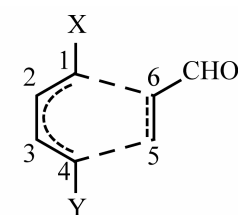


【緒言】

古くから化学反応のメカニズムを解明するために、理論的手法が用いられてきた。例えば、Diels-Alder 反応はフロンティア電子論によって定性的な説明がなされてきた。しかし、高活性・高選択性の反応設計が期待される現代では、このような定性的な理解だけでは不十分で、より定量的な検討が不可欠である。最近当研究室で提案されたエネルギー密度解析(EDA)[1]は、量子化学計算の定量性を下げることなく解析できる手法で、様々な応用[2-5]が期待されている。特に、結合エネルギーを見積ることのできる Bond-EDA[6]は、化学反応中に起こる結合の生成・開裂を検討するのに有用な手法として期待される。本研究では、Bond-EDA を用いて Diels-Alder 反応のメカニズムがどのように説明されるかを検討する。

【結果と考察】

配向選択性 1-メトキシブタジエンとアクロレインの Diels-Alder 反応には、生成物がオルト異性体しか得られないという配向選択性がある。反応障壁は、HF/cc-pVDZ レベルでオルト異性体(42.9kcal/mol)の方がメタ異性体(44.9kcal/mol)より小さく計算された。Table 1 に反応物から遷移状態、生成物に変化する際の結合長と結合エネルギーを示す。これらは Bond-EDA により初めて見積られた値である。どちらの異性体も環化付加で生成する結合のうち C₄-C₅の方が C₁-C₆よりも安定化が大きかった。この大小関係は結合長に対応し、フロンティア電子論で予想された軌道の重なり方にも対応する。遷移状態でのこのような違いは生成物ではほとんど見られない。



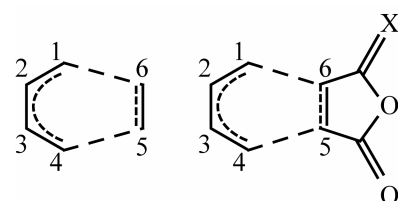
ortho: X=OMe, Y=H
meta: X=H, Y=OMe

Fig.1. Diels-Alder reaction between 1-methoxybutadiene and acrolein

Table 1. Bond lengths (Å) and bond energy (kcal/mol) in the Diels-Alder reaction.

		TS		Product	
		Bond length	Bond energy	Bond length	Bond energy
<i>ortho</i>	C1-C6	2.49	-39.7	1.53	-122.9
	C4-C5	1.99	-71.9	1.53	-120.2
<i>meta</i>	C1-C6	2.22	-47.4	1.53	-129.2
	C4-C5	2.12	-64.4	1.53	-128.3

反応性 ブタジエン(1)とエチレン(2)、無水マレイン酸(3)、無水マレイン酸にルイス酸を加えた場合(4)の Diels-Alder 反応は、1+2、1+3、1+4 の順番で反応速度が大きくなることが知られている。反応障壁はその順で小さくなり、HF/cc-pVDZ レベルでは 1+2 で 44.5、1+3 で 38.6、1+4 で 37.1kcal/mol である。ここで、Bond-EDA を適用したところ、反応物と遷移状態の結合エネルギーの変化は Table 2 のようになった。結合の生成する C₁-C₆、C₄-C₅では約 46kcal/mol 程度の安定化が得られており、全ての反応であまり違いが見られない。一方、1+3 と 1+4 では、C₅-C₆が二重結合から一重結合になるにもかかわらず安定化することがわかった。また、その大きさは 1+4 で 14.6kcal/mol と一番大きく、反応速度の順番にも対応した。この反応は C₅-C₆部分の安定化が反応速度に重要であることが Bond-EDA により明らかになった。



(a) 1+2 (b) X=O : 1+3
X=OBF₃ : 1+4

Fig.2. Diels-Alder reaction of (a)1+2, (b)1+3, 1+4

Table 2. Bond energy changes in the Diels-Alder reaction between butadiene and ethylene or maleic anhydride.

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C1-C6
1+2	8.1	-4.7	8.1	-46.6	1.5	-46.6
1+3	10.8	0.4	10.8	-47.4	-13.3	-47.4
1+4	10.9	0.8	11.5	-48.8	-14.6	-46.1