

理論計算による π -アリルパラジウム錯体からの β 水素脱離機構の解明

○大島正人、井上紀子

(東京工芸大学工学部応用化学科 〒243-0297 神奈川県厚木市飯山1583)

【目的と背景】

アリル化合物-パラジウム触媒による有機合成反応は数多く研究され、また広く利用されている。大部分の反応系は π -アリルパラジウム中間体を形成し、引き続いて起きる π -アリル基に対する求核攻撃により生成物を与える。このとき、 β -位に水素原子を有する π -アリル基では、三級ホスフィン配位子が過剰に存在する等の反応条件により、しばしば β -水素脱離によるジエン化合物が得られる。ジエン化合物の生成経路はアルキル錯体の β -水素脱離に対する知見を元に概ね理解されているが、想定できる複数の経路を実験的に区別し、証明できる適切な反応系がなく、現在に至るまで詳細は明らかにされていない。

本研究ではスキーム1に示す6つの反応経路について理論計算による検証を行い、 π -アリル基からの β -水素脱離の経路を明らかにしたので報告する。

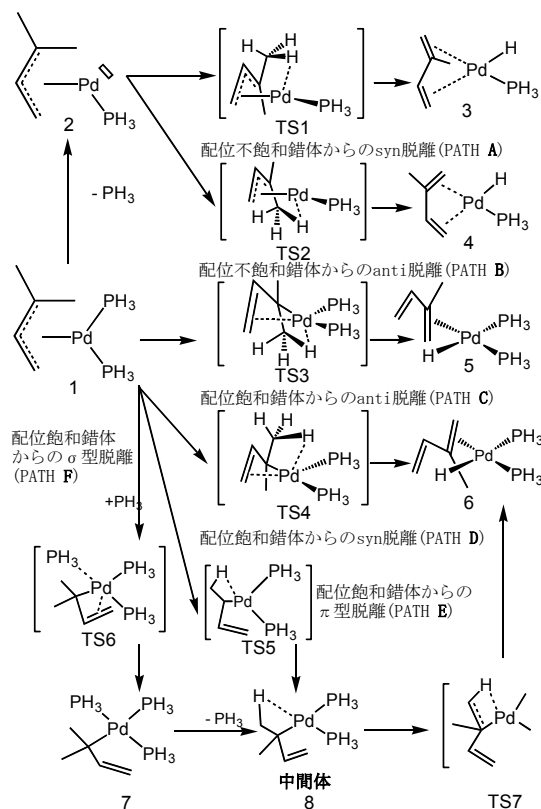
【方法】

Gaussian98 を使い、密度汎関数法(B3LYP)とLANL2DZ にリン原子のみ diffuse 関数を追加した基底関数の組み合わせで計算を行った。

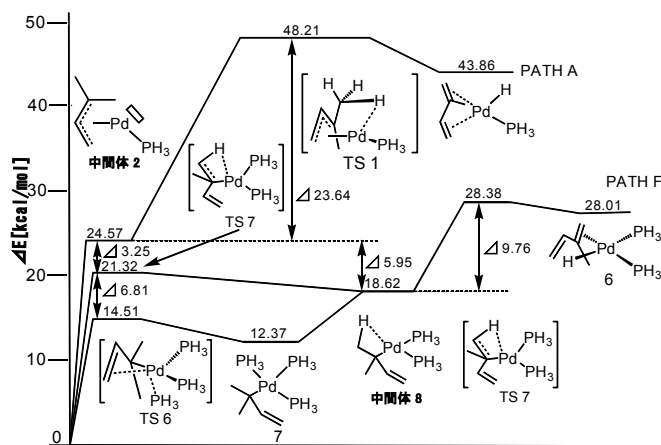
【結果】

スキーム1に示す経路に沿った中間体、遷移状態すべてについて検証を行い、PATH F が最も活性化エネルギーが低く、実際に合致すると結論付けた。

PATH F はまず、 π -アリル錯体 **1** が系中に過剰に存在するホスフィン配位子と反応し、TS6 を経て σ -アリル中間体 **7** を生成する。引き続いてホスフィン配位子が解離してアゴスティック相互作用を持つ中間体 **8** となり、さらに **8** から TS7 経てジエン中間体 **6** に至る経路である。過剰のホスフィン配位子により他の経路より TS6 のエネルギーが低くなり、中間体 **8** がより生成しやすくなることは実験的に知られている傾向とも合致する。



スキーム 1: 6つの反応機構



グラフ1: PATH A, E, F のエネルギー図