

2P02

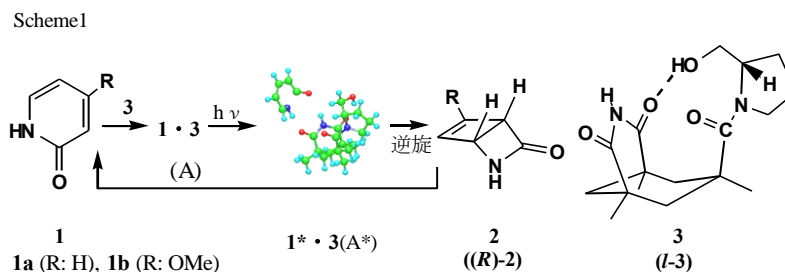
光異性化反応など 2,3 の反応機構の MOPAC-PM6 法による評価

○染川賢一(鹿児島大名譽)、松山隆真、下茂徹朗(鹿児島大院理工)

(〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40)

【序】

光反応理論、 β -ラクタム不斉合成そして歪み化での太陽光エネルギー蓄積で興味のもたれる 2-ピリドン体(1) とフォトピリドン体 (2) との光異性化・逆反応プロセスの、不斉宿主 3 等を用いた実験



と、主に PM5 法を用いた遷移状態 (TS) を含むエネルギーと立体化学変化の Molecular simulation (MS) は、前報(1. *BCSJ.* **82**, 1447 (2009), 2. *JCCJ.* **9**, 79 (2010))に報告した。励起一重項 1* の非対称平衡と 3 とによる不斉反応化プロセス(Scheme1) 、それに 2 の大きな歪みエネルギー過程が明らかになった。一方最近リリースされた PM6 法の Accuracy はそのウェブに B3LYP/6-31G* と遜色ないように記されている。

本報では、PM6 法で Scheme 1 の溶液反応における Fig.1 の3プロセスの連続可視化での詳細な検討と、宿主 3 (天然アミノ酸由来の 1-体)および Bach の不斉ラクタム宿主(4: R-体) が同じ (R)-2 を与える (*Org. Lett.* **3**, 601 (2001)) 分子レベルの原因、また 3 プロセスと歪エネルギーへのピリドンの置換基と骨格変化(イソキノロンやペンタセンなど)の影響を、MSで明らかにする。

【実験結果と計算方法】

1. 3((l)-3) と反応の性質: X線データ、1 と 3 の 1:1 水素結合と光反応等は前報に記した。3 は分子内と、1 との分子間水素結合能をもつ。光化学反応では 1 と 3 の低濃度溶液光照射で、HPLC で 2 の不斉収率(13-43%ee) を得た。
2. 1) MO 計算: 本報では主に WinMOPAC の後継ソフト SCIGRESS MO Compact 1.0.5(2009, 富士通)の PM6 法を用い、UVcal (nm) は CNDO/S 法による。2) (l)-3 のアミド部還元体(C=O \rightarrow CH₂) の 5 をワークスペース上で作成し、残っているイミド部の2種の水素結合による不斉能を調べた。

【MS 結果と考察】

1. 1 から 2 への光 4 π -電子環状反応のエネルギーと反応プロセス
 - 1) 1a と 2a のポテンシャルエネルギー差: PM6 法では 50.5 kcal/mol で、PM5 より B3LYP/6-31+g(d) 法(56.7 kcal/mol)に近い。その値はノルボルナジエン-クワドリシクラン(NBD-QC)系の2倍強である。1b と 2b 差は 54.5 kcal/mol でさらに大きい。
 - 2) 1 \rightarrow 2 プロセス: 1a と 2a の例を Fig.1 に示す。1* の r_{3,6}(\approx 2.8 Å)減少による P1(紫: A \rightarrow D)、2 の r_{3,6}(\approx 1.8 Å)増加による P2(赤: E \rightarrow F (TS) \rightarrow A)、そして P1 の B''(r_{3,6} \approx 2 Å)からの失活による 2 への P3(緑)プロセスからなる。そのエネルギー変化量から 1 \rightarrow 2(\rightarrow 1)は、B''とF'を経た振動レベルも異なるプロセスと判断される。また 1* はねじれた非平面の配座平衡体(Φ_{1236} の \pm 20.7° , TS

エネルギー 9.0 kcal/mol(-877/cm)) であり、 $1^*_{(+)}$ は(R)-2、 $1^*_{(-)}$ は(S)-2 に移行する。

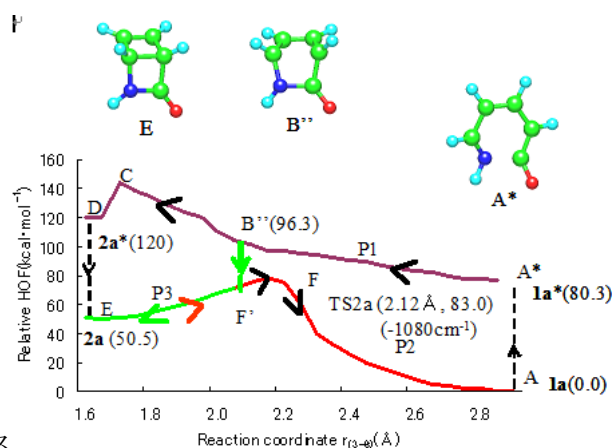


Fig. 1 1a と 2a 異性化変換プロセス

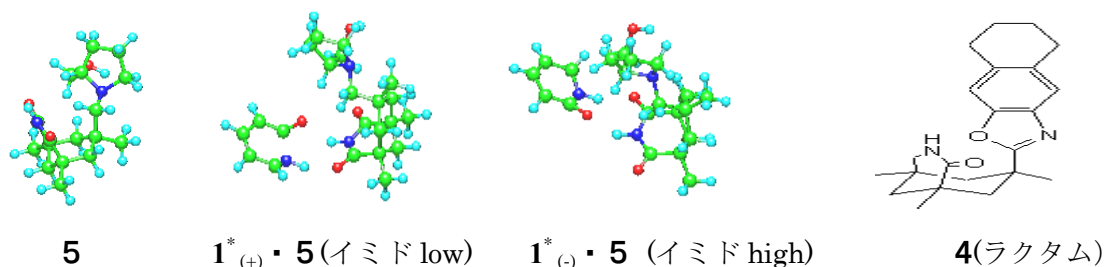
2. 1・3 錯体の光励起反応による(R)-2 生成のプロセス

$1^* \cdot 3$ の励起錯体を経る P1~P3 プロセスが得られた。錯体のままであった。 $1+3$ の HOF(生成熱の和)をゼロとする相対 HOF 値(kcal/mol)を()内に示す。

A($1 \cdot 3$) (-10.7: 水素結合), A*($1^* \cdot 3$) (70.8, (-13.4: 水素結合)), E ((R)-2: 44.6), F(TS: 74.6(-907/cm)). イミド片側の大きな分子間水素結合と持続の(D)-3 分子内水素結合、そしてアミドカルボニルの極性が(R)-2 化の原因と理解される。

3. 4 の検討、および 5 構造と、2種の 1・5 錯体の励起過程による(R)-2 と(S)-2 生成のプロセス

1) 4 利用の過程: 前報同様 (R)-2 の生成をみた。2) 5: 構造ではイミド部の分子内水素結合は消失し、OH 基はアミン部と接近している(図参照)。そこで 5 のイミド部の2種の $1^* \cdot 5$ の励起錯体を経る P1~P3 プロセスを作成した。両者はエネルギーではほとんど同じで、ラセミ体生成を示唆する。次に3の還元体 5、(R)-2 生成の A($1^*_{(+) \cdot 5 \text{ low}}$), (S)-2 生成の A*($1^*_{(-) \cdot 5 \text{ high}}$)構造を示す。3 のイミド、および4のラクタムは前者と同様な立体効果で、(R)-2 を与えたと推定される。



4. 芳香族縮合環を持つイソキノロン、ペンタセン置換体等の異性化反応サイクル性の予測
 関係の UVcal(nm、実測値), A, A*, E, F 等の相対 HOF エネルギー(kcal/mol)を示す。
 考えられる、また期待する方向を示したい。 (B*($r_{3-6}=2.1 \text{ \AA}$)) (0内は不鮮明値)

化合物	UVcal(nm)	A	A*	B*	B*-A*	E	F(TS)	F-E
4-フェニル-2-ピリドン	327	0	78.4	91.3	12.9	46.8	79.0	32.2
N-メチル-イソキノロン	383	0	74.3	91.6	16.3	30.7	75.7	45.0
ペンタセン	445(実測 557)	0	65.0	(106.1)	(41.1)	33.5	(83.9)	(50.4)
6-CF ₃ -ペンタセン	458	0	61.9	84.0	22.1	29.3	57.3	30.0
6-CF ₃ , 13-CH ₃ -ペンタセン	468	0	59.8	78.4	18.6	25.5	44.5	19.0