

1P100

塩化スズが触媒するプロパルギルアルコール誘導体の求核置換反応に  
おける理論的研究

(上智大院理工) ○中村瑞穂、秋山 綾香、高島 壮大、塚本 一興、  
鈴木 教之、増山 芳郎、南部 伸孝

Theoretical study of the  $\text{SnCl}_2$ -catalyzed nucleophilic substitution  
reaction of propargyl alcohol derivatives

(Sophia Univ.) ○Mizuho Nakamura, Ayaka Akiyama,  
Soudai Takashima, Kaduoki Tsukamoto, Noriyuki Suzuki,  
Yoshiro Masuyama, Shinkoh Nanbu

【序】

有機合成化学においてフリーデルクラフツ反応は最も古く、効果的な芳香族置換反応で知られている。一般的なフリーデルクラフツ反応ではハロゲン化アルキルやハロゲン化アシルと芳香環を反応させ、求核置換反応を起こす。この反応では副生成物にハロゲン化水素を発生してしまうため、環境に有害であるという問題点がある。しかし、反応物にハロゲン化物ではなくアルコールを用いることによって、副生成物が水となるので先程あげたような問題点が解消される。反応物にアルコールを用いたフリーデルクラフツ反応として、1-フェニルプロパルギルアルコール誘導体への塩化スズ (II) 触媒求核置換反応がある。この反応ではプロパルギル位で求核攻撃が起こり、アルキン化合物が生成することを報告されている<sup>[1]</sup>。その反応ではヒドロキシ基の酸素に塩化スズ (II) が配位することで、その脱離を促進する。それに対して、1位にチオフェン-2-イル基を導入したプロパルギルアルコール誘導体では、チオフェンの硫黄とヒドロキシ基酸素に塩化スズ (II) がキレートした錯体の形成が予想される。また求核置換反応には  $\text{S}_{\text{N}}1$  反応と  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の2種類の反応が存在する。1-フェニルプロパルギルアルコール誘導体への求核置換反応はヒドロキシ基の脱離とアニソールによる求核攻撃の2段階で反応が進行する  $\text{S}_{\text{N}}1$  反応であると報告されていて<sup>[1]</sup>、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応はヒドロキシ基の脱離とアニソールの求核攻撃が1段階で進行する反応である。そこで本研究では、1-フェニル-2-ブチン-1-オールならびに1-チエニル-2-ブチン-1-オールへのアニソールの  $\text{S}_{\text{N}}1$  型求核置換反応をモデルとして、上記2種の錯形成から位置選択性 (すなわちプロパルギル化またはアレニル化) および、反応のエネルギー相関に違いが生じるかを理論的に研究することを目的とした。

【理論計算】

計算方法は、制限付き Hatree-Fock 方程式を自己無撞着場 (SCF) となるよう計算を実施した

後、電子相関エネルギーを考慮するために Møller-Plesset (MP) 摂動法における二次の摂動エネルギー (MP2) を求める方法を用いた。また溶媒効果を考慮する場合は、分極連続体 (PCM) モデルを使用した SCRF 法を用いた。この方法を用い、ポテンシャルエネルギーを求めるとともに構造最適化および遷移状態探索を行った。基底関数はスズに対しては Stuttgart 大学が開発した内核 28 軌道を、相対論効果を考慮した Dirac-Fock 方程式を基に決定した擬ポテンシャル関数 ECP28MDF を用い、他の原子に対しては Dunning らが開発した cc-pVDZ 関数を用いた。これらの理論計算には量子化学計算プログラムの Gaussian09 と Molpro2012 を用いた。

#### 【結果と考察】

1-フェニル-2-ブチン-1-オール の 1 位のヒドロキシ基が脱離することで生成されるカチオン (1-フェニル-2-ブチリウム) の電子密度を求めると、1 位の炭素よりも 2 位の炭素の方が電子密度が高くなっていた。実際の実験ではプロパルギル位で求核攻撃が起こり、プロパルギル体を生成されることが報告されている<sup>[1]</sup>が、2 位の炭素の電子密度が高いことからアレニル位で求核攻撃が起こり、アレニル体が生成される可能性もあると考えられた。Gaussian09 を用いて理論計算を行った塩化スズ (II) が触媒する 1-フェニル-2-ブチン-1-オールとアニソールの求核置換反応により相当するプロパルギル化体が生成する反応のエネルギー相関図を図 1 に示す。赤線で示されているのが真空中での計算結果で、青線示されているのがニトロメタン溶媒中での計算結果である。この結果より溶媒効果により、エネルギーが下がると予想された。これまでの計算結果では零点振動補正をしていないため、実際の実験に比べてエネルギーが高くなっていると考えた。

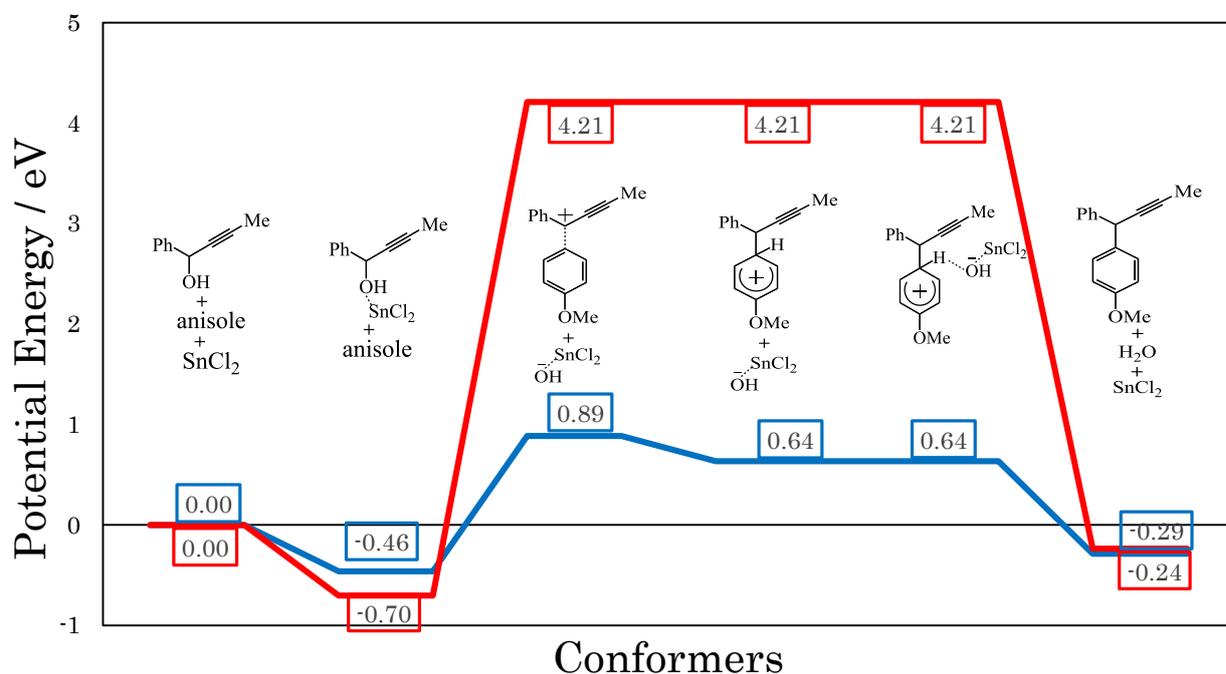


図 1 プロパルギル体が得られる反応のエネルギー相関図

【参考文献】 [1] Yoshiro Masuyama, Miki Hayashi, Noriyuki Suzuki, *Eur. J. Org. Chem.*, **14**, 2914–2921 (2013)