

課題名(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)、山内泰宏(1)、塩塚朗(1)、漆畑 舞人(1)、山本大貴(1)、木村碩斗(1)、米山駿介(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. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
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、M06、PBE0、wB97X CAM-B3LYP などを目的に分けて使い分けた。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。必要に応じて、cc-pVDZ、cc-pVTZ、DGDZVP、DGTZVP なども利用した。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めた際には、IRC 計算や NBO 解析を行なった。また光物性の計算についても行い、TDDFT 法を用いた励起状態の構造およびエネルギー計算を実施した。多くの計算においては分散力補正に GD3-BJ を用いた。

3. 結果

昨年度に引き続き研究室の主たる課題の一つであるセレン

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 計算を詳細に行った。昨年度よりも高精度の計算系を用いて、キラルセレン触媒による不斉アリル位クロロ化反応の遷移状態計算を行った。その結果、実測されるエナンチオ選択性とよい計算値を与えることが明らかとなった。さらに計算でしか推定することのできない、いくつかの反応中間体や遷移状態についても同定することができ、本反応における確からしい触媒サイクルを導き出すことに成功した。

また最近取り組んでいる電荷移動錯体の光励起を利用する触媒化学についても、計算化学による触媒サイクルの解明を試みた。光励起後の分子の吸収スペクトルを計算化学によりシミュレートし、そのスペクトルを実測値と照らし合わせることにより、短寿命の触媒サイクル中間体を捉えることに成功した。

また分子機能の開拓の基盤として取り組んでいる有機構造体の粉末 X 線構造の予測にも Gaussian16 プログラムを用いた DFT 計算を用い、これも実測値とよい一致を示した。

4. まとめ

本研究により、計算化学的手法がセレン触媒化学の実験結果を支持するのみならず、実験ではわからない新たな知見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

セレン触媒化学については、実験・計算結果をまとめて早期に論文化することを目指す。分子機能開拓についてはこれら結果をもとに、さらなる機能の先鋭化を目指す。

6. 利用がなかった場合の理由

2024 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

会議名: ICCEOCA-17

発表者名: 橋本卓也

場所: Academia Sinica (台北市)

日時: 2024 年 12 月 1 日

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

会議名: 9th-Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists

発表者名: 橋本卓也

場所: 合肥市

日時: 2024 年 6 月 7-8 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: 慶應義塾大学薬学研究科

日時: 2024 年 10 月 21 日

演題: 触媒と反応剤の設計と展開