

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

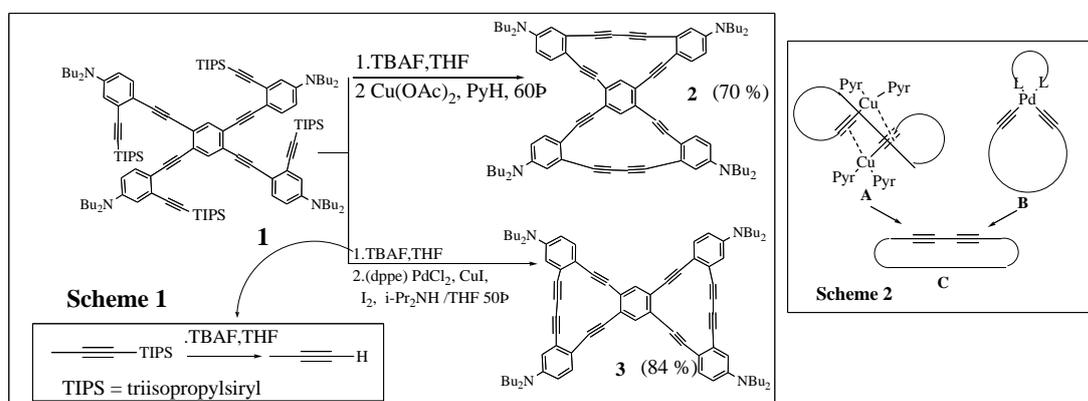
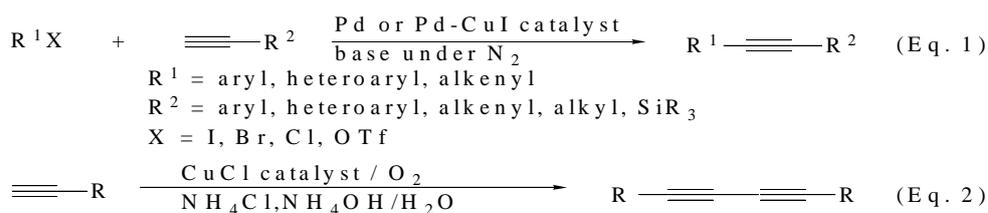
## Pd/Cu クロスカップリング触媒によるアセチレンのホモカップリング

菌頭健吉

アセチレンを含む共役系化合物は有機 EL や太陽電池などの有機エレクトロニクス材料として注目されており、その合成には Pd-Cu 触媒を用いたクロスカップリング<sup>1)</sup>

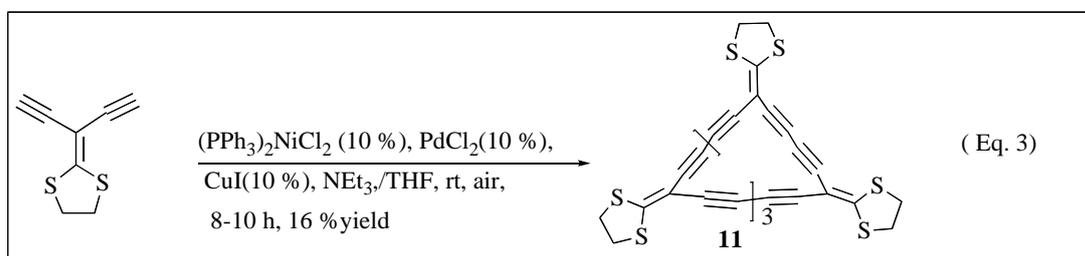
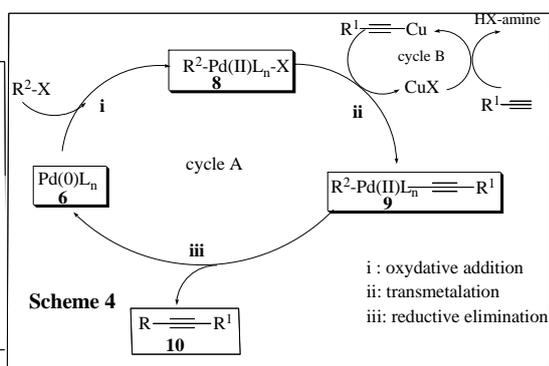
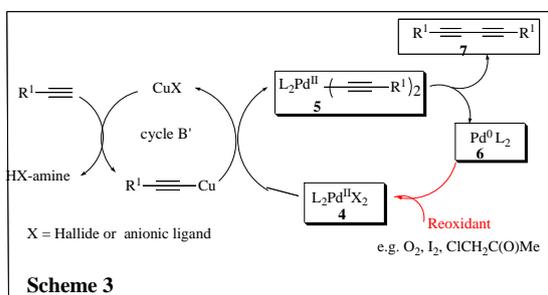
(Eq.1) と Cu 触媒/酸素を用いた末端アセチレンのホモカップリング<sup>2)</sup> (Eq.2) が多用されている。前者は 1975 年に開発された比較的新しい反応で、アルケニル基やアリール基とアルキニル基を結ぶ反応 ( $sp^2C-sp^1C$  クロスカップリング) である。後者は Glaser 反応<sup>2)</sup> と呼ばれ古く 1869 年に開発され、1950 年代に Eglington<sup>3)</sup>, Cameron<sup>4)</sup>, Hay<sup>5)</sup> 等によって改良されたアルキニル基同士を結ぶ反応 ( $sp^1C-sp^1C$  ホモカップリング) であり、合成的には確立した反応である。最近、ホモカ

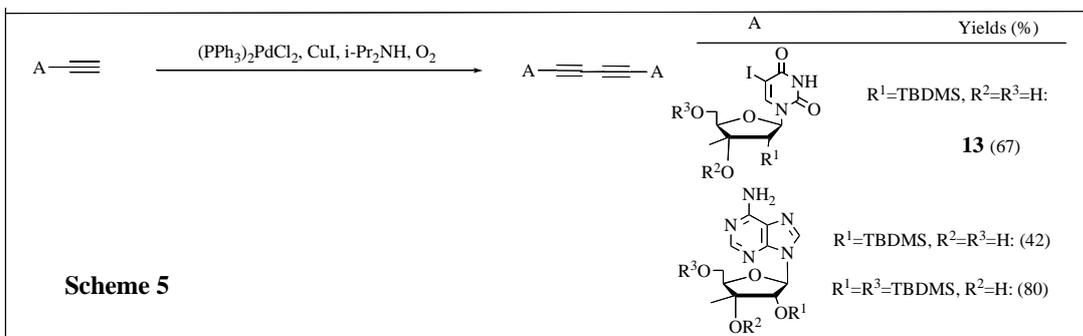
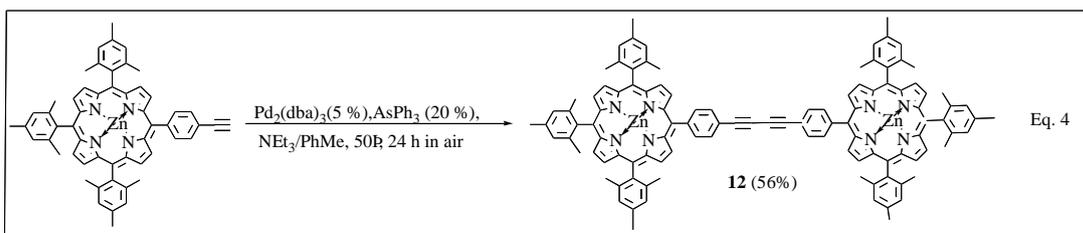
ップリングによるアセチレン系共役環や高分子の合成で Glaser 反応とは異なる結果が得られることから Pd-Cu 触媒による末端アセチレンのホモカップリングにも新たな用途が見出されている。例えば、Scheme 1 に示す様な 1,2,4,5-置換ベンゼン **1** の分子内ホモカップリングによる双環状アセチレン **2,3** の合成で、Glaser 反応ではより立体ひずみの小さい 1,3,4,6-置換体 **2** が選択的に得られるのに対し、クロスカップリング触媒 ( $Ph_3P$ )<sub>3</sub>PdCl<sub>2</sub>-CuI を用いるとより立体ひずみの大きい 1,2,4,5-置換体 **3** が高収率で得られる。両反応の選択性の違いは Scheme 2 に示す様な触媒中間体のアセチリド錯体 **A, B** に起因すると説明されている<sup>6)</sup>。



Pd/Cu 触媒による  $sp^1C$ - $sp^1C$  ホモカップリングはブロモベンゼンの様な反応性の低い  $sp^2C$  ハライドの  $sp^2C$ - $sp^1C$  クロスカップリングの副反応とされていた。クロスカップリングの機構は Scheme 3 に示す様に、まず、触媒前駆体  $L_2PdCl_2$  **4** から CuI 触媒によるシスジアセチリド錯体 **5** の生成 (cycle B'), **5** の還元的脱離によるジアセチレン **7** と触媒活性種,  $Pd^0$  錯体 **6** の生成から始まる。クロスカップリング (cycle A, Scheme 4) は、**6** への  $sp^2C$  ハライドの酸化的付加 **i** によるアリール Pd ハライド **8** の生成, **8** の Cu 触媒による (cycle B) 末端アセチレンの金属交換反応 **ii** でアセチリド錯体 **9** の生成, **9** の還元的脱離によるクロスカップリング生成物 **10** と活性種 **6** の再生で完結する。Scheme 3 で  $Pd^0$  錯体 **6** から  $L_2PdX_2$  **4** への酸化が進行すれば  $L_2PdCl_2$  **4** によるアセチレンのホモカップリングが触媒的に進行することになる。酸素や空気による酸化は一般的ではないが、ク

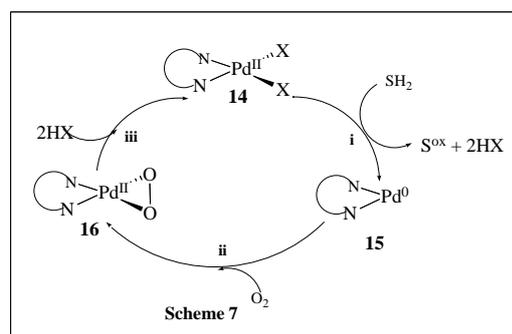
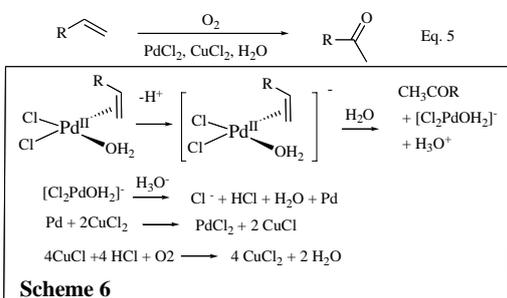
ロロアセトン<sup>7)</sup> ブロモ酢酸エチル<sup>8)</sup> 沃素<sup>9)</sup>、ベンゾキノ<sup>10)</sup> 等の酸化剤が開発されている。環状アセチレンの合成は小規模で合成の難しい基質を扱うことから酸化剤を利用せずに触媒を試薬として利用することもある<sup>11)</sup>。また配位子ホスフィン は単座よりも二座配位ホスフィン dppe (diphenylphosphinoethane) の方が収率が高いのは中間体 **B** (Scheme 2) の配位角の制御で説明されている。また, 5 量体 [5]Radialene **11** の様な特異な環状アセチレンの選択的環化には複雑な触媒  $(PPh_3)_2NiCl_2$ ,  $PdCl_2$ , CuI が利用されている (Eq. 3)。機構は不明であるが 3 成分とも必要とされている<sup>12)</sup>。合成の専門家には、機構よりも生成物の収率と物性が問題なのであろう。基本的には特別な酸化剤を用いず空気又は酸素酸化が望ましい。Eq. 4<sup>13)</sup> や Scheme 5<sup>14)</sup> のような実例もあるがまだ一般的ではない。

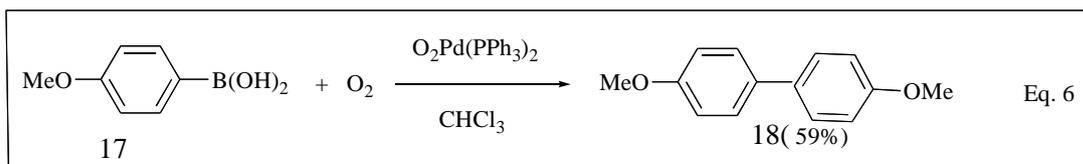




工業的に実用されている Pd 触媒としては Wacker 法 (Eq. 5) が知られているが、この系では  $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$  の酸化用助触媒として  $\text{CuCl}_2$  が用いられている (Scheme 6)。最近ピリジンやジピリジル等の N 配位子の存在下では Pd 塩のみによる好気性酸化が知られるようになり Pd 酸素錯体 **16** が中間体として単離され Scheme 7 の様な機構が提案されている<sup>15)</sup>。同様に、Pd ホスフィン錯体触媒によるアリールホウ素化合物 **17** のホモカップリングの機構に関連して、既知の  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\eta^2\text{O}_2)$ <sup>16,17)</sup>

と **17** の反応でもビアリール **18** が生成することから、Scheme 7 と類似して  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}^0$  と酸素との反応で生成する  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\eta^2\text{O}_2)$  中間体を経る機構が提案されている<sup>18)</sup>。最適反応条件が未解決の Pd/Cu 触媒による  $\text{sp}^1\text{C}-\text{sp}^1\text{C}$  ホモカップリングでの空気酸化も中間体  $\text{L}_2\text{Pd}(\eta^2\text{O}_2)$  の安定性と反応性の微妙なバランスが問題となるようである。錯体化学の基礎研究で解決される事を期待したい。





## 文献

- <sup>1</sup> Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- <sup>2</sup> Glazer, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- <sup>3</sup> Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737.
- <sup>4</sup> Cameron, M. D.; Bennett, G. E. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 557.
- <sup>5</sup> Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1275.
- <sup>6</sup> Marsden, J. A.; Miller, J. J.; Shirtcliff, L. D.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2464
- <sup>7</sup> Rossi, R.; Carpita, A.; Bigelli, C. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 523.
- <sup>8</sup> Lei, A.; Srivastava, M.; Zhang, X. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1969.
- <sup>9</sup> Liu, Q.; Burton, D. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4371.
- <sup>10</sup> McNeil, A. J.; Müller, P.; Whitten, J. E.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12426.
- <sup>11</sup> Enozawa, H.; Hasegawa, M.; Takamatsu, D.; Fukui, K.; Iyoda, M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 1917.
- <sup>12</sup> Zhao, Y.-L.; Liu, Q.; Zhang, J.-P.; Liu, Z.-Q. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6913.
- <sup>13</sup> Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Li, F.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5266.
- <sup>14</sup> Jung, F.; Burger, A.; Biellmann, J.-F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 383.
- <sup>15</sup> Stahl, S. S.; Thorman, J. L.; Nelson, R. C.; Kozee, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7188.
- <sup>16</sup> (a) Takahashi, S.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Nippon Kagaku Zasshi* **1966**, 87, 610 (b) Takahashi, S.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Mem. Inst. Sci. & Res. Osaka Univ.* **1966**, 23, 69
- <sup>17</sup> Wilke, G. Schott, H.; Heinbach, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 92.
- <sup>18</sup> Adamo, C.; Amatore, C.; Ciofini, I.; Jutand, A.; Lakmini, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6829.

