

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	開放系カルボニル化反応における速度論的解析と反応中間体の影響
------	--------------------------------

研究の目的、成果及び今後の展望	<p>気体の一酸化炭素 (CO) が関与するヨードアレーンのカルボニル化反応が開放系でも進行する理由および反応機構の解明を目的に、本反応の速度論的解析および反応系中の化学種の観測を行った。</p> <p>本反応は、DBUなどの塩基により促進されるCO等価体のCO生成反応と、Pd触媒により促進されるカルボニル化反応の2段階からなると考えられる。そこで、開放系カルボニル化反応が進行する条件と進行しない条件において、反応系中の化学種の存在量の経時変化をHPLCにより観測し、反応速度定数を算出したところ、CO生成段階が律速段階となる場合に開放系カルボニル化反応が円滑に進行することを見出した。</p> <p>また、開放系カルボニル化反応の最適条件におけるHPLC解析では、反応開始後3分でCO等価体であるギ酸フェニルの急激な減少が観測された。しかし、COが生成したときに生じると考えられる気泡がほとんど見られないこと、目的物であるカルボニル化体は時間とともに徐々に増加していることから、ギ酸フェニルから生じた別の化合物がCOを徐々に生成している可能性が考えられた。この化合物の同定を目指して単離および別途調製を試みたが、不安定なためうまくいかなかった。</p> <p>次に、ホルミル炭素を¹³Cでラベル化したギ酸フェニルを用いてCO生成反応を行い、反応中に採取したサンプルのNMR解析を行ったところ、ホルミル基に由来する新たなシグナルの出現と、このシグナルが時間経過とともに減少する様子が観測された。これらの結果は、CO生成段階において、塩基として用いたDBUがギ酸フェニルと反応してCOを生成する経路の他に、DBUがホルミル化される経路の存在を示している。この経路の妥当性について、密度汎関数法(DFT)および自動反応経路探索法(GRRM)による計算化学的解析を行ったところ、実際の実験結果を支持する結果が得られた。また、ホルミル化DBUともう1分子のDBUとの反応によるCO生成経路を探索したが、この経路はエネルギー的に不利であるとともに、ホルミル化DBUが逆反応によりギ酸フェニルとDBUに戻る経路が進行しうることが示唆された。</p> <p>以上の結果より、開放系カルボニル化反応が進行するためにはCO生成段階が反応全体の律速段階となる必要があることを見出した。また、CO生成段階とは別にギ酸フェニルがホルミル化される可逆的経路が存在し、ギ酸フェニルがCO生成段階で消費されると平衡の移動によりギ酸フェニルが供給され、CO生成が徐放的になることを明らかにした。</p>
-----------------	--