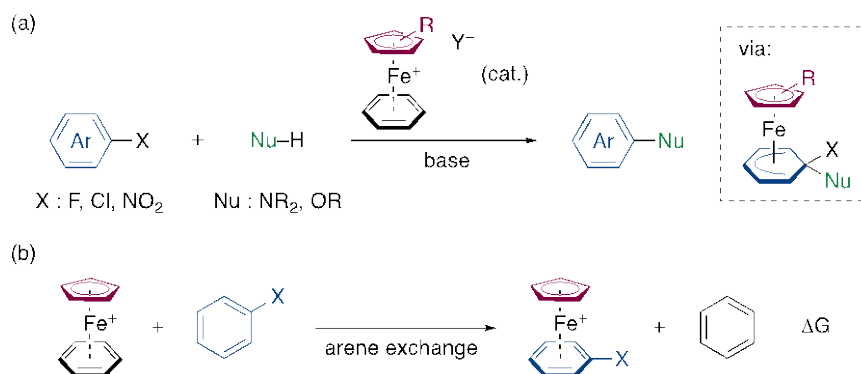


新規鉄触媒による触媒的π平面活性化を活用した炭素－ヘテロ原子結合形成反応の開発
Iron-Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation through π -Plane Activation

京都大学 化学研究所 元素科学国際研究センター 道場貴大

研究成果概要

遷移金属触媒による炭素(sp^2)－ヘテロ原子結合形成反応は、1990 年代の Buchwald-Hartwig 反応の発見以来、酸化的付加と還元的脱離を経る機構により実現されてきた(σ 結合活性化機構と呼ぶことにする)。一方で、遷移金属触媒の η^6 配位を経る π 平面活性化機構は、当量反応において σ 結合活性化機構では低活性な基質の活性化が報告されているにもかかわらず、触媒反応への適用は限定的である。そこで我々は、当量反応において他の遷移金属と比べて特に強力な π 平面活性化効果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(S_NAr)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ン、クロロアレン、ニトロアレ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。



本触媒反応を実現する鍵は、触媒に強力に η^6 配位したアレンの交換を促進することである。そこで今回我々は、アレンの $CpFe^+$ 触媒に対する配位力を、アレン交換反応の前後のエネルギーを 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。その結果、アレンの $CpFe^+$ 触媒に対する配位力は、アレンがメチル基やメトキシ基などの電子供与性基を有する場合に上がり、クロロ基やフルオロ基などの電子求引性基を有する場合に下がることが明らかとなった。また、ナフタレンなどの多環芳香族炭化水素の場合にも配位力が低下することがわかった。これらの知見から、基質の選択を適切に行い、触媒反応開発に繋げていくことが可能となる。

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。