

ジルコニア担持パラジウムが触媒する位置選択的アルコキシカルボニル化反応

(九大院理¹・高輝度光科学研究センター²) ○白倉 那桜¹・Joo Young Shim¹・春口一騎¹・森 陽暉¹・山本 英治¹・村山 美乃¹・本間 徹生²・徳永 信¹

Regioselective Alkoxy carbonylation Catalyzed by Palladium Supported on Zirconia (¹Kyushu University, ²JASRI) ○Shirakura Nao,¹ Joo Young Shim,¹ Kazuki Haruguchi,¹ Haruki Mori,¹ Eiji Yamamoto,¹ Haruno Murayama,¹ Tetsuo Honma,² Makoto Tokunaga¹

Carboxylic esters are industrially important compounds used in perfume materials, solvents, etc. Alkoxy carbonylation has been attracting industrial attention because it is an atomically efficient reaction to obtain carboxylic esters directly from carbon monoxide and alcohols, which are inexpensive and easily available. However, there are few reports of alkoxy carbonylation with heterogeneous catalysts having excellent reusability. In this study, we developed zirconia-supported palladium catalysts for highly *iso*selective alkoxy carbonylation. First, we investigated the effects of various phosphine ligands under homogeneous catalyst conditions, mainly on trialkylphosphines, in order to improve the selectivity of *iso* products. Then, the reaction was carried out with a PdCl₂ catalyst, the addition of tetrabutylammonium chloride (TBAC) afforded *iso* product in 24% with 71 *iso/normal* ratio. Furthermore, lower pressure of carbon monoxide increases the yield up to 65%.

Keywords : *Alkoxy carbonylation; Palladium catalyst; Regioselectivity*

カルボン酸エステルは香料、工業溶媒に用いられるなど有用な化合物である。アルケン類のアルコキシカルボニル化は、安価で入手が容易な一酸化炭素とアルコールから直接カルボン酸エステルを得る原子効率の良い反応であり、工業的にも注目されている。また、本反応にはイソ体とノルマル体の異性体があるため、これらに用途に応じて選択的に生成する必要がある。しかし、これまでに再利用性に優れた不均一系触媒を用いたアルコキシカルボニル化の報告例は多くない。そこで本研究では、まずイソ体を選択的に生成する均一系パラジウム触媒を設計し、その知見をもとに活性、再利用性の高い不均一系触媒とすることを目指した。

均一系触媒として塩化パラジウムを用い、トリアルキルホスフィンを中心とした種々のホスフィン配位子の添加効果を検討した。なかでも、テトラフルオロホウ酸トリ *t*-ブチルホスフィンと *p*-トルエンスルホン酸 (*p*-tolSO₃H) を用いた反応系が高いイソ選択性を示した。次に、ジルコニア担持パラジウムでは、さらにテトラブチルアンモニウムクロリド (Bu₄NCl) を添加することで、収率 24%、イソ/ノルマル比 71 を得た。また、一酸化炭素の圧力を低くすると、収率が 65%まで向上することを見出した。

