

2E11

Ru 錯体における内部アルキン／ビニリデン異性化に関する理論的研究 — 反応機構及び置換基効果の解明 —

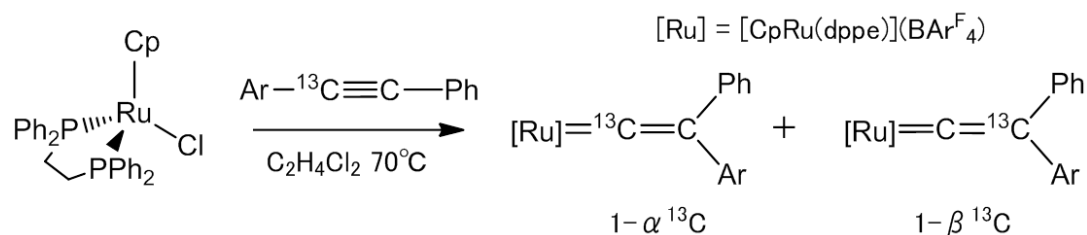
(お茶大院人間文化創成¹, 中大理工², 東理大理³) 大塚 美穂¹, 土田 敦子¹, 池田 洋輔², 木村 祐介², 武藤 雄一郎³, 石井 洋一², 鷹野 景子¹

DFT Study on Internal Alkyne/Vinylidene Isomerization at Ru Complex - Elucidation of the Reaction Mechanism and Substituent Effect -

(Ochanomizu Univ.¹, Chuo Univ.², Tokyo University of Science³)

Miho Otsuka¹, Noriko Tsuchida¹, Yousuke Ikeda², Yusuke Kimura², Yuichiro Mutoh³, Youichi Ishii², Keiko Takano¹

【序論】 ビニリデンは繊維やフィルムを始めとする化学工業製品の原料であり、その合成法の開発は重要課題である。ビニリデンの合成法として、遷移金属錯体におけるアルキン分子還元法がある。従来、アルキンからビニリデンへの異性化反応は、水素およびシリル基のようなヘテロ分子の転位に限られていたが、2009年、石井らは Ru 錯体を用いた内部アルキン錯体 $[\text{CpRu}(\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}-p)(\text{dppe})]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$; $\text{R} = \text{OMe}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{CO}_2\text{Et}$) からのビニリデン錯体生成を報告した (スキーム 1) [1]。この新規ビニリデン合成経路は、これまで不可能であった側鎖をもつビニリデン生成を可能とするため、その応用範囲の拡大が期待される。¹³C-NMR による転位の追跡実験によって得られた転位能から示唆される反応機構は、有機化学ではほとんど例のない、アリル基(Ar)の求電子転位であると考えられる。しかしながら、実験結果から置換基の転位が求電子的か求核的かを断定することは難しく、反応の本質は未だ明らかになっていない。本研究では、アリル基上の置換基が異なる3種類の内部アルキンについて量子化学的手法で反応経路を追跡し、転位機構及び置換基効果を明らかにすることを目的とした。



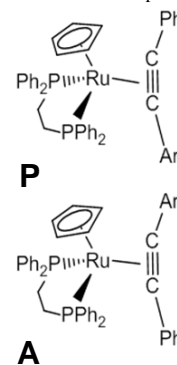
スキーム 1

【計算方法】 3種の内部アルキニルルテニウム錯体 $[\text{CpRu}(\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}-p)(\text{dppe})]^+$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{Cl}$) を対象とし、密度汎関数法 (汎関数: B3PW91) を用いて内部アルキンからビニリデンへの異性化反応を追跡し、構造最適化・振動数解析・IRC 計算を行った。基底関数には、Ru に内殻部分を有効内殻ポテンシャルとした SDD, その他の原子 (C, H, O, P, Cl) に 6-31G(d) を用いた。反応の進行に伴う電子の動きに関する知見を得るため、NBO(natural bond orbital) を用いて電子状態を解析した。NBO 計算にはハートリーフォック(HF)法を用いている。すべての計算において、計算プログラムには Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】 IRC 計算から 2 種の反応経路 (PATH 1, 2) が得られた. 各経路における反応エネルギーを表 1 に示す. P と A の表記は, アルキンが配向する際のフェニル基の相対的な位置関係を表す. エネルギー障壁 (ΔG_R) を比較すると, いずれの置換基においても PATH 2 の方が低い値をとることから, 本反応は PATH 2 での進行が有利であると考えられる (OMe: 2P, CO₂Et: 2A, Cl: 2A).

表 1 各 PATH におけるギブスエネルギー差 ($\Delta G_R = G_{TS} - G_{\text{reactant}}$, $\Delta G_P = G_{TS} - G_{\text{product}}$) [kcal/mol].

R	Ar 転位			Ph 転位		
	PATH	ΔG_R	ΔG_P	PATH	ΔG_R	ΔG_P
OMe	1	21.3	29.3	1	N/A	
	2 P	18.0	26.7	2 P	13.7	21.1
	2 A	15.7	25.2	2 A	15.5	23.2
CO ₂ Et	1	21.6	30.4	1	23.7	30.9
	2 P	18.7	27.3	2 P	17.2	26.5
	2 A	15.0	24.5	2 A	19.1	28.7
Cl	1	22.0	29.6	1	23.4	31.5
	2 P	17.6	26.5	2 P	16.5	25.4
	2 A	16.4	24.6	2 A	18.9	26.7



NBO 解析結果から, 転位先炭素の正味電荷は, 反応錯体から TS への進行に伴い正に増加し, TS から生成物へ進むにつれて負になることが分かった. この結果は, 一般的な求核転位反応の特徴と一致する. NBO による donor-acceptor 解析を行った結果, 転位において電子を供与するのはいずれの場合も転位する側 (C2-C3) であることが明らかになった (表 2 の奇数の entry). これは, 反応が求核的に進行することを示している. 表 2 の偶数番号の entry は, 転位先炭素 (C1) に対する, 転位先炭素上の芳香環 (C4) からの電子供与に相当する. この電子供与は共役の生成と系の安定化を意味しており, 転位の進行 (C3-C1 結合の生成) を妨げる寄与をされると考えられる. つまり転位のしやすさは, 転位先炭素と転位する炭素側の相互作用及び, 転位先炭素とその炭素原子と結合している芳香環との相互作用のバランスによって決定されることが考えられる. 置換基効果について, 転位先炭素原子 (C1) 上の空軌道の成分を見ると, 電子供与性の置換基は s 性を大きくする方向に作用することが分かる (表 2). 転位先炭素の空軌道の s 性増加は, 結合方向の自由度を高めること, すなわち転位炭素との結合生成のしやすさに寄与すると考えられる. 従来, 置換基の効果は転位炭素に働くと考えられてきたが, 本計算結果から, 転位炭素よりもむしろ, 転位先炭素への効果が重要であるということが示された.

表 2 反応中心部における軌道間相互作用の大きさ及び転位先炭素原子上の空軌道の成分 (s,p,d).

R	PATH (migration group)	R ₁	R ₂	entry	donor	acceptor	E (kcal/mol)	Hybrids for C1 (%)		
								(s,p,d)		
OMe	3P (Ph)	H	OMe	1	C2-C3	C1	231.95	(7.63, 92.22, 0.15)		
				2	C4-C6	C1	60.15			
	3P (Ar)	OMe	H	3	C2-C3	C1	39.34			
				4	C4	C1	249.12			
CO ₂ Et	3A (Ph)	H	CO ₂ Et	5	C2-C3	C1	63.92	(0.67, 99.28, 0.05)		
				6	C4-C6	C1	83.31			
	3A (Ar)	CO ₂ Et	H	7	C2-C3	C1	144.32			
				8	C4-C6	C1	71.94			
	Cl	3A (Ph)	H	Cl	9	C2-C3	C1		94.85	(1.65, 98.27, 0.08)
					10	C4-C6	C1		79.45	
		3A (Ar)	Cl	H	11	C2-C3	C1		103.26	
					12	C4-C6	C1		81.65	