

分子軌道法を用いた2-ピリドンの光付加環化選択性の原因解析

徳永 大輔, 下茂 徹朗*, 橋本 浩晃, 大戸 朋子, 染川 賢一*

鹿児島大学工学部, 〒 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

*e-mail: shimo@apc.kagoshima-u.ac.jp

(Received: August 6, 2007; Accepted for publication: October 5, 2007; Published on Web: December 6, 2007)

共役ジエノン環系の2-ピリドン(1)が示す、フロンティア分子軌道(FMO)法で判断できにくい多様な光付加環化反応性(励起種、ペリ、位置、配向、立体選択性等)の原因を、主にMOPAC2002-PM5法を用いた全反応過程の遷移状態(TS₁、TS₂、TS₃等)解析シミュレーションにより明らかにした。

直接光照射による励起一重項1sからのanti-3,6-ht(head-to-tail)[4+4]二量体(3)の生成は、FMOでは説明できない。この反応は励起二量体(Excimer)を経由し、第一遷移状態(TS₁)のエネルギーが選択性を支配しており、その構造($r_{3-6}=2.14\text{\AA}$ など)は四中心協奏反応的と推定された。静電相互作用と軌道相互作用の競合が示唆される。1sとアクリル酸エステル(2)などとの光交叉付加の主付加物(endo-3,4-ht[2+2]付加体:4)などの生成も、励起錯体(Exciplex)を経由し、TS₁エネルギー支配で、四中心協奏反応的である。新規な付加による八員環アゾシノン体(5)の生成では、励起ピラジカル関与の過程(TS₄)が示唆された。光増感反応で生じる1の三重項1tと2などとの主付加物(exo-5,6-hh(head-to-head)[2+2]付加体:7)などは、二中心的ねじれ配座のTS₁が選択性を支配し、ねじれ配座のピラジカルを経て、TS₂(閉環)のエネルギーがTS₃(解離)より低いことで生成していると判断された。

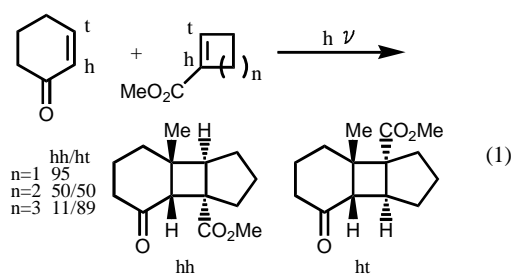
以上のように選択性の決定される反応段階や遷移状態の構造とエネルギーを推定した。

キーワード: 光付加環化反応, 2-ピリドン, 位置・配向選択性, 遷移状態解析, PM5, 非制限励起配置(UCIS)

1 はじめに

不飽和化合物間の熱および光付加環化反応における各種選択性の理解は合成化学上、また理論化学的に重要であり、その過程でWoodward-Hoffmann(WH)則やフロンティア分子軌道論(FMO)の発見があり、定性的理解が進んだ。その後、光化学反応実験は世界中で大変多くなされたが、分子軌道(MO)法からの解析はほとんどみられない[1]。我々は、簡単な共役カルボニル化合物や2-ピリドン、2-ピロンが示す多様な付加環化の反応性(ペリ、位置、配向、立体-選択性や励起種選択性等)の原因を、実験とMO理論の両面から明らかにしてきた[2]。また二段階反応では初期過程

が付加配向選択性等を支配する場合が多いことを述べた[3]。さらに最近ではFMO法では説明できない2,3の特異な付加現象の原因をB3LYP法やMOPAC2002-PM5法を用いて明らかにした。すなわち、[4+2]付加の面選択的なDiels-Alder反応では、その原因を、遷移状態における変形エネルギー解析で明らかにし、その際PM5法等の計算精度も確認した[4]。また、特に光化学では環サイズによる光[2+2]付加環化の配向選択性hh/ht比の逆転現象(1式)の原因を、ピラジカル中間体を経る反応機構で、第一遷移状態TS₁のエネルギー差から説明できること、そしてその立体配座の特徴などを示した[5, 6]。



本報では、実験例は多いが FMO 法では説明できていない 2-ピリドン (1) の光二量化による anti-3,6-ht-[4+4] 付加環化 [7] の原因、及び 1 とアクリル酸エステル (2) 等との一重項 (S) および三重項 (T) 反応の励起種で異なる付加物生成 [2, 8] の原因を、PM5 法と UCIS/6-31+G(d)//PM5 (PM5 法での最適構造を用い、6-31+G(d) の基底関数で非制限励起配置 (USIS)) 法を用いて遷移状態 (TS) の解析を行い、定量的および立体化学的に理解されたことを述べる。即ち 2000 年には FMO 法での定性的見解を述べたが [2]、今回は未解決の問題と MO 法での反応選択性解析について述べる。

2 計算実験の方法

- (1) 反応物 1 や 2 の基底状態 (EF) および、励起一重項 (EF PM5 SINGLET EXCITED OPEN(2,2)) または三重項 (EF PM5 TRIPLET OPEN(2,2)) の構造最適化は富士通 WinMOPAC3.5 ソフトの PM5 法 [9] を用いて行い、生成熱 (HOF) と MO データ、及び最適構造を求めた。() 内はキーワードを示す。
- (2) 反応の遷移状態 (TS) は、反応物を適切に配置し、予想反応点間で接近させ、振動解析等を行い求めた [9, 10]。なお PM5 での TS 解析を行い、収束しなかった反応経路は Table 1 などで " - " で表した。
- (3) 密度汎関数法 (DFT) と CIS 法の計算では Gaussian03W ソフト [11] を用い、PM5 法の構造から次のキーワードで一点計算を行った。基底状態 : rhf/6-31+g(d) freq (/PM5), rb3lyp/6-31+g(d) freq (/PM5)。励起一重項 : ucis/6-31+g(d) guess=mix freq (Spin=1)。三重項状態 : ucis/6-31+g(d) guess=mix (Spin=3), ub3lyp/6-31+g(d) guess=mix freq (Spin=3)。なお、ub3lyp 法で求めた励起一重項は、適切なエネルギーレベルとなら

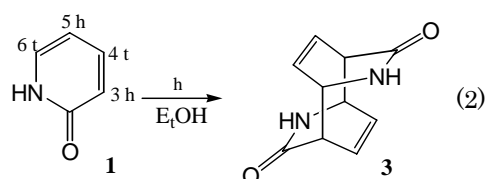
なかったため、以下の Table では、DFT データは用いなかった。

3 結果及び考察

3.1 2-ピリドン (1) の光二量化による anti-3,6-ht[4+4] 付加体 (3) の生成等について

3.1.1 Hammond らによる 1 の光反応実験結果

1 の光二量化では、励起一重項から 2 式に示す ht 型の二量体 3 が特異的に得られる [7]。また 2-ピリドンの蛍光は高濃度で消光されやすい [8]。



ht 体生成の原因として双極子間相互作用があげられている [12]。

3.1.2 FMO 法による解析

1 の基底状態 (1g) と励起一重項 (1s) の反応では、FMO 軌道の性質から、エネルギー差はほぼ同じで、係数の大きい LUMO-HSOMO 間相互作用による hh (または tt) 付加反応が示唆される (Figure 1)。これは実験結果 (3 生成) と一致しない。また電子密度による双極子間相互作用だけでも 3 の生成は説明できない。

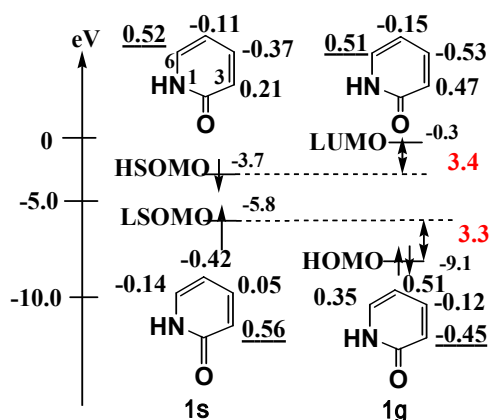


Figure 1. Energy levels and coefficients of FMO in the ground state (1g) and excited singlet state (1s) of 2-pyridone (1) by PM5 level

3.1.3 PM5 法での遷移状態 (TS) 解析

1の基底状態 1g と励起一重項 1s との各種接近 (2.7 Å ~ 1.55 Å) により第一遷移状態 (TS₁) を求めた。次にピラジカル中間体 (Bira) 生成後の付加環化物生成過程 (TS₂ 経由) と反応物への解離過程 (TS₃ 経由) を求めた。これらを Figure 2 に示す。

まず生成物 3 (anti-3,6-ht 体) の場合、2 分子接近で Figure 3 が得られた。C の TS₁ 点は反応点間距離 3-6 間が共に 2.14 Å で、HOF=17.5kcal/mol (負振動 -650.4cm⁻¹) である。また、その前後 (3,6' と 6,3' 間が 2.4 Å と 1.9 Å : 14.0kcal/mol) で準安定点 (B) があり、励起二量体 (Excimer) の形成が示唆された。これは先の蛍光実験結果 [2] の Excimer 推定を支持する。同様にして行ったほかの二量化付加形式を含む TS₁ および、TS₂、TS₃ のエネルギーを Table 1 に示す。

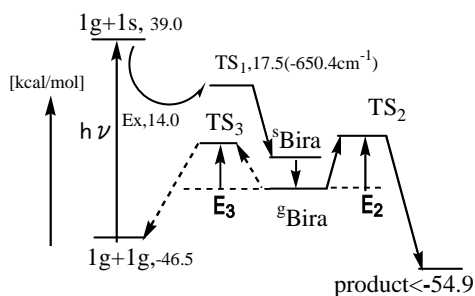


Figure 2. Photodimerization process of singlet 2-pyridone(1s)

Table 1 の TS₁ では anti-3,6-ht 付加の値が低く、その付加が有利であることを示す。一方 TS₂ (閉環反応) は TS₃ (解離反応) よりも少しエネルギーが高いので、この付加体 3 の生成の効率はよくないことになる。しかし付加体 3 の生成は TS₁ が支配している。TS₁ の立体構造 (C) から、静電相互作用と軌道相互作用の競合が示唆される。

なお、Table 1 の、例えば TS₂ の -12.9kcal/mol は Figure 3 のピラジカルから生成物 3 に至る閉環エネルギーダイアグラムから、また TS₃ の -15.5kcal/mol は Figure 4 のピラジカル解離プロセスから得られた。Figure 3 の励起状態ピラジカル (^sBira : D) の消光を経て、Figure 4 の anti 型ピラジカル (最安定ピラジカル : E) が得られる。Table 1 の ΔE₂ と ΔE₃ 値は後者から算出した。

3.1.4 UCIS 法を用いた第一遷移状態 (TS₁) の結果

3.1.2 で述べた計算法の PM5 法の各 TS 構造について一点計算で、UCIS/6-31+G(d)//PM5 を求め、結果を Table 2 に記した。

同じ構造に対して、PM5 法と UCIS 法で、ポテンシャルエネルギーの相対エネルギー順番が異なった。これは両者の計算近似法の内容が異なるためである。PM5 法は実験結果と一致する、anti-3,6-ht 体生成の有利さを指摘した。

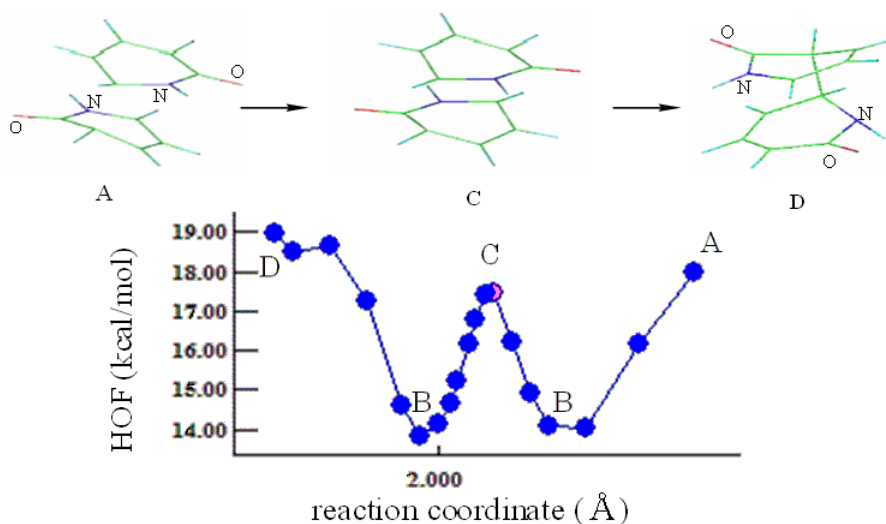


Figure 3. First transition state(TS₁:C) and excimer(B) information for anti- 3,6'-ht [4+4]-photodimer(3).

Table 1. Transition state energies (TS₁, TS₂, TS₃) for some photodimerization of singlet 2-pyridone(**1s**) by PM5

	Addition selectivity						(kcal/mol)
	3,3'-hh		3,6'-ht		6,3'-ht		6,6'-hh
	syn	anti	syn	anti ^{*1}	syn	anti ^{*1}	anti
TS ₁	- ^{*2}	26.0	19.3	<u>17.5</u>	19.3	<u>17.5</u>	26.1
TS ₂	-	-5.5	-13.4	-12.9	-13.3	-12.9	-5.3
ΔE ₂	-	13.4	0.3	9.2	0.3	9.2	-19.7
TS ₃	-	-17.9	-16.1	-15.5	-16.1	-15.5	-17.9
ΔE ₃	-	1.3	5.5	6.7	5.5	6.7	1.3

^{*1} Experimental product: anti-3,6-ht-dimer. ^{*2} TS data was not obtained.

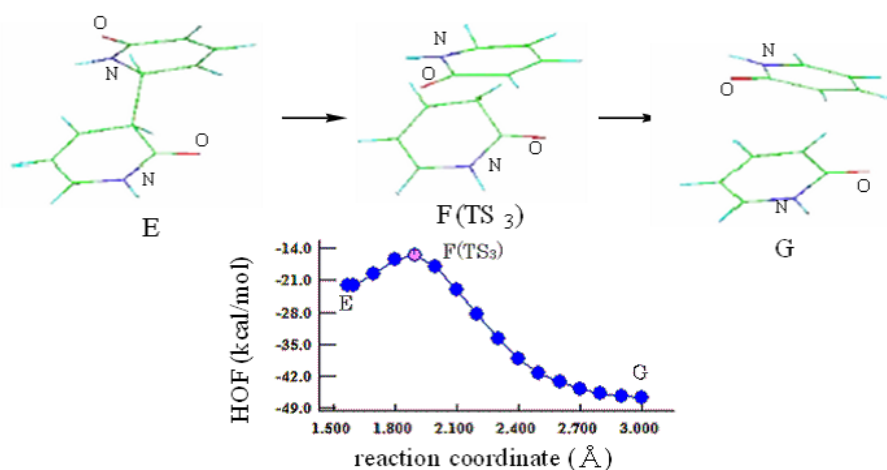


Figure 4. Back-reaction process from the biradical intermediate(^sBira: A) in the photodimerization of **1**

Table 2. First transition state energy (HOF:TS₁) by PM5 and the UCIS/6-31+G(d)/PM5 for photodimerization of 2-pyridone(**1s**)

Calculation method	3,3'-hh		3,6'-ht	
	anti	syn	anti	syn
PM5 (HOF, kcal/mol)	26.0	19.3	17.5	
UCIS//PM5(a.u.)	-642.89132	-642.91047	-642.8974	
ΔE relative(kcal/mol)	12.0	0.0	8.1	

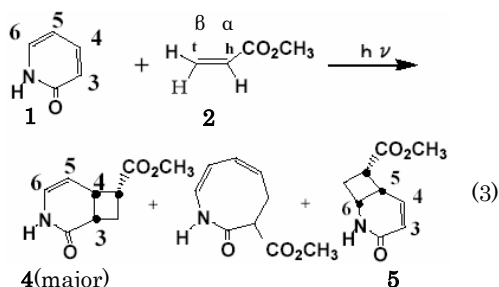
一方その一点計算 UCIS//PM5 では syn-3,6-ht 体の有利さが示唆され、配向 3,6-ht はよいが、syn (即ち立体化学) は不一致となった。一点計算 DFT 法では TS

の 2 点間距離は大きい文献例がかなりあった [4, 13]。本研究の今後として、さらに適した MO 法での解析が望まれる。

3.2 2-ピリドン (1) の励起一重項からの光交叉付加反応の解析

3.2.1 染川らによる 1 とアクリル酸エステル (2) などの励起一重項光交叉付加反応

1 とエチレン置換体 (2 など) との直接光照射反応は、2 の置換基により大きく左右され、マレイミドなど電子求引性基を多く持つもの、アルケン類および電子供与基をもつものは反応せず、アクリロニトリルおよびアクリル酸エステルだけが、3 式に示す選択性に優れた光交叉付加物を与えるという面白い反応性をもつ [14]。この反応性は 1 の蛍光の 2 による消光実験で説明されたが [2]、なぜそのようになるかポテンシャルエネルギー面からは明らかでない。



3.2.2 FMO 法による解析

Figure 5 に 1 の励起一重項と 2 の FMO 図を示した。エネルギー差の小さい HSOMO-LUMO の相互作用が

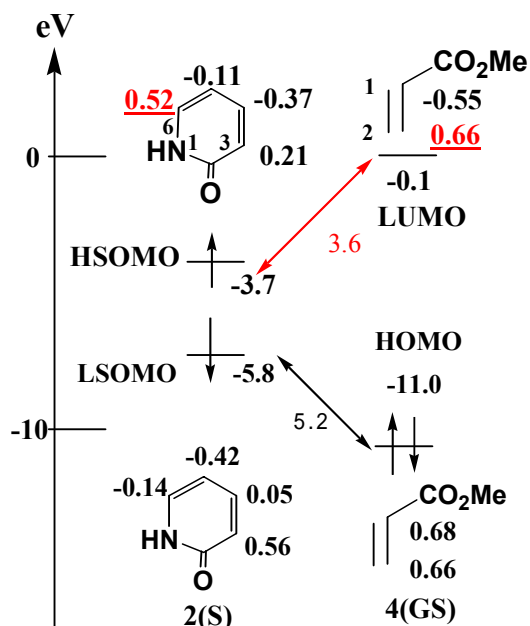


Figure 5. Energy levels and coefficients of FMO of 1s with 2

反応を支配し、二中心反応なら 6-β 付加が第一ステップの反応、即ち 5,6-hh 付加体 (6) が得られ、四中心反応なら 1s の 2 点の係数の和が有効と考え、3,4-ht 付加体 (4) の可能性が高くなると判断し、PM3 法でそれを説明した [2, 14]。しかし PM5 法の Figure 5 では説明できない。

3.2.3 PM5 法での励起一重項反応の遷移状態解析

分子間および分子内三重項光交叉付加の配向選択性原因解析に PM5 法による TS 解析が有効であった [5, 6]。そこで PM5 法を用いて解析した。Figure 6 に、PM5 法での励起一重項 1s を経る反応過程を示す。

たとえば主付加体 4 の場合を Figure 7 と Table 3 に示す。まず一重項 1 の 3 位と 2 の β 位の endo 配置接近で HOF は減少し、四中心的で準安定な Exciplex (B) と第 1 遷移状態 (TS₁:C) が観察され、その後励起ピラジカル中間体 (¹Bira:D) となる。次に Franck-Condon 消光を経て基底ピラジカル (⁵Bira) になる。ピラジカルからは山の低い第 2 遷移状態 (TS₂) を経て付加物 4 を生成する。ピラジカルから反応物への解離反応の TS₃ は TS₂ よりも高かった。これらのことから 4 などは協奏的反應で生成しやすいと推定される。なお Figure 7 で、A-B 方向接近では長い距離でスムーズな HOF 変化が見られなかった (収束しにくかった) が、B-A 方向接近では点線 (dotted line) のスムーズなエネルギー変化が見られた。

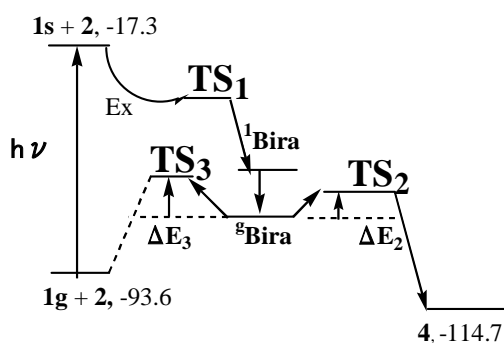


Figure 6. Photoaddition process and energy diagram of 1s with 2

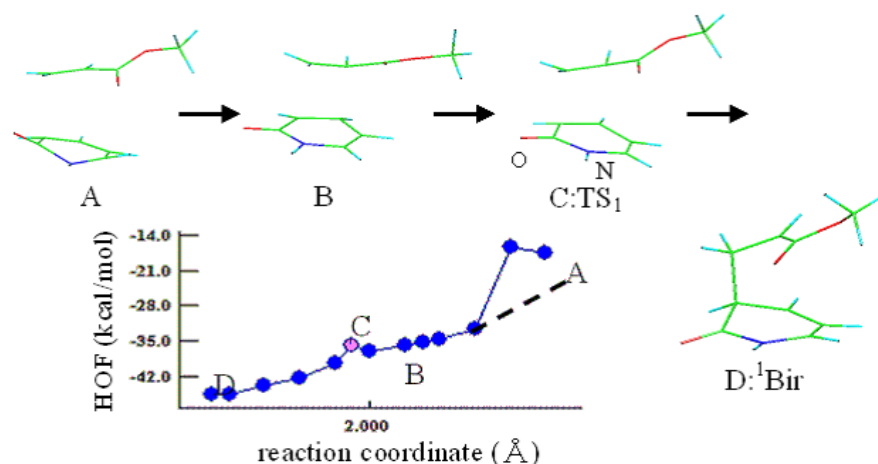


Figure 7. First transition state(TS₁: C) information for endo-3,4-ht-[2+2] adduct(4) from **1** with **2**

Table 3. Transition state and biradical intermediate energies in the 3,4-[2+2]cycloadditions between singlet **1**(**1s**) and **2** by PM5

Run	Reaction selectivity	Exp. adduct, %	HOF by PM5 (kcal/mol)								
			TS ₁	¹ Bira	^g Bira	TS ₂	ΔE ₂	(^g Bira)	TS ₃	ΔE ₃	adduct
1	hh endo		-25.3	-53.2		concerted		reaction			-113.9
2	exo		-24.5	-52.2		concerted		reaction			-114.2
3	ht endo	4 , 38	-36.8	-43.5	-76.2	-74.2	2.0	(-77.9)	-68.5	9.4	-114.7
4	exo		-	-48.0	-76.7	-73.3	13.0	(-78.7)	-68.6	10.1	-

Table 4. Transition state and biradical intermediate energies in the 5,6-[2+2]cycloadditions between singlet **1**(**1s**) and **2** by PM5

Run	Reaction selectivity	Exp. adduct, %	HOF by PM5 (kcal/mol)								
			TS ₁	¹ Bira	^g Bira	TS ₂	ΔE ₂	(^g Bira)	TS ₃	ΔE ₃	adduct
1	hh end	6 , 4	-21.5	-34.6		concerted		reaction			-110.4
2	exo		-24.1	-36.0		concerted		reaction			-114.2
3	ht endo		-15.2	-44.4	-71.5	-71.0	0.5	(-74.1)	-68.8	5.3	-110.2
4	exo		-	-42.3	-71.6	-7.15	0.1	(-74.1)	-70.3	3.8	-111.1

同様のことを、付加配向や付加位置の異なる計8種の付加形式につき、PM5解析を行い、**4**を含む3,4-付加の結果をTable 3に、**6**を含む5,6-付加のそれをTable 4に示した。

大部分の反応のエネルギーでTS₁ TS₃ > TS₂であるので反応過程はFigure 6の実線で示されるものである。また、より小さいTS₁値およびTS₂/TS₃比の小さい値などから endo-3,4-[2+2]-付加体(**4**)の主生成、即

ち付加位置、配向、立体化学選択性が説明できる。ただし、5,6位付加では、生成したRun 1のendo-5,6-hhよりもRun 2のexo-5,6-hhのTS₁が2.6kcal/molほど低かった。先にもPM5法では相対的にこの程度の誤差が見られた[5]。なおCOSMO法[9, 10]を用いた溶媒効果を入れると、その差はアセトニトリルで0.9kcal/molと小さくなり、水中では-0.5kcal/molと逆転し(Table 5)、実験と同じ傾向を示した。

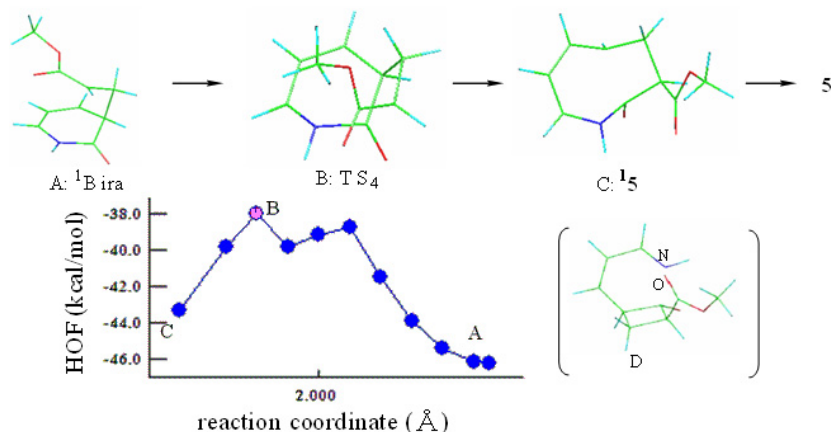


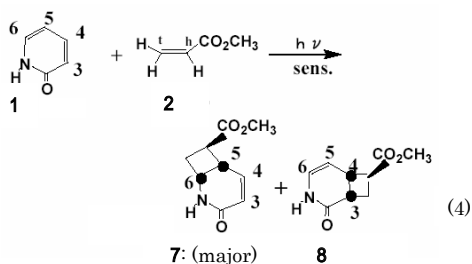
Figure 9. Reaction process for azocinone 5 from excited biradical $^1\text{Bira}$

即ちアゾシノン体5の八員環骨格($\text{C}_2\text{-C}_3$ 解離)が再現できたのは、 TS_2 でなく、 TS_4 を経る実線のプロセスである。4と6の場合と異なり、 TS_2 からは得られていない四員環をもつ原子価異性体(Figure 9の()内D構造)となり、励起ピラジカル($^1\text{Bira}$)からの閉環反応(TS_4 遷移: -693cm^{-1})が八員環生成を示唆した(Figure 9)。この過程の TS_1 ($\text{HOF} = -14.1\text{kcal/mol}$: 負振動 -312.4cm^{-1})は他の付加よりもかなり高いが、($1s+2g$)のエネルギーとあまり変わらないので、遅い反応で TS_4 を経て閉環し、電子環状反応開環により5が生成したと判断される。

3.3 2-ピリドン(1)の三重項からの光交叉付加反応の解析

3.3.1 染川らによる1とアクリル酸エステル(2)などの三重項反応結果

ベンゾフェノンなど三重項増感剤存在下での1と2などとの交叉付加反応結果を4式に示した[2]。主付加物7と8はexo体であり、3式に示した一重項反応付加物6、4のendo体と各々の置換基立体異性体である。また付加位置選択性が励起種によって逆転し、三重項では5,6-付加が優先する。



3.3.2 FMO法による解析

Figure 10に1の三重項と2のFMO図を示した。エネルギー差の小さいHSOMO-LUMOの相互作用が反応を支配し、それらの係数より1の6位と2の β 位との結合の5,6-hh-体が得られると示唆される。その1の付加配向性は、Figure 4の6位係数よりも大きいことから、三重項の生成比で $7 > 8$ が説明される。ただし実験でのexo体の生成は、FMO法では説明できない。

3.3.3 PM5法での1の三重項反応の遷移状態解析

Figure 11に三重項1tを経る反応過程を示す。そのうち TS_1 に関し、主付加物7の場合の TS_1 データ(-42.2kcal/mol)をFigure 12に載せた($r_{6-\beta} = 2.15\text{\AA}$)。Aは初期配置、Bは TS_1 、そしてCはピラジカル中間体($^3\text{Bira}$)である。B、Cはねじれ配座となる。三重項反応では反応点間の軌道相互作用によりねじれ構造となることを示唆する。Table 8とTable 9に各光反応過程のTSに関する計算結果のまとめを示した。ピラジカル中間体を経る二段階反応で、遷移状態エネルギーはおおよそ $\text{TS}_1 > \text{TS}_3 > \text{TS}_2$ であるので、反応過程はFigure 11の実線が主であると推定され、また7の生成はexo-hhの TS_1 がより低いことによると示唆される。またTable 9の8の生成も、より低いexo-htの TS_1 に因ると判断される。なお、7と8の収率と TS_1 の値との相違は、3.2.1項で述べたPM5法の誤差(ここでは 1.7kcal/mol)の存在で説明される。

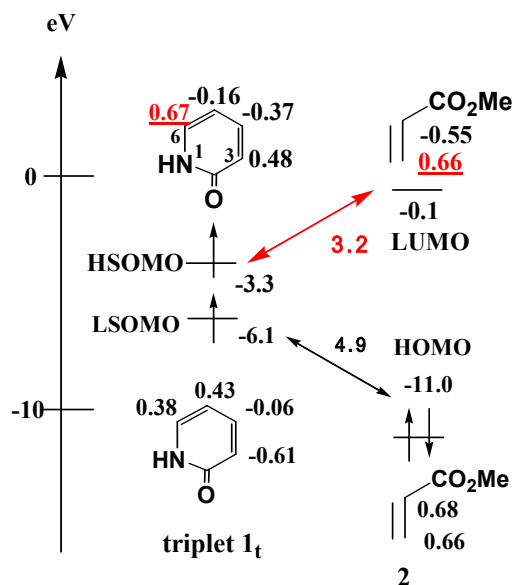


Figure 10. Energy levels and coefficients of FMO of **1t** with **2**

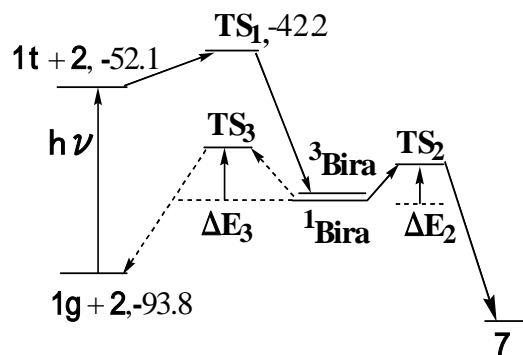


Figure 11. Photoaddition process and energy diagram of **1t** with **2**

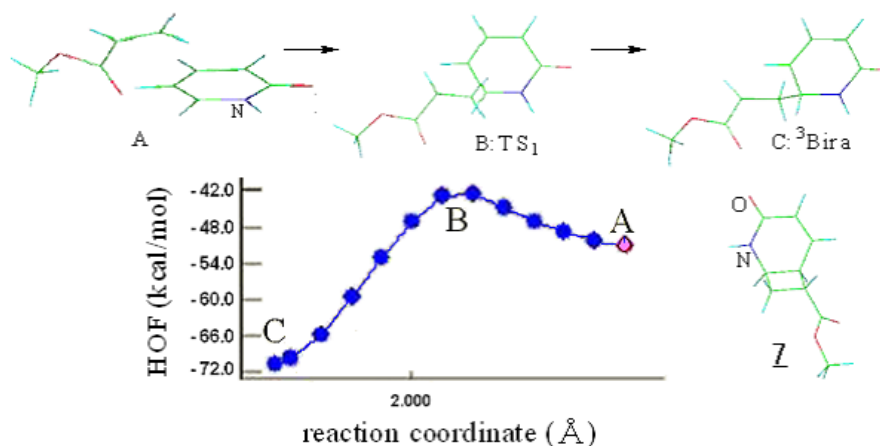


Figure 12. First transition state(TS₁: B) information for exo-5,6-hh-[2+2] adduct(**7**) from triplet **1** with **2**

Table 8. Transition state energies (TS₁, TS₂, TS₃) for 5,6-cycloadditions(**7**) of triplet **1t** with **2**

Run	Reaction selectivity	Exp. adductt, %	HOF by PM5 (kcal/mol)							adduct
			TS ₁ ^{*1}	³ Bira	¹ Bira	TS ₂	ΔE ₂	TS ₃	ΔE ₃	
1	hh endo		-41.7	-71.0	-72.1	-67.4	4.7	-66.1	6.0	-110.4
2	exo	7,23	-42.2	-70.5	-71.1	-68.4	2.7	-65.1	6.0	-111.3
3	ht endo		-38.1	-72.3	-74.0	-71.4	2.6	-68.8	5.2	-111.4
4	exo		-38.5	-72.9	-74.0	-71.5	2.5	-68.9	5.1	-111.1

*¹ HOF (**1t+2**) is -52.1 kcal/mol. ΔE₁ can be calculated using each HOF of TS₁.

Table 9. Transition state wnergies (TS₁, TS₂, TS₃) for 5,6-cycloadditions(**8**) of triplet **1t** with **2**

Run	Reaction selectivity	Exp. adduct, %	HOF by PM5 (kcal/mol)							
			TS ₁ ^{*1}	³ Bira	¹ Bira	TS ₂	ΔE ₂	TS ₃	ΔE ₃	adduct
1	hh endo		-39.7	-67.7	-67.7	-65.9	1.8	-64.1	3.6	-109.9
2	exo		-39.2	-69.1	-70.1	-66.6	3.5	-65.9	4.2	-113.9
3	ht end		-43.8	-78.2	-79.3	-74.2	5.1	-69.4	9.9	-114.7
4	exo	8, 10	-43.9	-78.3	-78.6	-75.0	3.6	-70.9	7.7	-113.9

^{*1} HOF (**1t+2**) is -52.1 kcal/mol. ΔE₁ can be calculated using each HOF of TS₁.

Table 10. First transition state energy (TS₁) by UCIS/6-31+G(d)/PM5 for photocycloadditions of **1t** with **2**

Photoaddition site	method	regio- and stereoselectivity			
		hh		ht	
		endo	exo	endo	exo
3,4-add.					8 (10%) [*]
	PM5(kcal/mol)	-39.7	-39.2	-43.8	<u>-43.9</u>
	UCIS/PM5(a.u)	-626.00205	-626.00597	<u>-626.00967</u>	-626.00443
	ΔE(kcal/mol)	4.8	2.3	0.0	3.3
5,6-add.			7 (23%) [*]		
	PM5(kcal/mol)	-41.7	-42.2	-38.1	-38.5
	UCIS/PM5(a.u)	-626.02589	<u>-626.02963</u>	-625.99274	-625.99728
	ΔE(kcal/mol)	2.3	0.0	23.1	20.3

^{*} Experimental result (yield).

3.3.4 UCIS 法を用いた第一遷移状態 (TS₁) の解析

3.3.3 で求めた各 TS₁ 構造につき、3.1.4 に示した方法で UCIS//PM5 の結果を求め、Table 10 に示した。相対的ポテンシャルエネルギー (ΔE) も算出した。

UCIS//PM5 法では主生成物 **7** の exo-5,6-hh 体の TS₁ が、3,4-ht 体のものよりも低くなり、TS₁ の支配を示唆した。しかし **8** については必ずしも良好な結果でない。今後の検討が必要である。

4 結論

光付加環化反応の各種選択性の原因説明は反応理論および合成化学上重要であり、本報は 2-ピリドンの示す多様な付加環化選択性につき、分子軌道法からの原因解析を通して理解の深化に努めたものである。すなわち、2-ピリドン (**1**) は、光励起一重項反応で anti-3,6-

ht-[4+4] 付加二量体 (**3**) 生成、アクリレート (**2**) などとは主に endo-3,4-ht-[2+2] 付加体と新規な八員環のアゾシノン体 (**5**) の生成、そして三重項増感反応による exo-5,6-hh-[2+2] 付加体 (**7**) 生成など、の興味ある反応選択性を示す。そのような励起種、ペリ、位置、配向および立体選択性などがどのような原因によるのかを、主に MOPAC2002-PM5 法を用いた FMO 解析と全反応過程の遷移状態 (TS) 解析を行った。また PM5 法による最適構造につき UCIS/6-31+G(d)//PM5 法の *ab initio* 一点計算を行った。各反応の解析をまとめると、次のように結論される。

- (1) 律速段階が反応物寄りと考えられる場合でも、選択性が決定される段階がそれ以降の遷移状態にある場合には、反応物の FMO に基づく解析で選択性を説明・予測することができるとは限らない。
- (2) 本論文で示した光付加環化反応の場合、反応中間

体や生成物を推定して、遷移状態の構造とエネルギーについて解析を行うことが、選択性の決定される反応段階を推定し、選択性の予測を試みる上で有効である。

- (3) (2) の場合、PM5 法を用いることにより、選択性をかなり定量的に説明できる。一方、PM5 法に *ab initio* 法 (UCIS 法による一点計算) を組み合わせることでは、必ずしも優れた説明・予測が可能であるとは限らない。

なお光付加反応の TS エネルギー解析に、PM5 法は 2 ~ 3kcal/mol 程度の相対誤差のあり得ることも示唆された。MOPAC2002-PM5 法プログラムは視覚的、経済的、時間コストそして教育的にも優れた特徴をもつと言える。今後さらに多方面の光励起化学反応系に、進化しつつある MOPAC 法や *ab initio* 計算などが利用されて新しい展開があることを期待したい。

Gaussian03W プログラム中の DFT および UCIS 法は、鹿児島大学学術情報基盤センターで導入されたものを用いた。記して感謝申し上げます。

参考文献

- [1] a. I. フレミング (福井謙一監修、竹内敬人・友田修司訳), フロンティア軌道法入門, 講談社 (1978).
b. J. L. Broeker, E. Eksterowicz, A. Z. Belk, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1847 (1995).
c. W. Horspool, E. Lenci, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Second Edition, CRC Press (2003).
- [2] a. 水主高昭、小幡透、下茂徹朗、染川賢一, 日化誌, 167 (2000).
b. T. Shimo, K. Somekawa, *Photocycloaddition Reactions of 2-Pyrone* (in [1c]), Section **82**, CRC Press (2003), pp.1-19.
- [3] S. Suishu, T. Shimo, K. Somekawa, *Tetrahedron*, **53**, 3545 (1997).
- [4] S. Kiri, Y. Odo, H. I. Omar, T. Shimo, K. Somekawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1499 (2004).
- [5] Y. Odo, T. Shimo, K. Hori, K. Somekawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1209 (2004).
- [6] H. I. Omar, T. Shimo, K. Somekawa, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **763**, 115 (2006).
- [7] a. L. J. Sharp IV, G. S. Hammond, *Mol. Photochem.*, **2**, 225 (1970).
b. E. C. Taylor, R. O. Kan, W. W. Pandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4484 (1961).
- [8] 染川賢一、隈元実忠, 日化誌, 1489 (1977).
- [9] J. J. P. Stewart, *MOPAC2002 Manual*, Fujitsu Limited (2001).
- [10] 堀憲次、山崎鈴子, 計算化学実験, 丸善 (1995).
- [11] A. Frisch, M. J. Frisch et al., *Gaussian A03*, Gaussian Inc. (2003).
- [12] N. D. Epitotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5624 (1973).
- [13] a. 榊茂好 (村井眞一ら編), 分子軌道計算による反応の合理設計 (化学総説 No.47、有機合成化学の新潮流), 学会出版センター (2000), p.180.
b. 時田澄男、染川賢一, パソコンで考える量子化学の基礎, 裳華房 (2005), p.147.
- [14] 染川賢一、出水理佳、谷口かおり、水主高昭、時田澄男, 日化誌, 271 (1990).

MO Analysis of Origin in Some Selective Photocycloadditions of 2-Pyridones

Daisuke TOKUNAGA, Tetsuro SHIMO*, Hiromitsu HASHIMOTO, Tomoko OOTO and Kenichi SOMEKAWA*

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering Kagoshima University
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

**e-mail*: shimo@apc.kagoshima-u.ac.jp

A Frontier Molecular Orbital (FMO) analysis is not so effective for the singlet peri-, site-, regio- and stereoselectivities of singlet photodimerization (anti-3,6-[4+4] cycloaddition for **3**) of 2-pyridone (**1**) and for the cross additions (mainly endo-3,4-ht-[2+2] cycloaddition for **4**) with acrylates (**2**). Their Origins were analysed by transition state (TS) analysis of whole reaction (TS₁, TS₂, TS₃) using MOPAC-PM5 and UCIS/6-31+G(d)//PM5 levels of calculation, and the major factors of the selectivities were inferred quantitatively. The singlet reactions may be concerted, controlled by TS₁, and may be competed by orbital overlapping and ionic factors. The Origin for a novel adduct, azocinone (**5**) between excited singlet **1** and **2** was also estimated by PM5 simulation. The triplet and regioselective cross additions (mainly exo-5,6-hh-[2+2] cycloaddition for **7**) between **1** and **2** were inferred to be two-step reactions, and to pass through twisted biradicals, with the first-step transition TS₁ energy smaller than the second-step one. The energy of TS₂ (ring- closure) was lower than that of TS₃ (bond- cleavage).

Keywords: Photocycloaddition reaction, 2-Pyridone, Site- and regioselectivities, Transition state analysis, PM5, UCIS