

## B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>触媒を用いたトロポンの逆電子要請型ディールス・アルダー反応に関する量子化学的研究

(東邦大薬) ○坂田 健・鈴木 彩梨奈・杉本 翼・吉川 武司

Quantum Chemical Study of Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction of Tropone Catalyzed by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*) ○ Ken Sakata, Sarina Suzuki, Tsubasa Sugimoto, Takeshi Yoshikawa

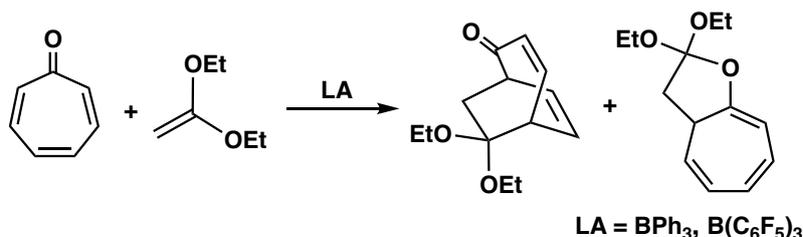
Li and Yamamoto reported the inverse-electron-demand Diels–Alder reaction of tropone with electron-rich dienophiles catalyzed by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. They found that the reaction of tropone with 1,1-diethoxyethene catalyzed by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gave the [4+2] adduct while the reaction catalyzed by other Lewis acids such as BPh<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>AlCl, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> and TiCl<sub>4</sub> provided the [8+2] adduct. In this study, we examined the precise reaction pathways for the reaction catalyzed by a Lewis acid, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> or BPh<sub>3</sub>, by using ωB97X-D-level DFT calculations.

**Keywords** : Lewis Acids; B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Tropone; Diels–Alder Reactions

山本らは、ルイス酸触媒を用いたトロポンの逆電子要請型ディールス–アルダー反応を見出し、1,1-ジエトキシエテンとの反応において、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を用いた場合にはディールス–アルダー反応が進行し、[4+2]付加体が生成することを報告した<sup>1)</sup>。しかしながら、BPh<sub>3</sub>やMe<sub>2</sub>AlCl等のルイス酸を用いた場合には、[8+2]付加体が生成することも報告している。最近、Domingoらが理論計算による検討をおこなっているが<sup>2)</sup>、本研究では、ルイス酸にB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を用いた場合には[4+2]付加体が選択的に生成するのに対してBPh<sub>3</sub>を用いた場合には[8+2]付加体が生成することに注目し、ωB97X-D/6-311G\*\*レベルのDFT計算を用いて、量子化学的な立場から反応機構に関する検討をおこなった (Scheme 1)。

いずれのルイス酸の場合にも、[4+2]付加体と[8+2]付加体を導く2つの反応経路が見出され、それらはいずれも段階的に結合が生成する反応経路であった。2つの反応経路の中間体は、互いに容易に変換されることもわかった。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を用いた場合には、2段階目の結合生成において[4+2]付加体を導く反応経路の方が有利であった。一方、BPh<sub>3</sub>を用いた場合には、2段階目の結合生成において[8+2]付加体を導く反応経路の方が有利であることがわかった。

(Scheme 1)



1) Li, P.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16628.

2) Domingo, L. R.; Pérez, P. A. *New J. Chem.*, **2022**, *46*, 294.