

プロジェクト名(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)、岡本 和紘(1)、Pinaki Bhusan De(1)、Somsuvra Banerjee(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. 本プロジェクトの研究の背景、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。配位子設計を鍵とし、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。配位子設計、実験による検証、理論計算による検討を組み合わせることによって、計算化学主導により有用な配位子を合成することを目指す。</p>	<p>レーン類のメタ位選択的 C-H ホウ素化反応が進行することを見出した。spirobpy に取り付けられた屋根が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。従来困難であった「遠隔位立体制御」というコンセプトを実証した。本成果は、<i>Science</i> 誌に採択された。さらに、spirobpy が、通常低活性な電子豊富なアレーンの C-H ホウ素化反応を加速することを見出した。ユニークな選択性発現および加速効果の原因を解明するために、DFT 計算を用いて実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>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。汎関数として B3LYP(D3)や M06 を使い、基底関数として軽元素には 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 C-H 結合官能基化反応の選択性や反応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>1) 独自に設計したターピリジン配位子をイリジウム触媒とともに用いて、フルオロベンゼンのオルト位選択的 C-H ホウ素化反応を達成した。本配位子が通常の 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。本成果は、<i>ACS Catalysis</i> 誌に採択された。</p> <p>2) 独自に設計した spirobpy 配位子をイリジウム触媒とともに用いると、トルエンなどの非常に単純なア</p>	<p>5. 今後の計画・展望</p> <p>新たに見出した反応(特に spirobpy 配位子)に関して、実験研究とともに理論研究を行うことで、効率的な配位子の設計を行う。実際に配位子を合成し、実験で検証するというサイクル通して、現象の深い理解及び有用配位子の設計を実現する。</p>

2021 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. “Ligand-Enabled, Iridium-Catalyzed ortho-Borylation of Fluoroarenes”
Kuleshova, O.; Asako, S.; Ilies, L. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5968–5973.
DOI: 10.1021/acscatal.1c01206
2. “Remote steric control for undirected meta-selective C–H activation of arenes”
Ramadoss, B.; Jin, Y.; Asako, S.; Ilies, L. *Science* **2022**, *375*, 658–663.
DOI: 10.1126/science.abm7599

【口頭発表】

1. Yuichiro Mutoh, Sobi Asako, Laurean Ilies, “Borylation of Simple Arenes Through π -Coordination”, The 67th Symposium on Organometallic Chemistry, O3-18, Online, September 2021.
2. Yuichiro Mutoh, Sobi Asako, Laurean Ilies, “Arene Exchange in a Chromium Complex Toward Catalytic Borylation of Simple Arenes”, Chemical Society of Japan 102nd Spring Annual Meeting, D202-4am-02, Online, March 2022. (発表予定)
3. Yushu Jin, Boobalan Ramadoss, Sobi Asako, Laurean Ilies, “SpiroBipyridine: A Turbo Ligand for Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Arenes”, Chemical Society of Japan 102nd Spring Annual Meeting, D203-1vn-12, Online, March 2022. (発表予定)

【その他(著書、プレスリリースなど)】

1. ループ配位子で位置選択的合成に成功ー遠隔位立体制御によるメタ位選択的ホウ素化反応ー
https://www.riken.jp/press/2022/20220211_1/