

課題名 (タイトル) :

触媒的ラジカル反応の開発

利用者氏名 : 五月女 宜裕

所属 : 袖岡有機合成化学研究室

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

我々は、分子の複雑性を効率的に向上させるための触媒反応の開発研究に取り組んでいる。最近では、新たな触媒的不斉炭素—炭素結合形成反応の開発過程において、歪んだ八面体構造を有する新規ニッケル—ジアミン—アセテート錯体の X 線結晶構造解析に成功している。本錯体は、擬アピカル位に配位したアセテートが通常の Ni-O 結合より長く、また配位子の N-H 基と THF が水素結合している点の特徴である。これらの相互作用は、開発した反応機構を考察するために重要である。しかしながら、本錯体の溶液中の構造は未だ不明であった。そこで本年度は、各種スペクトル (IR, UV, CD) の実測値と理論スペクトルとの相関について検討を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 09 を利用し、ニッケル—ジアミン—アセテート錯体の構造最適化、振動計算、TD-DFT 計算を行った。汎関数は um06 を用いた。また基底関数は gen キーワードを用い、Ni: SDD、その他の原子 (C,H,N,O) は 6311+g(d,p)を用いた。

3. 結果

IR、UV、CD スペクトルいずれにおいても、実測値と理論スペクトルはよい一致を示した。

4. まとめ

本研究では、新規ニッケル—ジアミン—アセテート錯体の固体及び溶液中の構造について、理論計算科学を駆使して解析した。X 線構造解析から得られた構造情報を初期座標として用い、構造最適化、振動計算、TD-DFT 計算を行った。その結果、IR、UV、CD スペクトルいずれにお

いても、実測値と理論スペクトルはよい一致を示すことが分かった。

5. 今後の計画・展望

今後は、本年度得られた知見を基盤に、錯体触媒及び反応基質群のフロンティア軌道について解析を行い、反応機構についてより詳細に理解するとともに、基質適用範囲の拡張にも取り組む予定である。また、当該反応については、触媒サイクルについて、更に詳細に検討する予定である。

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

国内学会発表

学会名: 第 40 回反応と合成の進歩シンポジウム

場所: 東北大学萩ホール

日時: 2014 年 11 月 10 日

演題: α -ケトエステルと(*E*)-ニトロンを用いる触媒的不斉[3+2]環化付加型反応の開発: 歪みを内包するキラリニックル-ジアミン錯体触媒の創製

発表者: ◦五月女宜裕、中村元太、LECTARD Sylvain、土本晃久、村中厚哉、内山真伸、橋爪大輔、袖岡幹子

国内依頼講演

学会名: 日本化学会新領域グループ「精密物質変換のための分子空間化学」キックオフシンポジウム

場所: 東京理科大学神楽坂キャンパス

日時: 2014 年 8 月 30 日

演題: 有機触媒・金属触媒・酵素を用いる分子空間制御

国際依頼講演

学会名: Workshop on Chirality in Chiba University 3rd Symposium

場所: Chiba university (Nishi-Chiba campus)

日時: 2015 年 3 月 10 日

演題: Exploring chemical strategies to control chiral environments constructed by molecular catalysts and enzymes