

利用者氏名: 五月女宜裕

理研における所属研究室名: 袖岡有機合成化学研究室

<p>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</p> <p>本課題の目的は、実験化学的に得られた新知見を理論化学的に理解し、更に新反応の開発へと応用することである。これまでに、錯体触媒あるいは反応活性種の電子構造・励起状態等の解析を行ってきた。これにより、あたらしい錯体触媒の機能や反応機構を理解し、更には新反応を開発することを目指している。本年度は、これらの研究を基盤に最近我々が見出した反応の中から、特に位置多様性-、酸化的クロスカップリング反応の反応機構解析を行った。</p> <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>Gaussian 社の Gaussian 16 を利用し、構造最適化、Scan、NMR 解析、振動解析、TD-DFT 計算を行った。汎関数は(u)m06-2X、(u)m06、(u)b3lyp を主に用いた。また基底関数は 6-311+g(d)、6-311g(d,p) を主に用いた。</p> <p>3. 結果</p> <p>昨年度我々は、<i>N</i>-Boc オキシインドールの酸化的二量化により得られる <i>meso</i>-二量体とアゾ化合物とのクロスカップリング反応の開発を報告している (<i>Heterocycles</i>, 2017, <i>95</i>, 1030-1040)。この研究において、「実験化学」と「理論化学」とを組み合わせることで、二量体の熱的開裂により生じる安定炭素ラジカル種が鍵活性種であることを突き止めている。</p> <p>これらの知見を基盤に、実験化学的アプローチにより反応開発を行った結果、位置多様性-、酸化的クロスカップリング反応の開発に成功している。これにより C(Sp³)-C(Sp²) 結合を効率的に構築することが可能となった。また本反応では、反応条件を適切に選択することで、Sp²炭素における反応位置がスイッチすることも見出した。</p> <p>そこで位置多様性の発現機構の理解に向けて、</p>	<p>想定される反応経路について、DFT 計算により解析した。その結果、これまで報告例のほとんではないユニークな形式の反応機構を示すことができた。</p> <p>4. まとめ</p> <p>本年度は、位置多様性-、酸化的クロスカップリング反応の機構解析を行った。その結果、遷移構造の同定に成功し、これにより位置選択性スイッチングを説明することが可能となった。</p> <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>これまで、錯体触媒あるいは反応中間体の基底状態の理論スペクトル解析を中心に、計算化学を用いてきた。一方、本年度は、遷移構造の同定に焦点を当てることで、より論理的、定量的に反応機構を議論することが可能となった。今後も引き続き、我々が開発した反応の機構解析を行うとともに、これらの知見を活かした新反応の開発を行う。</p>
---	---

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

国際招待講演

1. 発表者: ○Yoshihiro SOHTOME
場所: Justus-Liebig-Universität、ドイツ
Host: Peter R. Schreiner 教授
日時: 2018 年 9 月 4 日
演題: Controlling Chiral Environments Constructed by Molecular Catalysis and Enzymes
2. 発表者: ○Yoshihiro SOHTOME
場所: RWTH Aachen University、ドイツ
Host: Elmar Weinhold 教授
日時: 2018 年 9 月 6 日
演題: Controlling Chiral Environments Constructed by Molecular Catalysis and Enzymes
3. 発表者: ○Yoshihiro SOHTOME
場所: Philipps-Universität Marburg、ドイツ
Host: Eric Meggers 教授
日時: 2018 年 9 月 7 日
演題: Controlling Chiral Environments Constructed by Molecular Catalysis and Enzymes
4. 発表者: ○Yoshihiro SOHTOME
場所: University of Groningen、オランダ
Host: Ben L. Feringa 教授 (2016 年ノーベル化学賞受賞者)
日時: 2018 年 9 月 13 日
演題: Controlling Chiral Environments Constructed by Molecular Catalysis and Enzymes
5. 発表者: ○Yoshihiro SOHTOME
場所: University of Amsterdam、オランダ
Host: Joost N. H. Reek 教授
日時: 2018 年 9 月 14 日
演題: Controlling Chiral Environments Constructed by Molecular Catalysis and Enzymes

国内招待講演

1. 日本化学会 第 99 回春季年会 (2019) 特別企画講演
発表者: ○五月女宜裕
場所: 甲南大学、岡本キャンパス (兵庫県、神戸市)
日時: 2019 年 3 月 19 日
演題: Strategies to control chiral environments constructed by molecular catalysts and enzymes
2. 日本化学会 新領域研究グループ「分子空間化学」シンポジウム
発表者: ○五月女宜裕
場所: お茶の水大学 (東京都、文京区)
日時: 2018 年 9 月 25 日
演題: 酸素を用いる酸化的炭素-炭素結合形成反応
3. 錯体化学若手の会・関東支部前期勉強会 2018
発表者: ○五月女宜裕
場所: 東京大学 本郷キャンパス、化学本館5階講堂 (東京都、文京区)
日時: 2018 年 5 月 26 日
演題: 金属中心キラリティー内包型遷移金属錯体を用いる触媒的不斉反応

一般口頭発表

1. 日本化学会 第99回春季年会 (2019)
発表者: ○大西理華子・菅原真純・赤壁麻衣・五月女宜裕・越野広雪・袖岡幹子
場所: 甲南大学岡本キャンパス (兵庫県神戸市)
日時: 2019 年 3 月 16 日
演題: 安定炭素ラジカル種を用いた連続四置換炭素の構築法の開発
2. 日本化学会 第99回春季年会 (2019)
発表者: ○江澤哲也・足立雅弥・赤壁麻依・五月女宜裕・袖岡幹子
場所: 甲南大学岡本キャンパス (兵庫県神戸市)

平成 30 年度 利用報告書

日時: 2019 年 3 月 16 日

演題: α -ケトエステルエノレートと C-シアノニトロンとの触媒的不斉[3+2]環化付加型反応

【ポスター発表】

1. 新学術領域「精密制御反応場」第5回公開シンポジウム
発表者: ◦五月女宜裕
場所: 北海道大学クラーク会館講堂、(北海道札幌市)
日時: 2018 年 5 月 10~11 日
演題: 金属中心キラリティー内包型錯体が構築する多点認識不斉反応場の理解と制御
2. 第8回化学フェスタ
発表者: ◦大西理華子・菅原真純・赤壁麻衣・五月女宜裕・越野広雪・袖岡幹子
場所: タワーホール船堀、(東京都江戸川区)
日時: 2018 年 9 月 25 日
演題: 安定炭素ラジカル種を用いる連続四置換炭素の構築及びスペクトル解析

【その他(著書、プレスリリースなど)】

著書

1. Chapter 5: *Designed Molecular Space in Material Science and Catalysis*, 91-121 (2018), *Springer*
“Design of the chiral environment for asymmetric acid-base catalysis”
Y. Sohtome,* K. Nagasawa,* M. Sodeoka*

論文表紙

1. Cover picture in *The Chemical Record* in 12/2018
Y. Sohtome, M. Sodeoka*
<https://doi.org/10.1002/tcr.201881201>

プレスリリース

1. 理研プレスリリース (2018 年 8 月 6 日)
「タンパク質メチル化阻害剤を評価する新手法ー化学の力で複雑なタンパク質メチル化反応を制御するー」
http://www.riken.jp/pr/press/2018/20180806_2/
五月女宜裕、島津忠広、眞貝洋一、袖岡幹子

その他

1. 新学術領域研究「精密制御反応場」、ニュースレター、No.37 2019 年 1 月 8 日
金属中心キラリティーを活用した触媒的不斉[3+2]環化付加
http://precisely-designed-catalyst.jp/jpn/newsletter/pdf/NL_37.pdf
五月女宜裕
2. 新学術領域研究「精密制御反応場」、ニュースレター、No.34 2018 年 10 月 1 日
ドイツーオランダ講演報告
http://precisely-designed-catalyst.jp/jpn/newsletter/pdf/NL_34.pdf
五月女宜裕