3P125

ニトリルオキシドの異性化機構の理論的解明

東工大・物質理工
○石山裕輝，林慶浩，川内進

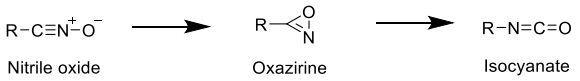
Theoretical study of rearrangement mechanism of nitrile oxide

○Yuki Ishiyama, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

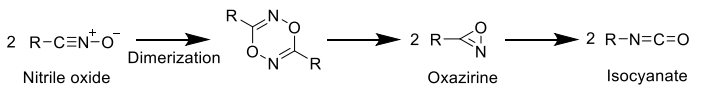
【Abstract】
This study describes isomerization mechanism of nitrile oxide investigated by using quantum chemical calculation. The following two proposed pathways was examined: pathway proceeding in a single molecule via the oxazirine intermediate; pathway proceeding by two molecules via (3+3) cycloaddition. As a result, both pathways show high activation energy at the rate-determining step and therefore it is unlikely to isomerize by the proposed pathways. Additionally we found isomerization pathway via biradical intermediate gave lower activation energy at the rate-determining step than the proposed pathways.

【序】

ニトリルオキシドは様々な不飽和結合と無触媒で1,3-双極子付加環化反応することから，現在クリックケミストリーの分野で注目を集めている．しかしながら，ニトリルオキシドは通常不安定で，イソシアネートへの異性化反応により容易に失活する [1] という問題点があり，異性化反応を効果的に抑制する方法が求められている．異性化機構については過去に Scheme 1 に示したオキサジリン中間体を経由し単分子で進行する経路 [2] や，Scheme 2 に示した (3+3) 環化付加反応を経由し２分子で進行する経路 [3] が提案されているが，量子化学計算などを用いた詳細な検討はされておらず，異性化機構は十分に解明されていない．



Scheme 1. Pathway proceeding in a single molecule via the oxazirine intermediate



Scheme 2. Pathway proceeding by two molecules via (3+3) cycloaddition

本研究では量子化学計算を用いてニトリルオキシドの異性化機構の検討を行った，

【計算手法】

全ての計算は Gaussian 16 プログラムで実行した，密度汎関数には ωB97X-D を用い，基底系は 6-311G (d,p) を用いた．ただし，ビラジカル中間体およびビラジカル遷移状態については非制限法 （UωB97X-D）を用いた．求められた各構造について振動計算を行い，安定構造については虚数の振動数を持たないこと，遷移状態については反応座標に対応するただ一つの虚数の振動数を持つことを確認した．

【結果・考察】

まず, Scheme 1,2 に示した過去に提案されている異性化経路について検討した．得られた反応のエネルギー図を Figure 1,2 に示す．

Figure 1 に示す通り，Scheme1 の経路で律速段階となるのは **TS1** を経てオキサジリン中間体 **(IM1)**が生成する過程である．その活性化エネルギーは 58 kcal/mol 程度と非常に大きく，実際に異性化がこの経路で進行しているとは考えにくい．一方で，オキサジリン中間体 **(IM1)** が **TS2** を経てイソシアナートへ異性化する過程は活性化エネルギーが 14 kcal/mol 程度である．これは，一旦生成したオキサジリン中間体は速やかにイソシアナートへ異性化することを意味する．さらに，単分子異性化に非調和歪追跡法(GRRM)を適用した．この詳細は当日発表する．

Figure 2 に示す通り，Scheme 2 の経路で律速段階となるのは，ニトリルオキシド２分子の (3+3)環化付加反応により生成した六員環中間体 **(IM3)** が **TS4** を経てオキサジリン中間体２分子 **(IM4)** に至る過程である．現在のところ **TS4** は計算では求まっていないが，**IM3** と **IM4** のエネルギー差が両分子ともに 60 kcal/mol 程度であることから，この過程の活性化エネルギーは非常に大きいことが予想できる．

他の経路を探索したところ Scheme 3 に示す経路を見出した．Figure 3 に示す通り，Scheme 3 の経路で律速段階となるのは，ニトリルオキシド２分子から生成したビラジカル中間体**(IM5)**が **TS6** を経て **IM6** に至る過程である．その活性化エネルギーは 40 kcal/mol 程度であった．これは先に示した過去に提案されている異性化経路の律速段階の活性化エネルギーより大きく低下している．さらに，この経路ではニトリルオキシド１分子が触媒として機能している．このことに注目し，生成したイソシアネートが触媒でして働く経路を検討した．これについては当日発表する．

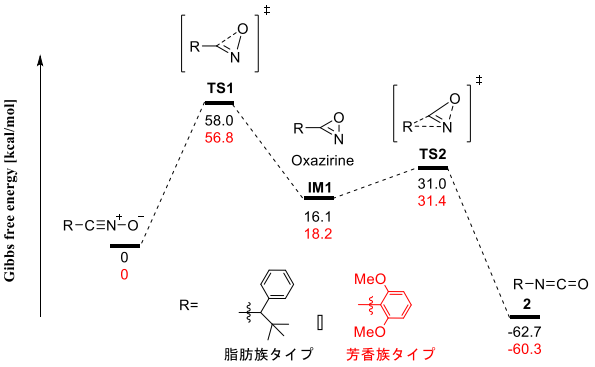


Figure 1. Energy diagram of the path shown in Scheme 1

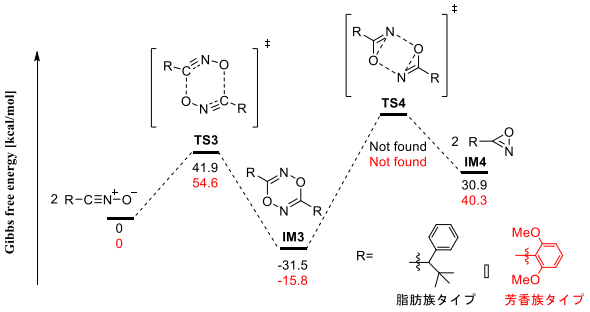


Figure 2. Energy diagram of the path shown in Scheme 2

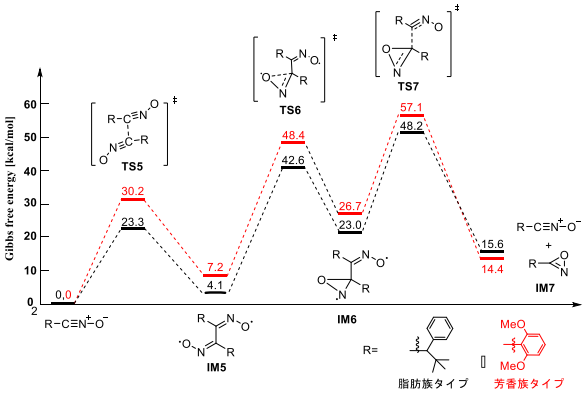
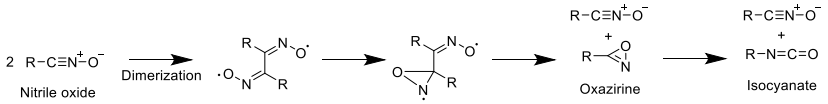


Figure 3. Energy diagram of the path shown in Scheme 3



Scheme 3. Isomerization pathway via biradical intermediate

【参考文献】

[1] B. G. Trickes and H. Meierp, *Angew. Chem.* 562, 19771 (1977).

[2] C. Grundmann, P. K. J. R. Boal, V. C. Grundmann, and P. Kochs, *Liebigs Ann.* Chem 181, 162 (1972).

[3] G. a. Taylor, *J. Chem. Soc.* Perkin Trans. 1 1181 (1985).