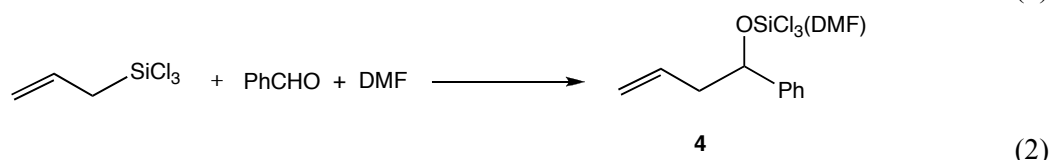
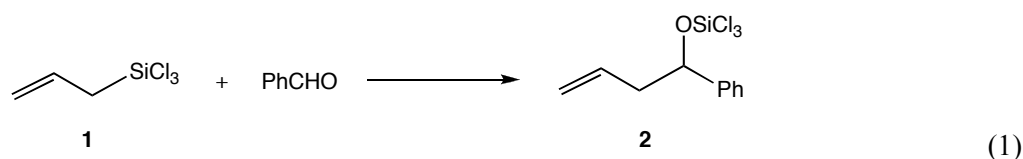


4P063

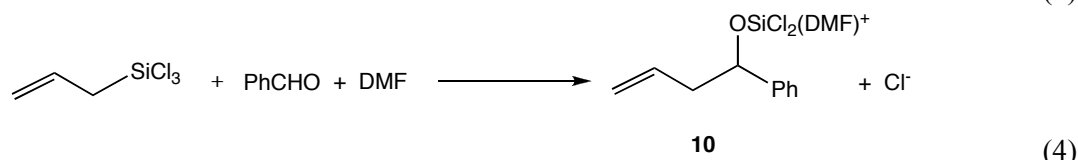
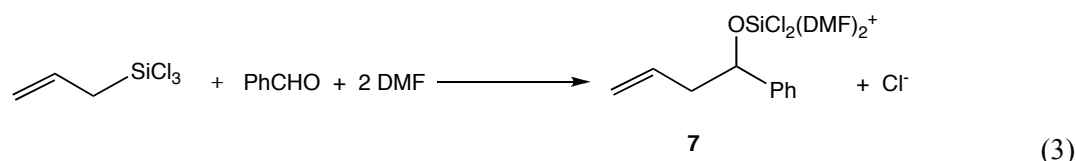
ルイス塩基触媒を用いたアリルトリクロロシランの
アリル化反応に関する量子化学的研究

(星薬大, 京大院工(名誉)) ○坂田 健, 藤本 博

【序】 アリルシランを用いたアルデヒドやケトンのアリル化反応は、合成化学的のみならず、理論的にも注目されてきた反応の一つである [1]。小林らは、アリルトリクロロシランによるアルデヒドのアリル化反応がジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として用いた場合には触媒を用いることなく進行することを見いだした [2]。この反応では、溶媒である DMF が中性配位型有機触媒としてアリルトリクロロシランに配位し、アリルシランを活性化することで反応が進行するものと考えられている。本研究では量子化学計算を用い、DMF とほぼ同じ極性をもつアセトニトリル中でのモデル反応を検討し、触媒としての DMF の役割を検討した。



Denmark らは、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 系のルイス塩基触媒を用いたアリル化反応について検討し、HMPA が 2 分子配位した遷移状態を経由することを示唆した [3]。そこで、カチオン系の反応についても検討をおこなった。



【計算】 溶媒効果を IEF-PCM 法により考慮した B3LYP/6-31G**レベルの密度汎関数法を用い、構造最適化ならびに振動解析を実施した。得られた構造に対し、6-31++G**基底関数を用いてエネルギー計算を行った。

【結果および考察】 (1) 構造およびポテンシャルエネルギー このアリル化反応は 6 員環いす型遷移状態を経由することが示唆されている。DMF が直接関与しない反応(1)では、遷移状態はケイ素が 5 配位の構造をとり、活性化エネルギーは 19.2 kcal/mol であった。一方、DMF が存在する反応(2)では、DMF がアリルシランに配位したコンプレックスが見いだされた。このコンプレックスは解離した状態よりもエネルギー的に不利であるものの、このコンプレックスにベンズアルデヒドが攻撃し、ケイ素が 6 配位の構造を有する遷移状態を経て反

応が進行するならば、その遷移状態での相対エネルギーは 15.8kcal/mol であり、反応 (1) に比べて律速段階の相対エネルギーが低くなる。これは、近くに溶媒として DMF が存在する場合にはその DMF 分子を配位して反応が進行する方が有利であることを示唆している。

さらに、DMF 2 分子が配位した 6 配位コンプレックスについても安定構造が得られた。このコンプレックスから Cl⁻イオンが脱離して生成する 5 配位コンプレックスにベンズアルデヒドが攻撃すると反応(3)に対応する。この反応の遷移状態での相対エネルギーは 11.7 kcal/mol となり、中性系の反応 (1), (2) よりもさらに有利であることが示される。

(2) 軌道相互作用 直交原子軌道に適用される valence atomic orbital (VAO) の手法 [4] を fragment MO に対して適用し、反応性軌道を見積もった。Figure 2 に反応 (1) における遷移状態 TS1 で求められた軌道を示す。反応に伴う電子非局在化を表す軌道が得られた。

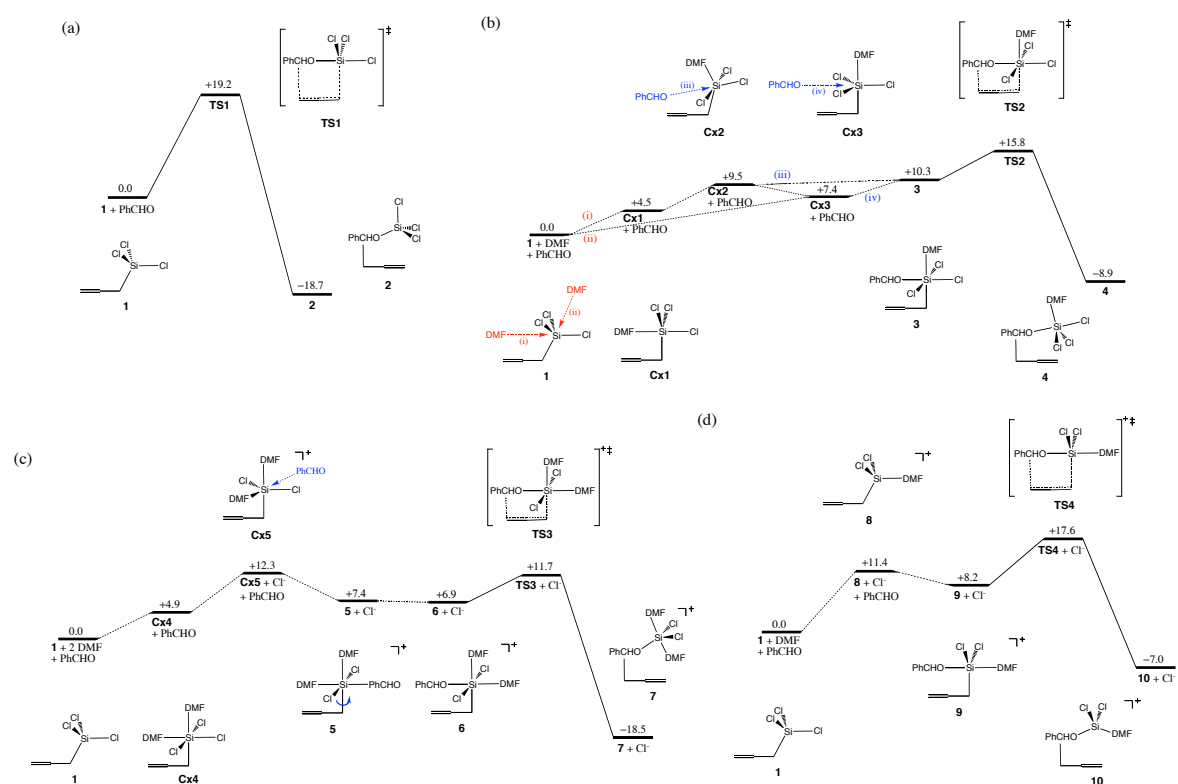


Figure 1. エネルギーダイアグラム (kcal/mol)

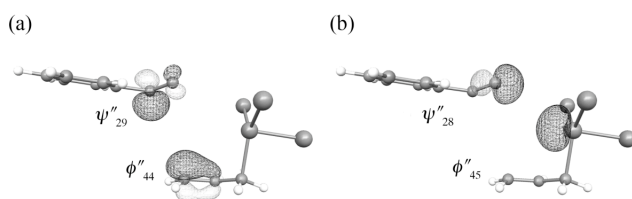


Figure 2. TS1 での valence fragment MOs (a) (ψ''_{29} , ϕ''_{44}) および (b) (ψ''_{28} , ϕ''_{45})

【参考文献】 [1] Miura, K.; Hosomi, A. In *Main Group Metals in Organic Synthesis*, Yamamoto, H.; Oshima, K., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2004; Vol. 2, p409. [2] Kobayashi, S.; Nishio, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6620. [3] Denmark, S. E.; Fu, J.; Coe, D. M.; Su, X.; Pratt, N. E.; Griedel, B. *D. J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1513. [4] Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326.