

課題名 (タイトル) :

機能性亜鉛アート錯体の創製と機能

利用者氏名 : ○吉田 健吾, 鳥海 尚之

所属 : 環境資源科学研究センター 先進機能元素化学研究チーム

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

アート錯体は構造的特徴として金属の種類、配位子の数や種類など、反応性を制御し得る要因を数多く有する。本研究では特にヘテロ配位子に注目し、アート錯体を用いた反応について遷移構造を含めた反応解析を詳細に行い、得られた結果と研究室内で行っている個々の反応における解析とあわせ、反応のメカニズム、それにもとづいた新規錯体・新規反応の設計指針を得ることを目的とする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

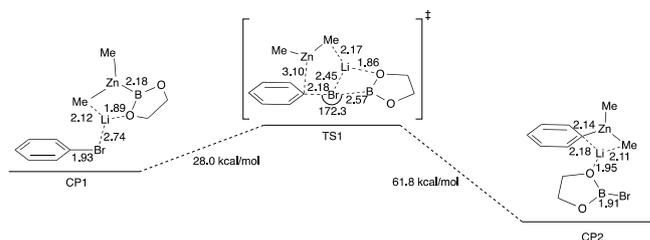
Gaussian 社の Gaussian 09 や NBO 5.9 等を用い、アート錯体の構造的特徴を中心とした反応のメカニズムの解明、および、遷移構造探索を含めた反応解析を行う。また、反応経路自動探索プログラム (Global reaction route mapping (GRRM) program) を用いた反応経路探索を行う。

3. 結果

ホウ素アニオンを配位子として有するホウ素-亜鉛アート錯体とハロゲン化ベンゼンとのハロゲンメタル交換反応について解析を行った。なお、本研究は、一般申請 G13004 において行われたホウ素-亜鉛アート錯体の形成や、三重結合へのホウ素-亜鉛化反応の解析などの内の 1 つの反応に特化し行った。

まず、モデル化合物として、 $\text{Me}_2\text{B}(\text{pin})\text{ZnLi}$ とプロモベンゼンを用いてハロゲンメタル交換反応の反応経路解析を行った (B3LYP/6-31+G*, SVP for Zn)。その結果、活性化エネルギー 28.0 kcal/mol、安定化エネルギー 33.8 kcal/mol であった。遷移構造では、ホウ素と亜鉛が大きく離れるオープンフォームをとることがわかった。また、実際の反応において、カウンター金属を

変更することで反応性が変わることを見いだしているが、遷移構造においてカウンター金属であるリチウムが臭素原子に近づいた構造をとっており、これが反応性を変える一つの鍵になっているのではないかと考察した。



4. まとめ

本研究課題において、ホウ素-亜鉛アート錯体とハロゲン化ベンゼンとのハロゲンメタル交換反応について、実験結果と併せて反応を詳細に解析した。さらにハロゲンをヨウ素に変えるなど、より実験系に近づけることも行い、おおむね良好な結果を得た。

5. 今後の計画・展望

異なる配位子を有する亜鉛アート錯体を設計する場合、その安定性の他、例えばハロゲンメタル交換反応の場合では、どの配位子が塩基として働くのかといった、選択性の問題が出てくる。計算化学により活性化エネルギーの比較や安定化エネルギーなどを詳細に解析することで、選択性の予測や、それに基づいた錯体設計が可能になると考えられる。

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

Design, Generation, and Synthetic Application of Borylzincate: Borylation of Aryl Halides and Borylzincation of Benzyne/Terminal Alkyne

Yuki Nagashima, Ryo Takita, Kengo Yoshida, Keiichi Hirano and Masanobu Uchiyama

J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 18730-18733.