



パラダサイクルのカルボキシル化：量子化学計算と合成化学実験による 新手法開発

Carboxylation of a Palladacycle: Theory-Inspired Reaction Design

神名航¹, 原渕祐^{2,3,4}, 高野秀明^{3,4}, 林裕樹^{3,4}, 美多剛^{3,4}, 前田理^{2,3,4}

(¹ 北大院総化, ² 北大院理, ³ 北大 WPI-ICReDD, ⁴ JST ERATO)

C-H 活性化反応は原子効率がよく、かつ温和な条件で実施可能な化学反応プロセスであるため、これまでに様々な触媒反応が開発されており、その中でもパラジウムを利用した C-H 官能基化は盛んに研究されている¹⁾。一方で、CO₂ は地球上に豊富に存在する一炭素源であるが、その化学的な安定性ゆえに、反応性に乏しい C(sp³)-H 結合と CO₂ を反応させる C(sp³)-H カルボキシル化は困難とされる。

本研究では、この開発プロセスを加速すべく、8-メチルキノリンの C(sp³)-H 結合の切断により生じる五員環パラダサイクル(II) **1** を用いて、そのカルボキシル化過程を量子化学計算と合成化学実験の両視点から開発することにした。反応経路探索には AFIR 法²⁾ (人工力誘起反応法) および DFT 計算 (UωB97X-D/Def2-SVPP Int(Grid = FineGrid)) を用い、CPCM 法 (溶媒: DMF) で溶媒効果を考慮した。

まず、二核錯体 **1** と PPh₃ から生成する単核パラダサイクル(II) **2**³⁾ の CO₂ との反応性を量子化学計算で見積もったところ、活性化エネルギーが非常に高く (44.5 kcal/mol)、かつ吸熱反応であることが判明した。この結果を受けて、**2** の一電子還元により生成すると予想されるパラジウム(I)種 **3** についても、**2** と同様にその反応性を計算した。その結果、活性化エネルギーの顕著な低下が観測されると同時に、8.2 kcal/mol 生成物が安定になることがわかった。これらの計算結果に立脚すると、目的のカルボキシル化を進行させるためには **2** の一電子還元が必要であることが示唆された。

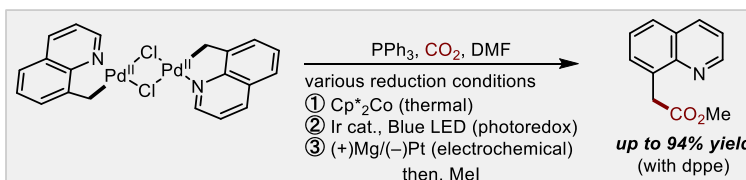
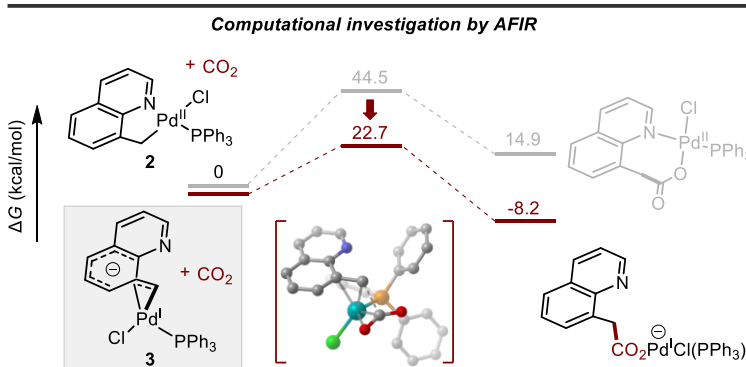
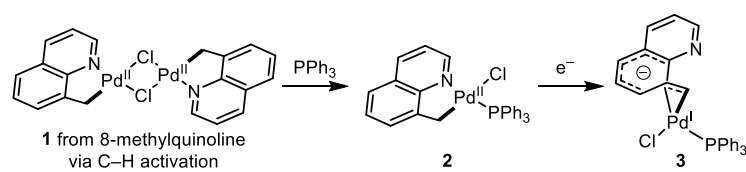
そこで、二核錯体 **1** に対して、PPh₃ 存在下、熱的、光化学的、および電気化学的な一電子還元反応を実施したところ、その全てにおいて予想したカルボキシル化が進行することがわかった。反応条件を最適化したところ、光化学的条件において、青色 LED (440 nm) の照射を行い、光電子移動触媒として [Ir(ppy)₂(dtbpy)]PF₆ を、リン配位子として dppe を用いた場合に、目的のカルボキシル化体を高収率 (94%) で得ることに成功した。

<参考文献>

1) Sanford, M. S. *et al. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147-1169.

2) (a) Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683-3701. (b) Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Saita, K.; Suzuki, K.; Ichino, T.; Sumiya, Y.; Sugiyama, K.; Ono, Y. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 233-251.

3) Fairlamb, I. J. S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1177-1190.



発表者紹介

氏名 神名航 (かんなわたる)

所属 北海道大学大学院 総合化学院

学年 修士課程 2 年

研究室 理論化学研究室 (前田・高橋研究室)

