

令和元年 7 月 30 日	発表者 永沼 美弥子
【Journal】 <i>Nat. Commun.</i> 2019 , <i>10</i> , 1957.	
【Title】 Nickel-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-couplings of aldehydes	
【Affiliation & Authors】 Institute of Organic Chemistry, RWTH Aachen University, Kaust Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST). Lin Guo, Watchara Srimontree, Chen Zhu, Bholanath Maity, Xiangqian Liu, Luigi Cavallo & Magnus Rueping	
【Abstract】 遷移金属触媒クロスカップリングは、有用な C-C 結合の構築方法として製薬および農業業界で広く使用されている。従来のクロスカップリング反応は、有機ハロゲン化物またはスルホネートのような反応性求電子カップリングパートナーを必要とするが、環境的負荷が生じる懸念がある。また、クロスカップリングにおいて重要な金属交換過程を促進するためには外因性の塩基を必要とするが、基質範囲を制限してしまう。本論文では、Ni 触媒を用いたアルデヒドと有機ホウ素試薬との新しい鈴木型のカップリング反応を開発し、塩基フリーの条件でビアリールを合成する方法を見出した。本反応は、 $\text{LnNi}^{(0)}$ のアルデヒドへの C-H 結合の酸化的付加およびアリールの転位に続いて、金属交換よりも還元的脱離が優先的に進行することが推測された。そこで筆者らは、酸化的付加後の H の引き抜きおよび H の移動過程が重要であると考察し、H 受容体としてケトンを選択した。本反応の適切な条件を検討した結果、触媒に $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 、リガンドに $\text{P}(\text{Oct})_3$ 、H 受容体にトリフルオロアセトフェノンを用いることによって、77%の収率でビアリール体の合成に成功した。本反応の詳細なメカニズムを解明するために同位体標識実験と Kinetic isotope effect (KIE) を測定したところ、ヒドリドの転移過程が律速段階よりも速いことが示唆された。さらに、DFT 計算により、26.7 kcal/mol のエネルギー障壁を持つ金属交換過程が律速段階であることが支持された。本研究により新たなカップリング求電子剤として、安価で低毒性かつ入手容易なアルデヒドを用いることを可能にし、その高い反応性を活かし、様々な基質を用いて多様なビアリールの合成を可能にする。	