

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過程の機構に関する理論化学的解析

(慶大理工) ○武藤 一馬・畑中 美穂・垣内 史敏・河内 卓彌

Theoretical Mechanistic Study of Chain-Walking Processes of a 1,10-Phenanthroline Palladium Catalyst (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Kazuma Muto, Miho Hatanaka, Fumitoshi Kakiuchi, Takuya Kochi

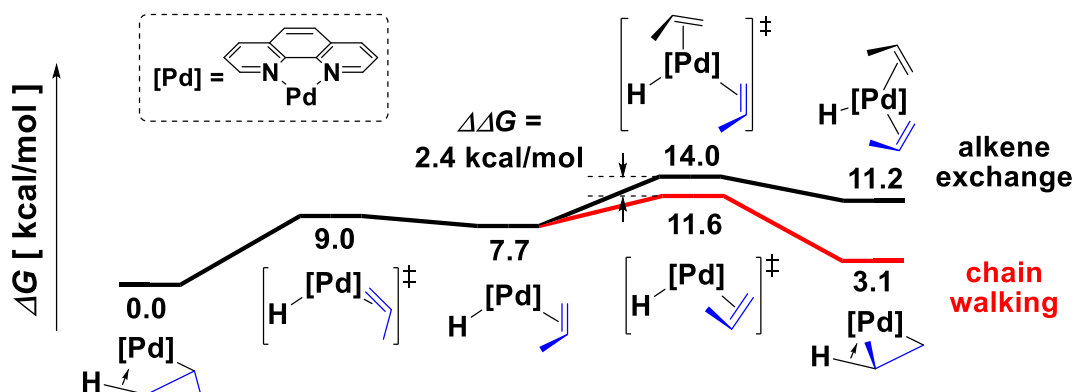
Our group has been studying catalytic reactions proceeding via chain walking of 1,10-phenanthroline palladium catalysts. It was experimentally suggested that alkene exchange during the chain walking process was less favorable than the chain walking itself. However, there is no report on DFT calculation comparing the two processes. Here we report theoretical analyses of the chain walking mechanism by DFT calculation using simplified substrates.

Comparing the reaction paths from alkene hydrido palladium intermediates, DFT calculation suggested that alkene insertion was more favored than terminal alkene coordination from apical position. The *E/Z* selectivity of the internal alkene intermediates will also be discussed.

Keywords : *Palladium Catalyst; DFT Calculation; Chain Walking; Alkene Exchange*

当研究室では 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おり、本触媒系におけるチェーンウォーキング過程では途中のアルケン交換が不利であることが示唆される実験結果が報告している¹⁾。しかしこの過程に関してアルケン交換と比較した DFT 計算はこれまでに報告されていない。今回我々は、本チェーンウォーキングに関して理論化学的解析を行うことで反応機構に関するさらなる知見が得られると考え、モデル基質での計算を行った。

DFT 計算によって得られたアルケンヒドリドパラジウム中間体からの反応経路を比較すると、アピカル位からの末端アルケンの配位はアルケンの再挿入よりも不利な経路であることが示唆された。また生成する内部アルケン中間体の幾何異性体の選択性に関する知見も得られた。



1) Yamasaki, Y.; Kumagai, T.; Kanno, S.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9322-9333.