

塩基を用いない鈴木・宮浦クロスカップリング反応における反応機構研究

(阪大院工¹・理研 BDR²・医科歯科大生材研³・阪大先導研⁴)

○植竹裕太¹・丹羽 節²・細谷孝充^{2,3}・櫻井英博^{1,4}

Mechanistic study on base-free Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction

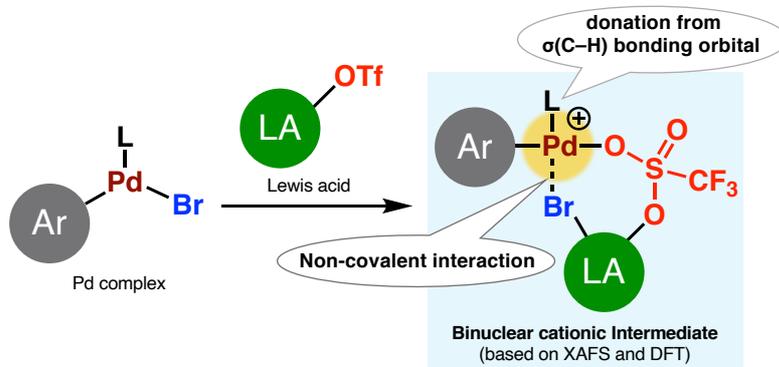
(¹Grad. Sch. Eng., Osaka Univ., ²RIKEN BDR, ³IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ., ⁴OTRI, Osaka Univ.) ○Yuta Uetake,¹ Takashi Niwa,² Takamitsu Hosoya,^{2,3} Hidehiro Sakurai^{1,4}

To gain further insight into the reaction mechanism on the base-free Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, synchrotron radiation XAFS measurements were performed. Analysis of XAFS spectra at Pd–K and Br–K absorption edges revealed the formation of a binuclear cationic Pd complex connected with Lewis acid through triflate. DFT calculation and electron density analysis indicated that the cationic Pd complex was stabilized by the electron donation from the bonding C–H σ -orbital of the ligand, and the bromine atom through non-covalent interaction.

Keywords : X-ray absorption fine structure (XAFS), density functional theory (DFT) calculation, electron density analysis, Suzuki–Miyaura cross-coupling

我々は、塩基の代わりにルイス酸を添加することによって、ハロゲン化アールと有機ホウ素化合物のカップリング反応が進行することを見出している。本研究では、本触媒反応の機構を明らかにするため、放射光 XAFS と理論化学計算を取り入れた反応解析を行った。

大型放射光施設 SPring-8 BL14B2 にて、Pd–K および Br–K 吸収端 XAFS 測定を透過法で行った。得られた EXAFS 振動を解析した結果、反応系中ではカチオン性パラジウム錯体が生成しており、添加したルイス酸とパラジウムがトリフレートで架橋された二核構造となっていることが示唆された。XAFS から得られた局所構造をもとに DFT 計算を用いて最安定構造を導出し、それに対して電子密度解析を行った。その結果、中間体のパラジウム中心は、配位子の $\sigma(\text{C–H})$ 軌道からの電子供与と近傍に存在する臭素原子との非結合性相互作用により速度論的・熱力学的な安定化を受けていることが示唆され、既報のカチオン性パラジウム錯体¹と比較して高い安定性をもつ理由を明らかにすることができた。本発表では、XAFS 実験および電子密度解析の詳細を中心に議論する。



1) L. Chen, D. R. Sanchez, B. Zhang, B. P. Carrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12418.