

## 溶媒効果を考慮した均一系パラジウム触媒による Heck 反応に関する反応機構の理論的検討

○ 宗像 弘明<sup>1</sup>・ Rado Raharintsalama<sup>1</sup>・古山 通久<sup>1</sup>・久保 百司<sup>1,2</sup>・宮本 明<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

<sup>2</sup> 科技振さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

<sup>3</sup> 東北大学未来センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

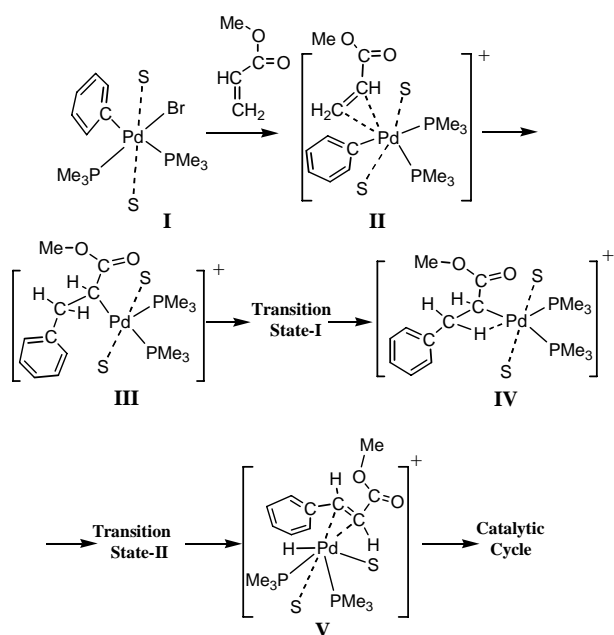
**【緒言】** パラジウム触媒を用いたオレフィンアリル化反応として、Heck 反応[1,2] は医薬、農薬等のファインケミカル合成手段として広く用いられ、その反応機構について理論的検討が種々実施されている。反応過程で中性、カチオン性パラジウム触媒種が関与する事が推測されているがその安定化に溶媒効果が重要な役割を果たすものと考えられる。[3] 本検討において、カチオン性触媒種計算モデルを計算検討により開発し、溶媒効果として溶媒分子の錯体中心遷移金属への配位、更に溶媒の遮蔽効果について連続体近似の COSMO 法を適用して、反応機構の検討を行った。本検討ではフェニルブロマイドとアクリル酸メチルから塩基存在下にメチルシンナメイトを生成する反応を例に取り、カチオン性反応中間体を経由する反応経路を検討し、その可能性を示した。

**【計算方法】** 計算は Accelrys 社の密度汎関数法プログラム DMol3 [4] を用いた。構造の最適化は局所密度近似 VWN 法により、DNP 基底を用いて行い、更に反応系のエネルギーについては得られた最適化構造について、より精度の高い PW91 法による SinglePoint のエネルギー計算を行った。カチオン性触媒種計算モデルとして、溶媒としてアセトニトリルを用い、溶媒 2 分子を通常平面 4 配位構造をとるパラジウム錯体の上下に配置した構造を構築、更にこの錯体触媒種に対する溶媒の遮蔽効果について溶媒アセトニトリルの誘電率を 37.5 として連続体近似の COSMO 法を適用して検討を行った。このようなモデルでカチオン錯体のカウンターアニオンが錯体外周辺に局在する安定圏の存在する事を見出し計算に用いた。

**【結果】** Heck 反応について、Phenyl Pd(II) Br 中性錯体 **I** から出発して、アクリル酸メチルと反応させ  $\eta^2$ -オレフィン-Pd(II)カチオン錯体 **II**、アルキル-Pd(II)カチオン錯体 **III**、アゴステイク-Pd(II)カチオン錯体 **IV** を経由し、メチルシンナメイトとヒドライド-Pd(II)カチオン錯体の複合体 **V** を生成する反応過程を図 1 に、またこの反応過程の

エネルギー推移を [Phenyl Pd(II) Br 中性錯体 **I** + アクリル酸メチル] の状態のエネルギーを基準にとり夫々の反応中間体の相対的エネルギーレベルを表 1 に示した。

**Transition State II** の相対エネルギーレベルは 29.2 kJ/mol でアゴステイク-Pd(II)カチオン錯体 **IV** からのエネルギー障壁の高さは 73.4 kJ/mol であった。Heck 反応全体のエネルギー推移については当日報告する。



Counter anion = Br<sup>-</sup>, Solvent = Acetonitrile

図 1 Heck 反応過程

表 1 Heck 反応中間体の相対エネルギーレベル

反応系	Relative Energy kJ/mol
<b>I</b> (Phenyl Pd(II) complex) + CH <sub>2</sub> =CHCOOMe	0.0
<b>II</b> ( $\eta^2$ -olefin-Pd(II) complex)	40.9
<b>III</b> (Alkyl-Pd(II) complex)	-63.7
<b>Transition State I</b>	Barrier 小
<b>IV</b> (Agostic complex)	-44.2
<b>Transition State II</b>	29.2
<b>V</b> ((PhCH=CHCOOMe)Hydrido Pd(II) complex)	-40.4

[1] Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, **44**, 581

[2] Heck, R. F.; Nolley, J. P.; Jr. *J. Org. Chem.* 1972, **37**

[3] 宗像弘明、Rado Raharintsalama、古山通久、久保百司、宮本明、第 97 回触媒討論会 A 講演予稿 (2006) 2P01

[4] Accelrys Inc., Material Studio DMol3, version 2.2