

課題名 (タイトル) :

アート錯体による反応機構解析

利用者氏名 : ○滝田 良

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

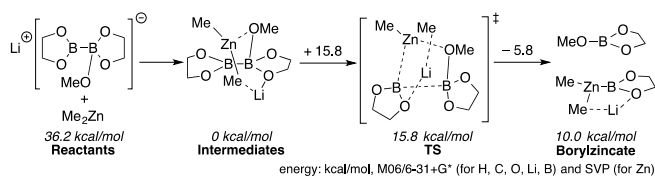
当研究グループでは、これまでにヒドリドジアルキル亜鉛アート錯体などをはじめとして多様な機能を発現するヘテロレプティックな亜鉛アート錯体を開発していました。今回私達は、有機合成においても有用なホウ素の活用を目指し、ホウ素亜鉛アート錯体の発生およびその反応性について検討しました。

2. 具体的な利用内容、計算方法

ホウ素亜鉛アート錯体の発生において、ジボランを Lewis 塩基により活性化することで、ジアルキル亜鉛存在下、ホウ素亜鉛アート錯体の発生について検討しました。また、ホウ素亜鉛アート錯体の反応性の検討としてアリールハライドのホウ素化反応について検討しました。

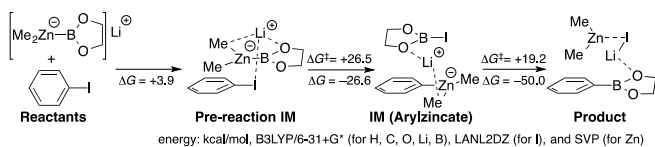
3. 結果

ホウ素亜鉛アート錯体の発生については種々検討の結果、熱力学的には不利な過程であるが、速度論的には必要な活性化エネルギーは十分に低く、系中では発生可能であることが示唆されまし



た。代表的な計算結果を示します。

また、その反応性についてはアリールハライドのホウ素化反応について検討を行い、ホウ素亜鉛アート錯体の高い求核性と反応の進行により系全



体が安定化されることが明らかになりました。

4. まとめ

計算結果と合わせて、実際にホウ素亜鉛アート錯体を活用したホウ素化反応の開発を行いました。熱力学的にはホウ素亜鉛アート錯体の発生は不利であることが分かりましたが、その高い反応性と系全体で安定化することにより、効率的な反応系を構築できました。

5. 今後の計画・展望

系中で活性化し、速度論的に発生可能な高活性種の利用という方法論はさらに展開できると考えています。計算化学と実験化学の両面からさらなる応用を検討していきます。

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

Design, Generation, and Synthetic Application of Borylzincate: Borylation of Aryl Halides and Borylzincation of Benzyne/Terminal Alkyne

Yuki Nagashima, Ryo Takita, Kengo Yoshida, Keiichi Hirano, and Masanobu Uchiyama

*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18730-18733.