

1P058

ケイ素分子を含む Diels-Alder 反応機構の特異性に関する理論的研究 ～ 協奏反応ではない? ~

(岐阜大・工) 若山 裕明・海老原 昌弘・酒井 章吾

【序】Diels-Alder 反応はペリ環状反応の 1 つであり、有機分野の付加環化反応において重要な役割を担っている。この反応はジエンとジエノファイルから環を形成する反応であり、その反応機構については、反応に参与する結合の切断と形成が同時に起こる concerted path と、最初の結合形成の後 bi-radical 中間体を経て 2 つ目の結合形成をする stepwise path の 2 つの反応経路の可能性について多くの論争がなされてきた。(図 1・図 2)

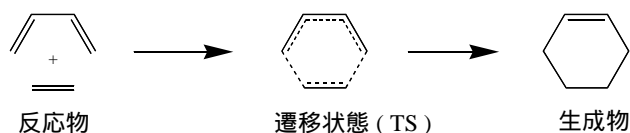


図 1 協奏的反應経路 (Concerted path)

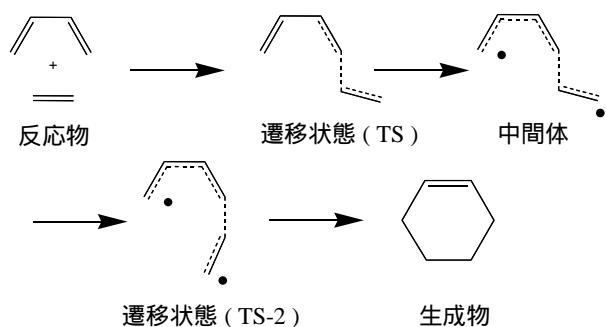


図 2 段階的反應経路 (Stepwise path)

一般に Diels-Alder 反応は concerted path で反応が進むとされているが、その本質について未だ理解されていない部分が多く、また、concerted path と stepwise path のメカニズムの境界についても曖昧である。

以前、当研究室にてブタジエンとエチレンによる Diels-Alder 反応機構について理論的解析が行われ、この反応系では concerted path の方が stepwise path よりもエネルギー的に有利に進むことが報告された。本研究では、Diels-Alder 反応におけるジエノファイルにケ

イ素分子を含む反応機構について、ab initio 分子軌道法を用いて理論的解析を行うことにより、ケイ素原子を反応系に含むことによる Diels-Alder 反応の特異性を検討した。

【計算方法】本研究では、()ブタジエンとシラエチレン、()ブタジエンとジシラエチレンの Diels-Alder 反応について解析を行った。全ての構造最適化は B3LYP 法、CASSCF 法を用いて行い、基底関数としては 6-31G(d)を用いた。また、得られた構造に対し CASPT2 法によるエネルギー計算を行った。また、電子的反応機構の解析には CiLC 法を使用した。

【結果及び考察】

()ブタジエンとシラエチレンによる Diels-Alder 反応

CASSCF/6-31G(d)レベルで得た concerted 型の遷移状態における構造を図 3 に示す。新しく生成する σ bond の炭素-ケイ素間の結合距離と炭素-炭素間の結合距離から、この遷移状態は asymmetric な反応であるといえる。また、CiLC 解析を行い、この反応における電子の動的過程を解析した結果、炭素-ケイ素間の bond 形成が先に起こり、新しい C-Si 結合形成後、もう一方の炭素-炭素結合生成が始まることが明らかとなった。これらの結果から、concerted 型における遷移状態は見かけ上 1 段階反応の asymmetric な形で進行するが、その電子の動的過程から stepwise であると考えられる。

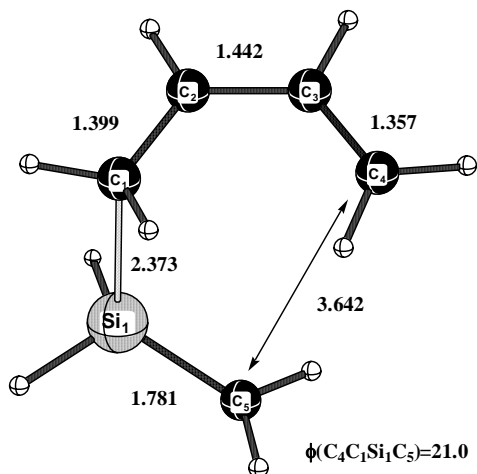


図3 協奏的遷移状態

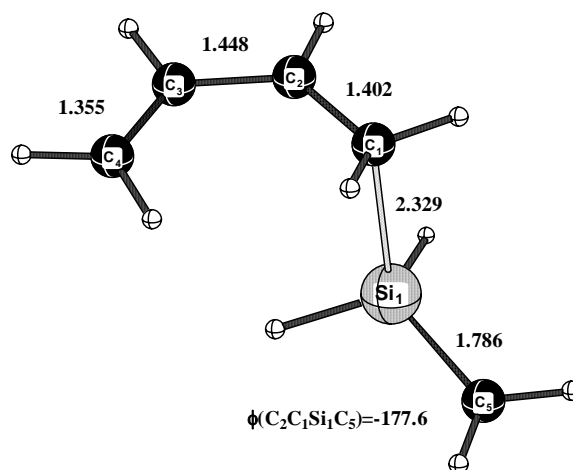


図4 段階的遷移状態 (1段階目)

次に CASSCF/6-31G(d)レベルで得た stepwise 型の第一段目の遷移状態の構造を図4に示す。この構造において σ bondを形成する炭素-ケイ素間の結合距離に関して、stepwise 型の遷移状態における距離が2.329、concerted 型の遷移状態における距離が2.373であり、その差は0.044である。これは concerted 型における遷移状態の本質が stepwise であるからだと考えられる。また、concerted 型における遷移状態と、stepwise 型の遷移状態の活性化エネルギーの差が0.25 kcal/molであることから同様のことが考えられる。

()ブタジエンとジシラエチレンによるDiels-Alder反応

Concerted型の反応について、 C_s の対称性における遷移状態の構造を求めた。得られた構造に対して振動解析を行ったところ、この構造には炭素-ケイ素間の σ bondを形成するモードとジシラエチレンの分子内における水素のinversionのモードに対し負の固有値が得られた。そこで C_s の対称性を C_1 に落とし、あらためて遷移状態の構造を求めたところ、図5に示すようなstepwise型の遷移状態しか得ることが出来なかった。このことより、この反応系にはconcerted型の反応が存在しないと考えられる。また、CASPT2レベルの計算から C_s 対称の遷移状態はstepwise型の遷移状態よりも4.73kcal/mol不安定であった。この結果からもconcerted型の反応は起こりにくいと考えられる。

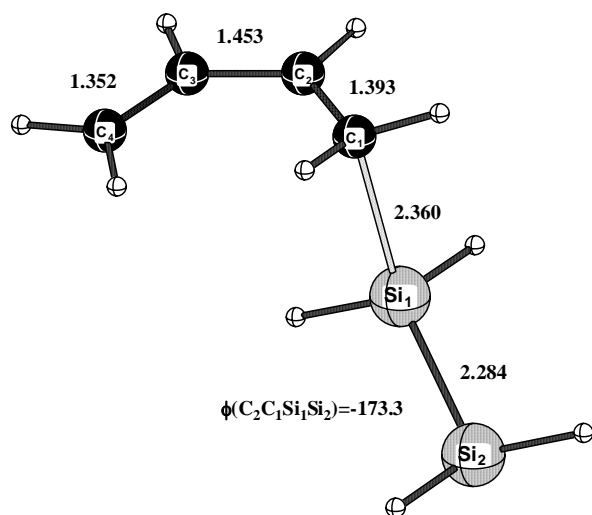


図5 段階的遷移状態 (1段階目)

以上のように、Diels-Alder 反応においてジエノファイルにケイ素が2個存在した場合は stepwise pathに進み、ケイ素が1個存在したときは asymmetric な concerted 型 path と stepwise path が存在するが、電子の動的過程においては stepwise で反応が進行する。