



# 岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## 遷移状態におけるジェミナル結合の関与

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 稲垣, 都士 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/412">http://hdl.handle.net/20.500.12099/412</a>

## はしがき

化学反応にとって遷移状態はもっとも重要である。そのエネルギーは反応速度を決める活性化エネルギーに直接関係する。ところが、遷移状態の安定性を決める因子については、確固とした理論体系はない。ほとんどは、分子の性質に関して培われてきた考えを応用していると言っても過言ではない。有機化学においては、分子の性質は、原子の性質から結合の性質を考え、結合の性質から分子の性質を考えるという道筋で考えるのが一般である。本研究の目的の一つは、この結合の重要性に着目して、遷移状態の性質を結合の相互作用から導く方法を考案することである。また、有機化学においては、ビシナル位の結合の相互作用の重要性はすでに認識されて広く応用されているが、ジェミナル位の結合どうしの相互作用の効果についてはほとんど明らかにされていない。最近、その重要性を、小員環のひずみの研究によって、われわれが明らかにした。本研究の目的は、遷移状態におけるジェミナル相互作用の重要性を定量的に評価することである。

その結果、得られた成果を以下に箇条書きする。

(1) 遷移状態の結合モデル法を開発した。これは、分子の平衡構造と同様に遷移状態に結合があるものと考え、*ab initio* 分子軌道計算でえられた分子軌道をもとに、各結合に一对の電子があるような電子配置の重みが最大になるように最適化した結合軌道を求め、それらの結合軌道間の相互作用を評価する方法である。

(2) Diels-Alder 反応の遷移状態においてジエンの反応点のジェミナル結合が関与して、環内側の $\sigma$ 結合からジエノフィルの $\pi$ 結合への電子非局在化は結合的であるのに反して、環外 $\sigma$ 結合からの非局在化は反結合的であることを明らかにし、Z-位に電子供与性 $\sigma$ 結合、E-位に受容性結合をもつジエンの反応性が高くなることを予測した。実際、*ab initio* 分子軌道法および密度汎関数法計算による、E- および Z- 異性体の相対的反応性によって、確認した。

(3) Cope 転位反応の遷移状態において 1, 5-ヘキサジエンの反応点のジェミナル結合のうち、環内 $\sigma$ 結合からもう一方の $\pi$ 結合への電子非局在化は結合的であるのに反して、環外 $\sigma$ 結合からの非局在化は反結合的であることを明らかにし、Z-位に電子供与性 $\sigma$ 結合、E-位に受容性結合をもつ 1,5-ヘキサジエンの反応性が高くなることを予測した。実際、*ab initio* 分子軌道法および密度汎関数法計算による、E- および Z- 異性体の相対的反応性によって、確認した。

(4) 電子環状反応の遷移状態においてヘキサトリエンの反応点のジェミナル結合うち、環内 $\sigma$ 結合から他方の反応末端の $\pi$ 結合への電子非局在化は結合的

であるのに反して、環外 $\sigma$ 結合からの非局在化は反結合的であることを明らかにし、Z-位に電子供与性 $\sigma$ 結合、E-位に受容性結合をもつトリエンの反応性が高くなることを予測した。実際、*ab initio* 分子軌道法および密度汎関数法計算による、E- および Z- 異性体の相対的反応性によって、確認した。シクロプロピリデンの回転選択性に関しても、同様の結果を得た。

(5) 対角化反応という新しい反応を定義し、1,2-ヘテラアゼチジン *N*-オキシドの反応を理論設計した。飽和環状分子の対角の位置にある原子間で結合を形成し、新たにより小さな環状を生成する反応を対角化反応と定義した。そして4員環分子 1,2-ヘテラアゼチジン *N*-オキシドが、対角位にある C とヘテロ原子 X の間に結合をつくり、対応する X を含む3員環化合物を生成する反応の活性化エネルギーを、*ab initio* 分子軌道計算法および密度汎関数法によって計算し、実験室で容易に実現しうる反応であることを示した。

#### 研究組織

研究代表者：稲垣都士（岐阜大学工学部教授）

研究分担者：石田勝（岐阜大学工学部助教授）

研究分担者：成瀬有二（岐阜大学工学部助手）

#### 研究経費

平成10年度	1,600 千円
平成11年度	500 千円

#### 研究発表

##### (1) 学会誌等

- (1) S. Inagaki, H. Ikeda: Geminal Bond Participation and Reactivities of Z- and E-1-Substituted Butadienes in the Diels-Alder Reactions: *J. Org. Chem.*, 63, 7820-7824 (1998)
- (2) H. Ikeda, Y. Naruse, S. Inagaki: Geminal Bond Participation in the Cope Rearrangements of Z- and E-Substituted 1,5-Hexadienes and in the Reverse Reactions: *Chem. Lett.*, 363-364 (1999)
- (3) S. Inagaki, H. Ikeda, T. Kawashima: Definition and Design of Diagonalization Reactions. Reactions of 1,2-Heteraazetidines *N*-Oxides: *Tetrahedron Lett.*, 40, 8893-8896 (1999)