

ビス[ジフェニル(チオ)- λ^5 -ホスファニル]ビス(4-*t*-ブチルフェニル)- λ^6 -スルファンジイミド
を有する Pd(II) 錯体の Heck 反応への応用

日大生産工(院) ○原 勇太

日大生産工 藤井宜孝

1 緒言

金属錯体による均一系触媒において鍵となるのが配位子の設計であり、配位子を設計することでより優れた活性および選択性をもつ触媒を得ることができる。

パラジウム (Pd) を中心金属とした金属錯体は、鈴木・宮浦カップリング反応や Heck 反応をはじめとした種々の反応に用いることにより C-C, N-C 結合を形成することができる。薬剤や高分子材料といった実用的な材料の多くはこうした結合を有するため Pd 触媒の利用は必須のものとなっている。また、ほとんどの Pd(II) カップリング反応は反応初期の段階において Pd(II) から Pd(0) への還元が起こることが知られており、反応の促進には Pd(0) を安定化させる配位子が必要となる。現在、触媒への利用を目的としたヘテロ原子を含む配位子が注目を集めており、これらを配位させた Pd 錯体が高い触媒活性を示すことが報告されている¹⁾。

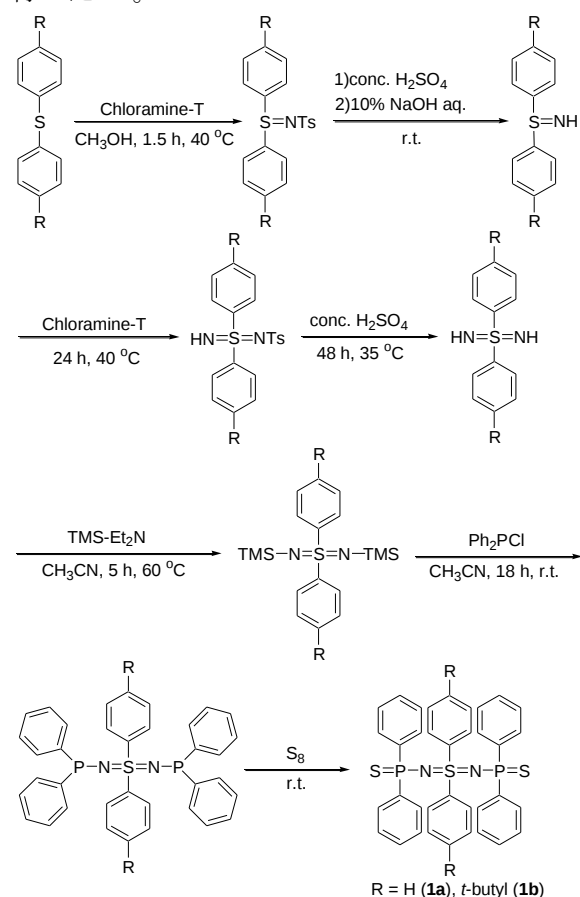
そこで本研究では Pd カップリング反応への応用を目的とした新規配位子 $\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$ (**1a**) 及び *tert*-ブチル基を導入した $(t\text{-buph})_2\text{S}(=\text{N}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$ (**1b**) の合成を計画した。これらの配位子が Pd に配位すると 8 員環を形成することが予想され、環にひずみが生じることによって配位子の脱離が容易になり触

媒活性が期待できる。また、S 原子の π 受容性により Pd(0) が安定化し、触媒活性の持続が期待できる。

2 結果と考察

2-1 配位子の合成

配位子 **1a**, **1b** の合成は Scheme 1 の方法で行った²⁻⁴⁾。



Scheme 1

Application of palladium(II) complex with
bis[diphenyl(thio)- λ^5 -phosphanyl]bis(4-*t*-butylphenyl)- λ^6 -sulfanediimide
to Heck reaction

Yuta HARA, Takayoshi FUJII

得られた配位子 **1a** 及び **1b** は ^1H NMR, ^{13}C NMR, FAB-MS 測定により同定した。配位子 **1a** については X 線構造解析によりその結晶構造を明らかにした (Fig. 1)。

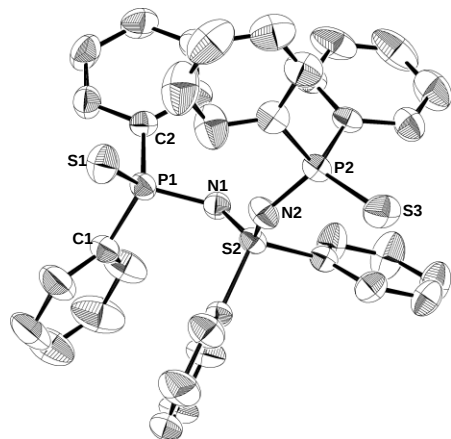


Fig. 1 ORTEP of **1a**

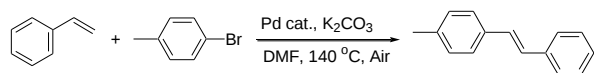
S(1)-P(1) 結合長(1.9454(11) Å) は SP 二重結合の共有結合半径 1.94 Å とほぼ同じ値を示した。また, S(1)-P(1)-N(1) 結合角 (118.22(8)°) は, 四面体構造の結合角 (109.5°) に比べ大きな値を示した。

2-2 錯体の合成

配位子 **1a**, **2b** の Pd 錯体は 配位子と 0.5 当量の $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]2\text{BF}_4$ をアセトニトリル中, 室温で 24 時間反応させることにより, 共に橙色の固体として得られた。 $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\}]2\text{BF}_4$ (**2a**) は各種溶媒に対して溶解性が乏しいため, NMR 測定が困難であったが, $[\text{Pd}\{(t\text{-buPh})_2\text{S}(=\text{N}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\}]2\text{BF}_4$ (**2b**) は NMR により同定を行った。

2-3 Heck 反応への応用

錯体 **2b** を用いてスチレンと *p*-ブロモトルエンとの Heck 反応を試み (Scheme 2), また他の Pd(II) 触媒との活性を比較した (Fig. 2)。



Scheme 2

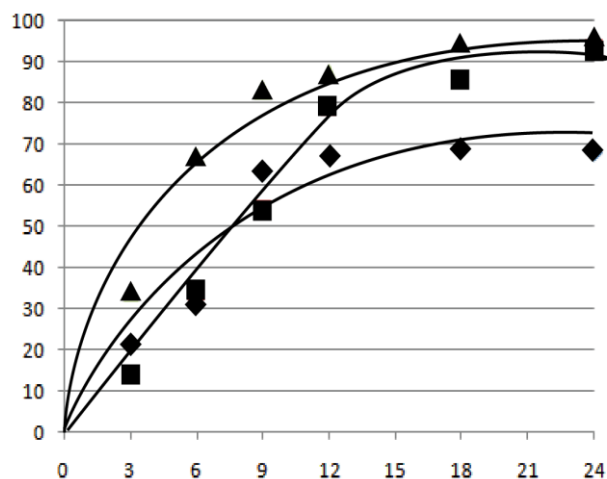


Fig.2. Change in the yield of product with time in Heck reaction catalyzed by $[\text{Pd}\{(t\text{-buPh})_2\text{S}(=\text{N}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\}]2\text{BF}_4$ (▲), $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ (◆), and $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]2\text{BF}_4$ (■).

Fig. 2 より合成した配位子 **1b** を用いた触媒が最も優れた触媒活性を示した。これは Pd に配位している S 原子が空の d 軌道を有するため, 電子豊富な Pd(0) からの逆供与がおり Pd(0) を安定化したため触媒が失活することなく反応が促進したためだと考えられる。また, 反応が速やかに開始されていることから中員環効果による配位子 **1b** の速やかな Pd からの脱離が示唆された。

3 今後の展開

Heck 反応に用いる基質を変化させ, 配位子 **1b** を用いたことによる反応の選択性を検討する。また, 菌頭カップリング反応, Still カップリング反応など様々なカップリング反応に配位子 **1b** を用い, その有用性を明らかにする。

4 参考文献

- 1) S. Aizawa, M. Kondo, R. Miyatake, and M. Tamai, *Inorg. Chem. Acta*, **360**, 2809 (2007).
- 2) K. J. Hwang, *J. Org. Chem.*, **51**, 99 (1986).
- 3) R. Apple and K. W. Eichenhofer, *Chem. Ber.*, **104**, 3859 (1971).
- 4) S. Manhart, A. Schier, M. Paul, J. Riede, and H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **128**, 365 (1995).