

課題名(タイトル):

触媒反応の機構研究

利用者氏名:

○河村 伸太郎(1)、どど 孝介(1)、江越 脩介(1)

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

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、遷移金属錯体やラジカル種の反応性制御を鍵とする新規合成反応の開発に取り組んでいる。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詳細な理解は、触媒を含む反応系のデザインにおいて極めて重要である。しかし、これらの情報を実験的に得ることは容易ではなく、DFT 計算を主とする量子化学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、DFT 計算を行い、主に汎関数として M06、基底関数として 6-311+G(d,p)および SDD を用いた。得られた振動解析の結果に基づき、自由エネルギーを比較し、安定な中間体および有利な反応経路について議論を行った。さらに、NBO 解析を通じて、電子密度、スピン密度の分布を検証した。

3. 結果

我々が独自に開発した銅触媒を用いたアルケンおよびアルキンの三成分ハローハロジフルオロメチル化反応において、配位子が生成物選択性に与える影響およびその原理を明らかにし、さらに配位子上の置換基の電子的効果と反応性の系統的な相関関係を見出した。

本反応は、異なる二種類のハロゲン基を有する新規な有機フッ素化合物を与えるため、医薬品や農薬の開発において有用である。しかし、同反応の開発過程において、同一のハロゲンを持つ副生成物が生成する副反応が問題となった。種々の実験を通じて、置換基を有するビピリジル配位子が選択性制御の鍵であることを明らかにしたが、その制御原理の詳細は不明なままであった。

そこで、実験データと DFT 計算を相補的に活用し、触媒反応機構および置換基効果を詳細に調査した。その結果、選択性は生成物および副生成物を与える、それぞれの中間体間の平衡の位置によって決定されることがわかった。さ

らに、配位子上置換基がこの平衡に与える影響明らかにするために、中間体間の自由エネルギー差と経験的な置換基パラメータとをプロットしたところ、誘起効果の度合いを示す Swain-Lupton 定数と有意な相関があることを見出した。

4. まとめ

本研究では、詳細な反応機構の解明に加え、選択性の制御機構について深い洞察を得ることができた。

5. 今後の計画・展望

これまでは、計算データのみ、あるいは既存のパラメータとの相関をもとに、触媒や反応中間体の系統的な反応性の理解を深めてきた。今後は、実験データと計算データの詳細な相関解析を通じて、汎用性に優れた反応性予測手法を開拓したい。

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. "Ligand-Controlled Copper-Catalyzed Halo-Halodifluoromethylation of Alkenes and Alkynes Using Fluorinated Carboxylic Anhydrides"

S. Mukherjee, Y. Aoki, S. Kawamura, M. Sodeoka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202407150.

【口頭発表】

1. S. Mukherjee, Y. Aoki, S. Kawamura, M. Sodeoka: "Ligand-Controlled Copper-Catalyzed Selective Halo-Halodifluoromethylation of Alkenes and Alkynes Using Fluorinated Carboxylic Anhydrides", 第 50 回反応と合成の進歩シンポジウム, 神戸市, 10 月(2024)
2. 河村伸太郎, Subrata Mukherjee, 袖岡幹子: "LMCT 光触媒と XAT の連携によるアルケンの二官能基化型フルオロアルキル化反応", 第 47 回フッ素化学討論会, 横浜市, 11 月(2024)
3. 河村伸太郎: "ラジカル個性を活かした合成反応の開発", 第 7 回 ACE meeting, 大阪市, 3 月(2025)(発表予定)