

パラダサイクルのカルボキシル化：量子化学計算に基づく新規反応開発

(北大院理¹・北大 WPI-ICReDD²・JST-ERATO³) ○神名 航¹・原 渕 祐^{1,2,3}・高野 秀明^{2,3}・林 裕樹^{2,3}・美多 剛^{2,3}・前田 理^{1,2,3}

Carboxylation of a Palladacycle: Reaction Design Based on Quantum Calculation (¹*Fac. of Sci., Hokkaido Univ.*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*, ³*JST-ERATO*,) ○Wataru Kanna,¹ Yu Harabuchi,^{1,2,3} Hideaki Takano,^{2,3} Hiroki Hayashi,^{2,3} Tsuyoshi Mita,^{2,3} Satoshi Maeda^{1,2,3}

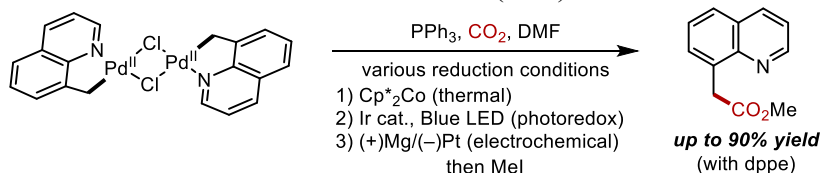
C–H activation is a powerful tool as it is a highly atom-economical process that can be conducted under mild reaction conditions. In particular, the development of C(sp³)–H carboxylation is highly challenging because C(sp³)–H bonds are significantly stable compared to other hybridized C–H bonds and CO₂ is also chemically stable. In this study, we designed the carboxylation of a palladacycle(II) generated via C(sp³)–H cleavage based on quantum chemical calculations using AFIR method¹⁾ to accelerate the development of such a reaction.

Firstly, we calculated carboxylation pathways of the following two palladium species. One is a palladacycle(II) generated from dimeric palladium complex in the presence of PPh₃, and the other is a palladacycle(I) intermediate formed via one-electron reduction. We then found that the carboxylation could proceed only from the palladacycle(I). Based on those computational results, we examined carboxylations with CO₂ using PPh₃ as a ligand experimentally under thermal, photochemical, and electrochemical reduction conditions, and we achieved the desired reaction under these three conditions. After ligand screening, we improved the yield up to 90% with dppe as a ligand in the presence of [Ir(ppy)₂(dtbpy)]PF₆ as a photoredox catalyst under blue LED irradiation.²⁾

Keywords : palladacycle; carboxylation; quantum calculation

遷移金属触媒を用いる C–H 活性化反応は原子効率が高く、かつ温和な条件で実施可能な低環境負荷型の化学プロセスである。一方で、結合エネルギーが大きく切断の難しい C(sp³)–H 結合を活性化し、化学的に安定で反応性の乏しい CO₂ と反応させる C(sp³)–H カルボキシル化反応は報告例が少なく、研究対象として興味が持たれる。本研究では、8-メチルキノリンのベンジル位 C(sp³)–H 結合の切断により生成するパラダサイクル(II)のカルボキシル化反応の、AFIR 法¹⁾と DFT 計算の活用による効率的な開発を目指した。

二核パラジウム錯体と PPh₃ から生成するパラダサイクル(II)およびその一電子還元体であるパラダサイクル(I)についてカルボキシル化の経路を計算し比較すると、パラダサイクル(I)のみ反応が進行することが示唆された。この知見を基に PPh₃ 存在下、熱的、光化学的、および電気化学的な一電子還元条件で反応を実施したところ、各種条件下で反応の進行を確認した。反応条件を最適化した結果、青色 LED (440 nm) の照射を行い、リン配位子として dppe、光電子移動触媒として [Ir(ppy)₂(dtbpy)]PF₆ を用いた場合に、目的のカルボキシル化体が高収率 (90%) で得られた²⁾。



1) (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.

2) Kanna, W.; Harabuchi, Y.; Takano, H.; Hayashi, H.; Maeda, S.; Mita, T. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 4072-4080.