

架橋カルコゲン二核ルテニウム金属錯体を用いた触媒的求核置換反応 に対する量子化学的アプローチ

(東大院工) ○小林啓之, 中嶋隆人, 西林仁昭, 平尾公彦

【序論】近年、金属錯体を利用した様々な反応（置換反応、電子移動反応、光反応等）が報告されている。置換反応の中でもアリル位置置換反応は最も有機合成で利用される反応の一つである。しかしながらプロパルギルアルコールと求核剤による触媒的置換反応は例が無かった。そんな中、西林らは架橋カルコゲン二核ルテニウム錯体を用いたプロパルギル位求核置換反応を発見した[1,2]。また中村らは、この反応でなぜ二核ルテニウムを用いると反応が円滑に進むかを理論計算によって解明している[3]。しかしながらカルコゲンの種類による反応性の違いや、反応条件の向上といった部分はまだ解明されていない。例えば、カルコゲンが S、Se の時には反応が進行するが、Te の時には進行しないことが実験的にわかっている。本研究では、こうした部分に焦点を当てた。求核試薬の性質や触媒自体の改良が進めば、より少ない錯体を用いて反応を進められる可能性が広がり、グリーンケミストリーの観点からも価値のあるテーマである。

【計算方法】右の図 1 に示した反応について計算を行った（実験では Cp* で合成を行っているが、計算は計算コストの関係で、Cp で行っている）。この反応は、中村らによって、その反応機構が確立されている (Scheme1)。中村らは図 1 内の S に対してのみ計算を行っているが、実験はその他のカルコゲン元素 (Se, Te) でもなされており、これらの元素を用いた金属錯体についても計算を行った。

また、アレニリデンを形成 (Scheme1 内の D) して水が脱離するまでの反応を Scheme2 に示す。

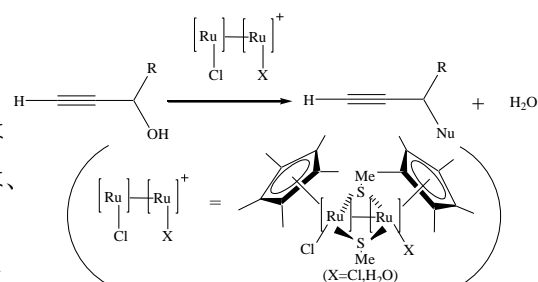
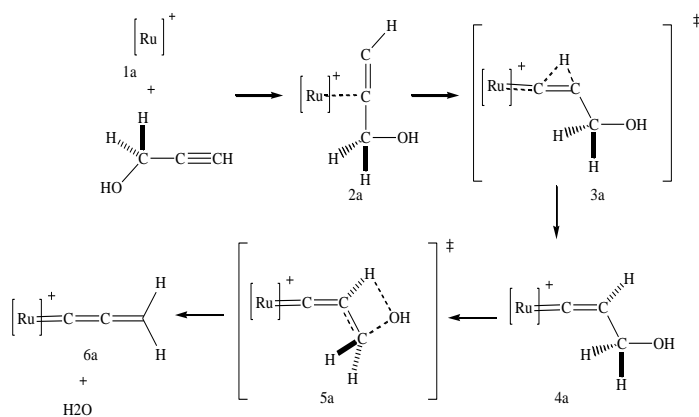
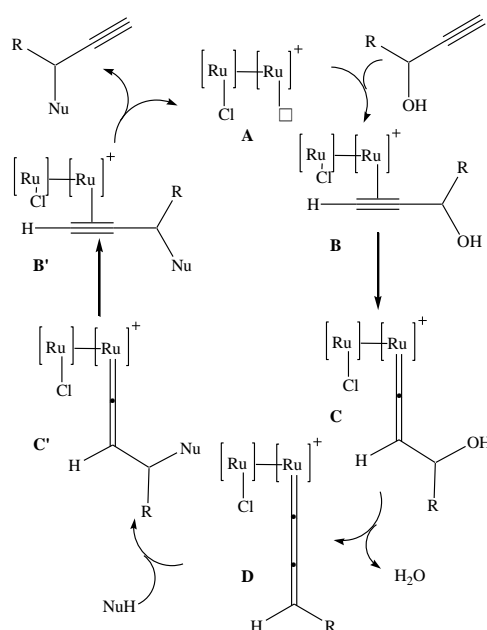


図 1. プロパルギル位求核置換反応



Scheme2. アレニリデン部位形成までの反応機構



Scheme1. 中村らにより確立された反応機構

本研究では、気相中を仮定した計算の他にメタノール溶媒の存在を考えた反応に対しても計算を行っている。

基底関数は Ru,Se,Te に対しては LANL2DZ を用いて、その他の原子に対しては 6-31G(d)を用いた。計算には DFT 法の B3LYP を用いた。

【結果と考察】 Scheme2 で示した反応の各々の状態に対する構造最適化を行った時のエネルギーの変化を下の図 2 に示す。

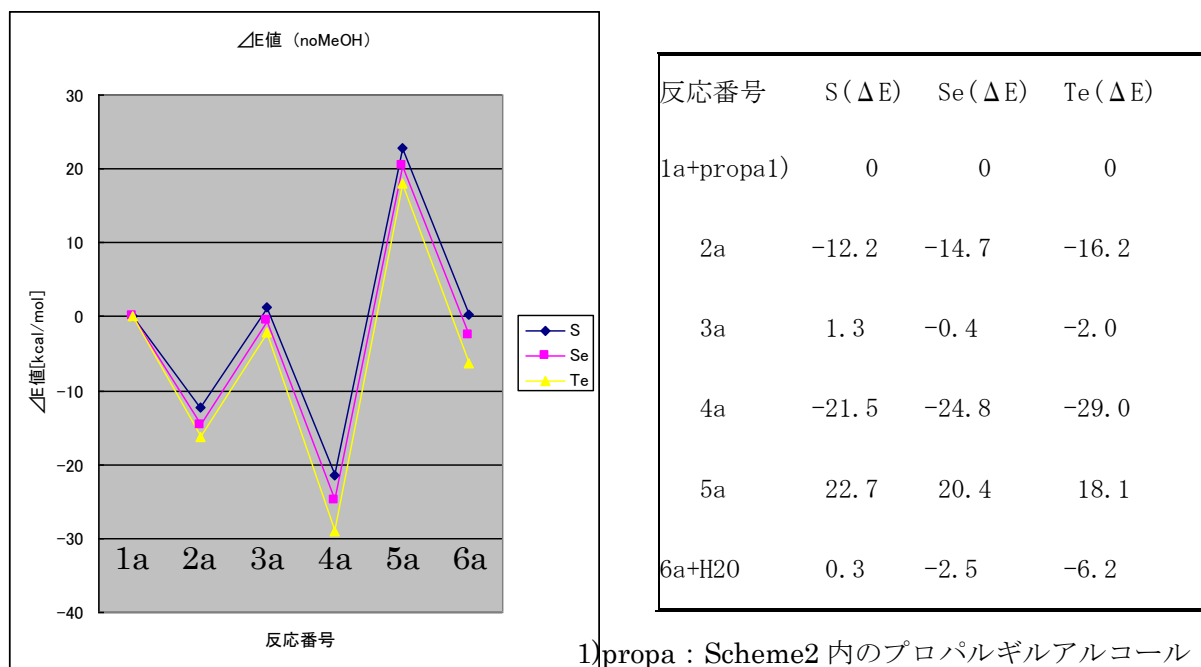


図 2. Scheme2 の各状態のエネルギー変化 (右は図 2 のエネルギーの値(単位は kcal/mol))

メタノール溶媒の効果を加味したものについてもカルコゲンの違いによる比較検討、NBO 解析による電荷状態の比較等を行っているが、当日の発表の時に詳しく説明する。カルコゲン元素の原子番号の増加に伴い、若干ではあるが、エネルギー変化の差が大きくなっているのが読み取れる。この差の原因はカルコゲン元素の原子半径が増加することにより Cp 部分によるプロパルギルアルコールの α 炭素への求核剤の攻撃を遮蔽する効果が弱まるためだと考えられる。

【参考文献】

[1]CHEMISTRY & CHEMICAL INDUSTRY Vol.60-11 November 2007 西林仁昭

[2]Y.Nishibayashi, M.D Milton, Y.Inada, M.Yoshikawa, I.Wakiji, M.Hidai, S.Uemura *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 1433-1451

[3]S.C.Amal, N.Yoshikai, Y.Inada, Y.Nishibayashi, E.Nakamura *J.Am.Chem.Soc.*2005, *127*,9428-9438