

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 : 内山元素化学研究室

- |  |  |
|--|--|
| <p>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</p> <p>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 (G14001) の一部分として研究を進行しました。</p> <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>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。</p> <p>3. 結果</p> <p>今までの研究はニッケルが触媒としてグリニャル試薬 (RMgX) を用いるアリールエーテル炭素-酸素結合切断型反応のメカニズムを検討しました。計算の結果では、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。続いて、0 価のニッケル触媒とグリニャル試薬が生成したニッケル (0) アート錯体が活性中間体として反応ルートに対して計算を行いました。この結果によって、ニッケル (0) アート錯体がエーテル炭素-酸素結合に直接的に挿入して、生成したジアリールニッケル (II) に還元脱離反応が発生してジアリールカップリング生成物が得られました。こ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。一部分の結果を論文原稿にまとめて、投稿を準備しています。またグリニャル試薬の反応が参考として、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</p> | <p>クロスカップリング反応に対しての計算も進行しています。</p> <p>4. まとめ</p> <p>現在、計算研究の結果によって、グリニャル試薬 (RMgX) 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 (0) アート錯体が活性中間体とする経路を計算化学方法で確認して、論文を準備しています。</p> <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>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。</p> |
|--|--|