

カチオン性イリジウム触媒を用いた β -置換 α,β -不飽和エステルに対するエナント選択的不斉共役付加反応に関する理論的研究

(¹ 早大先進理工・² 早大理工総研)

○石丸優樹¹・高島千波¹・柴田高範¹・中井浩巳^{1,2}

Theoretical Studies on Cationic Ir-Catalyzed Enantioselective Conjugate Addition to β -Substituted α,β -Unsaturated Ester (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*)

○Yuhki Ishimaru,¹ Chinami Takashima,¹ Takanori Shibata,¹ Hiromi Nakai^{1,2}

C–H activation by homogeneous transition-metal catalyst has attracted much attention due to their high atom economy. Cationic Ir-catalyst leads to regio- and enantio-selective conjugate addition of C–H activated benzamides to unsaturated esters. This study examined reaction mechanism of the conjugate addition by the quantum chemical (QC) calculation. Energy profile shows carbometallated intermediate is the most stable.

Keywords : C–H activation, Enantioselective Conjugate Addition, Homogeneous Transition Metal Catalyst, Density Functional Theory

C–H 活性化は反応性の低い C–H 結合を直接官能基に変換し炭素鎖伸長などを導く鍵反応である。カチオン性 Ir 触媒は多くの基質に対して高い活性を示す[1,2]。当研究室ではベンズアニリド類の位置選択的・エナント選択的不斉共役付加に対して量子化学計算を用いた理論的研究を行い、中心金属の相対論効果が中間体や遷移状態の安定性に直接関係することを見出した[3]。本研究では、*N*-フェニルベンズアミドの(*E*)-クロトン酸メチルへの挿入及び還元的脱離に対して量子化学計算を行い、反応機構を理論的に検討した。

本研究では、ヒドロメタル化・カルボメタル化の2種類の挿入過程、*S* 体と *R* 体の2種類の生成物について、 ω B97X-D レベルの密度汎関数理論(DFT)による計算を行った。図1はDFT計算に基づく触媒サイクル全体の Gibbs エネルギーダイアグラムを示している。量子化学計算では分子を理想気体として熱力学量を計算するが、溶媒分子に対して理想気体を仮定するとエントロピー項を過大評価する。そのため溶液中分子の並進・回転エントロピーを補正している。図1からカルボメタル化の中間体が最も安定である。また、活性化エネルギーが最も大きいのはヒドロメタル化の還元的脱離である。当日は速度論解析を行い、とりうる反応経路について詳細に議論する。

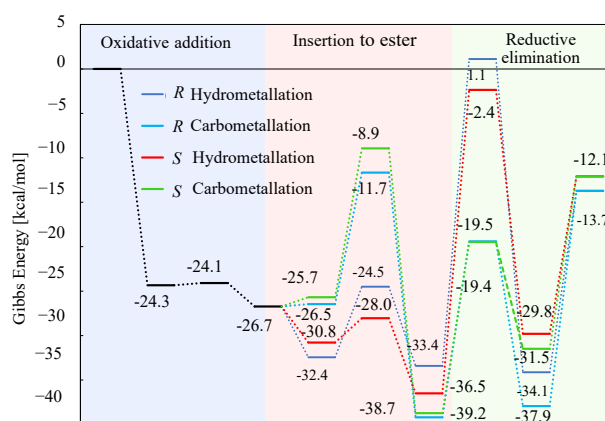


Fig.1. Gibbs free energy profile of regio- and enantio-selective conjugate addition to β -substituted α,β -unsaturated ester.

- 1) T. Shibata, H. Kurita, S. Onoda, and K. S. Kanyiva, *Asian J. Org. Chem.*, **7**, 1411 (2018).
- 2) M. Kojima, M. Sasaki, M. Ito, and T. Shibata, *Adv. Synth. Catal.*, **364**, 1666 (2022).
- 3) C. Takashima, H. Kurita, H. Takano, Y. Ikabata, T. Shibata, H. Nakai, *J. Phys. Chem. A*, **126**, 7627 (2022).