

研究区分	教員特別研究推進 地域振興
------	---------------

研究テーマ	開放系カルボニル化反応における塩基の機能解明に基づく反応機構解析				
研究組織	代表者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之
	研究分担者	所属・職名	北海道大学化学反応創成研究拠点・特任准教授	氏名	長田 裕也
		所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
	発表者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之

講演題目	塩基がギ酸フェニルの一酸化炭素生成反応に与える効果
------	---------------------------

研究の目的、成果及び今後の展望	<p>当研究室ではすでにギ酸フェニルを一酸化炭素 (CO) の等価体として用いるヨードアレーンの Pd 触媒的カルボニル化反応が開放系でも進行することを見出している。本反応が開放系でも進行する理由を探るため、塩基が CO 生成速度に及ぼす影響について検討した。</p> <p>昨年度までの検討で、塩基の DBU をギ酸フェニルに加えると、CO 生成の他に DBU のホルミル化反応が進行することを見出していた。そこで、ホルミル化 DBU の構造の同定を試みたが、この化学種は室温では不安定で短時間で消失し、その後はホルミル化の逆反応による DBU の再生と CO 生成反応の進行による CO およびフェノールの生成が観測された。低温 NMR 測定により、このホルミル化 DBU は -50°C 以下で安定に存在できることを見出したが、構造の完全な同定には至らなかった。塩基のホルミル化反応は DBU と類似の構造を持つ DBN でも進行し、一般的な現象であることを確認した。続いて、CO 生成反応が進行しない低温下で DBU とギ酸フェニルを混合し、予めホルミル化 DBU が存在する溶液を用いてヨードアレーンの Pd 触媒的カルボニル化反応の速度論的解析を行ったところ、全ての試薬を同時に混合する通常の実験条件に比べて目的物の生成速度定数が大きく低下することを見出した。これらの結果より、CO 生成反応に与える塩基の効果について以下の内容が考えられる。反応開始時に一部の DBU が速やかにホルミル化されることで、反応系中に存在する CO 源としてのギ酸フェニルの濃度が低下し、CO 生成速度を低下させる。DBU のホルミル化の過程は平衡反応であり、ギ酸フェニルの CO 生成反応の進行に伴いホルミル化 DBU が逆反応によりギ酸フェニルに徐々に戻り、反応系中に存在するギ酸フェニルの濃度は初濃度よりもかなり低い状態を保つ。したがって、DBU は CO 生成過程が Pd 触媒的カルボニル化反応における律速段階となることに役立つ。この条件下では、生成した CO が気相に移行するよりも早く溶液中で Pd 触媒に配位し、速やかにカルボニル化段階を進行させると考えられ、ホルミル化 DBU の生成が開放系カルボニル化反応の円滑な進行に寄与していると考えられる。</p> <p>一方、ギ酸フェニルと DBU の反応について反応経路自動探索法 (GRRM 法) による反応経路の検討を行ったところ、進行しうる経路として CO 生成と付加体生成の経路が得られた。その他の経路も得られたが、活性化エネルギーが 200 kcal/mol を超える経路ばかりで、現実的には進行し得ないと判断した。しかし、両化合物ともに 1 分子ずつ配置した際の探索であったため、ギ酸フェニルの DBU 付加体がもう 1 分子の DBU と反応する可能性について考慮する余地がある。今後はギ酸フェニル 1 分子と DBU 2 分子の反応について GRRM 法による計算を、ホルミル化 DBU の構造の実験的な同定とあわせて行う予定であり、開放系カルボニル化反応が進行する化学的根拠と反応機構の解明を目指す。</p>
-----------------	---