

4P108

メタル (Li, Na) エン反応機構は“エン”反応か金属触媒反応か？

(岐阜大・工) ○酒井章吾、疋田貴大

[序] ペリ環状反応はイオン反応、ラジカル反応、に並び第3の反応として重要な反応であり、形式的にはウッドワード・ホフマン則、フロンティア電子論等で説明されてきた。しかし、近年これらの反応が必ずしも従来のペリ環状反応としての協奏機構で起こるわけではないことが知られてきた。ペリ環状反応の一つであるエン反応は最も簡単なモデル反応であるプロピレンとエチレンの反応系でさえも協奏的ではなく段階的に起こることが近年我々⁽¹⁾により明らかにされた。一方、金属-エン反応は実験的には種々試みられているがその反応機構の詳細についてはほとんど知られていない。本発表においてはリチウム、ナトリウム、-エン反応について分子軌道論に基づいたCiLC解析を行ったので報告する。

[計算方法] 反応における各平衡点、遷移状態は CASSCF MO 法を用いた。また、エネルギーは MRMP2 法を用いた。CiLC 解析は通常の方法を用いた。反応系としては以下の2つの反応について調べた。



[結果と考察] 図1に反応(1)の平衡状態、遷移状態を示す。図から反応物であるアリルリチウム (Allyl-Li) はプロピレンと大きく異なり、アリル基とリチウムの錯体になっている。エチレンとの反応でまず錯体 (Li-Comp) を形成する。これは通常のエン反応と大きく異なる。続いて遷移状態 (Li-TS) を経て生成物 (Li-Pro) にいた

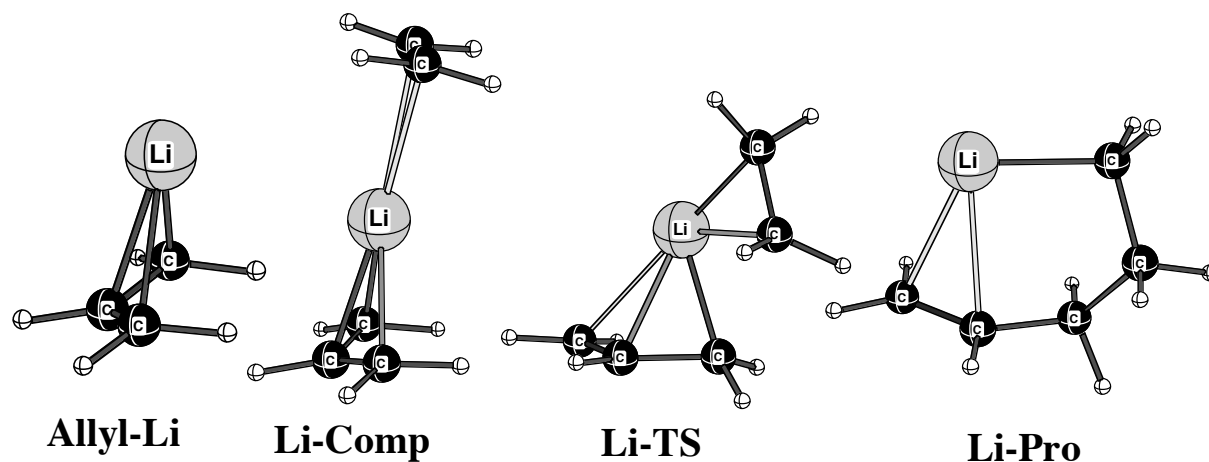


図-1、反応(1)の平行構造および遷移状態。

る。この反応の CiLC-IRC 計算を行い、反応の進行に伴う各結合の重みの変化を右図に示す。図より反応は遷移状態より少し反応物側で起こっており、最初 1-2 と 2-3 の結合交換と Li の転位が起こりその後 3-4 結合の生成が起こっている。また、この図より 3-6 の結合に対する変化が面白い。3-6 の結合は反応物側ではそれほど大きくなく、遷移状態付近で最大値を示している。これは通常の協奏的エン反応であれば C_1 と C_5 の間の金属原子移動である。これに対し

C_1 -Li と C_3 -Li の結合の電子状態の成分の変化を調べたところ (下記図)、 C_3 -Li はほぼ分極項から成り立っているのに対し C_1 -Li、および C_5 -Li は分極項プラスシングレットカップリング項が混じっている。このことから C_1 -Li、および C_5 -Li 結合は共有結合性がイオン結合性に対し含まれているが C_3 -Li 結合はほぼイオンの相互作用から成り立っていることが明らかになった。また、段階反応等についてはは当日発表する。

(1) Sakai, S. *J. Phys. Chem. A* **110**, 12891-12899 (2006)

