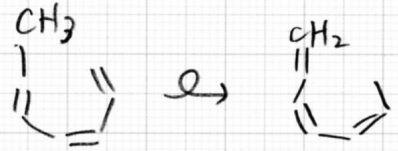


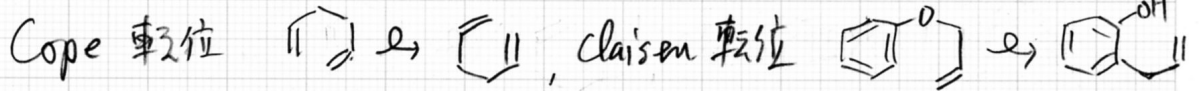
シグマトロピー転位

π 電子系に隣接する結合が分子内反応で新しい位置に移る。
 新しい結合の両端は旧結合の両端からそれぞれ、 j 番原子
 であるとき $[i, j]$ sigmatropy と呼ぶ。

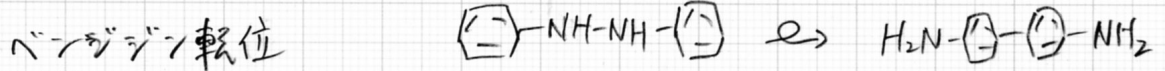
例1) 水素 $[1, 7]$ シグマトロピー
 ビタミンD3 \rightarrow エタミンD3



例2) $[3, 3]$ シグマトロピー



例3) $[5, 5]$ シグマトロピー

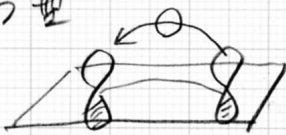


解説 (軌道反応とする)

① 水素の転位 $[1, j]$ シグマトロピー

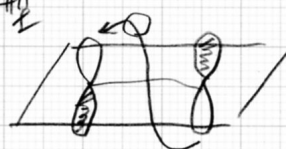
協奏機構はラジカル中間体ではない。軌道は2つのSOMO (考慮)

スプラ型



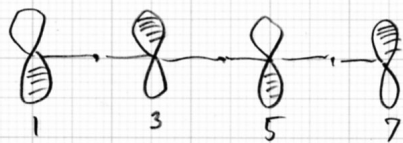
Suprafacial 面片側

アンタラ型



antarafacial 面横切り

H1s1には表裏なし。アリル型ラジカルの SOMO (補い) 判断



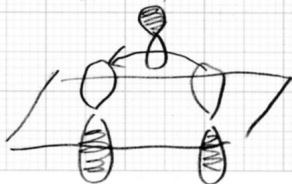
選択律: $j = 4m + 1$ スプラ
 $4m + 3$ アンタラ

さらに立体制約を考えると j が小さいときはスプラに限られる。

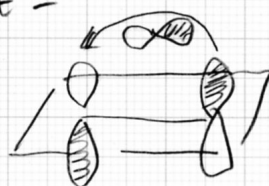
(したがって スプラ型転位は $[1, 3]$ 禁制, $[1, 5]$ 許容

(例1の $[1, 7]$ 転位は アンタラ で進行する)

② メチル基の転位 $[1, j]$ シグマトロピー



Supra-supra

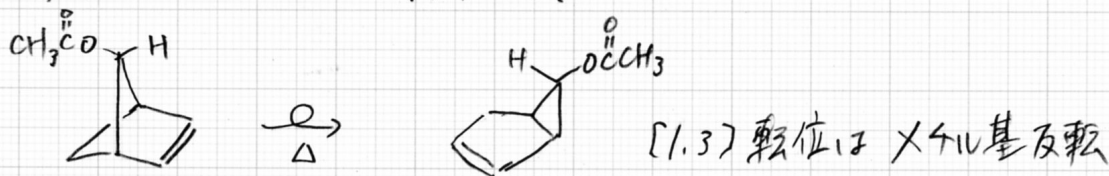


Supra-antara

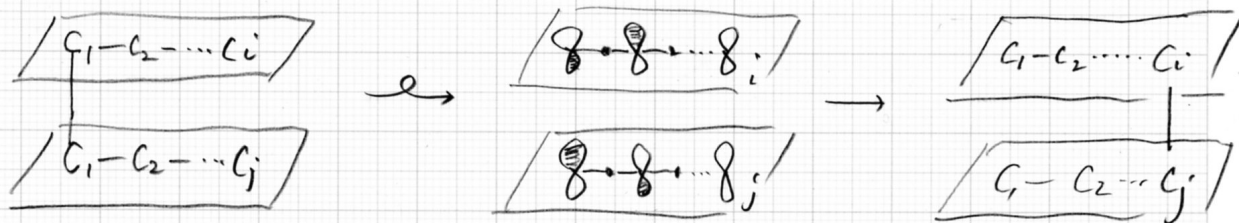
X4L基例のπ-π遷移の場合、立体反転を伴う。

選択律 $j = 4n + 1$ 反転しないσπ (反転するπ-π)
 $4n + 3$ 反転するσπ (反転しないπ-π)

jが小さいときはσπ遷移に限られる。



③ $[i, j]$ シフトのσπ-

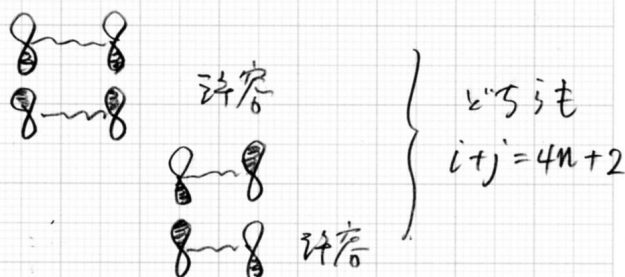


選択律 $i + j = 4n + 2$ σπ-σπ または π-π-π-π
 $= 4n$ σπ-π または π-σπ

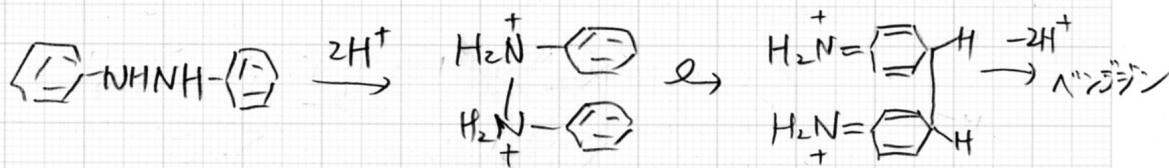
σπ-σπの説明

$i = 4n + 1, j = 4n + 1$ の

$i = 4n + 3, j = 4n + 3$ の



例(2,3) $i + j = 6, 10$ のσπ-σπで進行する。



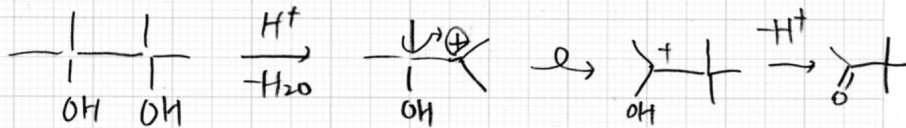
光反応は熱反応と逆の選択律をもつ。

④ イオンの転位

(i) カルボカチオンで Eドット [1,2] シフト, アルキル [1,2] シフト

(Meerwein-Wagner 転位)

C⁺γ-β-β⁺α-α⁺ 転位 (X4R [1,2] シフトの一例)

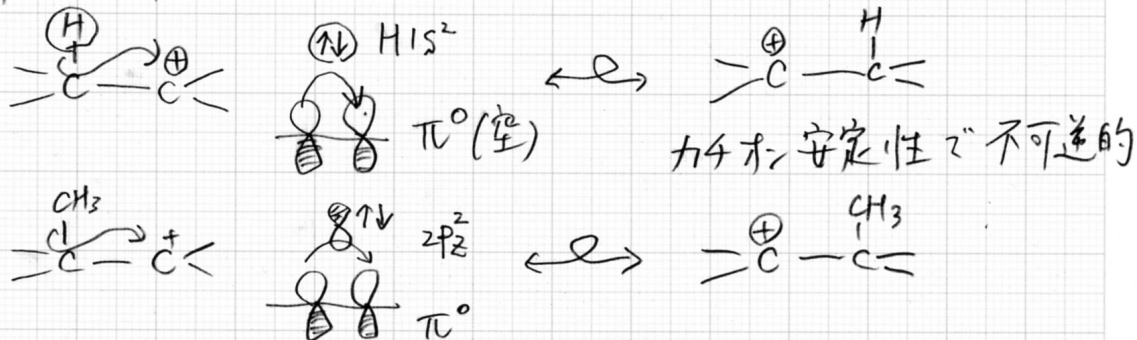


電子欠乏原子へ, 電子対を持つ基が転位する

電子欠乏炭素の場合 [1,2] 転位を (2+0)π 電子型の選択律適用

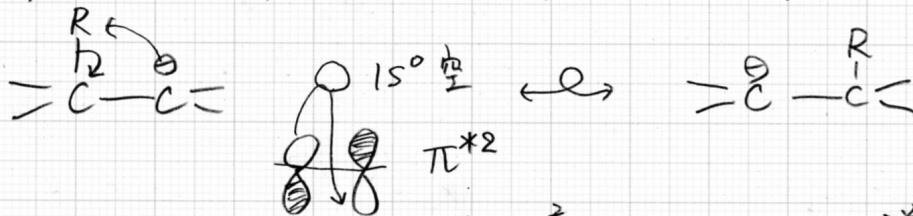
可能な 4n+2 π-スで スラ・スラ 許容 (X4R なら立体保持)

具体的には,



電子欠乏原子が O の場合 (Baeyer-Villiger 酸化, ヴィン法の途中) や N のとき (Beckmann 転位, Hoffmann 転位, Curtius 転位) などは 選択律や立体化学が あらゆるものもある。

(ii) カルボアニオンで γβ-β [1,2] シフト や アルキルカチオン [1,2] シフト を考えると,



可能な 4π 電子型 選択律を適用 カチオンのときと逆 スラ・スラ 許容

(iii) [1,4] シフト を考えると, [1,2] シフトと 選択律は逆になる。

