

エン反応における協奏および段階経路の選択性

(岐阜大院工) ○山田 知幸, 宇田川 太郎, 酒井 章吾

<序論>

アリル($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ -)位に水素原子を持つ化合物とアルケンやカルボニル基などの π 電子を持つ化合物との間で、 σ 結合生成、二重結合移動、水素原子移動が起こる反応は一般にエン反応として知られている(Figure 1)。また、エン反応にはアリル位に金属原子を持つ金属-エン反応もある。エン反応は主に製薬、合成樹脂のような多くの人工の化学物質の合成において重要な、炭素-炭素結合を形成する有用な骨格形成法の一つであるため、その反応メカニズムの解明は効率的な反応設計にとって非常に重要である。エン反応は、 π 電子を含む複数の結合が環状の遷移状態を経て反応中間体なしに同時に形成、切断されるというペリ環状反応の一種であり、Figure 1 (a) の経路に示した協奏反応で進行すると考えられてきた。しかし近年になって、全てのエン反応が協奏的に進行するわけではなく、例えば、最も基本的なエン反応の系であるプロピレンとエチレンとのエン反応($\text{Z}=\text{H}$, $\text{X}=\text{Y}$ が $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ のときの反応系)では、Figure 1 (b) に示したラジカルの中間体を経由して進む段階反応の方が協奏反応よりも有利に進行することが報告された^[1]。一般にラジカルは不安定であるため、ラジカルの中間体を経由する段階反応よりも協奏反応の方が有利であると考えがちであるが、このように段階反応の方が有利な事例も報告されており、エン反応の反応メカニズムに関しては、今もなお、盛んに研究が行われている。

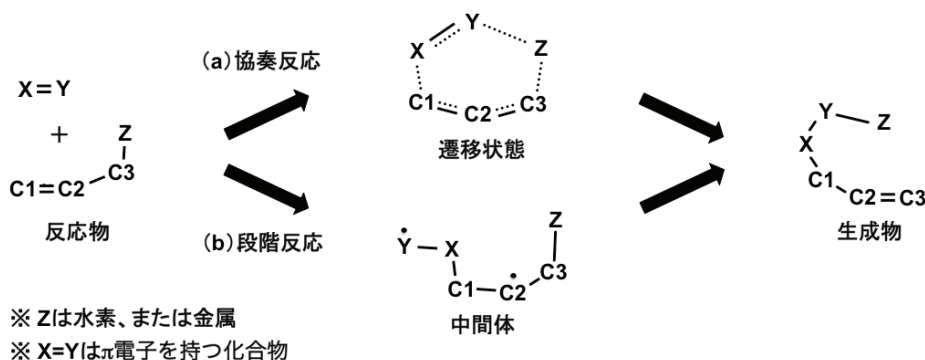


Figure 1. エン反応の最も基本的な系

これまでに我々は、金属-エン反応($\text{Z}=\text{MgH}$ または MgCl , $\text{X}=\text{Y}$ が $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ のときの反応系)において、協奏反応の電子移動が Figure 2 のように起こっていることを明らかとし、さらに Figure 2 における a の電子移動が協奏反応の Driving Force (駆動力) となっていることを CiLC 解析法によって明らかとした。このことから、エン($\text{X}=\text{Y}$)の部分の電子状態の違い、特に Y のアニオン性が高くなることで協奏反応がより有利

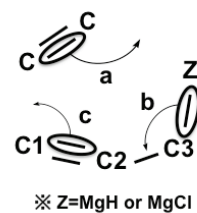


Figure 2. 金属-エン反応の協奏過程における電子移動

になり、逆に Y のアニオン性が低下することで協奏反応が不利となることが予想される。

そこで本研究では、エンの部分(X=Y)の位置選択性がエン反応の反応機構へと及ぼす影響に着目し、プロピレンと種々のエン(CH₂=A : A=O, SiH₂, NH, PH, S, CH₂)との反応系に関し、分子軌道法を用いてエン反応の系統的解析を行った。

<計算方法>

全ての構造は CASSCF(6,6)法、基底関数は 6-31G*を用いて最適化した。また、エネルギーについては、最適化した構造に対して MRMP2 法、基底関数は 6-31G*を用いて評価した。なお、MRMP2 法によるエネルギー計算は GAMESS プログラムを、それ以外は Gaussian 98 プログラムをそれぞれ使用した。

<結果と考察>

分子、及び位置により、協奏反応経路が見つからない系も存在したため、ここではエンの位置に関係なく、協奏反応経路が見つかったものについてのみ報告する。他の系に関する結果、および段階経路に関する解析は当日発表する。

プロピレンと CH₂=A (A=O, NH, CH₂)とのエン反応における協奏反応のエネルギー障壁を Table 1 に示した。まず 1-a および 1-b を比較すると、Y のアニオン性が高い 1-a の方が、1-b よりもエネルギー障壁が 16.16 kcal/mol 低く有利であることがわかった。同様に、2-a および 2-b においても、Y のアニオン性が高い 2-a の方が、2-b よりも有利であることがわかった。

次に 1-a と 2-a および 3-a を比較すると、1-a の方が 2-a、3-a よりもそれぞれエネルギー障壁が 2.21、7.05 kcal/mol 低く有利であることがわかる。このように異なる系間での比較においても、エン部分のアニオン性からの予測が成り立つことが明らかとなった。

| | X = Y | Δχ(X-Y) ^a | ΔE |
|-----|-------|----------------------|-------|
| 1-a | C = O | -0.89 | 27.42 |
| 1-b | O = C | 0.89 | 43.58 |
| 2-a | C = N | -0.49 | 29.63 |
| 2-b | N = C | 0.49 | 45.41 |
| 3-a | C = C | 0.00 | 34.47 |

^aΔχはXとYの電気陰性度の差。 ^bMRMP2/6-31G*

これらの結果から、我々が金属-エン反応において明らかとした driving force がエン反応における協奏反応の予測にも適用できることが明らかとなった。

【Reference】

- [1] S. Sakai, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9422–9427