

3P098

コバルト触媒を用いた C-H アリル化反応に関する DFT 計算

(¹星薬大, ²北海道大院薬, ³ACT-C) ○坂田 健^{1,3}, 吉野 達彦^{2,3}, 松永 茂樹^{2,3})

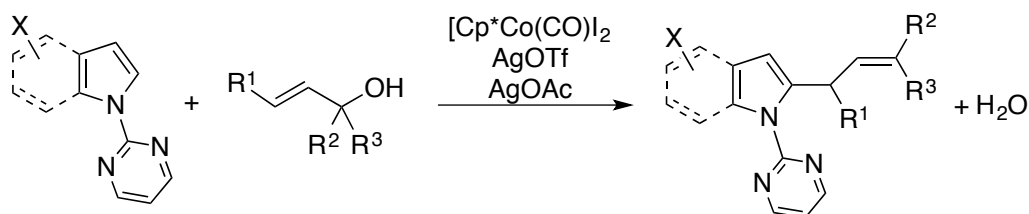
DFT study of cobalt(III)-catalyzed C-H allylation

(¹Hoshi Univ., ²Hokkaido Univ., ³ACT-C)

○Ken Sakata^{1,3}, Tatsuhiko Yoshino^{2,3}, Shigeki Matsunaga^{2,3})

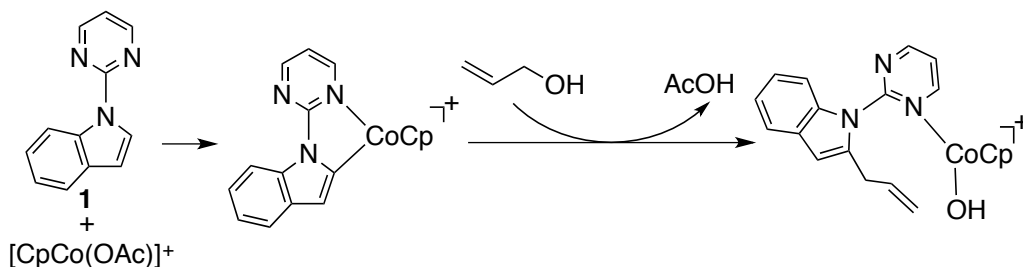
【序】 松永らは、カチオン性の Cp*Co(III)錯体 (Cp* = C₅Me₅) が優れた触媒活性を示すことを報告し[1]、同族原子である Rh との反応性の違いを生かした様々な C-H 官能基化の開発をおこなっている [2-4]。その一環として最近、アリルアルコールを用いた C-H アリル化反応を報告した (Scheme 1) [3]。

Scheme 1.



我々はすでに、触媒活性種であるカチオン性錯体 [Cp*Co^{III}(OAc)]⁺ が協奏的メタル化-脱プロトン機構 (Concerted Metalation-Deprotonation (CMD) 機構) により C-H 結合を活性化する反応機構を提案している [4]。そこで本研究では、モデル反応系として [CpCo^{III}(OAc)]⁺ (Cp = C₆H₅) を触媒とした *N*-pyrimidin-2-yl indole (**1**) とアリルアルコールの反応を考え (Scheme 2)、とりわけ C-H 結合が Co 錯体により活性化された後にアリルアルコールが反応する過程に注目し、DFT 計算を用いて検討することにした。

Scheme 2.



【計算】 Co 原子には Wachters-Hay の (14s9p5d)/[9s5p3d] 基底に *f* 型分極を加えた基底関数、そのほかの原子には 6-311G(*p, d*) 基底関数系をそれぞれ用い、密度汎関数法 (B3LYP) により構造最適化ならびに振動解析を実施した。得られた構造に対して B3LYP-D3 法によりエネルギーを見積もった。

【結果および考察】 ギブス自由エネルギーダイアグラムを Figure 1 に示す。1 と [CpCo^{III}(OAc)]⁺ から生成するコンプレックス A は、AcOH と基質であるアリルアルコールが交換することで C または D に至る。いずれのコンプレックスとも一重項状態 (¹C or ¹D) の方

が三重項状態 (^3C or ^3D) よりもエネルギーは低い。 C から遷移状態 ($^1\text{TS}_{\text{C-I}}$ or $^3\text{TS}_{\text{C-I}}$) を經由し、 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 型の協奏的置換反応を導く経路を見いだしたが、一重項状態、三重項状態ともに活性化エネルギーは極めて大きく (37.3, 34.7 kcal/mol)、この経路では進行しないことがわかった。

一方、コンプレックス D の Co-C 結合にアリルアルコールの二重結合が挿入して反応が進行する経路が $^1\text{D} \rightarrow ^1\text{TS}_{\text{D-E}} \rightarrow ^1\text{E} \rightarrow ^1\text{TS}_{\text{E-F}} \rightarrow ^1\text{F}$ であり、 C=C 結合が挿入した後、インドール 2 位の C 原子と Co 原子との間に残る相互作用が完全に切れることによってコンプレックス ^1F または ^1G に至る。この反応経路は、対応する三重項状態の反応経路 ($^3\text{D}' \rightarrow ^1\text{TS}_{\text{D'-F}} \rightarrow ^3\text{F}$) や $\text{S}_{\text{N}}2'$ 型置換反応の経路よりもエネルギーが低く、有利であることがわかった。

コンプレックス ^1G から遷移状態 $^1\text{TS}_{\text{G-H}}$ を経て ^1H に至る反応経路が β -ヒドロキシ脱離に対応する。それに対し、遷移状態 $^1\text{TS}_{\text{G-L}}$ を経てアゴスティック相互作用を有するコンプレックス ^1L に至る反応経路が β -ヒドリド脱離に対応する。活性化エネルギーは $^1\text{TS}_{\text{G-H}}$ の方が低い。さらに、 β -ヒドロキシ脱離したコンプレックス ^1H から $\text{Co}-\pi$ 間の相互作用が切れたコンプレックス ^1I は ^1H とほぼ同じエネルギー準位であり、その後の AcOH による H_2O の脱離が有利になると考えられるのに対し、 β -ヒドリド脱離した後に生成するコンプレックス ^1M は、 $\text{Co}-\pi$ 間の相互作用を切りにくく、その後の反応は容易ではない。以上より、 Co 触媒を用いた場合には β -ヒドロキシ脱離が容易であることが DFT 計算から確認できた。

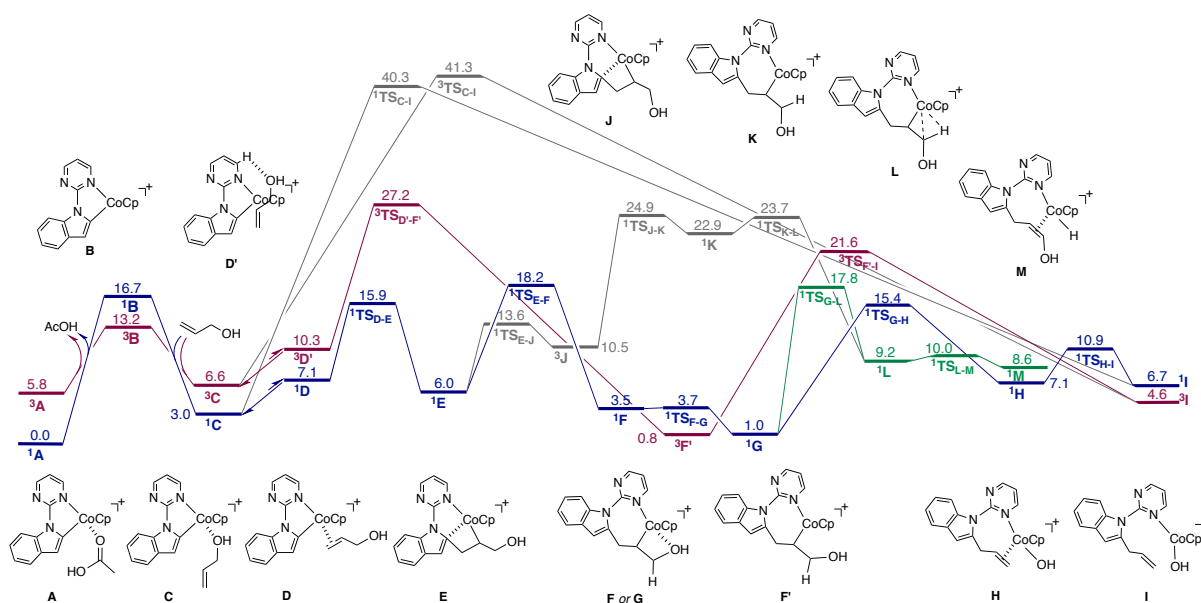


Figure 1. 自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol).

【参考文献】 [1] Yoshino, T.; Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207. [2] Sun, B.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491. [3] Suzuki, Y.; Sun, B.; Sakata, K.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* in press. [4] Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424–5431.