

MC-AFIR 法による[2+2]型反応の位置選択性に関する理論的研究

¹和歌山大院システム工、²和歌山大システム工

○箕土路 祐希¹、奥野 恒久²、山門 英雄²

【序】ペンタジーン骨格を持つ5-(ジフェニルアミノ)-2,4-ペンタジーン-1-オール(**A**)及び2-メチル-6-(ジフェニルアミノ)-3,5-ヘキサジイ-2-オール(**B**)とテトラシアノエチレン (TCNE) の[2+2]型反応は置換基の違いによって、異なる位置選択性を示す(図1) [1]。この反応選択性の理論的理解のためMC-AFIR法[2]によって2分子間の反応計算を行った。

【計算方法】計算レベルはB3LYP/6-31G、電荷の状態は中性1重項状態とした。MC-AFIR計算にはGRRM17プログラム[3]を用いた。モデル衝突エネルギーパラメーターはGamma = 300 kJ/molとした。フラグメント定義はTCNEについてはエチレン部位の炭素2原子、分子**A**、**B**についてはアセチレン部位4原子(終了条件NSample = 30)、もしくは2原子(終了条件NSample = 5)とした。

【結果】分子**A**とTCNEのMC-AFIR計算は、フラグメントを(Ph₂)NCC $\overline{\text{C}}$ CR₂OHと(CN)₂CC(CN)₂としたとき、最安定構造としてアセチレン部位炭素とTCNEのエチレン部位の炭素が結合を作った構造が得られ、**1A**は得ることができなかった。フラグメントを(Ph₂)NCC $\overline{\text{C}}$ CR₂OHと(CN)₂CC(CN)₂としたとき、最安定構造として**2A**が得られた。また分子**B**とTCNEのMC-AFIR計算は、フラグメントを(Ph₂)NCC $\overline{\text{C}}$ CR₂OHと(CN)₂CC(CN)₂としたとき、最安定構造として**1B**が、フラグメントを(Ph₂)NCC $\overline{\text{C}}$ CR₂OHと(CN)₂CC(CN)₂としたとき、最安定構造として**2B**が得られた。さらに、フラグメントを(Ph₂)NCC $\overline{\text{C}}$ CR₂OHと(CN)₂CC(CN)₂とした場合、最安定構造として**1A(A+TCNE)**、**1B(B+TCNE)**がそれぞれの計算で得られた。

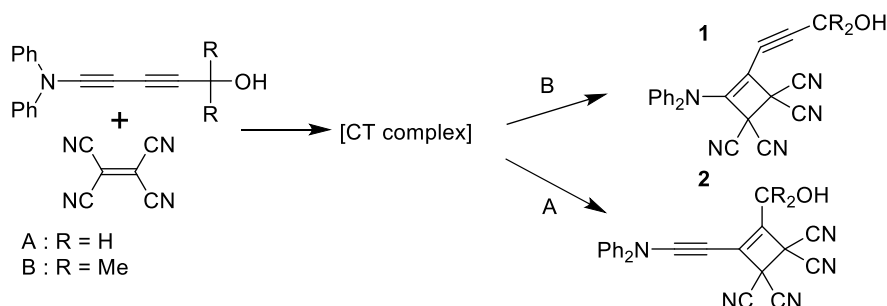


図1: [2+2]型反応の反応スキーム。5-(ジフェニルアミノ)-2,4-ペンタジーン-1-オール(**A**)、2-メチル-6-(ジフェニルアミノ)-3,5-ヘキサジイ-2-オール(**B**)はTCNEとの反応でそれぞれ下の反応・上の反応が選択的に起こる。

【参考文献】

- [1] 徳留 由衣、田端 秀行、久保 夏希、奥野 恒久、第21回基礎有機化学討論会、2P12 (2010).
[2] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102; S. Maeda, K. Morokuma *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2335; S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 233.
[3] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Suzuki, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM17, see http://iqce.jp/GRRM/index_e.shtml (accessed date 24 August, 2018); S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683.