

オキシラジカルによる水素引き抜き反応の計算化学的考察

(阪府大院理) ○上田 将大・北野 敦暉・松原 浩

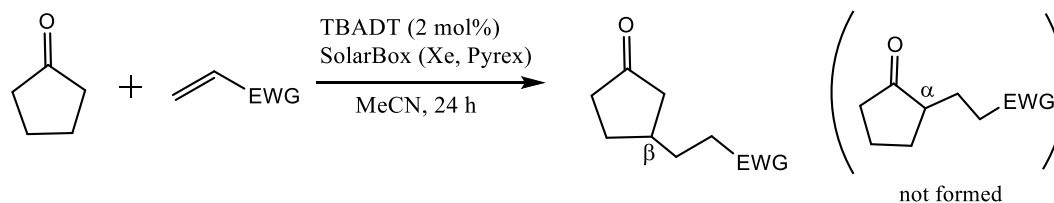
A computational Study of Regioselectivity in Hydrogen Abstraction Reaction of Oxyradical
(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University)

○Masahiro Ueda, Atsuki Kitano and Hiroshi Matsubara

Recently, remarkable regioselectivities have been reported in decatungstate (TBADT)-catalyzed hydrogen abstraction reactions under photoirradiation. For example, hydrogens at the β -position of carbonyl compounds are abstracted dominantly with the catalyst (Scheme 1) [1]. Using DFT calculation, we examined herein the transition structures for the abstraction of the α - and β -hydrogen in cyclopentanone with WO_4^- radical anion instead of TBADT, and it was suggested that the calculated energy barriers for the both pathways were very similar. NBO partial charge analysis was also conducted to investigate electronic charges during the abstraction.

Keywords: Reaction mechanisms; Computational study; Radical reactions

デカタングステン酸光触媒 (TBADT) を用いた位置選択的な水素引き抜き反応について、近年いくつかの例が報告されている。例えば、カルボニル基の β 位水素が優先的に反応することが知られている。^[1] (Scheme 1) 本研究では DFT 計算によりこの位置選択性について、TBADT の代わりにラジカルアニオン $WO_4^{\cdot-}$ を用いてシクロペンタノンの水素引き抜き反応の遷移状態を求めたところ、 α 位と β 位で活性化エネルギーは、ほとんどエネルギーが変わらなかった。反応中の電荷を NBO 法により求めた結果も合わせて報告する。



Scheme 1 Site-selective alkylation of cyclopentanone in the presence of TBADT

Reference

- [1] M. Okada, T. Fukuyama, K. Yamada, I. Ryu, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2893-2898.