

3P126

Cp*Co(III)触媒を用いた C-H 結合アルケニル化/環化反応に関する DFT 計算

(¹星薬大, ²北海道大院薬)

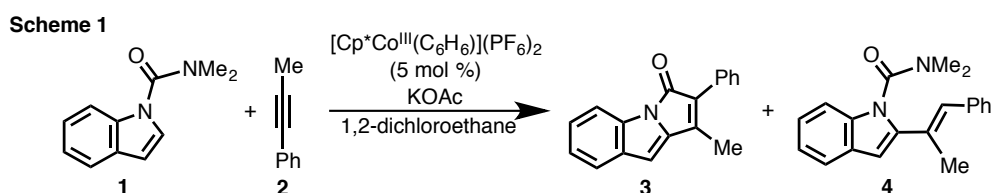
○坂田 健¹, 江田 雅美¹, 北岡 友里¹, 吉野 達彦², 松永 茂樹²

DFT study of Cp*Co(III)-catalyzed C-H alkenylation/annulation reaction

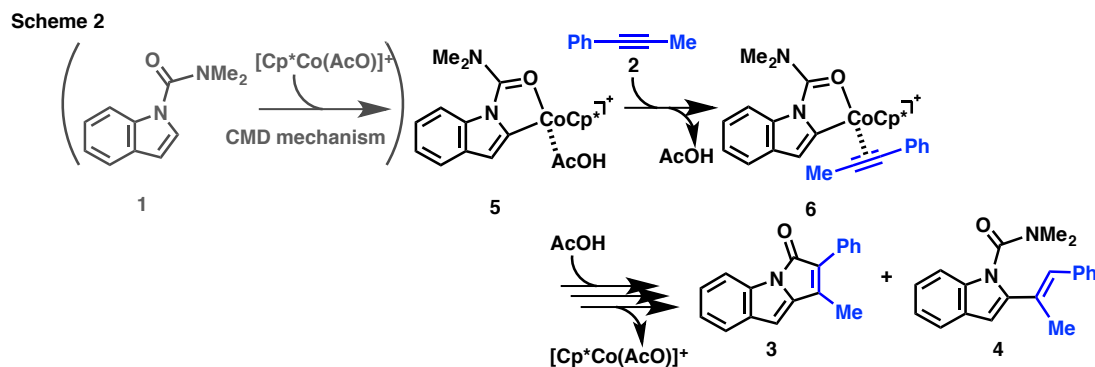
(¹Hoshi Univ., ²Hokkaido Univ.)

○Ken Sakata¹, Masami Eda¹, Yuri Kitaoka¹, Tatsuhiko Yoshino², Shigeki Matsunaga²

【序】 近年、多くの求電子的 C-H 結合官能基化に有効な Cp*Rh(III)錯体に対して、より安価な Cp*Co(III)錯体を触媒として用いる試みが松永、金井らにより報告され、コバルトでも優れた触媒活性を示すことが明らかになった [1,2]。インドールとアルキンとの反応において、Cp*Rh(III) 錯体を触媒として用いた場合には C2 位選択的にアルケニル化反応のみが進行するのに対し、Cp*Co(III) 錯体を触媒として用いた場合、C2 位選択的アルケニル化のみならず、配向基として用いたカルバモイル基との間で環化反応が進行し、ピロロインドロンが生成することがわかっている (Scheme 1) [3]。



我々はすでに、触媒サイクルの前半部分に相当する Co-C 結合生成過程に関して、添加剤であるアセテートが重要な役割を果たす協奏的メタル化脱プロトン化 (CMD) 機構で進行することを提案している [3]。本研究では、[Cp*Co(OAc)]⁺を触媒として用いた **1** と **2** の間のモデル反応において、Co-C 結合が生成した後、アルキン **2** が Co-C 結合に挿入し、アルケニル化/環化の 2 つ反応が進行する反応経路に関して、DFT 計算を用いた検討をおこなった (Scheme 2)。



【計算】 Co 原子には Wachters-Hay らの triple-zeta 関数に *s*, *p*, *d* 型 diffuse 関数と *f* 型分極関数を加えた関数系、他の原子には 6-311G(*d,p*) 型関数系をそれぞれ基底関数として用い (BS1)、M06 汎関数による Kohn-Sham DFT 計算で構造最適化ならびに振動解析をおこなった

(M06/BS1)。得られた構造に対し、1,2-ジクロロエタン溶媒を考慮した C-PCM 法によるエネルギー計算をおこない、溶媒効果を見積もった。その際、Co 原子は上記関数系、その他の原子には 6-311++G** 関数系を基底関数 (BS2) としてそれぞれ用いた (M06(PCM)/BS2 //M06/BS1)。

【結果および考察】 1 重項状態と 3 重項状態の詳細な反応経路のうち、主要な中間体と遷移状態を抜き出したギブス自由エネルギーダイアグラムを Figure 1 に示す。2 つの反応の反応経路は、アルキンの C≡C 結合が Co-C 結合に挿入し、コンプレックス **8** に至るまでは同一であり、一重項状態の方が有利であることが示された。その後、先に AcOH が攻撃し、プロトンがアルキン由来の末端 C 原子に移動する場合にはアルケニル化が進行する。それに対して、カルバモイル基由来の C 原子とアルキン由来の末端 C 原子との間で C-C 結合生成を優先する場合には環化反応が進行する。アルケニル化と環化の 2 つの反応過程について、それぞれ律速段階と考えられる遷移状態 (${}^1\text{TS}_{12-13}$ vs. ${}^1\text{TS}_{9-16}$) を比較すると、393K ではアルケニル化遷移状態 (${}^1\text{TS}_{12-13}$) の方がわずかに低いものの、その差は小さい (1.6 kcal/mol) のに対し、353K の場合にはエネルギー差は大きくなり (3kcal/mol)、アルケニル化が一方向的に有利となることがわかった。この傾向は実験結果と一致する。

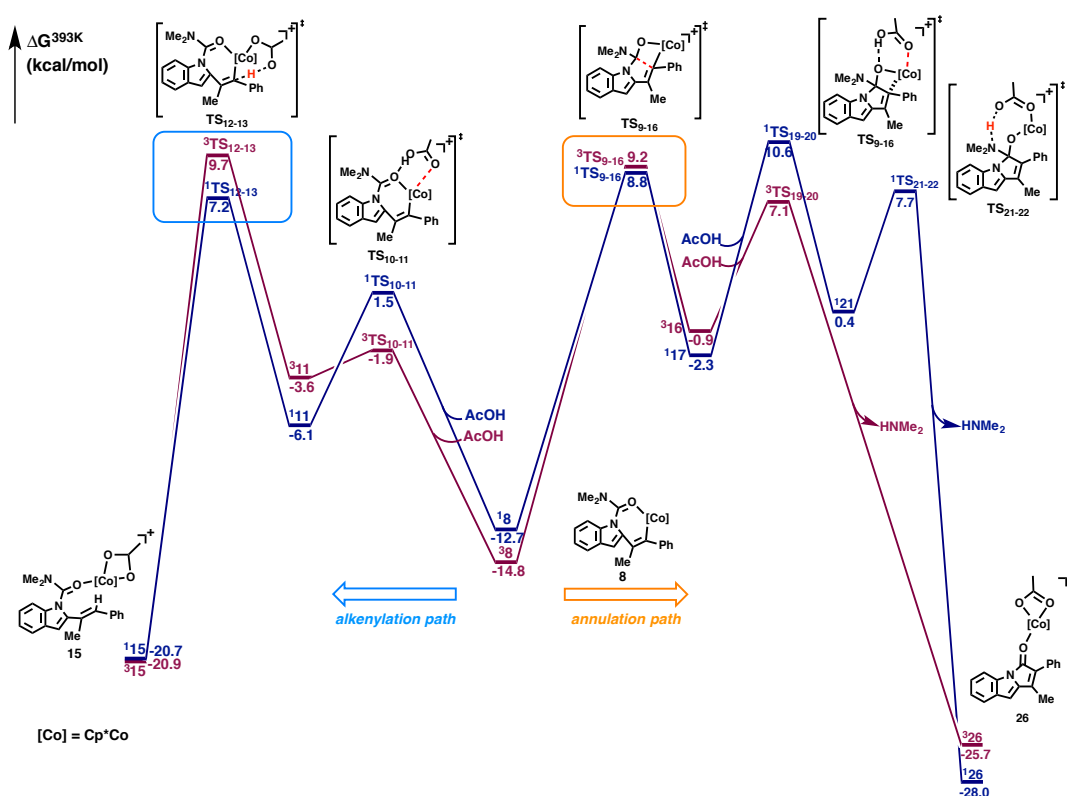


Figure 1. 393K における自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol).

【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] Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424–5431.