1B12

水溶媒を用いたリガンドフリーな鈴木反応の反応機構解析

（ 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]

Analysis of Ligand-Free Suzuki Reaction in a Water Solvent

(Osaka Univ.[1], JAEA[2], Univ. of Ryukyus[3]) ○Teruo HIRAKAWA[1], Yuta URAMOTO[1], Atsuya TAKEDA[1], Daisuke MIMURA[1], Takashi IKEDA[2], Susumu YANAGISAWA[3], Kouji INAGAKI[1] and Yoshitada MORIKAWA[1]

［序論］

鈴木らは1979年に温和な条件で，高選択性かつ高収率で有機溶媒中の均一系Pd触媒の下，アリールボロン酸とハロゲン化アリールから，ビアリールを得ることができることを報告した［1］(図 1)．本合成手法は鈴木反応と呼ばれ，様々な置換基を有するビアリールを温和な条件で合成できる唯一の反応であり，実験室，工業を問わず，有機化学合成手法の中で最も重要な反応の一つである．近年，リガンドフリーで有機溶媒ではなく水溶媒を用いた，全く新しい反応条件を持つ鈴木反応が開発された[2]．以下，申請者は本申請書で本反応条件を水溶媒の鈴木反応と表記する．水溶媒の鈴木反応はレアメタルPd 触媒の使用量を従来の約100分の1にし，また溶媒に水を用いることから環境負荷が小さい．この反応条件では，Pd クラスター触媒によって反応が促進されていると報告されている[3]．

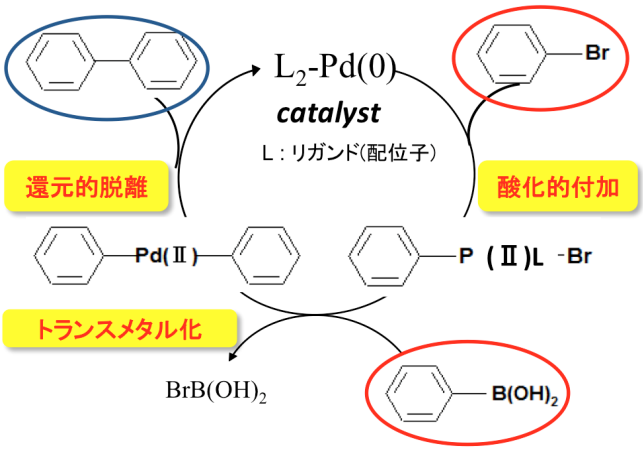

図 1従来の有機溶媒の鈴木反応の触媒サイクル

［問題点］

水溶媒の鈴木反応は活性なPdクラスター触媒の形状が不明であるという問題点がある．このため，水溶媒の鈴木反応は，その反応機構の多くが不明で更なる改良が困難である．クラスターの形状は複数の実験グループによって検討されているが，その結論には大きな乖離が存在する［4］[5]．特に有機溶媒の鈴木反応で律速段階と考えられている酸化的付加段階の反応性を調べることは重要である。

[研究目的]

発表者らは信頼性の高い第一原理シミュレーションよる数値解析によって反応機構を含む Pd 触媒の反応性を非経験的に検討した． 最も基本的な触媒モデルである Pd_1(単原子)で水溶媒の鈴木反応の酸化的付加段階の反応機構を検討した.

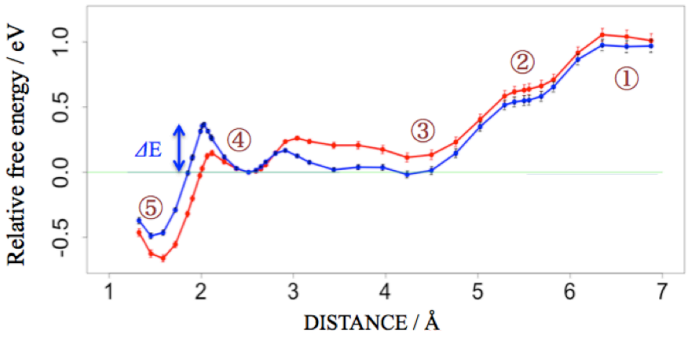

図 2　酸化的付加段階の相対自由エネルギー変化

[研究方法]

密度汎関数法によって酸化的付加段階の反応機構を検討した[6]．反応機構を調べる際には，ブルームーンアンサンブル法（BME 法)によって活性化自由エネルギーを計算した[7]．対象となる反応物は臭化ベンゼン(または塩化ベンゼン)と，フェニルボロン酸である.

[得られた結果]

Pd_1 の水溶媒の鈴木反応の酸化的付加反応は,従来の鈴木反応で提案されている高い活性化障壁は存在せず、反応性が大きく異なる結果となった(図 2，反応は①→⑤にかけて進行し、また④→⑤にかけて酸化的付加反応が起こる。).これまでの有機溶媒に関する鈴木反応の議論では、溶媒とともに用いられるリガンドが存在することによって、酸化的付加反応では大きな活性化障壁が存在することが示唆されてきた [8]。一方、発表者らの計算結果では、リガンドフリーな水溶媒の鈴木反応では、水分子がリガンドのように Pd_1 に作用するが、Pd と水分子の間の配位結合はリガンドに比べてそれほど強くない。このため、水溶媒の鈴木反応の酸化的付加段階の反応性は高いと考えられる。発表では、代表的なリガンドである PPh_3 と水分子の配位性の違いを電子状態の観点からも議論する。

[1] N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 3437-3440 (1979).

[2] M. D. Smith *et al.*, *Chem. Commun.*, **3**, 2652-2653 (2003).

[3] S. P. Andrews *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 647-654 (2005).

[4] M. Arisawa *et al.*, *ACS Comb. Sci.*, **16**, 215-220 (2014).

[5] A. Leyva-Ṕerez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11554-11559 (2013).

[6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1133-1138 (1965).

[7] M. Sprik and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7737-7744 (1998).

[8] Z. Li *et al.*, *Organometallics.*, **27**, 4043-4049 (2008).