

2P025

炭素-ホウ素結合生成における一価及び二価の銅触媒の反応機構の比較
(京大 FIFC*, 東大理**) ○伊勢川 美穂*, WMC Sameera*, Akhilesh Sharma*,
北之園 拓**, 小林 修**, 諸熊 奎治*

Mechanistic difference of Cu(I) and Cu(II) catalysis in C-B bond formation
(Kyoto Univ. FIFC*, Tokyo Univ.***) ○Miho Isegawa*, WMC Sameera*, Akhilesh Sharma*,
Taku Kitanosono**, Shu Kobayashi**, Keiji Morokuma*

【序】

有機ホウ素化合物は医薬品、農薬や液晶などの原材料となる物質であり、鈴木カップリングに代表される関連技術はその分野において多大な寄与をしてきた。有機ホウ素化合物の合成において一価銅触媒は量子化学計算による詳細な反応機構について調べられてきたが、二価銅触媒においてはなされていない。最近、Zhu らにより、図 1 に示す反応に

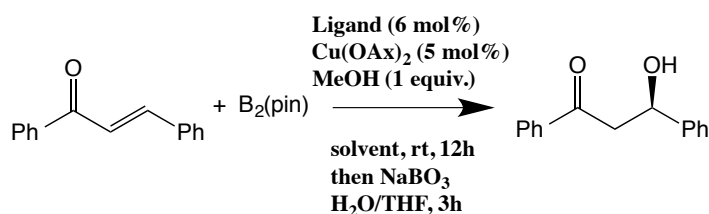


Figure 1. Enantioselective reaction for the formation of alcohol.

において二価の銅触媒による非常に高い鏡像体過剰率 (ee=94%) が溶媒としてジエチルエーテルを用いることで示された。一方、同一の配位子及び THF を用いた一価の銅触媒においては選択性が示されていない。ここで、両者で用いられた溶媒は直接主反応に寄与することはないと想定され、その要因は銅の原子価状態によると考えられる。

【研究の目的】

本研究の目的は、密度汎関数を用いた理論化学計算により、一価及び二価の銅触媒における反応機構の相違を明らかにすることである。また、二価の銅触媒の高い鏡像体過剰率について、遷移状態の自由エネルギーレベルに基づき説明する。

【計算の詳細】

理論化学計算により反応機構の詳細を調べるには、遷移状態を含めた核配位に対する定常点を求めることは必須であり、さらにエナンチオ選択性を説明するためには、R, S 体の生成に寄与するそれぞれの遷移状態の自由エネルギーレベルの比較を要する。遷移状態の決定は最小エネルギー構造の決定に比べ容易でないが、まず two-layer

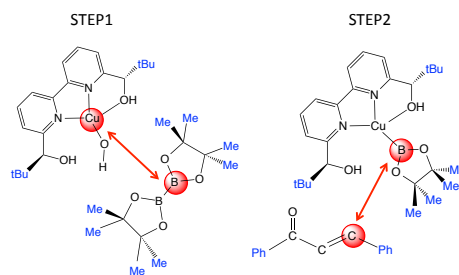


Figure 2. Functional groups given by blue are treated by ONIOM low level (PM6) and the rest of parts are treated by high-levels (M06-L). The attractive artificial force was applied into atoms circled by red.

ONIOM 法と MC-AFIR (artificial force induced reaction) 法を応用し近似的な遷移状態構造を予測し (図 2)、最終的に局所的エネルギー最小構造を含めた、すべての構造最適化で用いる M06-L/6-31G(d) レベルに上げた。ここで、溶媒効果は implicit solvation model である SMD により考慮されている。さらに反応経路を確定するために、遷移状態からの IRC (固有反応座標) path を求めた。

【結果と考察】

図 1 に示した、反応は三つの過程に分割できる。第一の反応は、銅と Bpin におけるホウ素の結合生成、ホウ素-ホウ素結合開裂など複数の組み替えが共存するメタセシス反応である。第二の反応はエナンチオ選択性に関する過程であり、本研究で最も注目する過程である。最終の反応過程は、ホウ素-炭素結合の開裂を伴うヒドロキシル化であり、この過程において炭素原子上の立体化学は保持される。

図 3 は計算により求められたエナンチオ選択的反応過程における数十の遷移状態の内、最も自由エネルギーの低い遷移状態の構造及び IRC により求められた局所的な最小エネルギー構造を一価、二価の銅触媒についてそれぞれ示す。両者の注目すべき違いは、銅原子の基質に対する配位位置である。一価銅は炭素原子に配位するのに対し、二価銅は酸素原子に配位していることがわかる。これら反応機構の違いと選択性の相関を明らかにするには更なる精査が必要である。

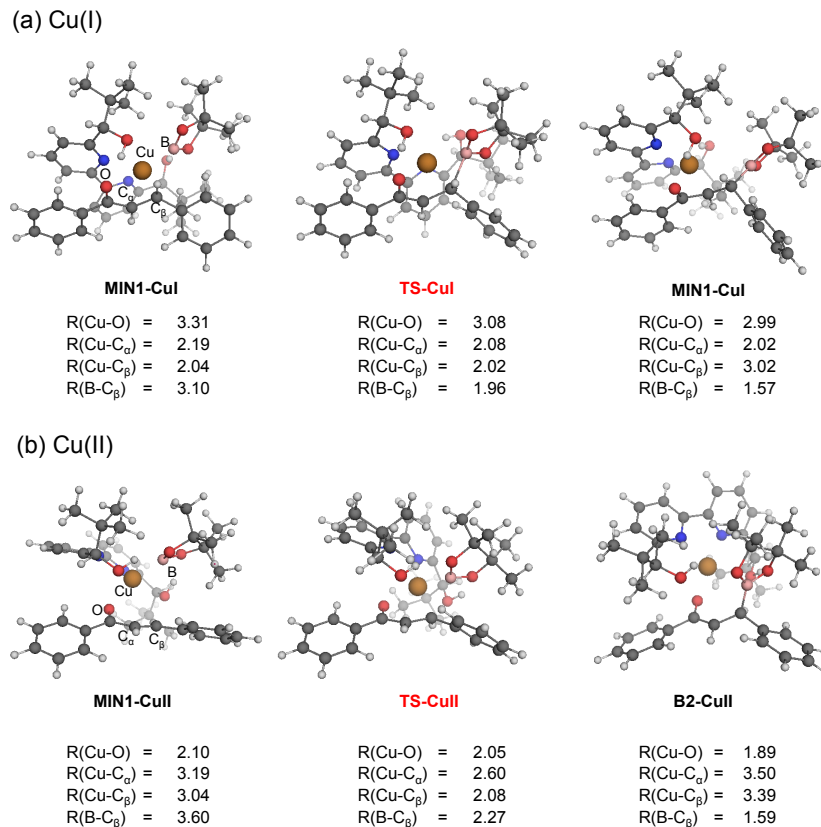


Figure 3. Optimized transition states and two local minima obtained by IRC. Unit of selected bond length is given in angstrom.