

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やラジカル種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。また、NBO 解析により混成軌道の分布やエネルギーの安定化に寄与する相互作用について検証した。

3. 結果

我々が独自に開発したアルケン類の銅触媒フルオロアルキル化反応において、反応中間体であるジアシルペルオキシドおよびフルオロアルキルラジカルの反応性評価を DFT 計算によって行なった。ジアシルペルオキシドについては、配座や熱力学的な安定性を詳細に検証し、NBO 解析によって軌道相互作用による安定化効果を議論した。また、我々の反応系におけるフルオロアルキルラジカルの radical philicity を評価した。フルオロアルキルラジカルが有するフッ素が SOMO のエネルギー準位におよぼす影響と原理、さらに反応性との相関について調査した。本検証によって、今後の新規反応の開発に向けた重要な基礎的知見が得ら

れた。

4. まとめ

実験結果をもとに反応系をモデル化し、反応性や原理について詳細な評価・検証を実施することができた。

5. 今後の計画・展望

今年度得られた知見をもとに、ラジカル種のより高度な触媒制御法を開発につなげる。

2022 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

1. 河村伸太郎:”フルオロアルキル分子の実用的な合成法の開発”, 第 30 回ケムステ V シンポ, オンライン, 9 月(2022)
2. 田上拓磨, 青木雄真, 関根大介, 河村伸太郎, 袖岡幹子:”アリルアミドのラジカルフルオロアルキル化反応による立体選択的な Z-エナミド合成”, 第 45 回フッ素化学討論会, 京都市, 11 月(2022)
3. 田上拓磨, 青木雄真, 関根大介, 河村伸太郎, 袖岡幹子:”ラジカルフルオロアルキル化反応による Z-エナミドの立体選択的合成法の開発”, 第 121 回有機合成シンポジウム, 新宿区, 11 月(2022)
4. 田上拓磨, 青木雄真, 関根大介, 河村伸太郎, 袖岡幹子:”Z-Enamide Synthesis by Stereoselective Radical Fluoroalkylation Reaction”, 第 103 回春季年会, 野田市, 3 月(2023)(発表予定)
5. Subrata Mukherjee, Yuma Aoki, Shintaro Kawamura, Mikiko Sodeoka:”Synthesis of Polyhalogenated Molecules by a General Cu-Catalyzed Halo-Halofluoroalkylation of Alkenes/Alkynes with Fluorinated Carboxylic Anhydrides”, 第 103 回春季年会, 野田市, 3 月(2023)(発表予定)
6. 河村伸太郎:”新規有機フッ素分子の実用的合成法の開発”, 第 103 回春季年会, 野田市, 3 月(2023)(発表予定)

【ポスター発表】

1. 田上拓磨, 青木雄真, 関根大介, 河村伸太郎, 袖岡幹子:”アリルアミドの立体選択的ラジカルフルオロアルキル化反応による Z-エナミド合成”, 第 38 回有機合成化学セミナー, 北九州市, 9 月(2022)
2. 河村伸太郎, 田上拓磨, 三谷優輔, 袖岡幹子:”ジフルオロ酢酸無水物を用いたジフルオロメチル化反応の開発: 含フッ素ジアシルペルオキシドとフルオロアルキルラジカルの構造と反応性”, 第 38 回有機合成化学セミナー, 北九州市, 9 月(2022)
3. 河村伸太郎, 田上拓磨, 三谷優輔, 袖岡幹子:”ジフルオロ酢酸無水物を用いたジフルオロメチル化反応の開発: 含フッ素ジアシルペルオキシドとフルオロアルキルラジカルの構造と反応性”, 第 45 回フッ素化学討論会, 京都市, 11 月(2022)
4. 田上拓磨, 青木雄真, 関根大介, 河村伸太郎, 袖岡幹子:”ラジカルフルオロアルキル化反応による Z-エナミドの立体選択的合成法の開発”, 第 121 回有機合成シンポジウム, 新宿区, 11 月(2022)
5. 田上拓磨:”Stereoselective Z-Enamide Synthesis via Radical Fluoroalkylation of Allylamides with Fluorocarboxylic Anhydride”, 第 3 回大津会議合同研究発表会, 大津市, 1 月(2023)