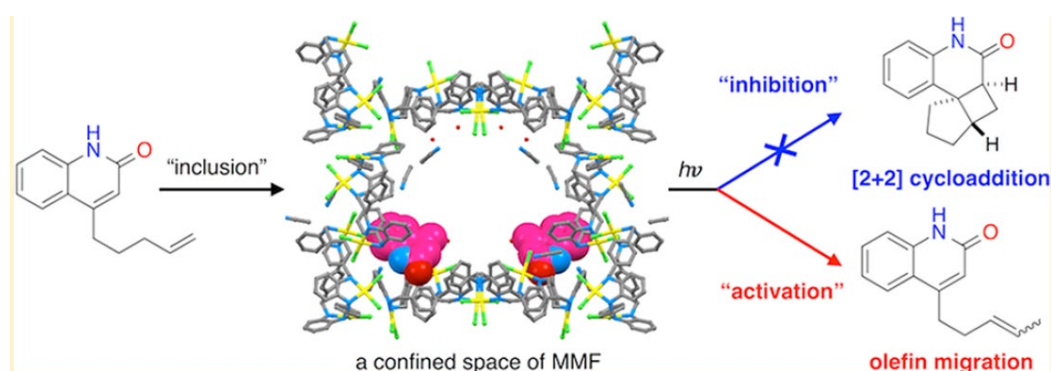


多孔性分子結晶 Pd^{II}-MMF による光照射オレフィン移動反応の反応機構

(自然科学研究機構 計算科学研究センター) 江原正博

ehara@ims.ac.jp

細孔表面に金属活性中心を持つ多孔性結晶は、不均一系金属触媒として高い可能性を秘めている。最近、東京大学・塩谷グループによって、多孔性分子結晶である金属-マクロサイクルフレームワーク (MMF) が、結晶チャンネル表面に露出した Pd^{II}Cl₂ 部位の光活性化によって、溶液中と全く異なるオレフィン移動反応を示すことが見出された¹⁾。本研究では、MMF の Pd^{II} 活性中心における光誘起オレフィン移動反応の反応機構を実験および理論計算により解析した。重水素スクランブル実験により、このオレフィン移動反応は、光照射中に生成した Pd-H 種が活性種となるアルキル機構で進行することが示唆された^{1,2)}。Pd-loaded MMF における全反応過程の反応機構を、密度汎関数法および QM/MM 計算によって明らかにした。また、長距離のオレフィン移動反応が進行することも観測され、QM/MM 計算によってそのメカニズムを解析した³⁾。発表ではこれらの一連の研究について紹介したい。



Pd-loaded MMF のオレフィン移動反応¹⁾

- 1) H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16610-16614 (2018).
- 2) H. Yonezawa, T. Shiraogawa, M. Han, S. Tashiro, M. Ehara, M. Shionoya, *Chem. Asian J.* **16**, 202-206 (2021).
- 3) M. Han, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, M. Shionoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20220185