

課題名 (タイトル) :

亜鉛試薬を用いる新しいクロスカップリング反応機構の研究

利用者氏名 : ○王 超

所属 : 先進機能元素化学研究チーム

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

最近我々は、以下二種類の新しいクロスカップリング反応を開発しました: 1) ジアニオン型亜鉛アート錯体を用いるエーテル結合切断型クロスカップリング反応: Wang, C.; Ozaki, T.; Takita, R.; Uchiyama, M. Chem. Eur. J. 2012, 18, 3482; 2) 遷移金属を使用しない根岸型クロスカップリング反応: Eur. J. Org. Chem., 2013, 7891. 以上二つの反応に対して、反応機構を明らかに示すを目指して、一般利用課題 (G13004) の一部分として研究を進行しましたが、2013年12月頃演算時間が使い切りになりましたので、本課題 (Q13357) を申請して、研究を続けています。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本課題について計算研究の方法は、GAUSSIAN 09そして GRRM (Global Reaction Route Mapping) ソフトウェアを利用して、可能な遷移状態や中間体などを探して、反応経路を説明することです。

3. 結果

今までの研究はジアニオン型亜鉛アート錯体を用いるエーテル結合切断型クロスカップリング反応に中心して進んでいます。この反応について、二つのメカニズムは考えられました。まず、一般的なクロスカップリング反応と同じな「酸化付加-金属交換-還元脱離」経路を検討しました。しかし、初めての階段 (酸化付加) に、ニッケル (0) 触媒がエーテルの炭素-酸素結合に挿入する反応は非常に高い活性化エネルギーを持ち、発生が難しいことを分かりました。次に、ニッケル (0) と亜鉛試薬 (ジアニオン型亜鉛アート錯体) が生成したニッケルのアート錯体が活性中間体とするメカニズムの解析を行いました。単純化したモデルに対しての計算結果によって、アート錯体の経路は適当な活性化障壁を含み、合理的な反応機能と認められる可能性があります。

4. まとめ

現在、計算研究の結果によって、ジアニオン型亜鉛アート錯体を用いるエーテル結合切断型クロスカップリング反応のメカニズムについて、ニッケルアート錯体が活性中間体とする経路の可能性が高くなりました。

5. 今後の計画・展望

今後の計画は以下と考えられます: 1) ジアニオン型亜鉛アート錯体を用いるエーテル結合切断型クロスカップリング反応に対して、アート錯体についての経路を確認と完備すること; 2) 遷移金属を使用しない根岸型クロスカップリング反応のメカニズムを検討すること; 3) 反応機構が明らかになれば、メカニズムを中心して論文を準備することを考えています。