

MERIT インターンシップ報告書

理学系研究科化学専攻
生物無機化学研究室 博士3年
MERIT 8期生
Han Mengying

実施期間

2021年10月4日~11月12日

受け入れ先

分子科学研究所 江原グループ

テーマ

理論計算による多孔性超分子結晶における長距離オレフィン移動反応のメカニズムの研究

研究概要

この内容は将来における原著論文に関連する情報公開の問題を避けるため、抽象化されている。

[研究背景・目的]

当研究室では、環状ヘキサアミン **L** と PdCl₂ 塩が 4 種の異性体を有する中性三核錯体 [Pd₃LCl₆] を形成し、自己集合により多孔性結晶 Metal-Macrocyclic Framework (MMF) を生じることを報告した。先行研究では、事前に光活性化された MMF を不均一触媒とするオレフィン移動反応の開発に成功した^[1]。また最近、一部の基質が良好な反応性を示すと同時に、二重結合部位が多段階で移動する長距離オレフィン移動反応が高効率に起こることを見出した。反応中、内部オレフィンの総転化率は非常に低いことにより、長距離オレフィン移動反応が Chain-walking メカニズムで進行することが分かった。さらに、長鎖や分岐鎖を持つ基質の反応性が著しく低かったことから、基質特異性を示すことが明らかになった。

MMF を触媒とする長距離オレフィン移動反応の反応経路と基質特異性につながる反応過程の立体障害を明らかにすることを目指して、私は分子科学研究所の江原グループで、インターンシップの形式で理論計算の研究

を行なった。

[研究方法・内容]

全ての計算を Gaussian 16 A.03 プログラムで行なった。

(1) 基質 1 の長距離オレフィン移動反応の反応経路のシミュレーション
MMF ナノチャンネルにおける長距離オレフィン移動反応の反応経路を解明するために、Pd—H 計算モデルを利用し、アルキルメカニズムに従う反応経路を計算した。計算方法には B3LYP 密度汎関数法を用いた。Pd には LANL2DZ 基底関数セット、その他の原子には 6-31(d)か 6-311+G(d,p)基底関数セットを用いた。

基質 1 に対する可能な反応経路は 2 通りであると考え、2 つの経路の重要な反応中間体のエネルギーを計算し、エネルギープロファイルを作成した。そのうち、合理的なエネルギー変化を示す経路が実際の反応経路であると考えられた。

(2) 基質 2 の長距離オレフィン移動反応過程における立体障害の調査

基質 2 では、長距離オレフィン移動反応がほとんど起きなかった。この原因としては、(1) 基質 2 の一部が MMF ナノチャンネルの内壁と相互作用すること、および (2) 基質 2 がより大きな分子サイズを持つことにより、反応中に MMF チャンネル内でスムーズに配向・配座変化できないことが考えられた。

これらの状況を計算するために、ONIOM 法による Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) 計算を行なった。QM/MM 法とは、高精度な量子力学的手法 (QM) と高効率な分子力学法 (MM) の各々の長所を組み合わせ、複雑な化学系に適用できる計算化学手法のことである。本研究では、コア(QM) が基質と Pd-H/Pd-Cl 錯体で構成されており、LANL2DZ と 6-31G(d)基底関数セットを用い、B3LYP 密度汎関数法で計算された。MMF チャンネルを含めた外部(MM)は半経験的分子軌道法 PM6 で計算された。ここで使った MMF の構造は単結晶 X 線構造解析から得られたものであった。

その結果、(1)基質 2 が MMF と相互作用しても、相互作用がない場合に比べてエネルギーはそれほど高くならなかった。(2)反応進行に必要な基質 2 の配向・配座変化に伴ってエネルギーは大きく変化せず、反応はスムーズに進行できると考えられた。

理論計算に基づく上記の知見から、長鎖骨格を持つ基質 2 の反応過程においても、予想に反して MMF チャンネル内で大きな立体障害は生じないことが示唆された。得られた結果を元に、基質特異性のメカニズムについて実験と計算の両面から更なる検証を進めている。

謝辞

本インターンシップを受け入れ、ご指導頂いた分子科学研究所の江原正博教授に心より感謝申し上げます。研究にご協力頂いた分子科学研究所の趙佩博士にもお礼申し上げます。最後に、このインターンシップをご支援頂いた東京大学塩谷光彦教授、田代省平准教授、貴重なインターンシップの機会をご提供頂いた MERIT プログラムに心より感謝申し上げます。

参考文献

[1] M. Shionoya, et al, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 202-206.