

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*、山口 滋*

所属 : *環境資源科学研究センター 触媒・融合グループ

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

我々の研究室では、遷移金属触媒を用いる有機反応の開発およびその機構研究を行っている。反応機構の解明および詳細な理解は学術的に重要であり、新たな反応の開発に必須である。反応開発で得られた実験結果と量子化学計算による結果を相補的に用いることで機構を明らかにすることを目的とした。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian09 プログラムによって DFT 計算を行った。理論には B3LYP または M06-2X、基底関数には 6-31G(d, p), LanL2DZdp などを用いた。中間体および遷移状態の構造最適化、振動数解析および IRC 解析を行った。

3. 結果

銅触媒を用いるトリフルオロメチル化反応を中心に種々の反応機構を検証した。得られた計算結果の多くは、反応速度解析などの実験事実から得られた結論を支持するものであった。また、実験的に解明が難しい反応経路については計算結果による遷移状態および中間体のエネルギー差を比較することで詳細な議論が可能となった。

4. まとめ

量子化学計算によって、実験事実から得た結論を裏付けることができた。また、実験的に議論が難しい経路については計算結果からより有利な経路を見積もることができた。

5. 今後の計画・展望

得られた結果を新規反応の開発に活かすと共に、引き続き反応機構に関する研究を進めたい。

平成 27 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1) “Aminotrifluoromethylation of Olefins via Cyclic Amine Formation: Mechanistic Study and Application to Synthesis of Trifluoromethylated Pyrrolidines”

Kawamura, S.; Egami, H.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4865–4873.

2) “ Mechanistic Study on A Unique S_N2'-type Reaction of Allylic Alcohols with Organolithium Reagent Accelerated by A Proximal Trifluoromethyl Group”

Egami, H.; Usui Y.; Kawamura, S.; Shimizu, R.; Nagashima, S.; Sodeoka, M.

J. Fluorine Chem. **2015**, *179*, 121–128.