

課題名 (タイトル) :

機能的銅アート錯体の創製と機能

利用者氏名 : ○下條 弘平

所属 : 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。本研究では銅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で行っている実験科学的手法による解析をあわせ、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している。

2. 具体的な利用内容、計算方法

当研究室では、2,2,6,6-テトラメチルピペリジド(TMP)が配位した銅アート錯体 (TMP-Cuprate) を用いた、官能基を有する芳香環の位置/化学選択的なオルト位メタル化反応を開発している。これを基に、このオルト位メタル化反応の後、生じたアリール銅アート錯体に酸化剤としてパーオキシドを加えることで、選択的に直接水酸基が導入できることを見出した。

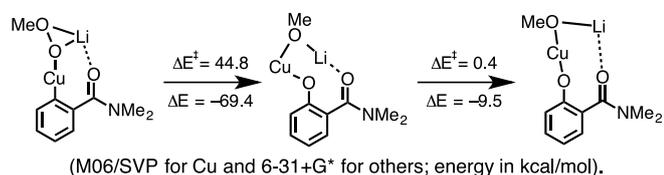
本反応の酸化過程のメカニズムの詳細を明らかにすべく、DFT 計算による解析を行った。理論化学より導かれる酸化過程の前後での錯体の構造から、GRRM を用いて反応経路とその経路における遷移構造を探索し、解析を進めた。特に

- i) 銅原子上の基質の 1,2-転移を伴う経路
- ii) 基質・パーオキシドの銅原子に対する酸化的付加/還元的脱離を伴う経路

の二つを考察した。

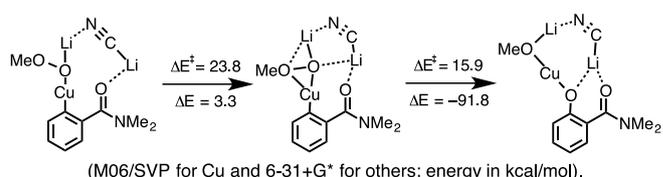
3. 結果

- i) 銅原子上の基質の 1,2-転移を伴う経路



銅原子上の基質の 1,2-転移が進行するのに必要な活性化エネルギーが 44.8 kcal/mol と非常に高い。

- ii) 基質・パーオキシドの銅原子に対する酸化的付加/還元的脱離を伴う経路



パーオキシドの銅原子に対する酸化的付加、基質・パーオキシドの銅原子に対する還元的脱離ともに、比較的低い活性化エネルギーで進行する。

4. まとめ

アリール銅アート錯体のパーオキシドによる酸化反応は、

- ii) 基質・パーオキシドの銅原子に対する酸化的付加/還元的脱離を伴う経路

で進行するのではないかと予測された。これは酸化過程で銅の酸化状態が変化することを意味しており、「中心金属が典型金属であるアリール亜鉛アート錯体を同様の酸化条件に付したところ、反応が全く進行しなかった」という実験結果も、この反応メカニズムの妥当性を支持していると考えられる。

5. 今後の計画・展望

本反応が -78°C で進行することを考えると、予測された反応経路より低い活性化エネルギーで反応は進行すると考えられる。今後は予測された反応経路において溶媒分子の配位や計算レベルを検討し、より精度の高い解析を進めるとともに、新たな反応経路の探索を行う予定である。