

量子化学計算による 1,1,2-トリクロロ-2-アリールエチレンにおける 熊田カップリング反応の遷移状態探索と反応選択性の解析

近畿大学 理工学部 西谷 京祐

目的 松本らが報告した1,1,2-トリクロロ-2-アリールエチレンにおける熊田-玉尾-コリューカップリング反応は、複雑な多段階機構で進行する。本研究では、反応の起点となる化合物1の部位選択性が、どのような反応機構および電子的・立体的要因によって制御されているかを理論的に解明し、反応選択性の制御への貢献を目指した。

内容 大阪大学D3センターの大規模計算機システムを利用し、量子化学計算ソフト Gaussian 16 を用いた密度汎関数法（DFT）計算を実施した。計算レベルはB3LYP/LanL2DZとし、モデル配位子としてPMe₃を採用。QST法による遷移状態探索、IRC計算による経路検証、および振動解析に基づくギブズ自由エネルギー（ ΔG ）算出により、酸化的付加から還元的脱離に至る全過程を解析した。

結果 解析の結果、部位選択性は最初の酸化的付加段階における速度論的要因（経路Bの活性化エネルギーが経路Aより2.4 kcal/mol低い）によって決定されることが判明した。続くトランスメタル化や還元的脱離の過程においても経路Bの速度論的優位性が維持されており、最終的な生成物選択性が実験事実と一致することを理論的に裏付けた。

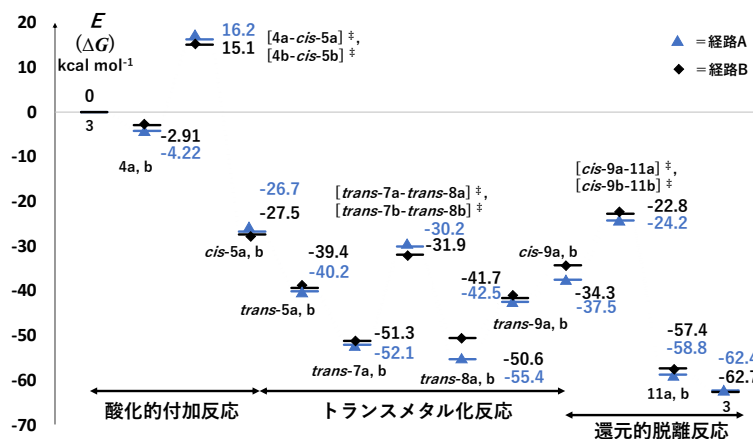


図 本反応のエネルギープロファイル

利用した計算機 SQUID Gaussian

ノード時間

1838 + 255(試用) 時間

1ノード