

課題名 (タイトル) :

## あたらしい遷移金属錯体の創製と新反応への展開

利用者氏名 : 五月女 宜裕

所属 : 袖岡有機合成化学研究室

## 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

我々は、分子の複雑性を効率的に向上させるための触媒反応の開発研究に取り組んでいる。昨年度、触媒的不斉炭素—炭素結合形成反応の開発過程において、歪んだ八面体構造を有する新規ニッケル—ジアミン—アセテート錯体の X 線結晶構造解析に成功している。本錯体は、擬アピカル位に配位したアセテートが通常の Ni-O 結合より長く、また配位子の N-H 基と THF が水素結合している点が特徴である。これらの相互作用を理解することは反応機構を考察するために重要であるが、本錯体の溶液中の構造は未だ不明であった。そこで本年度は、想定される数種の構造異性体の構造最適化、振動計算、TD-DFT 計算を行い、各種スペクトル (IR, UV, CD) の理論スペクトルとの実測値の相関について検証した。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 09 を利用し、ニッケル—ジアミン—アセテート錯体の構造最適化、振動計算、TD-DFT 計算を行った。汎関数は um06 を用いた。また基底関数は gen キーワードを用い、Ni: SDD、その他の原子 (C,H,N,O) は 6311+g(d,p) 或は 6311g(d,p) 用いた。

## 3. 結果

X 線で得られた初期座標を用いて ModRedundant オプションを指定して構造最適化した場合、IR、UV、CD スペクトルいずれも、理論スペクトルは実測値とよい一致を示した。一方、想定される構造異性体の理論スペクトルは、実測値と一致しなかった。即ち、新たに開発したニッケル錯体は固体状態と溶液状態と同様に、金属キラリティー・歪みを内包することを結論付けることができた。これにより、触媒サイクルメ

カニズムを提唱することもできた。

## 4. まとめ

本研究では、新規ニッケル—ジアミン—アセテート錯体の固体及び溶液中の構造について、理論計算科学を駆使して解析した。その結果、新たに開発したニッケル錯体は固体状態と溶液状態と同様に、金属キラリティー・歪みを内包することを結論付けることができた。これにより、触媒サイクルメカニズムを提唱することもできた。

## 5. 今後の計画・展望

これまで新規錯体の構造が X 線に同定された例は多く報告されている。しかしながら、触媒的不斉反応における立体選択性を理解するために、電子構造・三次元構造の観点から反応機構に迫った例は少ない。今後は、不斉配位子の構造展開、金属中心の改変に焦点を当て、より体系的な知見を得るために検討を進める予定である。

平成 27 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

なし

【国際会議などの予稿集、proceeding】

なし

【国際会議、学会などでの口頭発表】

国内招待講演

1. 特別企画: 分子空間化学に基づいた精密有機合成と機能性材料の創製  
(日本化学会第 96 回春季年会)  
場所: 同志社大学、京田辺キャンパス (京都府)  
日時: 2016 年 3 月 24 日  
演題: 金属キラリティー・歪みを内包する新規ニッケル錯体触媒の創製と応用
2. 第 2 回次世代の有機化学・広島シンポジウム  
場所: 広島大学、東広島キャンパス (広島県)  
日時: 2015 年 10 月 9 日  
演題: 不斉空間の制御を志向した新触媒の開発と応用
3. 第 32 回有機合成化学セミナー  
場所: ニューウェルシティ湯河原 (静岡県)  
日時: 2015 年 9 月 16 日  
演題: 有機触媒、金属触媒を用いる不斉空間の制御  
<受賞講演>
4. 産総研・理研 触媒化学分野ジョイントワークショップ  
場所: 理研 (和光市)  
日時: 2015 年 4 月 28 日  
演題: 遷移金属錯体を用いる触媒的分子変換

【その他 (プレスリリース、学術会議以外の一般向けの講演など)】

5. CSRS Interim Progress Report  
場所: 理研、鈴木梅太郎ホール (埼玉県)  
日時: 2015 年 11 月 26 日  
演題: Dessymetrized octahedral Ni(II)-diamine-acetates complexes for asymmetric formal [3+2] cycloaddition of  $\alpha$ -ketoesters.

国際会議ポスター発表

6. IKCOC-13 (The 13<sup>th</sup> international Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry)  
場所: 理研、鈴木梅太郎ホール (埼玉県)  
日時: 2015 年 11 月 11 日  
演題: Development of the dessymetrized octahedral Ni(II)-diamine-acetates complexes for asymmetric formal [3+2] cycloaddition of  $\alpha$ -ketoesters.