

RISM-SCF-cSED 法を用いた Claisen 転位反応における溶媒効果の解析

(京大工¹・京大院工²・京大 ESICB³・京大 FIFC⁴) ○松澤 裕人¹・中谷 佳萌²・東 雅大^{2,3}・佐藤 啓文^{2,3,4}

Analysis of the solvent effect on the Claisen rearrangement with RISM-SCF-cSED (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University*, ⁴*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Yuto Matsuzawa,¹ Kaho Nakatani,² Masahiro Higashi,^{2,3} Hirofumi Sato^{2,3,4}

Claisen rearrangement reactions are known to be greatly accelerated in water. Recently, the kinetic constants and thermodynamic quantities for the Claisen rearrangement of aryl vinyl ether were experimentally evaluated under several solvent conditions, and remarkable solvent dependence of them was reported. In this study, the thermodynamic quantities were evaluated using the RISM-SCF-cSED method for this reaction. The calculated values of activation free energies and enthalpies agreed with the experimental values by about 3.0 kcal/mol. Additionally, computed activation entropies agreed with the experimental values except for small differences for various solvent conditions and for the unusual values for ethanol solvent. **Keywords** : Claisen rearrangement; Solvation effects; Activation entropy; RISM-SCF-cSED

炭素間結合形成に広く利用される Claisen 転位反応は、水中で大きく加速されることが知られている。近年、複数の溶媒条件下でアリルビニルエーテル(AVE)の Claisen 転位における反応速度定数と活性化エンタルピー ΔH^\ddagger 、活性化エントロピー ΔS^\ddagger が実験的に評価され、顕著な溶媒依存性が報告された^[1]。本研究では Claisen 転位反応に対する溶媒効果の分子論的解明を目的として、分子性液体の統計力学と量子化学計算を組み合わせた方法である RISM-SCF-cSED 法を用いて熱力学的諸量を評価した。

AVE の Claisen 転位反応に関して RISM-SCF-cSED 法で評価した熱力学的諸量を **Table 1** に示す。誘電体モデルが気相中と溶液中の活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger の差を過小評価したのに対し、 ΔG^\ddagger や ΔH^\ddagger の計算値は実験値と 3.0 kcal/mol 程度の差で一致した。 ΔS^\ddagger については溶媒間の小さな差やエタノール中での特異な値が再現されなかったが、気相中と溶液中での差について実験値との良好な一致を得た。

Table 1. Activation free energies at 298.15 K, enthalpies and entropies for the Claisen rearrangement of AVE in various solvent conditions evaluated by the RISM-SCF-cSED with the Kovalenko-Hirata closure. Electronic structure calculations were performed with M06-2X/6-311G(d,p).

Solvent	RISM-SCF-cSED			Experiment	
	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/(mol K)]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/(mol K)]
gas phase	31.37	29.96	-6.59	30.6 ^[a]	-7.7 ^[a]
benzene	30.59	28.26	-9.19	26.72 ± 0.50 ^[1]	-11.4 ± 1.5 ^[1]
ethanol	29.80	27.40	-9.36	30.00 ± 1.1 ^[1]	-1.6 ± 3.2 ^[1]
acetonitrile	29.89	27.60	-8.84	25.65 ± 0.55 ^[1]	-13.8 ± 1.7 ^[1]
water	29.50	27.35	-8.27		

[a] F. W. Schuler, G. W. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3155.

[1] S. T. Keaveney, R. S. Haines, J. B. Harper, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 449.