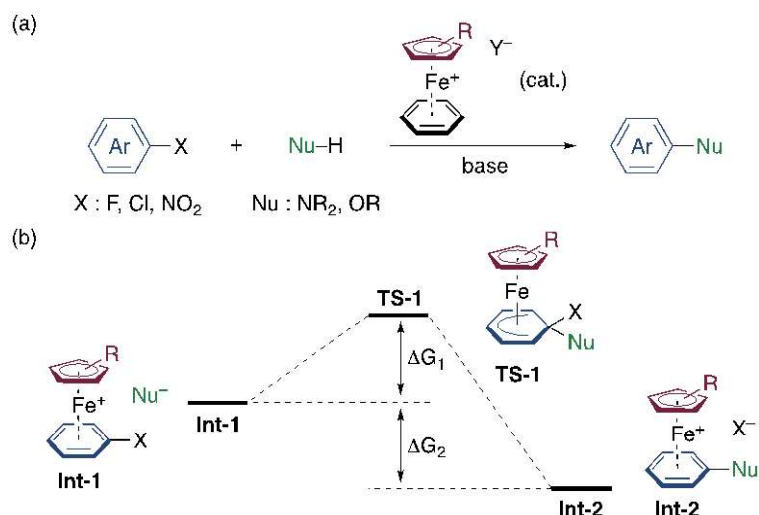


新規鉄触媒による触媒的パイ平面活性化を活用した炭素－ヘテロ原子結合形成反応の開発
Iron-Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation through π -Plane Activation

京都大学 化学研究所 道場貴大

研究成果概要

遷移金属のアレーンへの η^6 配位を活用した触媒反応の開発が近年注目を集め、これまでにルテニウムやロジウムを用いた触媒反応が開発されてきた。そこで我々は、これらの遷移金属と比べてより強力な電子求引性を有するカチオン性シクロペンタジエニル鉄(II)型触媒(Cp^RFe^+)による触媒的炭素(sp^2)－ヘテロ原子結合形成反応の開発を着想した。本反応は芳香族求核置換反応($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$)様の機構で進行するために、 σ 結合活性化機構では低活性なフルオロアレーン、クロロアレーン、ニトロアレーンのアミノ化やアルコキシ化が温和な条件下達成できると期待される。



本研究課題では $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 反応の活性化エネルギー(ΔG_1)、および、反応前後のエネルギー変化(ΔG_2)を Gaussian 16 パッケージを用いて計算することにより見積もった。計算の結果、本 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 反応は 100°C 程度の加熱条件下で十分進行し、シクロペンタジエニル配位子(Cp)の方が、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子(Cp^*)の場合よりも活性化エネルギーが小さくなることがわかった。さらに、本 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 反応の活性化エネルギーは Cp^RFe^+ が配位していないアレーンへの $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 反応の活性化エネルギーよりも有意に低く、触媒としての作用を確認した。さらに ΔG_2 の計算結果からは、多くの場合において反応は不可逆であることが明らかとなった。

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る。