

ナフタレンとフルオロベンゼン間の位置特異的脱水素型クロスカップリング反応の機構解明

(筑波大院数理物質 TREMS¹)○飯田 智希¹・佐藤 亮太¹・桑原 純平¹・神原 貴樹¹
 Elucidation of reaction mechanisms of regiospecific cross-dehydrogenative coupling reaction of naphthalene with fluorobenzenes (¹Univ. of Tsukuba TREMS) ○Tomoki Iida¹, Ryota Sato¹, Junpei Kuwabara¹, Takaki Kanbara¹,

Cross-dehydrogenative coupling (CDC) reactions between C-H/C-H bonds usually occur at electrophilically favored sites on the substrates. We have studied the CDC reaction of naphthalene with fluorobenzenes, which proceeds selectively at the β -position of naphthalene rather than the electrophilically favored α -position. In this study, we clarified the reaction mechanism for the regiospecificity. In particular, we focused on the reductive elimination process and substrate scope of fluorobenzenes. As a result of comparison of reductive elimination rate, reductive elimination rate of β complex was faster than that of α complex. We found that the presence of F atoms on both ortho positions of the C-H bond in fluorobenzene is associated with the regiospecificity.

Keywords : Reaction Mechanism; Regiospecificity; Cross-Dehydrogenative Coupling

C-H/C-H 間の脱水素型クロスカップリング(CDC)反応は通常、基質の求電子的に有利な位置で起こる。我々はこれまでに、ナフタレンとフルオロベンゼンの CDC 反応において、求電子的に有利なナフタレンの α 位ではなく β 位で選択的に進行することを見出した。本研究では、この位置特異性の理由を明らかにするために反応機構に関する研究を行った。特に、還元的脱離と、フルオロベンゼン基質に注目して研究を展開した。

位置選択性は還元的脱離の段階に依存すると想定し、ビアリール Pd 中間体を単離して反応性を比較した。その結果、 β complex の還元的脱離の速度は α complex と比較して著しく高かった。また、さまざまなフルオロベンゼンとナフタレンの CDC 反応を行うことにより、フルオロベンゼンの C-H 結合の両隣に F 原子が存在すると β 選択性が高くなることが分かった。

