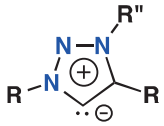
新規トリアゾールカルベン金属錯体触媒を用いる効率的クロスカップリング反応の開発

研究代表者　福澤　信一　研究員

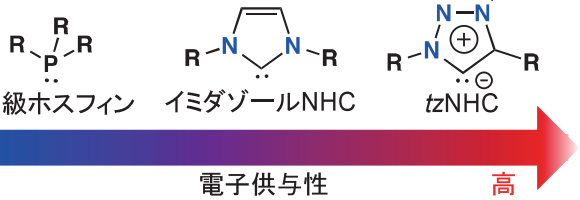
1. 緒言

1-1. 1,2,3-triazole-5-ylidene

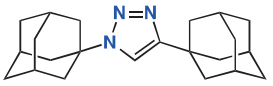


*tz*NHC配位子

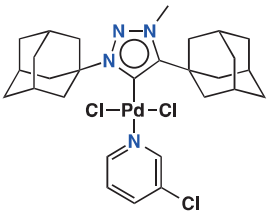
- 高い電子供与性
- Huisugen環化付加反応による種々の置換基の導入が容易



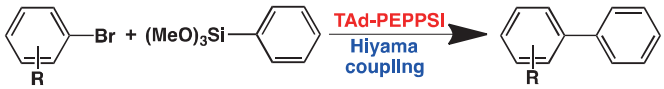
1-2. 本研究



1,4-diadamantyltriazole

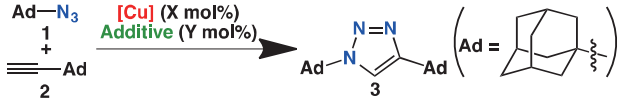


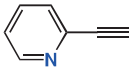
TAd-PEPPSI



- 嵩高いアダマンチル基を有するtzNHC配位子とそのパラジウム錯体の合成
- 合成したパラジウム錯体の檜山カップリング反応における触媒能の評価

2. 1,4-diadamantyltriazoleの合成

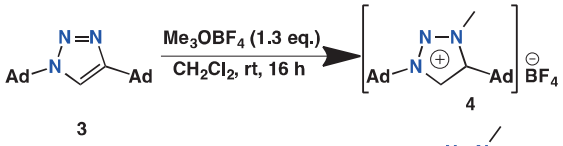


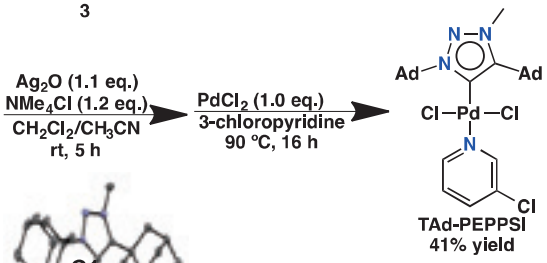
Entry	[Cu]	X (mol%)	Additive	Y (mol%)	Yield (%)
1[a]	$CuSO_4$	20	Na ascorbate	40	trace
2[a]	$CuSO_4$	200	Na ascorbate	400	25
3[b]	CuCl	3		3	52
4[b]	CuCl	6		6	61

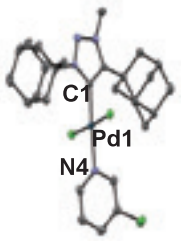
[a] in *t*-BuOH/H_2O (1:1), 75 °C. [b] in H_2O, 100 °C

独自に開発したCuCl/2-ethynylpyridine触媒系で収率が向上

3. パラジウム錯体の合成

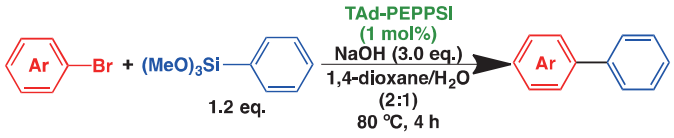


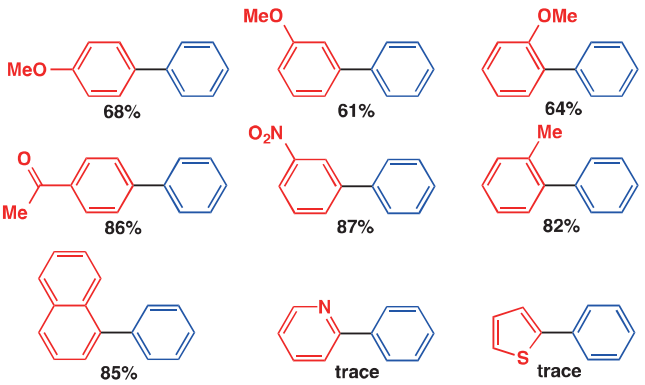




X線構造解析により明らかになった構造
嵩高いアダマンチル基によるPd1–C1の伸長
Pd1–C1 = 1.973(3) Å, Pd1–N4 = 2.111(2) Å

4. 檜山カップリング反応への適用





- ブロモベンゼン誘導体を基質とした場合、置換基の種類や位置に依らず、良好な収率
- 芳香族ヘテロ環臭化物を基質とした場合、収率が大幅に低下

5. 結言

- 嵩高いアダマンチル基を2つ有するトリアゾールおよびtzNHCパラジウム錯体（TAd-PEPPSI）を合成
- TAd-PEPPSIの構造をX線構造解析により決定
- TAd-PEPPSIはブロモベンゼン類およびナフタレンを基質とした檜山カップリング反応において有効な触媒