

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

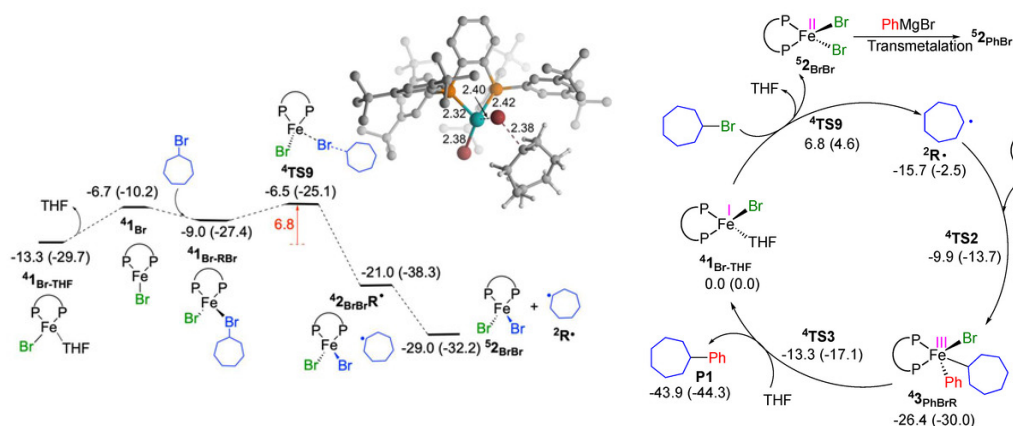
Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

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

クロスカップリング反応は工業化学プロセスにおける最も重要な基盤化学技術の一つであり、液晶や EL 材料、医薬品の分子骨格構築に幅広く利用されている。従来のクロスカップリング反応はパラジウム等の貴金属触媒を用いて行われてきたが、地殻埋蔵量が少なく、地域遍在性も高い貴金属の利用は持続的な社会構築という観点から必ずしも望ましいことではない。加えて、貴金属の多くは生態系への悪影響が懸念される環境負荷の大きな元素であり、実用プロセスにおいては製品への残留度が問題になることが多い。我々はこの様な問題を解決するために、遷移金属の中で最も高い地殻埋蔵量を有する鉄に着目した触媒開発に取り組んできた。鉄は安定供給が可能であるだけでなく、毒性が極めて低いという特徴を有する。このような背景から、我々の研究グループでは、鉄触媒クロスカップリング反応の開発に取り組んできた。

本課題では、鉄触媒によるハロアルカンカップリング反応の反応機構を大規模 DFT 計算によって精査した。その結果、左下図に示すような、アルキルラジカル中間体の発生と金属ラジカル中心への結合を経由する、炭素-炭素結合生成段階の分子構造とエネルギーを明らかにすることができた。これによって右下図に示す、触媒サイクルを示す事ができ、これによってさらなる触媒開発・反応設計が可能となろう。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。



発表論文(謝辞あり)

“A DFT Study on Fe^I/Fe^{II}/Fe^{III} Mechanism of the Cross-Coupling between Haloalkane and Aryl Grignard Reagent Catalyzed by Iron-SciOPP Complexes”

Sharma, A. K.; Nakamura, M. *Molecules* **2020** 25, 3612