

Title	高効率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
Author(s)	中村, 正治
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2018), 2017: 12-12
Issue Date	2018-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/230715
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

高効率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附属元素科学国際研究センター有機分子変換化学領域 中村 正治

研究成果概要

当研究室では、フッ化鉄と N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子を用いることでビアリールカップリング反応¹やアリール-アルキルカップリング反応²が効率よく進行することを見出している。今回、DFT 計算によりアリール-アルキルカップリング反応における反応機構解析を行ったところ、鉄アト錯体を中間体とする Fe^{II}/Fe^{IV} の触媒サイクルで反応が進行していることが示唆された (Figure 1)。つまり、(NHC)Fe^{II}F₂ と MeMgCl との反応により生成するアト錯体[(NHC)Fe^{II}F₂Me]MgCl に対して、ハロゲン化アリールが酸化的付加することで(NHC)Fe^{IV}F₂MePh が生成する。その後、(NHC)Fe^{IV}F₂MePh からの還元的脱離により生成物を与える。なお、フッ素アニオンおよび NHC 配位子はそれぞれ強い π-ドナー性と σ-ドナー性を有していることから、本反応では高原子価鉄中間体の安定化に寄与していると考えている。

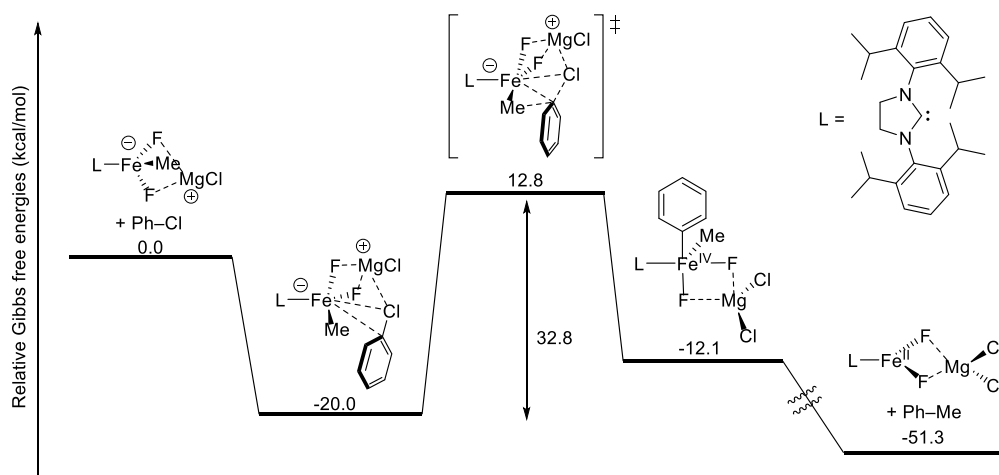


Figure 1. Energy diagram for oxidative addition and reductive elimination at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

参考論文

(1) a) Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844–9845. b) Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Ishizuka, K.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949–11963.

(2) Agata, R.; Iwamoto, T.; Nakagawa, N.; Isozaki, K.; Hatakeyama, T.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Synthesis* **2015**, *47*, 1733–1740.