

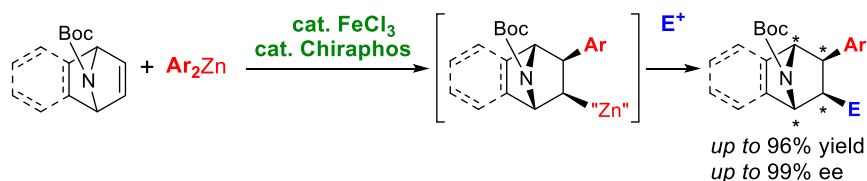
効率的有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成

Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

京都大学 化学研究所 元素科学国際研究センター 有機分子変換化学 中村 正治

研究成果概要

カルボメタル化反応は有機金属種のアルケンやアルキンに対する 1,2-付加により炭素-炭素結合形成を行う重要な合成手法である。特に、オキサ、もしくはアザビシクロアルケンへの遷移金属触媒を用いた不斉カルボメタル化反応は複数の不斉点を導入した炭素骨格を一挙に構築できることから、キラルビルディングブロック合成手法として重要な位置付けにある。これまでに、ロジウムやパラジウムなどの貴金属を触媒として用いる不斉カルボメタル化反応が開発されているが、カルボメタル化中間体の  $\beta$ -脱離が優先することで、開環型の生成物しか得られないことが課題とされてきた。これに対し、我々は地殻埋蔵量が多く、環境調和性の高い鉄を触媒とすることで、閉環型の生成物が効率良く得られる不斉カルボメタル化反応の開発に成功した。



本課題では、X線吸収分光法 (XAS) と DFT 計算を併用することで、鉄触媒による不斉カルボメタル化反応の中間体の解明に取り組んだ。量論反応により鉄塩、不斉ビスホスフィン配位子、種々の当量数のジアリール亜鉛、およびアザビシクロアルケンを反応させ、得られた鉄錯体中間体の XAS スペクトルから、+II 価のビスホスフィンジアリール鉄錯体が目的のカルボメタル化生成物を与える反応中間体であることを明らかにした。さらに、Gaussian16 を用いた反応経路解析から反応中間体として考えられるジアリール鉄錯体を用いて XAS スペクトルのフィッティング解析を行った結果、反応溶液中において四面体型のジアリール鉄種が生成していることが明らかになった。

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを用いることにより、迅速な計算機化学的な検討ができた。この成果を報告すると共に謝意を表す。

発表論文(謝辞なし)

“Iron-catalysed enantioselective carbometallation of azabicycloalkenes” Adak, L.; Jin, M.; Saito, S.; Kawabata, T.; Itoh, T.; Ito, S.; Sharma, A. K.; Gower, N. J.; Cogswell, P.; Geldsetzer, J.; Takaya, H.; Isozaki, K.; Nakamura, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6975–6978.