

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)、三谷 優輔(2)、田上 拓磨(2)、どど 孝介(1,2)、江越 脩介(2)、シュバ バックダバサラム(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、新しい有機化合物を合成する手法の開発研究を行なっている。特に、我々の研究室では遷移金属錯体の反応性制御によって先進機能触媒を開発することを目指している。金属錯体や反応中間体、遷移状態の構造および電子状態の解析は、新規かつ効率的な反応の開発に重要な知見を与える。しかし、このような情報は、実験的な解析のみでは十分に得られない。そこで、DFT 計算による解析を行うことにした。

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-D3BJ、基底関数には 6-311+G(d,p) や aug-cc-pVTZ、SDD などを用いた。さらに、NBO6 による解析によって中間体ならびに遷移状態の電子分布を詳細に調査した。

3. 結果

銅錯体を用いたアルケン類のフルオロアルキル化反応の開発研究において、量子化学計算によるモデリングを行った。本研究では、銅錯体の配位子による反応性制御が鍵であった。配位子の添加は、副反応を抑制し、目的とするフルオロアルキル化生成物の収率を著しく向上させることが実験的に明らかになっている。しかし、反応機構において、どのように配位子が作用しているかが不明なままであった。様々な銅中間体ならびに遷移状態を推定し、DFT 計算によって構造最適化および振動解析を行った。特に、配位子の有無による自由エネルギーへの影響を詳細に検証した。その結果、配位子は、目的生成物に到る経路において鍵となる中間体の形成を促進し、副反応である一電子移動も抑制していることがわかった。また、目的の反応が従来法

では形成しない 3 価の銅中間体を経て進行していることが示唆された。

4. まとめ

DFT 計算によって、最近開発した反応の機構について詳細な情報が得られ、配位子の効果を明確にできた。また、従来法では形成が困難な 3 価の銅中間体を経て目的の反応が進行することが示唆された。

5. 今後の計画・展望

配位子による銅錯体の反応性制御に関して得られた機構的知見をもとに新たな反応の開発へと展開する。特に、配位子によって Cu(III)中間体の形成を促進することで、新しい触媒的合成法が可能になると考えている。