

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、実験結果および理論計算による結果を相補的に用いることで、より詳細な機構を解明することに成功した。さらに銅触媒の配位子が生成物選択性に及ぼす影響についても議論し、ラジカルフルオロアルキル化反応における触媒制御に関する基礎的な方法論を提案できた。今後の反応開発研究に向けた重要な知見を得ることに成功した。

4. まとめ

実験結果に基づくモデリングにより、比較的信頼性の高い反応機構を提唱することができた。新しい触媒の設計を可能にする基礎的知見を得ることに成功した。

5. 今後の計画・展望

引き続き独自に開発した反応の機構および中間体の反応性を解析し、実践性および一般性に優れた触媒的反応制御法の確立を目指す。

2023 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Catalytic Difluoromethylation of Alkenes with Difluoroacetic Anhydride: Reactivity of Fluorinated Diacyl Peroxides and Radicals (*selected as a Very Important Publication*)
T. Tagami, Y. Mitani, S. Kawamura, M. Sodeoka,
Adv. Synth. Catal. DOI: 10.1002/adsc.202300337.
(Wiley Hot Topic: Fluorine Chemistry に選出)
2. Understanding and Controlling Fluorinated Diacyl Peroxides and Fluoroalkyl Radicals in Alkene Fluoroalkylations
S. Kawamura, M. Sodeoka, *Chem. Rec.* DOI: 10.1002/tcr.202300202.
(Wiley Hot Topic: Fluorine Chemistry に選出)

【口頭発表】

1. 河村伸太郎
“フルオロカルボン酸無水物を用いたフルオロアルキル化反応の開発”
第 19 回フッ素相模セミナー, 神奈川, 2023 年 7 月

【ポスター発表】

1. S. Kawamura, T. Tagami, Y. Mitani, M. Sodeoka
“Difluoromethylation of Alkenes with Difluoroacetic Anhydride: Structure and Reactivity of Fluorinated Diacyl Peroxides and Radicals”
The 7th Fluorine Days, ポズナン, 2023 年 6 月
2. T. Tagami, Y. Aoki, S. Kawamura, M. Sodeoka
“Copper-mediated 1,2-Bis-perfluoroalkylations of Alkenes and Alkynes with Perfluorocarboxylic Anhydrides”
The 7th Fluorine Days, ポズナン, 2023 年 6 月
3. S. Kawamura, T. Tagami, Y. Mitani, M. Sodeoka
“Cu-Catalyzed Difluoromethylation of Alkenes Using Difluoroacetic Anhydride Mediated by Diacyl Peroxide”
第 69 回有機金属化学討論会, 大阪, 2023 年 9 月