

有機分子触媒によるピラジン誘導体ジホウ素化の反応機構に関する理論的研究

○市野 智也¹, 武次 徹也¹, 前田 理¹, 大村 智通², 杉野目 道紀²¹ 北大院理, ² 京大院工

t.ichino@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】H-H や B-B、Si-Si のようなσ結合の活性化に基づく付加反応は、原子効率のよい分子変換法として有機合成に利用されている。遷移金属触媒はこれらのσ結合の活性化に有効である。これに対し杉野目らは、ジボロンを用いたピラジンのジホウ素化反応において、遷移金属触媒非存在下 B-B 結合が活性化できることを見出した [1,2]。ピラジンは無触媒でジホウ素化体に変換され、2,3-ジメチルピラジンは 4,4'-ビピリジン触媒存在下で反応する (図 1)。これらのジホウ素化は、遷移金属触媒を用いた場合とは異なるσ結合活性化機構で進行していると考えられるが、その機構は明らかでない。人工力誘起反応 (AFIR) 法 [3] は反応経路を系統的に探索する計算手法であり、多段階有機反応機構を推測なしで解析することができる。本研究では、B-B 結合活性化を含む触媒反応機構を AFIR 法で検討した。

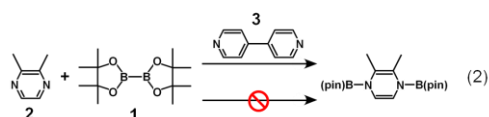


図 1. ピラジン(式 1)と 2,3-ジメチルピラジン(式 2)のジホウ素化反応

【計算方法】B-B 結合活性化機構の検討に PM6 レベルでの単成分 AFIR 法 [4] を適用した。得られた AFIR 経路の中から重要な経路を選び、それらの TS を M06-L/6-31+G* レベルで再最適化、次いで IRC 計算から反応系と生成系の構造を得た。この段階で機構に関する知見が得られたため、2 原子をターゲットにした AFIR 計算で残りの素反応過程を検討した。AFIR 計算や LUP 計算などは Gaussian09 と連動した GRRM プログラム (開発者版) で実行した。

【結果】本要旨では 2,3-ジメチルピラジンのジホウ素化触媒反応における B-B 結合活性化機構について報告する。その素反応過程を図 2 に示す。ビス(ピナコラート)ジボロン (1) に対してピラジン (2) 又は 4,4'-ビピリジン (3) が 2 分子配位し、N-B 結合 2 本をもつ配位中間体が生成する。その後 B-B 結合が開裂して 2 分子のラジカル種が生成する。すなわち、このσ結合活性化はラジカル種の生成を伴う機構であることが分かった。図 3 に B-B 結合開裂の自由エネルギー変化を示す。2 が関与する反応(b)に比べて、3 の反応(a)の方がエネルギー的に進行しやすく、3 は触媒として反応障壁を下げている。つまり、反応(a)1 + 3 + 3 は式 2 のジホウ素化の開始反応と考えられる。生成したラジカル種の連鎖反応を含む多段階かつ非常に複雑な触媒サイクルが得られた。その詳細については発表当日に報告する。

【参考文献】 [1] K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8571. [2] T. Ohmura, Y. Morimasa, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2852. [3] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 241102. [4] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 166.

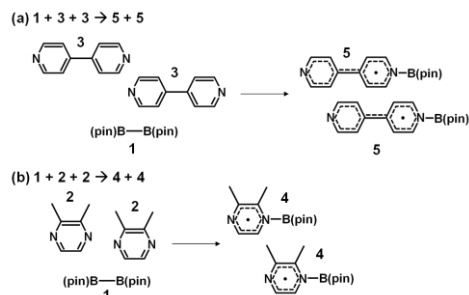


図 2. B-B 結合活性化機構

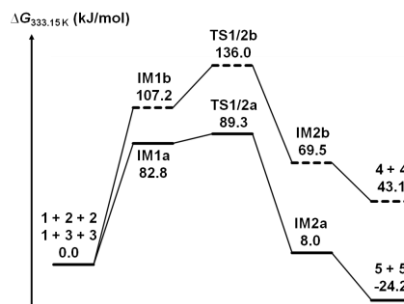


図 3. B-B 結合開裂反応の自由エネルギー変化: 実線(a), 破線(b)