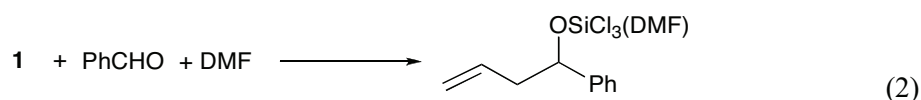
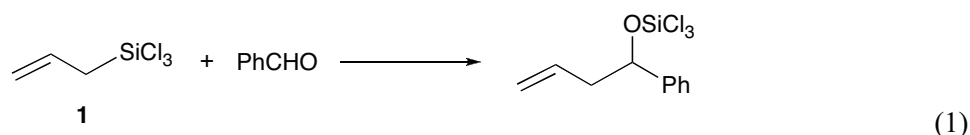


### 3P115 ルイス塩基触媒を用いたアリルトリクロロシランのアリル化反応の 反応機構に関する量子化学的研究

(星薬大) ○坂田 健

【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、合成化学上最も基本的な反応の一つである [1]。小林らは、アリルトリクロロシラン (**1**) 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) を溶媒として用いると円滑に進行することを見いだした [2]。一方、Denmark らはヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 誘導体を触媒として用いることにより、反応の不斉化にも成功している [3]。これらの反応は、DMF や HMPA などのルイス塩基が中性配位型有機触媒として **1** に配位し、アリルシランを活性化することで進行していると考えられている。本研究では、アルデヒドのアリル化反応におけるルイス塩基触媒の役割を明らかにするため、真空中における次の反応 (1), (2) について量子化学計算を用いて検討した。



【計算】 MP2/6-31G\*\*レベルの *ab initio* 分子軌道法を用い、構造最適化ならびに振動解析を実施した。ホルムアルデヒドを用いた反応系についても同様の検討をおこない、さらに CCSD(T)/6-31+G\*\*レベルでのエネルギー計算を実施することで高次の電子相関の影響を見積もった。

【結果および考察】 (1) 構造およびポテンシャルエネルギー 反応(1), (2)の構造ならびにエネルギーダイアグラムを Figure 1 (a), (b) にそれぞれ示す。反応(1)の遷移状態 **TS1** は6員環構造をとり、活性化エネルギーは 14.3 kcal/mol、反応熱は 34.9 kcal/mol の発熱であった。反応(2)は、DMF が配位した **1** とアルデヒドとの間の反応である。DMF がアリル基の $\alpha$ 位炭素の背面から攻撃した場合のコンプレックスが **Cx1** であり、DMF は Si 原子に対してはっきりとした配位をとらない。**Cx1** にアルデヒドが攻撃すると、DMF も Si 原子に接近しながら遷移状態 **TS2** を経由し、6配位型のコンプレックス **R2** に至る。出発反応物系 (**1** + DMF + PhCHO) を基準とした相対エネルギー $\Delta E$  は、**TS2** において +1.4 kcal/mol, **R2** において -1.2 kcal/mol である。**R2** から6員環構造を有する遷移状態 **TS3** を経由することでアリル化反応の生成物 **P2** へと至る。**TS3** の  $\Delta E$  は+2.8 kcal/mol であり、活性化エネルギーは極めて低い。以上から、エネルギーの点からは DMF が関わる反応(2)の方が反応(1)に比べて有利であることが示された。

(2) ルイス塩基の役割 **TS1** における相互作用フロンティア軌道を用いた解析から、**1** と

アルデヒドの間の軌道相互作用は、アルデヒド上 O 原子のローンペアからケイ素中心への電子非局在化 (Figure 2(a)) とアリル位の  $\pi$  軌道からアルデヒドの  $\pi^*$  軌道への電子非局在化 (Figure 2(a)) が重要であることがわかった。TS3 においても同様の相互作用軌道対が求められたが、アリル位  $\pi$  軌道の軌道エネルギーは上昇し、求核性が高まっていることが示唆されるのに対し、ケイ素中心の空相互作用軌道の軌道エネルギーも上昇していた。この電子受容性の低下は、Si-Cl 結合が大きく分極することに伴う重なり反発の低下によって補償される。ルイス塩基は、ケイ素中心が 6 配位型に変形する際に大きく上昇する求電子性 (Figure 3) を利用し、大きな相互作用をもたらすことで 6 員環遷移状態構造の相対的なエネルギー安定化に寄与していることが明らかになった。

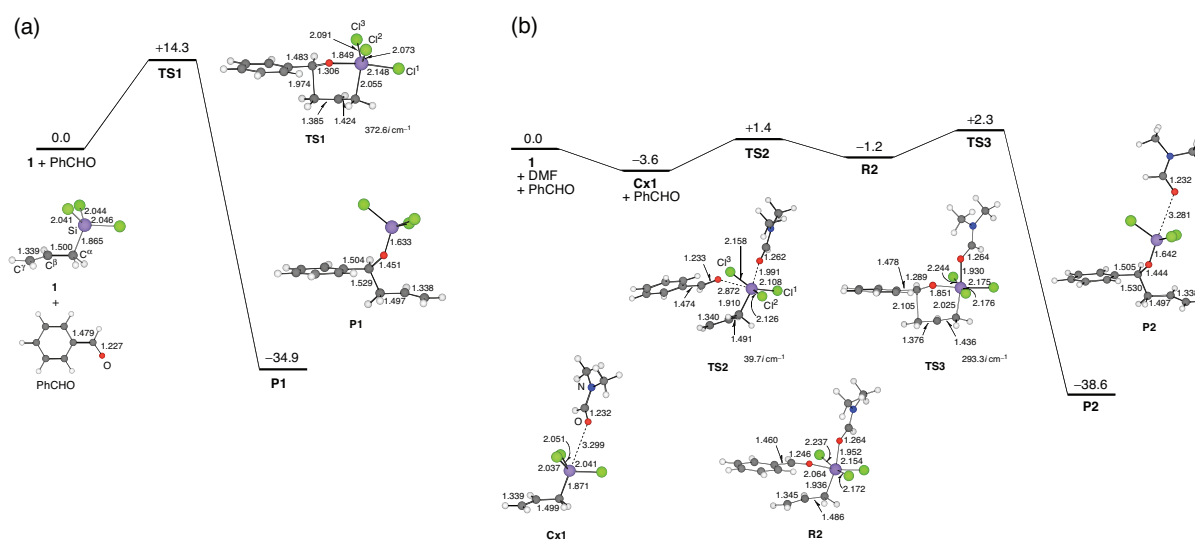


Figure 1. MP2/6-31G\*\*レベルのエネルギーダイアグラム (kcal/mol)

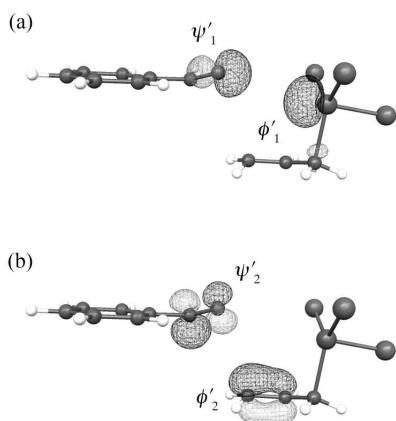


Figure 2. TS1 での相互作用軌道

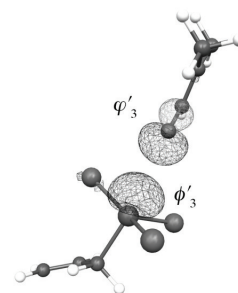


Figure 3. TS2 でのアリルシランと DMF の間の相互作用

【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*, 6620–6628. [3] Denmark, S. E.; Coe, D. M.; Pratt, N. E.; Griedel, B. D. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6161–6163.