

課題番号	Q21E-04
課題名（和文）	量子化学計算を活用した高活性分子触媒の開発
課題名（英文）	Development of high-active molecular catalyst by using density functional theory
研究代表者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学部 応用化学科 准教授 氏名 山本 哲也
共同研究者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 氏名 新井 直樹
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 氏名 中島 勇海
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 氏名 筒場 健介
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 氏名 梅田 怜

研究成果の概要（和文）

有機ホウ素化合物を炭素源に用いるパラジウム触媒反応は医薬品や農薬、有機 EL 材料などの多様な有機化成品の工業的生産に活用されている。しかし、パラジウム触媒系における有機ホウ素化合物の分解反応などの副反応の抑制は未だに難しく、環境に負荷を与えない超効率触媒プロセスの開発が望まれている。本研究では、*N*-ヘテロ環式カルベン（NHC）配位シクロメタル化パラジウム錯体と有機ホウ素化合物の反応性に着目し、SMC 反応における有機ホウ素化合物の分解過程と触媒構造の相関性を実験結果と、量子化学計算を用いて触媒構造と反応性の関連性を明らかにすることを志向し、量子化学計算を用いた高活性分子触媒の反応解析を行った。

研究成果の概要（英文）

In this study, we focus on the reactivity of *N*-heterocyclic carbene (NHC) π -coordinated cyclometallated palladium complex and organoboron compound, and experimentally and computationally investigate the correlation between the decomposition process of organoboron compound and the catalytic structure in the SMC reaction.

1. 研究開始当初の背景

有機ホウ素化合物を炭素源に用いるパラジウム触媒反応は優れた炭素-炭素結合形成反応であり、医薬品や農薬、有機 EL 材料などの多様な有機化成品の工業的生産に活用されている。

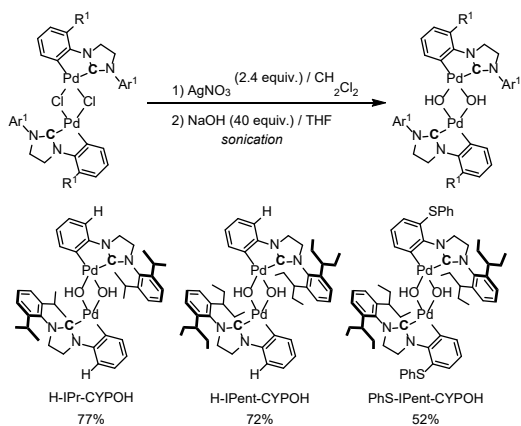
これまでに数多くの研究者が **Electron-rich and Bulky** のコンセプトのもとで多種多様な配位子を開発し、高活性な触媒が開発されてきたが、基質によって有機ホウ素化合物のプロトン化やホモカップリング反応などの副反応の起こりやすさはまちまちであり、「この基質の組み合わせにはこの触媒が良い」という傾向は蓄積されつつあるものの、いまだに基質に合わせた触媒や反応条件の最適化が求められるケースが多い。

2. 研究の目的

本研究は、NHC (*N*-ヘテロ環カルベン) を支持配位子とするシクロメタリ化パラジウム錯体 (CYP) を用いる有機ホウ素化合物のカルボニル化合物への付加反応に注目し、パラジウム触媒の構造と触媒活性の変化に関する実験的結果と量子化学計算に基づいた反応機構解析の結果から相関性を明らかにし、触媒構造因子を明確化することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに開発した CYP を用い、ヒドロキシ架橋 CYP (CYPOH) を合成した (Scheme 1)。



ついで、CYPOH を触媒に用いたアルコール合成反応の活性を評価し、構造と触媒活性の相関性を精査した。量子化学計算については、Gaussian 16 を用いて行った。汎関数として B3LYP を用い、基底関数としては、H、C、B、N、O、S に関しては 6-31G(d) を、Pd に LanL2DZ を用いた。遷移状態の構造は IRC 計算で確認した。

4. 研究成果

CYP は化学両論量以上の塩基の存在下で触媒活性を示したが、CYPOH は塩基を添加せずとも触媒活性を示した。すなわち、ヒドロキシパラジウム錯体が触媒活性種であり、これをもとに量子化学計算による反応機構解析を行った (Figure 1)。トランスメタリ化は NHC の Ar¹ を避けるように進行しており、Ar¹ の大きさが触媒活性に大きく影響することが示唆される。

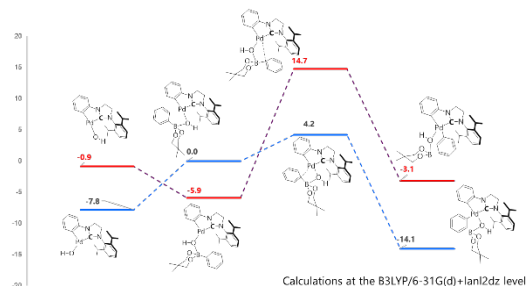


Figure 1

5. 主な発表論文等

(研究代表者、共同研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 中島 勇海、奥田 雄太、山本 哲也，ヒドロキシ基で架橋した NHC 配位シクロメタリ化パラジウム錯体を用いる第三級アルコール合成，第 11 回化学フェスタ 2021
公益社団法人日本化学会
2021 年 10 月 19 日～21 日，オンライン
- ② 新井 直樹、鯨井 悠人、山本 哲也，トリアゾール骨格を有する NHC パラジウム錯体の合成とその触媒反応，第 11 回化学フェスタ 2021，公益社団法人日本化学会
2021 年 10 月 19 日～21 日，オンライン

- ③ 梅田 怜、山本 哲也, 1-(2-Bromobenzyl)-3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazole-2-ylidene Coordinated Palladium Complex Catalyzed Hydroxymethylation of Arylboronic Acids, 21st Tetrahedron Symposium
2022年6月21日～24日,オンライン