

課題名 (タイトル) :

あたらしい遷移金属錯体の創製と新反応への展開

利用者氏名 : 五月女 宜裕

所属 : 袖岡有機合成化学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

新しい活性種を創製し (実験化学)、その反応機構を理論化学的に理解することは未知の分子変換反応を開発するために重要な課題である。本年度は、天然有機化合物にも広くみられる連続四級炭素構築反応の理解に焦点を当てた。

本研究の起点となったのは、3 位にフェニル基を有する *N*-Boc オキシインドールから合成した *meso*-二量体の X 線構造解析である。即ち、本化合物は、i) C(*sp*³)-C(*sp*³) 結合が顕著に長く [1.6194(14) Å]、また ii) 分子内 C-H/π、C-H/O 相互作用により (±)-シンクリナル配座であることが分かっていた。これは、立体障害を避けるために最も安定とされるアンチペリプラナー配座とは異なっており興味深い。

これら 2 つの顕著な特性いずれにおいても、3 位フェニル基の寄与が示唆された。そこで、溶液スペクトル解析と理論スペクトルとの相関について検証することを目指した。更には、新反応開発への展開を試みた。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 09 を利用し、*N*-Boc オキシインドール二量体の構造最適化、Scan、NMR 解析、振動解析、TD-DFT 計算を行った。汎関数は (u)m06-2X を用いた。また基底関数は 6311g(d,p) を用いた。

3. 結果

3-1) まず X 線で得られた座標を初期座標として用い、*N*-Boc オキシインドール二量体の構造最適化を行った。次に、C(14)-C(3)-C(3')-C(14) の二面角を 20° ずつ変化させエネルギーダイアグラムを作成した。その結果、X 線で得られたシンクリナル配座が最も安定であり、他の配座よりも ~3 kcal/mol 安定であった。またその回転障壁は ~17 kcal/mol であった。*N*-Boc オキシインドール二量体の ¹H NMR の実測値 (CDCl₃) は、理論

スペクトルとよい一致を示した。即ち、3 位フェニル基の C-H/π 結合による顕著な高磁場シフトを DFT 計算により再現することができた。一方、他の想定される配座では、実測値と理論スペクトルは一致しなかった。以上の結果より、*N*-Boc オキシインドール二量体は溶液中においてもシンクリナル配座の存在比が高いことが示された。

3-2) *N*-Boc オキシインドール二量体の温度可変紫外可視吸収スペクトルでは、反応温度の上昇とともに 342 nm および 520 nm の吸光度が強くなる。また室温に低下させた場合には、*N*-Boc オキシインドール二量体のスペクトルとよい一致を示すことが分かっている。そこで、対応する単量体ラジカルの構造最適化、振動解析および TD-DFT 計算を行った。その結果、上述の実測値を再現でき、また単量体ラジカルは 3 位のフェニル基により安定化されることも示された。更には、*N*-Boc オキシインドール二量体の結合解離エネルギーは 20.6 kcal/mol と算出することもできた。

3-3) これらの知見に基づき、オキシインドール二量体とアゾ化合物とのラジカル反応を検討したところ、対応するヘテロカップリング体が収率よく得られることを見出した。

4. まとめ

本研究では、*N*-Boc オキシインドール二量体の配座解析、結合解離エネルギーを算出した。これにより、異なる連続四級炭素骨格を構築する新手法を提示することができた。

5. 今後の計画・展望

今後は、更なる新反応の開発にむけて、触媒デザイン、基質デザイン、反応機構の理解についてより体系的に研究を展開する予定である。

平成 28 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

論文

1. “Reversibility of 3-phenyl-2-oxindole dimer formation: application to construct compounds with two distinct vicinal all-carbon quaternary centers”
Sohtome, Y.*, Sugawara, M.; Hashizume, D.; Hojo, D.; Sawamura, M.; Muranaka, A.; Uchiyama, M. Sodeoka, M.*
Heterocycles in press. DOI: 10.3987/COM-16-S(S)75
Special issue in honor of Professor Dr. Masakatsu Shibasaki on 70th birthday

ポスター発表

1. 日本化学会 第 97 春季年会 (2017)
発表者: ○菅原真純、五月女宜裕、橋爪大輔、北條大樹、澤村美樹、村中厚哉、内山真伸、袖岡幹子
場所: 鈴木梅太郎ホール (和光市、埼玉県)
日時: 2017 年 3 月 16-19 日
演題: オキシインドール二量体の構造解析: アゾ化合物とのラジカル-ラジカルヘテロカップリング反応の開発
2. 14th RIKEN Interdisciplinary Exchange Evening: (異分野交流の夕べ)
発表者: ○Masumi Sugawara, Yoshihiro Sohtome, Daisuke Hashizume, Daiki Hojo, Miki Sawamura, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Mikiko Sodeoka
場所: 第一食堂 (和光市、埼玉県)
日時: 2016 年 10 月 16 日
演題: Reversibility of 3-phenyl-2-oxindole dimer formation: application to construct compounds with two distinct vicinal all-carbon quaternary centers

国内招待講演

1. **14th RIKEN Interdisciplinary Exchange Evening: Special Talk (異分野交流の夕べ: 特別講演)**
発表者: Yoshihiro SOHTOME
場所: 鈴木梅太郎ホール (和光市、埼玉県)
日時: 2016 年 10 月 16 日
演題: Symbiosis between molecular catalysis and chemical epigenetics
2. **新領域研究グループ『精密物質変換のための分子空間化学』2016 シンポジウム**
発表者: 五月女宜裕
場所: 長崎大学文京キャンパス (長崎県、長崎市)
日時: 2016 年 9 月 5 日
演題: オキシインドール二量体の構造解析と応用
3. **第 4 回慶應有機化学若手シンポジウム**
発表者: 五月女宜裕
場所: 慶應義塾大学理工学部 (横浜市、神奈川県)
日時: 2016 年 5 月 7 日
演題: 分子触媒と酵素機能の理解と制御を目指して

【国際会議、学会などでの口頭発表】

国際招待講演

1. The 3rd RIKEN-Academia Sinica Joint Conference: Focus on Chemistry and Chemical Biology
発表者: Yoshihiro SOHTOME
場所: 鈴木梅太郎ホール (和光市、埼玉県)
日時: 2017 年 3 月 29-30 日
演題: Chemical Strategies to Control Chiral Environments Constructed by Molecular Catalysts and Enzymes

国際招待発表 (ショートトーク及びポスター)

1. **The 16th Tateshina Conference**
発表者: ○ Yoshihiro SOHTOME, Mikiko SODEOKA
場所: 蓼科フォーラム (茅野市、長野県)
日時: 2016 年 11 月 11-13 日
演題: Discovery and characterization of a distorted chiral Ni(II)-diamine-acetate for catalytic asymmetric [3+2] cycloaddition
2. **ACP-2016-Korea**
発表者: ○ Yoshihiro SOHTOME, Mikiko SODEOKA
場所: KAIST (大田広域市、韓国)
日時: 2016 年 10 月 27-30 日
演題: Discovery and characterization of a distorted chiral Ni(II)-diamine-acetate for catalytic asymmetric [3+2] cycloaddition

【その他 (プレスリリース、学術会議以外の一般向けの講演など)】

なし