

課題名(タイトル):

## 有機化合物の直裁的かつ選択的カップリング反応の開発

利用者氏名:

○イリエシュ ラウレアン(1)  
浅子 壮美(1)

理研における所属研究室名:

(1)環境資源科学研究センター機能有機合成化学研究チーム

- |   |  |
|---|--|
| <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>我々の研究室では新規配位子を設計し、遷移金属触媒と上手く組み合わせることにより、有機化合物の革新的合成法を見出すことを目的として研究を行っている。本研究では配位子設計が鍵となっており、理論計算(量子化学計算)と実験を併用することで、より深い現象理解が可能となる。またその理解に基づき配位子設計を行い、理論計算による確認を経て、実験科学者が実際に配位子を合成することによって、計算化学主導により良い配位子を合成することが可能となる。</p>                      | <p>験で使用した配位子ごとの遷移状態及び活性化エネルギーを求めた。</p> <p>1) ターピリジン配位子が反応系中で rollover cyclometalation を起こし、通常の NNN 配位ではなく、NNC 配位をとる中間体を経ることを実験、理論的に確かめた。NNC イリジウム錯体および、その後ホウ素を受けた NNCBpin イリジウム錯体を計算モデルに反応の選択性を検討したところ、確かにオルト位選択的に反応が進行することを確認できた。</p> <p>2) 設計した新規ビピリジン配位子を用いると、パラ位置換基の接近のみを防ぐことで、メタ位 C-H 結合が選択的に切断されることを DFT 計算で確認した。DFT 計算によりさらに高い選択性が期待される配位子を設計し、実際に試したところ、選択性の向上を実現できた。このように計算主導の有機合成反応開発にも取り組み、有用な配位子を見出すことに成功した。</p> |
| <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>主に Gaussian16 プログラムを用いて DFT 計算を行った。汎関数については B3LYP や M06 を使い、基底関数には軽元素には 6-31G(d)、6-31++G(d,p)などを、重元素には LANL2DZ、SDD などを用いた。溶媒効果を考慮する場合は SMD や PCM 法等を用いた。これらの計算手法を用いて Opt コマンドを用いた中間体及び遷移構造の構造最適化や振動数解析、エネルギー一点計算を行った。遷移状態や中間体が求まった際には、IRC 計算や NBO 解析を行なった。</p> | <p>4. まとめ</p> <p>当研究室は実験化学と計算化学を両輪で推進することによって、反応機構の理解にとどまらず、計算化学主導の理論的配位子設計を行っている。現在までに選択性が向上する配位子を見出すなど、計算化学によって研究を加速できている。</p>   |
| <p>3. 結果</p> <p>当研究室では最近、独自に設計したターピリジンおよびビピリジン配位子をイリジウム触媒とともに用いると、1) フルオロベンゼンのオルト位選択的 C-H ホウ素化反応および 2) トルエンなどの単純アレーンのメタ位選択的 C-H ホウ素化反応が進行することを見出している。特に、後者の反応はこれまで前例がない。このようなユニークな選択性を示す反応の選択性発現の理由を解明するために、DFT 計算を用いて実</p>   | <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>開発した反応に関して、実験研究とともに理論研究を行うことで、理論的かつ効率的な配位子の設計を行う。実際に配位子を合成し、実験を行うというサイクルを回すことで、現象の深い理解及び有用配位子の発見を実現する。</p>   |

2020年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

1. KULESHOVA, Olena; ASAKO, Sobi; ILIES, Laurean, “Ligand-Enabled Iridium-Catalyzed ortho Borylation of Fluoroarenes”, The 101st CSJ Annual Meeting, A15-1am-12, 2021 March. (発表予定)
2. RAMADOSS, Boobalan; ASAKO, Sobi; ILIES, Laurean, “Sterically-Controlled meta Borylation of Arenes”, The 101st CSJ Annual Meeting, A15-1am-13, 2021 March. (発表予定)