

プロジェクト名(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)、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. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

我々の研究室では、有機分子の新規合成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、新規な方法論や原理の解明を可能にし、効率的な合成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ず、DFT 計算による検証が必要となる。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16 プログラムによって、中間体および遷移状態の構造最適化および振動解析を行った。主に、理論には M06、基底関数には 6-311+G(d,p)および SDD を用いた。振動解析で得られた自由エネルギーを比較し、安定中間体および有利な反応経路を議論した。

3. 結果

DFT 計算によって、我々の研究室で開発したアルケンおよびアルキンの 1,2-ビスペルフルオロアルキル化反応(多重結合に対し、2 つのペルフルオロアルキル基を付加させる反応)の機構解明を行った。同反応では、ペルフルオロ酸無水物と過酸化水素からジアシルペルオキシドを系中で調製し、一価の銅塩およびビピリジル配位子(bpy)存在下で基質と反応させることで、目的の 1,2-ビスペルフルオロ化生成物が効率良く得られる。種々の実験結果から、i) 反応の円滑な進行には 2 当量の銅(I)塩と 4 等量の bpy が必要であること、ii) bpyCu 種が片側のフルオロアルキル基の導入に関与していることが示唆されていた。しかしながら、詳細な中間体構造や反応経路についての知見は得られていなかった。そこで、実験事実に基づき、アルキンを用いた反応についてのモデルを設計し、DFT 計算によって反応機構を

解明することにした。

その結果、以下のような機構で目的の反応が進行することを明らかにできた。最初に、銅(I)錯体 $[(bpy)_2Cu]^+$ からジアシルペルオキシドへの一電子移動が進行し、ペルフルオロアルキルラジカル($\cdot R_f$)が生じる。生じた $\cdot R_f$ はアルキン基質だけでなく未反応の $[(bpy)_2Cu]^+$ と速やかに反応し、ビニルラジカル中間体および $[(bpy)_2Cu^{II}R]^+$ をそれぞれ形成する。続いて、これら中間体が反応し、Cu(III)中間体の形成を経て、目的生成物を与える。また、配位子の役割を明確にすることを目的に、bpy を用いないモデルを用いて得られた自由エネルギーと比較した。その結果、bpy にはペルフルオロアルキル銅中間体を大きく安定化する効果があり、効率的な反応の進行を可能にしていることがわかった。

4. まとめ

実験結果と計算結果を相補的に検証することで、詳細な反応機構の議論・解明を行うことができた。特に、配位子による銅錯体の反応性制御に関する知見は、今後の反応開発の礎となるものと期待している。

5. 今後の計画・展望

今回の DFT 計算により明らかとなった配位子効果に着目し、新規反応開発に取り組む。具体的には、新規な配位子の設計により銅触媒の反応性を高度に制御し、従来法にはない反応性、選択性の発現を目指す。

2021 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Takuma Tagami, Yuma Aoki, Shintaro Kawamura, and Mikiko Sodeoka “1,2-Bis-perfluoroalkylations of alkenes and alkynes with perfluorocarboxylic anhydrides via the formation of perfluoroalkylcopper intermediates”, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 9148-9153.

【口頭発表】

1. 田上拓磨, 青木雄真, 河村伸太郎, 袖岡幹子 “ペルフルオロ酸無水物を用いたアルケンおよびアルキンのビスペルフルオロアルキル化反応の開発”, 第 79 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, オンライン, 5 月(2021)
2. 田上拓磨: “Difunctionalization-type perfluoroalkylation of alkenes/alkynes via the formation of organocopper intermediates”, 第 12 回大津会議, オンライン, 10 月(2021)
3. 田上拓磨, 青木雄真, 河村伸太郎, 袖岡幹子 “1,2-Bis-perfluoroalkylations of Alkenes and Alkynes with Perfluorocarboxylic Anhydrides”, 日本化学会 第 102 回春季年会, オンライン, 3 月(2022)(発表予定)

【ポスター発表】

1. 田上拓磨, 青木雄真, 河村伸太郎, 袖岡幹子 “ペルフルオロアルキル銅中間体の形成を鍵とするペルフルオロ酸無水物を用いた 1,2-ビスペルフルオロアルキル化反応の開発”, 第 37 回有機合成化学セミナー, オンライン, 9 月(2021)
2. 河村伸太郎, 田上拓磨, 青木雄真, 袖岡幹子 “ペルフルオロアルキル銅中間体の形成を鍵とするペルフルオロ酸無水物を用いたアルケンおよびアルキンの 1,2-ビスペルフルオロアルキル化反応”, 第 44 回フッ素化学討論会, オンライン, 11 月(2021)