

## 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

理研における所属研究室名: 袖岡有機合成化学研究室

<p>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</p> <p>本課題では、実験化学的に得られた新知見を理論化学的に理解し、更に新反応開発へと展開することを目指している。本年度は、酸素分子を酸化剤として用い、異なる二つの炭素-水素結合を切断し、新たに炭素-炭素結合を形成する脱水素型(酸化的)クロスカップリング反応の機構解析に焦点を当てた。我々はオキシインドールあるいはベンゾフラノン二量体のホモリシスにより生じる持続性ラジカルを鍵活性種として用い、カテコール類との位置多様性・脱水素型クロスカップリング反応の開発に成功している。この反応では、触媒を用いないとカテコールの 6 位に炭素-炭素結合が形成された C (6) 生成物が合成され、パラジウム (Pd) 錯体触媒を用いるとカテコールの 5 位に炭素-炭素結合が形成された C (5) 生成物が合成することができる。計算化学を駆使して、その反応機構の全貌、特に Pd 錯体触媒の役割を明らかにすることを試みた。</p>	<p>ポリマー化されない。さらにはシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うと、カテコールが定量的に回収された。</p> <p>これらの実験事実より想定する Pd-カテコレートについて TD-DFT 解析を行った結果、理論スペクトルは実測値と良い一致を示した。これらの知見に基づき、i) Pd-カテコレートの生成、ii) 芳香族ラジカル置換反応、iii) 酸化的芳香族化のエネルギー順位を算出した。その結果、Pd-カテコレート錯体は、持続性ラジカルを安定化する役割を果たすことがわかった。これにより、触媒を用いない反応経路と比較し、Pd 触媒を用いた反応経路では、律速段階の活性化エネルギーが小さいことが明らかとなった。また、従来エネルギー的に不利と考えられてきた吸熱反応が進行した後に、酸化的芳香族化を経てより安定な最終生成物へと変換されるユニークな反応プロセスを明らかにすることができた。</p>
<p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>Gaussian 社の Gaussian 16 を利用し、構造最適化、振動解析、TD-DFT、遷移状態解析、NBO 解析を行った。汎関数は(u)m06-2X、(u)m06、(u)b3lyp を主に用いた。また基底関数は 6-311+g(d)、6-311g(d,p)、def2-SVP、def2-SVPP を主に用いた。金属原子については、有効内殻ポテンシャルとして主に LanL2DZ あるいは SDD を用いた。</p>	<p>4. まとめ</p> <p>位置多様性・脱水素型クロスカップリング反応に焦点を当てた実験化学・計算化学の融合を通じて、吸熱型炭素-炭素結合形成反応/発熱型酸化的芳香族化を経る反応経路を明らかにすることができた。</p>
<p>3. 結果</p> <p>紫外・可視吸収スペクトル解析の結果、Pd 錯体触媒は、反応系中でカテコールとより相互作用しやすいことが分かっている。また、Pd 錯体触媒存在下においてもカテコレートは酸素雰囲気下、酸化や</p>	<p>5. 今後の計画・展望</p> <p>本研究では、錯体・基質・生成物の基底状態のスペクトル解析から得られる実験データを基盤として、実験化学者が望む信頼度、スピード感で遷移状態を求めることを目指してきた。特に、反応性と選択性とを決定づける、触媒/基質の分子間相互作用を明らかにすることに力を入れてきた。今後は、計算化学と実験化学とのさらなる融合を目指すとともに、予測する化学へと研究を展開させたい。</p>

## 2020年度 利用研究成果リスト

### 【雑誌に受理された論文】

1. M. Sugawara,<sup>#</sup> R. Ohnishi, T. Ezawa, M. Akakabe, M. Sawamura, D. Hojo, D. Hashizume, Y. Sohtome,<sup>\*,\*</sup> M. Sodeoka\* (<sup>#</sup>: equal contribution)  
“Regiodivergent Oxidative Cross-Coupling of Catechols with Persistent *tert*-Carbon Radicals”  
*ACS Catal.* **10**, 12770–12782 (2020)  
インパクトファクター: 12.350  
DOI: 10.1021/acscatal.0c03986.  
Cover art: <https://pubs.acs.org/toc/accacs/10/21>
2. R. Ohnishi, M. Sugawara, T. Ezawa, Y. Sohtome,\* M. Sodeoka\*  
“Formal aerobic oxidative cross-coupling of benzofuranones with azo compounds using Pd- $\mu$ -hydroxo complex”  
*Chem. Pharm. Bull.* **68**, 895–898 (2020)  
インパクトファクター: 1.416  
DOI: 10.1248/cpb.c20-00359.

### 【口頭発表】

日本化学会 新領域研究グループ「分子空間化学」2020 オンラインシンポジウム  
場所: オンライン  
日時: 2020年9月19日  
演題: 吸熱的結合形成反応: 酸化的分子変換の高度化を目指して

### 【その他(著書、プレスリリースなど)】

#### 総説

Y. Sohtome,\* K. Kanomata, M. Sodeoka\*  
“Cross-Coupling Reactions of Persistent Tertiary Carbon Radicals”  
*Bull. Chem. Soc. Jpn. in press (Diamond Collection: Prof. Nakamura’s Special Issue)*  
インパクトファクター: 4.488  
Doi:10.1246/bcsj.20200376  
Ranked as Top Accessed Articles.

#### 解説記事

1. “分子空間を操る—超分子化学・触媒化学の融合・進化を目指して—”  
五月女宜裕\*  
*化学と工業*, **74**, 83-85 (2021).
2. “遷移金属錯体触媒が形成する分子空間の理解と制御”  
五月女宜裕\*  
*化学と工業*, **74**, 86 (2021).

#### プレスリリース

位置多様性・脱水素型クロスカップリング  
—ラジカル・酸/塩基反応の協奏により反応位置を操る—  
理研プレスリリース 2020年12月22日  
[https://www.riken.jp/press/2020/20201022\\_1/index.html](https://www.riken.jp/press/2020/20201022_1/index.html)

#### メディア紹介

1. 位置多様性・脱水素型クロスカップリング  
ChemStation  
<https://www.chem-station.com/blog/2020/11/coupling.html>
2. 位置多様性・脱水素型クロスカップリングの開発  
フジサンケイビジネスアイ 2020年12月17日  
[https://www.riken.jp/pr/news/2020/20201218\\_2/index.html?fbclid=IwAR216AutnZUByeEzzAaWlGx9gTQqAEMpP55gPhwl2EWJImjENMjY7M73V2n8](https://www.riken.jp/pr/news/2020/20201218_2/index.html?fbclid=IwAR216AutnZUByeEzzAaWlGx9gTQqAEMpP55gPhwl2EWJImjENMjY7M73V2n8)