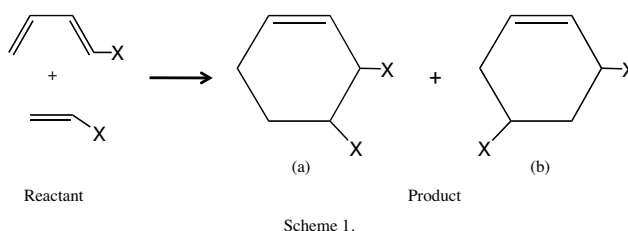


## Diels-Alder 反応の置換基効果に対するパラドックス

(岐阜大院工) ○山内拓己, 宇田川太郎, 酒井章吾

## 【序論】

Diels-Alder 反応は代表的なペリ環状反応の 1 つで、付加環化反応において重要な役割を担っている。その反応機構に関しても現在までに様々な研究が行われており、特にエチレンとブタジエンによる Diels-Alder 反応の反応機構が、フロンティア軌道(FMO)理論の典型的な例として説明される。しかしながら、例えば Scheme 1 に示したような置換基を導入した非対称な系においては、主生成物の配向が FMO 理論による予測と異なる例がある。例えば  $X=CN$  の場合、FMO 理論からは(b)が生成すると予測されるが、実際には(a)が高い選択率で主生成物となることが報告されている。一方、近年協奏的



のみならず段階的に進行する Diels-Alder 反応も報告されている。さらに、協奏反応を詳細に解析すると、エチレンとブタジエンによる Diels-Alder 反応のような協奏反応だけではなく、例えば置換基や骨格原子の異なる求ジエン(e.g.,  $C=Si$ )を用いた場合の Ionic な協奏反応も存在する。先に挙げた FMO 理論による予測が成り立たない反応には、このような反応中の電子状態が密接に関係していると考えられ、反応中の電子状態の詳細な解析が必要である。

そこで本研究では、置換基を導入した Diels-Alder 反応について反応中の電子状態を解析し、置換基導入による反応機構への影響を調べた。

## 【計算方法】

反応系：ジエン体としてブタジエンを、求ジエン体としてエチレンを用いた。

計算方法/基底関数：B3LYP/6-31G\*、CASSCF/6-31G\*

構造最適化、エネルギー計算を B3LYP/6-31G\*と CASSCF/6-31G\*で行い、置換基導入エチレンおよび反応中の電子状態解析に CiLC 解析法を用いた。

## 【結果・考察】

先に我々は、求ジエンへ電子受容基を導入することによって段階過程より協奏過程を有利にする効果があることを明らかにした。そこで、反応系に導入する置換基による反応機構への効果を解析するために、種々の置換基で 4 置換したエチレンの構造最適化と電子状態を解析した結果を Table 1、Figure 1 に示した。図や表の (a)と(b)はそれぞれ、CAS 空間にエチレンの  $\pi$  軌道のみ含めた CASSCF(2,2)の結果と、置換基の  $\pi$  軌道のうちエチレンの  $\pi$  軌道と同方向(縦  $\pi$  軌道)を全て含めた CASSCF(10,10)の結果を示す。

Table 1 から、4つの電子受容基 F、NO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、CN を比較する。まず前者2つの置換基は無置換のエチレンに比べて炭素間2重結合が短くなるのに対し、後者の2つは長くなる。次に CF<sub>3</sub> は1つの置換基全体で見る

と電荷が正になっている(A.C.(X))のに対し、他の3つは負の電荷を帯びている。また、Figure 1 に示した CiLC 解析結果からは、置換基による大きな違いは見られなかったが、CN においては、CAS 空間に置換基を含めない場合(a)と含めた場合(b)で、エチレンの π 電子の分極性が大きく異なることがわかった。

また、置換基2つを片方の炭素に導入したエチレンと、trans 位に導入したエチレン(Figure 2)についても同様に解析を行った。trans 位に置換基を導入したエチレンの CiLC 解析結果を Figure 3 に示した。

この結果から、4置換エチレンの解析結果と同様に、置換基による大きな違いは見られなかったが、NO<sub>2</sub> と CN においては、CAS 空間に置換基を含めない場合(a)と含めた場合(b)で、エチレンの π 電子の分極性が大きく異なることがわかった。つまり、2つの置換基を trans 位に導入することで4置換エチレンと同様な電子状態を再現できることを示唆している。

これらの結果から、置換基とエチレンの π 電子の相互作用が反応解析においても重要になると推測できるが、エチレン単体だけではそれぞれの置換基の効果との関係性を詳細に知る事ができなかった。そのため、エチレン-ブタジエン反応系に置換基を Figure 4 のように導入した協奏反応について解析を行った。導入する置換基は、σ 結合を介して効果を及ぼす F、孤立電子対を含む π 軌道を持つ NO<sub>2</sub>、π 軌道を持つ CN の3つを用いた。Table 2、3 に各置換基導入反応系における遷移状態と活性化エネルギー(ΔE)を示した。各置換基導入反応系の解析結果と無置換エチレン-ブタジエン反応系の解析結果との比較については当日報告する。

Table 1. 4置換基導入による構造、電子分布の変化

置換基(-X)	r(C=C) [Å]	Δr [Å]	A.C.(C)	A.C.(X <sub>1</sub> )	A.C.(X <sub>2</sub> )	A.C.(X)	ΔA.C.
供与基							
H(D <sub>3h</sub> )	1.338	-	-0.346	0.173	-	0.173	-
CH <sub>3</sub> (C <sub>s</sub> )	1.350	0.012	0.027	-0.513	0.167	-0.014	-0.185
F(C <sub>2v</sub> )	1.319	-0.020	0.647	-0.323	-	-0.323	-0.496
NO <sub>2</sub> (C <sub>2v</sub> )	1.328	-0.011	0.520	0.526	-0.393	-0.260	-0.433
受容基							
CF <sub>3</sub> (C <sub>s</sub> )	1.349	0.011	-0.322	1.212	-0.353	0.153	-0.020
CN(D <sub>3h</sub> ) (a)	1.357	0.019	0.121	0.319	-0.380	-0.061	-0.234
(b)	1.361	0.023	0.123	0.315	-0.376	-0.062	-0.234

[Ar=r<sub>x</sub>-r<sub>y</sub>] [A.C.はAtomic Charge(Mulliken)の略] [ΔA.C.=A.C.(X)-A.C.(H)]  
[Gaussian03 CASSCF(2,2)/6-31G\*]

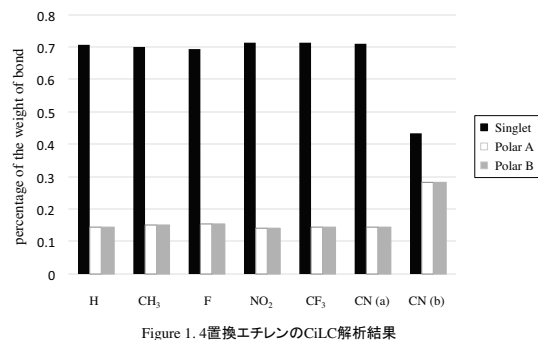


Figure 1. 4置換エチレンのCiLC解析結果

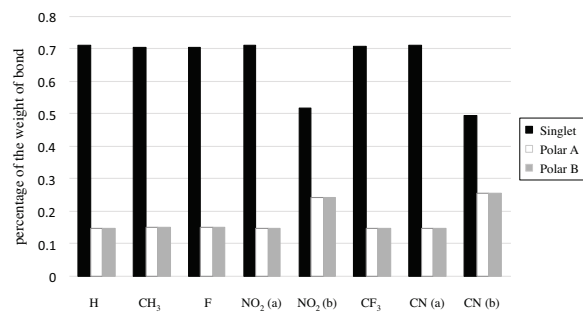


Figure 3. 1,2-trans2置換エチレンのCiLC解析結果

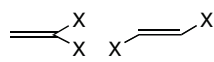


Figure 2.

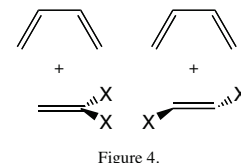


Figure 4.

Table 2. 1,1-2置換エチレン-ブタジエン反応系の遷移状態

-X	ΔE[kcal/mol]	r(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )[Å]	r(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )[Å]
H	41.0	2.223	2.223
F	43.7	2.225	2.268
NO <sub>2</sub>	32.8	2.241	2.226
CN	37.4	2.266	2.192

[Gaussian03 CASSCF(6,6)/6-31G\*]

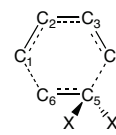


Table 3. 1,2-trans2置換エチレン-ブタジエン反応系の遷移状態

-X	ΔE[kcal/mol]	r(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )[Å]	r(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )[Å]
H	41.0	2.223	2.223
F	40.9	2.258	2.206
NO <sub>2</sub>	28.9	2.190	2.297
CN	37.2	2.241	2.231

[Gaussian03 CASSCF(6,6)/6-31G\*]

