

キラルなバナジル触媒によるオレフィンのエナンチオ選択的 1,2-オキシトリフルオロメチル化反応における遷移状態の相互作用エネルギー分割解析

○清水雄仁¹、Chien-Tien Chen²、森聖治¹ (¹茨城大院理工、²台湾国立清華大学化学系)

【緒言】

有機金属触媒によるオレフィンと CF₃ ラジカルとの直接 1,2-酸化クロスカップリングは、近年魅力的な合成ターゲットの一つである。2021 年に Chen らによってバナジル触媒によるトリフルオロメチル基、オレフィン、NOPI(N-オキシフタルイミド)のカップリング反応が開発され、当研究室による DFT 計算によって反応経路も報告された[1]。この反応では、触媒の置換基によって生成物のエナンチオ選択性が逆転することが知られている。本研究では、その原因を解明するためにエナンチオ選択性を決定する段階における遷移状態に対しフラグメント分子軌道法(FMO)-PIEDA(Pair Interaction Energy Decomposition Analysis) および ALMO-EDA(Absolutely Localized Molecular Orbitals Based Energy Decomposition Analysis)を行った。

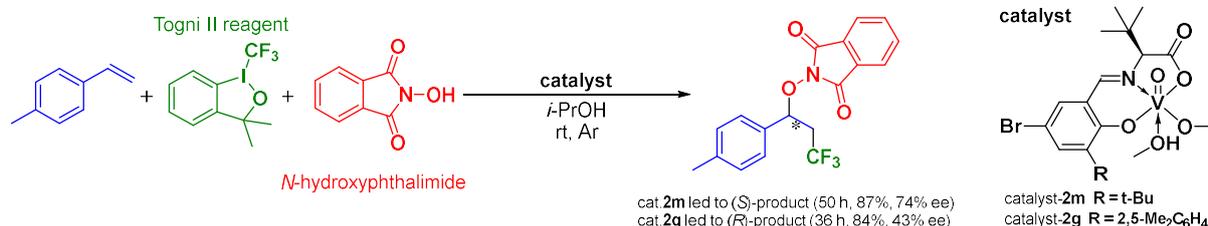


Figure 1. キラルなバナジル触媒によるエナンチオ選択的な 1,2-オキシトリフルオロメチル化反応

【計算手法】

B3LYP/def2-SVP レベルでエネルギー分割解析を行った。SMD 法を用いて 2-プロパノールの溶媒効果を取り入れ、Grimme の D3BJ 分散力補正を取り入れた。FMO2-PIEDA は GAMESS version 30 SEP 2021、ALMO-EDA は Q-Chem 5.4.1 プログラムをそれぞれ用いた。

【結果】

触媒 2g および 2m を用いた場合についてそれぞれ計算を行い、対象とした遷移状態を PIEDA では触媒部分、置換基部分、基質部分の 3 つ、ALMO-EDA では触媒部分(置換基含む)、基質部分の 2 つのフラグメントに分けた。各フラグメント間に働く相互作用は交換反発(パウリ反発)、電荷移動相互作用、静電相互作用、分散相互作用、溶媒和エネルギーの各成分に分割された。その結果、Figure 2 に示すように基質が触媒部分に挟まれている遷移状態では交換反発による不安定化の寄与が大きくなったが、その他の相互作用による安定化、特に分散相互作用の寄与がその不安定化を打ち消し、エネルギー安定化の原因であることが示唆された。

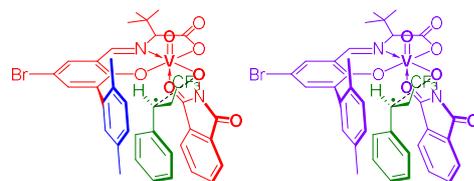


Figure 2. エナンチオ選択性を決定する段階の遷移状態におけるフラグメント分割の一例

左: PIEDA(赤: 触媒部分, 青: 置換基部分, 緑: 基質部分)

右: ALMO-EDA(紫: 触媒部分(置換基含む), 緑: 基質部分)

【参考文献】

- [1] C.-T. Chen, Y.-C. Su, C.-H. Lu, C.-I. Lien, S.-F. Hung, C.-W. Hsu, R. Agarwal, R. Modala, H.-M. Tseng, P.-X. Tseng, R. Fujii, K. Kawashima, S. Mori, *ACS Catal.*, **11**, 7160–7175(2021).