

シクロオキシムの環状構造と Beckmann 転位

の反応性に関する理論的研究

(山口大工・山口大院理工・宇部興産(株)有機化学研) ○寺島沙織・河本紘志・隅本倫徳・杉本常美・福田泰久・堀憲次

Theoretical study on the reaction mechanism of Beckmann rearrangement depending on ring sizes of cyclic oximes. (Yamaguchi University, Graduate school of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube Industries) TERASHIMA, Saori; KAWAMOTO, Hiroshi; SUMIMOTO, Michinori; SUGIMOTO, Tsunemi; FUKUDA, Yasuhisa; HORI, Kenji

【緒言】 Beckmann転位はナイロン 6 の化学材料を合成する反応として知られ、その反応機構は理論的及び実験的に古くから研究されている。近年、特殊な触媒を用いた場合、Beckmann転位の反応性はシクロオキシムの環の大きさによって異なることが実験的に報告されているがその詳細は明らかではない。¹そこで本研究ではこの触媒反応の検討目的で、酸性条件下でのBeckmann転位に関して、密度汎関数理論(DFT)計算を行い、5~12員環の各シクロオキシムの反応性について検討を行った。

【計算方法】シクロオキシムの最安定構造を求めるために、CAGe プログラムを用いて MM3 レベルの CONFLEX 計算を行った。得られたいくつかの構造について、Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-31G*レベルによって構造最適化を行い、エネルギーを比較し最安定構造を決定した。最安定構造を用いた反応解析には遷移状態(TS)計算、IRC計算、振動計算、分子構造の最適化を行い活性化エネルギー(Ea)と安定化エネルギー(ΔE)を求めた。

【結果と考察】本研究で検討した反応機構を図1に示した。この機構ではオキシムの窒素原子にオキソニウムイオンのプロトンが付加し、OH基の酸素原子にプロトンが移動する。このときシクロペンタノンオキシム(n=1)のEa, ΔEは 28.2, 21.5 kcal mol⁻¹、シクロドデカノンオキシム(n=8)のEa, ΔEは 30.4, 23.4 kcal mol⁻¹とそれぞれ計算された。この反応に続き水分子の脱離と共にアルキル基に窒素原子が移動する。n=1 のEa, ΔEは 19.8, -28.4 kcal mol⁻¹、n=8 のEa, ΔEは 15.2, -36.6 kcal mol⁻¹とそれぞれ計算された。得られた生成物は6員環以下では水が脱離していない構造4となり、7員環以上では水が脱離した構造3となった。その後窒素原子にプロトンが移動し、塩基処理を行うことで反応が完了する。この反応機構における律速段階はOH基へのプロトン移動(1→2)と計算された。また、各反応段階においてEa, ΔEは環の大きさに依存しないという結果が得られた。このことから、Furuyaらの得たBeckmann転位の反応性の違いはプロトンの移動に依存するものではなく、使用した触媒の効果によるものと考えられる。

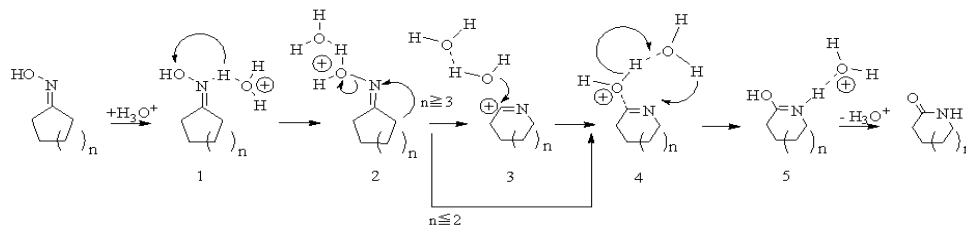


図1.シクロオキシムの酸性条件下での Beckmann 転位

(1)Y, Furuya. K, Ishihara. H, Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1124