

アルデヒドからのCO転位によるenyneのカルボニル化反応機構 —密度汎関数法による解析—

(熊本大院自然科学) ○光山 知宏・櫻井 英夫・杉本 学

【緒言】 Pauson-Khand反応の一例として知られるenyneのカルボニル化反応(Scheme 1)は、従来、高压(3-10atm)のCOガスが用いられる[1][2]。最近、MorimotoらはRh錯体を触媒とし、benzaldehyde (BA)をCOの供給源としてenyneをカルボニル化することに成功した [3]。この触媒反応は、Scheme 2

のように進行すると提案されている。このようなaldehydeを用いたenyneのカルボニル化反応は近年よく研究されているが[4]、その反応機構の詳細を示した研究はこれまでのところ報告されていない。本研究では、その反応機構の詳細を解明する目的で、RhCl(dmpp) (dmpp:1,3-bis(dimethylphosphino)propane)をモデル錯体とするhept-1-en-6-yneのカルボニル化反応について、電子状態計算による解析を行なった。

【計算方法】 電子状態計算にはGaussian98プログラムを用いた。すべての反応物、生成物、反応中間体及び遷移状態構造の構造最適化には密度汎関数法を用いた。交換—相関項はB3LYP関数で近似した。基底関数はRh原子に対してLan12DZ、その他の原子についてはCEP-31Gを用いた。また、H以外の原子の内殻電子は有効内殻ポテンシャルで置換した。

【結果・考察】

(1) RhCl(dmpp)によるBAの脱カルボニル化までの反応機構

反応中間体とその異性体、遷移状態の構造最適化を行なった結果、最も可能性があると考えられる反応経路に従ったエネルギー変化をFig. 1に示す。RhCl(dmpp)とBAが前駆錯体を形成した後、7.5kcal/molの活性化エネルギー (Ea) でBAのC-H結合の酸化的付加が進行すると計算された。形成される錯体RhCl(dmpp)(H)(PhCO)からは、2段階の異性化 (Eaは7.4-7.6kcal/mol程度) を経た後、分子内 C-C 結合の付加反応 (Eaは8.8kcal/mol) によってBAの脱カルボニル化が起こると考えられる。その後、錯体RhCl(dmpp)(H)(Ph)(CO)からのbenzeneの還元的脱離が22.7kcal/mol程度のEaで進行すると計算された。従って、脱カルボニル化を通じて錯体IVが生成するまでの段階では、benzeneの還元的脱離が律速段階であり、それ以外の素反応過程は10kcal/mol以下のEaで容易に進行することが明らかとなった。

(2) 脱カルボニル化後の反応機構

Morimotoらにより提案されたScheme 2では、5員環のメタラサイクル(V)を形成した後にCO挿入反応が起こるとされている。我々の計算では、VはRhCl(dmpp)CO + hept-1-en-6-yneよりも24.3-33.0 kcal/mol安定であると計算されている。しかしながら、このキレート型配位構造が一段階で進行するとは考えにくく、6あるいは11 (Scheme 3) のような単座配位錯

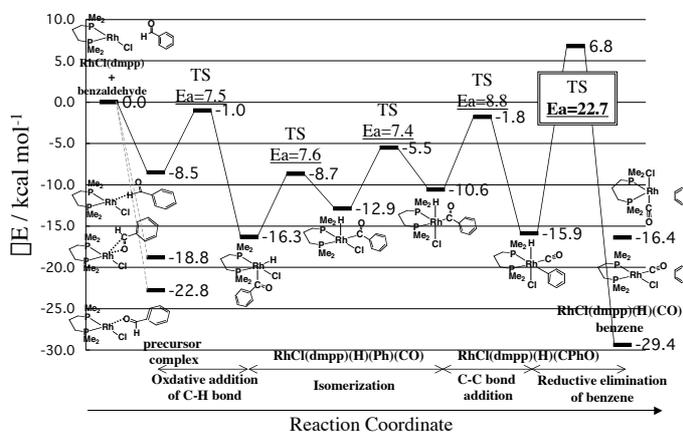
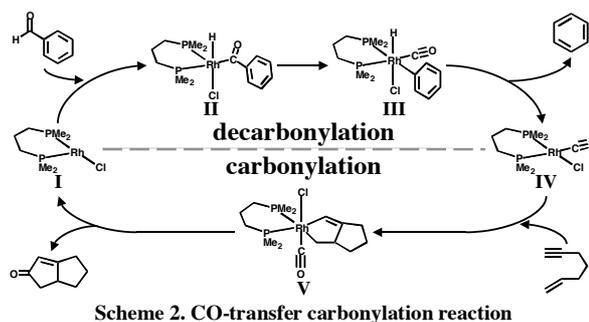
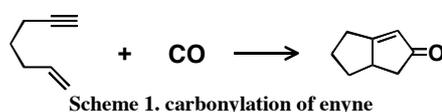
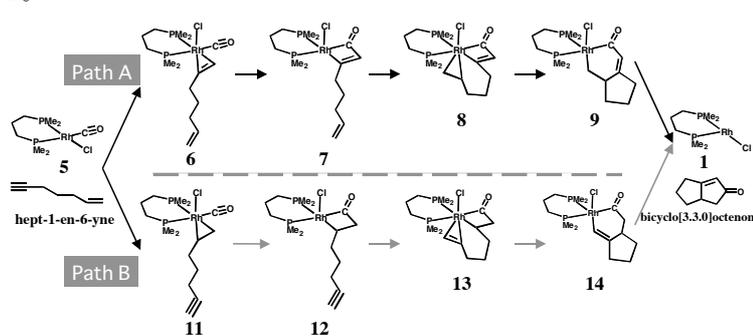


Figure 1. Energy diagram of decarbonylation



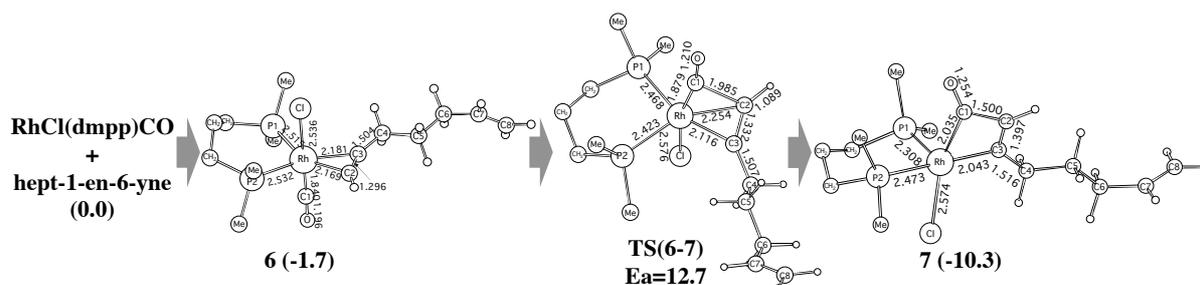


Figure 2. Geometry changes in the triple-bond coordination and CO insertion to Rh-C bond. Values in parentheses are the relative energy (kcal/mol)

体を経由して反応が進行するものと思われる。6あるいは11からは、Vに至る経路、6あるいは11からRh-C結合へのCO挿入反応による経路の2つが考えられる。前者の経路における遷移状態構造は現在探索中であり、ここでは後者の経路を検討した結果を示す。

Scheme 3のPath A, Bは、それぞれhept-1-en-6-yneの三重結合、二重結合がRhに配位し、Rh-C結合へのCO挿入反応を経由してbicyclo[3.3.0]octenoneの還元的脱離が起こることを想定したものである。6および11の錯体はScheme 3の始原系に対して-3.5kcal/mol以下の反応エネルギーで反応が進行すると計算された。引き続き起こるRh-C結合へのCO挿入反応後の錯体としては、11から得られる12よりも、6から得られる7の方が23.6kcal/mol安定と計算された。従って、Path Aでの反応が容易に進行すると思われる。Path Aの中間体構造と遷移状態構造をFig. 2, Fig. 3に示す。6から7へのEaは12.7kcal/molと計算された(Fig. 2)。7からはC-C二重結合がRhに配位した8が形成される(Fig. 3)。C-C結合の形成と同時に6員環のメタラサイクルを形成する8から9aへの反応では、Eaが11.2kcal/molと計算された。9aからbicyclo[3.3.0]octenone (BO)の還元的脱離反応のEaは21.2kcal/molと計算された。9aから起こる反応としては、より安定な異性体9bへの異性化が低い活性障壁 (Ea=1.6kcal/mol)で進行することも予想される。9bからのBOの還元的脱離反応におけるEaは22.4kcal/molと計算された。従って、RhCl(dmpp)によるBAの脱カルボニル化までの反応と同様に、脱カルボニル化後の反応でも還元的脱離反応が律速段階となると考えられる。

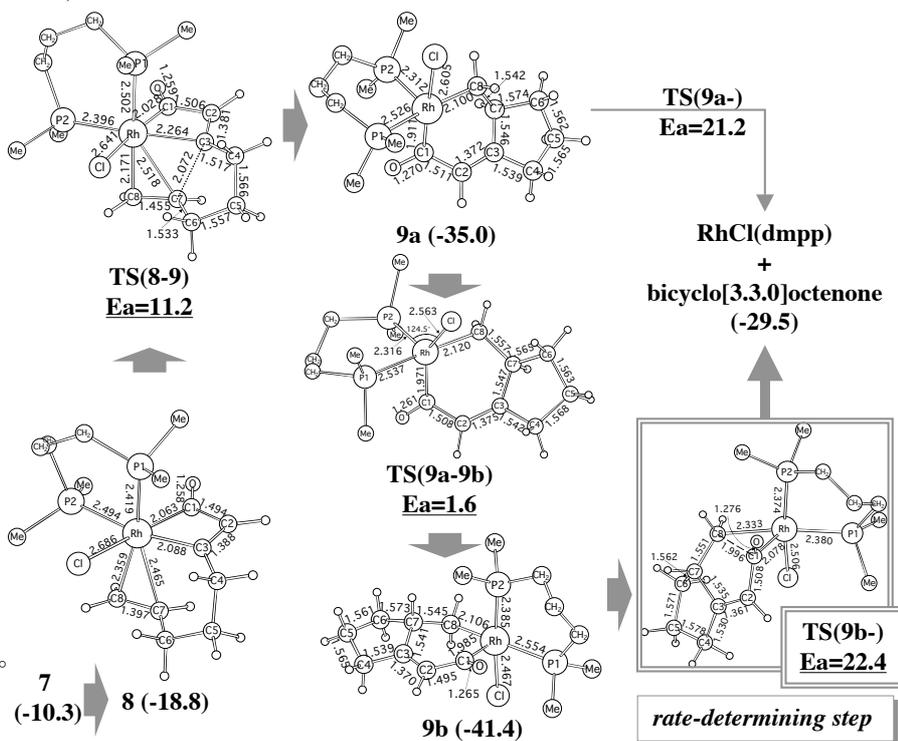


Figure 3. Geometry changes in the double-bond coordination and reductive elimination of bicyclo[3.3.0]octenone. Values in parentheses are the relative energy (kcal/mol)

【まとめ】RhCl(dmpp)錯体によるアルデヒドの脱カルボニル化は10kcal/mol以下の活性障壁で進行する。C-H、C-C結合形成に伴う2種類の還元的脱離反応のEaは約20kcal/molであるため、カルボニル錯体の生成は触媒サイクル全体における律速段階とはならない。このため、COガスを用いる通常の合成反応と同様の触媒反応が実現できたと考えられる。アルデヒドの脱カルボニル化において生成するカルボニル錯体(Scheme 2 III)から、enyneの配位のための空配位座を作るのに必要なbenzeneの還元的脱離がより低い活性障壁で進行すれば、触媒反応がより効率よく進行すると思われる。

【参考文献】

[1] Jeong, N.; Hwang, S. H.; Lee, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3159
 [2] Chatani, N.; Morimoto, T.; Fukumoto, Y.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5335
 [3] Morimoto, T.; Fuji, K.; Tsutsumi, K.; Kakiuchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3806
 [4] Shibata, N.; Tshida, N.; Takagi, K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1619