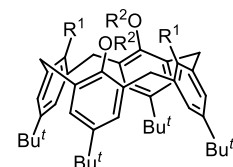


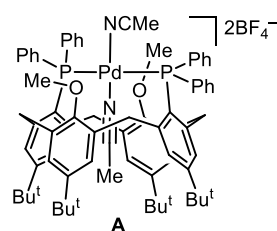
## 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)カリックス [4]アレーン-Pd(II)錯体の触媒特性 Catalytic Properties of 1,3-Bis(diphenylphosphino)- calix[4]arene-Pd(II) Complex

伊藤 暁人, 平澤 賢悟, 田中 信也, 諸橋 直弥, 服部 徹太郎 (東北大院工)

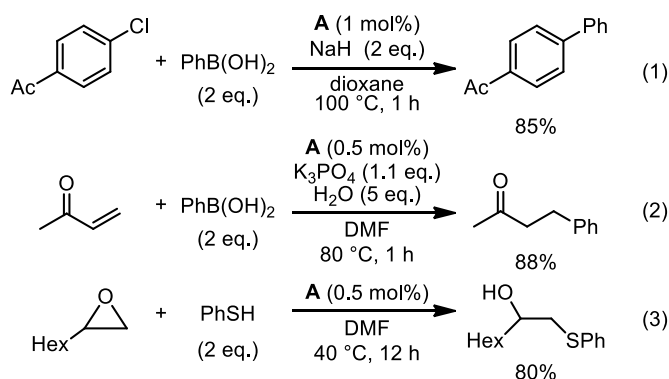
遷移金属錯体触媒反応においてホスフィン配位子は、その電子密度とかさ高さが錯形成する金属種の反応性に大きく関与することから、盛んに研究が行われている。カリックス[4]アレーン(e.g., **1**)は、特異な立体環境を有していることから配位子の基盤骨格として注目され、ヒドロキシ基のエーテル化やエステル化、あるいは *p*-位の置換基変換により多くの誘導体が合成されてきた。一方、当研究室では Ullmann 型反応によって、カリックス[4]アレーンの 1,3-位の水素置換基を直接ジフェニルホスフィノ基で置換した **2** を合成し、そのメチルエーテル体 **3** を配位子とする Pd 錯体 **A** の合成に成功した<sup>1)</sup>。錯体 **A** はこれまでのカリックスアレーン誘導体と比べて配位性官能基がカリックスアレーンのマクロサイクル近傍に位置しており、Pd が特異な配位環境にあることからその活性について興味をもたれる。そこで本研究では、錯体 **A** の触媒特性について調査した。



**1**; R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H  
**2**; R<sup>1</sup> = PPh<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H  
**3**; R<sup>1</sup> = PPh<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Me



まず、鈴木-宮浦クロスカップリング反応を検討したところ、反応性の低い塩化アリールを基質とした反応が円滑に進行した(式 1)。塩化アリールが酸化的付加するためには *cis* の関係にある 2 つの空き配座が必要であることから、配位子 **3** はかさ高い単座配位子として機能していると考えられる。また、宮浦-マイケル付加反応が塩基性条件下で円滑に進行した(式 2)。このことから、挿入を伴う反応に対しても触媒活性を示すことがわかった。さらに、カチオン性 Pd は Lewis 酸触媒として働くことも期待される。そこでエポキシド開環反応を検討したところ、DMF 中で反応が円滑に進行した(式 3)。これらのように錯体 **A** は、そのかさ高さとカチオン性に由来する様々な触媒特性を示すことがわかった。



### <参考文献>

1) Hirasawa, K.; Tanaka, S.; Horiuchi, T.; Kobayashi, T.; Sato, T.; Morohashi, N.; Hattori, T. *Organometallics* **2016**, *35*, 420.

### 発表者紹介

氏名 伊藤 暁人 (いとうあきと)  
所属 東北大学大学院工学研究科 バイオ工学専攻  
生体分子化学講座 応用有機合成化学分野  
学年 M1  
研究室 服部研究室

