

4P090

## 2-ピリドンとエチレンおよびアクリル酸メチルの光環化付加反応 機構に関する理論的研究

(岐阜大院工) ○矢田睦 酒井章吾

### 《序論》

[2+2]環化付加反応は、Woodward-Hoffmann 則によれば基底状態では熱的禁制であり、高いエネルギー障壁を有する。一方で、励起状態では許容反応であり、エチレンの二量化反応は、励起  $S_1$  状態から円錐交差を経て、シクロブタンが生成することが知られている。2-ピリドンの光励起反応は多くの実験的研究が行われているが、この反応機構に関してはいまだ十分な説明が成されていない。特に、アクリル酸メチルと 2-ピリドンの[2+2]環化付加反応は、その生成物選択性に関して非常に興味ある結果が実験により示されている。そこで本研究では、エチレンと 2-ピリドン、およびアクリル酸メチルと 2-ピリドンの[2+2]光励起反応機構について理論的に解析を行い、光励起状態の反応機構について検討した。

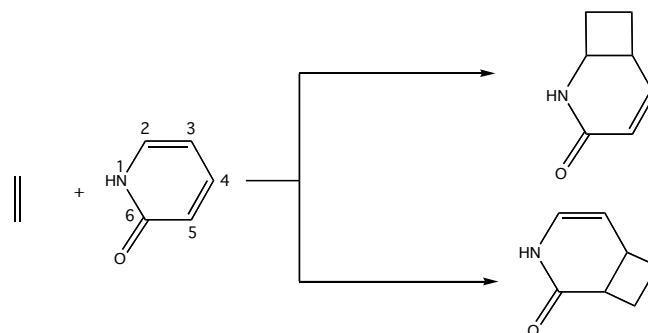


Fig. 1 エチレンと2-ピリドンの[2+2]反応

### 《計算方法》

反応の平衡構造および遷移状態は CASSCF(10,9)/6-31G\*法を用いて求めた。円錐交差の構造に関しては、SA-CASSCF 法を用いた。より高精度のエネルギー評価に対しては、MRMP2/6-31G\*法を用いた。

### 《結果》

2-ピリドンへの[2+2]環化付加に関して、2-3位および4-5位への付加が知られている。本発表においては、この二つの反応経路について取り扱った。

#### 【エチレン+2-ピリドン】

基底状態で 2-ピリドンの 2-3 位および 4-5 位へのエチレン付加反応は、バイラジカル中間体を経由する段階反応であり、協奏的又は一段で反応が起こらないことが明らかとなった。段階反応は 2 種類に大別され、3 段階反応である場合と、2 段階反応である場合があった。中間体におけるラジカルの向きが環の外側の場合には、始めに 5 位にエチレンが結合する反応が最も活性化エネルギーが低くなった。その反応は、始めにエチレンが付加する時の活性化エネルギーが 52.1kcal/mol であり、バイラジカル中間体とな

って約 3kcal/mol エネルギーが下がり、エチレン側の結合していないメチレン基の回転と四員環の生成する時の活性化エネルギーは約 50kcal/mol であった。

励起状態からの反応に関し、2-ピリドンの 2-3 位および 4-5 位への付加反応経路と考えられる円錐交差を求めた。Fig. 3 に示した 4 種類の円錐交差構造が存在することが分かった。これらの構造から基底状態における DRC 計算を行った。なお、初期運動エネルギーはゼロとした。その結果、エチレンと 2-ピリドンは離れ、反応は反応物側へ進むことが明らかとなった。またこれらの構造と Fig. 2 の遷移状態の構造からも、円錐交差が反応物側にあることが明らかである。

#### [アクリル酸メチル+2-ピリドン]

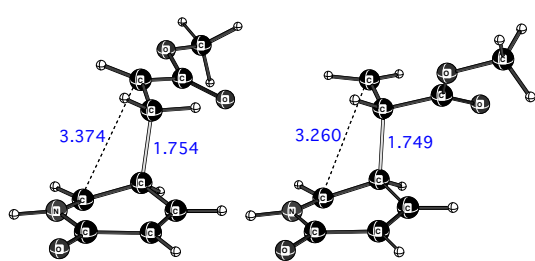


Fig. 4 基底状態における構造の例

Fig. 4 は、アクリル酸メチルと 2-ピリドンの基底状態の付加反応に対する第一段目の遷移状態の構造の一部である。

励起状態の反応における円錐交差は、2-3 位および 4-5 位への付加の場合にそれぞれ 8 つ、合計 16 種類存在する。円錐交差の構造の一部を Fig. 5 に示す。2-3 位へ付加するものの中に、エチレンと 2-ピリドンの反応の場合とは大きく構造が異なる円錐交差が 2 つ見つかった。これらの構造は、バイラジカル中間体のような構造となった。これらの円錐交差を経由する反応機構を更に詳細に検討した。

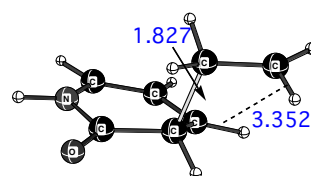


Fig. 2 基底状態における構造の例

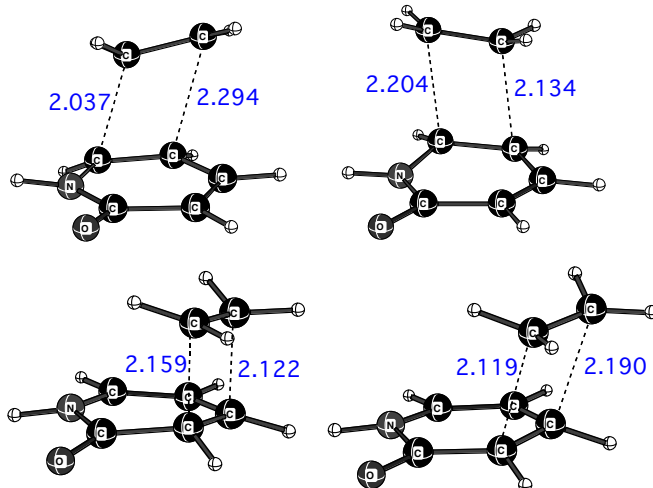


Fig. 3 Conical Intersectionの構造

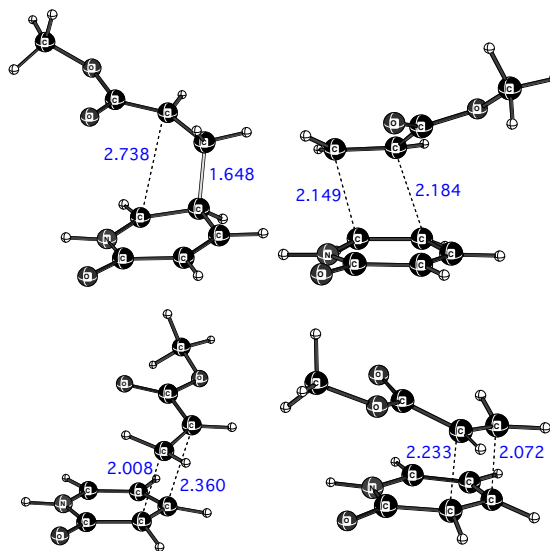


Fig. 5 Conical Intersectionの構造の例