

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>機能有機合成化学研究チーム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なっている。配位子設計を鍵として、実験による検証、理論計算(量子化学計算)による検討を組み合わせることにより、計算化学主導により有用な合成反応を開発することを目指す。</p>	<p>とを見出した。DFT 計算により、よく用いられる対照配位子よりも C-H 結合切断の活性化エネルギーが小さくなること、SpiroBpy と基質の間の CH/<math>\pi</math>相互作用が加速効果の要因のひとつであることを示した。</p> <p>3) SpiroBpy に水素結合により基質を認識できる部位を付与した二官能性配位子を設計し、ピリジン類の位置選択的 C-H ホウ素化反応を達成した。</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>当研究室では実験化学と計算化学を両輪で推進することにより、反応機構研究および計算化学主導の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を向上させ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) 我々は以前、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、アルキルベンゼンなどの単純なア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「遠隔位立体制御」のための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 計算で明らかにした。さらなるメタ位選択性の向上を目指し、屋根をより大きく剛直にした第二世代配位子を設計し、現在合成に取り組んでいる。</p> <p>2) SpiroBpy 骨格自体に、通常低活性な電子豊富アレーンの C-H ホウ素化反応を加速する効果があるこ</p>	<p>5. 今後の計画・展望</p> <p>我々が開発した反応は、SpiroBpy を遷移金属触媒反応の配位子として利用した初めての例である。実験および理論研究を通して、SpiroBpy にさまざまな機能を付与した二官能性配位子の開発を行う。設計した配位子を合成し、実験で検証するというサイクルを経て、現象の深い理解及び有用配位子の設計を実現する。</p>

2022年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

1. Sobi Asako, Yushu Jin, Ramadoss Boobalan, Laurean Ilies, “Spirobipyridine Ligand for Remote Steric Control and Rate Enhancement in Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Arenes”, The 68th Symposium on Organometallic Chemistry, O2-17, Online, September 2022.
2. Laurean Ilies, “SpiroBipyridine Ligands for Catalytic C–H Functionalization”, The 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11), Singapore, December 2022.
3. Sobi Asako, “Exploration of Organosodium Chemistry and Development of Organic Reactions through Twofold Cleavage and Selective Cleavage of Inert Bonds”, The Chemical Society of Japan Award for Young Chemists, Chemical Society of Japan 103rd Spring Annual Meeting, Chiba, March 2023. (発表予定)

【ポスター発表】

1. Sobi Asako, Yushu Jin, Boobalan Ramadoss, Laurean Ilies, “Spirobipyridine ligand for acceleration and selectivity control in iridium-catalyzed C–H Borylation”, Japanese Society for Process Chemistry, 2022 Summer Symposium, 2P-17, Toyama, Japan, July 2022.
2. Sobi Asako, Yushu Jin, Ramadoss Boobalan, Laurean Ilies, “Spirobipyridine Enables Remote Steric Control and Rate Enhancement in Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Arenes”, 15th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-15), Online, July 2022 (invited).
3. Sobi Asako, Yushu Jin, Boobalan Ramadoss, Laurean Ilies, “Spirobipyridine Ligand for Remote Steric Control and Rate Enhancement in Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Arenes”, 12th Subway Seminar, P3, Tokyo, Japan, October 2022.
4. Laurean Ilies, “Design of New Ligands for Selective C–H Functionalization”, Tateshina Conference on Organic Chemistry, Nagano, November 2022 (invited).
5. Sobi Asako, Yushu Jin, Boobalan Ramadoss, Laurean Ilies, “Spirobipyridine Ligand for Remote Steric Control and Rate Enhancement in Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Arenes”, The 26th Interdisciplinary Exchange Evening, Saitama, Japan, February 2023.

【その他(著書、プレスリリースなど)】

1. “Selective synthesis of *meta* isomers now possible”, April 22, 2022, RIKEN Research Highlight, [https://www.riken.jp/en/news\\_pubs/research\\_news/rr/20220422\\_1/index.html](https://www.riken.jp/en/news_pubs/research_news/rr/20220422_1/index.html).
2. “Remote Steric Control for Undirected *meta*-Selective C–H Activation of Arenes”, *Synform* **2022**, *6*, A92–A95
3. “アレーンの非配向メタ位選択的 C–H 活性化のための遠隔立体制御”, *Science* に載った日本人研究者 [https://www.asca-co.com/company/japanese\\_scientists.html](https://www.asca-co.com/company/japanese_scientists.html)