

電子供与—受容と化学反応

— 1, 3-双極子付加反応の場合 —



研究ノート

永井利一*

1. はじめに（化学反応の多様性とその統一理解）

化学反応といえば、実験室のフラスコや工場の大きな装置で物質を人工的につくり出す時も化学反応を使っているし、自然界で植物の行う光合成や人体のエネルギーをつくり出す生体内反応も化学反応である。その反応様式は実に多様で、燃焼のような激しい反応や写真フィルムの感光のように極端に速い化学反応性を示すものから、テフロン加工で見られるように極めて反応性の低いものもある。さらに、地球上だけでなく宇宙空間や他の天体でも同じ原理に従って化学反応が起っている。ひいては、高次の精神活動にも物質の関与（広い意味の化学反応）が十分考えられる。

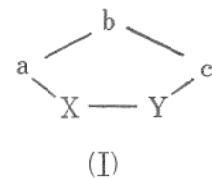
このような反応の多様性には、それに応じて異った反応機構が対応して、一段階で反応するか、活性中間体を経て多段階で進むか、途中で酵素や触媒と錯体をつくって進行するか、あるいは、光をエネルギーとして用いるかといった違いがあるが、このような反応の多様性は素反応の多様な組合せによるとみなすことができ、これらは共通の原理で起っていることも確かである。それは、原子・分子の電子状態を記述する量子力学の原理に従っているといえる。話を具体的にするために筆者らの有機化学の分野でいうと、例えば分子のどの位置に選択的に反応するかの問題が、分子の各位置における電子密度とか電荷といったもので目安にされ、いわゆる有機電子説として広く有機化合物の反応性の理解に寄与してきた。しかし、これでも説明のつかない現象も現われ、現在では、分子の波動

関数を記述する軌道の概念が用いられ、反応分子相互の分子軌道に及ぼす摂動を問題とする¹⁾。それも主として、電子の最高の被占軌道（HOMO）と電子の最低空軌道（LUMO）のエネルギーやそれらの対称性が化学反応性の判断の基準として用いられ、かなりの成功をおさめている現状である^{*1}。ここでは、筆者らのグループで最近、適当な系を選ぶことにより見出すことができた1, 3-双極子付加反応の配向選択性の置換基による逆転現象という従来未解決の問題や1, 3-双極子付加反応における双生イオンの問題が、上記の軌道概念で統一的に説明し得ることを示すこととする。

^{*1} Mulliken らの電荷移動の概念も反応の統一的理解に大きく寄与しており、筆者らも反応の指導原理として用いてきた²⁾。この両概念は密接に関係する。

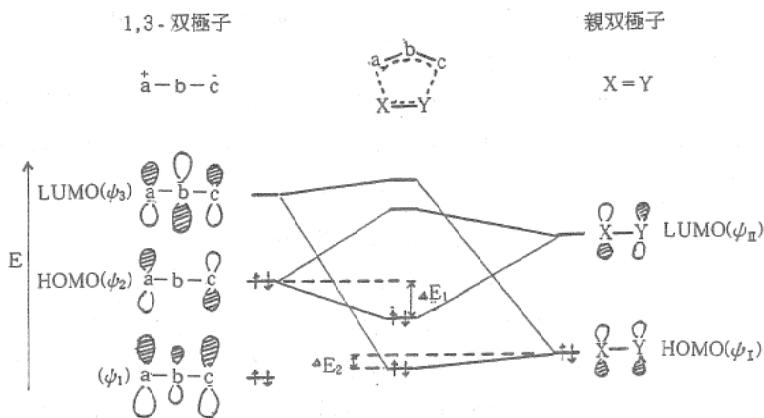
2. 1, 3-双極子付加反応の機構

1, 3-双極子とは、ジアゾアルカン ($\text{H}_2\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{N}} \equiv \text{N} \longleftrightarrow \text{CH}_2-\text{N}=\overset{+}{\text{N}}$)、アゾメチニリド ($\text{H}_2\overset{+}{\text{C}}=\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2\overset{+}{\text{C}}-\text{N}-\overset{+}{\text{CH}}_2$)、カルボニルリド ($\text{H}_2\overset{+}{\text{C}}=\overset{+}{\text{O}}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{O}}-\text{CH}_2$) 等、一般式 $\overset{+}{\text{a}}=\overset{+}{\text{b}}-\overset{-}{\text{c}}$ や $\overset{+}{\text{a}}-\overset{+}{\text{b}}-\overset{-}{\text{c}}$ で表される化合物で、親双極子のアルケン、カルボニル ($\text{X}=\text{Y}$) やアルキン ($\text{X}\equiv\text{Y}$) とシクロ付加するので、複素5員環化合物 (I) 等の合成手段として極めて

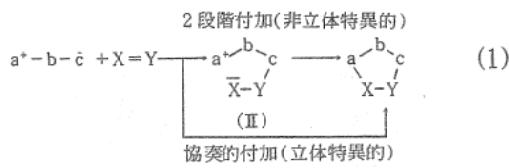


有用なものである。それらは、3原子4π電子系で、その分子軌道は一般に図1の左に示した通りで、軌道のエネルギー、対称性からみて、ふつう1, 3-双極子のHOMOから親双極子のLUMOへ電子が流れ、電子の非局在化を通じて遷

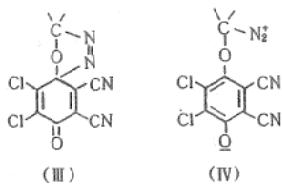
*永井利一 (Toshikazu NAGAI), 大阪大学教養部, 化学教室, 教授, 工学博士, 反応有機化学

図1 1,3-双極子付加反応における π -HOMO-LUMO相互作用

移状態を安定化 (ΔE_1) し、逆に、1,3-双極子のLUMOと親双極子のHOMOの相互作用を通じていわゆる協奏的シクロ付加機構で反応が進行するとして理解される。後者の相互作用も遷移状態の安定化 (ΔE_2) に寄与するわけで、この方の寄与が前者より大きい場合もあるが、ふつうは前者の寄与が大きい。そこで、親双極子に強い電子吸引基がついてそのエネルギー (HOMO, LUMO共) が更に下ってきて、親双極子のHOMOと1,3-双極子のLUMOの相互作用による安定化 (ΔE_2) が小さくなるとか、立体的影響のために協奏反応で要求されるエントロピー的不利をまかねきれない場合には、一方的に1,3-双極子のHOMOから親双極子のLUMOへ電子が流れ、双生イオン(II)を経る2段階機構で反応が進むことも期待できる（式（1））。



筆者らは、ジアゾアルカン-DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン) 系で、IIIのようなシクロ付加生成物ではなく、IVのような双生イオン中間体を経る反応をその溶媒効果や反応性から確認している³⁾が、この問題に関しては詳細は省くこととする。



また、最近、Huisgenら⁴⁾により、双生イオンを経る非立体特異的1,3-双極子付加の最初の例が見出されている（式(1)）。

3. 1,3-双極子付加反応の配向選択性

上述の例では、遷移状態の摂動安定化エネルギー (ΔE) を表す式(2)^{*2}で分母に相当する2つの反応分子R, Sの分子軌道間のエネルギー差 $E_R - E_S$ の寄与を中心に

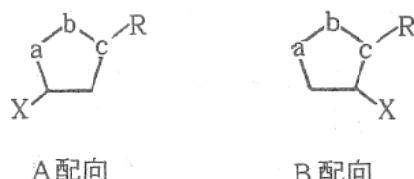
$$\Delta E = \sum_{\text{R}}^{\text{occ}} \sum_{\text{S}}^{\text{unocc}} + \sum_{\text{R}}^{\text{unocc}} \sum_{\text{S}}^{\text{occ}} \frac{2(\sum_{ab} C_{Ra} C_{Sb} \gamma_{ab})^2}{|E_R - E_S|} \quad (2)$$

γ : 共鳴積分

C_{Ra} : 分子軌道Rにおける原子軌道aの係数

E_R : 分子軌道Rのエネルギー

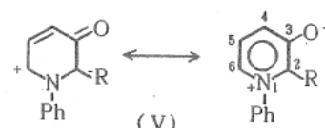
述べたが、反応性は式(2)にみられるように分子軌道のひろがり（係数）の大小に大きく影響される。



A配向

B配向

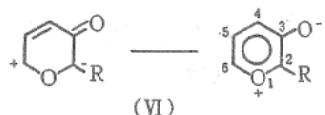
以下述べる配向選択性（A配向をとるか、B配向をとるか）を問題にする時は特に重要である。この選択性の問題には未解決な点が多い。筆者らは最近、適当な系を選択することにより、1,3-双極子の置換基Rの種類により、配向選択性が逆転するという新しい事実を見出すことができた。すなわち、アゾメチニリドの一一種であるN-フェニルピリジニウムオレート(V)とオレフィン（アクリロニトリル、メチルアクリレート、スチレン）との反応において、RがHか



2,6位がアゾメチニリド(1,3-双極子)としての反応中心となる

*2 摂動理論では、2分子の相互作用によるエネルギー変化は、式(2)の2次摂動項のほか、閉殻反発項とクーロン力による項が入るが、以下問題とする配向選択性のような反応性の差を論ずる場合は、式(2)で論ずるのが妥当となる。

らPhに代ると配向性がA配向からB配向に逆転する例をみた⁵⁾。さらに、この種の問題を考察する上に適した系として、ピリリウムオレートVI（反応中心がいずれもC原子で、しかもR以外



2,6位がカルボニルイリド(1,3-双極子)としての反応中心となる

に置換基がない）を選んで詳細に検討した⁶⁾。実験結果は次の通りである。VIIとトリエチルアミンとの反応でin situに発生させたVIをモノ置換オレフィンと室温で反応させ（式(3)），反応混合物をクロマトグラフィで分離精製したところ、表1に示すような比で4種類の付加物VIII A (endo, exo), VII B (endo, exo)が高収率で得られた。すなわち、VIの2位の置換基Rが水素の時は付加物の主成分はVIII Aであるが、Rがメチルの場合はVIII A, VII Bが同程度生成し、RがフェニルになるとVIII Aとは逆に配向したVIII Bが主生成物になる。

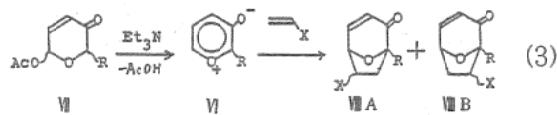


表1 ピリリウムオレート(VI)とモノ置換オレフィンとの付加反応における置換基(R)による配向選択性の逆転

VI	オレフィン	VIII A(endo:exo)	VIII B(endo:exo)
R=H	X=Ph	99(90:10)	1(100: 0)
	COOMe	100(38:62)	0()
	CN	100(33:67)	0()
R=Me	X=Ph	90(86:14)	10(30:70)
	COOMe	50(50:50)	50(50:50)
	CN	53(50:50)	47(50:50)
R=Ph	X=Ph	9(100: 0)	91(71:29)
	COOMe	0()	100(42:58)
	CN	8(100: 0)	92(80:20)

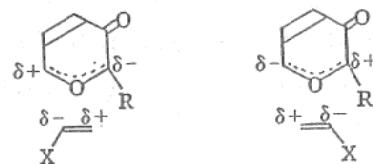
このようなRにより付加の配向性が逆転する現象は、反応物間の双極子一双極子相互作用（図2の1）やπ-π相互作用（図2の2）では理解できない^{*3}。HOMO-LUMO相互作用による振

*3 立体反撲を考えても実験結果と矛盾する。

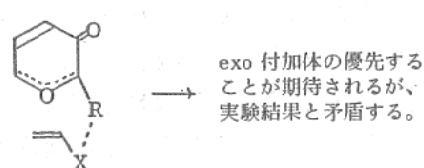
動論では、反応中心の軌道係数が置換基により逆転しない限り説明がつかない。何故なら、係数の大きいものどうし、小さいものどうしの配向が、その逆より優位であるからである（図2の3、これは、 $m^2+n^2 > 2mn$, $m \neq n$ という簡単な数学的要請からも明らか）。

CNDO / 2法により求めたVI (R = H) の分子軌道は図3に示したように、反応中心の2, 6位でそのHOMO, LUMOはオレフィンのLUMO, HOMOと対称性が合う。また、HOMOの2位の係数が6位の係数より大きく、互いの位相は異っている。ここで、置換基Rがつくと、それはVIのHOMOのみならずLUMOとも相互作用するのでLUMOがHOMOに混って新しいHOMOが生じる。この場合LUMOの2, 6位は同

1. 双極子一双極子 相互作用



2. π-π 相互作用



3. 軌道間相互作用

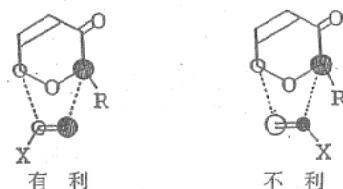


図2 VIと置換オレフィンの各種相互作用

じ位相であるので混った場合、新しいHOMOは2位より6位の係数が大きくなることが期待される。計算結果は、反応に最も寄与するのは、VIのHOMOとオレフィンのLUMOとの相互作用で、しかも、VIのHOMOの2位と6位の軌道係数の大小関係が置換基と共に逆転することがわかった（表2）。このことが配向の逆転に大きく

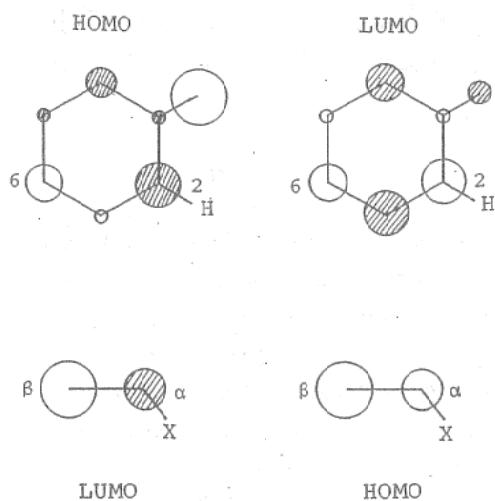


図3 ピリリウムオレートおよびモノ置換オレフィンのそれぞれのHOMO, LUMOの軌道相の概念図

表2 ピリリウムオレート(VI)のフロンティア軌道(CNDO/2による)

	R	係 数		エネルギー (eV)
		C ₂	C ₆	
HOMO	H	0.499	-0.458	-9.238
	Me	0.462	-0.477	-8.833
	Ph	0.447	-0.467	-8.670
LUMO	H	0.556	0.444	0.278
	Me	0.558	0.425	0.402
	Ph	0.506	0.408	0.134

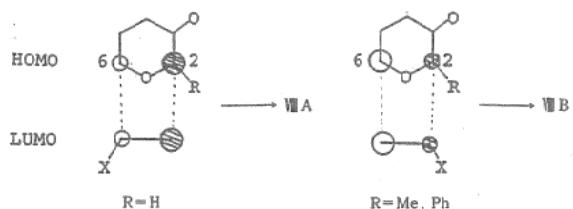


図4 配向選択性に最も寄与する相互作用

寄与しているとして理解できる(図4、ここで用いたオレフィンのLUMOはいずれも β 位の係数が α 位のそれより大きい)。

実際に、軌道相互作用による遷移状態の摂動安定化エネルギーを、VIAの付加配向の場合、(ΔE_A)とVIBの付加配向の場合(ΔE_B)とで、それぞれ軌道間のエネルギー差も考慮して計算し、その差 $\Delta \Delta E = \Delta E_A - \Delta E_B$ を求めたところ、図5の○印のよう実験結果と一致した。図5はX=CNの場合であるが、X=COOMe, Phの場合も同様の傾向を示した。しかし、VIのLUMOとオレフィンのHOMOの相互作用も含め

ると△印のように逆転への傾向を示すにとどまった。

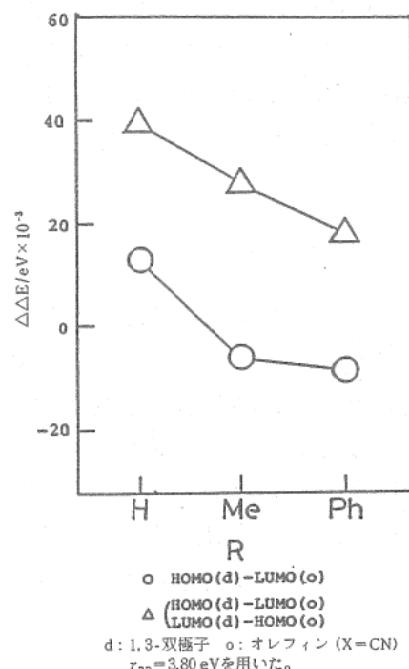


図5 原系のMOから計算した $\Delta \Delta E = \Delta E_A - \Delta E_B$ (ΔE_A , ΔE_B はそれぞれ、A配向, B配向の場合の安定化エネルギー)

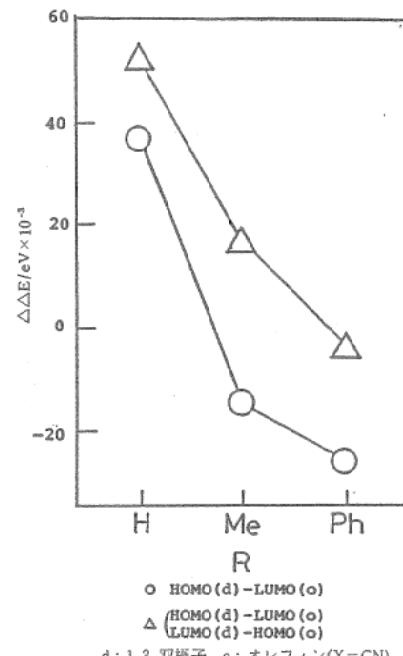


図6 遷移状態類似構造のMOから計算した $\Delta \Delta E = \Delta E_A - \Delta E_B$ (ΔE_A , ΔE_B はそれぞれ、A配向, B配向の場合の安定化エネルギー)

次に、近似を高めるため原系よりも遷移状態に近い構造(反応物間の距離を反応中心で2.2 Åに固定して、他の構造因子をMNDO法で

最適化した)を求める、その構造(この場合は、平面構造でないので、p-p相互作用の他にs-p, s-s相互作用も含まれてくる)に基づいて、同様の計算を行うことにした。その結果、VIのHOMO支配の寄与率が大きくなると共に、よりよく実験結果を反映することが明らかになった(図6)。

4. おわりに

以上のように、置換基による配向選択性の逆転という古典的な考えでは理解し難い現象も、電子供与性軌道と受容性軌道の相互作用(混合)を通じて生じる安定化の差に基因することが、適當な系を選択することにより明らかにされたといえる。用いた分子軌道計算は、あくまで、CND0/2という近似法であり、安定化工学

ルギーの絶対値云々というよりも、相対的に逆転傾向が理論的に裏付けられたことで意味あるものとしたい。

文 献

- 1) I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley & Sons, 1976, (福井謙一監修の訳本:講談社, 1978).
- 2) 永井, 「電荷移動と溶媒効果」, 化学増刊 49, 電荷移動錯体(下) p. 33, 化学同人, 1971.
- 3) T. Oshima, T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 2039(1981), T. Oshima, R. Nishioka, S. Ueno, T. Nagai, J. Org. Chem., 47, 2114(1982).
- 4) R. Huisgen, G. Moloston, E. Langhals, J. Org. Chem., 51, 4085 (1986), J. Amer. Chem. Soc., 108, 6401(1986).
- 5) M. Hamaguchi, H. Matsuura, T. Nagai, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 262 (1982).
- 6) 坂本, 浜口, 永井, 日本化学会第53秋季年会講演予稿集Ⅱ, p. 542 (1986).

