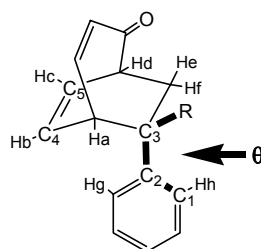
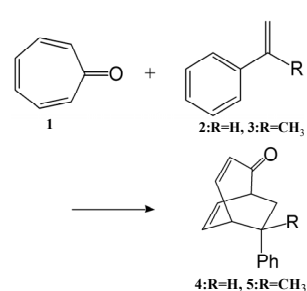


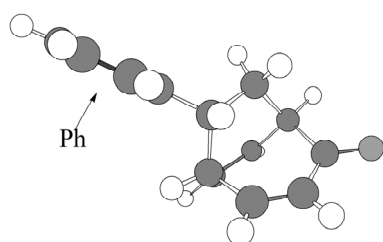
ビスクロ[3.2.2]ノナ-3,6-ジエン-2-オン類の アリール基に関する配座解析

○ 重光保博（長崎県工業技術センター）、平山俊一（佐世保高専）
Michel Rajzmann(エクスマルセイユ第三大)

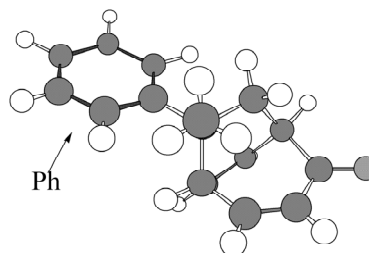
【緒言】 トロポンと、スチレンおよび α -メチルスチレンの高圧 Diels-Alder 反応付加体である 9-フェニルビスクロ[3.2.2]ノナ-3,6-ジエン-2-オン類(**4**, **5**)の合成が、筆者らによって報告されている[1]。この二つの化合物のアキシャル位フェニル基の配座解析を、各種分子軌道法で行った。アキシャル位フェニル基の配座を固定したモデル化合物との NMR の比較から、**4** と **5** のフェニル基は全く異なる配座を採り、その違いが ^1H -NMR 化学シフト差に反映されている[1]。



The torsional angle θ and the key atoms of **4** and **5**



Fully optimized structure of **4** (PM3)



Fully optimized structure of **5** (PM3)

【計算】 AM1, PM3, *ab-initio* RHF, MP2, DFT(B3LYP)の各手法を用いて、 θ を 30 度刻みで変化させつつ各点で構造最適化を行いエネルギー極小構造を見出した後ゼロ点エネルギー補正を行った。極大点と極小点のエネルギー差で回転障壁を近似的に見積もった。

【結果および考察】

一連の計算結果は **4**（並行型）**5**（垂直型）で大きく異なるフェニル基の二面角を予測し、実験の示唆と一致した。この系は、Allinger らによるフェニルシクロヘキサンおよびメチルフェニルシクロヘキサンのアキシャル位のフェニル基の解析結果とは対照的で、彼らの MM 計算ではどちらの場合でも垂直型が安定となる[2]。フェニルシクロヘキサンのアキシャル位フェニルが並行型になるとフェニル環のオルト水素と chair 型のシクロヘキサン環の syn-axial 水素との間に立体反発が生じて不安定になるため、垂直型が安定となるとされている。我々のケースではビスクロ環の配座は固定されており、垂直型ではフェニル水素とビスクロ環中の隣接 sp^3 炭素から伸びる水素との立体反発が生じるため、**4** では並行型が安定になると考えられる。**5** ではフェニル水素とイソメチル基との立体反発がフェニル水素とビスクロ環中の隣接 sp^3 炭素から伸びる水素との立体反発より大きく、その回避のため垂直型をとると推測される。分子内 $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用や電子相関の影響を検討中であり、詳細な議論は当日報告する。

[1] Z.-H. Li, S. Hirayama, N. Kato, A. Mori, and H. Takeshita, *Chem. Express*, **6**, 331 (1991) ;S. Hirayama, Z.-H. Li, N. Kato, A. Mori, and H. Takeshita, *Chem. Express*, **6**, 591 (1991)

[2] N. L. Allinger and M. T. Tribble, *Tetrahedron Lett.*, 3259, (1971)