

利用者氏名:

○河村 伸太郎(1,2)、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。詳細な機構の解明は、新規あるいは、より効率の良い反応設計に重要である。反応機構の解明には分光化学的および速度論的な実験による解析は動的平衡や遷移状態に関する間接的に与えるが、素反応過程の詳細な議論は推測に頼ることが自ずと多くなる。そこで、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することで、より正確かつ明確な反応機構を調査する。

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 B3LYP-D3, M06-2X および ω B97XD など、基底関数には 6-31G(d,p)や cc-pVTZ などを用い、実験データを使用したベンチマークテストを行なった。さらに、NBO 解析によって中間体ならびに遷移状態のスピ分布を調査した。

3. 結果

予備の結果として、遷移金属触媒を用いないアルケン類のラジカルフルオロアルキル化反応において、置換基効果によって生成物の選択性が影響を受ける新規な反応系を見出していた。そこで、置換基が、どの素反応過程について影響を及ぼしているかを明確にするため、実験的な解析および量子化学計算を組み合わせ検証することにした。その結果、各生成物に至る反応経路の律速段階の特定に成功し、同過程におけるラジカル種中間体および遷移状態の電子分布、軌道から置換基効果についての詳細な議論ができるようになった。さらに、得られた知見をもとに反応系をデザインすることで選択性の制御を可能となり、新規なフルオロアルキル化合物を高収率で合成することができた。

4. まとめ

実験と量子化学計算によるデータを組み合わせることで、対象の反応における機構をより明確し、より効率的な合成反応を開発することに成功した。

5. 今後の計画・展望

着目している置換基効果について、その起源についてより詳細に検証する。また、得られた知見を基盤とした新規な反応および触媒を開発する。

2019 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

三谷優輔、河村伸太郎、関根大介、袖岡幹子 「*N*-アリルアールアミドのラジカルフルオロアルキル化反応における遠隔置換基効果とフルオロアルキル化フェネチルアミンの選択的合成」 第 100 回日本化学会春季年会、東京 (2020).

【ポスター発表】

Yusuke Mitani “Long-range substituent effect on selectivity in radical fluoroalkylation *via* 1,4-aryl migration of *N*-arylallylamides: selective synthesis of fluoroalkylated phenethylamines” 2019 年度 理研大交流会 (2019).