

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)、塩塚朗(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ている。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

本年度は研究室の主たる課題の一つである典型元素触媒化学について、その反応機構解析を目的としたGaussian16プログラムを用いたDFT計算を行った。

より具体的には主にb3lyp/Def2SVPを用いて、キラルセレン触媒による不斉アリル位アリル化の遷移状態計算を行った。その結果から予測される選択性の関係を実測値と照合

したところ、よい一致を示すことが明らかとなった。また硫黄元素を鍵とする電荷移動錯体触媒についてもその物性解析を計算化学により実施した。その結果は、実験化学へのフィードバックとして活用している。

また分子機能の開拓の基盤として取り組んでいる新規結合様式の創出についても、その基本物性理解・生成物予測のためにGaussian16プログラムを用いたDFT計算を行った。

4. まとめ

本研究により、典型元素触媒化学の実験結果の理解に、計算化学的手法が十分に信頼に足る計算結果を与えるものであることが確認された。また新規機能分子の構造予測においても力を発揮し、実験化学の予測と理解に役立つことを確認した。

5. 今後の計画・展望

本研究では、典型元素触媒化学の実験結果の理解および新規結合様式の物性予測における計算化学の有用性を示した。今後は典型元素触媒化学においては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。さらには機能分子の光・電気化学的物性を予測することで、新機能物質の創出につながると考えられる。

6. 利用がなかった場合の理由

2023 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

発表者名: 橋本卓也

場所: 北海道大学(札幌市)

日時: 2023 年 7 月 18-19 日

演題: C-N Bond Formations Enabled by an N-Fluorosulfonyl Group

The XXIII International Conference on Organic Synthesis

発表者名: 橋本卓也

場所: 上海

日時: 2023 年 10 月 16-20 日

演題: C-N Bond Formations Enabled by an N-Fluorosulfonyl Group

特別講義

発表者名: 橋本卓也

場所: 九州大学伊都キャンパス・筑紫キャンパス

日時: 2023 年 10 月 23-24 日

演題: C-N 結合生成のための基質設計