが 0 ですが, その上の 2 つの分子軌道は縮重 (あるいはエネルギー的に縮重に近い状態) にあり, それらの軌道に 2 つの電子が入ることになります. Hund 則により, 3 重項状態となります. 3 重項状態は, 不対電子を 2 個もち (つまり結合していない), 化学結合 1 本分の安定化エネルギーを失っています. したがって, エネルギー的には高い状態となるのです.