

プロジェクト名(タイトル):

## 金属錯体と光照射を駆使した共有結合形成制御

利用者氏名: ○丹羽 節 (1)、植竹裕太 (1)、隅田有人 (1)

理研における所属研究室名: (1) 生命機能科学研究センター 分子標的化学研究チーム

### 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

申請者はこれまで、主に活性化された有機遷移金属錯体や高歪み分子を用いた共有結合形成反応の開発に取り組んできた。これらを発展させ、特に光照射のような外部刺激によってこれらの反応性化学種を発生させる手法の開発に取り組んでおり、その反応機構解析を目的として本プロジェクトを申請している。

本年度(4-11月)はその予備検討として、これまでに共同研究者が開発してきた様々な高歪み分子の反応性を理解することを目指した検討を行った。具体的には、アジドなどと無触媒で反応することが知られる中員環歪みアルキンについて、共同研究者が独自の手法で開発した新規アルキン類の反応性の理解とともに、これらをもとにデザインした未知のアルキンの反応性を予見することを目的とした。

### 2. 具体的な利用内容、計算方法

既知の中員環歪みアルキン、および共同研究者が新規に開発あるいは設計した中員環歪みアルキンについて、HOMO/LUMO ならびにメチルアジドとの環化付加反応における活性化エネルギー等を、HOKUSAI BigWaterfall にインストールされた Gaussian 16 プログラムによる DFT 計算で算出した。汎関数として B3LYP-D3 を、基底関数として 6-31++g(d,p) を用いて、各アルキンの構造最適化、遷移状態の探索と確認、各状態でのエネルギー計算を行った。アルキンが非対称な場合については、異なる生成物を与える活性化エネルギーについても算出し、より低いエネルギーを与えた経路を採用した。

### 3. 結果

各アルキンの HOMO、LUMO、メチルアジドとの環化付加反応における活性化エネルギーを計算化学により算出した。この中で、既知のアルキンとベンジルアジドとの環化付加反応における反応速度定数が実験的に明らかになっているものについては、活性化エネルギー等との比較を行った。しかし、今回計算した既知の7種のアルキンの反応性を説明する合理的な結果は得られなかった。理由として、

個々のアルキンとベンジルアジドの反応速度の差がそこまで大きくないことに対し、メチルアジドを用いたモデルとの差が大きいことが挙げられる。これについては実験系と全く同じベンジルアジドを用いて再計算すること、また計算の精度を上げることで改善が図れると考えられる。一方で反応速度の実験値においても、反応溶媒が異なるデータが比較されていることや、文献によって値が異なるなど、単純比較が容易ではない。これに対しては、改めて実験値を測定し直す必要がある。

### 4. まとめ

新規に設計された中員環歪みアルキンの反応性を予見するために、既知の中員環歪みアルキンを含め、アジドとの環化付加反応における反応性に関与すると期待されるいくつかのパラメータを取得した。しかし、既知の中員環歪みアルキンの反応速度定数との明確な相関は得られなかった。

### 5. 今後の計画・展望

上記の考察を受け、実験値として参照するデータの採取に向け、統一的な条件で実験をやり直すか、適切な文献データに基づき計算系を改変するかの方針を決める。ここで得られたデータを基盤とし、計算化学における精度を向上させることで、未知の中員環歪みアルキンの反応性を予見するための条件を明らかにする。

### 6. 利用がなかった場合の理由

該当なし。