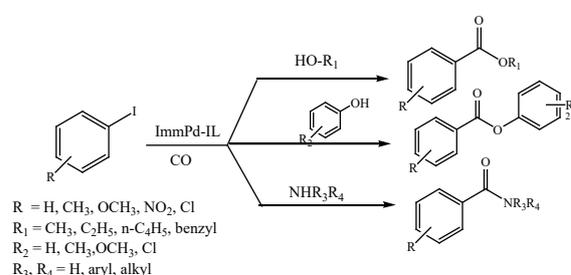


Pd 触媒によるカルボニレーション反応機構の研究

(東大院新領域) ○佐々木 岳彦

我々は、メソポーラスシリカ SBA-15 やグラフェンオキシドなどの固体担体を用いて、固定化イオン液体触媒を開発してきている[1]。1-メチル-3-トリメトキシシリルプロピル-イミダゾリウムクロリドを水酸基との反応により固定化することで、イオン液体であるイミダゾリウムカチオンを固定化し、塩化物アニオンと金属塩化物との反応により金属塩化物アニオンが導入される。このアプローチのメリットは、簡単なプロセスでさまざまな遷移金属塩化物塩を利用できることである。Kharasch 付加反応や鈴木クロスカップリング反応などのさまざまな反応への応用を報告している[1]。 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ が導入されている ImmPd-IL は、カルボニル化反応の高収率な触媒となっていることが見出された (スキーム 1)。ヨードベンゼン (PhI)、一酸化炭素 (CO) とアルコールから安息香酸エステルが生成される (アルコキシカルボニル化反応) [2]。アルコールの代わりにフェノールまたは2級アミンを使用すると、安息香酸フェニル (フェノキシカルボニル化) またはベンズアミド (アミノカルボニル化) が得られる。最近では、Pd を含む酸化グラフェン (GO) ベースの固定化触媒 (Pd @ GOIL) が、カルボニル化反応に有効な触媒となっていることを報告している[3]。

これらの Pd 触媒によるカルボニル化反応の反応機構を解明するために計算化学研究を行った。Gaussian09 と GRRM17 [4] を使用して、人工力誘起反応法 (AFIR) による、分子間の反応ルートマッピングを行った。Gaussian09 の計算には、基底関数 Lan12dz と汎関数 B3LYP を使用した。



Scheme 1 Carbonylation reactions catalyzed by ImmPd-IL

$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ によって安息香酸メチルを生成するヨードベンゼン (PhI)、CO、およびメタノールからのアルコキシカルボニル化反応を、多成分 AFIR (MCAFIR) 計算を使用して検討した。固体担体と固定化されたイミダゾリウム基は計算には含めなかった。 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ に吸着した反応物分子の 379 の配置が求められた。CO による塩化物アニオンの置換、Pd-Ph 結

合を形成する PhI の解離吸着、PdCOPh を形成する CO の挿入、およびメタノールとの相互作用で最終生成物である安息香酸メチルを与える過程に関して対応する遷移状態が得られた。

[1] T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* 2506-2508 (2005).

[2] M.V. Khedkar, T. Sasaki and B.M. Bhanage, *ACS Catal.* (2013) **3**, 287-293.

[3] V.K. Gaikwad, V.B. Saptal, K. Harada, T.Sasaki, D. Nishio-Hamane, and B.M. Bhanage, *ChemNanoMat*, **4**, 575-582 (2018).

[4] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* (2018), **39**, 233-251.