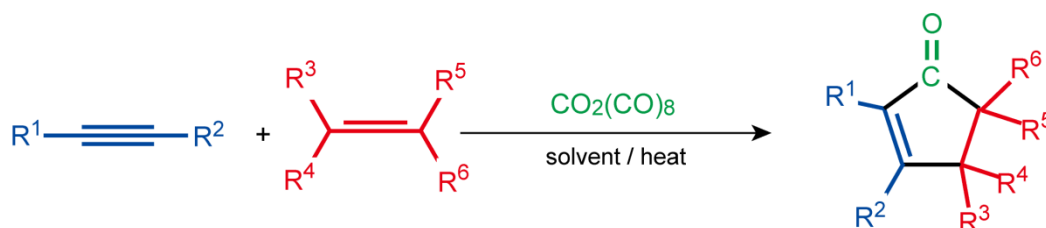


## 反応経路自動探索法による Pauson-Khand 反応の

## 触媒サイクルに関する研究

○阿部 恵里花<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1,2</sup>, 諸熊 奎治<sup>1,3</sup>  
 京大・福井謙一研究セ<sup>1</sup>, 京大・白眉センター<sup>2</sup>, エモリー大学<sup>3</sup>

【序論】 Pauson-Khand 反応は、ジコバルトオクタカルボニル  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  を触媒とするアルキン、アルケンおよび一酸化炭素の[2+2+1]環化付加によって、シクロペンテノンを合成する反応である。



様々なアルキンおよびアルケンがこの反応の基質となり得るため、全合成などにおける五員環合成において多用されてきた。

反応機構は、実験的な位置選択性および立体選択性に矛盾しないものが提案されているが[1,2]、それを支持する決定的な根拠は存在しない。理論計算も行われているが[3]、提案されている反応機構に沿った反応経路のみが計算されただけであり、その結果から、その反応機構が実際に起こっている、と結論することはできない。従って、十分に系統的な理論計算によって、反応機構を再検討する必要がある。

そこで本研究では、前田・諸熊によって開発された反応経路自動探索法である人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction: AFIR) 法[4,5]を用いて反応経路を系統探索し、反応機構の徹底的な再検討を行った。

【方法】これまで反応経路は、計算者が予想した遷移状態を構造最適化計算で検証する、という手法によって求められてきた。しかし Pauson-Khand 反応のような多成分連結型の触媒反応では非常に多くの反応経路が存在し得るため、その全てを系統的に暴き出すことは困難であった。最近、AFIR 法によって A + B 型合成反応経路を効率良く自動探索することが可能になった。さらに、非常に最近、AFIR 法の有機金属触媒サイクルへの応用も可能になった。AFIR 法およびその有機金属触媒サイクルへの応用方法については、本会議二日目の講演 (2E20) において詳細を発表する。

AFIR 法による探索は UB3LYP/6-31G 計算で行い、得られた中間体、遷移状態、および固有反応座標は UB3LYP/6-311+G\*計算で再検討した。また、本研究では最も単純な Pauson-Khand 反応である、 $\text{R}^{1-6} = \text{H}$  の場合を扱った。

【結果】図 1 に、UB3LYP/6-311+G\*計算による反応経路の一つを示す。これまで信じ

られてきた反応機構では、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  から二つ  $\text{CO}$  が外れた  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  が活性種であるとされている。しかし、図 1 から分かるように、 $\text{CO}$  が 2 つ外れるには  $155 \text{ kJ/mol}$  ものエネルギーを要する。

一方、 $\text{Co}_2(\text{CO})_7$  に  $\text{C}_2\text{H}_2$  が吸着した IM1 は、二つ目の  $\text{CO}$  が外れるよりも低いエネルギーで IM2、IM3、IM4 へと異性化していくことができ、比較的容易に生成物であるシクロペンテノンを生産することができる。従って、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  を経る機構はマイナーな経路である可能性が高い。

図 1 には、片側の  $\text{Co}$  原子上で全ての反応が起こっている反応経路を示した。この他に、両  $\text{Co}$  原子が関与するものや、 $\text{Co-Co}$  間に反応物が挿入した中間体を経る経路など非常に様々な反応経路が存在し、いくつかは図 1 のものと同様に低い障壁を有することが分かった。また、三重項状態の関与についてもポテンシャル交差の系統探索 [6] によって検討し、その関与が無視できないことが分かった。様々な経路の詳細とそれらの比較は当日行う。

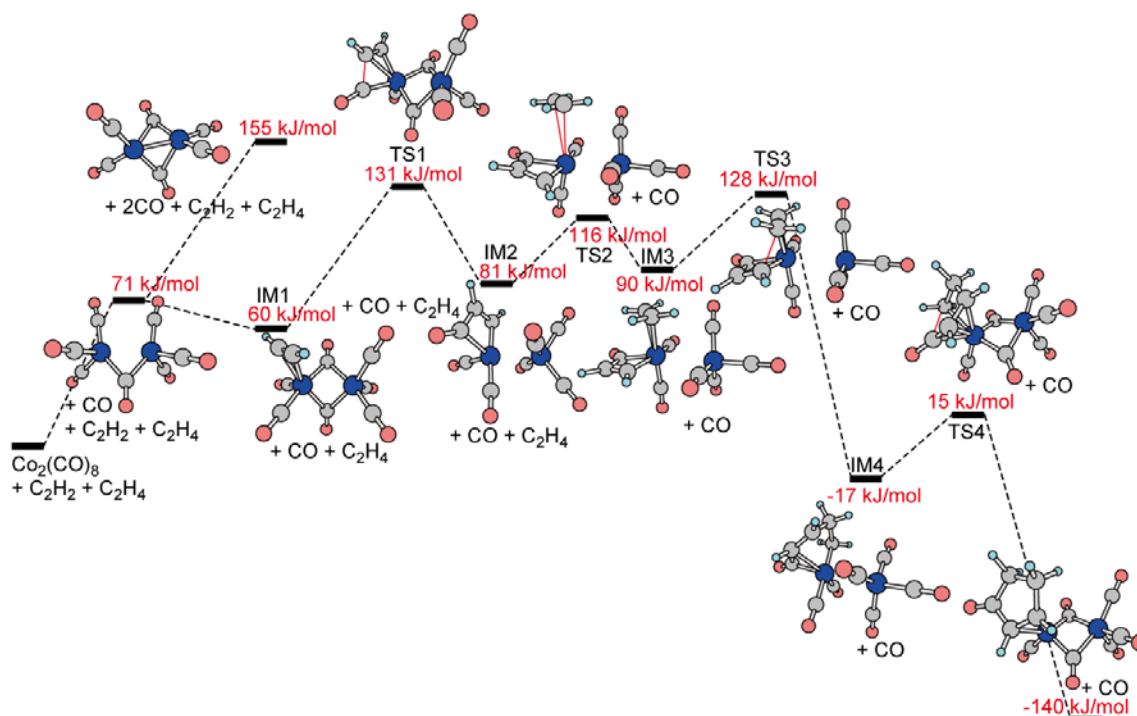


図 1、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$  からシクロペンテノンを得る一重項基底状態の反応経路

- [1] Blanco-Urgoiti, J.; Anorbe, L.; Perez-Serrano, L.; Dominguez, G.; Perez-Castells, J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32.
- [2] Kürti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier B.V., Amsterdam, **2005**.
- [3] Pericàs, M. A.; Balsells, J.; Castro, J.; Marchueta, I.; Moyano, A.; Riera, A.; Vázquez, J.; Verdaguier, X. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 167.
- [4] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102.
- [5] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, ASAP.
- [6] Maeda, S.; Saito, R.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 852.