

## カップリング反応によるアリルアルコールの合成：溶液 XAFS 測定による反応中間体の精密構造解析に基づく不斉触媒反応の実現

### In situ XAFS Measurement on the Structure of the Intermediate in Coupling Reaction to afford Alcohols: Structural Analysis toward Precision Design of Chiral Ligand for Asymmetric Synthesis.

藤原 恭平<sup>a</sup>, 首藤 航<sup>b</sup>, 倉橋 拓也<sup>b</sup>  
Kyohei Fujiwara<sup>a</sup>, Ko Sudo<sup>b</sup>, Takuya Kurahashi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)味の素, <sup>b</sup> 関西学院大学  
<sup>a</sup> Ajinomoto Co. Ltd., <sup>b</sup> Kwansai Gakuin university

本課題研究では、安価・安全・低毒性なニッケルを触媒とするアリルアルコールの合成法に関して、溶液 XAFS 測定を実施した。ニッケル錯体として想定される、アルデヒドとトリエチルシリルブロマイドの酸化的付加体の測定を実施した。量子化学計算（密度汎関数理論）による反応経路探索において、重要な情報となることが明らかとなった。また、異なる不斉配位子を用いた場合に生じる酸化的付加体に対しても測定を実施した。得られた溶液錯体構造により、不斉配位子の検討実施が可能となった。

キーワード：溶液 XAFS・密度汎関数理論・ニッケル触媒

#### 背景と研究目的：

アリルアルコールの従来の合成方法としては、ジアリルエーテルをパラジウム触媒により加水分解する方法がある。しかし、加水分解を起こすためには大量の水が必要であり、また反応後に水を除去するには莫大なエネルギーが必要である。一方、アルケン化合物を出発原料とする方法としては、プロピレンをパラジウム触媒と酢酸の存在下で酸素により酸化して酢酸アリルを合成した後に、得られた酢酸アリルを加水分解することによりアリルアルコールを得る方法がある。しかし、反応中間物として酢酸アリルが一旦合成された後に、さらに少なくとも二段階の反応工程が必要となる。また、プロピレンから酢酸アリルを合成する際に 100~300 度かつ約 1 MPa という高温高压条件が必要であり、製造コストが高い。

このような現状に鑑み、緩和な反応条件のもと一段階の反応により、アリルアルコールを製造する方法の開発を実施してきた。これまでに、安価なニッケルを触媒とする反応で、アルキンとアルコールを出発原料として、一段階で直接的にアリルアルコールが合成できることを見出している。本申請課題では、触媒反応の中間体構造を明らかにして、この情報を基にして量子化学計算方法を最適化したのちに、不斉配位子の理論化学的探索を実施した。

#### 実験：

マニホールドもしくはグローブボックスを用いて、アルゴン雰囲気下において調製した触媒反応溶液を流体セルに封入し、ホルダーを用いて XZ ステージ上に固定して溶液 XAFS 測定を行った。測定条件は Ni K-edge での標準的な X 線エネルギーを用いた。検出器はイオンチェンバーを用いた。試料濃度については実際の触媒反応と同じ濃度 (12.5 mM) を用いた。なお、グローブボックスについては BL14B2 の側室に設置されたものを利用した。溶液サンプルは次のようにして調整した。ニッケル錯体の前駆体として、Ni(cod)<sub>2</sub> を用いて、バソクプロイン配位子 (1 当量) とベンズアルデヒド (5 当量)、トリエチルシリルブロマイド (5 当量) を 1,4-ジオキサンと *N*-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) の混合溶媒 (混合比率 = 1/2) に溶解させた (Figure 1)。調整した溶液を室温にて 1 時間攪拌したのちに、溶液をシリンジフィルターを使用して濾過した。得られた濾液を溶液 XAFS 用のサンプルホルダーに注入した。なお、溶液 XAFS 用サンプルホルダーの光路量はあ

あらかじめ溶液中に含まれるニッケルの濃度より算出し、EXAFS 領域までの観測に最適化したものを用意した。溶液 XAFS 用サンプルホルダーに測定試料を注入したのちに、グローブボックスから取り出し、速やかにハッチ内に準備した低温恒温装置に設置して測定を行なった。

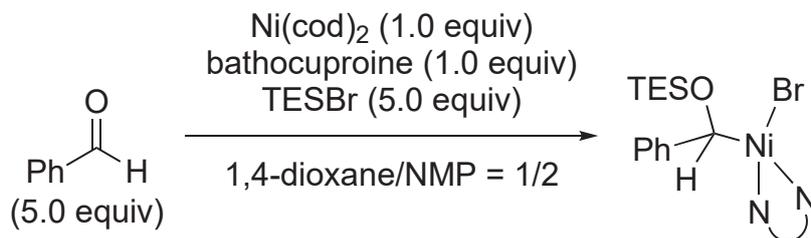


Figure 1. Preparation of reaction mixture

### 結果および考察：

量子化学計算によって構造最適化した想定される錯体構造をあらかじめ求めた (Figure 2 左)。この構造を基にして XAFS 理論計算 (Feff) から求めた散乱経路に対応した EXAFS 振動をシミュレーションしたスペクトルに対して、実測した EXAFS にフィッティングを行なった。その結果、XAFS 測定結果から得られた示唆される構造と、量子化学計算から求めた構造に高い一致が認められることが明らかとなった (Figure 2 右)。すなわち XAFS 測定を実施したニッケル錯体の構造に関して、EXAFS を利用することで量子化学計算から示唆される溶液構造の妥当性が正当に評価できた。この成果は、触媒の構造制御が極めて重要な不斉触媒において、不斉環境を設計・構築する上で極めて重要な知見である。反応溶液中の最安定錯体構造 (TOF-determining intermediate) を明らかにすることにより、考慮すべき反応経路ならびに反応遷移状態 (TOF-determining TS) の妥当性を評価することが可能となった。

今後は XANES に関しても、量子化学計算によって構造最適化した想定される錯体構造を基にして Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES) プログラムによるスペクトルシミュレーションを実施し、実測した XANES にフィッティングすることで量子化学計算により得られた構造、特にプレエッジ周辺の吸収に着目してニッケル原子と各配位子による結合角等に関して妥当性を確認する予定である[1-3]。

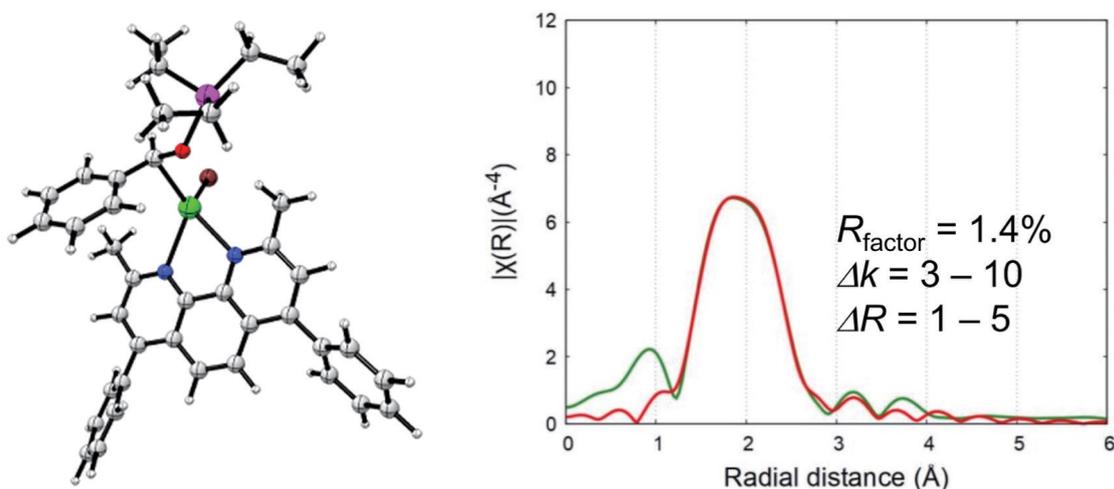


Figure 2. DFT structure and Fourier-transformed Ni K-edge EXAFS (green: observed, red: simulated)

### 参考文献：

- [1] O. Bunau and Y. Joly, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 345501 (2009).
- [2] S. A. Guda, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4512 (2015).
- [3] J. D. Bourke, C. T. Chantler, Y. Joly *J. Synchrotron Rad.* **23**, 551 (2016).