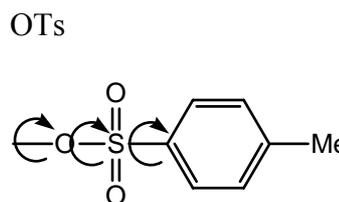


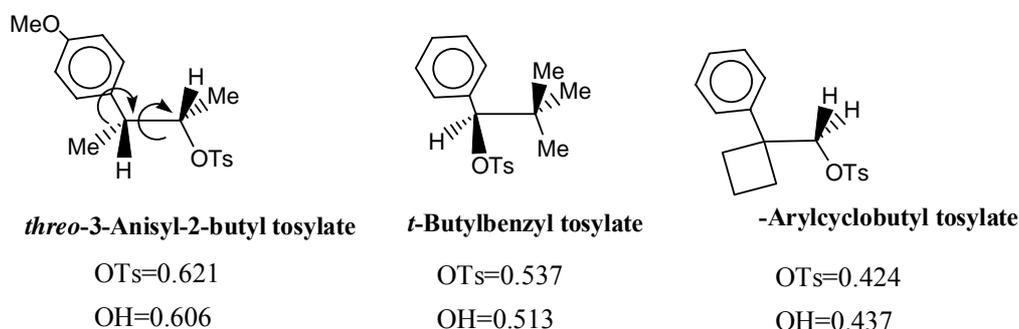
β - アリールアルキルトシレートのソルボリシス反応における電荷の非局在化

梅津智・飯干友美・勝大史・政岡由佳・吉田真奈・藤山亮治
高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町 2 丁目 5-1)

【緒言】 有機反応機構研究における遷移状態の構造や挙動の情報は反応機構を明らかにするために直接的で重要な情報となる。我々は、隣接基関与の基質のソルボリシス反応における隣接基関与による電荷の非局在化について提案された都野・藤尾式 ($\log(k/k_{80E})=m_c Y_{OTs}+m Y$) から求められる基質の電荷の非局在化の程度を表す M 値と *ab initio* 分子軌道計算から計算される電荷との関係を研究し報告してきた。これまでの結果は、分子軌道計算による電荷は基質構造の脱離基を OH で代用し、さらに脱離基と隣接関与基が 180° の位置にある *anti* 型、脱離基とケイ素基部分が隣り合った *gauche* 型の最適化構造を加重平均した電荷を用いて、中間体のカチオンとの電荷の差によって計算した隣接関与基部分の電荷変化量がソルボリシス反応速度定数の溶媒効果解析から求められた M 値と良い相関線を与えることであった。ここでは、計算量が多くなることから、基質のカチオン部の配座に注目して、アニオン部の OTs 脱離基をアルコール (OH) に置き換えたものであった。本研究では、この脱離基の置換が近似的に妥当であるかを確認するために、β-アリールアルキルトシレートの脱離基部分の立体配座も考慮した解析を行ったので報告する。



【方法】及び【結果】 検討した反応基質は次の β-アリールアルキルトシレートで、Ph-C、C-C の結合回転に加え、脱離基部 C-O、O-S、S-Ph 結合回転も考慮した、それぞれの配座での最適化構造と分子の電荷を、gaussian プログラム (B3LYP/6-31G* レベルでのエネルギーと電荷 (CHelpG 法)) を用いて計算した。



電荷の移動量の結果を図に示した。電荷の移動量の結果を要約すると、脱離基トシレート部の配座を考慮しても、アルコールとの差は小さく、電荷の移動量に関しては、計算の時間を考えると、アルコールに置き換えた計算によっても十分に定量的な考察が可能であると思われる。