

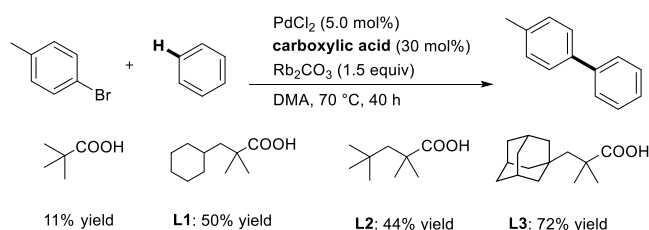
パラジウム触媒による分子間炭素-水素結合アリール化反応における
カルボキシラト配位子の立体効果

Steric Effect of Carboxylate Ligands of the Palladium-Catalyzed Carbon-Hydrogen Bond
Arylation Reactions

京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 藤原 哲晶

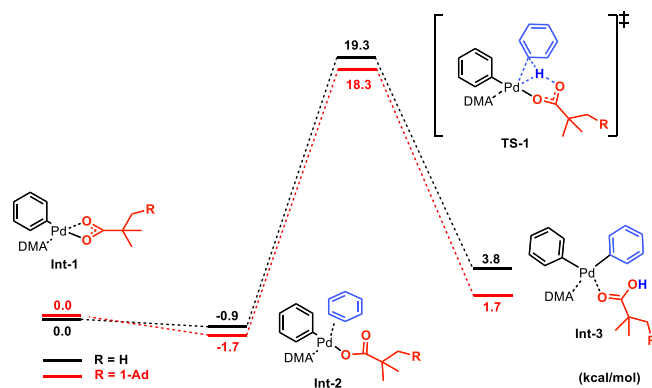
研究成果概要

多くの有機分子に普遍的に含まれる炭素-水素 (C-H) 結合は、結合エネルギーは約 100 kcal/mol と大きく、安定な結合である。この結合を切断する素過程が含まれるため、C-H 結合官能基化反応は高温条件が必要となる。申請者は、遠隔位修飾に基づくかさ高いカルボキシラト配位子を用いるとパラジウム触媒による分子内 C-H 結合アリール化反応が温和な条件で進行することを見いだした (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 10314)。



スキーム 1. パラジウム触媒による分子間 C(sp²-H) 結合アリール化反応でのカルボン酸の効果

最近、パラジウム触媒による分子間 C-H 結合活性化を経るアリール化反応において様々なカルボキシラト配位子の効果を検討したところ、適切な立体をもつカルボキシラト配位子を用いたとき、従来と比べて温和な条件で反応が円滑に進行



スキーム 2. C-H 結合切断過程の反応座標 (wB97XD/SDD for Pd, others for 6-31G(d))

することを見出した (スキーム 1, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 3843). DFT 計算による C-H 結合切断過程の解析を進めたところ、カルボキシラト配位子の立体は C-H 結合活性化過程そのものには大きな影響を与えないこと示唆する結果を得た (スキーム 2)。しかし、計算精度の改善や溶媒効果の検討を含めた完全な機構解析には至っていない。今後、計算化学的手法によるカルボキシラト配位子の効果に関する機構の完全解明を進める。