

Ru(0)触媒による
メタクリル酸メチルのアルケンへの付加反応の
DFT計算

○中村沙季、川内進

東京工業大学大学院理工学研究科(〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1)

【緒言】

有機遷移金属錯体を触媒とするC-C結合生成反応は、有機合成において重要な反応である。しかし、反応に用いることのできる化合物が限られていることや、反応選択性の低さにより複数の異性体が生成してしまうことが、問題となっている場合もある。

そこで我々は、平野ら^[1]によって実際に行われ報告されているメタクリル酸メチルと2,5-ジヒドロフランの付加反応を題材とし、DFT計算を用いてその反応選択性を解明することを試みた。本研究で扱う反応は、ルテニウム錯体[Ru]に2,5-ジヒドロフランとメタクリル酸メチルが配位し、酸化のカップリングとβ-水素脱離を経て、最後に生成物が還元的脱離するというものである(図1)。生成物は(*R*)-(*E*)体、(*S*)-(*E*)体、(*R*)-(*Z*)体、(*S*)-(*Z*)体の4種類の立体異性体となる。

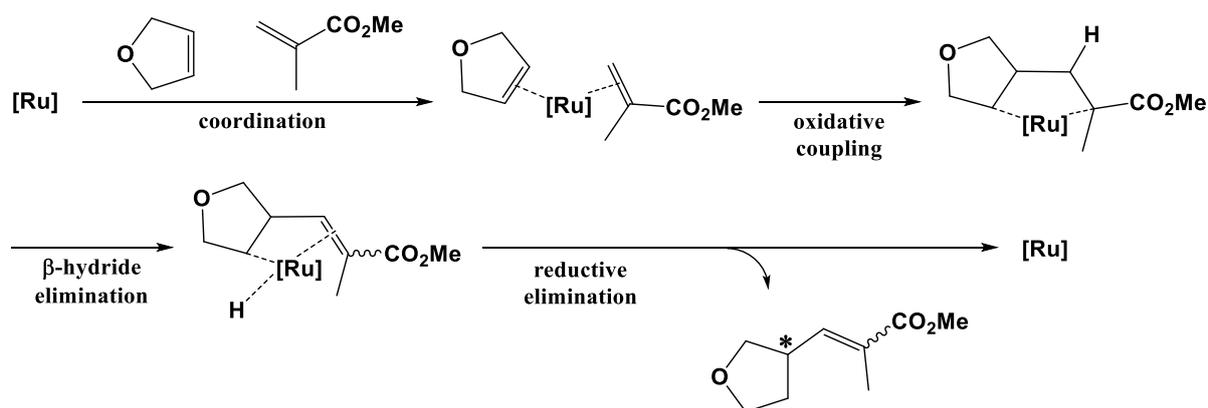


図1. 反応機構

【方法】

我々は、酸化のカップリングおよびβ-水素脱離についてDFT計算を行い、反応前後と遷移状態の錯体の構造を探索して活性化エネルギーを求めた。計算方法はωB97XD/SDD(Ru), 6-31G(d,p)(H, C, O)を用い、THFの溶媒効果をPCM法により考慮した。

【結果】

酸化のカップリングとβ-水素脱離の2つのステップについて、4種類全ての異性体が生成する経路を推測することができた。(*R*)-(*Z*)体と(*S*)-(*Z*)体の生成量に差があることは、出発物質の安定性の違いによると考えられる。また、溶媒和効果が安定性に与える影響は、錯体の構造によって異なることが確かめられた。しかし、なぜZ体が多くできるのかという点は未だ解明できておらず、現在検討中である。

【参考文献】

[1] Yuki Hiroi, Nobuyuki Komine, Sanshiro Komiya, Masafumi Hirano *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 2486–2489