

課題名 (タイトル) :

亜鉛アート錯体を用いたカルボン酸の直接的ケトン化反応

利用者氏名 : ○村田 亮

所属 : 先進機能元素化学研究チーム

<p>1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係</p> <p>カルボン酸の直接的ケトン化反応は有機合成化学において最も基本的かつ重要な反応である。従来の有機金属試薬を用いたカルボン酸の直接的ケトン化反応では、金属試薬の高い反応性に起因する過剰反応および低い基質一般性が問題であった。本研究では、有機亜鉛アート錯体の高い官能基許容性を鍵とする、従来の問題を克服したカルボン酸の直接的ケトン化反応の開発とその反応機構解析を種々の測定および理論計算を駆使して解明していく。</p> <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>Gaussian 09 を利用し、モデルとしてホモレプティク亜鉛アート錯体であるトリメチルジンケートの酢酸リチウムに対する付加反応経路の反応機構解析を行った。計算法は主に HF 法、もしくは密度汎関数法を用い、基底関数は主に 6-31+G*を用いた。</p> <p>3. 結果</p> <p>モデル反応の付加反応経路の詳細な解析を行ったところ、カルボニル基のリチウムカチオンによる活性化、亜鉛による活性化、リチウムカチオンと亜鉛双方による活性化の3つの経路を見出した。このうち、リチウムカチオンと亜鉛双方による活性化機構では、トリメチルジンケートが開裂するオープンフォームをとる事で、非常に低い活性化エネルギーで付加反応が進行し、想定通り直接的にジンシオケタル中間体を形成することで、大きな安定化エネルギーを獲得していることを見出した。</p> <p>4. まとめ</p> <p>計算結果は、実験結果に良い一致が見られ、想定</p>	<p>する安定中間体の存在が示唆された。</p> <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>計算化学により存在が示唆された安定中間体を実験や分光学的手法を用いて検出解明していきたいと考えている。</p>
---	--