

パラジウム触媒のチェーンウォーキングの本質的理解に向けた反応機構解析

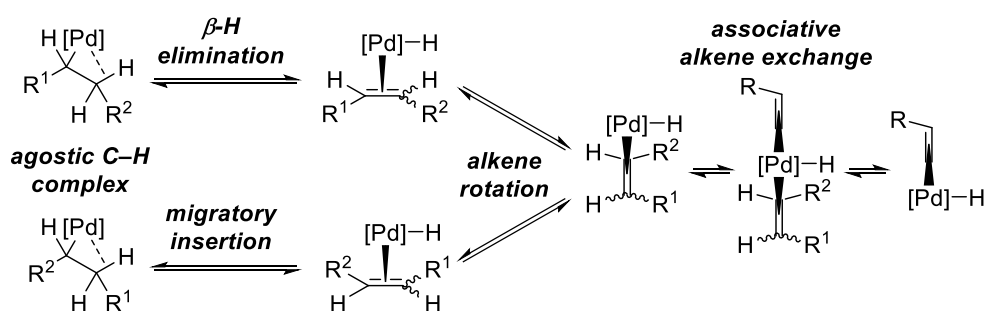
Mechanistic Studies Toward Fundamental Understanding of Chain Walking of Palladium Catalysts

河内卓彌 (慶應義塾大学理工学部化学科)

kochi@chem.keio.ac.jp

我々は 1,10-フェナントロリンパラジウム触媒のチェーンウォーキングを経る触媒反応に関する研究を行ってきた。特に本触媒系においてはチェーンウォーキング過程に対してその途中におけるアルケン交換が起こりにくいことが示唆される実験結果が得られており、そのような特徴を活用した反応を開発してきている¹⁻⁴⁾。一方、我々はそもそもチェーンウォーキング過程がどのように進行するのか、ということにも多大な興味を持っており、これに関する理論化学的解析を行うことで、チェーンウォーキング機構に関する本質的な理解が深まるとともに、その知見を活かしてさらなる反応開発が可能になるのではないかと考え DFT 計算による検討を行った。

まず、アルケンとして最も単純な置換アルケンであるプロペンを用いてチェーンウォーキング機構とその途中段階でのアルケン交換反応について検討した。その結果、チェーンウォーキングによりパラジウム中心が隣の炭素に移動する過程における遷移状態は、 σ 結合の切断および形成過程である β -ヒドリド脱離や再挿入ではなくアルケン回転過程にあることが示唆された。また、会合的なアルケン交換過程の遷移状態の探索は困難であったが、AFIR 法を用いることで簡便に見つけることができ、そのエネルギー障壁はチェーンウォーキング過程よりも高いという結果が得られた。さらに、アルキル鎖の内部炭素上におけるチェーンウォーキング過程についても DFT 計算を行ったところ、通常考えられていたものとは異なる経路で進行することが示唆されたため、この計算結果ならびに実験的な検証結果についても併せてお話させて頂く予定である。



- 1) Kochi, T.; Kanno, S.; Kakiuchi, F. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *37*, 150938. (Digest paper)
- 2) Kochi, T.; Hamasaki, T.; Aoyama, Y.; Kawasaki, J.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16544-16547.
- 3) Muto, K.; Kumagai, T.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24500-24504.
- 4) Kanno, S.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19275-19281.