

酸非存在下におけるカルボカチオンの触媒的発生に基づいた結合形成反応
Bond Formation through Non-Acidic Catalytic Generation of Carbocation

京都大学大学院 工学研究科 長尾 一哲

研究成果概要

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利用し、有機化学反応の反応機構を解析した。具体的には、量子化学計算ソフトウェア Gaussian を利用して、①可視光駆動型コバルト協働触媒システムによるアルケンのヒドロアミノ化反応¹、②光触媒を用いた環状脂肪族カルボン酸の環拡大反応²を対象とした。

①では、想定中間体であるアルキルコバルト(IV)種と窒素求核剤との求核置換反応の遷移状態を探索し、コバルト錯体の構造が活性化エネルギーにどのように影響を及ぼすかを明らかにした。コバルト錯体に嵩高い構造を導入すると、炭素—コバルト(IV)結合が伸長し、求核置換反応の活性化エネルギーが他の構造に比べて低くなることが示唆された。

②では、環状脂肪族カルボン酸から誘導された活性エステル中間体のラジカルアニオン種におけるスピン中心移動の遷移状態を探索し、その活性化エネルギーを算出した。スピン中心移動による開環は低い活性化エネルギーで進行することがわかった。一方で、その後のカルボニル α 位のラジカルと還元剤との水素原子移動の過程について遷移状態を探索したもの、見つけることができなかった。

発表論文(謝辞あり)

1. Kishida, N.; Kobayashi, R.; Nakagawa, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2026**, 99, in press. DOI: [10.1093/bulcsj/uoag021](https://doi.org/10.1093/bulcsj/uoag021)
2. Shimono, H.; Kusakabe, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 45884–45892.