

Friedel-Crafts アルキル化反応の選択性に関する速度論的研究

○三瓶 匡史¹, 住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

mercy_midsummer@eis.hokudai.ac.jp

【序論】 Friedel-Craftsアルキル化反応は、ルイス酸触媒下で芳香環にアルキル基を導入する求電子置換反応である^[1]。この反応は、芳香環の置換基に応じて配向性が異なる。塩化アルミニウムを触媒として、トルエンと塩化 t -ブチルを0 °Cで反応させると、 t -ブチル基が導入される位置は、トルエンのオルト位：メタ位：パラ位 = 0 : 30 : 70 の比となることが実験的に分かっている^[2]。本研究では、各位置異性体の反応機構、および自由エネルギープロファイルを明らかにした。さらに、得られたプロファイルを用いた速度論解析を行い、生成比を議論した。

【計算手法】 トルエン、塩化 t -ブチル、 Al_2Cl_6 、それぞれ1分子ずつの反応を想定し、計算を行った (Fig.1)。計算には当研究室で開発中の単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法を用い、これら3分子の反応における中間体 (Int.) の構造、遷移状態 (TS) 構造、および固有反応座標 (IRC) を系統的に求めた。B3-LYP+D3 / 6-31+G**で得られた構造を最適化した。

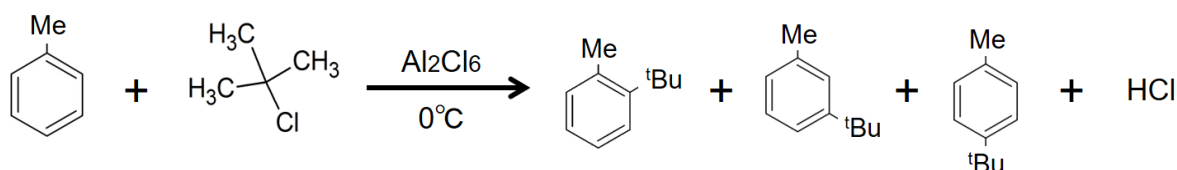
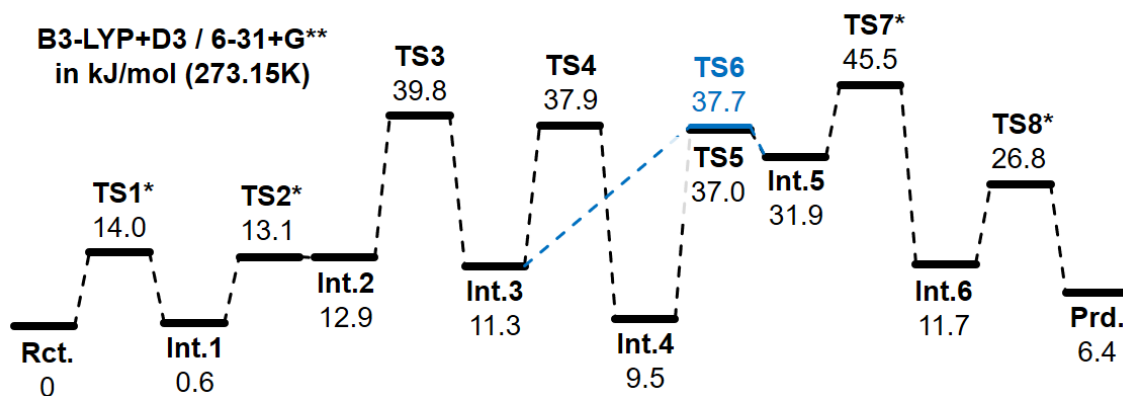


Fig.1 計算を行った反応

【結果】 得られたパラ位の反応の自由エネルギープロファイルを Fig.2 に示す。オルト位、メタ位の反応の自由エネルギープロファイル、および速度論解析の結果の詳細については当日報告する。



*のついたTSは無障壁経路上の自由エネルギー極大点

Fig.2 パラ位の反応の自由エネルギープロファイル

[1] László Kürti, Barbara Czako, 人名反応に学ぶ有機合成戦略, 178-179.

[2] Maurice J. Schlatter, Robert D. Clark, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 75 (2), 361-369