ISSN 2186-5647

－日本大学生産工学部第46回学術講演会講演概要（2013-12-7）－

3-38

パラジウム触媒への応用を目的としたジホスフィンイミン配位子の合成

日大生産工(院)　○渡辺 拓巳
日大生産工　藤井 孝宜

1　緒言

パラジウム触媒を用いたカップリング反応は，鈴木―宮浦カップリング反応やHecK反応などの種々の人名反応が存在し，それらは炭素―炭素結合形成反応における有力な合成手段となっている[1]。一般的なPdカップリング反応は，酸化的付加，トランスメタル化，還元的脱離という3つの素反応によって触媒サイクルが形成されている[2]。この素反応の中で，酸化的付加が律速段階であるため，効率的に酸化的付加が行えるPd錯体を創生することにより高い触媒活性が得られると考えられる。酸化的付加は，PdのHOMOと基質のLUMOが相互作用することで反応が進行するため，効率的な反応の進行には，Pd周りの電子密度が高い錯体が望ましい。また，基質がPdと結合するためには，配位子の一部脱離を伴うため，脱離の容易な配位子の設計が必要である。

本研究では，種々のPdカップリング反応への応用を目的とし，Pdへの電子供与能が高く，嵩高い置換基を持つ新規ジホスフィン配位子**1**の合成を計画した。配位子**1**は末端に窒素原子を有している。窒素はリンよりも高いσドナー性を有しており，Pd周りの電子密度を増加させる効果が期待できる。また，末端窒素は，嵩高いメシチル基を有しており，立体反発により錯体の飽和状態を不安定化させ，配位子の一部脱離を促す効果や，錯形成時に8員環を形成することで歪みが生じ，同様の効果が期待される。本発表では，配位子**1**の合成について報告する。

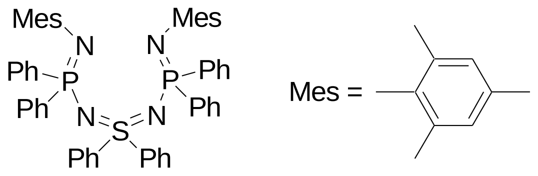


Figure 1 Molecular structure of **1**.

2　実験

2.1 *N*,*N*-ジトリメチルシリル-*S*,*S*-ジフェニルスルホジイミド (**2**)の合成

アルゴン雰囲気下，*S*,*S*-ジフェニルスルホジイミド (**3**)を脱水アセトニトリルに溶解させた後，2当量の*N*-トリメチルシリルジエチルアミンを加え，60 °Cで5時間撹拌した。反応終了後，減圧濃縮することで，白色固体を得た。

2.2　配位子**1**の合成検討　その1

アルゴン雰囲気下，メシチルアジドとクロロジフェニルホスフィンとを脱水アセトニトリル中で10時間反応させた後，脱水アセトニトリルに溶解させた化合物**2**を加え，12時間反応させた。反応終了後，減圧濃縮し，メタノール / ジエチルエーテル2液再結晶を行うことで白色固体を得た。

Synthesis of Phosphine Imine Ligands Aimed for the Application to Palladium Catalyst

Takumi WATANABE and Takayoshi FUJII

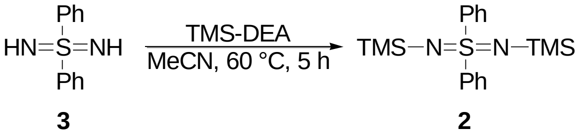
2.3　配位子 **1** の合成検討　その 2

アルゴン雰囲気下，化合物 **2** と 2 当量のクロロジフェニルホスフィンとを脱水アセトニトリル中で 3 時間反応させた。反応終了後，メシチルアジドを加え，12 時間反応させた。反応終了後，減圧濃縮することで，褐色の固体を得た。

3　結果・考察

3.1 *N*,*N*-ジトリメチルシリル-*S*,*S*-ジフェニルスルホジイミド (**2**)の合成

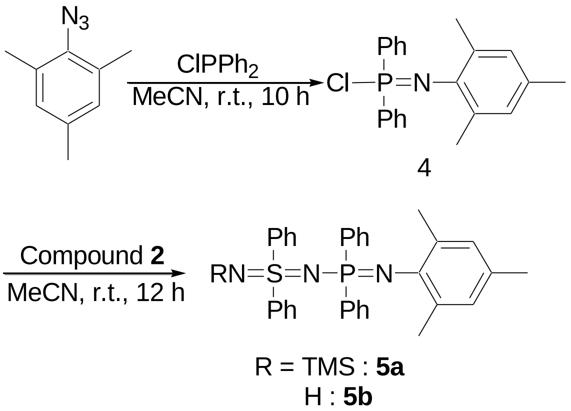
化合物 **3** と 2 当量のトリメチルシリルジエチルアミンとを反応させることで，TMS 化を行い，72%の収率で得た(Scheme 1)。



Scheme 1

3.2 配位子 **1** の合成検討　その 1

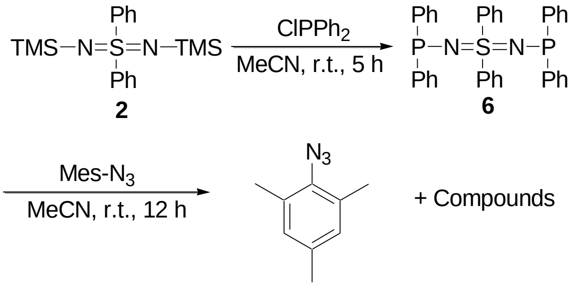
既知の方法 [3])により合成したメシチルアジドとクロロジフェニルホスフィンとをシュタウディンガー反応により，化合物 **4** を合成した。その後，2 当量の化合物 **4** と化合物 **2** との反応を行った。^{1}H NMR 測定の結果から，一つのホスフィンイミンを持つ化合物 **5** が得られた。反応終了時は化合物 **5a** であったが，再結晶を行ったときに加水分解反応が進行し，化合物 **5b** が得られた(Scheme 2)。化合物 **4** を 3 当量に変更して実験を試みたが，同様の結果となり，目的物を得ることはできなかった。



Scheme 2

3.3 配位子 **1** の合成検討　その 2

化合物 **2** と 2 当量のクロロジフェニルホスフィンを反応させて化合物 **6** を合成した。化合物 **6** とメシチルアジドとのシュタウディンガー反応を試みたが，原料のメシチルアジドがほぼ原料回収のため，反応は進行していないと考えられる(Scheme 3)。今後の予定として，反応溶媒を変更し，配位子 **1** の合成を試みる。



Scheme 3

4　参考文献

1) D. Lee and M. Jin, *Org. Lett.*, **13**, 252 (2011).

2) A. Ariafard and B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 2012 (2009).

3) S. W. Kwok and V. V. Fokin, *Org. Lett.*, **12** 4217 (2010).