

# 計算化学による環状エーテル類のカチオン開環重合性の検討

新製品開発研究所 佐々木 裕

光潜在性のおニウム塩を利用した光カチオン硬化型材料は、既存の光ラジカル硬化型材料を補完して光硬化型材料の市場を一層拡大できる新規材料としての期待が持たれているが、エポキシ系の材料は硬化速度が遅く、ラジカル重合と比肩し得る硬化速度を有するカチオン硬化型材料の開発が熱望されている。一方、環状エーテル類の反応性の支配因子としては、求核性、環歪み、立体障害等を想定しこれまでに解析が行われているが、3、4員環等の小員環の重合機構は依然として不明瞭な点が多数残されている。

本研究では、高反応性を有する環状エーテル類の材料設計指針の確立を目的として、環状および直鎖状エーテル類の環歪みエネルギーおよびプロトン親和性を計算化学により算出し、既報の実験値との高い相関を確認した。それらの計算値が開環反応のエネルギー障壁とも良い相関を有することも明らかにした。更に、フロンティア軌道理論に基づく考察から、重合の活性末端のモデルであるプロトン付加体のLUMOと求核体である環状エーテルのHOMOのエネルギー準位により開環反応性が説明できる可能性を見出した。

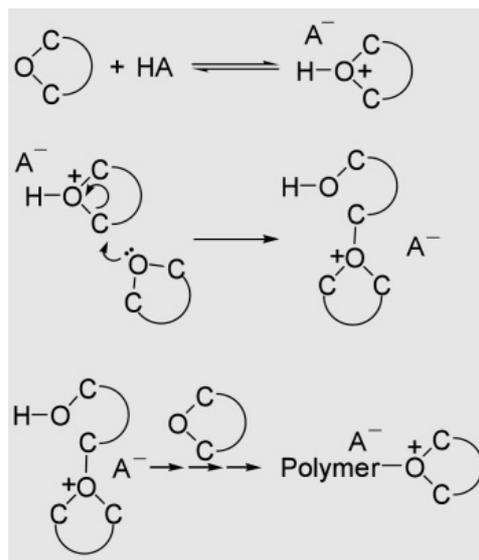
## 1 緒 言

光硬化型材料が有する、省資源、省廃棄物、省エネルギー、高生産性等の特長は、環境を意識した「グリーン調達」に合致するコンセプトと考えられ、最近、一層の注目を集めている。光照射によりブレンシュテット酸を発生できるおニウム塩を利用した光カチオン硬化型材料は、空気中の酸素の影響を受けず、開環重合性のエポキシ系材料では硬化時の収縮を低減でき、耐熱性、耐薬品性に優れる等の多様な特性を有しているため<sup>1,2)</sup>、既存の光ラジカル硬化型材料を補完して、光硬化型材料の市場を一層拡大できる新規材料としての期待が持たれている。工業的に安価に入手可能なグリシジルエーテル誘導体の硬化速度は遅く<sup>3)</sup>、また、低分子量のモノマーはオキシラン環に起因する変異原性を有しているため、最近その使用が制限されつつある。このような問題点を解決でき、ラジカル重合と比肩し得る硬化速度を有するカチオン硬化型材料の開発が熱望されている。

3,4-epoxycyclohexyl-3',4'-epoxy cyclohexane-carboxylateのような脂環式エポキシ誘導体は、比較的高い硬化性を有する材料として、これまでに広く使用されている。また、我々は四員環環状エーテルであるオキセタン類が、エポキシ誘導体とは異なる重合特性を有していることを明らかにし、半経験的分子軌道計算によりその重合挙動のグリシジルエーテル類との比較を報告している<sup>4)</sup>。しかしながら、その重合機構の詳細は依然として不明瞭な点が多数残されていた。

環状エーテル類のカチオン開環重合は、以下に示したように、活性末端であるオキソニウムカチオンへの中性モノマーの求核置換反応により進行し、その反応性に影響を与える因子として、求核性、

環歪み、立体障害等を想定して、これまでに種々の解析が行われている<sup>5)</sup>。



「実験化学」としては、反応中間体であるオキソニウムイオンが直接観察できる<sup>5)</sup>あるいは7員環を対象としたものが興味を中心であり、より高い反応性を有している3員環等の小員環に対しての検討は充分とはいえないものであった。

最近、計算速度の大幅な向上に伴い量子化学をベースとした「計算化学」が多岐の分野において、急速に進展している。また、計算機資源も安価になり、信頼性の高い高次の基底による現実に近いモデルでの検討が容易に行えるようになってきている。

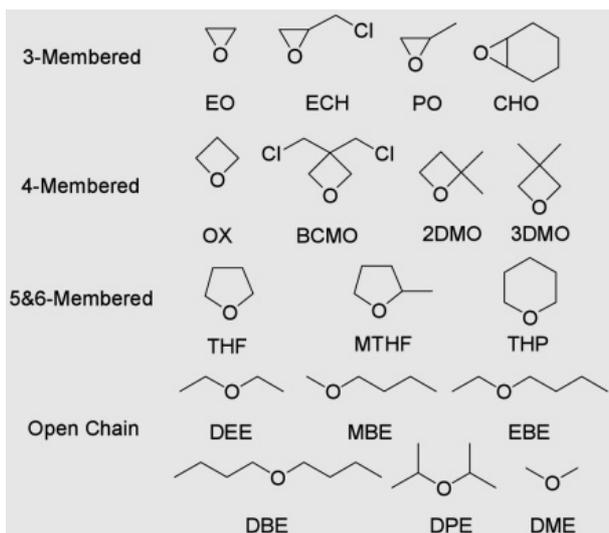
環状化合物の環歪みエネルギー(Ring Strain Energy: RS)は、燃焼エネルギーの実測値に基づく半経験的な値がこれまでに使用されている<sup>6)</sup>。また、環状オレフィンにおいては、計算値が半経験

値と良い一致を示すことが報告されている<sup>7)</sup>。

求核性は動力学支配条件で決定されるものでありその直接的な測定は困難であるため、一般には、重メタノールを塩基性物質と混合した際の、IR測定におけるODバンドの吸収のシフト値から計算される塩基性が代替値として検討に使用されている<sup>8,9)</sup>。計算化学からのアプローチとしては、環状エーテル類のプロトン親和性(Proton Affinity: PA)の計算値が、ガス状態でのPAの実験値と良い一致を示すことが報告されている<sup>10)</sup>。

また、反応座標解析を利用することにより、環状エーテル類の求核置換反応における遷移状態を推定し、その反応におけるエネルギー障壁を算出することが可能である。したがって、前述の置換反応を支配する求核性等のファクターの開環反応に対する影響を定量的に議論することが可能となる。

本研究では、以下に示した環状および鎖状エーテル類のRSおよびPAを*ab initio*分子軌道法により算出し、既報の実験値との比較を行った。また、それぞれのプロトン付加体に対する求核置換反応におけるエネルギー障壁と上記の計算値との相関についても検討を行った。

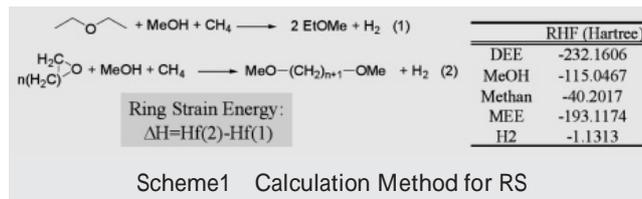


## 2 計算方法

分子モデリングのインターフェースとしてはSPARTANを、また、*ab initio*分子軌道法(RHF/6-31G\*\*)および密度汎関数法(B3LYP//6-31G\*\*)はGAMESS<sup>11)</sup>をそれぞれ用いて計算を行った。本計算に用いた全ての分子は、SPARTAN上の配座発生プログラム(Monte Carlo法// Molecular Mechanics: MMFF)により配座を発生し、それぞれの配座の構造最適化計算(RHF/6-31G\*\*)を行った後、最安定な配座の分子構造を用いた。

(環歪みエネルギー:RS)

3~6員環の環状エーテルについて、Scheme1に示した反応式に従い各分子の生成熱を計算(RHF/6-31G\*\*)し、反応(1)および(2)から放出されるエネルギーの過剰分をそれぞれの環歪みエネルギー(RS)として算出した。



(相対プロトン親和力:R-PA<sub>0</sub>)

プロトン親和力は、298Kでの求核種へのプロトン付加によるエンタルピー変化として定義されている。ここでは、0Kで算出された値をPA<sub>0</sub>とし、ジエチルエーテル(DEE)を基準とした相対プロトン親和力(R-PA<sub>0</sub>)を用いた。また、Searles<sup>8)</sup>とYamashita<sup>9)</sup>によりそれぞれ独立に報告されている重メタノールの赤外吸収における重水酸基の特性吸収のシフト値(ODS: cm<sup>-1</sup>)を同列に比較するために、DEE基準での相対値(R-ODS: μm)を算出した。



(エネルギー障壁)

二分子開環反応は、*ab initio*分子軌道法(基底:6-31G\*\*)を用いて反応系の遷移状態(Transition State: TS)構造を反応座標計算により推定した。構造の妥当性については、基準振動解析により基準振動数の内、ただ一つのみが虚数であることにより確認した。また、求めたTS構造から固有反応座標計算(IRC)を行い、生成系(Direct Product: DP)および、反応中間体(Associative Complex: AC)に帰結できることを確認した。開環反応におけるエネルギー障壁(Energy Barrier: EB)は、TSとAC、それぞれの生成エネルギーの差から算出した。

## 3 結果と考察

### 3.1 環歪みエネルギーの検討

Table1に、Scheme1に従って、3~6員環環状エーテルであるエチレンオキシド(EO)、オキサタン(Ox)、テトラヒドロフラン(THF)およびテトラヒドロピラン(THP)について算出したRSと既報値<sup>6)</sup>をまとめた。算出したRSは実測値との相関係数が0.998と非常に良い一致を示し、Scheme1に示した計算方法の妥当性が確認できた。

Table1 Calculated and Measured RS of Cyclic Ethers

	RHF (Hartree)		Ring Strain (kJ/mol)	
	Monomer	Di-Me	Calculated <sup>1)</sup>	Measured <sup>2)</sup>
EO	-152.8741	-306.9957	124.6	114
Ox	-191.9188	-346.0343	108.3	107
THF	-230.9887	-385.0717	23.1	23
THP	-270.0331	-424.1097	6.3	5

1) Calculated based on the equations in Scheme 1

2) From reference 6

次に、プロトン付加体の開環反応への環歪みエネルギーの寄与を確認するために、それぞれの環状エーテルのプロトン付加体に対するプロピレンオキサイド(PO)の攻撃における二分子開環反応の反応座標解析を行い、各状態でのジオメトリおよび開環反応のエネルギー障壁を算出した。計算例として、エチレンオキサイドのプロトン付加体(EO-H+)へのPO付加反応のIRC計算結果をFig.1に、また、各状態でのジオメトリをFig.2に示した。

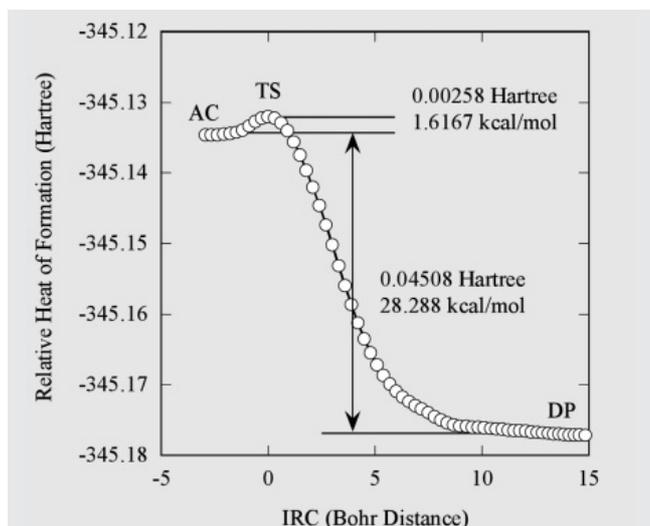


Fig.1 Ring-opening reaction diagram of EO-H+ attacked by PO

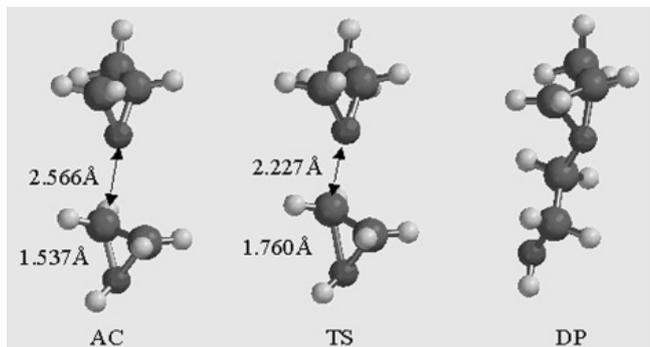


Fig.2 AC, TS and DP geometries for the ring-opening reaction of EO-H+ attacked by PO

遷移状態(TS)と反応中間体(AC)それぞれの生成エネルギー、それらから算出した開環反応のエネルギー障壁(EB)および、遷移状態におけるプロトン付加体の $\gamma$ -炭素と求核体であるPO上の酸素との距離を、RSの計算値と共にTable2に示した。

Table2 Ring-opening reaction of protonated cyclic ethers (EO-H+, OX-H+, THF-H+ and THP-H+) attacked by PO

	RHF <sup>1)</sup>		Energy Barrier <sup>2)</sup>		Calc. RS	Distance
	TS	AC	Hartree	kcal/mol		
EO-H+	-345.1346	-345.1320	0.00258	1.62	124.60	2.23
OX-H+	-384.1948	-384.1864	0.00839	5.26	108.27	2.21
THF-H+	-423.2640	-423.2456	0.01843	11.56	23.08	2.11
THP-H+	-462.2821	-462.3070	0.02496	15.66	6.25	2.06

1) Calculated for TS and AC geometries by RC Analysis

2) Calculated the difference in RHF of TS and AC

Fig.3から明らかなように、高い環歪みエネルギーを有している小員環エーテルのエネルギー障壁は低く、RSと高い相関を有していることが確認できた。また、遷移状態におけるプロトン付加体の $\gamma$ -炭素と求核体であるPO上の酸素との距離は、EBと相関を有しており、すなわち、RSが高い場合には、原子間距離が離れている状態で開環反応が生じていることが確認できた。

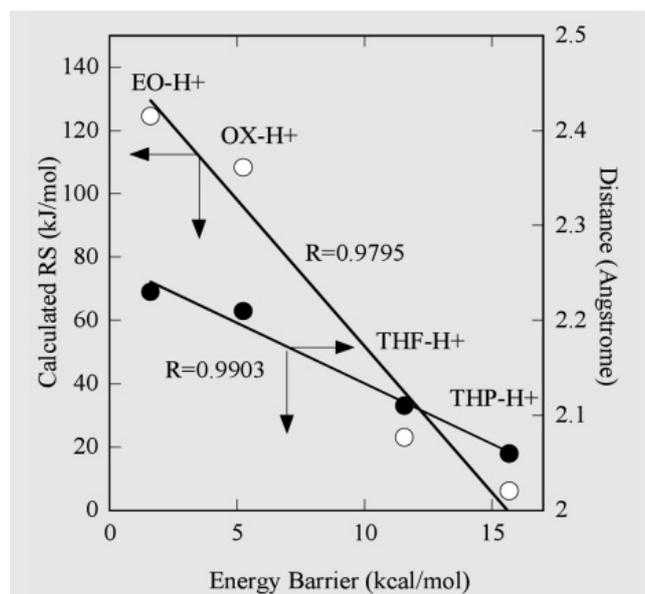


Fig.3 Calculated energy barrier versus the distance between  $\gamma$ -carbon of protonated ethers and oxygen on PO or RS in ring-opening reaction

### 3.2 プロトン親和性の検討

10種の環状エーテル(EO、エピクロロヒドリン:ECH、PO、サイクロヘキセンオキサイド:CHO、OX、3,3-ビスクロロメチルオキサタン:BCMO、2,2-ジメチルオキサタン:2DMO、THF、2-メチルテトラヒドロフラン:MTHF、THP)および、6種の鎖状エーテル(DEE、メチル-n-ブチルエーテル:MBE、エチル-n-ブチルエーテル:EBE、ジ-n-ブチルエーテル:DBE、ジイソプロピルエーテルDPE、ジメチルエーテル:DME)について、中性分子およびプロトン付加体の最安定構造を決定し、プロトン付加前後のジオメトリの変化、および、生成エネルギーから算出したR-PA<sub>0</sub>を、既報値<sup>9,9)</sup>より算出したR-ODSと併せてTable3に示した。

環状および鎖状エーテルのいずれにおいても、プロトン付加により中性分子と比べて、炭素とエーテル酸素との結合距離が伸張していた。これは、酸素原子上の孤立電子対の電子がプロトンへ流出することに伴い、 $\gamma$ -炭素との結合間の電子密度が低下したためと推定できる。環歪みの高い3および4員環では、炭素とエーテル酸素との結合距離の伸張に伴い、エーテル結合の結合角が狭くなっており、この結合角の狭化とR-PA<sub>0</sub>には相関が見られた。一方、環歪みの寄与が小さい5員環以上の大環状エーテルでは鎖状エーテルと同様に、プロトン付加により結合角は広がっていた。鎖状

エーテルにおいては、電子供与性の置換基の導入によって、R-PA<sub>0</sub>が高くなっている事が確認できたが、結合角の変化率との間には明確な相関は確認できなかった。

Table3 Calculated PA<sub>0</sub>, R-PA<sub>0</sub>, R-ODS and their geometries

	RHF Hartree	PA <sub>0</sub> kcal/mol	R-PA <sub>0</sub> <sup>1)</sup> kcal/mol	R-ODS <sup>2)</sup> μ	C-O-C Angles Changes	C-O Length Å
EO	-152.87406	198.7737	-12.1848	N.A.	62.43	1.401
EO-H+	-153.1908				57.80	1.496
ECH	-650.8177	195.2898	-15.6687	-0.0516 <sup>b)</sup>	62.23	1.400
ECH-H+	-651.1289				57.76	1.490
PO	-191.9196	204.7317	-6.2268	-0.0238 <sup>b)</sup>	62.32	1.404
PO-H+	-192.2458				57.20	1.486
CHO	-307.8749	211.9741	1.0156	0.0045 <sup>a)</sup>	62.41	1.405
CHO-H+	-308.2127				56.89	1.520
Ox	-191.9188	211.0413	0.0828	0.0317 <sup>b)</sup>	92.78	1.419
Ox-H+	-192.2551				90.92	1.508
BCMO	-1187.7963	204.9515	-6.0070	-0.0045 <sup>b)</sup>	90.72	1.447
BCMO-H+	-1188.1229				90.70	1.500
2-DMO	-270.0075	218.2200	7.2615	0.0436 <sup>a)</sup>	93.07	1.417
2-DMO-H+	-270.3552				90.30	1.484
3-DMO	-269.9984	214.2257	3.2672	N.A.	92.56	1.418
3-DMO-H+	-270.3398				90.60	1.506
THF	-230.9887	212.4442	1.4857	0.0135 <sup>b)</sup>	111.26	1.409
THF-H+	-231.3272				112.65	1.497
MTHF	-270.0324	215.4047	4.4462	0.0120 <sup>b)</sup>	111.52	1.410
MTHF-H+	-270.3757				112.91	1.496
THP	-270.0331	211.9120	0.9534	-0.0015 <sup>b)</sup>	113.62	1.401
THP-H+	-270.3708				116.55	1.499
DEE	-232.1606	210.9585	0.0000	0.0000 <sup>a, b)</sup>	114.70	1.396
DEE-H+	-232.4967				119.72	1.494
MBE	-271.1930	209.4105	-1.5480	-0.0015 <sup>a)</sup>	114.29	1.391
MBE-H+	-271.5267				119.72	1.469
EBE	-310.2362	212.6632	1.7046	0.0015 <sup>a)</sup>	114.75	1.396
EBE-H+	-310.5751				119.85	1.491
DBE	-388.3118	214.1151	3.1565	0.0075 <sup>a)</sup>	114.81	1.396
DBE-H+	-388.6530				119.91	1.494
DPE	-310.2409	217.4818	6.5233	0.0209 <sup>a)</sup>	117.48	1.408
DPE-H+	-310.5875				122.67	1.514
DME	-154.0741	203.7923	-7.1662	N.A.	113.84	1.392
DME-H+	-154.3988				119.37	1.478

1) Calculated according to the equation in Scheme 2

2) Relative value based on DEE

3) Relative shift value calculated from experimental data: a) ref. 8, b) ref. 9

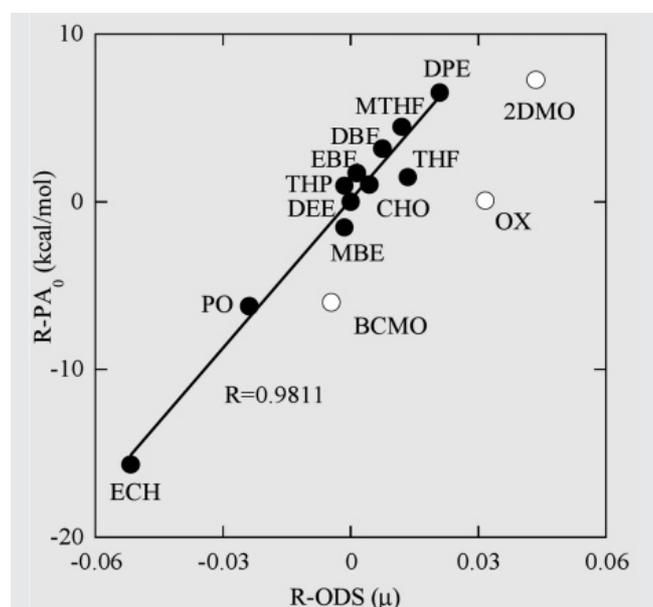


Fig.4 Calculated R-PA<sub>0</sub> versus previously reported R-ODS

Fig.4のプロットより明らかなように、オキセタン誘導体を除いたエーテルにおいては、環状、鎖状にかかわらずR-PA<sub>0</sub>は塩基性と高い相関(R=0.9811)を示していた。

これまでに、気相においてはプロトン親和性の実測値と計算値がオキセタン類も含めて良い一致を示す事が報告されている<sup>10)</sup>。

また、電子受容体であるルイス酸としてプロトンを用いた場合とバルキネスの高いBF<sub>3</sub>の場合では、OxとTHFのルイス塩基性の順位が逆転し、より分子体積の大きいBF<sub>3</sub>に対してはOxの方が高い親和性を示す事、この違いは立体的因子の寄与によるものである事が報告されている<sup>12)</sup>。したがって、重水素化メタノール中の重水素とエーテル酸素原子上の孤立電子対との相互作用により評価されている既報の方法では、より小さく軽いプロトンとの作用とは異なる可能性が考えられる。すなわち、THFやDEEと比較してより小さい分子体積を有するオキセタン類においては立体障害が小さいため、より大きなルイス酸である重水素との見かけ上の相互作用が大きく評価される可能性が示唆される。

ここで、重要な疑問が生じてくる。環状エーテルの開環重合での開環反応は、活性末端であるオキシニウムカチオンに対する中性分子の攻撃であり、電子受容体はプロトンと比較した場合かなりバルキネスの高いオキシニウムカチオンの炭素である。この場合、求核性の指標として、これまでに広く使用されている重水素との相互作用から得られた塩基性と、気相状態のプロトン親和性の実測値と良い一致が確認されている計算値とでは、どちらがより適切なのであろうか？

R-PA<sub>0</sub>を攻撃能力の指標として用いる事が適切であるかを確認するため、EOのH<sup>+</sup>付加体(EO-H<sup>+</sup>)に対する各種環状および鎖状エーテルの攻撃による開環反応のEB、および、遷移状態におけるEO-H<sup>+</sup>の炭素と求核体である中性エーテル上の酸素との距離を算出し、R-PA<sub>0</sub>と共にTable4にまとめた。また、算出されたEBとR-PA<sub>0</sub>とのプロットをFig.5に示した。

エーテル酸素の位にバルキネスの大きいメチル基を有するDPEとPOを除外した場合、攻撃するエーテルが環状、鎖状にかかわらず、R-PA<sub>0</sub>と開環反応におけるEBは高い相関(R=0.9871)を示した。一方、DPEとPOにおいては、EBはR-PA<sub>0</sub>から想定されるよりも高く、開環反応が生じにくい結果となっていた。

また、遷移状態での生成結合間の距離も、EBと良い一致を示していた。前述のRSの検討での高い相関を考慮すると、位にメチル基を有するDPEとPOとの開環反応においては、求核性以外の他の因子が関与し、EBの増加が生じているものと考えられる。

Table4 Ring-opening reaction of EO-H<sup>+</sup> attacked by cyclic and linear ethers

	RHF <sup>1)</sup>		Energy Barrier <sup>2)</sup>		R-PA <sub>0</sub> kcal/mol	Distance Å
	AC	TS	Hartree	kcal/mol		
EO	-306.0880	-306.0848	0.00319	2.00	-12.18	2.215
PO	-345.1346	-345.1320	0.00258	1.62	-6.23	2.227
OX	-345.1343	-345.1334	0.00084	0.53	0.08	2.296
3DMO	-423.2149	-423.2144	0.00057	0.36	3.27	2.309
THF	-384.2030	-384.2021	0.00086	0.54	1.49	2.303
THP	-423.2458	-423.2447	0.00110	0.69	0.95	2.294
DEE	-385.3675	-385.3663	0.00122	0.77	0.00	2.295
DME	-307.2847	-307.2826	0.00211	1.33	-7.17	2.261
DPE	-463.4382	-463.4375	0.00071	0.45	6.52	2.326

1) Calculated for TS and AC geometries by RC Analysis

2) Calculated the difference in RHF of TS and AC

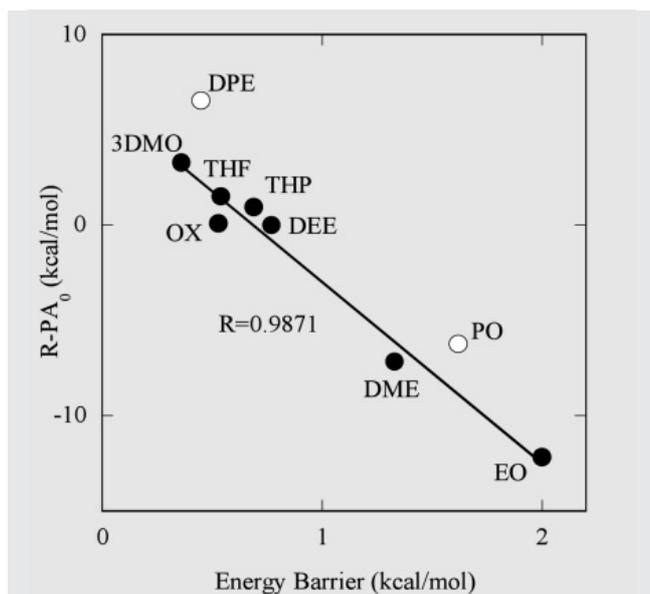


Fig.5 Calculated R-PA<sub>0</sub> versus Energy Barrier for the ring-opening reaction of EO-H<sup>+</sup> with cyclic and open-chain ethers

この求核体への置換基効果は立体障害に起因する可能性が考えられた。その効果を明確に評価するために、基質としてEOよりも立体障害を生じやすいと考えられる位にメチル基を有するPO-H<sup>+</sup>をプロトン付加体として、同様の計算を行った。なお、POの炭素の立体配置はS配置とし、また、エーテル酸素原子上の孤立電子対に対するプロトン付加体にもオキシラン環平面から見て、メチル基に対してEおよびZ体の幾何異性体が存在するため、それぞれの構造最適化からエネルギー準位の低いE体をモデル化合物として用いた。計算結果を、Table5およびFig.6,7に示した。

Table5 Ring-opening reaction of PO-H<sup>+</sup> (S, E-form) attacked by cyclic and linear ethers

	RHF <sup>1)</sup>		Energy Barrier <sup>2)</sup>		R-PA <sub>0</sub> kcal/mol	Distance Å
	AC	TS	Hartree	kcal/mol		
EO	-345.1416	-345.1401	0.00145	0.91	-12.18	2.488
PO	-384.1882	-384.1870	0.00126	0.79	-6.23	2.497
OX	-384.1873	-384.1869	0.00042	0.26	0.08	2.553
3DMO	-462.2679	-462.2676	0.00026	0.16	3.27	2.559
THF	-423.2560	-423.2555	0.00043	0.27	1.49	2.560
THP	-462.2994	-462.2982	0.00111	0.70	0.95	2.551
DEE	-424.4211	-424.4199	0.00113	0.71	0.00	2.559
DME	-346.3384	-346.3368	0.00153	0.96	-7.17	2.536
DPE	-502.5011	-502.5003	0.00077	0.48	6.52	2.591

1) Calculated for TS and AC geometries by RC Analysis  
2) Calculated the difference in RHF of TS and AC

PO-H<sup>+</sup>の開環反応においては、5員環以下の環状エーテルと6員環のTHPおよび鎖状エーテルとの間に明らかな違いが見られ、すなわち、小員環の形成によりエーテル結合の結合角が狭い場合には、より低いエネルギー障壁で開環するのに対して、結合角の鈍化によりプロトン親和性から想定されるより高い障壁となっている事が確認できた。このことから、求核体上のエーテル酸素に隣接するメチレンが何らかの寄与を及ぼしていると考えられた。また、

炭素上にメチル基を有するPOはそれらの中間的な挙動を示した。これは、オキシラン環の歪みが大きい為、メチル基が反応中心から多少離れているためと推定された。一方、遷移状態におけるプロトン付加体の $\gamma$ -炭素と求核体である環状エーテルの酸素との距離もほぼ同様な傾向を示した。

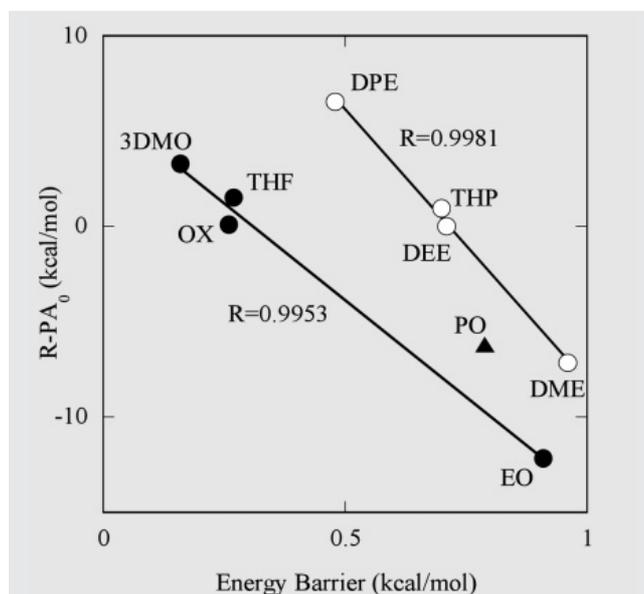


Fig.6 Calculated R-PA<sub>0</sub> versus Energy Barrier for the ring-opening reaction of PO-H<sup>+</sup> (S, E-form) with cyclic and open-chain ethers

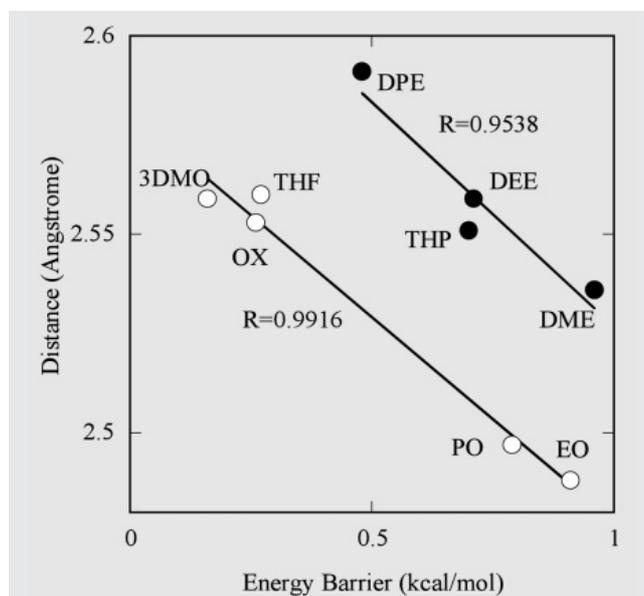
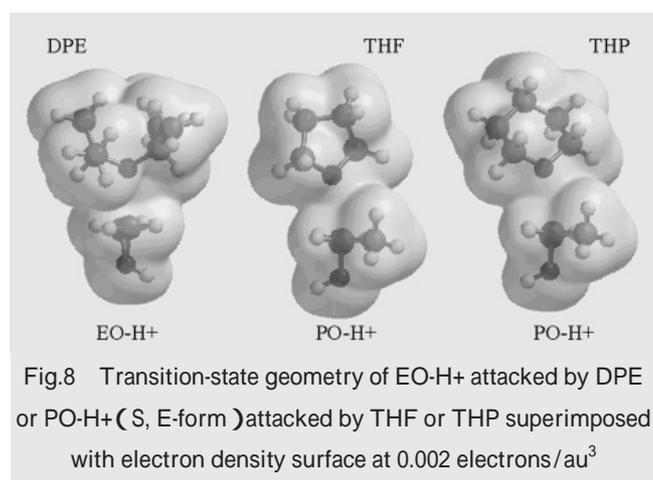


Fig.7 Calculated energy barrier versus the distance between  $\gamma$ -carbon of PO-H<sup>+</sup> and attacking oxygen on cyclic ethers in the ring-opening reactions

これらの検討結果より、R-PA<sub>0</sub>から想定されるより高いEBとなるのは立体障害に起因するものである可能性が強く示唆された。立体障害の有無を可視化するために、遷移状態における立体構造に電子分布(電子密度 = 0.002electrons/au<sup>3</sup>)をスーパーイソ-

ズした結果をFig.8に示した。立体障害の可能性の低いEO-H<sup>+</sup>への攻撃においてもバルキネスの高いDPEは明らかにイソプロピル基との間で立体障害が生じていた。また、PO-H<sup>+</sup>の開環反応においては、THFの攻撃では立体障害の可能性は見られないが、結合角の少し開いたTHPではTHP環上のメチレンとの間で若干の相互作用が生じているようであり、求核体における酸素の近傍のジオメリーが開環反応に影響する事が確認できた。



これまで示したように、立体障害が生じていない場合には、求核体であるエーテル類のR-PA<sub>0</sub>と開環反応におけるEBとは良い一致を示す事が確認できた。また、これまでに広く使用されている重水素化メタノール中の重水素とエーテル酸素原子上の孤立電子対との相互作用から算出された塩基性とR-PA<sub>0</sub>との間で不一致が生じていたOXにおいても、他の環状エーテルとほぼ同様な傾向を示していた。したがって、既報の塩基性ではオキセタン環の塩基性を過剰評価している可能性が確認でき、環状エーテルの攻撃能力の指標として、R-PA<sub>0</sub>の計算値を使用する事が可能と考えられた。

### 3.3 フロンティア軌道理論による検討

これまで示してきたように、環状エーテルの開環の容易さはそれ自身の環歪みエネルギーと良い相関を有していること、また、求核体としての攻撃能力はプロトン親和性により説明できる事が確認でき、更に、双方の検討において、遷移状態でのプロトン付加体と中性モノマーの反応中心間の距離も反応進行の容易さと強く相関している事が明らかになった。開環が生じやすい組み合わせにおいて、より遠距離で遷移状態を形成するということは、電子の相互作用の及ぶ範囲が広がっているものと見る事ができる。すなわち、求核体の酸素上の電子とプロトン付加体の空軌道との相互作用が、より遠い距離で生じていると考えられる。ここで、オキソニウムカチオンへの中性モノマーの求核置換反応である開環反応をフロンティア軌道理論に従って考えると、プロトン付加体の最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) と求核体の最低被占軌

道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) がフロンティア軌道となる。環状エーテルのプロトン付加体のLUMOは、炭素上に広がっており、また、求核体であるエーテル類のHOMOは酸素上での広がりが確認できる。開環反応においては、これらの軌道の相互作用から新しい結合が生成される。

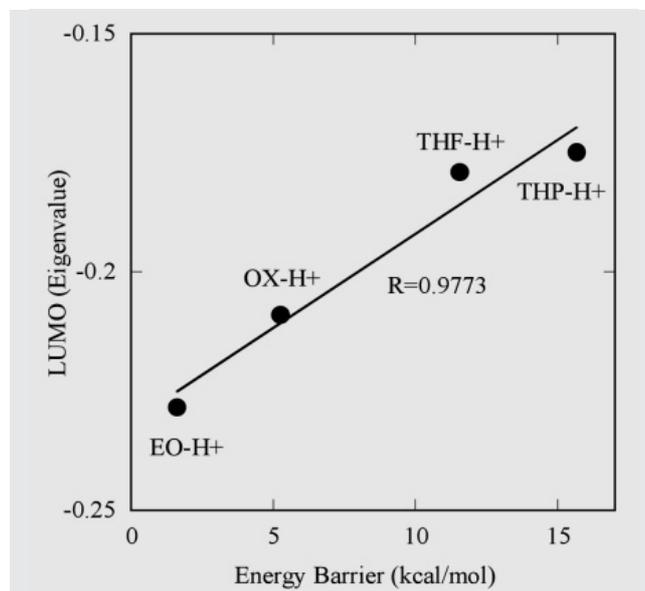


Fig.9 Calculated LUMO for protonated cyclic ethers versus EB for the ring-opening of protonated cyclic ethers attacked by PO

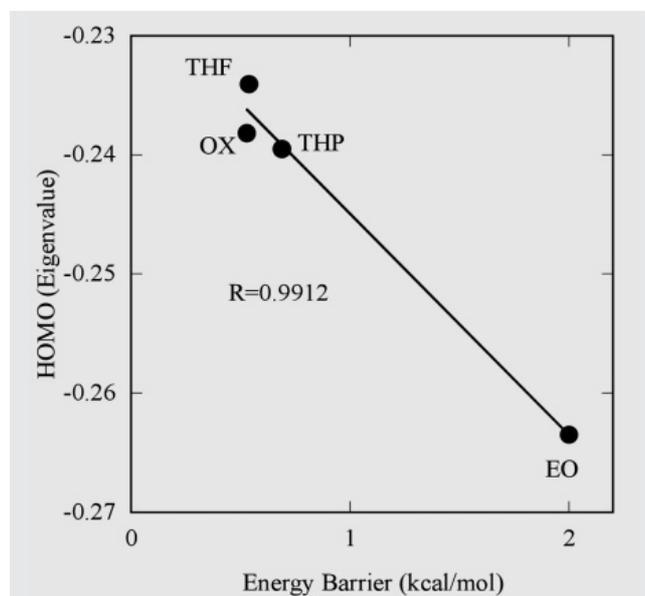


Fig.10 Calculated HOMO for cyclic ethers versus EB for the ring-opening reaction of EO-H<sup>+</sup> attacked by cyclic ethers

Table2および4にて検討したモデル反応(環状エーテルのプロトン付加体 / PO、および、EO-H<sup>+</sup> / 環状エーテル)に使用した環状エーテル類のHOMOおよびプロトン付加体のLUMOを算出し、それぞれの開環反応におけるEBとの相関を確認した (Fig.9,10)。

なお、HOMOおよびLUMOの計算は、基底として密度汎関数法 (B3LYP//6-31G\*\*)によりそれぞれの構造最適化を行った後、算出した。

フロンティア軌道理論に従うと、求核体のHOMOと基質のLUMOのエネルギー準位が近接した場合に、生成する結合のエネルギー準位のより大きな安定化が生じるため、反応性が大きくなると考えられる<sup>13)</sup>。一般に、プロトン付加体のLUMOは中性分子のHOMOより高い準位にあるため、本反応系においては、LUMOのエネルギー準位の低下、あるいは、HOMOレベルの上昇が開環反応性を高めると考える事ができる。Fig.9,10から明らかなように、双方共に予想された傾向が確認でき、環状エーテル類の開環反応の反応性予測にフロンティア軌道理論が有効である可能性が示された。

#### 4 まとめ

本報告では、高反応性を有する環状エーテル類の新規材料を設計する指針の確立を目的として、計算化学により環状エーテル類の環歪みエネルギーおよびプロトン親和性を算出し、既報の実験値との比較を行った。また、それらの計算値と開環反応におけるエネルギー障壁との相関についても検討を行った。

本検討で算出した環歪みエネルギーは、半経験的な方法により報告されている実測値と非常に良い一致を示し、計算に使用したモデル反応の妥当性が確認できた。また、算出した環歪みエネルギーは、当該環状エーテルのプロトン付加体の開環反応におけるエネルギー障壁とも高い相関を示し、歪みの増加に伴い開環性が向上する事が確認できた。

一方、プロトン親和性の計算値はオキセタン類以外のエーテル類においては、環状、鎖状にかかわらず既報の実験値と非常に良い一致を示した。エネルギー障壁との相関性および遷移状態構造の検討から、一部のエーテルで見られたプロトン親和性から想定されるエネルギー障壁との相違は、立体障害によるものと推定でき、求核体における酸素の近傍のジオメトリーが開環反応に影響する事が確認できた。また、これまでに広く使用されている重水素化メタノール中の重水素とエーテル酸素原子上の孤立電子対との相互作用から算出された塩基性ではオキセタン環の塩基性を過剰評価している可能性が見出せ、立体障害の影響が無ければ、求核体であるエーテル類のR-PA<sub>0</sub>と開環エネルギー障壁とは良い一致を示し、環状エーテルの攻撃能力の指標として、プロトン親和性の計算値を使用する事が可能と考えられた。

さらに、フロンティア軌道理論に基づく考察から、重合の活性末端のモデルであるプロトン付加体のLUMOと求核体である環状エーテルのHOMOのエネルギー準位により開環反応の反応性が説明できる可能性を見出した。

本稿で示したように、計算化学を有効に利用することにより、これまでには見逃していたような構造を有する化合物の反応性も容易に

予測する事ができ、優れた反応性を有する開環重合性材料の設計が可能になると確信している。

#### 引用文献

- 1) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, ACS Symposium Series, 114, 1 (1979).
- 2) J. V. Crivello, J. L. Lee and D. A. Conlon, J. Rad. Cur., 1, 6 (1983).
- 3) F. Sitek, Radcure Europe '87, 274 (1987).
- 4) H. Sasaki, J.M. Rudzinski, T. Kakuchi, J. Polym. Sci.: Part A, 33, 1807 (1995).
- 5) S. Penczek, P. Kubisa, "Comprehensive Polymer Science", PERGAMON PRESS, 3, 751 (1989).
- 6) A.S. Pell, G. Pilcher, Trans Faraday Soc., 61, 71 (1965).
- 7) W. J. Hehre, L. D. Burke, A. J. Shusterman, W. J. Pietro, "Experiments in Computational Organic Chemistry", 9, Wavefunction, Inc. (1993).
- 8) S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., 73, 3704, (1951).
- 9) Y. Yamashita, et. al., J. Polym. Sci., A-1, 4, 2121 (1966).
- 10) M.C. Bordeje, et. al., J. Am. Chem. Soc., 115, 7389, (1993).
- 11) M.W. Schmidt, et. al., J. Comput. Chem., 14, 1347 (1993).
- 12) A. Rauk, et. al., J. Org. Chem., 59, 6808 (1994).
- 13) K. Fukui, Accts. Chem. Res., 4, 57 (1971).