

## 2P02

### シクロオクテン光増感異性化反応におけるエネルギーと立体化学

○橋本浩晃, 厚地幹人, 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]

井上らは、(Z)-シクロオクテン(**1Z**)が、不斉な置換基を有するベンゼンポリカルボン酸エステル(**2a**)等に光増感不斉異性化されることを報告した。この化学現象は、光反応による不斉合成、エントロピー制御、また、生物化学的应用等の観点で注目されている<sup>1)</sup>。我々はこれまで、光反応を含む付加環化反応の配向、立体選択性等の原因解析を行い、MOPAC-PM5 レベルの遷移状態(TS)解析が有効なことを報告した<sup>2)</sup>。本報では、上記光異性化反応の原因を、**2b**~**2d** と **1Z**(または **1E**)との作用を PM5 法で解析し、エネルギーと立体化学から明らかにする。

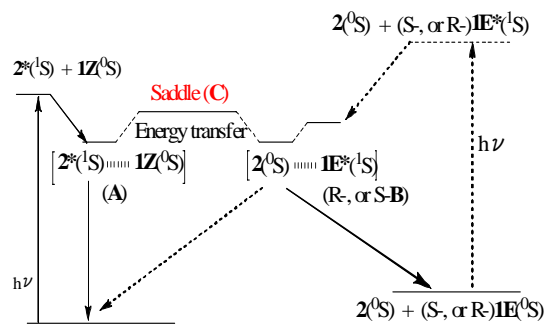
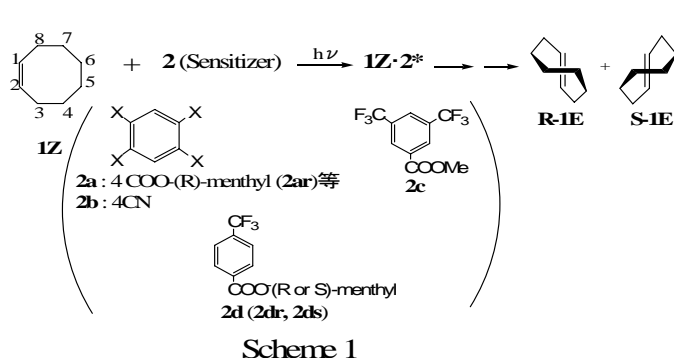


Figure 1 光増感(不斉)異性化プロセス

[実験と計算方法]

この反応は、励起錯体(Exciplex)を経ることから、求電子性の高いテトラシアノベンゼン(**2b**)をモデル増感剤として導入した。また、反応プロセスとして、Figure 1 の Exciplex 生成後のエネルギー移動と失活過程が想定される。計算の手順を示す。

- (1) **1Z**、**1E**(R,S)、および、**2** の基底状態(<sup>0</sup>S)配座解析を行い、励起一重項 **1Z\***、**1E\***、**2\*(<sup>1</sup>S)** について生成エネルギー(HOF)と安定配座を求めた。**1Z\*** と **1E\*** のそれは交差している。
- (2) **2\*** と **1Z** の適切な反応点の接近を行い、エネルギーダイアグラムと **1Z** の二面角  $\angle 8-1-2-3$  の変化等を観察した。
- (3) **1\*(1Z, or 1E)** と **2** との接近による、(2)と同様のことを行った。
- (4) 両安定配座間のエネルギー変化と立体化学変化を、キーワード SADDLE、および、TS で求め、分子間作用を調べた。

実験では、**2b** の UV 吸収および蛍光スペクトルと、**1Z** による消光作用、および両者混合系の光反応を行った。

[結果と考察]

#### 1. Exciplex の生成(相互作用)と異性化

##### 1.1 励起したテトラシアノベンゼン **2b\*** と **1Z** との作用

両者接近による HOF と二面角  $\angle 8-1-2-3$ (**1Z**)の変化から(Figure 2)、距離 2.1 Å で 40kcal/mol

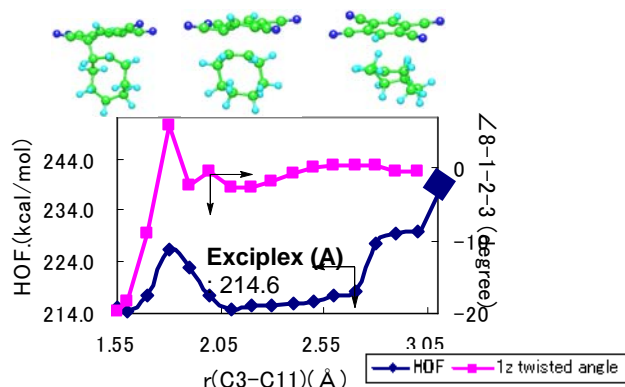


Figure 2 **2b\*** と **1Z** の作用

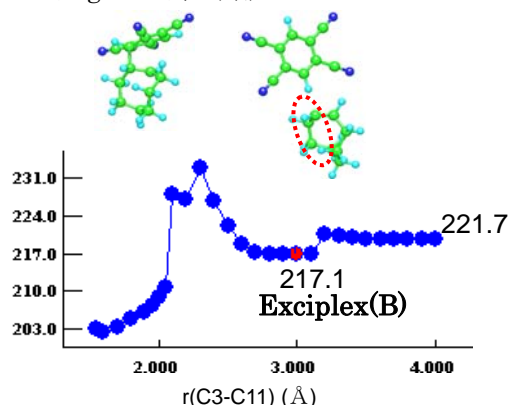
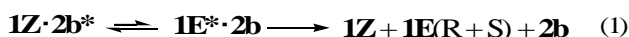
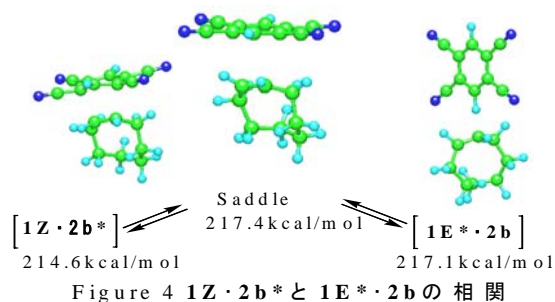


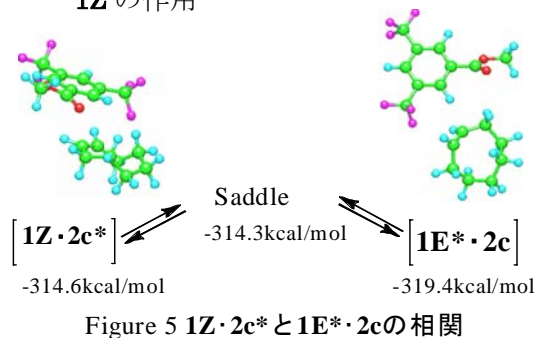
Figure 3 **1E\*(1Z\*)** と **2b** の作用

程安定化した Exciplex の形成が認められる。この状態から二面角の変化による **1E** 生成操作は、20kcal/mol 以上の HOF 上昇があるため、そのような過程は起こらないであろう。そこで、**1E\*** と **2b** との接近での変化を Figure 3 に示す。Figure 2 より初期値が低いので、安定化は小さい(約 4kcal/mol)が、ルーズな Exciplex(**1E\***·**2b**)生成が示唆される。但し、Figure 2 の安定化より少し高い。そこで、エネルギー移動に相当する両者間の Saddle 操作を行い、Figure 4 の結果を得た。**1E\***·**2b** が **1Z**·**2b\*** より数 kcal/mol 程度高く、その TS は **1E\***·**2b** に近く、高くないので、両者間の平衡は可能である。但し、左側に偏り、異性化は起こりにくい、(1)式が成立する。



このように、(1)式の失活反応で **1E(R+S)** も生成すると判断される。なお、立体化学的に、**1Z**·**2b\*** では二者が上下間で  $\pi$ - $\pi$  相互作用、**1E\***·**2b** では CH- $\pi$  相互作用(赤表示)と CH-N 水素結合作用等が認められる。光反応実験にて、NMR から **1E** の生成が観測されなかったのは、**1Z**·**2b\*** の安定化が大きいことによると示唆される。

1.2 光異性化率の比較の高い(**1E/1Z** = 0.59)<sup>1)</sup>、ビス-(トリフルオロメチル)安息香酸メチル(**2c**)と **1Z** の作用



1.1 と同様に、**2c\*** と **1Z** の接近による HOF 変化から Exciplex(**1Z**·**2c\***)を求め、また **1E\*** と **2c** との接近から Exciplex(**1E\***·**2c**)を求めた。次に、両者間のエネルギー移動の Saddle 操作により、Figure 5 の結果を得た。この組み合わせ反応では、エネルギー移動の山が **1Z**·**2c\*** に近く、殆ど無いことを示している。その異性化がスムーズであり、式(1)の反応で **1E/1Z** 比が大きくなったと推定される。その原因は、**2c** の励起状態のベンゼン環平面がかなり歪んでおり、**1Z**·**2c\*** の安定化が少なかったことによる。これには、置換基  $\text{CF}_3$ 、エステル部の

の間接的影響がある。特に、非対称な Saddle 通過時には、その影響が大きく次項と関係すると示唆される。

2. 不斉置換基を有する **2d** を通した **2a** 等の不斉増感作用(ee73%等)<sup>1)</sup>の考察

**2a** の MO 解析は収束しない。異性化作用の少し大きい *p*-トリフルオロメチル安息香酸の(R)-メンチル体(**2dr**)と(S)-メンチル体(**2ds**)を用いる。**1Z** 分子の二面角 3 種等は、R 型不斉な励起種 **2dr\***、および S 型不斉な励起種 **2ds\*** との作用で、Table 1 の様に変化した。エネルギー上から見た不斉の効果は、その差が小さく、必ずしも明らかでない。一方で、二面角  $\angle 8-1-2-3$  の違い(-22° と 10°)が出現している。(R)-**1E**( $\angle 8-1-2-3 = -143^\circ$ )への移行には、二面角が同符号の **2dr** がより有効であることが示唆される。エステルカルボニル部の配座や不斉置換基が Saddle 移行時、複数の相互作用に影響すると推察される。

以上のように、光増感、異性化、および不斉化現象の理解に、MO モデルのエネルギーと立体化学変化の観察が有効で、示唆も得られる。

Table 1 **2dr** と **2ds** による **1Z** の被増感変化

	<b>1Z</b> ( <b>2d*</b> )	<b>1Z</b> · <b>2dr*</b>	<b>1Z</b> · <b>2ds*</b>	<b>1E*</b> · <b>2dr</b>	<b>1E*</b> · <b>2ds</b>
HOF(kca/mol)	-14.7(-190)	-221.1	-220.7	-210.5	-210.4
$\angle 8-1-2-3(\text{deg})$	-1.5	-22	10	-88.8	-90.2
$\angle 1-2-3-4(\text{deg})$	-75.9	-80	-98	-18.9	21.2
$\angle 4-5-6-7(\text{deg})$	-66.2	-109	-106	-56.9	-56.4

謝辞 大阪大学 井上佳久教授にはメールでご教示を頂いた。感謝致します。

- 1) 井上ら, Entropy Control News, Vol.4, プロジェクトの展望(2007); JACS, **122**, 406(2000)等
- 2) 染川ら, J.Comput.Chem.Jpn., **6**, 283(2007)等