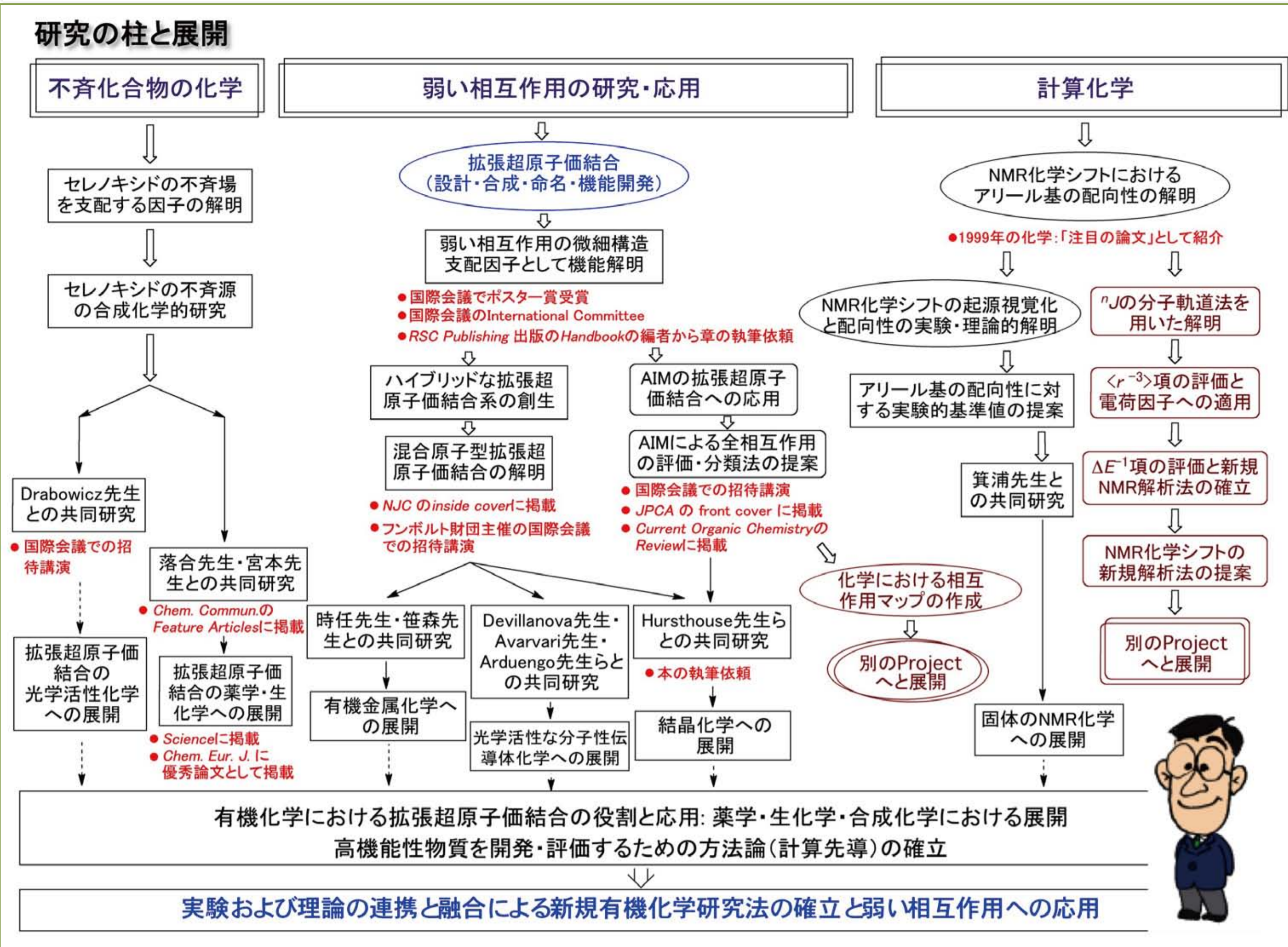
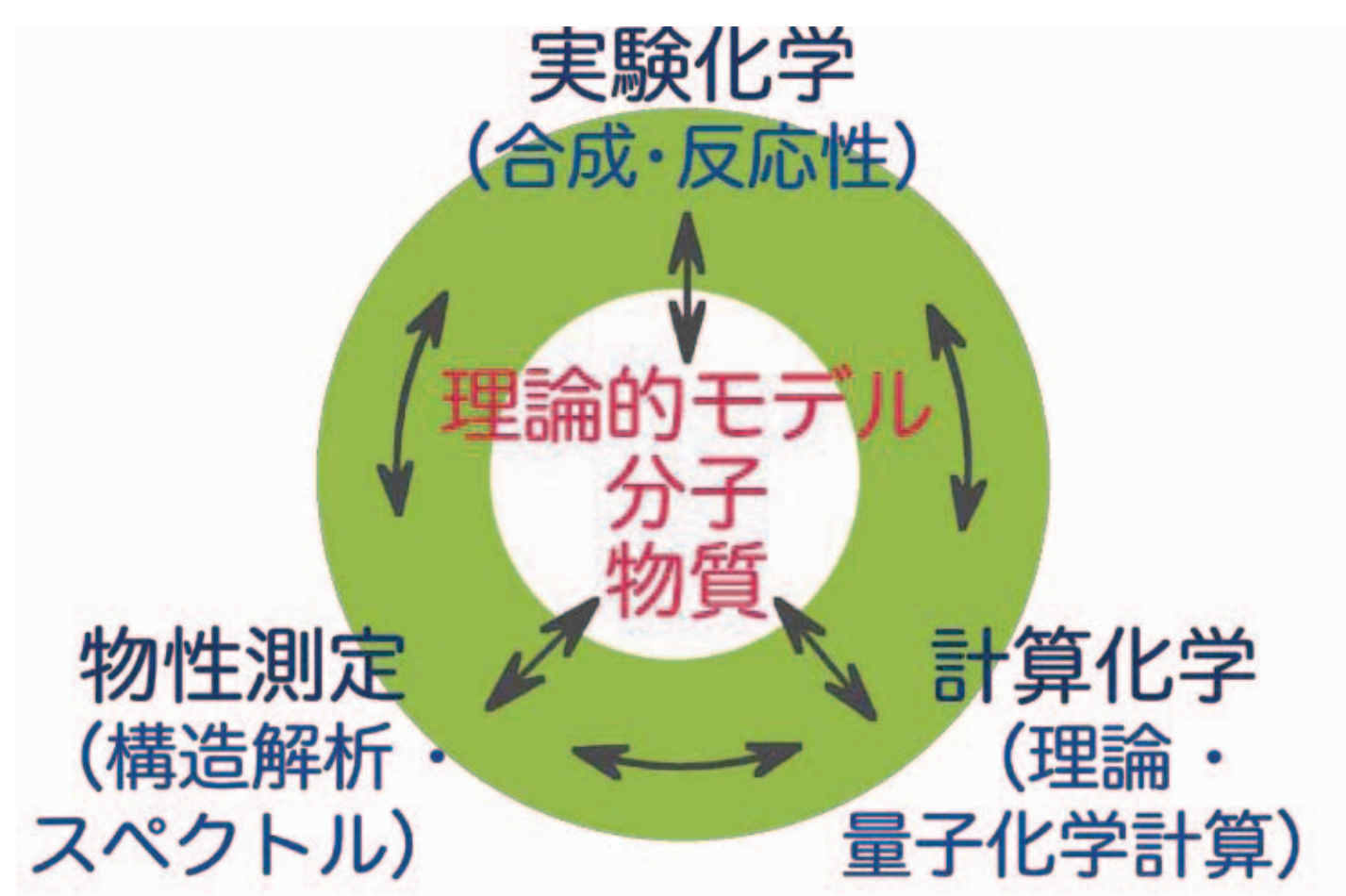
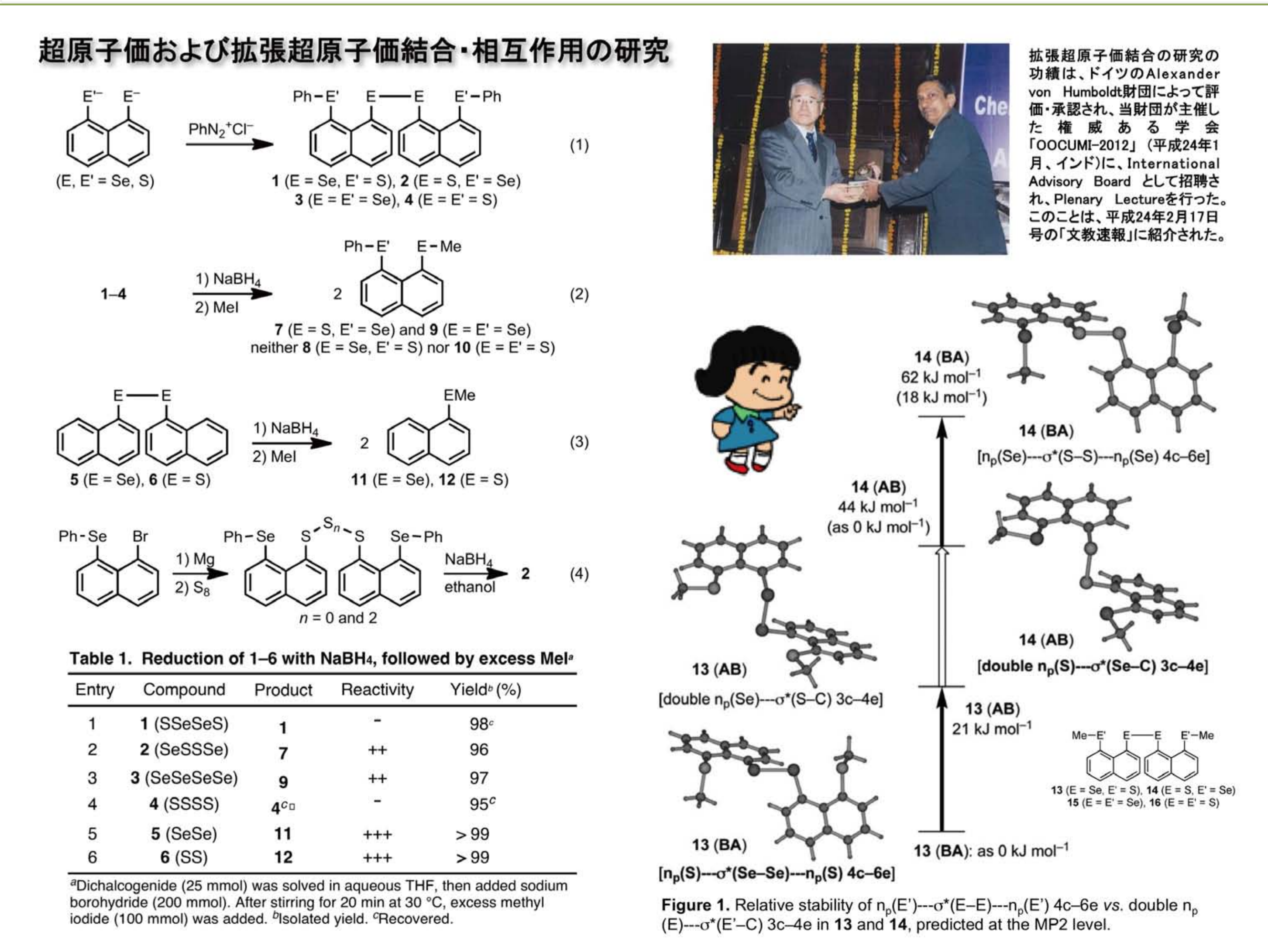
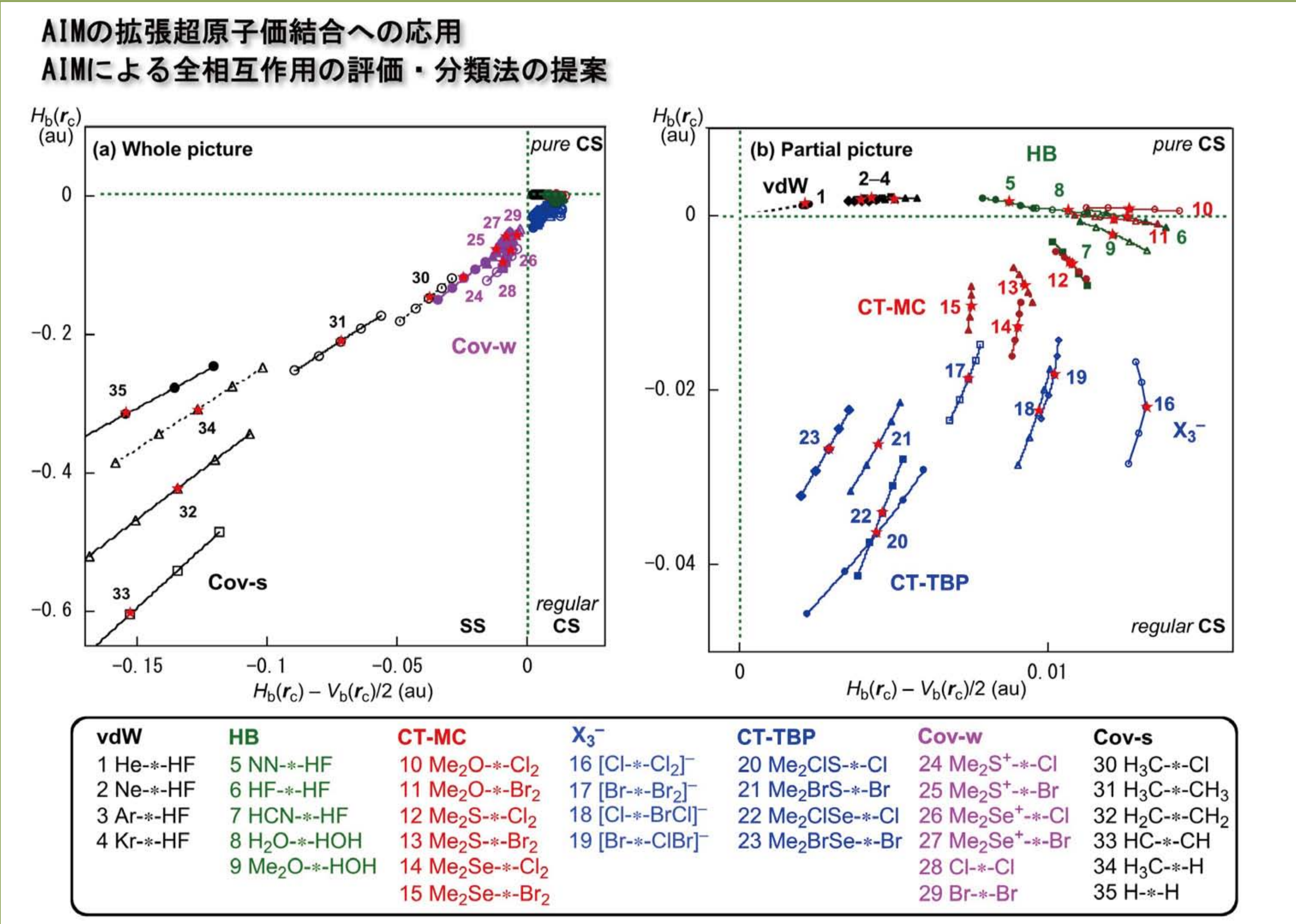


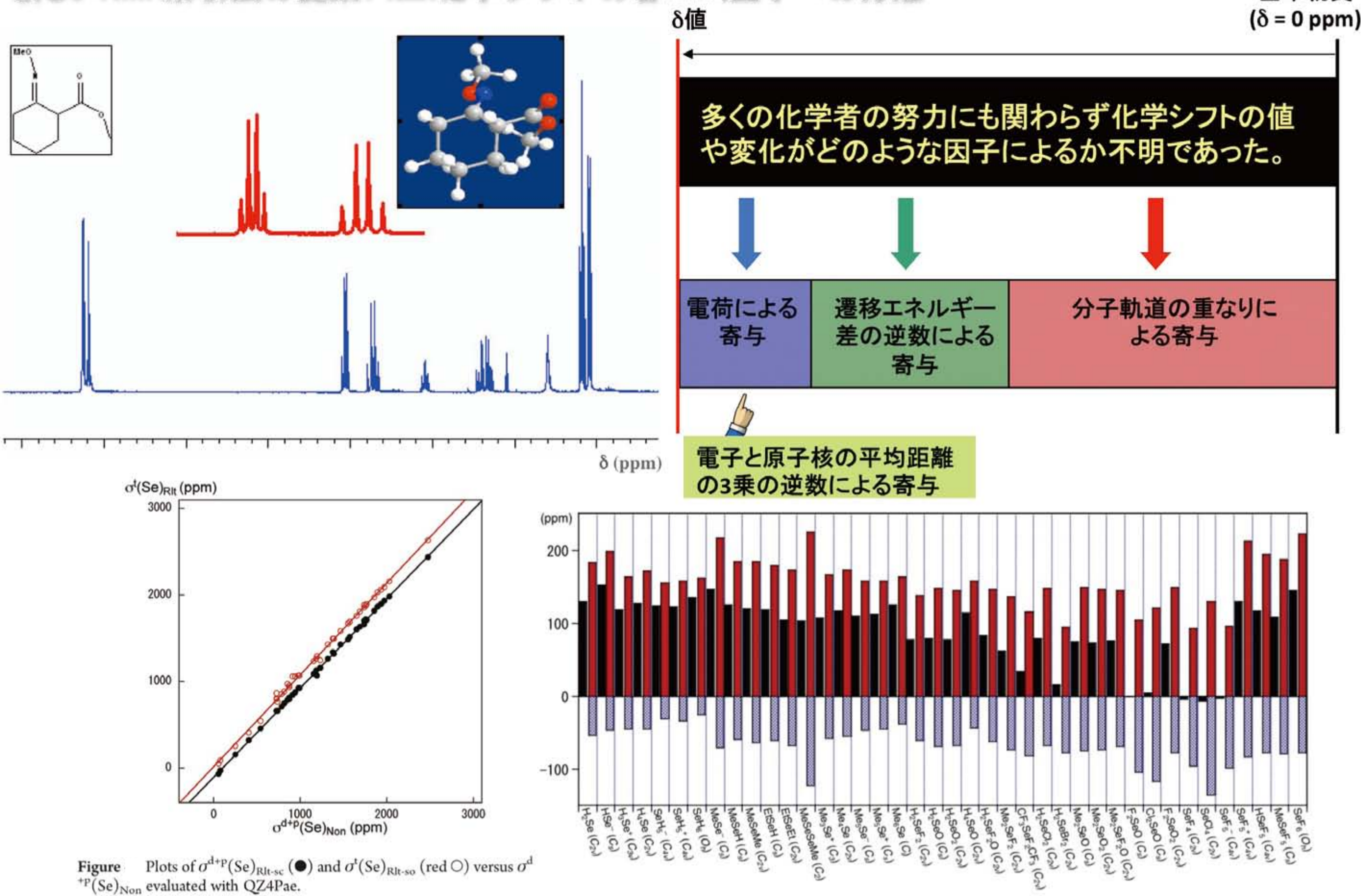
# 実験および理論の連携と融合による新規有機化学研究法の確立と弱い相互作用への応用

代表者 精密物質学科 教授 中西 和郎



新しいNMR解析法の提案: NMR化学シフトの各支配因子への分離



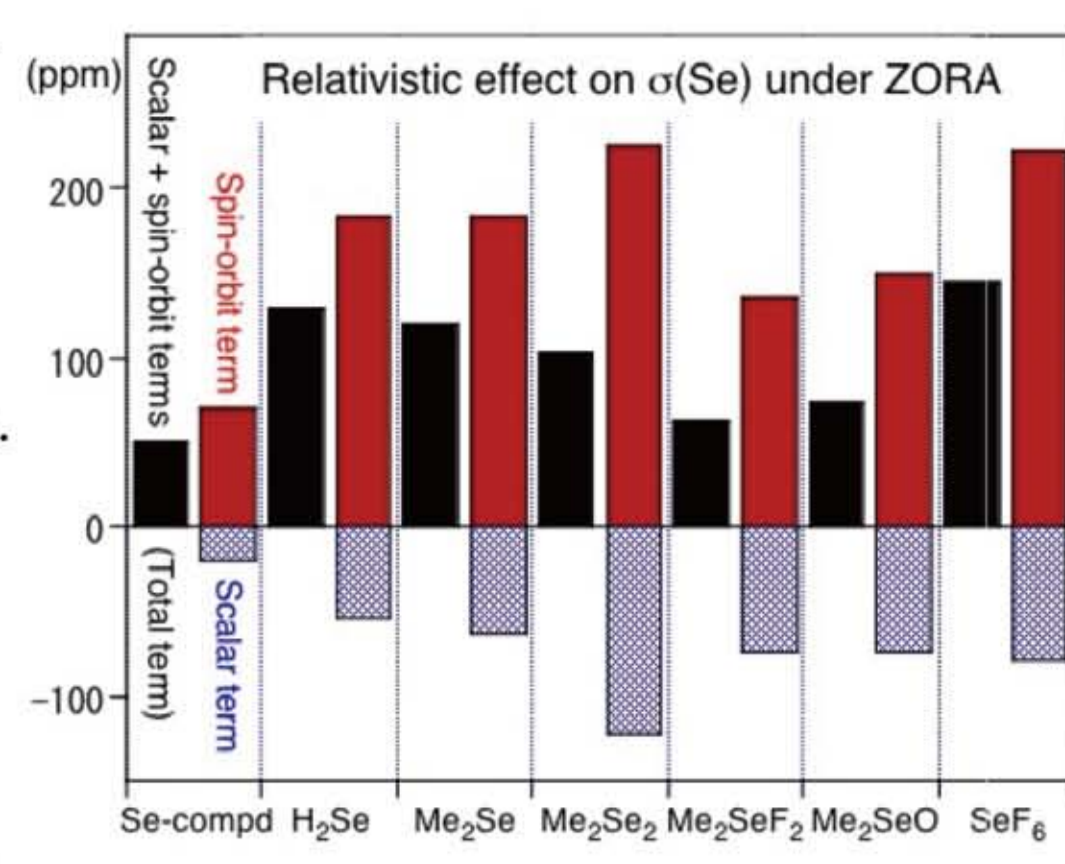
相対論効果の適応

$$\sigma^{\text{total}}(N) = \sigma^{\text{Rlt-sc}}(N) + \sigma^{\text{Rlt-so}}(N) + \sigma^{\text{Non}}(N)$$

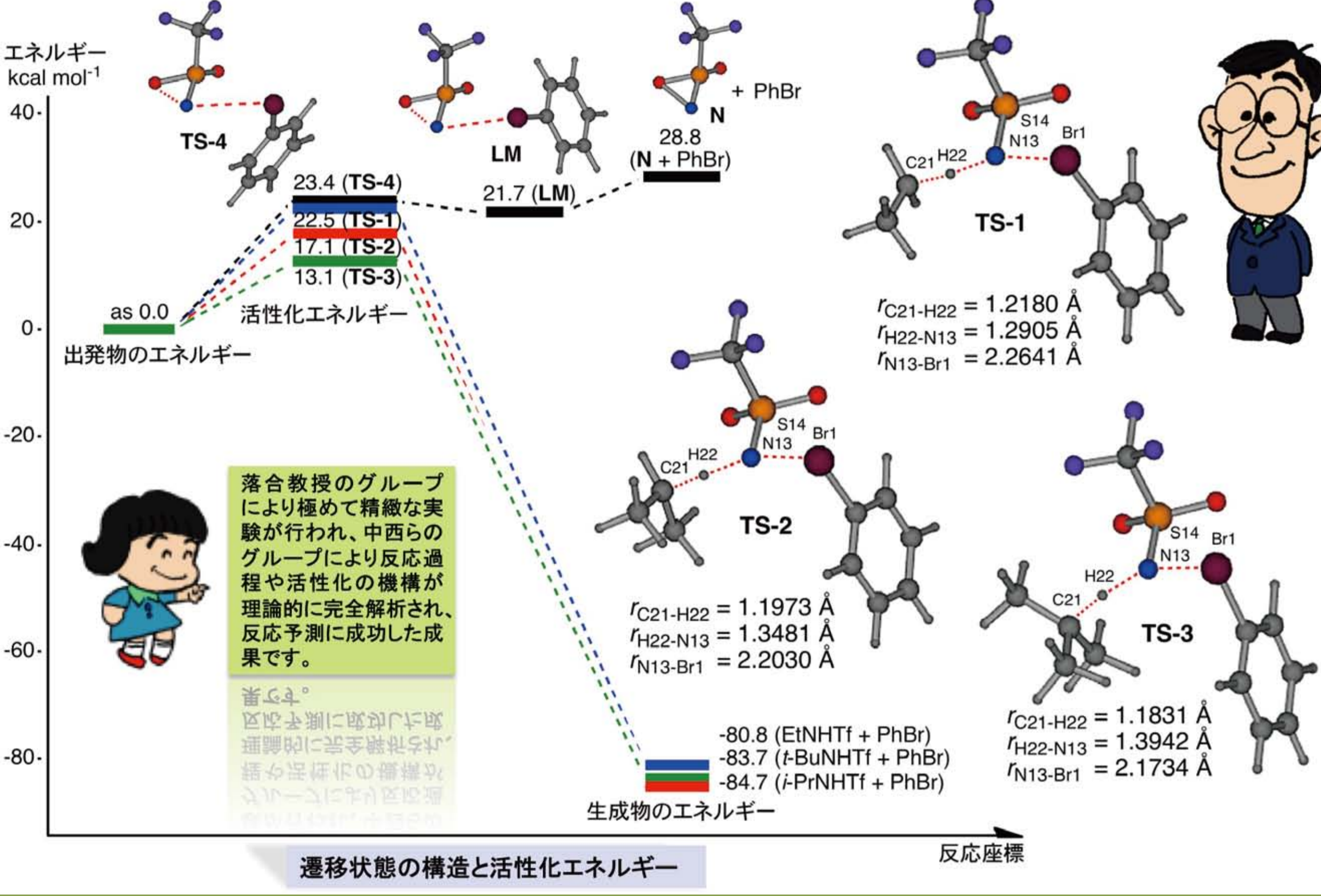
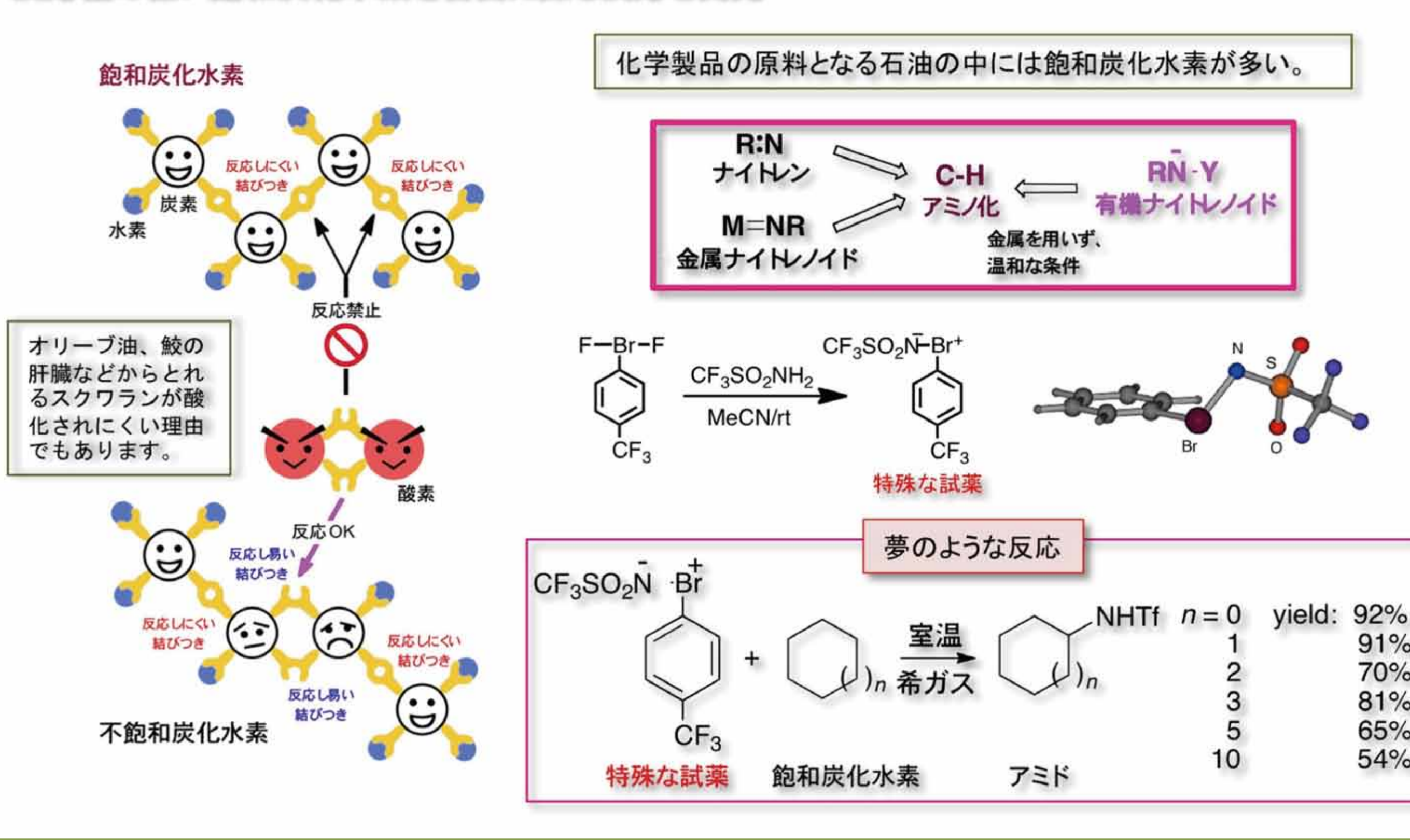
$$= \sigma^{\text{Rlt-sc}}(N) + \sigma^{\text{Rlt-so}}(N) + [\sigma^{\text{Non}}(N; \Delta E^{-1}) + \sigma^{\text{Non}}(N; r^{-3}) + \sigma^{\text{Non}}(N; S_{\text{AMO}})]$$

$\sigma^{\text{Rlt-sc}}(N)$  and  $\sigma^{\text{Rlt-so}}(N)$  for  $N = \text{Se}$ :

1. Relativistic effect on  $\sigma(\text{Se})$  is evaluated separately by scalar relativistic and spin-orbit terms in the framework of ZORA.
2. Ranges of the effect with QZ4Pae at the spin-orbit ZORA level as follows:
3. Changes in bond distances and angles affect on  $\sigma(\text{Se})$ . However, the magnitudes of the relativistic terms seem not so large.
4. The  $\sigma(\text{Se})$  values containing the scalar and spin-orbit relativistic terms correlate well with the observed values.
5. While the  $\sigma(\text{Se})$  values with no relativistic effect also correlate well with the observed values, those only with the scalar relativistic terms did not reproduce the observed values.
6. Basis sets of TZ2Pae would also be employed for usual calculations.
7. Factors to affect on  $\delta(\text{Se})$  and  $\sigma(\text{Se})$  are considered.



反応性の低い飽和炭化水素を自由に操る反応を開発



Science 332, 448 (2011); DOI: 10.1126/science.1201686

### Highly Regioselective Amination of Unactivated Alkanes by Hypervalent Sulfonylimino- $\lambda^3$ -Bromane

Masahito Ochiai,<sup>1\*</sup> Kazunori Miyamoto,<sup>1</sup> Takao Kaneaki,<sup>1</sup> Satoko Hayashi,<sup>2</sup> Waro Nakanishi<sup>2\*</sup>

Amination of alkanes has generally required metal catalysts and/or high temperatures. Here we report that simple exposure of a broad range of alkanes to *N*-triflylimino- $\lambda^3$ -bromane **1** at ambient temperature results in C-H insertion of the nitrogen functionality to afford triflyl-substituted amines in moderate to high yields. Marked selectivity for tertiary over secondary C-H bonds was observed; primary (methyl) C-H bonds were inert. Addition of hexafluoroisopropanol to inhibit decomposition of **1** dramatically improved the C-H amination efficiencies. Second-order kinetics, activation parameters (negative activation entropy), deuterium isotope effects, and theoretical calculations suggest a concerted asynchronous bimolecular transition state for the metal-free C-H amination event.

和歌山大と徳島大の共同研究論文、「サイエンス」に掲載

2011年5月7日

和歌山大と徳島大の共同研究グループがまとめた化学反応に関する基礎研究の論文が、アメリカの科学誌「サイエンス」に掲載された。植物油やポリエチレンなどに含まれる「飽和炭化水素」から、別の有機化合物を簡単に作る方法を見つけたという内容で、医薬品や農業などの開発に応用できるといふ。

和歌山大に在籍する研究者の論文がサイエンスに掲載されるのはまわって珍しく、大学のデータベースで検索できる1997年以降では初めてという。

研究グループは、和歌山大がシステム工学部の中西和郎教授ら2人、徳島大が薬学部の落合正仁教授ら3人。論文は4月22日付の号に掲載された。また、イギリスの科学誌「ネイチャー」の同28日付の号にも研究の概要が紹介された。

特殊な試薬を使うことで、常温で通常の気圧の下でも飽和炭化水素に「アミノ基」を化合させることに落合教授らが成功し、2005年、中西教授に実験結果の解析を依頼。中西教授らが化合物の仕組みを理論的に裏付けたという。飽和炭化水素は炭素と水素原子からなる化合物で、希少な金属を使ったり、高温・高圧にしたりしないと反応しないといわれている。

中西教授によると、これまで別の物質での反応について数度サイエンスに投稿したが、掲載されなかった。今回は「精密(ちみづ)な実験結果から理論が明確になった」と中西教授。「できないと考えられていた反応を可能にしたインパクトが評価されたと、受け止めています。

サイエンスは米科学振興協会が毎週1回発行し、ネイチャーと並び世界で最も影響力がある科学誌とされている。(上田真美)

RESEARCH HIGHLIGHTS

392 | NATURE | VOL 472 | 28 APRIL 2011

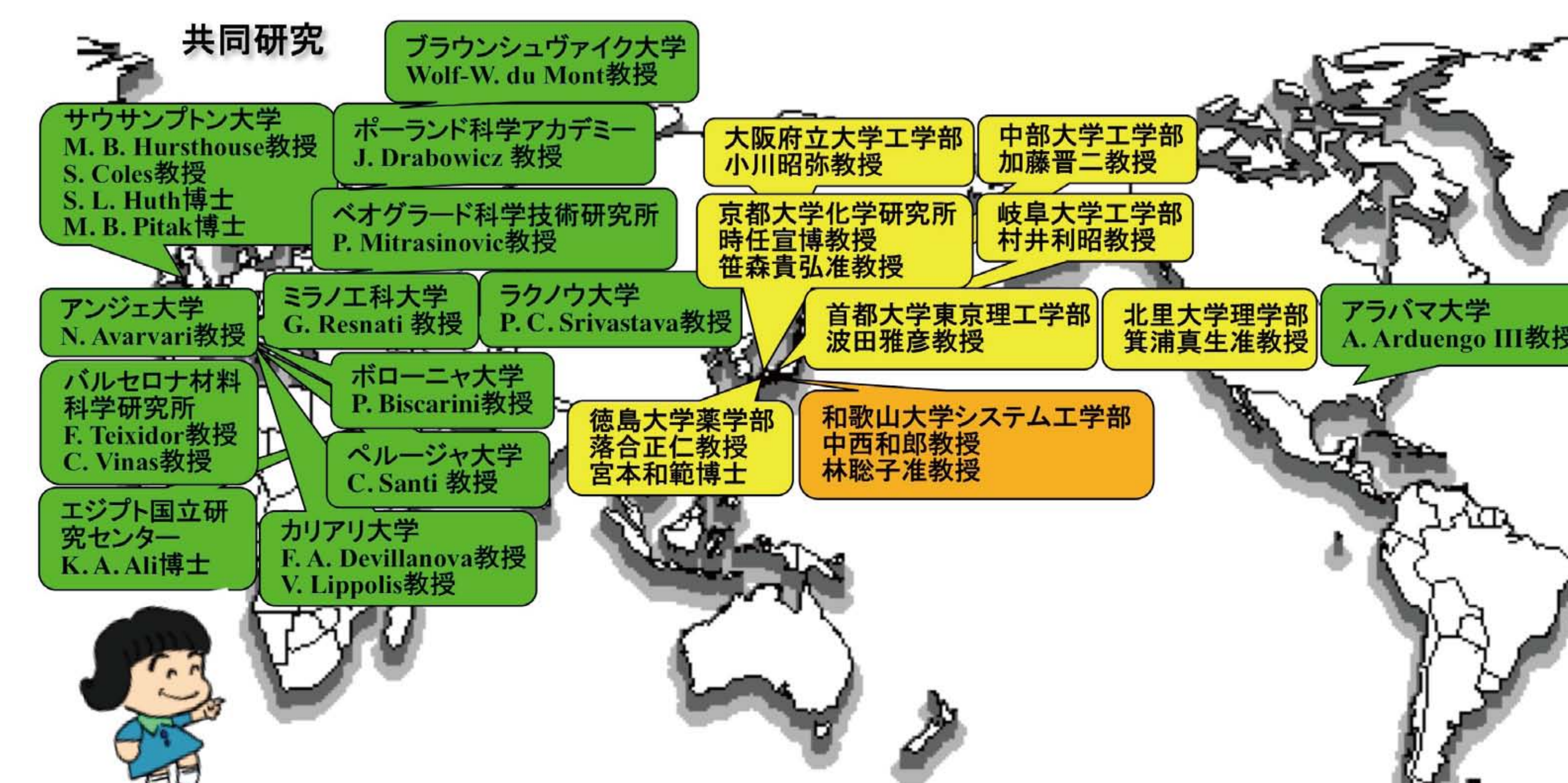
ORGANIC CHEMISTRY

### Alkanes to amines by bromine

Chemists have been seeking simple ways of inserting nitrogen or other elements into alkanes — simple hydrocarbons with just single bonds — to turn them into more useful molecules, such as drugs. Now Masahito Ochiai at the University of Tokushima in Japan and his colleagues show that a reactive bromine-based compound can be used for the addition of nitrogen without the traditional need for a metal catalyst or high temperature. They used *N*-triflylimino- $\lambda^3$ -bromane to insert nitrogen into a variety of alkanes at room temperature. Not only did this reaction achieve reasonable yields, in many cases it also selectively added nitrogen in just one of two possible positions. *Science* 332, 448–451 (2011)

まとめ

1. 拡張超原子価相互作用の理論的な再検討を行い、求められている特異な相互作用系として再提供。
  - ▶ 本相互作用系の適用により出現した機能の機構の解析が可能となった。
  - ▶ その応用により新規な機能開発を可能にし、実現に導く。
2. 計算科学の手法を駆使した、高機能性物質を開発・評価するための方法論(計算先導)の確立。
  - ▶ 開発費や時間の節約はもとより、地球環境の保全にも大きな成果が期待される。
  - ▶ 新規な物理的・化学的性質を解明・開発し、次世代の材料を開発するための基礎的・応用的研究が行える。
  - ▶ 目に見えない機能発現の因子等の可視化により直感的な感性の深化をもたらす。
  - ▶ 具体的な高機能性物質を開発におけるブレイクスルーを引き起こす。
  - ▶ 新たな観点を備えた人材育成に貢献できる。
3. 新規で特異な相互作用様式を創生・解析。弱い相互作用を可能な限り自由に操ることができるよう化学における相互作用マップの作成。
  - ▶ 期待される機能を発現させるための有効な相互作用の組み合わせに関する指針を提示できる。



W. Nakanishi, "Hypervalent Chalcogen Compounds" in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Ed. F. A. Devillanova, Royal Society of Chemistry (英国王立化学会出版), Cambridge, Chapter 10.3, pp. 644-688 (2006).

2nd Edition Book-chapters 12.3 and 12.4 (2013).

RSC Publishing

Bentham Science社の科学・技術・医学分野の学術誌に執筆を依頼された。

学術論文(査読有) 14件、学術書(章担当) 3件、国際会議発表(査読有) 11件、国内学会発表 20件、外部資金 科研費 3件(基盤(B) 1件、基盤(O) 2件)、本年度も複数申請中、外国人招へい研究者事業 1件。その他 文教連報 1件、マスコミ報道 10件。

イギリス王立化学会(RSC)の論文誌に論文掲載された筆者が申請できるRSCの海外研修の支援に応募・採択されたフランスのアンジェ大学(フランス国立科学センター)の科学者のホストを務めた。外国人招へい研究者事業でベオグラード科学技術研究所のMitrasinovic教授のホストを務めた。

アメリカ化学会発行のimpact factor (IF) 8.580と世界ランキング上位の権威ある学術専門誌に論文掲載された。Wiley-VCH発行のIF 5.382と世界ランキング上位の権威ある学術専門誌に優秀論文(Very Important Papers: VIP)として掲載された。RSC発行のIF 5.79と世界ランキング上位の権威ある学術専門誌にFeature Articleとして掲載された。

www.rsc.org/chemcomm | ChemComm