

新規ジホスフィンスルフィド配位子を有する Pd(II) 錯体の
C-C カップリング反応への利用

日大生産工(院) ○原 勇太

日大生産工 藤井宜孝

1 緒言

近年、有機合成化学はグリーンケミストリーの概念の普及に伴い、廃棄物を減らす、原料はリサイクル可能なものを使うなど環境に優しいプロセスへの転換が進んでいる。

その要件を満たす方法の一つとして、真に効率的な触媒反応の使用が挙げられる。そこで、触媒として最も広く用いられるのは金属と配位子から成る金属錯体である。金属錯体を用いた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効率的な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。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⁾。

本研究ではこれまでに配位末端にホスフィンスルフィド基を有する二座配位子 $\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$ (**1**) の合成に成功しており、Pd(II) カップリング反応における優れた触媒活性を報告している。その要因として、配位子 **1** が Pd に配位すると 8 員環を形成し、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発現したことが挙げられる²⁾。さらに P=S 結合の π^* 軌道が触媒活性種である Pd(0) からの逆供与を受けることにより Pd(0) の安定化を促したことが示唆される。

本研究では配位子 **1** の Pd(0) 安定化に着目し、グリーンケミストリーの概念に基づき水中での Pd カップリング反応を実現するための環境調和型新規配位子 **1-SO₃Na** の合成を計画した (Fig. 1)。水は安価で安全な溶媒であることから水中での有機合成はグリーンケミストリーに通ずる環境調和型合成プロセスとして注目を集めている。

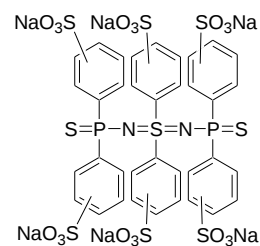


Fig. 1. **1-SO₃Na**

Application of Palladium(II) Complex with Novel Phosphine Sulfide Ligand to C-C Coupling Reaction

Yuta HARA, Takayoshi FUJII

2-1 配位子の合成

Scheme 1 illustrates the synthesis of 1-SO₃Na. The reaction sequence is as follows:

- Diphenyl sulfide reacts with Chloramine-T in CH₃OH at 40 °C for 1.5 h to form diphenyl azobenzene sulfonamide (S=NTs).
- Diphenyl azobenzene sulfonamide is converted to diphenyl azobenzene hydrazide (HN=S=NH) using 1) conc. H₂SO₄ and 2) 10% NaOH aq. at room temperature (r.t.).
- Diphenyl azobenzene hydrazide is converted to bis-TMS azobenzene (TMS-N=S=N-TMS) using TMS-Et₃N in CH₃CN at 60 °C for 5 h.
- Bis-TMS azobenzene is converted to the sulfonated product 1-SO₃Na using Ph₂PCl in CH₃CN at room temperature (r.t.) for 18 h.

The structure of 1-SO₃Na is shown as a triphenyl azobenzene core with three sulfonate groups (SO₃Na) attached to the phenyl rings.

2-2 Pd カップリング反応への応用

Entry	Ligand	X	Yield (%)
1	1 -SO ₃ Na	Br	72
2	1 -SO ₃ Na	I	81
3	-	Br	8
4	-	I	67

3 今後の展開

4 参考文献

- 1) S. Aizawa, M. Kondo, R. Miyatake, and M. Tamai, *Inorg. Chem. Acta*, **360**, 2809 (2007).
- 2) R. Kuwano and M. Yokogi, *Org. Lett.*, **7**, 945 (2005).
- 3) K. J. Hwang, *J. Org. Chem.*, **51**, 99 (1986).
- 4) R. Apple and K. W. Eichenhofer, *Chem. Ber.*, **104**, 3859 (1971).
- 5) S. Manhart, A. Schier, M. Paul, J. Riede, and H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **128**, 365 (1995).
- 6) W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, and H. Bahrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 811 (1995).