

プロジェクト名(タイトル):

新規有機合成法と分子機能の開拓

利用者氏名:

橋本 卓也(1)、漆畑 舞人(1)

理研における所属研究室名:

(1)開拓研究本部 橋本分子合成機能研究室

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、有機合成化学を基盤として新たな分子を設計・合成し、それら分子の触媒・基質・材料としての機能を評価し、最適化することを目的に研究を行っている。

近年の有機合成化学においては、計算科学的手法によって反応原系と生成系のエネルギー差とその遷移状態を見積もることによって、反応の正確な理解と新たな反応の予測が可能となってきた。また生成物の物性についても、計算科学による電気化学的・光科学的物性予測が、よりよい物性の分子創出にかかせなくなっている。

同プロジェクトの意義は、計算科学によって主導される新たな分子の合成と機能に関する研究により、高効率な物質合成法の確立と機能性分子の創出が達成されることである。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16 プログラムを用いて DFT 計算を行った。汎関数として B3LYP を中心に用い、基底関数として軽元素には 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 CPCM 法等を用いた。これらの計算手法を用いて Opt and Freq 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。遷移状態や中間体が求まった際には、IRC 計算や NBO 解析を行なった。

3. 結果

我々の過去の研究成果に基づき (*J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2107)、芳香族化合物の一電子酸化還元プロセスを経る直接窒素官能基化反応における中間体と遷移状態計算ならびに計算化学的に導出される芳香族化合物と窒素官能基化剤の酸化・還元電位などを調査した。

その結果を実験により得られた実測値と比較したところ、いずれにおいても定性的に合致する結果が得られた。

より具体的には主に `ub3lyp/6-31+g(d,p)`を用いて、置換基を有するベンゼン誘導体とカルバミン酸エステルアニオンの付加反応のそれぞれの状態計算を行った。その結果から予測される反応性と位置選択性の関係を実測値と照合したところ、多くの反応系においてよい一致を示すことが明らかとなった。

4. まとめ

本研究により、有機化合物の窒素官能基化反応開発において、計算化学的手法が十分に信頼に足る定性的予測を与えるものであることが確認された。

5. 今後の計画・展望

本研究では、芳香族化合物の窒素官能基化反応における計算化学の有用性を示した。今後は不斉反応を含む多様な窒素官能基化反応においても計算化学手法による予測に基づく開発が可能になると考えられる。さらには窒素官能基化された化合物の機能開拓において、化合物の物性解明や予測に本手法を用いていく計画である。

2022年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

電気化学会第90回大会 S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

発表者名: 橋本卓也

場所: 東北工業大学(仙台市)

日時: 2023年3月27日

演題: 直接電解による新規窒素官能基化法の開発