

課題名(タイトル):

有機化合物の直裁的かつ選択的カップリング反応の開発

利用者氏名:

○イリエシュ ラウレアン(1)
浅子 壮美(1)
吉田 拓未(1)

理研における所属研究室名:

(1)環境資源化学研究センター機能有機合成化学研究チーム

- | | |
|---|---|
| <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>我々の研究室では昨年度に引き続き、新規配位子を設計し、遷移金属触媒と上手く組み合わせることによって、有機化合物の革新的合成法を見出すことを目的として研究を行なっている。本研究では配位子設計が鍵となっており、理論計算(量子化学計算)と実験を併用することで、より深い現象理解が可能となる。またその理解に基づき配位子設計を行い、理論計算による確認を経て、実験科学者が実際に配位子を合成することによって、計算化学主導により良い配位子を合成することが可能となる。</p> | <p>配位子ごとの遷移状態及び活性化エネルギーを求めた。それらの結果を比較することによって、選択性発現理由の仮説を立てることに成功した。その後その仮説を元に配位子を設計し、DFT 計算を行った結果、さらなる高い選択性が実現できることが示唆された。現在はそれらの配位子を実際に合成しており、今後実験によって予測の妥当性検証を行う予定である。</p> |
| <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>主に Gaussian16 プログラムを用いて DFT 計算を行った。汎関数については B3LYP や M06 及び M06-2X を用い、基底関数には軽元素には 6-31G(d)、6-31++G(d,p)などを、重元素には LANL2DZ、SDD などを用いた。溶媒効果を考慮する場合は PCM 法等を用いた。これらの計算手法を用いて Opt コマンドを用いた中間体及び遷移構造の構造最適化や振動数解析、エネルギー一点計算を行った。また遷移状態や中間体が求まった際には、IRC 計算や NBO 解析などの計算も行なっている。本研究では分子間の弱い力を定量的に求めることで現象理解が進むことが多かったため、一部 Q-Chem プログラムや、GAMESS プログラムなども利用した。</p> | <p>また、別の反応系に対して高い選択性を実現できると考えられる配位子を設計し DFT 計算を行ったところ、既存の系よりもさらに高い選択性を示すことが示唆された。そこで実際にその配位子を合成し実験を行ったところ、理論計算で予想された通りに既存の配位子系よりも高い選択性を示すことを見出した。このように計算ドリブンな有機合成反応開発にも取り組み、有用な配位子を見出すことに成功した。</p> |
| <p>3. 結果</p> <p>まず当研究室で見出された、過去に例を見ない選択性を示す反応系の選択性発現の理由を同定するために DFT 計算を用いて、実際に実験で使用した配</p> | <p>4. まとめ</p> <p>当研究室は実験化学と計算化学を両輪で使用することによって、反応機構の理解にとどまらず、計算化学主導の理論的配位子設計を行っている。現在までに選択性が向上する配位子を見出すなど、計算化学によって研究を加速することに成功している。</p> <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>今後も様々な反応系に対して計算化学を適用する予定である。これまで行ってきたように、実際の実験結果と合わせて理論計算を行うことで、理論的かつ確度の高い配位子の設計を行う。その後実際に配位子を合成し、実験を行うというサイクルを回すことで、現象の深い理解及び有用配位子の発見を実現する。</p> |

2019年度 利用研究成果リスト

【ポスター発表】

Sobi Asako, "Preparation and Application of Organosodium Compounds", FY2019 CSRS Interim Progress Report, 2019年11月6日, 理化学研究所和光キャンパス