

電子状態計算による

リガンドフリーの鈴木-宮浦クロスカップリングの律速段階

(阪大院工¹, 原子力機構量子ビーム², 琉球大学理³) ○ 平川 皓朗¹, 浦元 優太¹, 武田 篤哉¹, 三村 大輔¹, 池田 隆司², 柳澤 将³, 稲垣 耕司¹, 森川 良忠¹

Finding the rate-determining step of ligand-free Suzuki-Miyaura cross coupling reaction by using first-principles electronic structure calculation

Osaka Univ.¹, JAEA², Univ. of Ryukyus³ ○ Teruo HIRAKAWA¹, Yuta URAMOTO¹, Atsuya TAKEDA¹, Daisuke MIMURA¹, Takashi IKEDA², Susumu YANAGISAWA³, Kouji INAGAKI¹ and Yoshitada MORIKAWA¹

[序論]

鈴木-宮浦クロスカップリング反応はアリル基同士の C-C 単結合を穏やかな条件で形成する非常に有用な反応で、薬品・液晶を代表として幅広い産業で用いられている。この反応はアリル基を含む有機ホウ素化合物とハロゲン化アリアルが Pd 触媒を介してアリル基同士がクロスカップリング

する反応である。(図 1 参照) この反応は大まかに三段階に分けられており反応開始から酸化的付加段階、トランスメタル化、そして還元的脱離からなる。この反応の反応効率を高めるために、実験・理論の双方から反応機構の解析が試みられてきた。しかし、これまでの研究では複数の反応機構が提唱され

ており、未だ統一的な描像の確立には至っていない。従来の理論的研究の問題として計算コストを削減するために溶媒効果を連続媒質モデルによって近似をしているために溶媒分子が反応に直接に関与する反応機構を表現することが難しいことが挙げられる。一方、これまでの多くの先行研究では鈴木-宮浦クロスカップリング反応の酸化的付加段階に律速段階が存在すると主張されている。本研究では、理論計

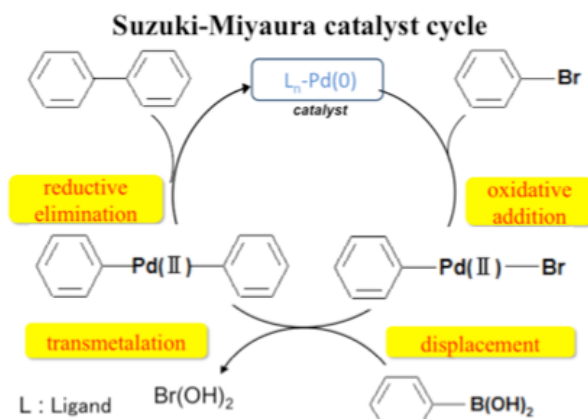


図 1 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

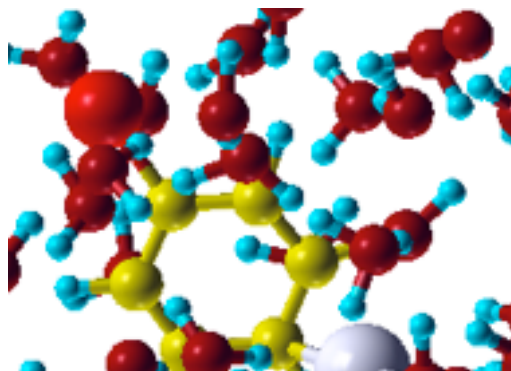


図 2 水溶媒中の酸化的付加段階の反応系

算を用いて酸化的付加段階について溶媒分子をあらわに取り込んだ反応系について反応機構の解析を行う。用いる溶媒は水溶媒、ハライド原子は臭素原子、そして塩素原子である。これらの反応がそれぞれ起こったときの自由エネルギー変化を計算し、比較検討する。

[計算手法]

理論計算には密度汎関数法と平面波基底を用いた電子状態計算プログラムである STATE-Senri を用いた[1]。まず溶媒分子 (H₂O) を原子としてあらわに取り入れた系である PhBr、Pd、H₂O 溶媒分子で構成された系を構築する(図 2 を参照)。

[結果・考察] 酸化的付加段階では主要な二経路が提唱されている (図 3 参照)。この系に対して matadynamics 法[2]を適用して、二次元の座標の関数 (図 4 参照) として表現される自由エネルギーポテンシャル面上で concerted 反応がおこることを確認した。この後 metadynamics 法で見つかった二次元座標空間上で表現される反応座標に沿うよう拘束した bluemoon ensemble (BME) 法を適用し[3]、BME に設定した座標を関数とした concerted の反応経路上の 1 次元の自由エネルギーポテンシャル面を得た。しかしながら、BME の拘束に得られた反応経路は metadynamics 判明した遷移状態を越えた付近から metadynamics とは異なった反応経路となり、またその反応系路上の原子構造は途中で大きな乖離を引き起こしたため反応経路として適切ではない可能性がある。一方で、Metadynamics 法で得られた酸化的付加段階の活性化障壁高さと BME 法で得られた同段階の活性化障壁高さがほぼ同じ値になったことを確認し、これに関しては信頼性が高いと考えられる。最終的に metadynamics 法と BME 法、反応物の PhBr, PhCl の組み合わせから 4 通りの自由エネルギー変化を得た。

[1] Y. Morikawa, K. Iwata, and K. Terakura, Appl. Surf. Sci.,

169–170, 11–15(2001).

[2] M. Sprik and G. Ciccotti, J. Chem. Phys., 109, 18, 7737(1998).

[3] Laio A, Parrinello M. , Proc. Natl. Acad. Sci. USA 12562–12566, 99(2002)

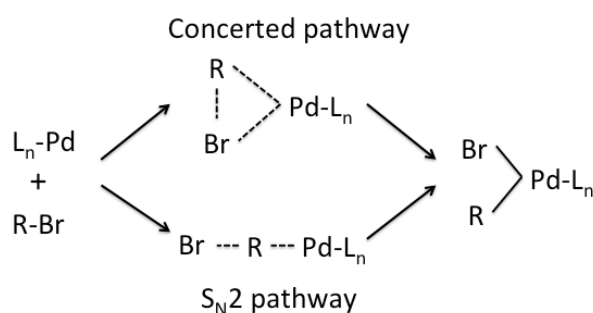


図 3 酸化的付加段階の二経路

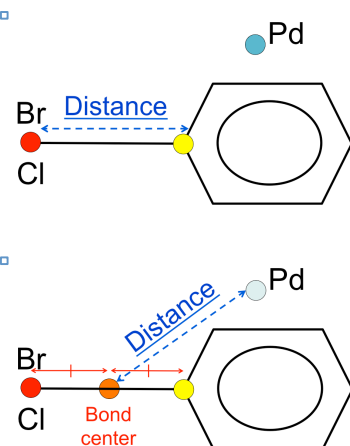


図 1 Metadynamics 及び BME で拘束した二次元座標

それぞれ”Distance”と書かれている距離が拘束の対象となる座標である。