

課題名 (タイトル) :

触媒反応の機構研究

利用者氏名 :

○河村 伸太郎*

山口 滋*

Elena Valverde Murillo**

所属 :

*環境資源科学研究センター 触媒・融合グループ

**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
我々の研究室では、遷移金属触媒を用いる有機合成反応の開発を行っている。より詳細な反応機構の理解は学術的に重要であり、新たな反応の開発の指針を与える。実験的に得られた結果を基に想定した反応機構を量子化学計算によって検証、議論することを目的とした。
2. 具体的な利用内容、計算方法
Gaussian09 プログラムによって DFT 計算を行った。理論には B3LYP、基底関数には 6-31G(d,p), LanL2DZdp などを用いた。中間体および遷移状態の構造最適化、振動数解析および IRC 解析を行った。
3. 結果
アルケンの求電子的ペルフルオロアルキル化反応における銅触媒による生成物選択性に対する影響を検証した。具体的には、銅(II)中間体とアルキルラジカル中間体との一電子移動および同アルキルラジカルの自発的な分子内環化過程における活性化エネルギーを見積もり、比較した。その結果、銅触媒への一電子移動が無触媒条件での分子内環化に比べエネルギー的に有利であることが示唆され、実際の実験結果と良い一致を示した。
4. まとめ
我々が想定した反応機構が DFT 計算による検証によって支持された。
5. 今後の計画・展望
得られた結果を新規反応の開発に活かすと共に、種々の中間体の反応性に関する詳細な議論を行いたい。

平成 28 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】

“Perfluoroalkylation of Unactivated Alkenes with Acid Anhydrides as the Perfluoroalkyl Source”

Kawamura, S.; Sodeoka, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 8740–8743.