

1P124

Friedel-Crafts アルキル化反応の位置選択性における助触媒効果の理論研究

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

Theoretical study on Friedel Crafts alkylation: the effect of co-catalyst on regioselectivity

(Hokkaido Univ.) ○Masashi Sampei, Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

【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芳香族求電子置換反応 (EAS) である[1]。この反応は多くの実験結果から次の2つの素反応からなることが提唱されている。初めにハロゲン化アルキルとルイス酸である塩化アルミニウムの複合体が生じ、その複合体の炭素が芳香族化合物の炭素に求電子付加する。次にカチオン化した中間体からプロトンが引き抜かれ、ハロゲン化水素が生成する。また、実験から提唱された反応の律速段階は求電子付加の素反応である[1]。

理論の先行研究では、塩化アルミニウムは単量体 (AlCl_3) ではなく二量体 (Al_2Cl_6) が反応を触媒することを提案している[2]。この結果を受けて、二量体が反応を触媒する際の反応経路、および自由エネルギープロファイルが明らかにされている[3]。この研究で明らかとなった律速段階は求電子付加ではなく、プロトン引き抜きであり、実験から提唱された律速段階と一致しない。

ルイス酸触媒である塩化アルミニウムは無極性溶媒であるベンゼンにはほとんど溶解しないため、反応速度を測定することができない。そこでニトロベンゼンを助触媒として加えることで塩化アルミニウムを溶解し、均一溶液で反応を起こすことが可能となった[4]。

塩化アルミニウム触媒下、トルエン、塩化 t -ブチルを4.9 時間反応させると、生成物として t -ブチルトルエンが得られ、メタ位置換体が主生成物となる[5]。しかし、助触媒としてニトロベンゼンを加え、4.5 時間反応させると、パラ位置換体が主生成物となる[5]。実験条件、結果はTable 1 に示す。

本研究の目的は次の2点である。

1. 律速段階が求電子付加とプロトン引き抜きのどちらであるかの検討
2. 助触媒であるニトロベンゼンが位置選択性に与える影響の解明

Table 1. 基質の比と生成物の異性体比[5]

	Agent / Catalyst				Time / Temp.	Product (%)		
	Toluene	t -C ₄ H ₉ Cl	AlCl ₃	C ₆ H ₅ NO ₂		<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
C ₆ H ₅ NO ₂ なし	50	10	1	-	4.9 h / 0°C	0	70	30
C ₆ H ₅ NO ₂ あり	50	10	1	2	4.5 h / 0°C	0	15	85

【計算手法】 Fig.1の反応について単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法[6]を用い、中間体 (Int.) の構造、遷移状態 (TS) 構造、固有反応座標 (IRC) をB3-LYP/6-31Gで系統的に求めた。得られた構造をB3-LYP+D3/6-31+G**で最適化した。計算プログラムにはGRRMの開発者版を用い、電子状態計算にはGaussian09を用いた。

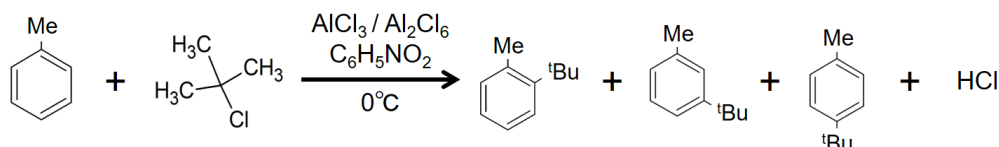


Fig.1 計算を行った反応

【結果】 塩化アルミニウムとニトロベンゼンの複合体の安定性を計算し、比較した。その結果、塩化アルミニウム単量体 (AlCl_3) はニトロベンゼンにより大きく安定化されることが明らかとなった (Table 2)。したがって、塩化アルミニウム単量体が反応を触媒する可能性を考える必要がある。そこで、ベンゼンと塩化イソプロピルを基質とし、塩化アルミニウム単量体が反応を触媒する反応経路を求めたところ、Fig.2のような自由エネルギープロファイルが得られた。このとき、律速段階は求電子付加の素過程であり、反応障壁は45.0 kJ/molである。一方、二量体の律速段階であるプロトン引き抜きの反応障壁は81.3 kJ/molであった。よって単量体のほうが有利に反応を触媒することが示唆された。また、単量体の律速段階は実験から提唱されたものと一致する。

ニトロベンゼンの助触媒作用と選択性についての詳細は当日報告する。

Table 2. ニトロベンゼンと塩化アルミニウムの複合体の安定性
(B3LYP+D3/6-31+G**/CPCM (Solvent: Toluene))

	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{Al}_2\text{Cl}_6$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3)$
$\Delta G^{273.15\text{K}}$ [kJ/mol]	0	-50.2	-89.6

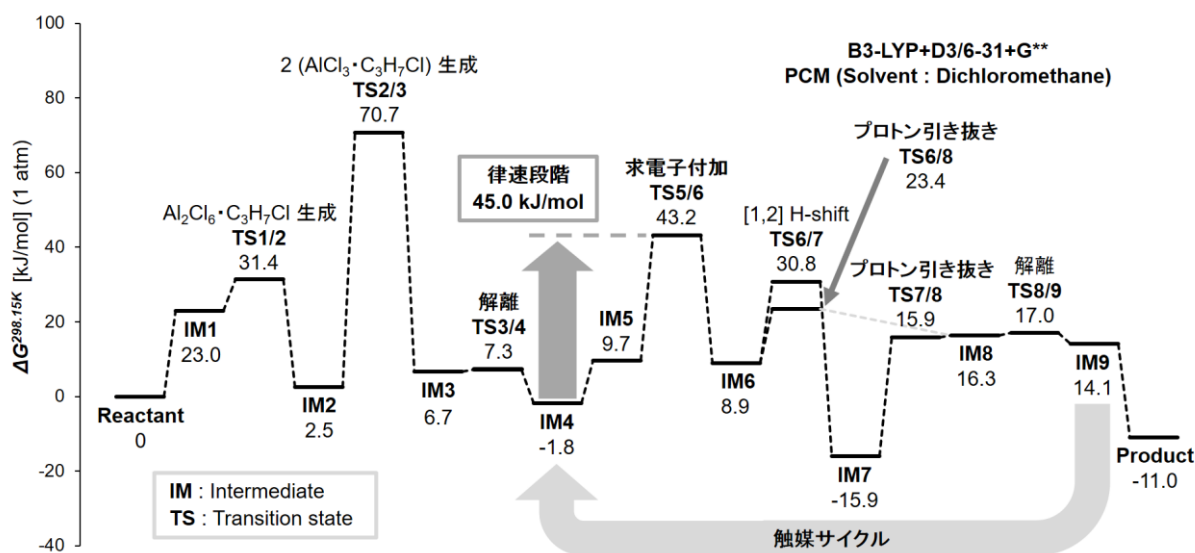


Fig.2 塩化アルミニウム単量体の触媒機構

- [1] R. Nakane, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **29**, 11, (1971).
- [2] P. G. Jasien, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6502 (1995).
- [3] S. Yamabe and S. Yamazaki, *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, 1094 (2009).
- [4] H. C. Brown and M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6285 (1953).
- [5] M. J. Schlatter and R. D. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 361 (1953).
- [6] S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 2335 (2011).