

プロジェクト名(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:開拓研究本部 袖岡有機合成化学研究室

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

本課題の目的は、実験化学的に得られた新知見を理論化学的に理解し、更に新反応の開発へと応用することである。これまで我々は基底状態解析における、金属錯体あるいは低分子（原料・生成物等）の実測値と理論スペクトルとの比較を基点として、遷移状態解析を行ってきた。しかしながら、例えば、ラジカル反応では活性種の寿命は短く、多くの場合、準安定構造も観測することが困難である。本年度は、これまで蓄積してきた独自の知見に実験化学者の発想を掛け合わせ、ラジカル反応の遷移状態に焦点を当てた反応開発・解析を実践することを目指した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 16 を利用し、構造最適化、Scan、遷移状態解析、振動解析、NBO 解析、IRC 計算を主に行った。汎関数は(u)b3lyp を主に用いた。また基底関数は、6-311g+(d,p)を主に用いた。溶媒効果を考慮する場合は SMD や PCM 法を用いた。

3. 結果

最近我々は、持続性ラジカルとカテコールとの酸化的クロスカップリング反応において、吸熱反応(uphill)/発熱反応(downhill)を経てより安定な最終生成物へと変換されることを報告した (*ACS Catal.* **2020**, *10*, 12770)。本年度はこれらの知見を基盤として、反応性ラジカルの分子内環化反応に焦点を当て、遷移状態解析を基盤として反応機構を理解することを目指した。

新たに開発した反応性ラジカルの分子内環化反応では、高い *syn* 選択性で連続四置換炭素を構築することが可能である。想定される反応経路の遷移状態について、DFT 計算により系統的に解析を行なった。その結果、反応性とジアステレオ選択性について実験結果を再現することができ、さらには我々が

想定した通り、 uphill/downhill 連続プロセスを経て反応が進行することを示唆することができた。

4. まとめ

これまで蓄積してきた計算化学の知見を基盤として、新反応を開発することができた。また、計算化学による解析を行なったところ、我々の作業仮説および実験結果を再現することができた。

5. 今後の計画・展望

本研究ではこれまでの知見を基盤として、遷移状態に焦点を当てた反応開発・解析を実践することができた。今後は得られた遷移状態をさらに詳細に解析することでより体系的な知見を得る。さらには、実験化学・計算化学を両輪とする研究サイクルを効率化するとともに、合成化学的な新たな着想を組み込むことで新現象を開拓することを追求する。

2023年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Y. Sohtome,* M. Sodeoka*
“Catalytic oxidative carbon–carbon bond-formations of benzene-1,2-diols”
Pure Appl. Chem. in press.
<https://doi.org/10.1515/pac-2023-0706>
(Special issue: Distinguished Women in Chemistry and Chemical Engineering)
2. Y. Sohtome,* S. Komagawa, A. Nakamura, D. Hashizume, S. Lectard, Y. Hamashima, M. Uchiyama, M. Sodeoka*
“Experimental and Computational Investigation of Facial Selectivity Switching in Nickel–Diamine–Acetate-Catalyzed Michael Reactions”
J. Org. Chem. 88, 7764–7773 (2023).
(Special Issue: Modern Enantioselective Catalysis in Organic Chemistry)
Highlighted in Supplementary Journal Cover

【招待講演】

1. 千葉大学薬学部講演会
発表者: ◯五月女 宜裕
場所: 千葉大学薬学部
日時: 2023年6月23日
演題: Dynamics in Ni(II)-Catalyzed Diastereoconvergent (3 + 2) Cycloaddition of α -Ketoester Enolates with *C*-CN Nitrones

【一般口頭発表】

1. The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-15)
発表者: ◯Yoshihiro Sohtome, Mikiko Sodeoka
場所: Kyoto, Japan
日時: 2023年11月20~23日
演題: Dynamics in Ni(II)-Catalyzed Diastereoconvergent (3 + 2) Cycloaddition of α -Ketoester Enolates with *C*-CN Nitrones
2. 第84回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (東京農工大シンポジウム)
発表者: ◯五月女 宜裕、菅原 真純、大西 理華子、澤村 美紀、赤壁 麻依、袖岡 幹子
場所: 東京農工大学、小金井キャンパス
日時: 2023年5月13日
演題: 持続性ラジカルとカテコールとの酸化的クロスカップリング反応に関する機構解析

【ポスター発表】

1. The 16th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-16)
発表者: ◯Yoshihiro Sohtome, Mikiko Sodeoka
場所: Singapore
日時: 2023年12月1~4日
演題: Ni(II)-Catalyzed Diastereoconvergent (3 + 2) Cycloaddition of α -Ketoester Enolates