

課題名 (タイトル) :

フッ素およびフッ化アルキル導入反応の反応機構解析

利用者氏名 : ○平野 圭一、加藤 久乃、倉内 大介、原田 康平

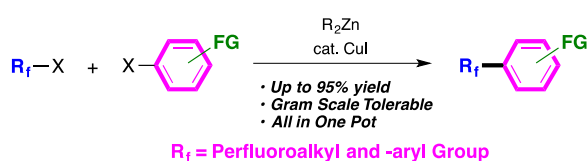
所属 : 内山元素化学研究室

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

フッ素を含む化合物は医・農薬に頻用される極めて重要な化合物群であり、近年、機能性分子へのフッ素導入も精力的に行われています。利用者らは、安定で取り扱いの容易な R_f 金属種をデザインすることで、複雑な化合物の合成に堪える方法論を創出することを目指しています。

2. 具体的な利用内容、計算方法

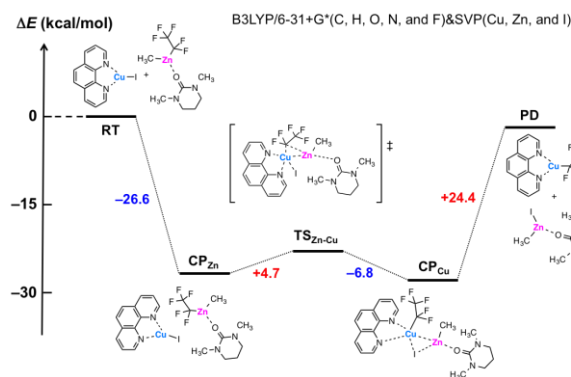
利用者らは、温和かつ簡便な R_f 亜鉛試薬の発生法ならびに銅触媒を用いた R_f 亜鉛試薬とアリールハライドのクロスカップリング反応を開発しました。



本反応における、① R_f 亜鉛試薬から銅触媒へのトランスメタル化反応および ② 生じる R_f 銅種へのアリールハライドの酸化的付加反応のメカニズムの詳細についての知見を得るべく、DFT 計算を行いました。

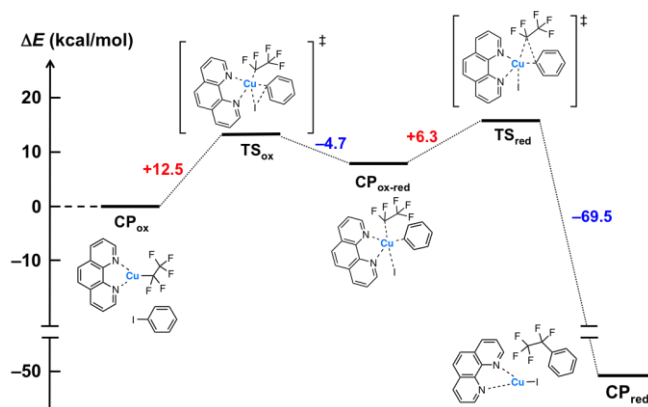
3. 結果

亜鉛から銅への R_f 基のトランスメタル化反応は極めて円滑に進行することが示唆されました ($\Delta E^\ddagger = 4.7$ kcal/mol)。一方で、逆反応の活性化エネルギーも極めて低く ($\Delta E^\ddagger = 6.8$ kcal/mol)、本反応は速い平衡にあることが示唆されました。



ヨードベンゼンをモデルとして、 R_f 銅種への酸化的付加→還元的脱離機構を解析しました。酸化的付加に

よる銅 (III) 種への変換は比較的容易に進行することが示されたものの ($\Delta E^\ddagger = 12.5$ kcal/mol)、 CP_{ox-red} 生成における安定化エネルギーが小さいために逆反応が進行しうることが考えられます。しかしながら、続く還元的脱離の活性化障壁も十分に低く ($\Delta E^\ddagger = 6.3$ kcal/mol)、その後の CP_{red} の生成で安定な炭素-炭素結合の形成に伴う大きな安定化エネルギーが獲得でき、目的物が得られることが示唆されました。



4. まとめ

DFT 計算によって、 R_f 亜鉛種を用いたアリールハライドの R_f 化反応のメカニズムを明らかにすることができました。

5. 今後の計画・展望

利用者らは継続してフッ化アルキル化反応の開発を進めております。引き続き、計算化学を用いて開発した反応の機構解析を行うとともに、今後は計算化学の支援によってフッ化アルキル基を有する機能性分子のデザインを行い、その合成および物性の解析も行っていく予定です。

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

Hisano Kato, Keiichi Hirano,* Daisuke Kurauchi, Naoyuki Toriumi, Masanobu Uchiyama*

“Dialkylzinc-Mediated Cross-Coupling Reactions of Perfluoroalkyl and Perfluoroaryl Halides with Aryl Halides”

Chemistry, A European Journal, *in press* (selected as a Hot Paper; DOI: 10.1002/chem.201406292).