

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(1,2)、村上 遼(1)、関根 大介(2)、青木 雄真(1)、三谷 優輔(2)

理研における所属研究室名:

(1)環境資源科学研究センター 触媒・融合研究グループ

(2)開拓研究本部 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、含フッ素化合物の合成手法の開発研究を行なっている。反応開発において、試薬の安定性に関する評価および機構の詳細な理解は、新規かつ効率の良い手法の開発に重要である。しかし、不安定な中間体や遷移状態についての情報は実験的に得ることが容易ではない。量子化学計算によって中間体および遷移状態をモデリングし、熱力学パラメーターを算出をすることで、反応を詳細に理解することが可能となる。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16 プログラムによって DFT 計算を行った。理論には M06-2X および ω B97XD などを選び、基底関数には 6-31G(d,p)や cc-pVTZ などを用いた。中間体および遷移状態の構造最適化、振動数解析を行った。

3. 結果

3-1) 遷移金属触媒を用いない条件におけるスチレン類の二官能基化を伴うペルフルオロアルキル化反応において、反応機構を議論するためにモデリングおよび熱力学パラメーターの評価を行った。本反応は、ペルフルオロジアシルペルオキシドとスチレンを反応させることで、カルボカチオンが形成することを特色としている。実験と計算による結果を相補的に用いることで、カルボカチオンの形成機構を明らかにした。

3-2) Bis(chlorodifluorocetyl)peroxide を用いた銅触媒クロロジフルオロメチル化反応の開発において、ペルオキシドの熱力学的な安定性を議論した。得られた知見をもとに効率的な触媒系を設計し、良好な収率で目的化合物を合成することが可能となった。

3-3) インドリル置換基を有するアルケンを用いたトリフルオロメチル化反応において、推定機構を裏付けることができ

た。得られた計算結果は、インドリル基上の置換基がおよぼす生成物の選択性に対する電子的効果も説明することができた。

4. まとめ

量子化学計算によって、反応機構を明確にすることで、詳細に反応を理解し、新規な原理や効率的な反応条件を見出すことができた。

5. 今後の計画・展望

これまでに得られた機構や原理に関する知見を活かし、さらに高度な反応および触媒の開発を行う。

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1) “*Metal-free alkene oxy- and amino-perfluoroalkylations via carbocation formation by using perfluoro acid anhydrides: unique reactivity between styrenes and perfluoro diacyl peroxides*”

Valverde, E.; Kawamura, S.; Sekine, D.; Sodeoka, M. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7115–7121.

2) “*Reactivity and properties of bis(chlorodifluoroacetyl)peroxide generated in situ from chlorodifluoroacetic anhydride for chlorodifluoromethylation reactions*”

Kawamura, S; Henderson, C. J.; Aoki, Y.; Sekine D.; Kobayashi, S.; Sodeoka, M. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11276–11279.

3) “*Control of site selectivity in trifluoromethylation of alkenes bearing a pendant indolyl group: Synthesis of CF₃-containing tetrahydrocarbazoles*”

Murakami, R.; Sekine D.; Aoki, Y.; Kawamura, S.; Sodeoka, M. *Tetrahedron* in press.