

○ 桐慎吾 尾堂結華 下茂徹朗 染川賢一

鹿児島大学工学部応用化学工学科(〒890-0065 鹿児島市郡元)

緒言

付加環化による環形成は重要な合成法であり、特に Diels-Alder(DA)反応は、その付加配向、面選択性等の点ですばらしいものがあり、理論上また合成化学上最も重要なものの一つと言える。それらの選択性の置換基による逆転等の原因につき、反応基質の二次的重なりやフロンティア軌道の混合による変形等の説明がある。^{1,2)} 著者らは、熱および光付加環化反応の解析と応用をしている。

本報では、2 種の反応を用いて、その選択性の原因につき、遷移状態(TS)を経て生成物に至る過程を、各分子の Deformation Energy と相互作用そして構造変化から定量的に解析する。

方法

本研究では、熱付加環化反応を MOPAC(富士通)と Gaussian 98 等を用いて解析した。両基質の構造を最適化し、反応させ、TS 解析および IRC 解析した後、TS 等での Deformation energy³⁾を次式で求めた。

$$E_{\text{act}} = E_{\text{def-diene}} + E_{\text{def-dienophile}} + E_{\text{int}} \quad (1)$$

結果

1. シクロペンタジエン(1)と無水マレイン酸(2)との反応の endo 選択性の TS 解析

室温での生成物の比が endo(3):exo(4)=91:9 との結果がある。AM1 と PM3 法ではこの選択性の差を説明できない。最近改良された PM5 と RHF/6-31+g(d)//PM5 の TS 結果と両基質の deformation energy(E_{def})、相互作用エネルギー(E_{int})を算出した。両方法とも選択性をよく説明しているが活性化エネルギー値(E_{act})も入ると PM5 法がもっともらしい。

2. 5-置換-1,3-シクロペンタジエン(5a(R=F), 5b(R=Me), 5c(R=SPh))の DA 反応における面選択性の TS 解析

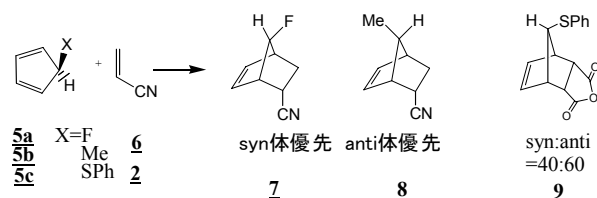


Table 5a, 5b と 6 の DA 反応の PM5 解析

	[kcal/mol]			
	E_{act}	$E_{\text{def diene}}$	$E_{\text{def dienophil}}$	E_{int}
(F) anti-endo	23.46	18.23	9.59	-4.36
(F) syn-endo	20.01	14.68	9.37	-4.04
(Me) anti-endo	22.86	15.87	9.81	-2.82
(Me) syn-endo	24.57	17.44	9.42	-2.29

1) 5a と 5b はアクリロニトリル(6)との DA 反応で、その面選択性が syn 体と anti 体とに逆転する。ここでも PM5 と RHF/6-31+g(d)//PM5 の方法がその逆転を説明でき、 E_{act} を入れると前者がよりよい結果となった。PM5 法での(1)式による D.E 等の解析結果を表に示す。

5a の場合の syn-endo 面選択性は、 $E_{\text{def-diene}}$ の値が小さいことが最も寄与していると理解される。即ち分子内に E_{def} が小さくなる原因があることになる。その原因として、F の p 軌道とジエンの π 成分の軌道混合による効果等が推定される。5b では立体障害の存在が推定される。

2) 5c の選択性減少の原因も同様にして調べた。PM5 はもっともらしい結果を与えた。

PM5 法は、endo、面選択性等の解析に簡便にして定量的で、有効である。

謝辞: 富士通(株)ライフサイエンス事業部の鮫島圭一郎氏のご教示に感謝いたします。

参考文献: 1) W.J.Hehre et al.(訳 園田高明ら)『計算有機化学実験』(アイネック),1996. 2) M.Ishida et.al. Bull. Chem. Soc. Jpn.,1993, 66, 3430;Tet.Lett.,2001,42,3471. 3)J.D.Xidos et al. J. Org. Chem, 1998, 63, 105.